

**FILMES DE CÉRIA DOPADOS COM SAMÁRIO PARA APLICAÇÃO COMO
ELETRÓLITO EM PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO**

MICHELE DE FREITAS MOURA RANGEL

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE

DARCY RIBEIRO - UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES- RJ

JUNHO - 2016

**FILMES DE CÉRIA DOPADOS COM SAMÁRIO PARA APLICAÇÃO COMO
ELETRÓLITO EM PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO**

MICHELE DE FREITAS MOURA RANGEL

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

Orientador: Prof. Herval Ramos Paes Jr.

**CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ
JUNHO – 2016**

FILMES DE CÉRIA DOPADOS COM SAMÁRIO PARA APLICAÇÃO COMO ELETRÓLITO EM PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

MICHELE DE FREITAS MOURA RANGEL

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

Aprovada em 29 de junho de 2016

Comissão examinadora:

Prof. Claudio André Chagas Martins Dias
(DSc., Engenharia e Ciência dos Materiais) – SEE/Governo- RJ

Prof. Leonardo Mota
(DSc., Ciências Naturais) - UENF/LCFIS

Prof^a. Marcia Giardinieri de Azevedo
(DSc., Engenharia Química) – UENF/LAMAV

Prof. Herval Ramos Paes Junior
(DSc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – UENF/LAMAV (orientador)

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
JUNHO- 2016**

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Delson e Isabela
e às minhas irmãs Natália e Elis,
vocês sempre me apoiaram, me
deram forças e amor incondicional.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me amar e por sempre estar junto de mim, sendo meu refúgio nas horas mais difíceis. Por colocar pessoas na minha vida que me ajudaram a realizar mais uma conquista.

A Nossa Senhora, minha mãe, por sempre interceder por mim.

Aos meus pais, Delson e Isabela, pelos ensinamentos, por todo amor e cuidado, fundamental para a minha caminhada pessoal e profissional.

Às minhas irmãs, Natália e Elis, por todos os momentos em que me deram força e por todas as vezes que acreditaram mais em mim do que eu.

Aos meus familiares, por todo apoio, incentivo e compreensão pelos momentos de ausência.

A Duda, por todo amor e momentos de descontração.

A Yúri, por todo incentivo, compreensão, conselhos e principalmente paciência.

Ao meu orientador Herval Ramos Paes Junior, por ter me dado esta oportunidade. Por todo o ensinamento, paciência, dedicação, preocupação e orientação. Você me ensinou muito. Obrigada, Herval!

Aos meus colegas de laboratório: Carla, Sandro, Elisangela e Oseás, por todo ensinamento, paciência, motivação. A ajuda de vocês foi muito importante e essencial para a conclusão deste trabalho.

Às minhas amigas Laura, Elaine e Pyllar, pelos conselhos de qual caminho seguir, pela preocupação, carinho e pelos momentos de descontração.

Ao Gabriel, pelas análises de DRX.

Muito obrigada a todos que de uma forma direta ou indireta contribuíram para mais uma conquista.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	vii
ÍNDICE DE TABELAS	xii
CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1- PILHAS A COMBUSTÍVEL	3
2.2- PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO (PaCOS)	6
2.2.1- Configurações das PaCOS	8
2.2.2- Componentes da Pilha a Combustível de Óxido Sólido	10
2.3- O ÓXIDO DE CÉRIO	13
2.4 APLICAÇÕES DO ÓXIDO DE CÉRIO	15
2.5 – TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO PARA A PRODUÇÃO DE FILMES DE CÉRIA DOPADOS COM SAMÁRIO (CDS)	19
2.5.1- Evaporação.....	19
2.5.2- Deposição de filmes por spray- eletrostático (DSE)	25
2.5.3- Deposição por spray-pirólise mecânico.....	29
2.5.4- Deposição por eletrodeposição	39
2.6- PÓS DE CDS PRODUZIDOS PELO MÉTODO DA CO-PRECIPITAÇÃO	43
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
3.1- METODOLOGIA.....	49
3.2- PREPARAÇÃO E LIMPEZA DOS SUBSTRATOS.....	50
3.3- PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PRECURSORA	50
3.4- DEPOSIÇÃO DOS FILMES	51
3.5- CARACATERIZAÇÃO ESTRUTURAL	53

3.6- CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA	54
3.7- CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA	54
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
4.1- PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DE FILMES DE CDS DEPOSITADOS SOBRE QUARTZO	56
4.1.1- Influência do tratamento térmico nas propriedades estruturais	56
4.1.2 Influência da concentração do dopante nas propriedades estruturais	60
4.2- PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS DE FILMES DE CDS DEPOSITADOS SOBRE QUARTZO	62
4.2.1- Influência do fluxo da solução precursora e temperatura de tratamento térmico na morfologia dos filmes	62
4.2.2- Influência do fluxo da solução precursora e diferentes concentrações de dopante na morfologia dos filmes de CDS.....	67
4.2.3- Influência do fluxo da solução precursora e da temperatura de tratamento térmico nas propriedades elétricas dos filmes	70
4.2.4- Influência do fluxo da solução precursora e da concentração de dopante nas propriedades elétricas dos filmes	75
CAPÍTULO 5- CONCLUSÃO	80
5.1- CONCLUSÕES.....	80
5.2- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	81
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	82
ANEXOS	87

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1- Diagrama comparativo de algumas propriedades de sistemas de geração de energia elétrica	6
Figura 2.2- Figura esquemática mostrando o funcionamento de uma Pilha a Combustível de Óxido Sólido	8
Figura 2.3- Esquema de uma Pilha a Combustível de Óxido Sólido disposto em série.....	9
Figura 2.4- Esquema da célula unitária PaCOS de configuração tubular.....	9
Figura 2.5- Esquema da configuração circular de uma célula unitária PaCOS sistema Hexis da empresa Sulzer.....	10
Figura 2.6- Estrutura cristalina do óxido de cério	14
Figura 2.7- Condutividade iônica na céria em função do raio catiônico do dopante	17
Figura 2.8- Perfil da condutividade total em função da pressão parcial de oxigênio.....	18
Figura 2.9- Difratoogramas de raios X para filmes de CDS depositados por evaporação (a) a temperatura ambiente e tratados termicamente a (b) 500, (c) 600, (d) 700 e (e) 800°C por 30 minutos.....	20
Figura 2.10- Difratoogramas de raios X para filmes de CDS depositados por evaporação (a) 200°C e tratados termicamente a (b) 500, (c) 600, (d) 700 e (e) 800°C por 30 minutos	21
Figura 2.11- Variação do tamanho de cristalito dos filmes com as temperaturas de deposição e de tratamento térmico.....	22
Figura 2.12- Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura para filmes de CDS depositados a (a) temperatura ambiente e tratados termicamente (b) 500, (c) 600, (d) 700 e (e) 800°C	23
Figura 2.13- Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura para filmes de CDS depositados a (a) 200°C e tratadas termicamente (b) 500, (c) 600, (d) 700 e (e) 800°C	24

Figura 2.14- Difractogramas de raios X para filmes de CDS depositados por spray-eletrostático (a) como depositados a 400°C, (b) com tratamento térmico a 700°C.....	26
Figura 2.15- Micrografias obtidas por MEV em dois aumentos para filmes CDS (a) bico em formato de cunha, (b) bico em formato de dente de serra e (c) bico em formato plano	27
Figura 2.16- Micrografias de seção transversal para filmes CDS depositados com diferentes formatos de bico (a) ponta cunha, (b) ponta de dente de serra, (c) ponta plana	28
Figura 2.17- Esquema do sistema de deposição pelo método de spray-pirólise	29
Figura 2.18- Difractogramas de raios X para filmes de CDS depositados por spray-pirólise nas temperaturas de substrato (a) 300, (b) 350, (c) 400 e tratados termicamente a 550°C e (d) como depositado na temperatura de 400°C	31
Figura 2.19- Difractogramas de raios X para filmes de CDS depositados por spray-pirólise na temperatura de substrato de 400 °C, na condição de como depositados a) 400 °C e tratados termicamente b) 400, c) 450, d) 500 e e) 500°C	33
Figura 2.20- Micrografias obtidas por MEV para filmes CDS com temperatura de substrato a 400°C (a) como depositado, e tratamento térmico a (b) 400, (c) 450, (d) 500, (e) 550 e (f) 600°C.....	35
Figura 2.21- Gráfico da variação da resistividade elétrica em função da temperatura de medida para filme de CDS depositado por spray-pirólise a 400°C e temperatura de tratamento térmico de 550°C	36
Figura 2.22- Difractogramas de raios X de filmes CDS depositados na temperatura de substrato de 500°C e tratados termicamente a (a) 700 e (b) 800°C	37
Figura 2.23 - Micrografias obtidas por MEV para filmes CDS a depositados a 500°C e tratamento térmico a (a) 700 e (b) 800°C	38
Figura 2.24- Gráfico da variação da condutividade elétrica em função da temperatura de medida para filmes de CDS depositados a uma temperatura de 500°C e tratados termicamente a (a) 700 e (b) 800°C.....	39
Figura 2.25- Difractogramas de raios X para filmes CDS depositados por eletrodeposição na temperatura de substrato de 30°C, para diferentes concentrações de Sm (a) 0, (b) 0,4, (c) 0,6, (d) 1, (e) 1,5 e (f) 2%at.....	40

Figura 2.26- Difrátogramas de raios X para filmes CDS depositados por eletrodeposição na temperatura de substrato de 30°C, após tratamento térmico a 600 ° C, para diferentes concentrações de Sm (a) 0, (b) 1, (c) 1,5, (d) 2 e (e) 15% at	41
Figura 2.27- Micrografias obtidas por MEV para filmes CDS com temperaturas de substrato a 30°C e com diferentes concentrações de dopagem de Sm (a) 1, (b) 2 e (c) 15%at. com tratamento térmico a 600°C	42
Figura 2.28- Difrátogramas de raios X para pós de CDS obtidos por co-precipitação para diferentes valores de dopagem.....	44
Figura 2.29- Difrátogramas de raios X para pós de CDG obtidos por co-precipitação para diferentes valores de dopagem.....	45
Figura 2.30- Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura para pós de (a) CDS 15%at. e (b) CDG 15%at.....	45
Figura 2.31- Gráfico da variação da condutividade elétrica em função da temperatura de medida para amostras com diferentes valores de dopagem de (a) CDG, (b) CDS	47
Figura 2.32- Gráfico da variação da condutividade elétrica em função da temperatura de medida, comparando as amostras de CDS e CDG para um mesmo valor de dopagem	48
Figura 3.1 – Metodologia empregada para a produção e caracterização dos filmes de CDS	49
Figura. 3.2 - Sistema de deposição por Spray-pirólise disponível na oficina de filmes do LAMAV/CCT/UENF	51
Figura 4.1- Difrátogramas de raios X para filmes de CDS depositados por spray-pirólise na temperatura de substrato de 400°C, para fluxo de 1 mL/min e tratados termicamente a (a) 700, (b) 800 e (c) 900°C e para fluxo de 2 mL/min e tratados termicamente a (a.1) 700, (b.1) 800 e (c.1) 900°C durante 4 horas.....	57
Figura 4.2- Curva gaussiana para filmes de CDS (20%at.) depositados por spray-pirólise em substrato de quartzo na temperatura de 400°C e tratados termicamente 800°C e fluxo de 2 mL/min	58

Figura 4.3- Difratoogramas de raios X para filmes de CDS depositados por spray-pirólise na temperatura de substrato de 400°C com fluxo de 2 mL/min e tratamento térmico a 800°C e concentração de dopante (a) 0, (b) 10, (c) 20 e (d) 30%at.Sm.....	60
Figura 4.4- Micrografias de topo obtidas por Microscopia Confocal com aumento de 1075x para filmes CDS depositados sobre substrato de quartzo a 400 °C durante 30 mim, para fluxo de 1 mL/min (a) como depositado, tratado termicamente a (b) 700, (c) 800 e (d) 900°C. Para fluxo de 2 mL/min, (a.1) como depositado e tratamento térmico a (b.1) 700, (c.1) 800 e (d.1) 900°C durante 4 horas.....	63
Figura 4.5- Micrografias 3D obtidas por Microscopia Confocal com aumento de 1075x para filmes CDS depositados sobre substrato de quartzo a 400 °C durante 30 mim, e fluxo de 1 mL/min (a) como depositado, e tratamento térmico a (b) 700, (c) 800 e (d) 900°C. Para fluxo de 2 mL/min (a.1) como depositado, e tratamento térmico a (b.1) 700, (c.1) 800 e (d.1) 900°C durante 4 h.....	64
Figura 4.6- Micrografias obtidas por Microscopia Confocal de seção transversal para filmes CDS depositados sobre substrato de quartzo a 400 °C durante 30 mim com fluxo de 1 mL/min.....	66
Figura 4.7- Micrografia obtida por Microscopia Confocal de seção transversal para filmes CDS depositados sobre substrato de quartzo a 400 °C durante 30 mim com fluxo de 2 mL/min.....	66
Figura 4.8- Micrografias de topo obtidas por Microscopia Confocal com aumento 1075x para filmes CDS depositados sobre substrato de quartzo a 400 °C durante 30 mim e tratados termicamente a 800°C para um fluxo de 1 mL/min (a) intrínseco, (b) 10, (c) 20 e (d) 30%at e para um fluxo de 2 mL/min (a.1) intrínseco, (b.1) 10, (c.1) 20 e (d.1) 30%at.Sm.....	68
Figura 4.9- Micrografias 3D obtidas por Microscopia Confocal com aumento 1075x para filmes CDS depositados sobre substrato de quartzo a 400 °C durante 30 mim e tratados termicamente a 800°C para um fluxo de 1 mL/min (a) intrínseco, (b) 10, (c) 20 e (d) 30%at e para um fluxo de 2 mL/min (a.1) intrínseco, (b.1) 10, (c.1) 20 e (d.1) 30%at.Sm.....	69
Figura 4.10- Variação da condutividade elétrica de filmes de CDS depositados sobre substrato de quartzo a temperatura de 400°C com fluxo de 1 mL/min e tratados termicamente a 700, 800 e 900°C	71

Figura 4.11- Variação da condutividade elétrica de filmes de CDS depositados sobre substrato de quartzo a temperatura de 400°C com fluxo de 2 mL/min e tratados termicamente a 700, 800 e 900°C.....	72
Figura 4.12- Variação da condutividade elétrica com a temperatura de para os filmes de CDS 20%at.Sm depositados sobre substrato de quartzo com fluxo de 1 mL/min e 2 mL/min e tratados termicamente a (a) 700, (b) 800 e (c) 900°C.	74
Figura 4.13- Variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para os filmes de óxido de cério dopados com 0, 10, 20 e 30%at. de samário e tratados termicamente a 800°C e fluxo de 1 mL/min.....	76
Figura 4.14- Variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para os filmes de óxido de cério dopados com 0, 10, 20 e 30%at. de samário, tratados termicamente a 800°C e fluxo de 2 mL/min.....	77
Figura 4.15- Variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para filmes de CDS tratados termicamente a 800°C depositados com fluxo de 1 e 2 mL/min para diferentes concentrações de dopante (a) 0, (b) 10, (c) 20 e (d) 30% at. Sm.....	78

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1- Principais tipos de pilhas a combustível e suas características	5
Tabela 2.2- Propriedades relevantes do óxido de cério (CeO ₂)	14
Tabela 2.3- Tamanho dos cristalitos para filmes de CDS em função da temperatura de substrato	32
Tabela 2.4- Tamanho do cristalito para filmes de CDS em função da temperatura de tratamento térmico	34
Tabela 2.5- Tamanho de cristalito em função da temperatura de tratamento térmico para filmes de CDS.....	38
Tabela 2.6- Dados da condutividade iônica para as diferentes dopagens de CDG e CDS ..	46
Tabela 3.1- Parâmetros para a deposição de filmes de CDS por spray-pirólise	53
Tabela 4.1- Tamanho dos cristalitos para filmes de CDS depositados por spray-pirólise em substrato de quartzo a temperatura de 400°C e tratados termicamente a 700, 800 e 900°C	59
Tabela 4.2- Tamanho dos cristalitos para filmes de CDS depositados por spray-pirólise em substrato de quartzo a temperatura de 400°C e tratados termicamente a 800°C para concentração de samário de 0-30%at.....	62
Tabela 4.3- Energia de Ativação para os filmes de CDS depositados sobre substrato de quartzo a temperatura de 400°C com fluxo de 1 e 2 mL/min e tratados termicamente a 700, 800 e 900°C	75
Tabela 4.4- Energia de Ativação para os filmes de CDS depositados sobre substrato de quartzo com temperatura de 400°C e tratados termicamente a 800°C para diferentes concentrações de dopante	79

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

FILMES DE CÉRIA DOPADOS COM SAMÁRIO PARA APLICAÇÃO COMO ELETRÓLITO EM PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

MICHELE DE FREITAS MOURA RANGEL

JUNHO DE 2016

Orientador: Prof. Herval Ramos Paes Junior

Neste trabalho foram investigados os efeitos da variação do fluxo da solução precursora, da concentração do dopante e do tratamento térmico nas propriedades de filmes de céria dopados com samário (CDS) depositados pela técnica spray-pirólise. Foram estudadas as propriedades estruturais, morfológicas e elétricas dos filmes, visando a sua aplicação como eletrólito em Pilhas a Combustível de Óxido Sólido para operação em temperaturas intermediárias (PaCOS-TI). Os filmes foram depositados sobre substrato de quartzo a 400°C, com fluxos de solução precursora de 1 e 2 mL/min. Os filmes de CDS apresentaram-se policristalinos, densos e homogêneos. Na análise estrutural ficou caracterizada uma estrutura do tipo fluorita com pico principal (111) e tamanho de cristalito variando entre 17,14 e 37,50 nm. O tratamento térmico proporcionou um maior grau de perfeição cristalina. No entanto, para filmes de CDS depositados com fluxo de 2 mL/min e tratados termicamente a 900°C foi observada a presença de trincas. A adição de diferentes concentrações do dopante (0, 10, 20 e 30%at. de Sm) propiciou a elevação da condutividade elétrica dos filmes em relação a do filme intrínseco, cujo maior valor encontrado a 800 °C foi de $6,35 \times 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. O valor de energia de ativação encontrado para o filme de CDS 20%at. de Sm foi de 0,70 eV. Foi observado que a adição do dopante aumenta a condutividade elétrica do filme até 20%at. de Sm. Os resultados obtidos indicaram que os filmes CDS 20%at. de Sm depositados por Spray-Pirólise com fluxo de 2 mL/min e tratados a 800°C apresentam o melhor potencial para a aplicação como eletrólito em PaCOS-TI.

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

SAMARIUM DOPED CERIA FILMS FOR APPLICATION AS ELECTROLYTE IN SOLID OXIDE FUEL CELLS

MICHELE DE FREITAS MOURA RANGEL

June, 2016

Advisor: Herval Ramos Paes Junior

In this work the effects of precursor solution flow, dopant concentration and heat treatment on the properties of samarium doped ceria (SDC) films deposited by spray pyrolysis technique were investigated. The structural, morphological and electrical properties films were studied, aiming their application as electrolyte in Solid Oxide Fuel Cells operated at intermediate temperatures (IT-SOFC). The films were deposited on quartz substrates at 400°C, with a precursor solution flows of 1 and 2 mL/min. SDC films were presented polycrystalline, dense and homogeneous. The structural analysis identified a cubic fluorite structure with main peak (111) and crystallite size ranging from 17.14 to 37.50 nm. The heat treatment provided greater degree of crystalline perfection. However, for SDC films deposited with solution flow of 2 mL/min and heat treated at 900 °C was observed the presence of cracks. The variation of dopant concentration (0, 10, 20 and 30 at.% Sm) propitiated an increase of electrical conductivity of the films in relation to the intrinsic film, whose highest value was $6.35 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ at 800 °C. The activation energy value determined for the SDC film 20 at.% Sm was 0.70 eV. It was observed that the addition of dopant increases the electrical conductivity of the films with concentration up to 20at.% Sm. The results indicated that SDC films 20 at.% Sm deposited by spray pyrolysis with solution flow of 2 mL/min and heat treated at 800°C showed the best potential for application as electrolyte in IT-SOFC.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Atualmente há uma grande preocupação com as questões ambientais. Devido a isso, tem crescido o interesse em pesquisas voltadas para fontes alternativas de energia. A utilização de Pilhas a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS) é indicada, pois representa uma das formas mais eficientes para gerar eletricidade a partir de uma variedade de combustíveis com baixos níveis de emissões de poluentes (Yun-Gyeom C., *et al.*, 2013).

A pilha a combustível é um dispositivo que converte diretamente a energia química em energia elétrica. Sendo assim, tem uma maior eficiência fazendo com que a emissão de CO₂ seja reduzida (Amado, 2007).

No conjunto dos diversos tipos de Pilhas a Combustível, as que possuem grande destaque são as Pilhas a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS), por operarem a altas temperaturas com maior eficiência e possibilitarem reforma interna de combustível, com principais aplicações estacionárias de médio e grande porte (Alcaide, F. *et al.*, 2006)

As pilhas a combustível do tipo PaCOS têm atraído a atenção da comunidade científica por permitirem o uso de diversos combustíveis, como hidrogênio, etanol, propano, etc. Nesse contexto, a zircônia estabilizada com ítria (ZEI) é o material que mais se tem utilizado para a fabricação de eletrólitos em Pilhas a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS). Entretanto, essa pilha opera na faixa de temperatura de 800 – 1000 °C. Estas elevadas temperaturas impõem uma série de restrições quanto à seleção dos materiais empregados nestes dispositivos (Amado, 2007).

Portanto, reduzir a temperatura de funcionamento das pilhas de combustível de óxido sólido para temperaturas intermediárias é um aspecto importante para se reduzir os custos dos materiais empregados na sua construção. Entretanto, isto não é possível sem mudar o eletrólito, uma vez que a redução da temperatura de operação acarretaria o aumento da resistividade ao longo deste, sobrecarregando os eletrodos e diminuindo o desempenho da pilha (Xiao, H.; Reitz, T. 2006).

Dentre as PaCOS estão as Pilhas a Combustível de temperatura intermediária (PaCOS- TI), que operam entre temperaturas de 500°C a 800°C. As

PaCOS-TI utilizam, entre outros, materiais à base de céria (CeO_2 – dióxido de cério). A céria pura possui baixa condutividade iônica, que é o tipo de condução predominante nos eletrólitos sólidos, por isso ela é aditivada ou dopada com materiais como a samária (Sm_2O_3 – óxido de samário) e a gadolínia (Gd_2O_3 – óxido de gadolínio). A céria dopada com samário e gadolínio (CDS – céria dopada com samário e CDG – céria dopada com gadolínio), possui condutividade iônica superior a outros materiais eletrólitos, atuando em menores temperaturas, apresentando também boa resistência mecânica e química, sendo assim, bastante promissora para aplicação como eletrólito de PaCOS- TI (Stambouli, A.B.; Traversa, E., 2002).

Os filmes de óxido de cério (CeO_2) representam grandes saltos tecnológicos, sendo estes materiais a base de funcionamento de inúmeros dispositivos, como por exemplo, camadas eletrônicas, sensores de gás, dispositivos opto-eletrocrômicos, revestimentos de proteção contra a corrosão, e quando dopado com terras raras, como o samário, podem ser usados em eletrodos e eletrólitos para a aplicação em Pilha a Combustível de Óxido Sólido (Konstantinov, K. et al, 2000).

Neste contexto, o objetivo principal desta dissertação foi produzir e caracterizar filmes de CDS visando sua aplicação em Pilhas a Combustível de Óxido Sólido para operação em temperaturas intermediárias (PaCOS-TI) com estrutura planar. Foram depositados filmes cerâmicos através da técnica de spray-pirólise, para investigar as propriedades elétricas, estruturais e morfológicas de filmes de CDS e os efeitos da variação do fluxo da solução precursora, da concentração do dopante e da temperatura de tratamento térmico em tais propriedades. Investigar também o efeito do tratamento térmico no substrato de quartzo, em tais propriedades. Obter filmes de CDS densos, policristalinos, aderentes ao substrato e livres de trincas a partir de variações e controle dos parâmetros de deposição existentes na técnica spray – pirólise e obter filmes com condutividade iônica suficiente para serem aplicados como eletrólito em PaCOS – TI.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- Pilhas a Combustível

A pilha a combustível é um dispositivo eletroquímico que converte diretamente a energia química em energia elétrica, para isto utiliza um elemento combustível combinado com outro oxidante. Sendo assim, tem uma maior eficiência fazendo com que a emissão de CO₂ seja reduzida (Yun-Gyeom C., *et al.*, 2013).

O principal combustível utilizado neste dispositivo é o hidrogênio, e o agente oxidante mais usado é o oxigênio, pois encontra-se presente no ar atmosférico em grandes quantidades. Sendo assim, gera também vapor d'água resultante do processo químico na pilha a combustível (Venâncio, 2005).

Os primeiros estudos da pilha a combustível foram feitos no século XIX por Sir Willian Robert Grove que construiu um dispositivo que combinaria hidrogênio e oxigênio para produzir eletricidade. Verificou-se na ocasião que elétrons passavam por um circuito externo acoplado à pilha a combustível, ou seja, a energia química transformada em energia elétrica. A pilha produzida utilizava uma solução diluída de ácido sulfúrico como eletrólito, oxigênio como agente oxidante e hidrogênio como combustível (Stambouli, A.B.; Traversa, E., 2002).

Existem pelo menos seis principais tecnologias empregadas na construção de pilhas a combustível. São classificadas de uma forma geral pelo tamanho do dispositivo, temperatura de operação, aplicação, combustível e principalmente pelo eletrólito utilizado (Amado, 2007).

O eletrólito determina a temperatura de operação da pilha, que varia de acordo com a tecnologia empregada, sendo assim, a aplicação de cada pilha é direcionada para um segmento da indústria.

A estrutura básica das pilhas a combustível são similares, consiste de dois eletrodos, separados por um eletrólito e conectados eletricamente a um circuito externo. Os eletrodos são expostos a um combustível ou a um oxidante e devem ter permeabilidade ao gás ou líquido a ser utilizado, ou seja, ter uma estrutura porosa (Amado, 2007). O combustível e o oxidante são alimentados de forma contínua no anodo e catodo, respectivamente.

Dentre as vantagens que as pilhas a combustível apresentam, pode-se destacar a sua alta eficiência na conversão de energia, sendo muito superior às

máquinas térmicas, como por exemplo, os motores de combustão interna. Outro ponto positivo é o potencial para co-geração de energia elétrica e térmica, assim como sua construção modular e baixo índice de emissão de poluentes (De Azevedo, 2006). Porém, apresentam também desvantagens devido às maiores temperaturas de operação, como: menor vida útil de operação, início do funcionamento mais lento, materiais de revestimento mais caros devido às maiores temperaturas de operação. A Tabela 2.1 apresenta as diferentes pilhas a combustível e algumas de suas características.

Tabela 2.1 – Principais pilhas a combustível e suas características. Adaptada de (Weber, A.; Tiffée, E. I. 2004), (Amado, 2007), (Brandon, N.P., et al, 2003).

TIPOS DE PILHAS(CÉLULAS) A COMBUSTÍVEL	ELETRÓLITO MAIS USADO	T (°c)	VANTAGENS	DESVANTAGENS	APLICAÇÕES	POTÊNCIA
PaCMP- ELETRÓLITO DE MEMBRANA POLIMÉRICA	Polímero condutor de prótons	60 -120	Alta densidade de potência, operação flexível e mobilidade.	Custo da membrana e do catalizador e contaminação do catalizador.	Veículo, UE e aparelhos portáteis.	5kW- 250kW
PaCAF- ÁCIDO FOSFÓRICO	Ácido Fosfórico líquido	160-220	Maior desenvolvimento tecnológico	Vida útil limitada pela corrosão.	Unidades estacionárias (UE)	50kW- 11MW
PaCA- ALCALINA	Solução de KOH concentrado	65-220	Cinética de redução do oxigênio favorável e excelente eficiência elétrica.	Utiliza O ₂ e H ₂ extremamente puros.	Unidades Estacionárias e veículos	5kW- 150W
PaCCF- CARBONATO FUNDIDO	Solução líquida de lítio, sódio e/ou carbonato de potássio.	500-800	Tolerância a CO/CO ₂ , eletrodos a base de Ni e reforma interna.	Corrosão do catodo e restrição do uso de materiais.	UE, Co-geração eletricidade/calor	100kW-2MW
PaCMP- METANOL DIRETO	Polímeros orgânicos	60-120	Praticidade no reestabelecimento e om rendimento.	Contaminação da membrana e catalisador	Equipamentos portáteis	5kW
PaCOS- ÓXIDO SÓLIDO	Zircônia Estabilizada com ítria - ZEI	500-1000	Alta eficiência (cinética favorável) e reforma interna	Problemas de Materiais. Expansão térmica	UE, Co-geração eletricidade/calor	100kW- 250kW

Atualmente, as pilhas a combustível representam as principais soluções energéticas ambientalmente amigáveis, sendo a sua utilização no cotidiano das pessoas uma questão de tempo, pois os modelos atuais apresentam uma grande evolução na durabilidade e diminuição dos custos de fabricação quando comparados com os modelos anteriores (De Azevedo, 2006).

2.2 – Pilha a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS)

Existem diversas pilhas a combustível e, atualmente, existe um avanço no processo de preparação para o desenvolvimento desses dispositivos. Dentre as pilhas a combustível, a PaCOS destaca-se como promissora, pois permite a geração elevada de potência elétrica e bom rendimento (Singhal, 2000 e Minh, 2005).

As pilhas a combustível de óxido sólido são os dispositivos conhecidos mais eficientes para conversão eletroquímica de um combustível em energia elétrica, pois convertem a energia com a mínima emissão de poluentes tóxicos e alta eficiência, apresentando um rendimento de 50%, podendo chegar a um rendimento global de 70 a 90% quando aproveitado o vapor de água, que é gerado como subproduto desse dispositivo (Weber, A. e Tiffée, E. I. 2004),

Ao utilizar o hidrogênio como combustível, a água é o único produto da reação. Com outras fontes de combustível (hidrocarbonetos como exemplo), além da água, outros gases de exaustão são produzidos. Porém, a produção desses gases ainda é menor, quando comparada a outros sistemas tradicionais de geração de energia elétrica. Esse fato pode ser visto através da Figura 2.2, onde compara eficiência e emissão de gases poluentes da PaCOS com a eficiência e a emissão dos gases poluentes de outras formas de geração de energia (De Florio, et al., 2007).

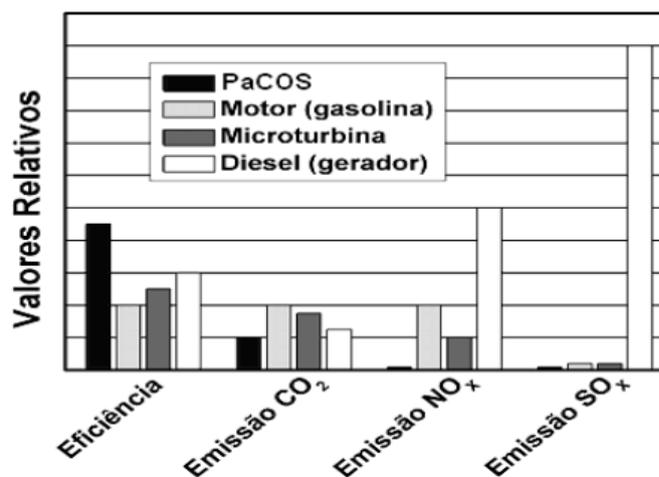


Figura 2.1- Diagrama comparativo de algumas propriedades de sistemas de geração de energia elétrica (De Florio, *et al.*, 2007).

Significantes progressos vêm ocorrendo no desenvolvimento do sistema, e uma de suas vantagens é a não utilização de um meio corrosivo, característico de

alguns eletrólitos líquidos, pois empregam um óxido sólido como eletrólito e são, assim, mais estáveis e apresentam maior facilidade de manuseio. Porém, ainda apresenta dificuldades para alcançar uma viabilidade comercial devido aos problemas de degradação em longo prazo associados às altas temperaturas de funcionamento (De Florio, *et al.*, 2007).

Apresentam como desvantagens, degradações associadas com, por exemplo, envelhecimento térmico, incompatibilidade de coeficientes de expansão térmica e sinterização, devido às altas temperaturas de operação e fabricação dos materiais componentes. E também o elevado custo dos materiais utilizados para a fabricação da PaCOS quando comparados ao custo das outras fontes de energia convencional, além disso o alto interesse econômico voltado às indústrias de combustíveis fósseis, são fatores desestimulantes ao maior investimento da utilização da PaCOS no mercado. (De Florio, *et al.*, 2007).

Os materiais que constituem as pilhas do tipo óxido sólido devem manter suas propriedades ao longo do tempo de funcionamento da pilha. A busca por materiais capazes de cumprir esse objetivo e redução da temperatura de operação são linhas de pesquisa atuais, que vem sendo estudadas.

A redução da temperatura de operação para temperaturas intermediárias (TI) (500-800 °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, permitindo assim menor custo de fabricação (Haanapel, *et al.*, 2005).

Uma pilha ou célula unitária de óxido sólido consiste, essencialmente, de dois eletrodos porosos (catodo e anodo) separados por um eletrólito sólido denso. No anodo o combustível é oxidado, reagindo com os íons oxigênio provenientes do eletrólito, liberando elétrons e formando água. 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.*, 2007). Na Figura 2.3 é apresentado o esquema de funcionamento de uma PaCOS.

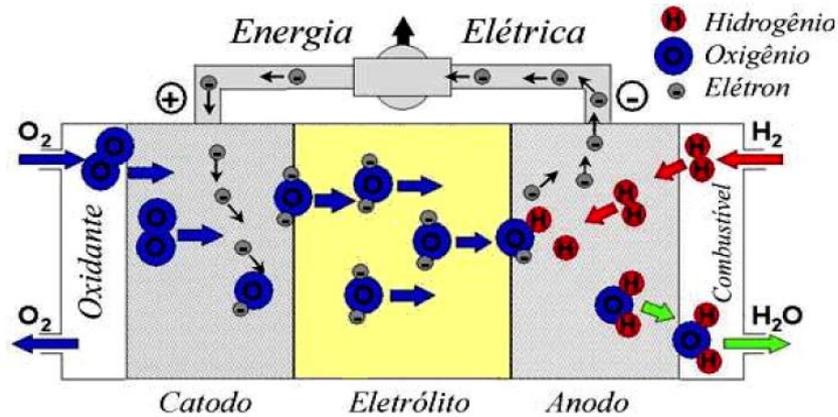


Figura 2.2- Figura esquemática mostrando o funcionamento de uma Pilha a Combustível de Óxido Sólido.

Adaptado de (www.iwe.uni-karlsruhe.de)

2.2.1- Configurações das PaCOS

A configuração do empilhamento das células unitárias pode ser planar, tubular ou monolítica. Em cada configuração, o caminho percorrido pela corrente, a configuração do fluxo dos gases e a forma de distribuição dos mesmos podem variar e influenciar o desempenho da pilha (Tarôco, H.A., *et al.*, 2009).

A PaCOS pode ser destacada dentre os diferentes formatos: Planar, tubular e monolítica.

Planar

Consiste em células unitárias de forma plana, conectadas em série, e pode ser dividida em duas configurações principais: as células suportadas no eletrólito e as suportadas no anodo (também chamadas de auto-suportadas). O catodo, o anodo e o eletrólito são colocados entre os interconectores, que fornecem o ar e o combustível e fazem a conexão elétrica entre o anodo e o catodo de células adjacentes, como é mostrado na Figura 2.4 (Amado, *et al.*, 2007).

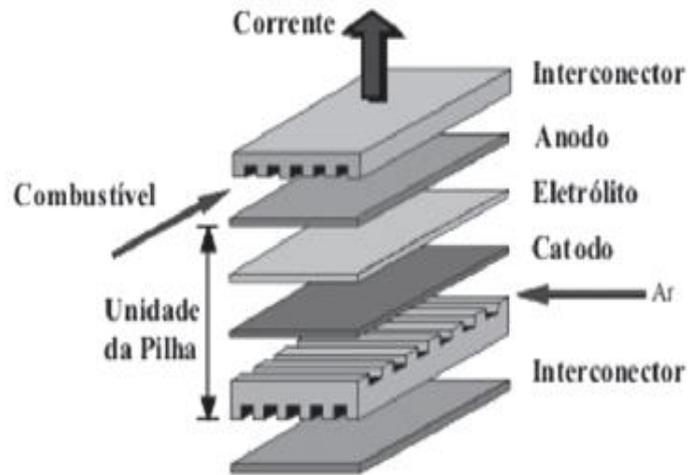


Figura 2.3- Esquema de uma pilha a combustível de óxido sólido disposta em série (Amado. *et al.*, 2007).

Tubular

Na célula tubular o catodo serve como suporte. Os tubos são conformados, prensados e sinterizados. O eletrólito, anodo e interconector são depositados sobre o tubo em forma de filmes, utilizando a técnica de deposição eletroquímica de vapor (EVD). O oxidante é injetado coaxialmente no interior do tubo injetor cerâmico e o combustível flui por fora do tubo. As desvantagens desta configuração são as baixas densidades de potência atingidas em comparação com outras configurações e o alto custo das técnicas de conformação (Wendt, H., *et al.*, 2000; Stambouli, A.B.; Traversa, E., 2002). A configuração tubular pode ser vista na Figura 2.4.

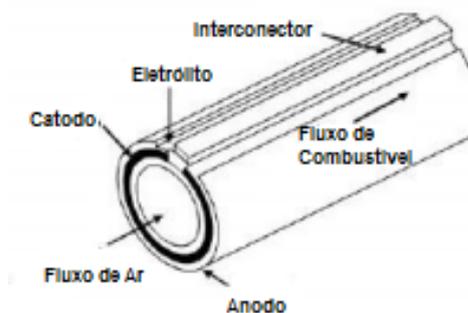


Figura 2.4- Esquema da célula unitária PaCOS de configuração tubular (Amado, *et al.*, 2007).

Circular

O formato circular foi desenvolvido pela empresa Sulzer-Hexis, e pode ser visto na Figura 2.6. As placas bipolares são confeccionadas em aço inoxidável que funcionam também como trocadores de calor e como coletores de corrente. A alimentação de ar é feita radialmente de fora para o interior da célula, sendo aquecido no interior da célula a 950°C e retornando pela região do catodo também radialmente de dentro para fora. O combustível é alimentado de dentro para fora passando pela região do anodo (Wendt, H., *et al.*, 2000).

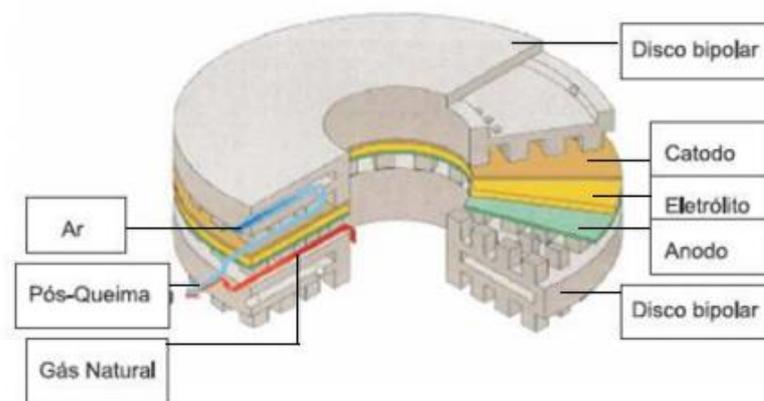


Figura 2.5- Esquema da configuração circular de uma célula unitária PaCOS sistema Hexis da empresa Sulzer (De Florio, *et al.*, 2004).

2.2.2- Componentes da Pilha a Combustível de Óxido Sólido

Os materiais empregados nas PaCOS podem ser classificados em termos dos componentes da célula unitária, formada pelo anodo, eletrólito e catodo, e o interconector. Cada um destes materiais tem propriedades específicas e deve atender a requisitos bastante rigorosos para a fabricação e operação das PaCOS. De maneira geral, componentes com propriedades otimizadas são fundamentais para o bom desempenho destes dispositivos. Vários trabalhos apresentam em detalhes os materiais, suas propriedades e os rigorosos requisitos aos quais devem atender para sua aplicação em PaCOS (De Florio, *et al.*, 2007).

Catodo

O catodo de uma pilha a combustível é a interface entre o ar (ou o oxigênio) e o eletrólito. Tem como principais funções catalisar a reação de redução do oxigênio e conduzir os elétrons do circuito externo até o sítio da reação de redução (De Florio, *et al.*, 2004).

Os catodos devem obedecer alguns requisitos para sua utilização em pilhas a combustível tais como: alta condutividade elétrica mista, iônica e eletrônica; estabilidade química e estrutural; diferenças mínimas entre os coeficientes de expansão térmica dos diversos componentes da pilha; baixo custo e facilidade de fabricação. Além disso, devem ser compatíveis com os outros componentes da pilha; devem ter porosidade suficiente para facilitar o transporte de oxigênio para a fase gasosa na interface eletrodo/eletrólito; e alta atividade catalítica para reduzir o oxigênio e ser estável em atmosferas altamente oxidantes (Singhal, 2000; De Florio, *et al.*, 2004; Amado, *et al.*, 2007).

Os materiais mais utilizados como catodos em PaCOS são as perovskitas (ABO_3), sendo os materiais estudados e investigados devido a sua alta estabilidade e atividade eletrocatalítica para a redução do O_2 em altas temperaturas. A dopagem nesses materiais é realizada com o intuito de aperfeiçoar as propriedades de condutividade eletrônica e iônica, minimizar a reatividade com o eletrólito e melhorar a compatibilidade do coeficiente de expansão térmico com outros componentes da pilha (Amado, *et al.*, 2007).

Anodo

O anodo permite a difusão do combustível para os sítios reativos da interface eletrodo/eletrólito e a remoção dos produtos secundários; provêm sítios para reações eletroquímicas catalíticas de oxidação do gás combustível com os íons provenientes do eletrólito e; transportar para o circuito externo os elétrons que são gerados (De Florio, *et al.*, 2004).

O material para ser usado como anodo deve possuir características tais como: estabilidade em ambientes redutores, condutividade eletrônica alta, atividade eletrocatalítica suficiente para as reações de oxidação do combustível, estabilidade química e termicamente compatível com os outros componentes da pilha, porosidade suficiente para permitir o transporte do combustível até a interface

eletrólito/eletrodo e o transporte dos produtos da oxidação do combustível para fora do eletrodo (Amado, *et al.*, 2007).

Interconector

Os materiais interconectores exibem funções essenciais em uma pilha a combustível e são os materiais que apresentam as mais severas exigências a fim de serem utilizados como componentes em uma pilha a combustível. Para a utilização como material para pilhas a combustível, os interconectores devem ter elevada condutividade eletrônica, compatibilidade com outros materiais, estabilidade química e estrutural em atmosfera oxidante e redutora, baixa permeabilidade para o oxigênio e hidrogênio a fim de minimizar a combinação direta do oxidante e combustível durante a operação da pilha, coeficiente de expansão térmica compatível com o do eletrólito e dos eletrodos e, ser quimicamente inerte com os eletrodos, eletrólitos e o material de contato elétrico (Singhal, 2000; De Florio, *et al.*, 2004).

O termo interconector é mais utilizado em referência aos dispositivos PaCOS, enquanto placa bipolar está mais ligada às pilhas de combustível de membrana de troca de prótons (PaCMP). Além de servirem como condutores da corrente elétrica no conjunto de pilhas montado em série, os interconectores ou placas bipolares também atuam separando os gases combustível e oxidante um do outro (Haile, 2003).

Eletrólito

Os eletrólitos sólidos são compostos nos quais ocorre condução iônica em uma faixa de temperatura e de pressão parcial dos elementos que os contém. O eletrólito sólido é, além de um condutor iônico, um isolante eletrônico. Este material tem a função de separar os reagentes químicos; bloquear toda a corrente eletrônica para que não flua internamente, sendo forçada a fluir pelo circuito externo e; promover a condução de portadores de cargas iônicos, fornecendo uma corrente interna que deve balancear a corrente eletrônica do circuito externo (De Florio, *et al.*, 2004).

A condutividade elétrica do eletrólito sólido deve ser exclusivamente iônica, o portador de carga sendo um íon associado com o oxidante (O_2) ou com o combustível (H_2 , hidrocarbonetos, entre outros). O eletrólito deve ser denso, bom condutor iônico, ter boa estabilidade térmica e química e espessura fina, de forma a

minimizar as perdas ôhmicas. O requisito econômico é bastante relevante (De Florio, *et al.*, 2004).

A condutividade dos eletrólitos usados em pilhas a combustível devem apresentar as seguintes propriedades por trabalharem em altas temperaturas (De Florio, *et al.*, 2004):

- Alta condutividade iônica;
- Estabilidade de fase desde a temperatura ambiente até aproximadamente 1100°C;
- Expansão térmica compatível com os demais componentes da célula;
- Compatibilidade química com materiais de eletrodos e interconexão, e com o oxigênio e o material combustível;
- Impermeabilidade a gases;
- Mecanicamente resistentes.

Os eletrólitos à base de céria (CeO_2) estão sendo pesquisados com o objetivo de substituição da zircônia estabilizada. Esses eletrólitos têm se mostrado bastantes promissores, uma vez que seu uso permitiria uma diminuição na temperatura de operação da pilha. Na literatura há várias descrições a respeito da céria dopada geralmente com íons de terras raras (Gd^{+3} , Sm^{+3} , entre outros), tais dopagens visam obter um material com maior condutividade iônica em temperatura mais baixas (Amado, *et al.*, 2007).

2.3- O óxido de Cério

O óxido de cério é um material cerâmico de estrutura cúbica de faces centrada, do tipo da fluorita, que não apresenta nenhuma variação cristalográfica conhecida na faixa de temperatura ambiente até seu ponto de fusão, aos 2700 °C (Huang, H.; *et al.*, 2006). Nesta estrutura, o íon cério está coordenado com oito ânions oxigênio nos vértices de um cubo. Cada ânion, por sua vez, coordena-se a quatro cátions Ce^{4+} nos vértices de um tetraedro. Sua estrutura cristalina é mostrada na Figura 2.7 e na tabela 2.2 estão resumidas suas principais propriedades.

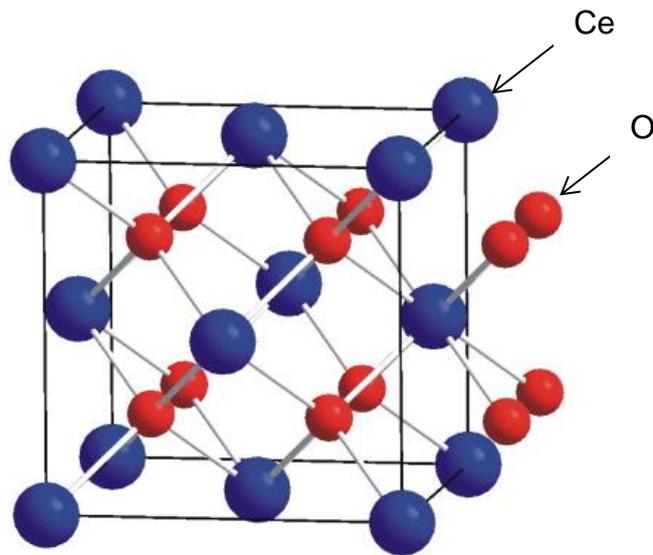


Figura 2.6. Estrutura cristalina do óxido de cério. (<http://www.iwe.uni-karlsruhe.de/print/sofc.php>)

Tabela 2.2- Propriedades relevantes do óxido de cério (CeO₂).

Peso molecular (Ce = 140, O= 16) (u.m.a.)	CeO ₂ = 172 (u.m.a.)
Constante dielétrica (F/m)	26 [Logothetidis <i>et al.</i> , 2004]
Ponto de fusão (°C)	2400 [Wang <i>et al.</i> , 1995]
Densidade cristalográfica (g/cm ³)	7, 13 [Appel, 1996]
Estrutura cristalina (fluorita)	CFC [Logothetidis <i>et al.</i> , 2004]
Parâmetro de rede a (nm)	0,542 [Hirai <i>et al.</i> , 1997]
Condutividade (Ω ⁻¹ cm ⁻¹)	1,9 x 10 ⁻⁵ [Amado <i>et al.</i> , 2007].

O tamanho dos íons de Ce⁴⁺ é suficiente para formar uma estrutura fluorita estável, de maneira que as vacâncias de oxigênio, que são criadas após a introdução do dopante, formam-se, preferencialmente, próximas a este íon. Como resultado disso, a condutividade iônica aumenta, enquanto a energia de ativação decresce (Molenda, J., *et al.*, 2007).

Usualmente os óxidos de terras raras fazem o papel de dopante, entretanto, também é possível o uso de óxidos metálicos de alcalinos terrosos. A condutividade elétrica do eletrólito é maximizada para dopantes com raio iônico maior que o do Ce^{4+} . Os íons com maior aumento da condutividade causam a menor modificação nos parâmetros de rede, comparados com a céria pura CeO_2 . Os íons samário e gadolínio proporcionam os maiores valores de condutividade iônica e são os mais promissores candidatos a dopantes (Molenda, J, *et al.*, 2007).

O óxido de cério pode apresentar defeitos intrínsecos e extrínsecos, assim como os materiais semicondutores. A formação dos defeitos intrínsecos pode ocorrer devido à agitação térmica ou devido à exposição a atmosferas redutoras, enquanto que os defeitos extrínsecos são formados por impurezas ou pela adição de dopantes aliovalentes na rede cristalina. A estrutura cristalina cúbica do tipo fluorita do óxido de cério é bastante tolerante a dissolução de íons de menor valência, suportando elevadas concentrações de dopantes sem que ocorra a formação de fases secundárias, podendo chegar a 40% em alguns casos (Mongensen, M., *et al.*, 2000)

Na solução sólida formada após o processo de dopagem, pode ocorrer interação entre as vacâncias de oxigênio e os cátions substituintes. Estas interações tendem a aprisionar as vacâncias de oxigênio próximas aos cátions dopantes, limitando sua mobilidade e, conseqüentemente, reduzindo algumas propriedades, tal como a condutividade iônica. Normalmente, os efeitos dessas associações, conhecidas como par impureza-vacância é mais significativa quando a concentração do dopante é elevada, ou seja, quando a concentração do dopante excede um determinado valor, a mobilidade das vacâncias de oxigênio diminui, devido à associação de defeitos. Usualmente, os óxidos de terras raras fazem também o papel de dopantes, podendo substituir o íon Ce^{4+} com a formação de vacâncias de oxigênio ou ocupando sítios intersticiais. A influência de alguns terras raras como dopantes para o óxido de cério já foram extensivamente estudadas, sendo alguns deles, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Y, Ho, Tm e Yb (Yahiro, H., *et al.*, 1988).

2.4- Aplicações do óxido de cério

Os filmes de CeO_2 podem ser utilizados em uma vasta gama de aplicações, como isolantes de camadas (*buffer*) para filmes supercondutores em alta

temperatura, pois o seu parâmetro de rede é próximo ao do óxido de cobre bário e ítrio, altamente empregado nesta aplicação. Também é usado em isolantes para dispositivos optoeletrônicos em estruturas de silício (Petrova, N. L., et al., 2005).

O óxido de cério é usado como polidor para lentes de vidro ou quartzo e pedras preciosas, devido à dureza de seus grãos (Arbilla, G., Correa S. M. e Carvalho M. S., 1996).

Outra aplicação do CeO_2 é a de revestimento de metais e ligas contra corrosão (oxidação) a altas temperaturas através do controle da homogeneidade, estequiometria, microestrutura e porosidade (Petrova, N. L., et al., 2005).

O óxido de cério (CeO_2) pode ser preparado para que apresente uma alta condutividade, tanto eletrônica quanto iônica, e também modos mistos de condução, que dependam da composição do óxido, da temperatura de operação e da atividade do oxigênio no ambiente. A céria nominalmente pura é um condutor eletrônico, enquanto que o processo de condução na céria contendo aditivos é predominantemente iônico. A introdução de um elemento dopante trivalente ou bivalente acarreta a criação de vacâncias de oxigênio na rede do CeO_2 com o propósito de compensar as cargas (Huang H., *et al.*, 2007).

O óxido de cério pode assumir duas valências (Ce^{4+} e Ce^{3+}) e que o Ce^{3+} é mais estável na fluorita do que o Zr^{3+} . A condutividade iônica da céria em função do raio catiônico do dopante, quando íons de terras raras são introduzidos na estrutura cristalina da céria, as vacâncias aniônicas tendem a ficar próximas do íon substituinte (dopante). Os valores mais elevados de condutividade iônica na céria são obtidos para os cátions substituintes com raio catiônico mais próximo ao do Ce^{4+} , que são o Sm^{3+} e o Gd^{3+} , como mostra a Figura 2.7. (Muccillo, E. N. S., 2008).

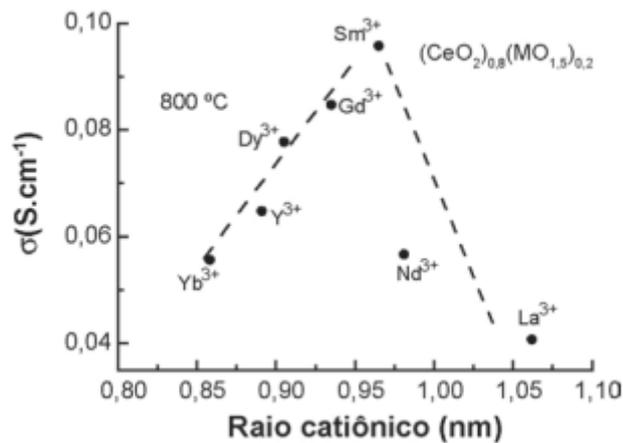
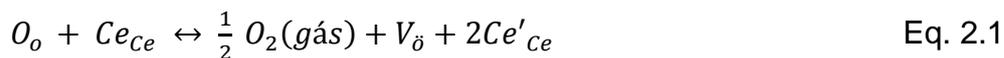


Figura 2.7- Condutividade iônica na céria em função do raio catiônico do dopante (Muccillo, E. N. S., 2008).

A céria pode apresentar defeitos intrínsecos e extrínsecos. A formação de defeitos intrínsecos pode ocorrer devido a agitação térmica ou devido a exposição a atmosferas redutoras. Defeitos extrínsecos, por sua vez, são geralmente formados por impurezas ou pela introdução de dopantes aliovalentes na rede cristalina (Ferreira, R. 2011).

A equação de equilíbrio que descreve a redução do cério pode ser escrita como:



Em que, O_o e Ce_{Ce} representam os íons oxigênio e cério em suas respectivas posições, $V_{\bar{o}}$ refere-se a vacância criada no sítio do oxigênio e Ce'_{Ce} representa o cátion Ce^{3+} na posição do Ce^{4+} .

A dopagem com o óxido de samário, por exemplo, resulta na introdução de defeitos Sm'_{Ce} e $V_{\bar{o}}$ na rede cristalina do CeO_2 , esta reação pode ser descrita como:



Onde Ce_{Ce} e O_o representam os íons Ce^{4+} e O^{2-} em suas posições regulares, Sm'_{Ce} refere-se ao íon Sm^{3+} no sítio do Ce^{4+} e o sítio vacante formado na posição do O^{2-} é representado por $V_{\bar{o}}$.

A concentração de dopante geralmente utilizada para a otimização da condutividade iônica da céria é em torno de 20% (Ferreira, R., 2011).

A condutividade eletrônica do tipo n ocorre em baixas pressões parciais de pO_2 e deve-se a mobilidade termicamente ativada do pequeno polaron, formado pela associação entre o íon Ce'_{ce} e a distorção na rede cristalina, provocada por sua carga efetiva negativa. Dependendo das condições de temperatura, de pressão parcial de oxigênio e do teor de dopantes, um tipo de condutividade pode prevalecer sobre o outro. No caso da céria contendo aditivos, por exemplo, a condutividade elétrica é predominantemente iônica em atmosfera ambiente. A Figura 2.8 ilustra a variação da condutividade total em uma determinada faixa de pressão parcial de oxigênio, na qual podemos observar um aumento na condutividade total nas regiões de baixa e alta pressão parcial de oxigênio (Ferreira, R., 2011).

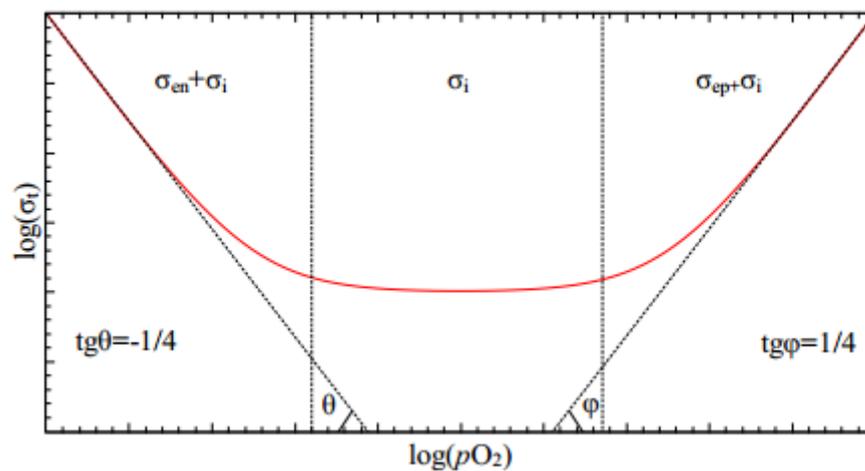


Figura 2.8- Perfil da condutividade total em função da pressão parcial de oxigênio (Ferreira, R., 2011).

A redução da condutividade com o aumento da concentração de dopantes estão ligadas à interação entre as vacâncias de oxigênio e os cátions substituintes. Estas interações prendem as vacâncias aos cátions dopantes, limitando sua mobilidade, e consequentemente, reduzindo a condutividade iônica do material (Ferreira, R., 2011).

A dopagem da céria com óxidos dos elementos lantanídeos resulta na formação de vacâncias de oxigênio e sua concentração dependerá o teor do dopante adicionado. Quanto maior o teor do dopante, maior a concentração de

vacâncias. Assim, seria natural esperar que quanto maior o teor do dopante, maior a condutividade do material. No entanto isso só é válido para baixos teores de dopagem. Isso porque para elevados teores de dopante, há um aumento da concentração de vacâncias e estas passam a interagir com os cátions da rede, formando defeitos associados. Neste caso, a condutividade torna-se limitada dada a diminuição da mobilidade dos portadores de carga (Ferreira, R., 2011).

Como limitação para o uso do óxido de cério dopado com samário pode citar a sua estabilidade química em ambientes redutores, onde elementos portadores de carga podem ser transformados a partir da redução parcial do Ce^{+4} para Ce^{+3} , acarretando assim numa perda de potência. Porém, isso pode ser evitado recobrando o material de óxido de cério com uma fina camada protetora e condutora puramente iônica de zircônia, que bloqueia o vazamento da corrente eletrônica (Jung, 2001).

2.5 – Técnicas de deposição para a produção de filmes de Céria dopados com Samário (CDS)

Normalmente, as propriedades de um material na forma de filme diferem substancialmente das propriedades do mesmo material na forma mássica. Entretanto, as propriedades dos filmes são altamente dependentes dos processos de deposição.

Os processos de formação de filmes se dividem em três grupos fundamentais:
1 – CVD ou DQV (Deposição Química por Vapor), que consiste de deposição química a partir da fase vapor, onde os filmes são formados pela reação química de espécies convenientes na superfície do substrato.

2 – PVD ou DFV (Deposição Física por Vapor), que consiste de deposição física a partir da fase de vapor, onde as espécies que produzirão o filme são arrancadas fisicamente de uma fonte, por temperatura (evaporação) ou por impacto de íons (Sputtering), e como vapor se deslocam até o substrato, onde se condensam na forma de um filme. O ambiente de processo é mantido em baixa pressão.

3 – Deposição a partir de líquidos, conhecida como Sol Gel.

2.5.1- Evaporação

O trabalho realizado por Huang, H.H., *et al.* (2006), produziu filmes de CDS depositados em substrato de silício. Os autores relatam resultados da caracterização de filmes depositados à temperatura ambiente e a 200°C, com tratamento térmico nas temperaturas de 500, 600, 700 e 800°C durante 30 min.

A Figura 2.9 mostra difratogramas de raios X de filmes de CDS. A estrutura é CFC com átomos de cério colocados nos cantos e no centro das faces da célula unitária, cada átomo de cério é cercado por oito átomos de oxigênio, disto a densidade dos átomos no pico (111) é máxima.

Os filmes depositados em temperatura ambiente são amorfos. Quando os filmes amorfos foram tratados termicamente a temperaturas acima de 500°C, foram observados os picos de difração do CDS. Também pode se observar que ocorre o aumento da cristalização a medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta.

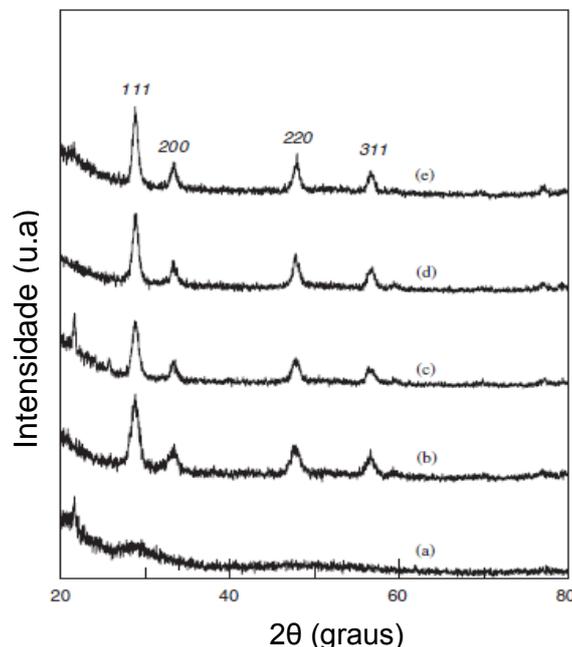


Figura 2.9- Difratogramas de raios X para filmes de CDS depositados por evaporação (a) a temperatura ambiente e tratados termicamente a (b) 500, (c) 600, (d) 700 e (e) 800°C por 30 minutos (Huang, H.H., *et al.*, 2006).

A Figura 2.10 mostra que o filme depositado a temperatura de substrato de 200°C é policristalino. Quando os filmes foram tratados termicamente em

temperaturas de 500 a 800°C, pode ser observado que os picos de difração são semelhantes aos dos filmes depositados em temperatura ambiente e tratados termicamente na mesma faixa de temperatura.

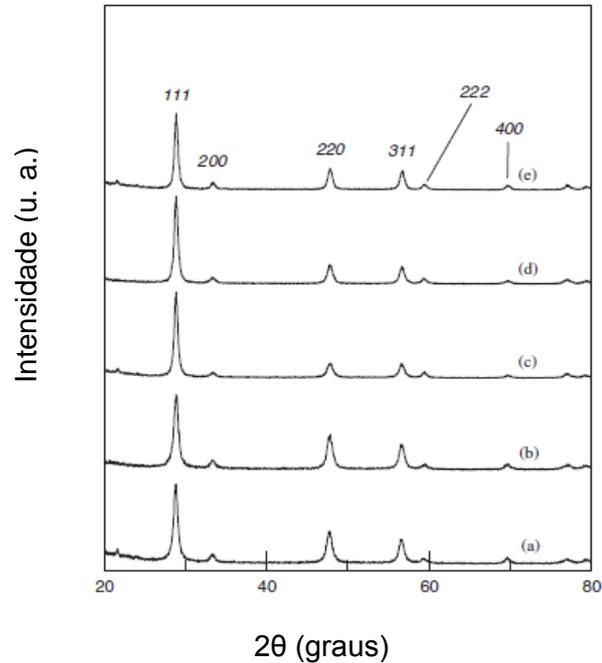


Figura 2.10- Difrátogramas de raios X para filmes de CDS depositados por evaporação (a) 200°C e tratados termicamente a (b) 500, (c) 600, (d) 700 e (e) 800°C por 30 minutos (Huang, H.H., *et al.*, 2006).

A Figura 2.11 apresenta os tamanhos de cristalito determinados a partir da equação de Scherrer (Chiodelli, *et al.*, 2005) para os filmes depositados a temperatura ambiente e a 200°C e tratados termicamente de 500 a 800°C. Os autores relatam que para os filmes depositados a 200°C, foi encontrado em tamanho de cristalito de 14 nm. Pode ser observado que com o aumento da temperatura de tratamento térmico o tamanho do cristalito aumenta. E que os tamanhos do cristalito dos filmes depositados a temperatura ambiente são menores do que os dos filmes depositados a 200°C.

Temperatura de Tratamento Térmico

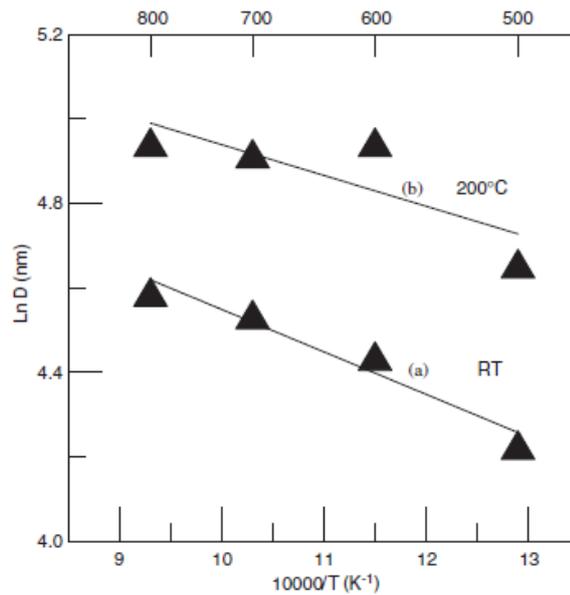


Figura 2.11- Variação do tamanho de cristalito dos filmes com as temperaturas de deposição e de tratamento térmico. (Huang, H.H., *et al.*, 2006)

Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos filmes de CDS mostram que o filme depositado à temperatura ambiente, apresenta uma superfície lisa com alguns relevos. Para estas amostras com tratamento térmico a 500°C, foi observada a formação de nanopartículas. Para a temperatura de tratamento de 600°C, há o surgimento de pequenas partículas e a ocorrência de retração do filme e formação de lacunas. Para o tratamento térmico a 800°C é relatada uma reação de sinterização, como pode ser visto na Figura 2.12.

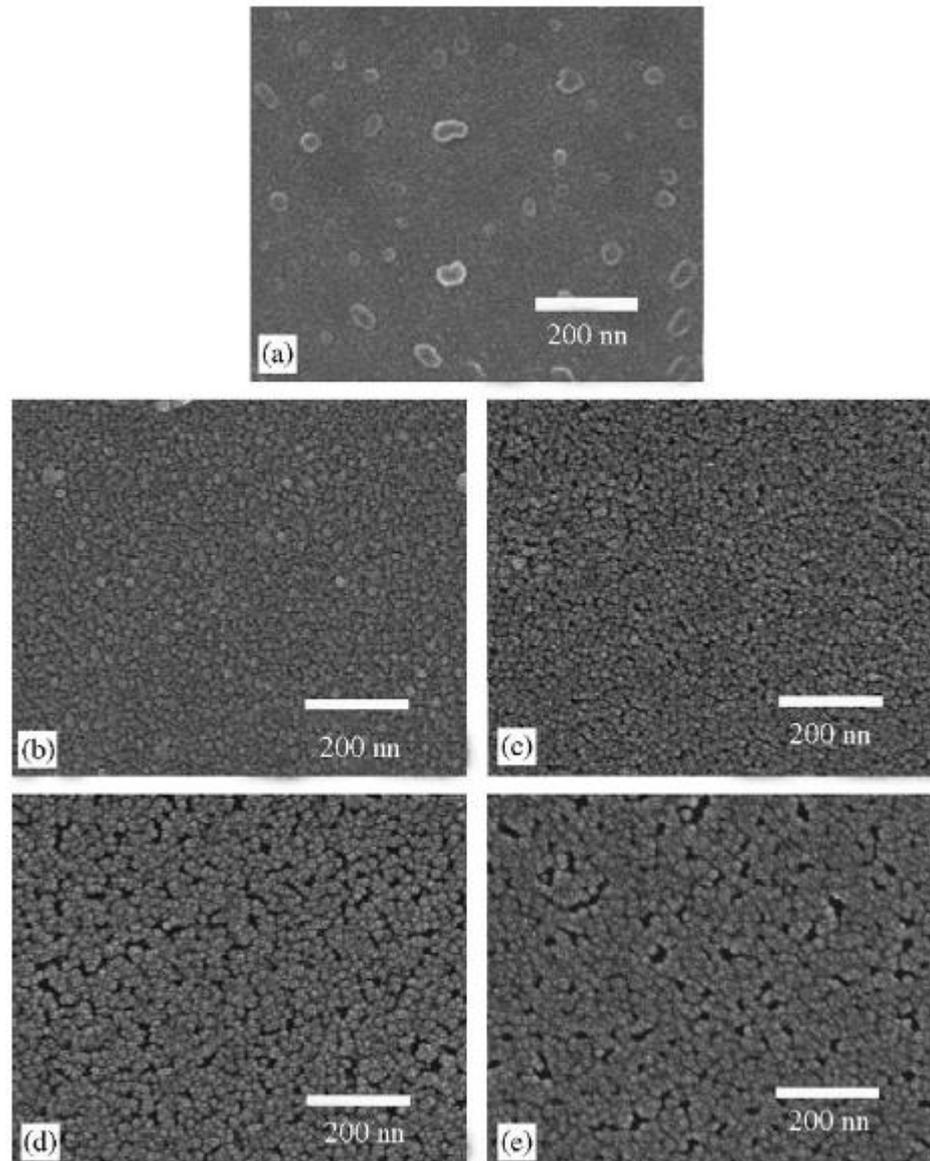


Figura 2.12- Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura para filmes de CDS depositados a (a) temperatura ambiente e tratados termicamente (b) 500, (c) 600, (d) 700 e (e) 800°C (Huang, H.H., *et al.*, 2006).

Para os filmes de CDS depositados a 200°C e com tratamento térmico de 500 a 800°C, a Figura 2.13 mostra que o filme depositado a 200°C tem aspecto homogêneo. Quando o filme recebe tratamento térmico de 500°C não ocorre mudança quando comparado ao filme depositado a 200°C sem tratamento. Para a temperatura de tratamento de térmico de 600°C a morfologia foi mantida. Para os tratamentos térmicos nas temperaturas de acima de 700°C o processo de difusão é mais ativo, proporcionando uma maior mobilidade atômica.

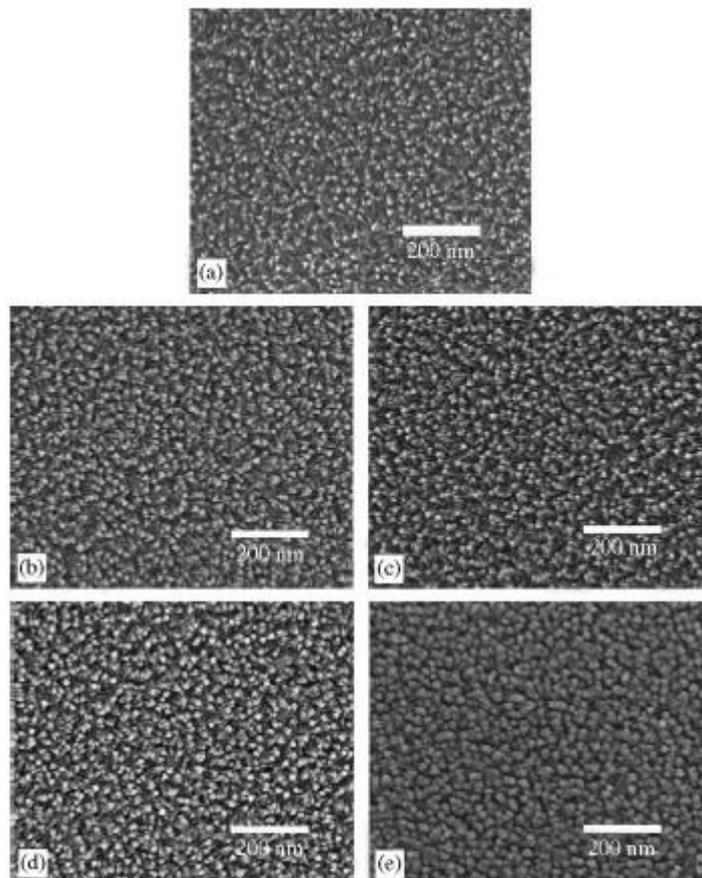


Figura 2.13- Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura para filmes de CDS depositados a (a) 200°C e tratadas termicamente (b) 500, (c) 600, (d) 700 e (e) 800°C (Huang, H.H., *et al.* 2006).

Os autores concluíram que o filme de CDS depositado a temperatura ambiente é amorfo. O filme depositado a 200°C é policristalino e sem porosidade. Embora os autores não tenham mencionado nada sobre medidas de estanqueidade. Para ambas as temperaturas de deposição, temperatura ambiente e 200°C, com tratamento térmico de 500 a 800°C, o tamanho de cristalito aumentou com o aumento da temperatura.

Os filmes de CDS depositados por evaporação, são densos e quando depositados a temperatura ambiente e tratados termicamente a partir de 600°C ocorre o aparecimento de trincas. Em tratamentos na temperatura de 800°C ocorre a sinterização do filme. Para os filmes depositados a 200°C e com temperatura de tratamento térmico de 600°C, não ocorre o aparecimento de trincas. Pode ser observado que para maiores temperaturas de tratamento térmico, o tamanho de cristalito aumenta. Sendo assim, filmes depositados em maiores temperaturas de

substrato são livres de trincas e com um tamanho de cristalito maior. Estes resultados indicam que as temperaturas de substrato e de tratamento térmico influenciam no crescimento do filme.

2.5.2- Deposição de filmes por spray- eletrostático (DSE)

Segundo Neagu, R. (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.

Ksapabutr B., *et al.* (2008), depositaram filmes de CDS por spray-eletrostático e analisaram o efeito de diferentes tipos de bicos no filme. Os padrões de pulverização com vários tipos de bicos foram monitorados usando uma câmera de vídeo digital. A temperatura do substrato foi mantida a 400 °C por 2h, sob atmosfera ambiente, e a taxa de fluxo de 0,84 mL/ h. Foi fixada uma tensão em 15 kV. O substrato foi colocado acima da ponta do bocal a 13 centímetros sobre um aquecedor controlado pelo controlador de temperatura. Foi utilizado três diferentes configurações de bico. Depois da deposição, os filmes foram tratados termicamente a 700 °C por 2h.

A Figura 2.14 mostra os difratogramas de raios X de filmes de CDS a 400 °C na condição de como depositados e com tratamento térmico de 700°C, respectivamente.

Para ambas as deposições, os filmes apresentaram a estrutura cúbica da fluorita. Foi observado que o filme depositado a 400°C com tratamento térmico a 700°C, os picos foram mais intensos, o que mostra que com o tratamento térmico a cristalização aumentou. Os filmes como depositados apresentaram um tamanho de cristalito de 7,4 nm e após o tratamento térmico 12,9 nm. Portanto, valores bem superiores aos relatados por Huang, H.H., *et al.* (2006) para filmes de CDS depositados por evaporação.

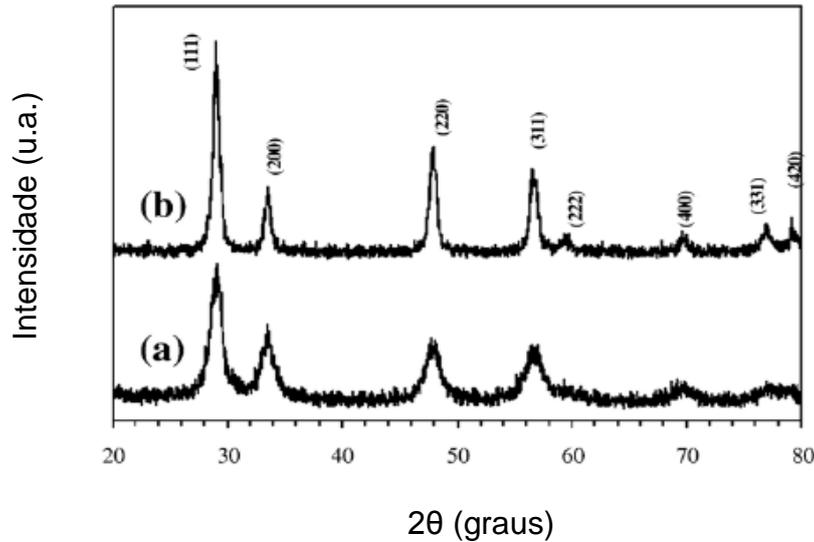


Figura 2.14- Difractogramas de raios X para filmes de CDS depositados por spray eletrostático (a) como depositados a 400°C, (b) com tratamento térmico a 700°C (Ksapabutr B., *et al.* 2007).

Os autores relataram a influência do formato do bico na deposição do filme. A Figura 2.15 mostra as micrografias para os filmes depositados a 400°C com três tipos de bicos, onde se pode observar que os filmes são densos e livres de trincas. Porém, para os filmes depositados com o bico de formato plano tiveram uma maior uniformidade, do que os filmes depositados com os bicos com o formato dente de serra e de cunha. Isso ocorre devido a maior dispersão da solução precursora.

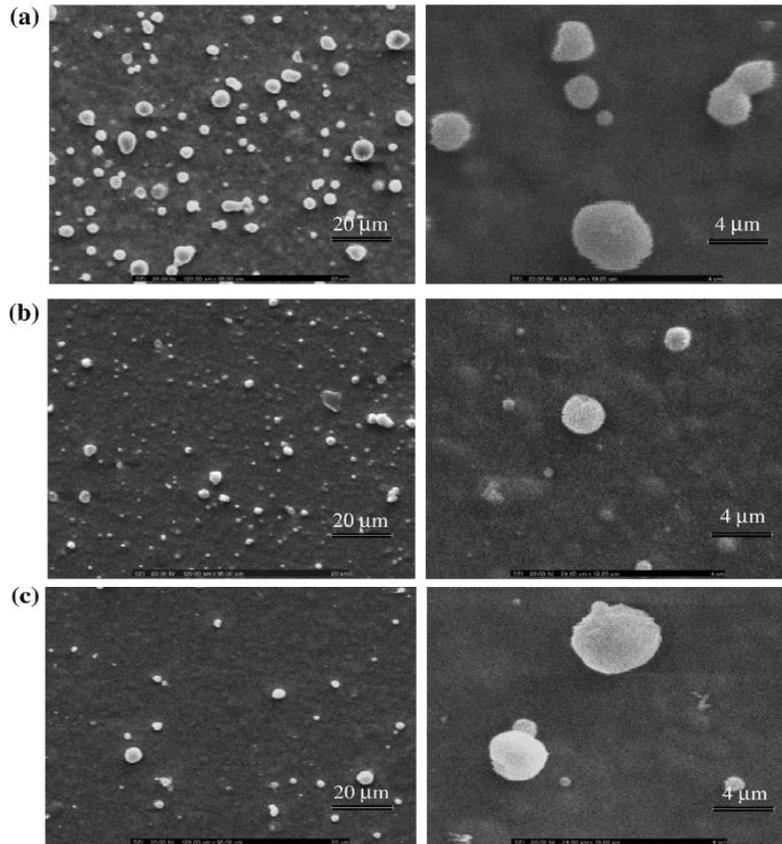


Figura 2.15- Micrografias obtidas por MEV em dois aumentos para filmes CDS (a) bico em formato de cunha, (b) bico em formato de dente de serra e (c) bico em formato plano (Ksapabutr B., *et al.*, 2007).

A Figura 2.16, mostra imagens de micrografias da secção transversal para os filmes depositados a 400°C para os diferentes formatos dos bicos. Foi observado que os filmes depositados com o bico dente de serra foram mais espessos do que os filmes depositados com os outros dois tipos de bico.

As espessuras dos filmes foram de aproximadamente 560, 440 e 240 nm para dente de serra, cunha e planas, respectivamente.

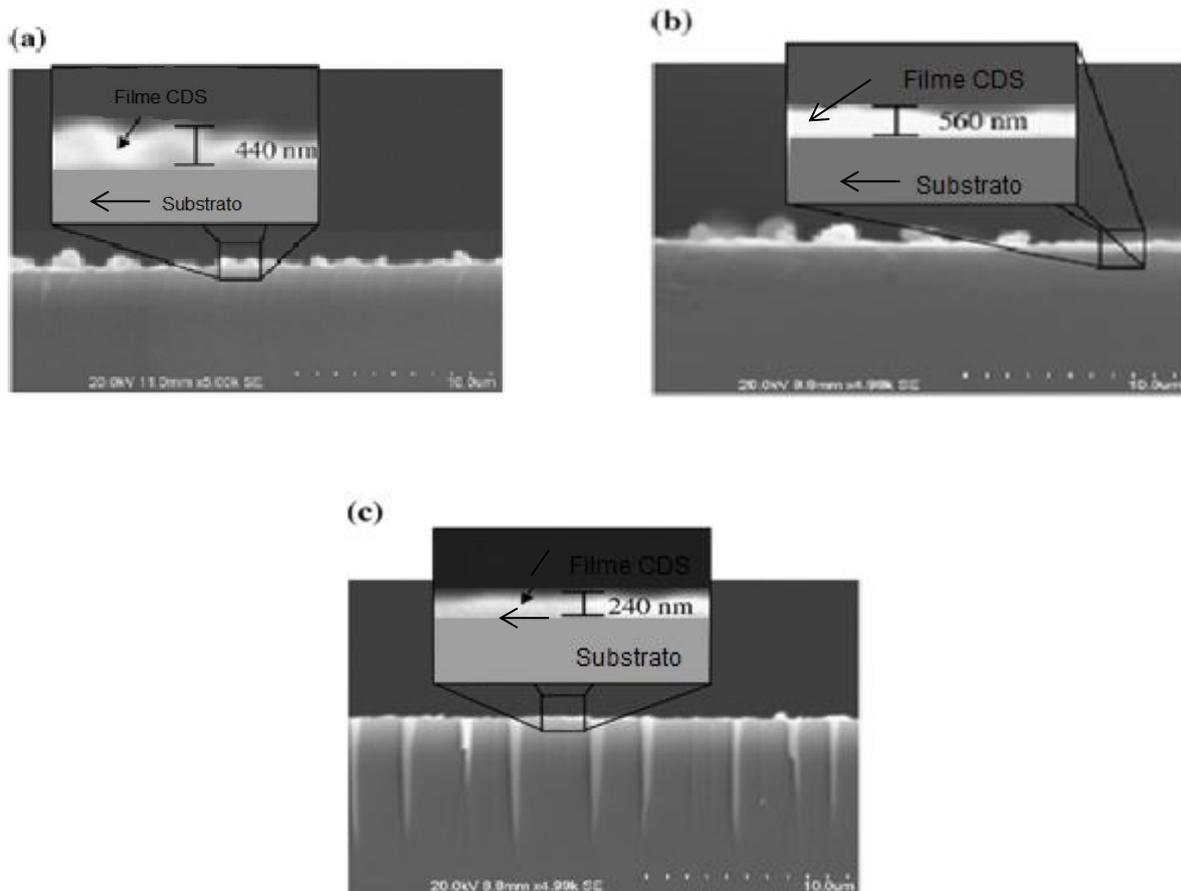


Figura 2.16- Micrografias de seção transversal para filmes CDS depositados com diferentes formatos de bico (a) ponta cunha, (b) ponta de dente de serra, (c) ponta plana (Ksapabutr B., *et al.* 2007).

Os autores concluíram que os filmes de CDS depositados por spray eletrostático foram densos e sem trincas. Novamente, não foram relatados testes de estanqueidade ou medidas de porosidade.

Em resumo, a geometria do bico influenciou o padrão de pulverização e durante a pulverização a aglomeração das partículas em camadas finas. O bico com ponta plana resultou na maior uniformidade e menor rugosidade revestindo o substrato com a menor espessura de 0,24 μm . Os filmes depositados a 400°C são cristalinos e depois de um tratamento térmico a 700°C durante 2 h, a cristalinidade de filmes de CDS foi melhorada. No entanto, deve-se comentar que as espessuras relatadas para esse filmes de CDS são demasiadamente pequenas para a aplicação como eletrólito de PaCOS.

2.5.3- Deposição por spray-pirólise

O método de deposição de filmes por spray-pirólise é uma variante dos processos de deposição química por vapor (CVD) e consiste em aplicar, através de um spray, uma solução aquosa (nitratos, cloretos, acetatos, acetilacetanoatos, etc) contendo os sais (cátions) solúveis dos átomos do composto desejado, em proporções estequiométricas, sobre um substrato pré-aquecido. A atomização do precursor é alcançada por um transporte de gás pressurizado como, por exemplo, o ar. A partir do momento que o spray entra em contato com o substrato, ocorrerá a vaporização dos reagentes voláteis e posterior decomposição térmica na superfície do substrato, com nucleação e crescimento do filme. (Ohring, 1991); A Figura 2.17 demonstra um esquema simplificado desta técnica de deposição:

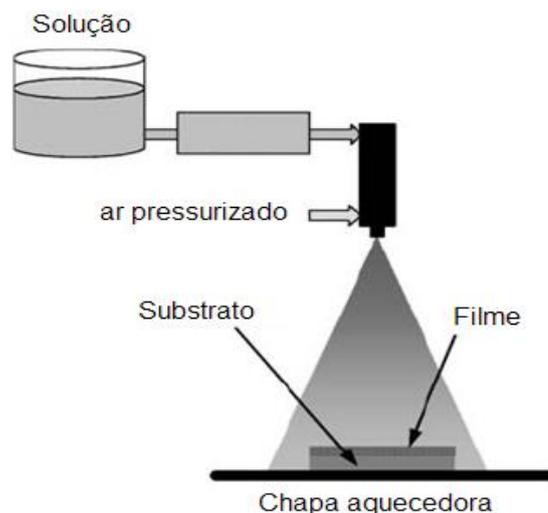


Figura 2.17- Esquema do sistema de deposição pelo método de spray-pirólise. (Beckel, *et al.*, 2006).

O sistema de deposição de spray-pirólise por gás pressurizado ou mecânico é um processo integrado, constituído das seguintes etapas: atomização do líquido em forma de gotículas, transporte das gotículas pelo gás de arraste e deposição das gotículas para a reforma tridimensional (Patil, B e Pawar, S. 2007).

As principais vantagens do método de deposição por spray-pirólise são:

- Simplicidade;

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

Patil e seus colaboradores (2007) depositaram filmes de CDS, céria dopado com samário, em substrato de vidro, utilizando a técnica de deposição por spray-pirólise e relataram ter obtidos filmes densos, aderentes e monofásicos. Sendo então, confirmados pelos autores que a técnica de spray-pirólise pode ser aplicada na tecnologia de pilhas tipo PaCOS como uma técnica de deposição de filmes de baixo custo.

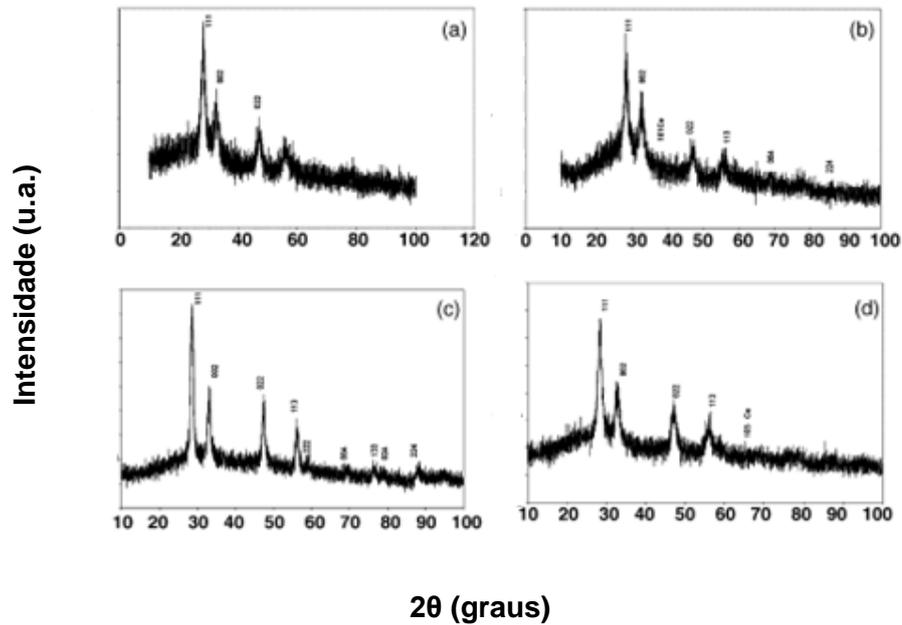
Os autores investigaram a influência da temperatura do substrato e da concentração da solução precursora contendo óxido de samário e nitrato de céria, para a formação de filmes. Foram depositados filmes a diferentes temperaturas do substrato que foi variada de 300°C a 450°C, que posteriormente foram tratados termicamente. O efeito da temperatura do substrato e da temperatura de tratamento térmico sobre a formação dos filmes, foi estudado através de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e energia de ativação do processo de condução elétrica dos filmes.

Os filmes depositados a 400°C foram tratados termicamente em diferentes temperaturas, que variaram de 400°C a 600°C.

A Figura 2.18 mostra os difratogramas de raios X de filmes de CDS depositados em temperaturas de substrato entre 300 e 400 °C. Os difratogramas dos filmes mostram para todas as temperaturas de substrato, picos correspondentes à fase cúbica do $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$, confirmando assim, sua natureza policristalina.

Nos filmes depositados a 300°C e 350°C foram detectados picos não identificados pelo autor. Para os filmes a temperatura de 350°C, é identificado um pico correspondente ao cério hexagonal (número 03-065-3368) e cério tetragonal (número 03-065-5410) e a fase cúbica do $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$. Isso pode ser devido a decomposição incompleta da solução precursora na superfície do substrato. Com o aumento da temperatura de deposição o número de picos referentes à fase CDS foi aumentando. Todos os principais picos correspondentes a fase cúbica CDS foram

obtidos a uma temperatura de 400°C e pós-tratamento térmico de 550°C por 3 horas. Para os filmes depositados a 400°C não foi observado nenhum pico relacionado à fase Sm_2O_3 ou cério, confirmando formação direta de fase $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$.



h k l	$100 \times I/I_0$ (calculated)			
	T_{A300}	T_{A350}	T_{A400}	T_{400}
1 1 1	100	100	100	100
0 0 2	49.5	48.9	42.3	23.4
0 2 2	35.1	—	41.4	—
1 1 3	—	13.6	35.3	12.6
2 2 2	—	—	6.2	—
0 0 4	—	5.4	4	5.5
1 3 3	—	—	7.2	—
0 2 4	—	—	3.8	—
2 2 4	—	5	4	—
1 1 5	—	8.5	—	—

Figura 2.18- Difratomogramas de raios X para filmes de CDS depositados por spray-pirólise nas temperaturas de substrato (a) 300, (b) 350, (c) 400 e tratados termicamente a 550°C de e (d) como depositado na temperatura de 400°C (Patil, B.B, *et al.*, 2007).

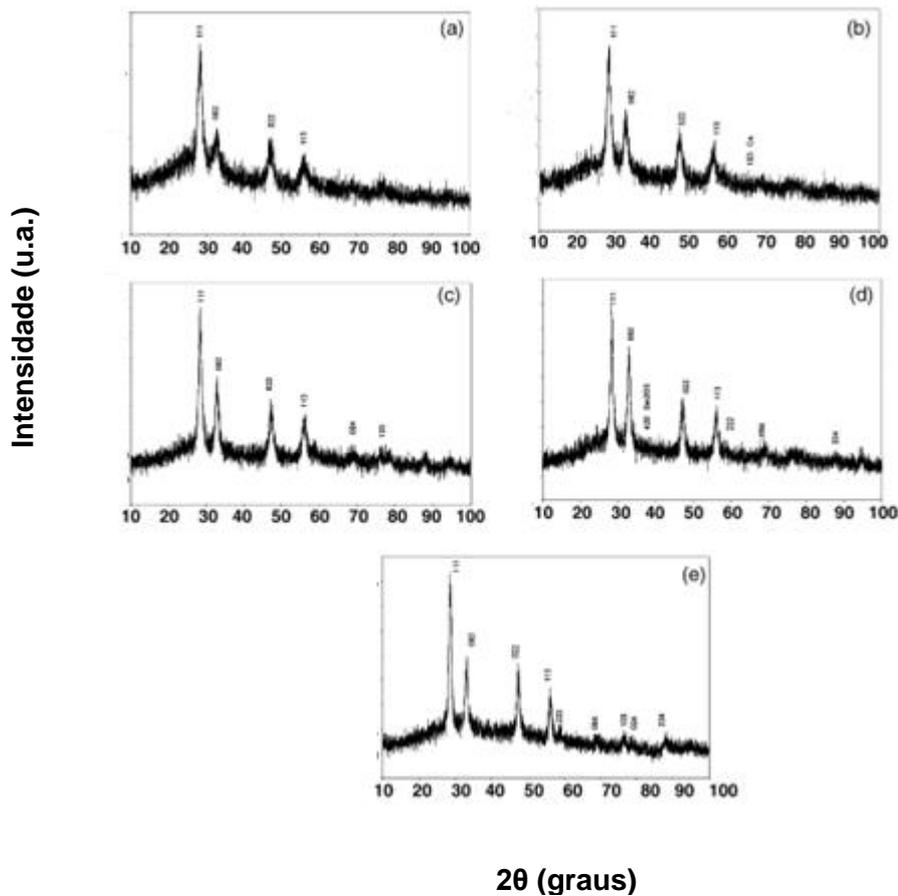
A Tabela 2.3 mostra a variação do tamanho do cristalito para filmes de CDS em função da temperatura do substrato. Os filmes a 400°C tem tamanho de cristalito maior, ou seja, o tamanho do cristalito tende a aumentar com o aumento da temperatura do substrato.

Tabela 2.3- Tamanho dos cristalitos para filmes de CDS em função da temperatura de substrato (Patil, B.B, *et al.* 2007).

Filme	Tratamento Térmico	Tamanho de cristalito ± 0.2 (nm)
T ₃₀₀	550 °C	7
T ₃₅₀	550 °C	8
T ₄₀₀	550 °C	11
T ₄₀₀	-	7

A Figura 2.19 mostra os difratogramas de raios X dos filmes de CDS depositados a temperatura de 400°C e tratados termicamente a temperatura de 400 a 550°C. Os difratogramas dos filmes mostram para todas as temperaturas de tratamento térmico, picos correspondentes à fase cúbica do $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$, confirmando assim, sua natureza policristalina.

O pico (111) é o mais intenso, em todas as temperaturas de tratamento. No entanto, a intensidade do pico (002) diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico. O número de picos correspondentes às fases CDS aumentou a medida que a temperatura de tratamento térmico foi aumentando.



h k l	$100 \times I/I_0$ (calculated)				
	T_{400}	T_{H400}	T_{H450}	T_{H500}	T_{H550}
1 1 1	100	100	100	100	100
0 0 2	–	23.4	47.8	72.2	42.3
0 2 2	32.7	–	36.5	32.3	41.4
1 1 3	20.4	12.6	28.8	28.9	35.3
2 2 2	–	–	5.8	3.5	6.2
0 0 4	–	5.5	6.9	5.3	4
1 3 3	–	–	–	–	7.2
0 2 4	–	–	–	–	3.8
2 2 4	–	–	–	3.1	4
1 1 5	–	–	–	3.8	–

Figura 2.19- Difratoogramas de raios X para filmes de CDS depositados por spray-pirólise na temperatura de substrato de 400 °C, na condição de como depositados a) 400 °C e tratados termicamente b) 400, c) 450, d) 500 e e) 500°C (Patil, B.B, *et al.* 2007).

A Tabela 2.4 mostra a variação do tamanho do cristalito para filmes de CDS em função da temperatura de tratamento térmico. O tamanho do cristalito aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

Tabela 2.4- Tamanho do cristalito para filmes de CDS em função da temperatura de tratamento térmico (Patil, B.B, *et al.* 2007).

Temperatura de tratamento (°C)	Tamanho de cristalito ± 0.2 (nm)
Sem tratamento térmico	7
400	8
450	9
500	11
550	11

A partir dos resultados mostrados nas tabelas 2.3 e 2.4, os autores relatam que a temperatura de substrato ideal é de 400°C e temperatura de tratamento térmico de 550°C, para a deposição de filmes de CDS, sobre substratos de vidro.

Os mesmos autores (Patil, B.B, *et al.* 2007) também estudaram a influência da concentração da solução precursora na morfologia do filme de óxido de cério dopado com samário. Tendo a composição de $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$, a solução precursora foi preparada a partir de uma quantidade de reagente de óxido de samário Sm_2O_3 (99,9% puro, Loba produtos químicos) e nitrato de cério $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99,9% puro, Loba produtos químicos) que foram dissolvidos em água destilada. A concentração da solução precursora foi variada entre 0,025, 0,050, 0,075 e 0,1 M. Para as concentrações de 0,025, 0,050, e 0,075 M foram formados filmes com menor espessura e não uniformes. Isso pode ser devido ao excesso de evaporação da solução precursora devido a temperatura do substrato de 400°C. Os autores relataram que para a concentração de 0,1 M filmes uniformes de CDS foram formados. Por isso, esta concentração é considerada como concentração ideal para a formação do filme de CDS.

Para filmes depositados a temperatura do substrato de 300°C e 350°C, foi observado que os filmes não foram completamente formados. Isso pode ser devido à decomposição incompleta da solução precursora para essas temperaturas. Os filmes depositados à temperatura de 450°C apresentaram menor espessura. Eles relataram ainda que obtiveram os melhores filmes quando foi utilizada a temperatura de deposição de 400°C.

A morfologia dos filmes CDS foi estudada para diferentes temperaturas de tratamento térmico. A Figura 2.20 mostra micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de filmes de CDS para as temperaturas de 400°C e para as temperaturas de tratamento térmico de 400 a 600°C. Essas micrografias mostram a formação de filmes densos e uniformes. Os filmes depositados a uma temperatura

de 400°C (T400), com um pós-tratamento térmico em 600°C, mostram muitas trincas que são decorrentes da fusão do substrato de vidro. Foi observado que o substrato começa a perder estabilidade mecânica para temperaturas superiores a 550°C.

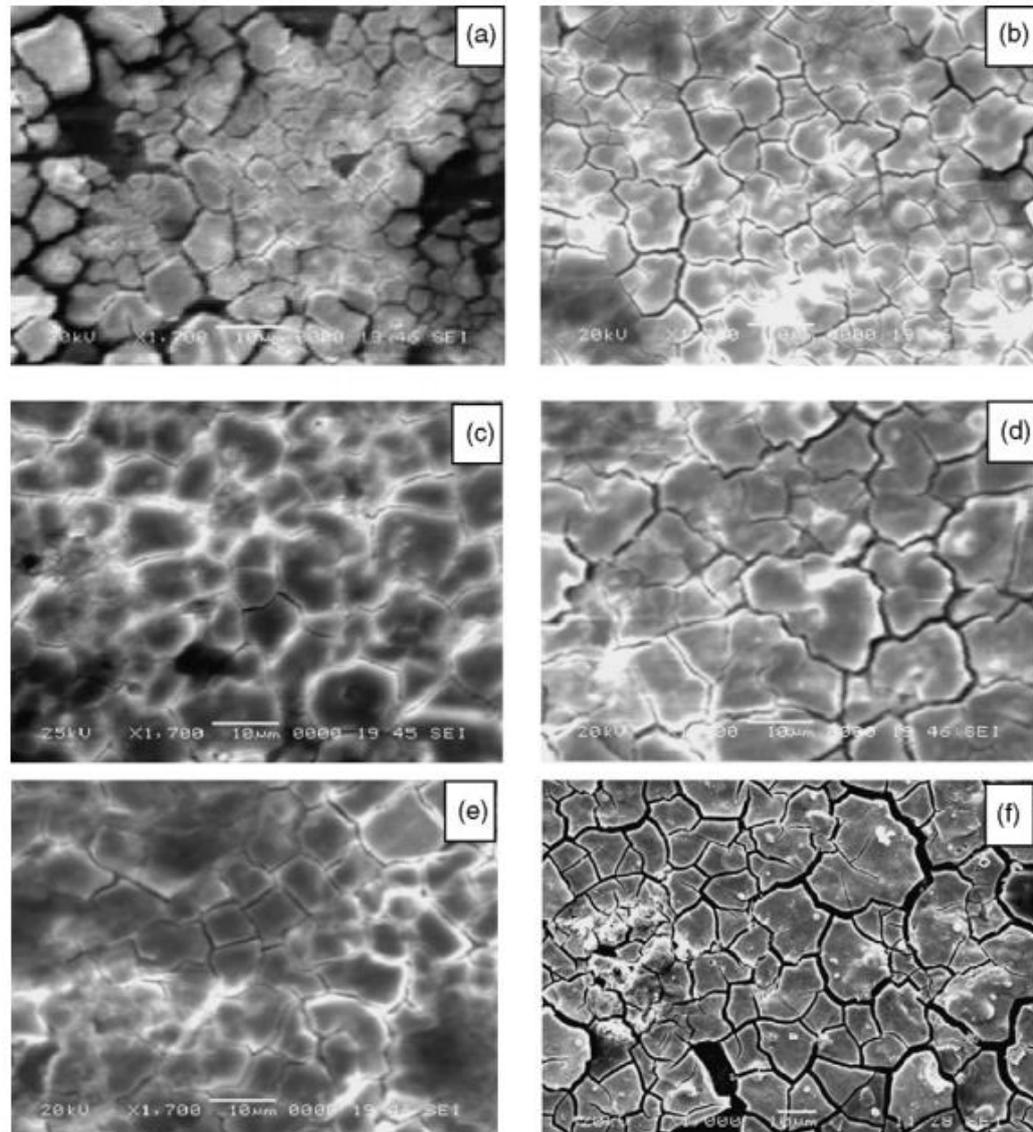


Figura 2.20- Micrografias obtidas por MEV para filmes CDS com temperatura de substrato a 400°C (a) como depositado, e tratamento térmico a (b) 400, (c) 450, (d) 500, (e) 550 e (f) 600°C (Patil, B.B, *et al.* 2007).

A partir da curva da variação da resistividade elétrica com a temperatura de medida para filmes de CDS depositados com temperatura de substrato entre (300 e 450°C) e tratamento térmico a 550°C, Patil e seu colaboradores (2007) obtiveram valores da energia de ativação para o processo de condução elétrica. Os valores

obtidos para esta energia de ativação variaram entre 0,7 e 0,8 eV, como é mostrado na Figura 2.21.

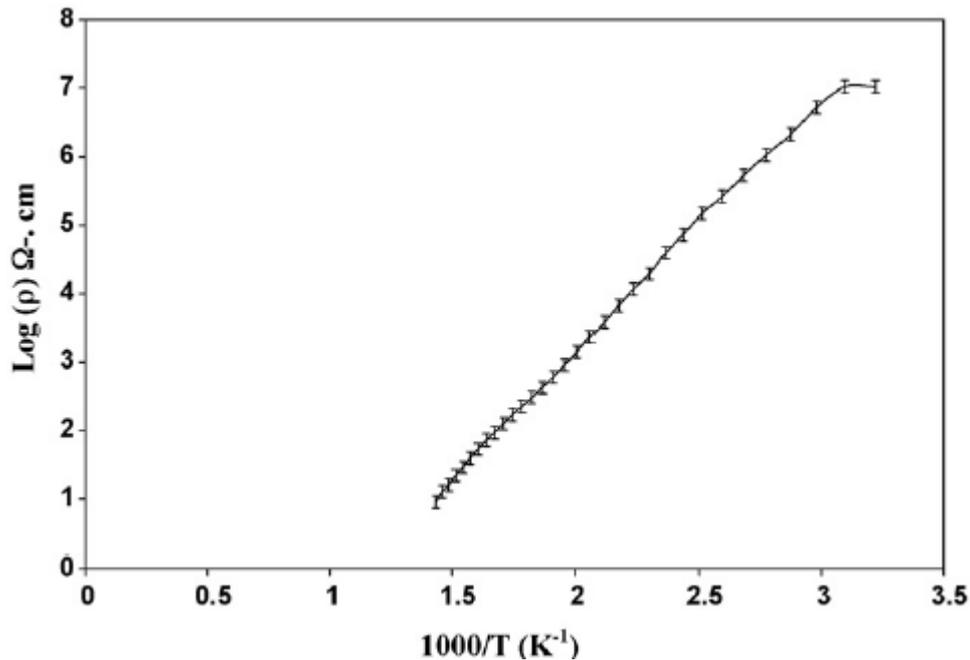


Figura 2.21- Gráfico da variação da resistividade elétrica em função da temperatura de medida para filme de CDS depositado por spray-pirólise a 400°C e temperatura de tratamento térmico de 550°C (Patil,B.B, *et.al.*2007).

Os filmes depositados por Patil, B.B, *et al.*, (2007), mostraram que para temperaturas de tratamento térmico até 400°C apresentam uma boa aderência, sendo possível a sua utilização para a aplicação em PaCOS.

Os filmes tratados termicamente 450, 500, 550 e 600°C que para temperaturas mais elevadas de tratamento térmico, os filmes começam a apresentar muitas trincas e começam a perder estabilidade mecânica.

Os autores concluíram que a temperatura de substrato e de tratamento térmico para a obtenção de filmes de CDS uniformes e aderentes depositados por spray-pirólise são de 400 e 550°C respectivamente. Assim, filmes de CDS depositados por spray-pirólise apresentaram potencialidade para a aplicação em PaCOS. Ressalta-se que os mesmos foram depositados sobre substratos de vidro.

De Azevedo, J.P.(2006), produziu filmes de óxido de cério dopado com samário (CDS), pela técnica de spray-pirólise em substrato de silício monocristalino. Foi investigada a influência da variação da concentração do dopante e da temperatura de tratamento térmico nas propriedades elétricas, estruturais e morfológicas destes filmes.

Foram depositados filmes a uma temperatura de substrato de 500°C e tratados termicamente nas temperaturas de 700, 800, 900 e 1000°C durante quatro horas. A concentração da solução precursora foi de 0,025M. Para a análise da influência da temperatura de tratamento térmico nas propriedades estruturais dos filmes, a concentração do dopante foi fixada em 20%at.

A Figura 2.22 mostra a mostra o padrão de difração de raios X de filmes de CDS. Os difratogramas dos filmes tratados termicamente a 700 e 800°C, mostram que a temperatura de tratamento térmico de 800°C propiciou a formação de uma estrutura com maior cristalinidade. Isso deve ao fato que uma maior temperatura de tratamento térmico é capaz de fornecer mais energia térmica para promover o aumento da mobilidade dos átomos, aumentando assim a nucleação e levando a formação de uma micro-estrutura de maior cristalinidade.

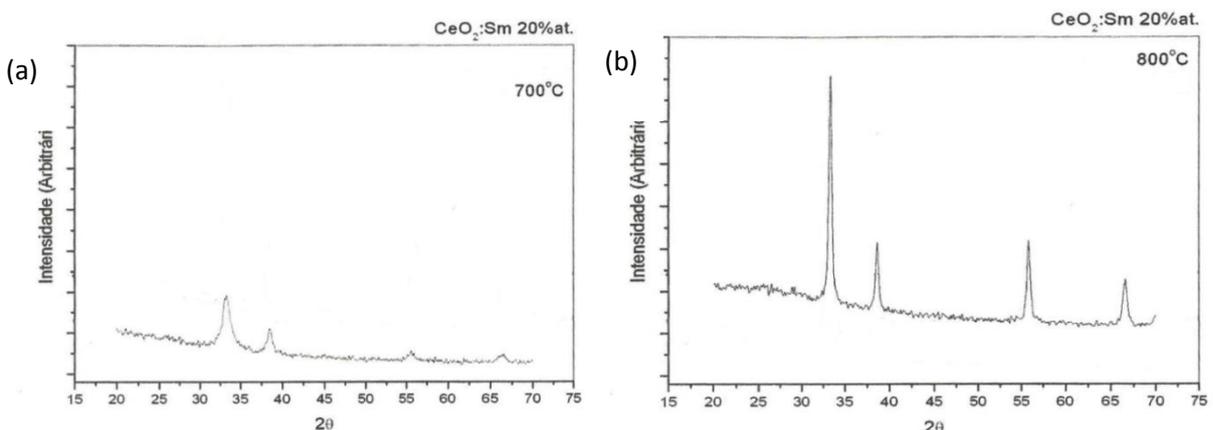


Figura 2.22- Difratogramas de raios X de filmes CDS depositados na temperatura de substrato de 500°C e tratados termicamente a (a) 700 e (b) 800°C (De Azevedo, J.P., 2006).

Os filmes tratados a 900 e 1000°C apresentaram uma alteração na coloração após o tratamento térmico. O filme tratado a 1000°C evidenciou a ocorrência de algum tipo de interação entre o substrato e o filme, apresentando um aspecto amorfo.

A Tabela 2.5 mostra o tamanho do cristalito para filmes de CDS em função da temperatura de tratamento térmico, onde foi observado que o tamanho do cristalito aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

Tabela 2.5- Tamanho de cristalito em função da temperatura de tratamento térmico para filmes de CDS, depositados por spray-pirólise sobre substrato de Si (De Azevedo, J.P., 2006).

Temperatura de tratamento (°C)	Tamanho de cristalito (nm)
700	9
800	27

O autor também relata a influência da temperatura na morfologia dos filmes. O filme tratado a 700°C apresentou micro defeitos de maior tamanho do que o filme tratado a 800°C. Foi observado que o aumento da temperatura de tratamento térmico favoreceu o aspecto morfológico mais uniforme e com menos defeitos. Como mostra a Figura 2.23.

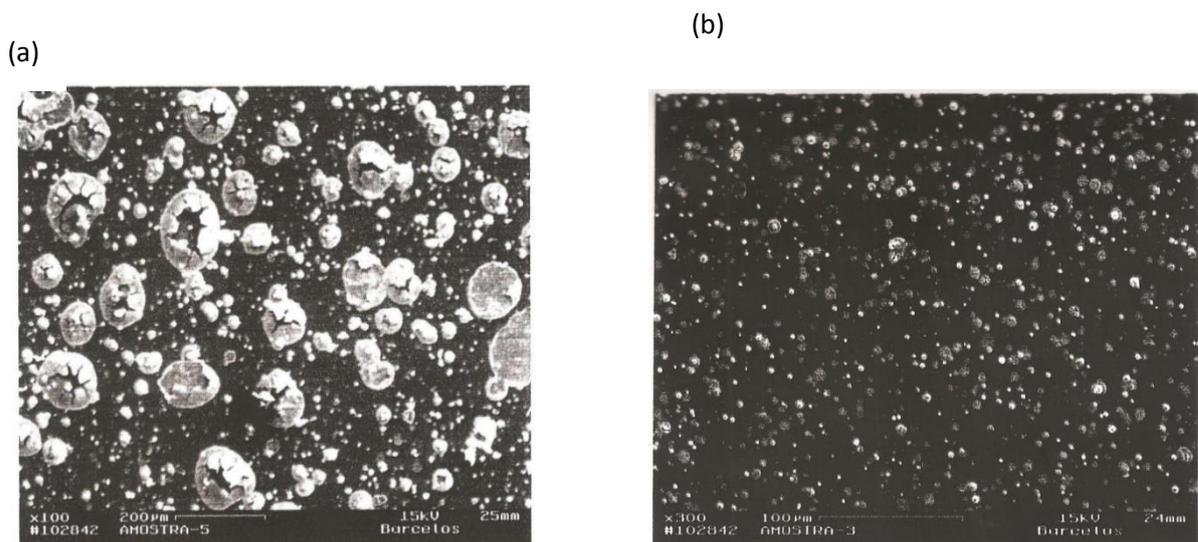


Figura 2.23 - Micrografias obtidas por MEV para filmes CDS a depositados a 500°C e tratamento térmico a (a) 700 e (b) 800°C (De Azevedo, J.P., 2006).

A Figura 2.24 (a e b) apresenta as curvas de variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para filmes de CDS depositados por spray-pirólise na temperatura de 500°C e tratados termicamente a 700 e 800°C (De Azevedo 2006). Os valores obtidos para a energia de ativação do processo de condução elétrica foram da ordem de 0,45 eV. Os filmes tratados termicamente a 800°C apresentaram maior condutividade elétrica, cerca de cinco vezes, quando comparados com os filmes tratados a 700°C, fato que comprova seu maior grau de cristalinidade.

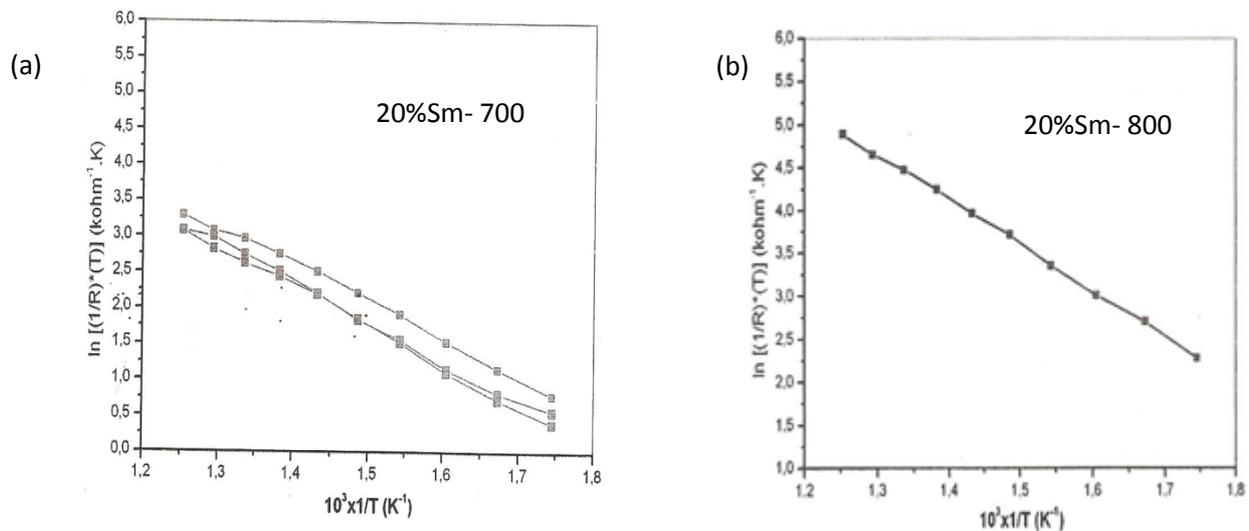


Figura 2.24- Gráfico da variação da condutividade elétrica em função da temperatura de medida para filmes de CDS depositados a uma temperatura de 500°C e tratados termicamente a (a) 700 e (b) 800°C (De Azevedo, J.P., 2006).

Assim De Azevedo 2006 afirma filmes de CDS depositados por spray-pirólise apresentam grande potencial para a aplicação em PaCOS de temperatura intermediária, pois apresentam elevada condutividade elétrica na faixa de temperatura de operação destes dispositivos.

2.5.4- Deposição por eletrodeposição

Živković e seus colaboradores (2011) depositaram filmes de Céria dopados com Samário (CDS) pelo método de eletrodeposição, em um substrato de aço inoxidável a uma temperatura de 30°C. Foi variada a porcentagem do dopante (Sm) de 0-30%at. Também foi estudado o efeito do tratamento térmico a 600°C.

As soluções de deposição, contendo 0,05M de Ce e 0,1M de NaNO_3 foram preparadas em água deionizada. As soluções foram saturadas durante 1h, antes da deposição. A eletrodeposição foi realizada por 2h.

Os autores relataram que ao aumentar a concentração de samário em pequenas quantidades (0, 0,4, 0,6 e 1,0%at.) ocorreu um aumento na fase cristalina. Foi observado, que todos os padrões de difração exibiram picos correspondentes aos planos (111), (200), (220) e (311), estão de acordo com a estrutura cúbica cristalina do CeO_2 do tipo fluorita de acordo com o padrão JCPDS. A partir do pico mais intenso (111), os tamanhos dos cristalitos foram calculados e foram obtidos tamanhos de cristalito em torno de 5,9, 6,3, 8,7 e 10,2 nm para concentrações de 0, 0,4, 0,6 e 1,0%at, respectivamente.

No entanto, com um aumento na dopagem de Sm de 1,0 a 1,5% a intensidade dos picos de CeO_2 diminui, e o tamanho de cristalito também. Em 2% de Sm, não foram observados os picos (111) e (200). O padrão de raios X relacionado indica uma estrutura amorfa, como mostra a Figura 2.25.

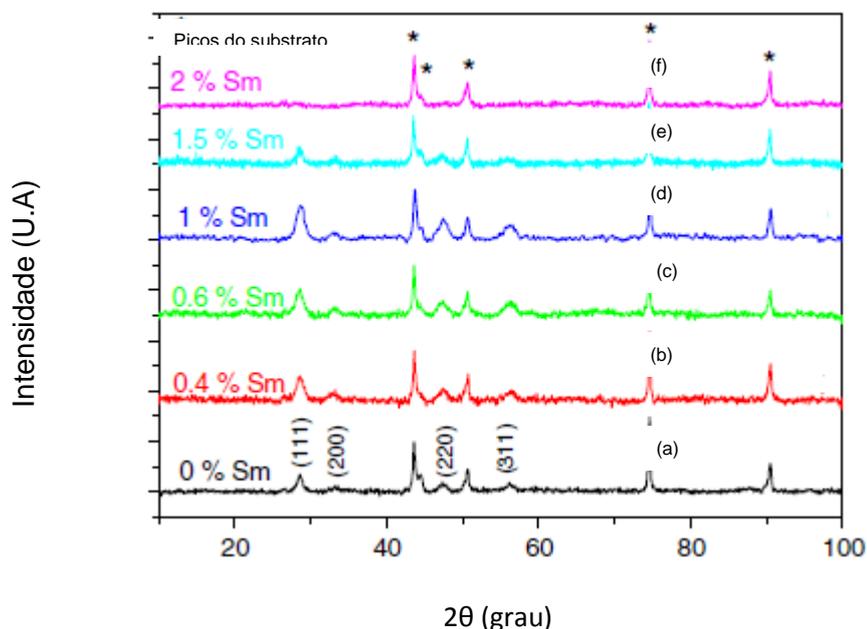


Figura 2.25- Difratomogramas de raios X para filmes CDS depositados por eletrodeposição na temperatura de substrato de 30°C, para diferentes concentrações de Sm (a) 0, (b) 0,4, (c) 0,6, (d) 1, (e) 1,5 e (f) 2%at (Živković, L., *et al.*, 2011).

O mesmo resultado foi obtido para as amostras preparadas com dopagem de 5 a 30%. Com base nos dados experimentais, que dependendo do valor da dopagem de samário, os filmes apresentavam uma cristalinidade inferior.

Os difratogramas de céria dopados com Samário exibem uma cristalinidade menor em comparação com céria puro.

A Figura 2.26 mostra o padrão de DRX dos filmes de CDS dopados de 0 a 2%at. de Sm, bem como uma amostra com dopagem igual 15%at. Sm, após o tratamento térmico a 600°C durante 1h. Comparando com os filmes como depositados, existe uma tendência semelhante em relação ao efeito da dopagem de Sm sobre cristalinidade, onde ocorre um aumento na intensidade (111) com dopagem de 0 a 1%at. de Sm, seguido por uma diminuição da cristalinidade com dopagem superior. No entanto, uma ampla linha de difração correspondente ao pico (111) apareceu a 2%at de Sm, com um tamanho de cristalito de cerca de 5 nm. A amostra preparada com 15%at de Sm foi usada como representante de uma alta dopagem do filme de céria.

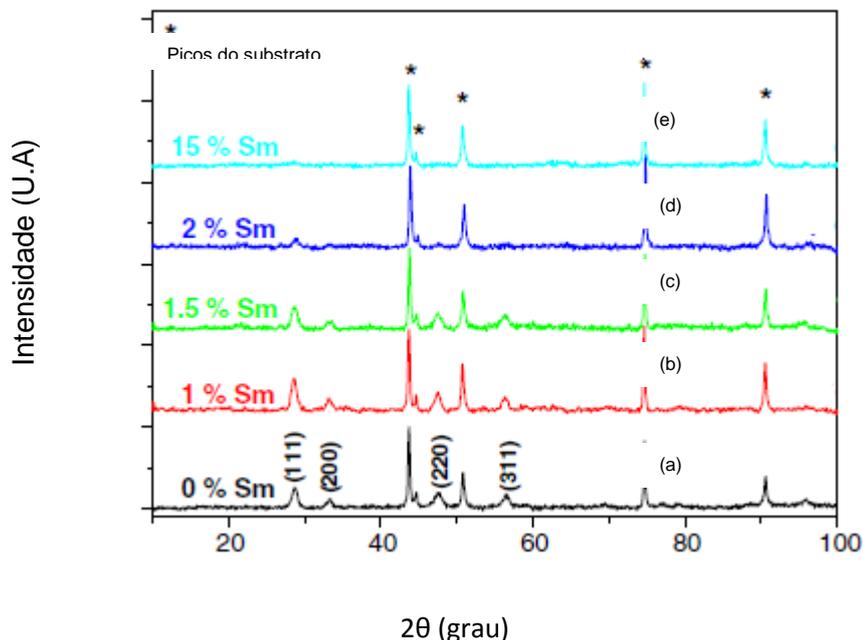


Figura 2.26- Difratogramas de raios X para filmes CDS depositados por eletrodeposição na temperatura de substrato de 30°C, após tratamento térmico a 600 ° C, para diferentes concentrações de Sm (a) 0, (b) 1, (c) 1,5, (d) 2 e (e) 15% at (Živković, L., *et al.*, 2011).

Os autores relataram que embora uma estrutura amorfa mesmo após o tratamento térmico, uma ligeira aparência de uma linha de difração, correspondente ao pico (111) foi percebido. Sugerindo a formação de cristalitos em filmes de CDS com alta dopagem de samário para temperaturas de tratamento térmico mais elevado. Resultados semelhantes foram também obtidos para as amostras de 5, 10 e 30% de Sm.

A morfologia dos filmes CDS foi estudada para diferentes concentrações de Samário. De acordo com as observações experimentais, os filmes de CDS apresentaram-se mais aderentes e com menos trincas, quando comparados aos filmes de céria puros. Além disso, foi observado que, quando a dopagem de Sm variou de 0 a 1% , a microestrutura dos filmes permaneceu a mesma. No entanto, quando a quantidade de Sm foi aumentada para 2%, os filmes tornaram-se mais compactos, como mostra a Figura 2.27 (a e b).

Os autores relataram que os filmes depositados com 15%at. Sm e tratados termicamente a 600°C durante 1h, permaneceu o mesmo, como mostra a Figura 2.27 (c).

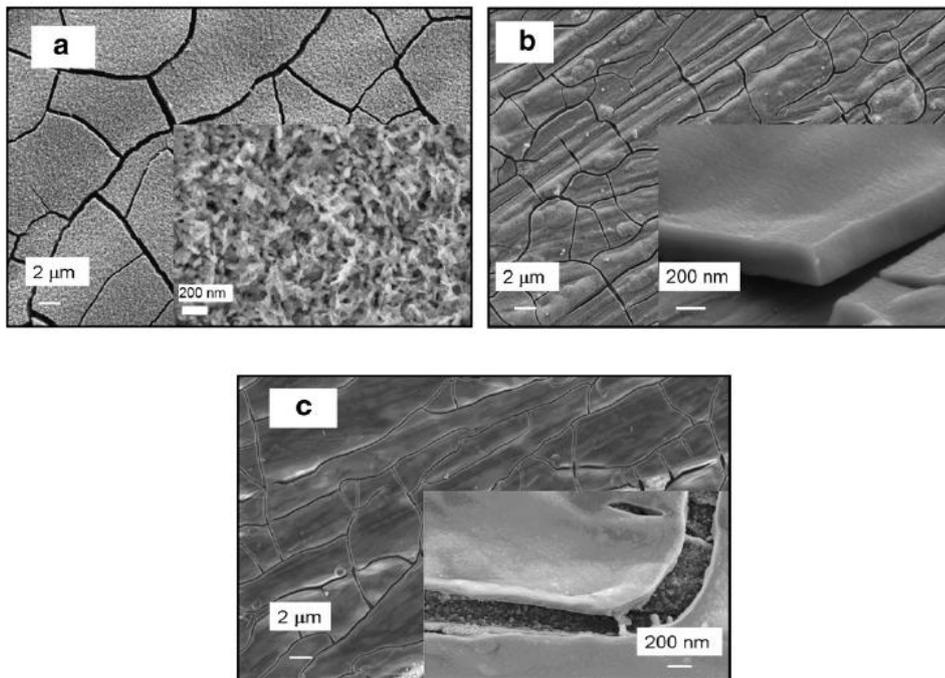


Figura 2.27- Micrografias obtidas por MEV para filmes CDS com temperaturas de substrato a 30°C e com diferentes concentrações de dopagem de Sm (a) 1, (b) 2 e (c) 15%at. com tratamento térmico a 600°C.

Os autores concluíram que as concentrações mais elevadas de Sm levaram à uma incorporação significativa do dopante nos filmes depositados.

Além disso, com os resultados obtidos demonstraram a possibilidade de ajustar as propriedades físicas e químicas dos filmes CDS, ajustando a concentração de Sm. Outro resultado, foi o estudo do efeito do tratamento térmico, onde o mesmo é um fator importante no desenvolvimento de tecnologia de baixo custo para CDS como um material promissor para os componentes de uma PaCOS.

2.6- Pós de CDS produzidos pelo método da co-precipitação

Co-precipitação é o método de preparação de pós precursores, no qual a solução contendo a mistura de cátions é condicionada de tal modo que estes precipitam juntos. Esse processo é um método de baixo custo e conveniente para preparação de nano partículas em grandes quantidades. Ele oferece um processo alternativo de baixa temperatura em relação aos outros métodos convencionais. Esse método pode produzir partículas pequenas, de alta pureza, além disso, o ajuste do tamanho das nano partículas depende das condições de preparação tais como: o pH das soluções, a temperatura de reação, o tempo decorrido desde que o precipitado foi preparado, a velocidade de agitação, a concentração de íons, o tipo da base usada (NaOH, KOH, NH₄OH), estas variáveis afetam de forma significativa a natureza, a homogeneidade, o tamanho, o comportamento magnético e a energia da superfície das partículas resultantes.

Acharya e seus colaboradores (2014) prepararam amostras de céria dopada com gadolínio (CDG) e céria dopada com samário (CDS) pelo método de co-precipitação, utilizando oxalato de amônio como agente precipitante, e foram usadas dopagens de 0 a 30% de samário e de gadolínio. Foi utilizada uma solução de nitrato de cério hexahidratado, nitrato de gadolínio hexahidratado e nitrato de samário hexahidratado, que foi dissolvida em água destilada para as diferentes dopagens.

Como agente de precipitação foi usada uma solução de oxalato de amônio com concentração de 0,3 M. Para a obtenção das amostras, 50 mL da solução mista (solução contendo nitrato de cério e nitrato de gadolínio/ nitrato de samário) foi adicionada a uma velocidade de 5 mL/min em 150 mL da solução de oxalato à temperatura ambiente. A solução resultante foi homogeneizada durante 1 h e, em

seguida, centrifugada durante 15 min para separar o precipitado do solvente. Finalmente, as amostras foram calcinadas a 400°C durante 3 h para converter em forma cristalina.

As Figuras 2.28 e 2.29 mostram os difratogramas de raios X dos pós das amostras de CDS e CDG respectivamente, com contendo todas as dopagens utilizadas nesse trabalho. Os padrões de difração de raios X indicam a formação da fase cúbica do tipo fluorita. A análise de DRX para as diferentes dopagens mostrou que os pós foram obtidos de uma única fase.

Os autores relatam que quanto maior for a concentração de dopante, maior será a expansão da estrutura cúbica da céria. O tamanho do cristalito, correspondente ao plano (111), dos pós foi determinada usando a fórmula de Scherrer, onde se verificou ser de cerca de 8 nm.

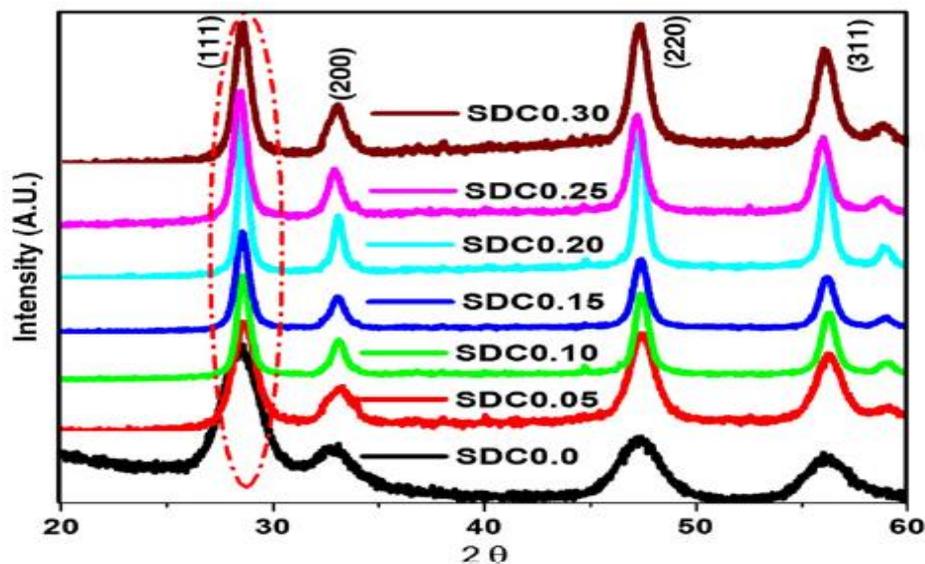


Figura 2.28- Difratogramas de raios X para pós de CDS obtidos por co-precipitação para diferentes valores de dopagem (Acharya, S.A, *et al.*, 2014).

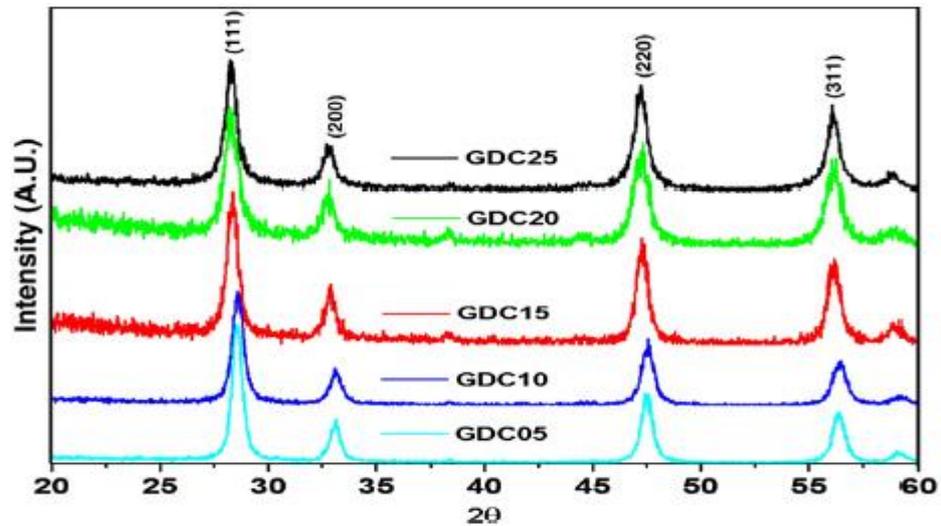


Figura 2.29 - Difratoogramas de raios X para pós de CDG obtidos por co-precipitação para diferentes valores de dopagem (Acharya, S.A, *et al.*, 2014).

As micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos pós de CDS e CDG com concentração de 15%, são mostradas na Figura 2.30.

Os autores relatam que ambas as amostras apresentam partículas finas, tendo um tamanho inferior a 100 nm.

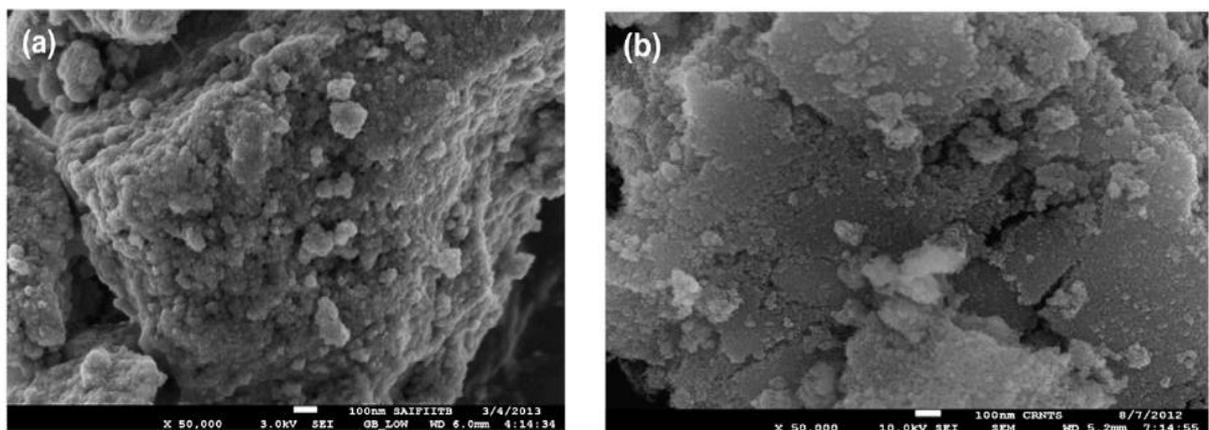


Figura 2.30- Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura para pós de (a) CDS 15%at. e (b) CDG 15%at (Acharya, S.A, *et al.*, 2014).

Os diferentes valores das condutividades são mostrados na Tabela 2.6, onde pode ser observado que as amostras dopadas com CDS exibem maior condutividade do que as amostras dopadas com CDG. A condutividade iônica para uma dopagem de 20% é relativamente alta para ambos os dopantes.

Tabela 2.6- Dados da condutividade iônica para as diferentes dopagens de CDG e CDS (Acharya, S.A, *et al.*, 2014).

Amostras	Condutividade 550°C (σ_t S/cm)	a Energia de Ativação (eV)
Céria Pura	$3,5 \times 10^{-4}$	-
CDG 5%	$1,7 \times 10^{-3}$	0,97
CDG 10%	$8,3 \times 10^{-3}$	0,93
CDG 15%	$1,5 \times 10^{-2}$	0,89
CDG 20%	$5,5 \times 10^{-2}$	0,83
CDG 25%	$2,1 \times 10^{-2}$	0,85
CDG 30%	$6,4 \times 10^{-3}$	0,91
CDS 5%	$2,9 \times 10^{-3}$	0,95
CDS 10%	$9,4 \times 10^{-3}$	0,91
CDS 15%	$2,6 \times 10^{-2}$	0,87
CDS 20%	$7,1 \times 10^{-2}$	0,79
CDS 25%	$7,4 \times 10^{-2}$	0,84
CDS 30%	$1,3 \times 10^{-3}$	0,92

A Figura 2.31 (a, b) apresenta curvas de variação da condutividade elétrica com a temperatura de 550°C.

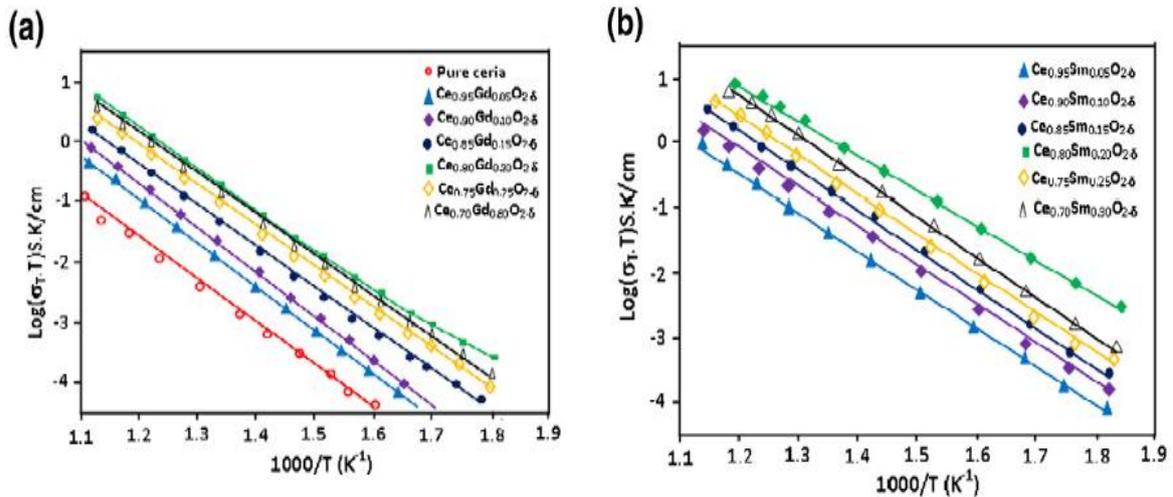


Figura 2.31- Gráfico da variação da condutividade elétrica em função da temperatura de medida para amostras com diferentes valores de dopagem de (a) CDG, (b) CDS (Acharya, S.A, *et al.*, 2014).

Os autores relatam alguns fatores que poderiam ser responsáveis pela tendência da condutividade iônica, ou seja, que com o aumento do dopante a condutividade iônica decai após um determinado valor de dopante.

Um fator seria o estado de oxidação do cério ($\text{Ce}^{+4}/\text{Ce}^{+3}$), que é responsável pela contribuição iônica ou eletrônica.

Outro fator está relacionado ao defeito de vacância do oxigênio, a dissociação de defeito dá origem a vacâncias móveis de oxigênio, e, portanto, um baixo caminho energético para a difusão dos íons de oxigênio.

Os autores relatam que estes efeitos mostram que a dopagem com samário tem um melhor resultado para a condutividade iônica, quando comparada com as amostras dopadas com gadolínio, como pode ser visto na Figura 2.32.

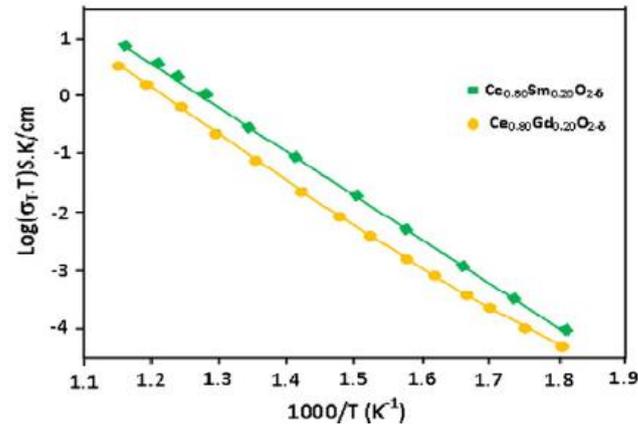


Figura 2.32- Gráfico da variação da condutividade elétrica em função da temperatura de medida, comparando as amostras de CDS e CDG para um mesmo valor de dopagem (Acharya, S.A, *et al.*, 2014).

Os autores Acharya, S.A e seus colaboradores, concluíram que ao utilizar o Samário (Sm) como dopante a condutividade iônica da céria teve um melhor resultado do que quando foi utilizado o Gadolínio (Gd) como dopante na preparação de pós e no seu uso em PaCOS. Concluíram também que a concentração do dopante interfere no aumento da condutividade iônica, sendo assim, uma concentração superior a 20% diminui a condutividade iônica.

Neste trabalho serão apresentadas e discutidas as influências da concentração do dopante, da temperatura de tratamento térmico e da variação do fluxo de solução precursora, nas propriedades e na caracterização de filmes de CDS depositados sobre substratos de quartzo com o uso da técnica de deposição spray-pirólise.

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1- Metodologia

Os filmes de céria dopados com samário (CDS) foram depositados pelo método de spray-pirólise em substratos de quartzo e os parâmetros de deposição como temperatura de substrato, tempo de deposição, fluxo e concentração da solução precursora foram definidos de acordo com as características requeridas dos filmes. Os ajustes dos parâmetros de deposição visaram sobretudo a obtenção de filmes com boa aderência ao substrato, homogeneidade na espessura e densidade adequada para o bom desempenho do eletrólito. O fluxograma da Figura 3.1 mostra a seqüência da metodologia empregada para produzir os filmes de CDS, bem como para realizar a caracterização elétrica, estrutural e morfológica destes filmes.

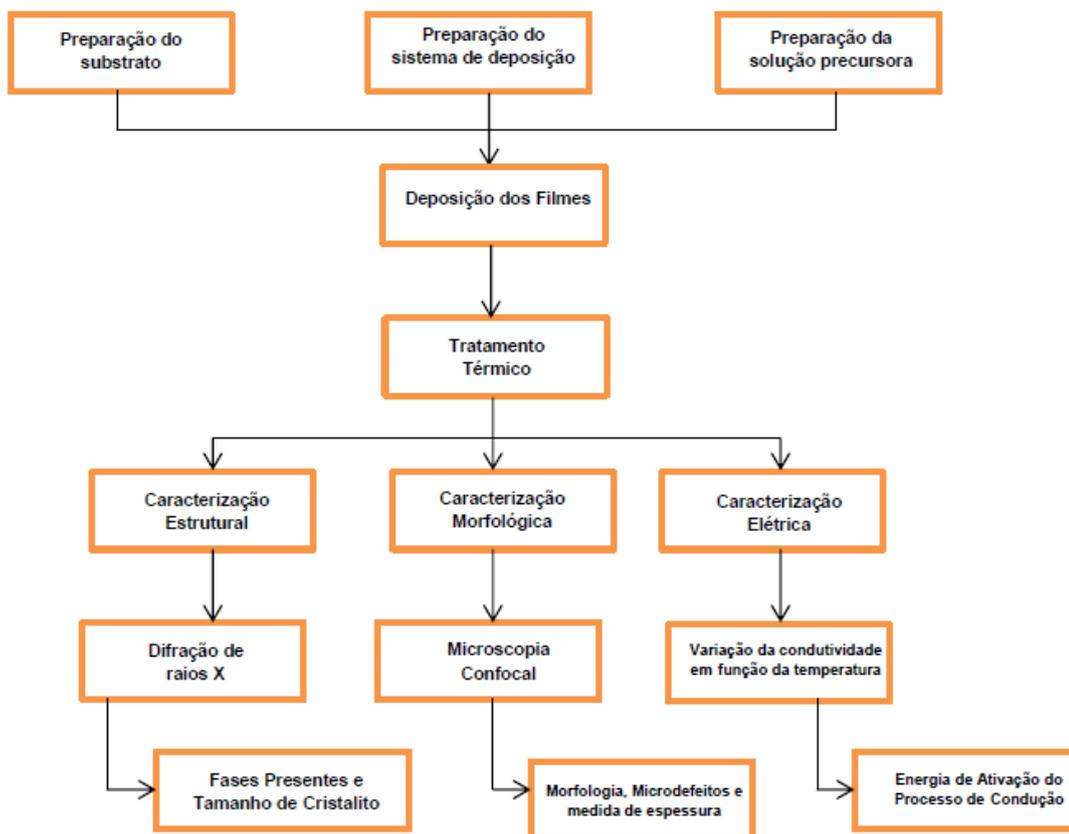


Figura 3.1 – Metodologia empregada para a produção e caracterização dos filmes de CDS

3.2- Preparação e Limpeza dos Substratos

Os substratos utilizados foram lâminas de quartzo cujas dimensões são estimadas em 20 x 5 x 1 mm. As lâminas foram cortadas utilizando-se um diamante de corte.

Para que seja possível a deposição dos filmes sobre os substratos, é necessário que estes estejam limpos. Desta forma, as etapas que foram cumpridas para limpeza dos substratos são descritas abaixo:

- Lavagem das lâminas de quartzo com água deionizada e detergente neutro;
- Em um recipiente apropriado, as lâminas foram submetidas à fervura em água deionizada por aproximadamente 15 minutos;
- Ao final do processo de fervura, as lâminas foram resfriadas e imersas em álcool etílico onde foram levadas ao aparelho de ultra-som por 15 minutos; e
- Secagem das lâminas por sopro de ar comprimido filtrado.

3.3- Preparação da solução precursora

Para a preparação da solução precursora para deposição de filmes de céria dopados com samário foi usada uma solução de nitrato de cério hexahidratado ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), com 99,99% de pureza e uma outra solução de nitrato de samário hexahidratado ($\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), com 99,99% de pureza, adquiridos da Sigma Aldrich. Os sais foram diluídos em álcool isopropílico e água deionizada, na proporção de 3:1 respectivamente, com o auxílio do agitador magnético durante 20 min, para formar uma solução homogênea de concentração de 0,025M.

Para a produção de filmes de CDS a solução de samário foi adicionada, na proporção adequada, para produzir filmes com diferentes níveis de dopagem, para 10, 20 e 30%at. de samário.

3.4- Deposição dos filmes

Neste trabalho foi utilizado o sistema de deposição spray-pirólise, disponível na Oficina de Filmes do LAMAV/CCT/UENF para a produção dos filmes de CDS. O diagrama esquemático deste sistema é apresentado na Figura 3.2.

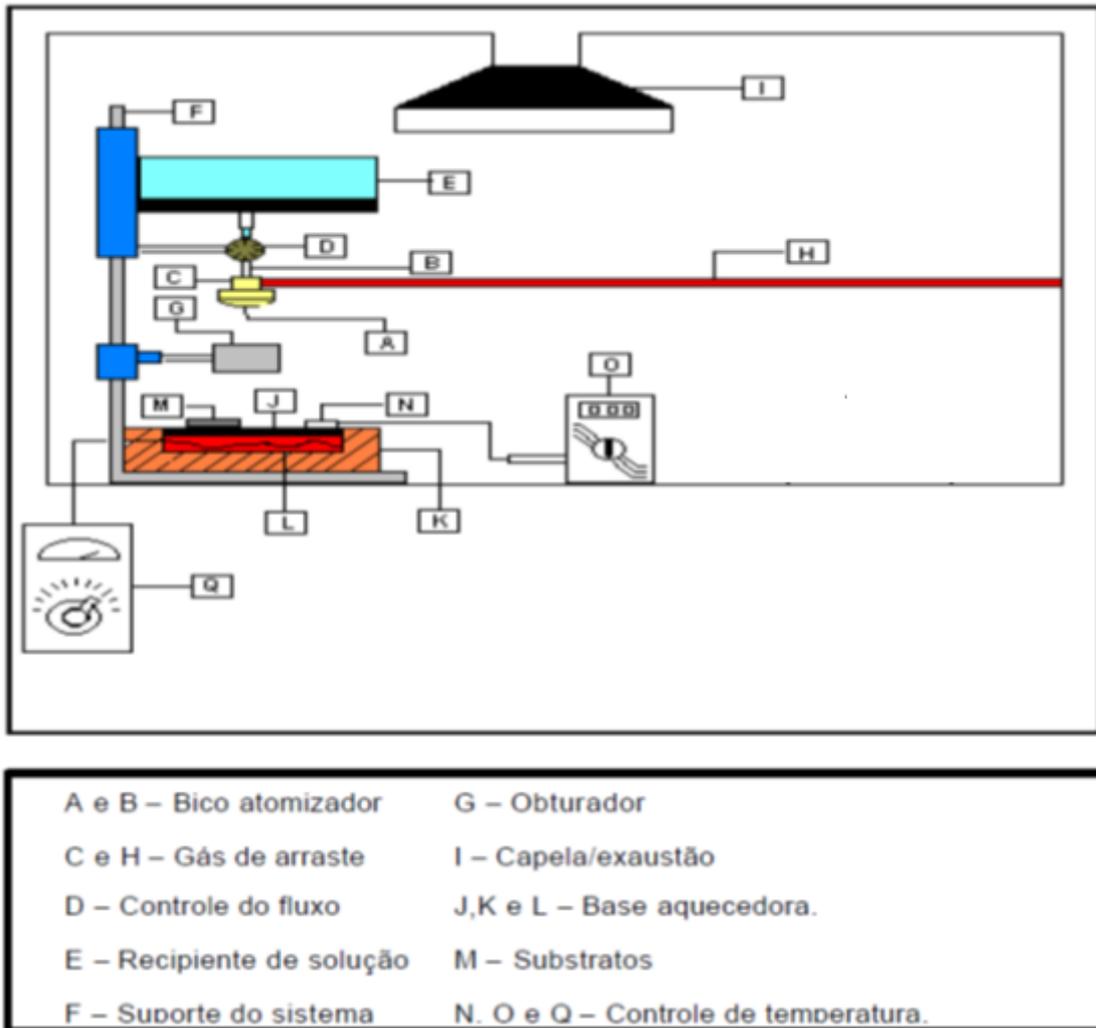


Figura. 3.2- Sistema de deposição por spray-pirólise disponível na oficina de filmes do LAMAV/CCT/UENF

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

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

Para aquecer e controlar a temperatura do substrato dispõe-se de um aquecedor especialmente projetado. Ele é formado de uma base de aço inoxidável que é aquecida por um resistor (L) de 1000 W de potência.

O isolamento térmico é feito por tijolos refratários (K), sendo todo o conjunto revestido por chapas de alumínio.

Movendo-se o conjunto recipiente/válvula/bico atomizador ao longo do suporte (F) é possível controlar a distância entre o bico atomizador e o substrato.

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

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

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

Para a deposição dos filmes de CDS, foram utilizados os seguintes parâmetros, tomando como referência inicial dados de trabalhos anteriores do grupo [De Azevedo, J.P., 2006]:

Tabela 3.1- Parâmetros para a deposição de filmes de CDS por spray–pirólise.

Temperatura do substrato	400°C
Concentração da solução precursora	0,025 M
Pressão do gás de arraste	1,5 Kgf/cm ²
Tempo de deposição	30 min
Distância do bico atomizador	30 cm
Fluxo da solução	1 e 2 mL/min
Tratamento térmico por 4 horas	700, 800 e 900°C

3.5- Caracterização estrutural

A caracterização estrutural foi realizada por meio de difração de raios X (DRX). Foi utilizado o difratômetro de raios X (DRX 7000), de marca SHIMADZU, que se encontra disponível no Laboratório de Materiais Avançados/CCT/UENF, onde a radiação incidente é monocromática e o ângulo de incidência é variável. Podendo assim identificar as fases presentes e determinar as direções preferenciais de crescimento dos grãos e tamanho dos cristalitos.

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

- radiação CuK α .
- Faixa de varredura (2 theta) - de 25 a 70°
- Velocidade de Varredura = 1,0000 (graus/min)
- Passo - 0,0500 (graus)
- Tempo em cada theta = 3 (s)

O tamanho dos cristalitos foi determinado a partir da fórmula de Scherrer a seguir:

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

Onde k é uma constante, relacionada ao tipo de cristalito apresentado pelo material, cujo valor adotado será de 0,9 conforme encontrado na literatura (Chiodelli, *et al.*, 2005; Elidrissi, *et al.*, 2000), λ é o comprimento de onda da radiação incidente, B é a largura de pico a meia altura e θ é o ângulo de difração de Bragg. O valor da largura de pico a meia altura (B_{hkl}) foi determinado com a utilização do “software” origin 8.0.

3.6- Caracterização Morfológica

A caracterização morfológica baseia-se na análise topográfica dos filmes de CDS depositados sobre os substratos de quartzo. Esta análise foi feita em um Microscópio de Varredura a Laser (Confocal), marca OLYMPUS, modelo LEXT OLS4000 3D, operando com um laser de 405 nm e um conjunto ótico, gerando aumentos da ordem de até 17091 vezes. O equipamento se encontra disponível no Setor de Materiais Superduros do LAMAV/CCT/UENF, com o objetivo de se obter imagens com maiores resoluções para ser possível identificar, por exemplo, micro- rugosidades, micro-defeitos, entre outras características dos filmes de CDS, bem como determinar sua espessura através da observação de secções transversais.

3.7- Caracterização Elétrica

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

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

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

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

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

A amostra (filme), com os contatos coplanares estabelecidos por fios de cobre através de uma solução de prata condutora, é conectada ao ohmímetro. Sobre a chapa aquecedora é colocada a amostra, cuja temperatura é controlada por um termopar ligado ao multímetro na escala de temperatura.

As medidas de resistência foram obtidas para uma faixa de temperatura entre 570 e 330°C, em intervalos decrescentes de 20°C. Os dados obtidos são transferidos para uma planilha do software Origin 8.0, onde foram construídas curvas da variação da condutividade elétrica com a temperatura ($\ln \sigma \times 1/T$), buscando sempre o melhor ajuste das curvas, e a partir dele obtendo a energia de ativação (E_a) - coeficiente angular e o coeficiente linear da reta.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na produção e caracterização de filmes de CDS depositados sobre substratos de quartzo com o uso da técnica de deposição spray-pirólise.

4.1- Propriedades estruturais de filmes de CDS depositados sobre quartzo

4.1.1- Influência da temperatura de tratamento térmico nas propriedades estruturais

Os difratogramas de raios X foram obtidos por difração de raios X (DRX) para filmes de CDS (20%at. de Sm) depositados sobre substrato de quartzo a uma temperatura de 400°C durante 30 min, com um fluxo de solução de 1 mL/min e 2 mL/min. Os filmes foram tratados termicamente a 700, 800 e 900°C por 4 horas, ver Figura 4.1.

Os difratogramas mostram que os filmes obtidos com fluxo de 1 e 2 mL/min, apresentam-se policristalinos com uma estrutura cúbica do tipo fluorita e uma orientação preferencial (111), os quais estão de acordo com o do padrão JCPDS 750158 (Anexo I) e com a literatura (Patil B.B, Pawar S. 2007; Huang, H.H., *et al.* 2005; Živković, *et al.*, 2011; Ksapabutr B., *et al.*,2007), conforme apresentado no item 2.5, que tem início na página 21.

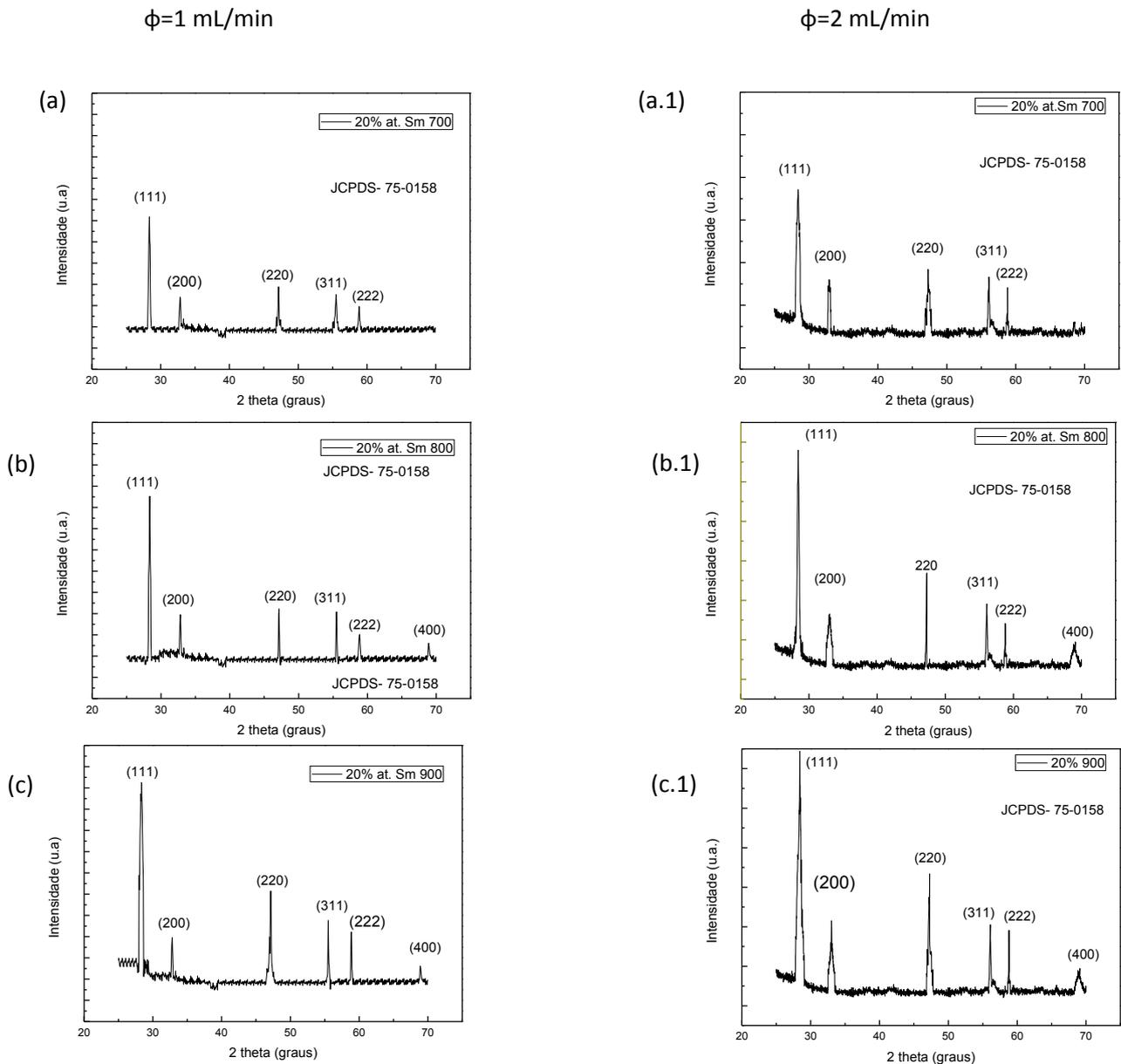


Figura 4.1- Difratogramas de raios X para filmes de CDS depositados por spray-pirólise na temperatura de substrato de 400°C, para fluxo de 1mL/min e tratados termicamente a (a) 700, (b) 800 e (c) 900°C e para fluxo de 2 mL/min e tratados termicamente a (a.1) 700, (b.1) 800 e (c.1) 900°C durante 4 horas.

Os difratogramas de raios X mostram que a temperatura de tratamento a 900°C propiciou a formação de uma estrutura com maior cristalinidade do que nas temperaturas anteriores, este fato pode ser comprovado pelo tamanho de cristalito, que foi maior para esta temperatura, como será mostrado, ver Tabela 4.1, esse resultado foi obtido para ambos os fluxos (1 e 2 mL/min). Esse resultado pode ser

explicado pelo fato de uma maior temperatura de tratamento térmico ser capaz de fornecer mais energia térmica para promover o aumento da mobilidade dos átomos, que migram para sítios de menor energia onde a nucleação pode ocorrer. Dessa forma, o aumento da nucleação leva à formação de uma microestrutura de maior cristalinidade.

Os resultados mostram que os filmes depositados com fluxo de 1 mL/min obtiveram uma formação de uma estrutura com maior cristalinidade, quando comparados aos filmes depositados com um fluxo de 2 mL/min. Esse resultado pode ser explicado pela influência da taxa de deposição do filme é depositado (De Souza, J., *et al.*, 2013). Portanto, filmes depositados com fluxos menores, tem uma formação de maior cristalinidade.

O tamanho de cristalito foi calculado com base na largura de pico a meia altura do pico de difração principal $d_{(111)}$, sendo que o pico cresce em intensidade em função do aumento da temperatura de tratamento térmico. A Figura 4.2 mostra o ajuste gaussiano do pico de maior intensidade para o cálculo do tamanho de cristalito.

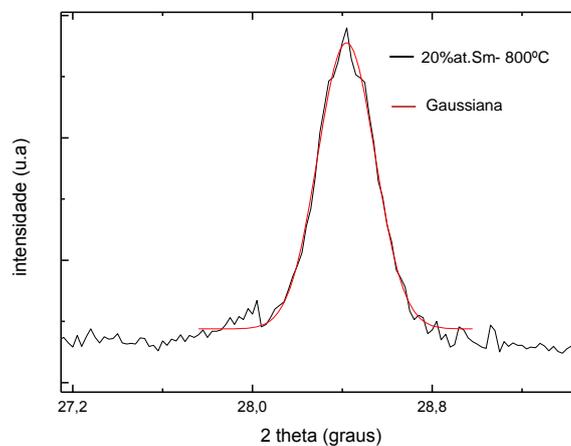


Figura 4.2- Curva gaussiana para filmes de CDS (20%at.) depositados por spray-pirólise em substrato de quartzo na temperatura de 400°C e tratados termicamente a 800°C e fluxo de 2 mL/min.

A Tabela 4.1 mostra a variação do tamanho do cristalito para filmes de CDS em função da temperatura de tratamento térmico, para fluxo de 1 e 2 mL/min. Pode-

se observar que o tamanho do cristalito aumenta à medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta. Os valores do tamanho de cristalito encontrados para os filmes foram maiores do que os valores relatados por Patil e colaboradores (2006). Isso pode ser explicado pela diferença no valor da temperatura de tratamento térmico, Patil e colaboradores utilizaram temperaturas de tratamento térmico de 400, 450, 500 e 550°C, encontrando tamanhos de cristalitos de 7, 8, 9, 11 e 11 nm, respectivamente. Porém, também pode ser observada a tendência do aumento do tamanho do cristalito com aumento da temperatura de tratamento térmico. No entanto, pode-se observar uma tendência de saturação no tamanho do cristalito com a elevação da temperatura de tratamento térmico dentro da faixa investigada.

Os resultados mostram que o tamanho de cristalito tende a diminuir com o aumento do fluxo da solução precursora.

Tabela 4.1- Tamanho dos cristalitos para filmes de CDS depositados por spray-pirólise em substrato de quartzo a temperatura de 400°C e tratados termicamente a 700, 800 e 900°C.

Temperatura de tratamento térmico (°C)	Tamanho de cristalito (nm)- 1 mL/min	Tamanho de cristalito (nm)- 2 mL/min
700 °C	31,2	17,30
800 °C	33,6	30,08
900 °C	37,5	33,55

O valor do tamanho de cristalito encontrado para o filme tratado termicamente a 700°C, é superior ao tamanho de cristalito relatado por Ksapabutr e seus colaboradores (2007) para a mesma temperatura de tratamento térmico, que foi de 12,9 nm. O resultado mostra que os filmes depositados por spray-pirólise e tratados termicamente a 700°C apresentaram um tamanho de cristalito maior, sendo assim, com maior cristalinidade.

Embora os filmes tratados termicamente a 900°C tenham apresentado um maior cristalinidade em relação aos filmes tratados a 700 e 800°C, depositados com um fluxo de 2 mL/min, estes apresentaram muitas trincas e também uma

condutividade elétrica inferior ao filme tratado termicamente a 800°C, como será apresentado no item 4.3.1.

4.1.2 Influência da concentração do dopante nas propriedades estruturais

Novamente, as análises realizadas por difração de raios X mostraram que todas as amostras apresentaram-se policristalinas, com a estrutura cúbica do tipo fluorita, e com orientação de crescimento preferencial [111].

A Figura 4.3 (a, b, c e d) mostra os difratogramas de filmes a base de céria dopados com samário (CDS) para concentrações variando entre 0 e 30% at. Os filmes foram depositados em uma temperatura de substrato de 400 °C, com fluxo de solução de 2 mL/min, durante 30 min e tratados termicamente a 800°C durante 4 horas.

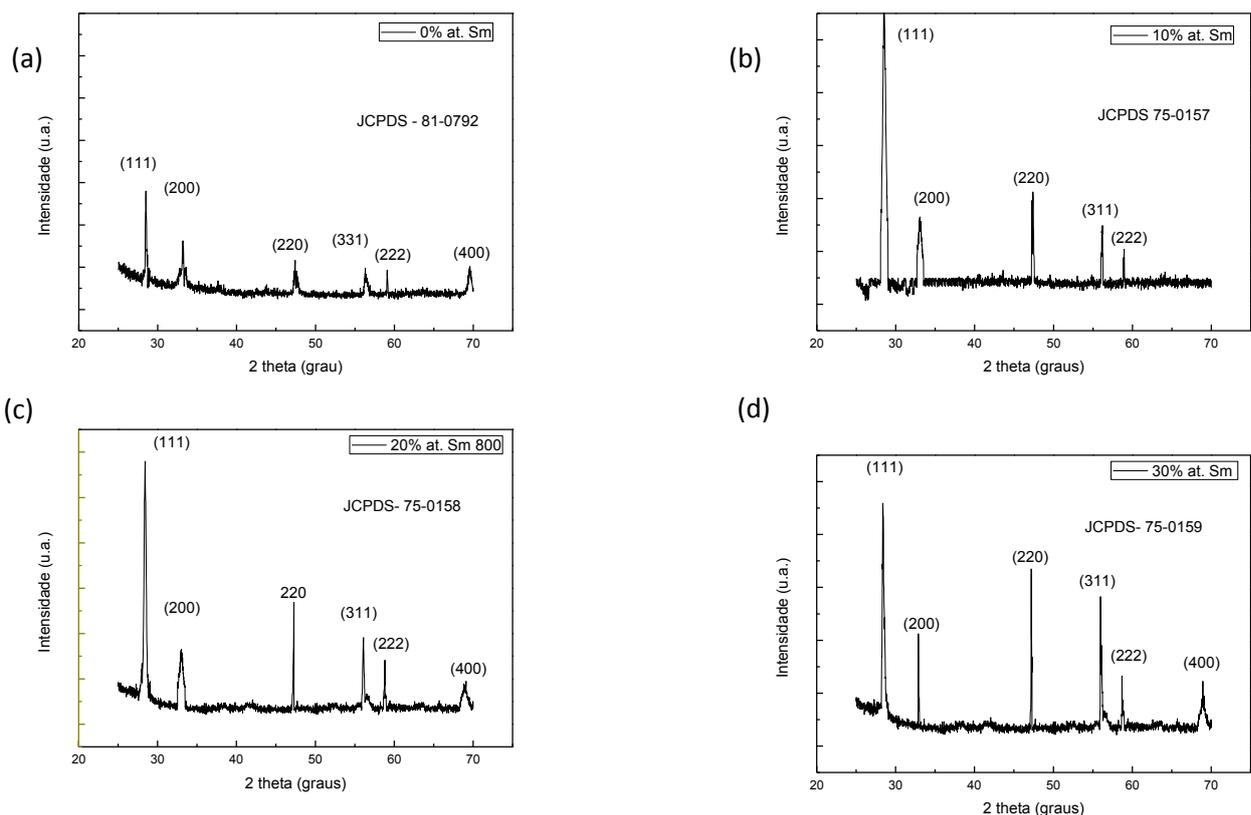


Figura 4.3- Difratogramas de raios X para filmes de CDS depositados por spray-pirólise na temperatura de substrato de 400°C com fluxo de 2 mL/min e tratamento térmico a 800°C e concentração de dopante (a) 0, (b) 10, (c) 20 e (d) 30%at.Sm.

Os difratogramas obtidos estão em pleno acordo com os arquivos dos padrões JCPDS (810192, 750157, 750158, 750159) que podem ser vistos nos anexos I, II, III e IV dessa dissertação. Inicialmente, foi observado que com a adição de samário, ocorre um aumento na intensidade relativa do pico (111) em relação ao filme sem a adição do dopante. Porém, com o aumento da concentração de dopante, pode ser observado que os picos tiveram uma redução na intensidade relativa. Os filmes dopados apresentaram menor grau de cristalinidade, provavelmente, devido às distorções na estrutura cristalina causadas pela adição do dopante (Sm), conforme já relatado na literatura Živković., *et al.*, (2011).

Živković. e seus colaboradores (2011) relataram que ocorreu um aumento na intensidade (111) com dopagem de 0 a 1%, seguido por uma diminuição da cristalinidade com dopagem superior. No entanto, uma ampla linha de difração correspondente ao pico (111) apareceu a 2% de Sm, com um tamanho de cristalito de cerca de 5 nm.

O tamanho de cristalito foi calculado com base na largura a meia altura do pico de difração principal $d_{(111)}$, sendo que o pico decresce em intensidade em função do aumento da concentração do dopante.

Com a adição do dopante à concentração de 10% o pico principal aumenta a sua intensidade em relação ao filme intrínseco, e conseqüentemente um aumento no tamanho do cristalito. Porém, ao elevar a concentração de dopante, acarreta um pico principal com menor intensidade, quando comparado com o filme com menor concentração de 10%at.Sm, o tamanho do cristalito obedece semelhantemente a intensidade do pico (111).

Os filmes dopados tendem a ter uma redução em seu grau de cristalinidade para dopagens com concentração de samário superiores 10%at.Sm. Essa redução da cristalinidade pode ser percebida pela diminuição do tamanho do cristalito, como é mostrado na Tabela 4.2.

Tabela 4.2- Tamanho dos cristalitos para filmes de CDS depositados por spray-pirólise em substrato de quartzo a temperatura de 400°C e tratados termicamente a 800°C para concentração de samário de 0-30%at.

Concentração do Dopante (%at.)	Tamanho do Cristalito (nm)
0	17,14
10	44,80
20	30,08
30	24,53

Os resultados apresentados mostraram que a temperatura de tratamento térmico e a variação na concentração do dopante influenciam no tamanho do cristalito, calculados para o pico de maior intensidade (111). Assim sendo, fica demonstrado que o estudo dos efeitos da variação destes parâmetros é um importante fator no desenvolvimento de filmes de CDS para aplicação em PaCOS-TI.

4.2- Propriedades morfológicas de filmes de CDS depositados sobre quartzo

4.2.1- Influência do fluxo da solução precursora e temperatura de tratamento térmico na morfologia dos filmes

Foi estudada por Microscopia Confocal a influência do fluxo da solução precursora (1 mL/min e 2 mL/min) e temperatura de tratamento térmico na morfologia dos filmes de CDS (20%at.Sm) tratados termicamente a 700, 800 e 900°C por 4 horas.

Nas Figuras 4.4 e 4.5 são apresentadas as micrografias de topo e 3D para filmes de CDS como depositados e tratados termicamente, respectivamente.

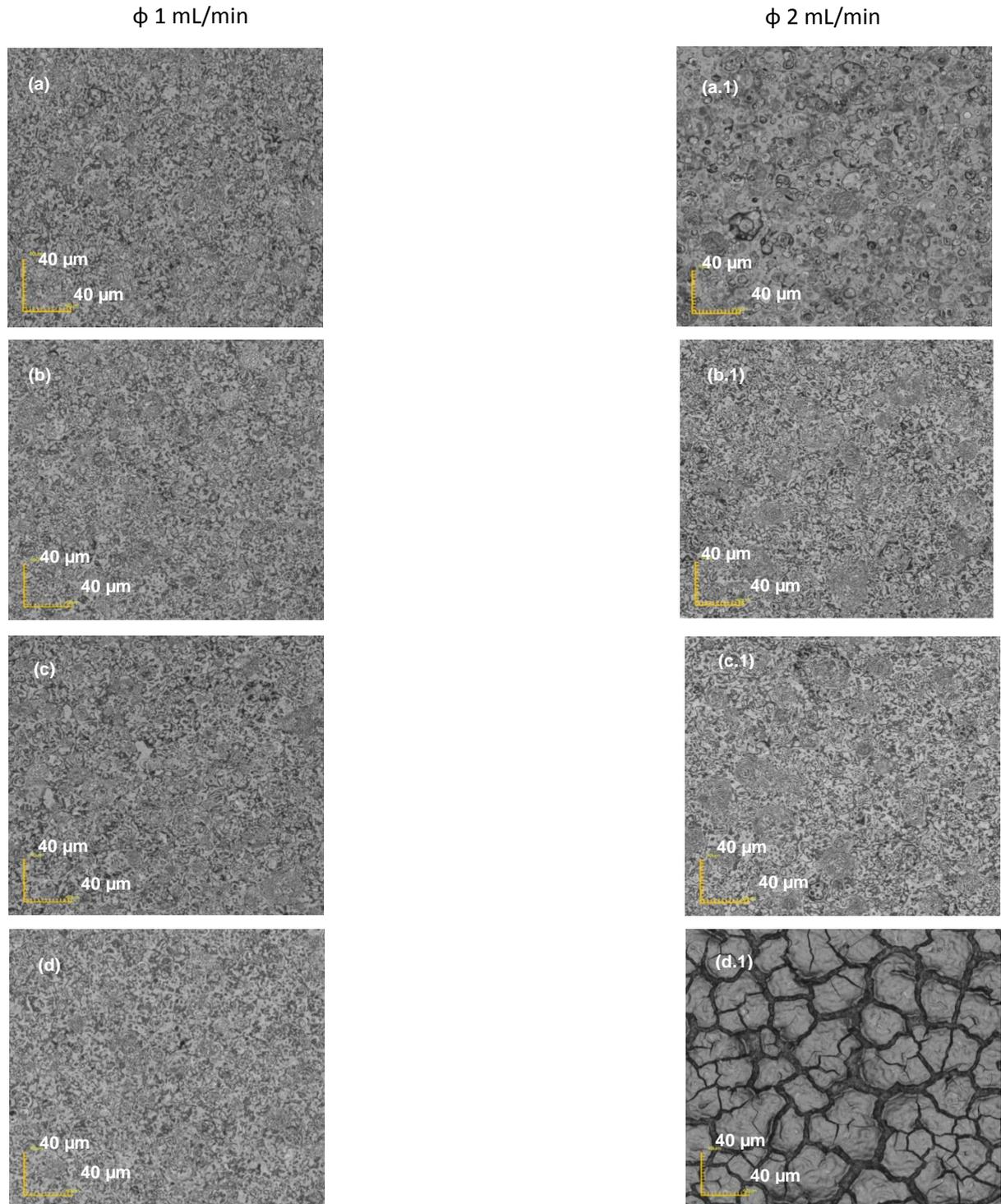


Figura 4.4- Micrografias de topo obtidas por Microscopia Confocal com aumento de 1075x para filmes CDS 20%at.Sm depositados sobre substrato de quartzo a 400 °C durante 30 min, para fluxo de 1 mL/min (a) como depositado, tratado termicamente a (b) 700, (c) 800 e (d) 900°C. Para fluxo de 2 mL/min, (a.1) como depositado e tratamento térmico a (b.1) 700, (c.1) 800 e (d.1) 900°C durante 4 horas.

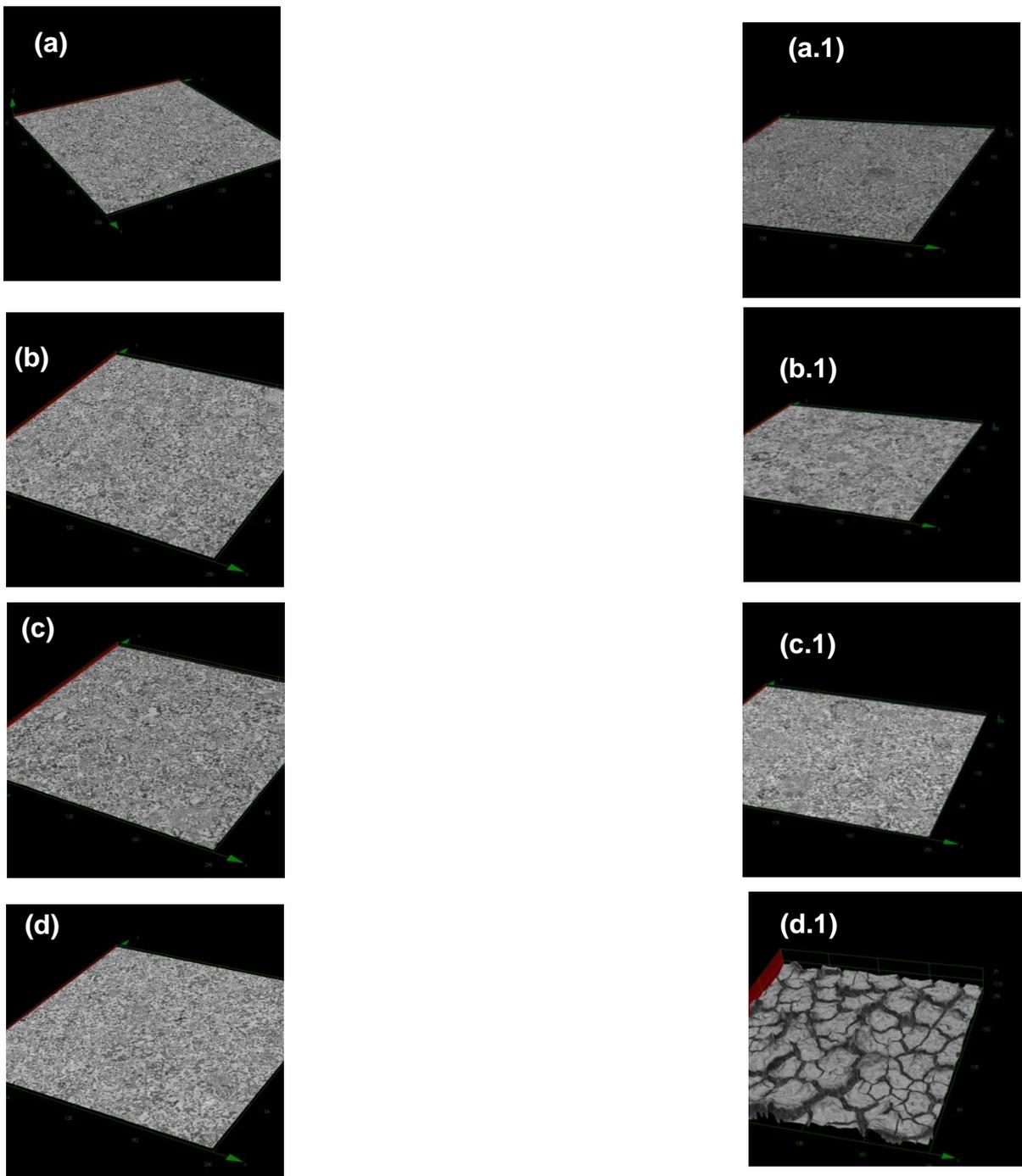


Figura 4.5 - Micrografias 3D obtidas por Microscopia Confocal com aumento de 1075x para filmes CDS depositados sobre substrato de quartzo a 400 °C durante 30 min, e fluxo de 1mL/min (a) como depositado, e tratamento térmico (b) 700, (c) 800 e (d) 900°C. Para fluxo de 2 mL/min (a.1) como depositado, e tratamento térmico a (b.1) 700, (c.1) 800 e (d.1) 900°C durante 4 h.

Pela análise das Figuras 4.4 e 4.5, pode-se afirmar que os filmes de CDS depositados com fluxo de 1 mL/min apresentam morfologia similar tanto na condição de como depositado e tratado termicamente. Esses filmes apresentam homogeneidade e aderência ao substrato. O filme depositado com fluxo de 2 mL/min na condição de como depositado aparenta ser mais rugoso, também em uma análise qualitativa, que os depositados com fluxo de 1 mL/min.

Os filmes de CDS depositados com fluxo de 2 mL/min e tratados termicamente a 700 e 800°C aparentam ter rugosidade e homogeneidade similar aos depositados com fluxo de 1 mL/min. Para estas duas temperaturas de tratamento térmico o efeito deste processamento foi benéfico para melhorar a morfologia dos filmes.

Por outro lado, o tratamento térmico de filmes depositados com fluxo de 2 mL/min a 900°C, proporcionou o aparecimento de trincas e não permite a aplicação deste filme como eletrólito em pilhas PaCOS-TI. A origem destas trincas deve estar relacionada ao descasamento do coeficiente de expansão térmica entre o filme de CDS e o substrato de quartzo. Estes resultados estão de pleno acordo com os resultados na literatura Huang, H.H. *et al.* (2006) e De Azevedo, J.P. (2006).

Os filmes depositados com fluxo de 1 mL/min apresentaram uma espessura média de 4,40 μm e não apresentaram variação em sua espessura em função da temperatura de tratamento térmico, ver Figura 4.6. Os filmes depositados com um fluxo de 2 mL/min apresentaram uma espessura média de 5,66 μm , ver Figura 4.7.

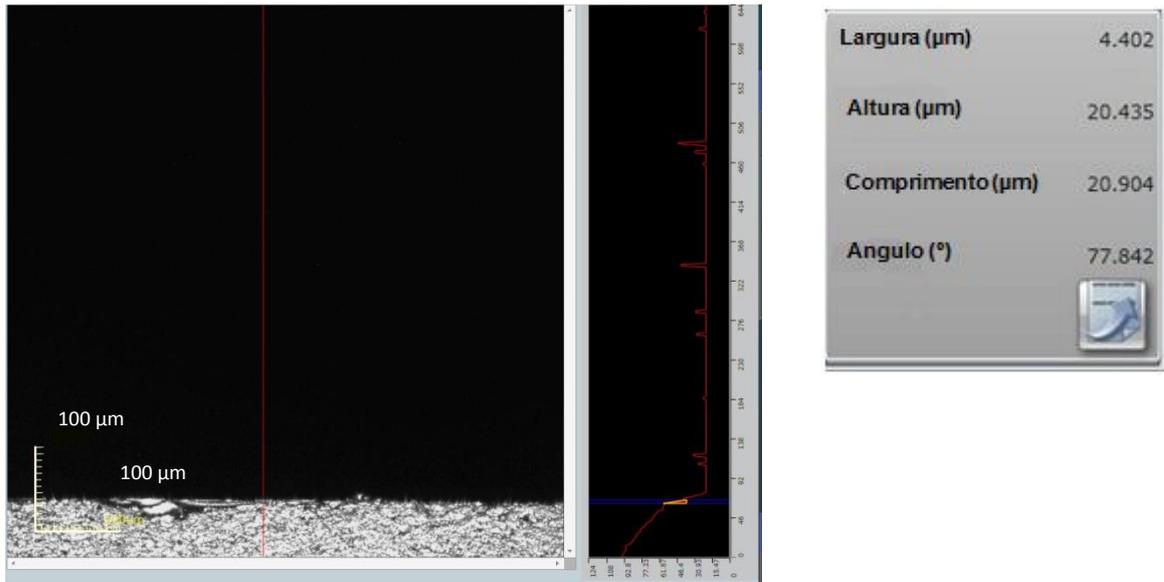


Figura 4.6 - Micrografias obtidas por Microscopia Confocal de seção transversal para filmes CDS depositados sobre substrato de quartzo a 400 °C durante 30 mim com fluxo de 1 mL/min.

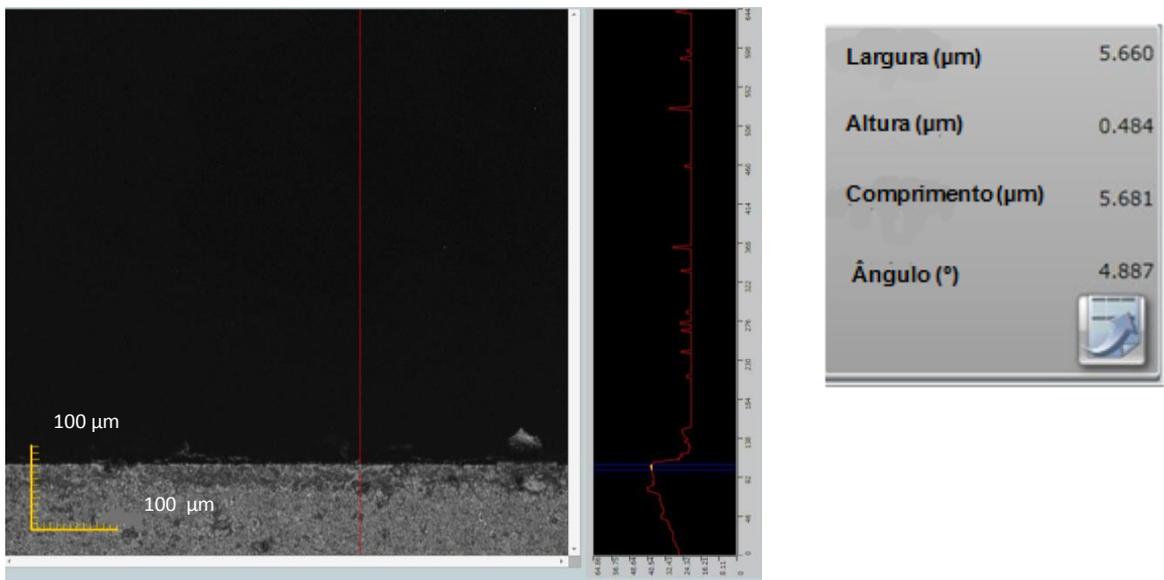


Figura 4.7 - Micrografia obtida por Microscopia Confocal de seção transversal para filmes CDS depositados sobre substrato de quartzo a 400 °C durante 30 mim com fluxo de 2 mL/min.

A espessura dos filmes aumentou com o incremento do fluxo da solução precursora. Porém, ainda assim os filmes são pouco espessos para serem utilizados como eletrólito em uma PaCOS-TI, já que a faixa ideal é de 10-20 μm . No entanto

estes valores podem ser obtidos aumentando o tempo de deposição, de pelo menos 60 minutos (1 hora).

4.2.2- Influência do fluxo da solução precursora e diferentes concentrações de dopante na morfologia dos filmes de CDS

A morfologia dos filmes de CDS foi estudada para diferentes concentrações de Samário (0, 10, 20 e 30%at). Os filmes intrínsecos e dopados foram depositados em substrato de quartzo a uma temperatura de 400°C durante 30 min, com um fluxo de solução de 1 e 2 mL/min e tratados termicamente a uma temperatura de 800°C por 4 h. As micrografias de topo e 3D dos filmes de CDS obtidas por Microscopia Confocal são apresentadas nas Figuras 4.8 e 4.9, respectivamente.

Os filmes depositados com fluxo de 1 mL/min, Figura 4.8, depositados com concentração de 0%at.Sm (intrínsecos) apresentaram uma maior uniformidade, quando comparados aos filmes depositados com concentrações de 10, 20 e 30%at.Sm. Com a adição do dopante, os filmes tornaram-se menos homogêneos. Somente os filmes depositados com uma concentração superior, 30%at.Sm, apresentaram muitas trincas em sua morfologia.

Não ocorreu uma variação de espessura, em torno de 4,40 μm , com a variação da concentração de samário.

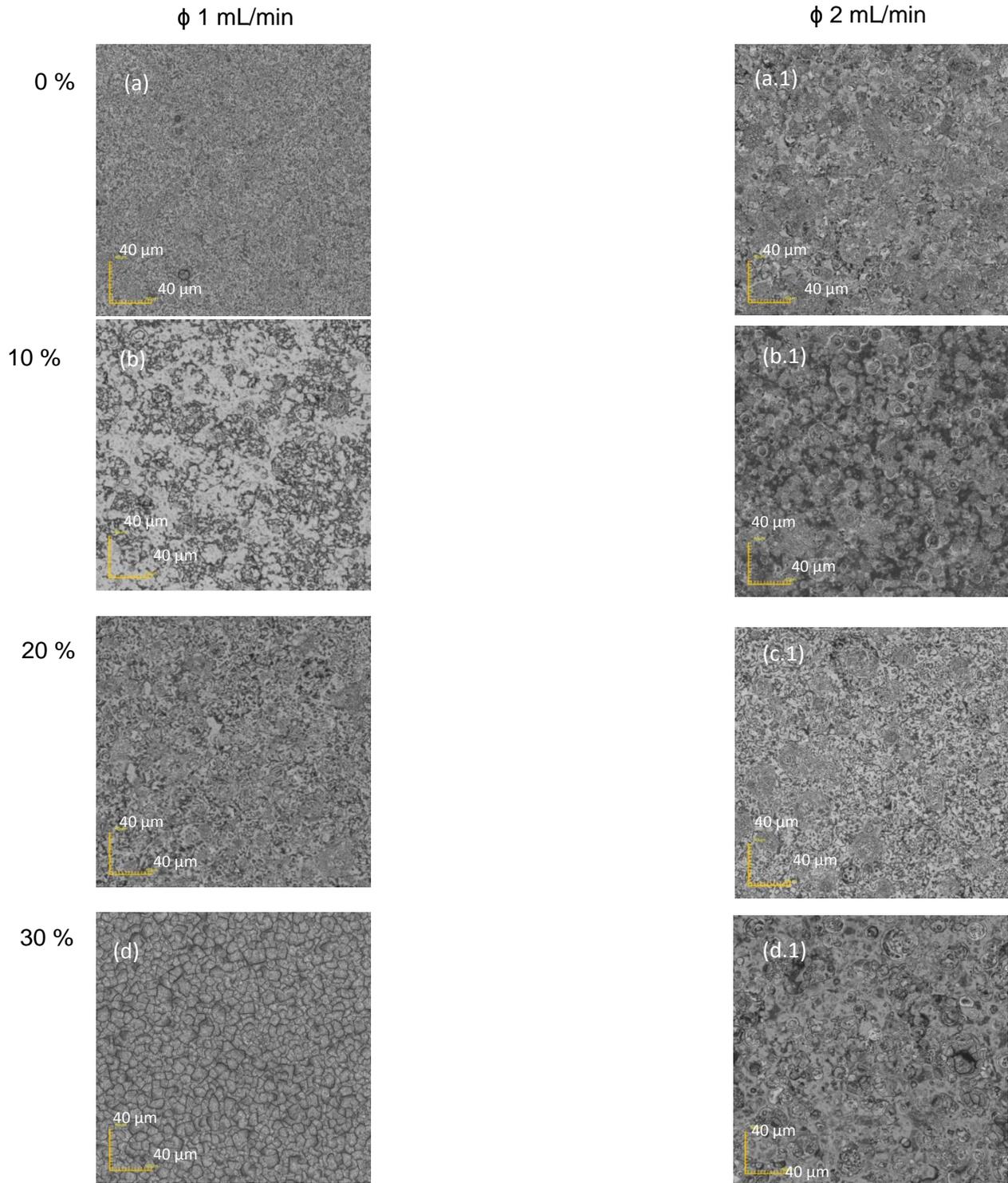


Figura 4.8 - Micrografias de topo obtidas por Microscopia Confocal com aumento 1075x para filmes CDS depositados sobre substrato de quartzo a 400 °C durante 30 mim e tratados termicamente a 800°C para um fluxo de 1 mL/min (a) intrínseco, (b) 10, (c) 20 e (d) 30%at e para um fluxo de 2 mL/min (a.1) intrínseco, (b.1) 10, (c.1) 20 e (d.1) 30%at.Sm.

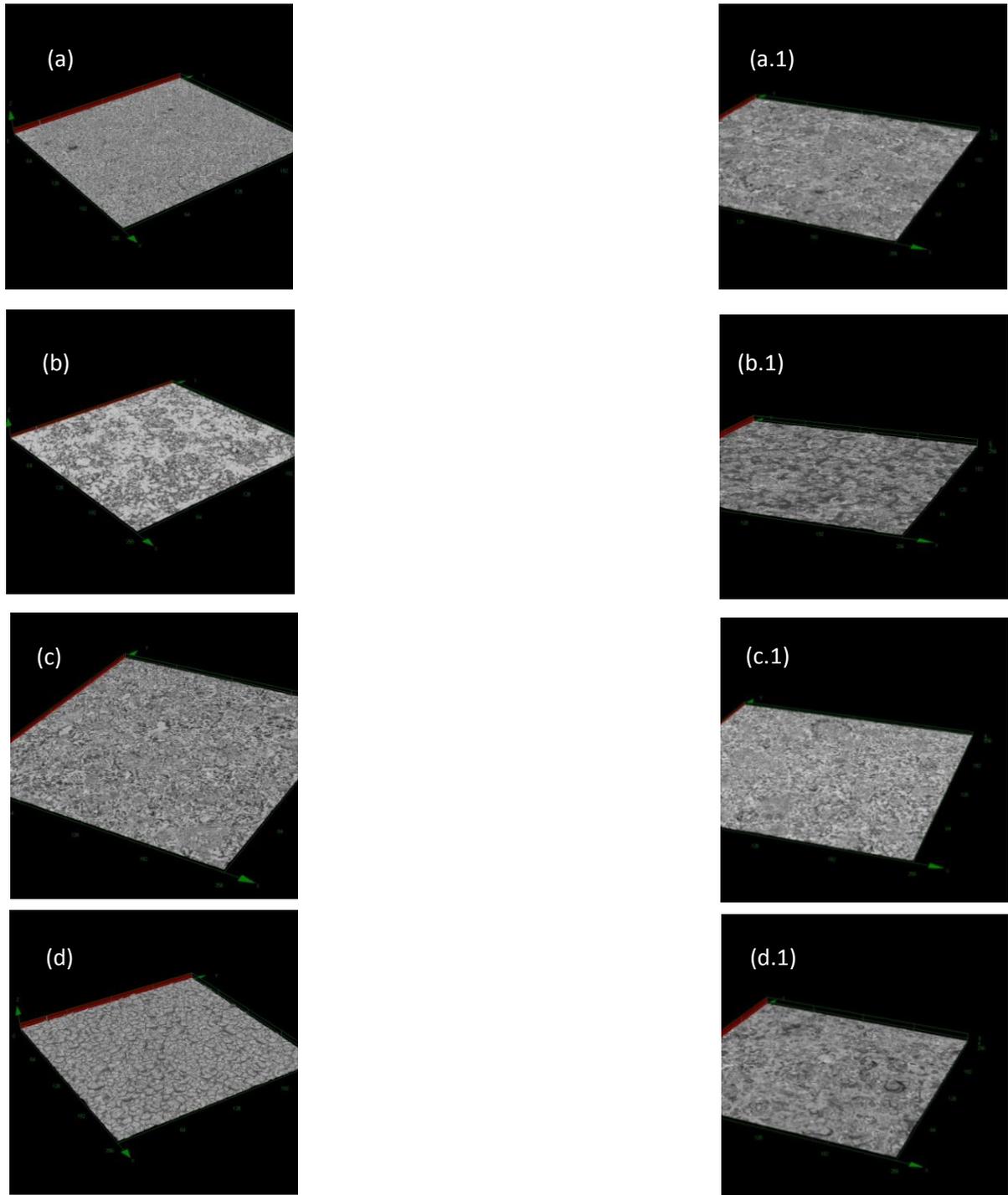


Figura 4.9 - Micrografias 3D obtidas por Microscopia Confocal com aumento 1075x para filmes CDS depositados sobre substrato de quartzo a 400 °C durante 30 min e tratados termicamente a 800°C para um fluxo de 1 mL/min (a) intrínseco, (b) 10, (c) 20 e (d) 30%at e para um fluxo de 2 mL/min (a.1) intrínseco, (b.1) 10, (c.1) 20 e (d.1) 30%at.Sm.

Já para os filmes de CDS depositados com fluxo de solução precursora de 2 mL/min, ver Figura 4.8 (a.1, b.1, c.1 e d.1), observa-se que os filmes de CDS apresentaram-se mais aderentes e com uma variação da rugosidade com a concentração do samário. Este resultado está de acordo com a literatura (Živković, L., *et al.*, 2011).

Foi observado que os filmes dopados com 20%at.Sm (c.1) são mais compactos e livres de trincas, porém com o aumento da concentração de samário para 30%at.Sm (d.1), apareceu um maior número de trincas. Esse resultado é devido ao aumento na concentração do dopante acentuando a mobilidade do contorno de grão, devido a uma grande distorção nas vizinhanças da rede de CeO₂, facilitando assim o aparecimento de defeitos (Acharya, S.A, *et al.*, 2014).

Os filmes depositados com fluxo de 2 mL/min não apresentaram variação em sua espessura em função da concentração de dopante, apresentando uma espessura média de 5,66 μm.

4.2.3- Influência do fluxo da solução precursora e da temperatura de tratamento térmico nas propriedades elétricas dos filmes

A condutividade elétrica dos filmes de CDS (20%at. de Sm) depositados sobre substrato de quartzo a uma temperatura de 400°C durante 30 min, com um fluxo de solução de 1 mL/min e tratados termicamente a 700, 800 e 900°C por 4 horas, são apresentados na Figura 4.10.

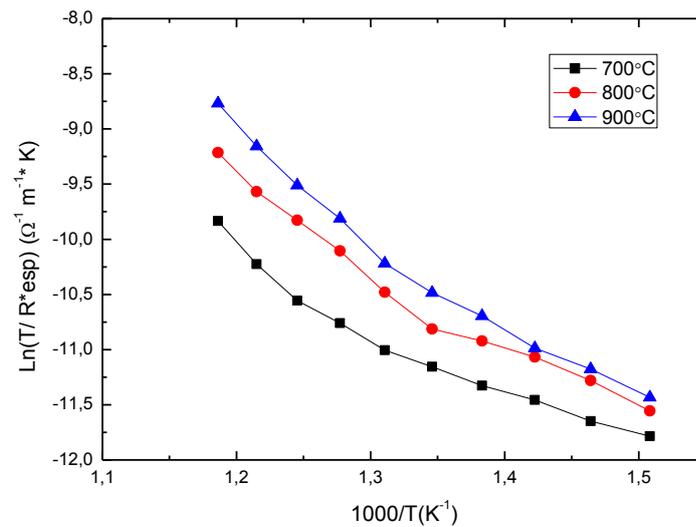


Figura 4.10 - Variação da condutividade elétrica de filmes de CDS depositados sobre substrato de quartzo a temperatura de 400°C com fluxo de 1mL/min.e tratados termicamente a 700, 800 e 900°C.

Foi observado um aumento da condutividade elétrica quando a temperatura de tratamento térmico foi aumentada. Esse resultado pode estar ligado ao fato de que temperaturas de tratamento térmico superiores são capazes de fornecer maior quantidade de energia para o rearranjo dos átomos, que se deslocam para sítios de menor energia, gerando uma estrutura final com melhor cristalinidade, conforme apresentado no item 2.5.3.

Os valores de energia de ativação encontrados para os filmes foram 0,49, 0,66 e 0,70 eV, para as temperaturas de tratamento térmico de 700, 800 e 900°C respectivamente.

Os valores da condutividade elétrica na temperatura de medida de 800°C encontrado para os filmes de CDS depositados sobre substrato de quartzo a temperatura de 400°C foi de $1,88 \times 10^{-2}$, $5,54 \times 10^{-2}$ e $5,82 \times 10^{-2} \Omega^{-1}m^{-1}$, para as temperaturas de tratamento térmico de 700, 800 e 900°C, respectivamente.

Os filmes tratados termicamente a 900°C apresentaram uma maior condutividade elétrica quando comparados com os filmes tratados termicamente a 700 e 800°C.

A condutividade elétrica dos filmes de CDS para filmes de CDS (20%at. de Sm) depositados sobre substrato de quartzo a uma temperatura de 400°C durante

30 min, com um fluxo de solução de 2 mL/min e tratados termicamente a 700, 800 e 900°C por 4 horas, são apresentados na Figura 4.11.

Foi observado um aumento da condutividade elétrica quando a temperatura de tratamento térmico foi aumentada para 800°C. Esse resultado pode estar ligado ao fato de que temperaturas de tratamento térmico superiores são capazes de fornecer maior quantidade de energia para o rearranjo dos átomos, que se deslocam para sítios de menor energia, gerando uma estrutura final com melhor cristalinidade. Esse resultado está de acordo com a literatura De Azevedo, J.P.(2006). Porém quando a temperatura de tratamento térmico é aumentada para 900°C, foi observada uma diminuição da condutividade elétrica, esse resultado se deve provavelmente ao fato que nesta temperatura de tratamento térmico o filme apresenta trincas, conforme apresentado na Figura 4.4.

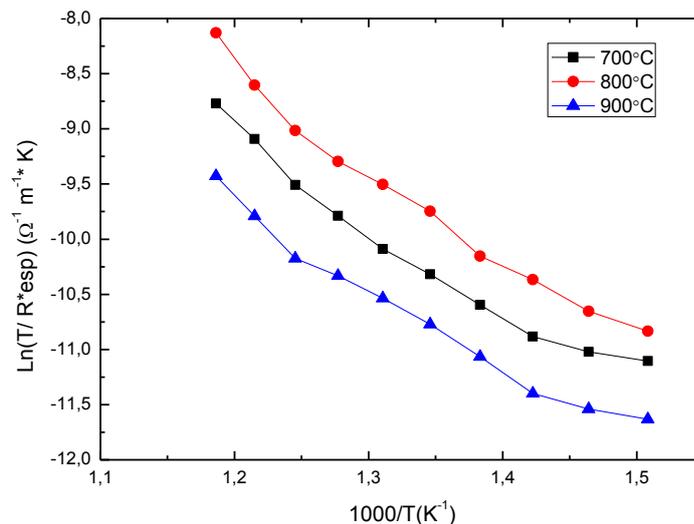


Figura 4.11- Variação da condutividade elétrica de filmes de CDS depositados sobre substrato de quartzo a temperatura de 400°C com fluxo de 2 mL/min e tratados termicamente a 700, 800 e 900°C.

Os valores de energia de ativação encontrados para os filmes foram 0,63, 0,70 e 0,59 eV, para as temperaturas de tratamento térmico de 700, 800 e 900°C, respectivamente. Os valores de energia de ativação encontrados são superiores aos valores relatados por De Azevedo, J.P. (2006), que situaram-se na ordem de 0, 45 eV. No entanto, deve-se ressaltar que De Azevedo utilizou silício monocristalino como substrato.

Os valores da condutividade elétrica na temperatura de medida de 800°C encontrado para os filmes de CDS depositados sobre substrato de quartzo a temperatura de 400°C foi de $3,76 \times 10^{-2}$, $6,35 \times 10^{-2}$ e $4,72 \times 10^{-2} \Omega^{-1}m^{-1}$, para as temperaturas de tratamento térmico de 700, 800 e 900°C, respectivamente.

Os filmes tratados termicamente a 900°C e depositados com um fluxo de 1 mL/min apresentaram uma condutividade elétrica maior do que os filmes depositados com fluxo de 2 mL/min. Isso pode ser explicado pelo fato de que os filmes depositados com fluxo de 1 mL/min são livres de trincas, como foi relatado no item anterior.

Para permitir uma análise comparativa, as curvas das Figuras 4.10 e 4.11, referentes aos filmes CDS com 20%at.Sm são rerepresentadas na Figura 4.12 considerando a variação da temperatura de tratamento térmico.

A condutividade elétrica dos filmes de CDS aumentou com o incremento do fluxo de solução precursora de 1 e 2 mL/min para as temperaturas de tratamento térmico de 700 e 800°C. No entanto, para os filmes tratados a 900°C foi observado um comportamento contrário. Este comportamento pode ser explicado pelo aparecimento de trincas no filme depositado com fluxo de 2 mL/min, conforme apresentado na Figura 4.4. d.1.

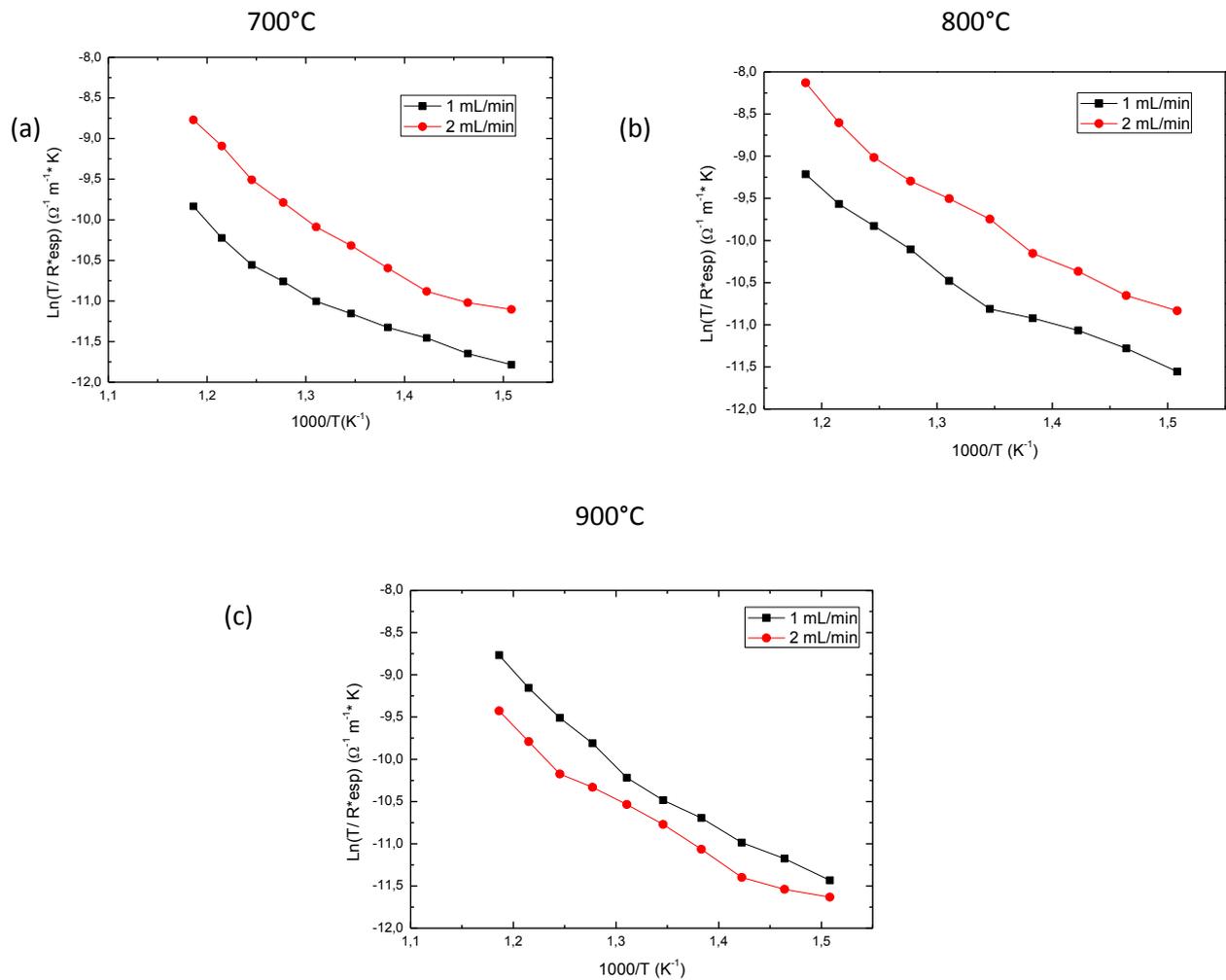


Figura 4.12- Variação da condutividade elétrica com a temperatura de para os filmes de CDS 20%at.Sm depositados sobre substrato de quartzo com fluxo de 1 mL/min e 2 mL/min e tratados termicamente a (a) 700, (b) 800 e (c) 900°C.

Os valores de energia de ativação aumentaram com o aumento do fluxo da solução precursora para os filmes tratados termicamente a 700 e 800°C. Entretanto, verificou-se uma redução para os filmes tratados termicamente a 900°C. A tabela 4.3 apresenta os resultados dos valores da energia de ativação para os fluxos de 1 e 2 mL/min.

Tabela 4.3- Energia de Ativação para os filmes de CDS depositados sobre substrato de quartzo a temperatura de 400°C com fluxo de 1 e 2 mL/min e tratados termicamente a 700, 800 e 900°C.

Temperatura de tratamento térmico (°C)	Energia de Ativação (eV)	
	$\phi_s = 1$ mL/min	$\phi_s = 2$ mL/min
--		
700	0,49 eV	0,63 eV
800	0,60 eV	0,70 eV
900	0,62 eV	0,59 eV

Os filmes depositados com fluxo de 2 mL/min e tratados termicamente a 800°C, apresentaram maior condutividade elétrica na temperatura de medida de 800°C, cujo valor foi de $6,35 \times 10^{-2} \Omega^{-1}m^{-1}$.

4.2.4- Influência do fluxo da solução precursora e da concentração de dopante nas propriedades elétricas dos filmes

A condutividade elétrica dos filmes de CDS depositados com diferentes concentrações de Samário (0, 10, 20 e 30%) sobre substrato de quartzo a uma temperatura de 400°C durante 30 min, com um fluxo de solução de 1 mL/min e tratados termicamente a 800°C por 4 horas, é apresentada na Figura 4.13.

Pode-se observar que a dopagem propiciou a elevação da condutividade elétrica em todas as temperaturas de medida em relação à condutividade do filme intrínseco. A energia de ativação variou com o aumento na concentração do dopante. Os valores encontrados para estes filmes foram 0,61, 0,85, 0,60 e 0,96 eV, para as concentrações de 0, 10, 20 e 30%at.Sm, respectivamente.

A introdução do samário como dopante acarretou o aumento da condutividade elétrica até a concentração de 20%at.Sm, porém diminuiu para a concentração final de 30%at.Sm. Este resultado se repetiu para o filme com fluxo de 2 mL/min, como ainda será relatado neste item. Esse fator está relacionado ao defeito de vacância do oxigênio, ou seja, um baixo caminho energético para a difusão dos íons de oxigênio (Acharya, S.A, *et al.*, 2014).

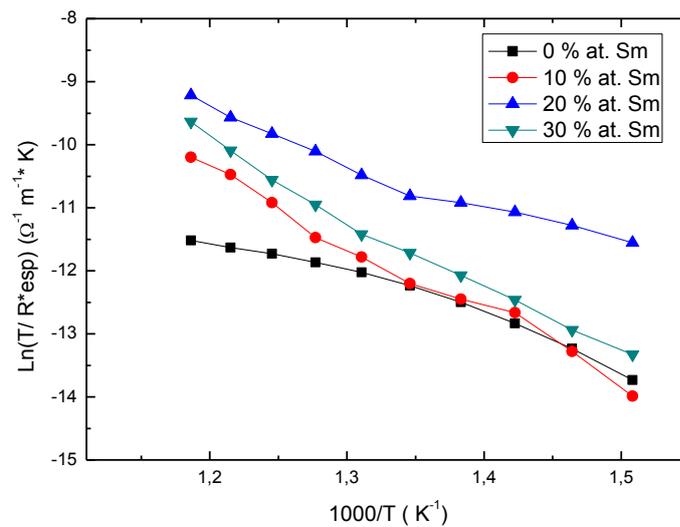


Figura 4.13- Variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para os filmes de óxido de cério dopados com 0, 10, 20 e 30%at. de samário e tratados termicamente a 800°C e fluxo de 1 mL/min.

Os valores da condutividade encontrados para os filmes foi de $2,84 \times 10^{-2}$, $4,65 \times 10^{-2}$, $5,54 \times 10^{-2}$ e $5,25 \times 10^{-2} \Omega^{-1}m^{-1}$, para as concentrações de 0, 10, 20 e 30%at.Sm tratados termicamente a 800°C, respectivamente.

A variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida dos filmes de CDS depositados com diferentes concentrações de Samário (0, 10, 20 e 30%) sobre substrato de quartzo a uma temperatura de 400°C durante 30 min, com um fluxo de solução de 2 mL/min e tratados termicamente a 800°C por 4 horas, são apresentados na Figura 4.14.

Observa-se que a dopagem propiciou a elevação da condutividade elétrica em relação à condutividade do filme intrínseco. Os valores da energia de ativação variaram com o aumento na concentração do dopante.

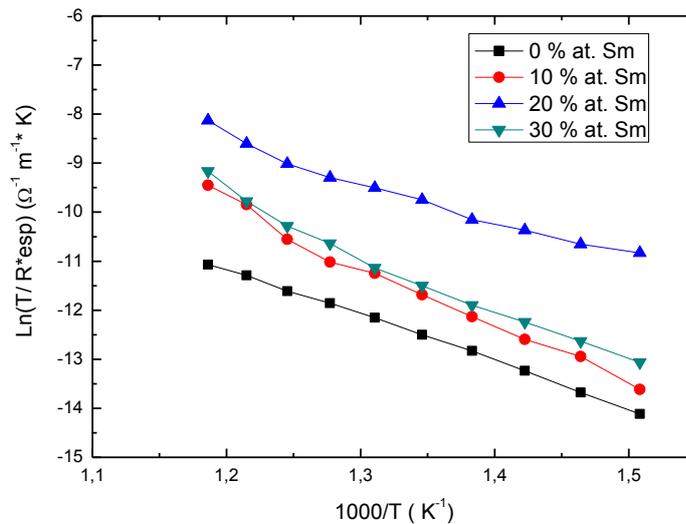


Figura 4.14- Variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para os filmes de óxido de cério dopados com 0, 10, 20 e 30%at. de samário, tratados termicamente a 800°C e fluxo de 2 mL/min.

A introdução do samário como dopante acarretou o aumento da condutividade elétrica, quando comparado com a amostra intrínseca. A condutividade elétrica continuou a aumentar com a elevação da concentração de dopante, atingindo o seu valor máximo para a concentração de 20%at. de samário. Entretanto, deve-se ressaltar que os filmes depositados com 30%at.Sm apresentaram uma queda de condutividade elétrica quando comparados com os filmes com dopagem de 20%at de Sm. O aumento da condutividade elétrica com a adição do dopante (Sm), também foi observado por Acharya e seus colaboradores (2014) para uma concentração de até 25%at. de Sm. Para a concentração de 30%at de Sm os autores relataram uma queda na condutividade devido à saturação da introdução do dopante na estrutura da céria.

Os valores de energia de ativação encontrados para os filmes foram 0,81, 1,08, 0,70 e 1,00 eV, para as concentrações de 0, 10, 20 e 30%at.Sm, respectivamente. Os valores da condutividade na temperatura de medida de 800°C encontrados para os filmes foi de $3,46 \times 10^{-2}$, $5,32 \times 10^{-2}$, $6,35 \times 10^{-2}$ e $6,02 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$, para as concentrações de 0, 10, 20 e 30%at.Sm, respectivamente.

Novamente, para permitir uma melhor comparação, a variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida de 800°C dos filmes de CDS (0,

10, 20 e 30%at.) depositados sobre substrato de quartzo a uma temperatura de 400°C durante 30 min, com um fluxo de solução de 1 mL/min e 2 mL/min e tratados termicamente a 800°C por 4 horas, é representada na Figura 4.15 (a, b, c e d). Observa-se nesta figura que o aumento do fluxo da solução precursora para 2 mL/min propiciou a elevação da condutividade elétrica em todas as temperaturas de medida em relação à condutividade do filme depositado com fluxo de 1 mL/min.

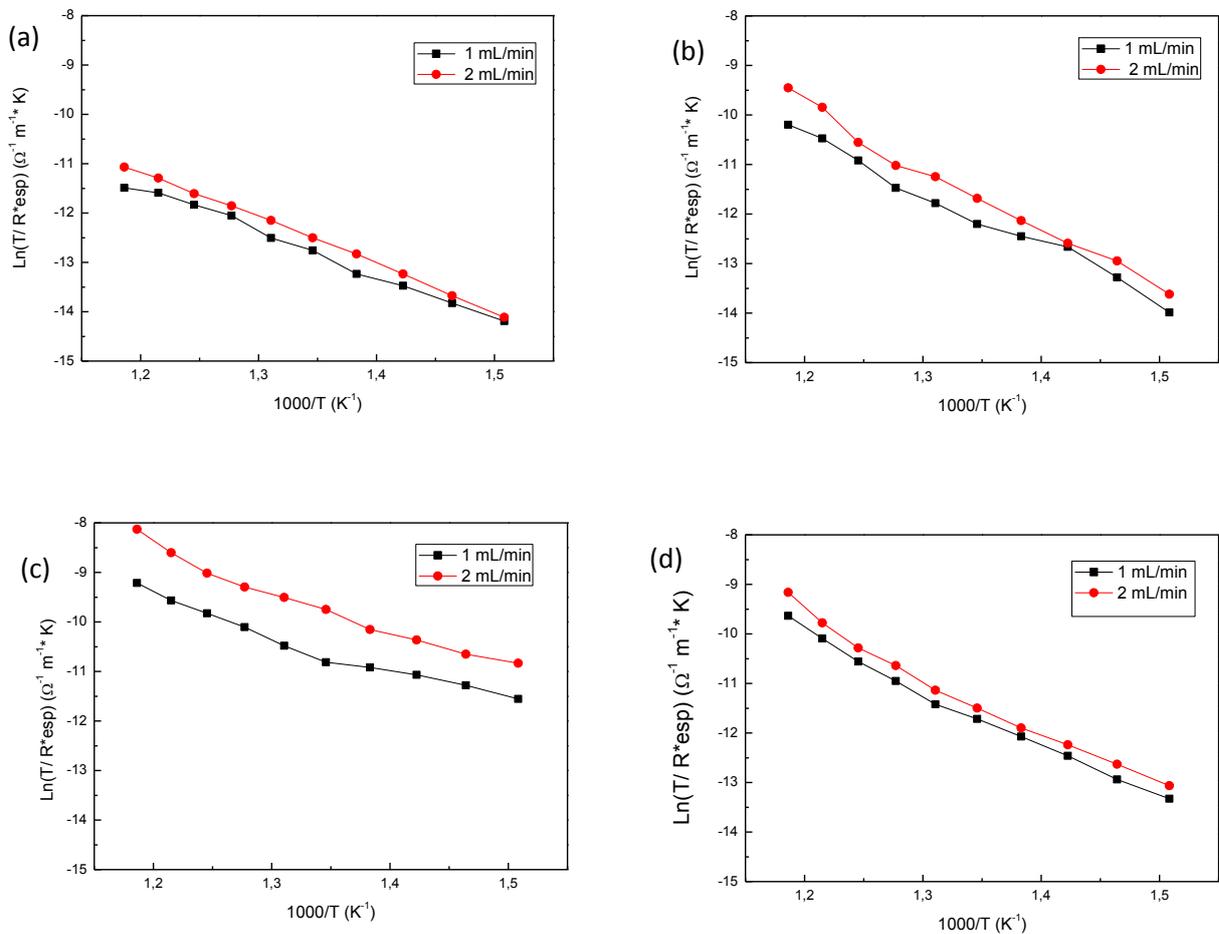


Figura 4.15- Variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para filmes de CDS tratados termicamente a 800°C depositados com fluxo de 1 e 2 mL/min para diferentes concentrações de dopante (a) 0, (b) 10, (c) 20 e (d) 30% at. Sm.

A Tabela 4.4, apresenta os valores da energia de ativação para os filmes de CDS (0, 10, 20 e 30%) e tratados termicamente a 800°C. Os filmes depositados

sobre substrato de quartzo a 400°C e tratados termicamente a 800°C com diferentes concentrações do dopante e fluxo da solução precursora de 2 mL/min apresentaram uma maior energia de ativação comparados aos filmes depositados com um fluxo de 1 mL/min. As energias de ativação também aumentaram com o aumento do fluxo da solução precursora.

Tabela 4.4- Energia de ativação para os filmes de CDS depositados sobre substrato de quartzo com temperatura de 400°C e tratados termicamente a 800°C para diferentes concentrações de dopante.

Concentração do dopante (%at.)	1 mL/min	2 mL/min
0	0,57 eV	0,81 eV
10	0,85 eV	1,08 eV
20	0,60 eV	0,70 eV
30	0,96 eV	1,00 eV

Os resultados mostraram que os filmes de CDS dopados com 20%at.Sm e tratados termicamente a 800°Ce fluxo de 2 mL/min depositados por spray-pirólise apresentaram as melhores características para a aplicação em PaCOS-TI.

CAPÍTULO 5- CONCLUSÃO

5.1- Conclusões

Neste trabalho pode-se concluir que as propriedades dos filmes de céria dopados com samário (CDS) para aplicação em pilhas PaCOS-TI como eletrólito são influenciadas pelas condições de deposição e tratamento térmico. É possível obter filmes com diferentes características variando as condições de deposição e/ou tratamento térmicos.

Com base nos resultados pode-se concluir ainda que:

- A técnica de deposição spray-pirólise mostrou-se eficiente na produção de filmes de CDS, pois os filmes obtidos apresentaram-se policristalinos e densos, quando depositados em substrato de quartzo, apresentando pico principal (111), para os fluxos de 1 e 2 mL/min.

- O fluxo da solução precursora influencia na morfologia dos filmes, pois os filmes de CDS depositados com fluxo de 2 mL/min e tratados termicamente a 700 e 800°C apresentaram ter uma rugosidade e homogeneidade similar aos filmes com fluxo de 1 mL/min. Sendo assim, o efeito do tratamento térmico foi benéfico para melhorar a morfologia dos filmes. No entanto, os filmes depositados com fluxo de 2 mL/min e tratados termicamente a 900°C, apresentaram-se com muitas trincas em sua morfologia, o que impossibilita a sua aplicação em PaCOS-TI.

- A condutividade elétrica dos filmes de CDS 20%at.Sm aumentou com o aumento do fluxo de solução precursora de 1 para 2 mL/min, para as temperaturas de tratamento térmico de 700 e 800°C. No entanto, para os filmes tratados a 900°C foi obtido um resultado contrário, isso se deve ao fato de que o filme com fluxo de 2 mL/min apresentou muitas trincas em sua morfologia. Para os filmes tratados termicamente a 800°C e fluxo de 2 mL/min a condutividade elétrica apresentou um valor de $6,35 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 800°C. Os valores de energia de ativação encontrados para os filme de CDS 20%at.Sm foram 0,63, 0,70 e 0,59 eV, para as temperaturas de tratamento térmico de 700, 800 e 900°C, respectivamente.

- A adição de diferentes concentrações do dopante propiciou a elevação da condutividade elétrica dos filmes em relação aos filmes intrínsecos. Foi observada que a adição do dopante aumenta a condutividade elétrica do filme até 20%at. de Sm. Os valores de energia de ativação encontrados para os filmes de CDS depositados a 400°C e tratados termicamente a 800°C para um fluxo de 2 mL/min foram 0,81, 1,08, 0,70 e 1,00 eV, para as concentrações de 0, 10, 20 e 30%at.Sm, respectivamente.

- Os filmes de CDS depositados com fluxo de 1 e 2 mL/min não apresentaram mudança na espessura dos filmes com o tratamento térmico e nem com a variação da concentração do dopante apresentando espessuras médias de 4,40 e 5,66 μm , respectivamente.

- Considerando os resultados da caracterização estrutural, morfológica e elétrica, os filmes de óxido de cério dopados com 20%at.Sm com fluxo de 2 mL/min e tratados termicamente a 800°C depositados por spray-pirólise apresentam o melhor potencial para aplicação em Pilhas a Combustível de Óxido Sólido em temperatura intermediária (PaCOS-TI) como eletrólito.

5.2- Sugestões para trabalhos futuros

- Depositar filmes de óxido de cério dopados com samário (CDS) sobre substratos de materiais utilizados como anodo ou catodo em PaCOS-TI.

- Estudar o efeito da temperatura de deposição nas propriedades de filmes de CDS.

- Realizar medidas de porosidade e estanqueidade dos filmes de CDS.

- Realizar medidas de condutividade iônica.

- Medir o coeficiente de expansão térmica para os filmes de CDS.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Acharya, S.A., Gaikwad, V.M., D'Souza, S.W., Barman, S.R. (2014)- "Gd/Sm dopant-modified oxidation state and defect generation in nano-ceria"- *Solid State Ionics* 260, p. 21–29.
- Alcaide, F.; Cabot, P. L.; Brillas, E. (2006) "Fuel cells for chemicals and energy cogeneration". *Journal Power of Sources*, v. 153, p. 47-60.
- 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* v. 30, nº 1, p.189 - 197.
- Appel, L. G. (1995), "Caracterização do sistema Ce/Al com diferentes precursores". Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ.
- Arbillá, G., Correa S. M. e Carvalho M. S. (1996) - *Ciência Hoje* v. 21, nº 122.
- Beckel, D., Dubach, A., Studart, A.R., Gauckler, L.J., (2006), "Spray pyrolysis of $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ thin film cathodes", *Journal of Electroceramic* v. 16, p. 221 – 228.
- Brandon, N.P., Skinner, S., Steele, B.C.H. (2003), "Recent advances in materials for fuel cell", *Annual Review of Materials Research*. V. 33, p. 183 – 213.
- Chiodelli, G., Malavasia, L., Massarottia, V., (2005), "Synthesis and characterization of $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_2$ polycrystalline and thin film materials" *Solid State Ionics* v. 176, p. 1505 – 1512.
- Da Silva, A.I.F; Afonso, J.C.; Sobral, L.G.S (2008)- "Avaliação do efeito da concentração de carbonato na eletrodeposição de cobre sobre discos de aço-carbono"- *Química Nova* v.31 nº.7, p. 1843-1850.
- De Azevedo, J.P.B., (2006) "Filmes de Óxido de Cério Intrínsecos e Dopados com Samário depositados por spray-pirólise". Projeto de Final de Curso de Graduação em Engenharia Metalúrgica. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro- UENF.
- De Souza, J. (2013) "Produção e caracterização de filmes de CDG depositados sobre substratos de quartzo e NiO-CDG por spray pirólise." Tese do Programa de Pós Graduação de Engenharia e Ciência dos Materiais. 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* v. 50, p. 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*, v.30, nº 5, p. 1339 - 1346.
- Elidrissi, B., Addou, M., Regragui, M., Monty, C., Bougrine, A., Kachouane, A.(2000), "Structural and optical properties of CeO₂ thin films prepared by spray pyrolysis", *Thin Solid Films* v.379, p. 23 – 27.
- Ferreira, R. (2011), "Síntese e caracterização de cerâmicas à base de céria duplamente dopada", Dissertação do Programa de Pós Graduação em Engenharia – PIPE. Universidade Federal do Paraná.
- 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* v. 91, p. 28 - 35.
- Giroto, E.M., Santos, I.A., (2003), "Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente", *Química Nova* vol.25, nº4, 632 – 647.
- 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* v. 141, p. 216 - 226.
- Haile, S. M. (2003), "Fuel Cell Materials and Components". *Acta Materialia*. V. 51, p. 5981 – 6000.
- Hirai, T., Teramoto K., Koike H., Naghashima K. and Tarui Y. (1997), "Initial Stage and Growth Process of Ceria, Yttria-Stabilized-Zirconia and Ceria-Zirconia Mixture Thin films on Si(100) Surfaces." *Japanese Journal of Applied Physics* v. 36, p. 5253 – 5258.
- Hong-Hsin, H., Chang, H.P., Chien, Y.T., Huang, M.C., Wang, J.S, (2005)- "Influence of annealing temperature on the grain growth of samarium-doped ceria". *Journal of Crystal Growth* v. 287, p. 458–462.
- Huang, H. H., Chang, H.P., Chien, Y.T., Huang, M.C., Wang, J.S. (2006) "Influence of annealing temperature on the grain growth of samarium-doped ceria". *Journal of Power Sources* v. 282, nº2, p. 458-462.

- Huang, K., Goodenough, J.B., (2000), “A solid oxide fuel cell based on Sr- and Mg-doped LaGaO₃ electrolyte: the role of a rare-earth oxide buffer”, *Journal of Alloys and Compounds* p.303 – 304, p. 454 – 464.
- Jung, G. B. (2001) “Preparation of samaria-doped ceria for solid-oxide fuel cell electrolyte by a modified sol-gel method”. *Journal of Materials Science*. v. 36, p. 5839 – 5844.
- Kevin H., S. Subhash S. C. (2013) – “Cathode-supported tubular solid oxide fuel cell technology: A critical review”- *Journal of Power Sources* v. 237, p. 84-97.
- Konstantinov, K., Stambolova, I., Peshev, P., Darriet, B., Vassilev, S. (2000)- “Preparation of ceria films by spray pyrolysis method”. *International Journal of Inorganic Materials*. v.2, p. 277 – 280.
- Ksapabutr, B., Panapoy, M., Choncharoen, K., Whongkasemjit, S., Traversa, E., (2008)- “Investigation of nozzle shape effect on Sm_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95} thin film prepared by electrostatic spray deposition”. *Thin Solid Films* 516, 5618–5624.
- Logothetidis, S., Patsalas, P., Evangelou, E. K., Konofaos, N., Tsiaoussis, I., Frangis, N. (2004), “ Dielectric properties and electronic transitions of porous and nanostructured cerium oxide films”, *Materials Science and Engineering B*, v. 109, p. 69 – 73.
- Minh, N.Q. (2005) “Ceramic fuel cells”. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 76, n. 3, p.563- 588.
- Minh, N.Q., (2004) “Solid oxide fuel cell technology—features and applications.” *Solid State Ionics*, v.174, p.271-277.
- Molenda, J.; Swierczek, K.; Zajac, W., (2007) “Functional materials for the ITSOFC.” *Journal Power Sources* , v. 173, p. 657-670.
- Mongensen, M., Sammes, N.M., Tompsett, G.A., (2000) “Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria”, *Solid State Ionics*, v. 129, p. 63–94.
- Muccilo, E.N.S., (2008) “Condutores de íons oxigênio - uma breve revisão.” *Cerâmica*, v. 54, p.129-144.
- Ohring, M., (1991), “The Materials Science of Thin Films”, *Academic Press, Inc.* v. 3 and 4, p. 79 – 177 and 195 – 243.

- Patil B., Pawar S. (2007) – “Spray pyrolytic synthesis of samarium doped ceria ($\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$) films for solid oxide fuel cells applications” – *Applied Surface Science*. v. 253, p. 4994-5002.
- Petrova, N.L., Niinisto, J., Putkonen, M., Niinisto, L., Arstila, K., Sajavaara, T. (2005) “Gadolinium oxide thin films by atomic layer deposition”- *Journal of Crystal Growth* v. 285, p. 191-200.
- Singhal, S. C., (2000) “Advances in solid oxide fuel cell technology.” *Solid State Ionics*, v. 135, nº 1-4, p. 305-313.
- Stambouli, A.B.; Traversa, E., (2002) “Fuel cells, an alternative to standard sources of energy.” *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v. 6, p.297-306.
- Tarôco, H.A, Andrade, S.T.D.P, Brant, M.C, Domingues, R.Z, Matencio, T. (2009) “ Montagem e Caracterização elétrica de Pilhas a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS)” *Química Nova*. v.32, nº5, p. 1297-1305.
- Venâncio, S.A. (2005) “Síntese e Caracterização de Filmes de Manganita de Lantânio Dopados com Estrôncio Utilizados com Catodos em Pilha a Combustível do Tipo Óxido Sólido”. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF.
- Wang, C., Akbar S. A., Chen W., E Patton V.D., (1995) – “Electrical Properties of High-Temperature Oxides, Borides, Carbides, and Nitrides”, *Journal of Materials Science* v. 30, p. 1627 – 1641.
- Weber, A., Tiffée, E. I. (2004), “Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile application.” *Journal of Power Sources*. v. 127, p.273 – 283.
- Wendt, H.; Götz, M. Linardi, M., (2000) “Tecnologia de células a combustível.” *Química Nova*, v. 23, nº 4, p. 538-546.
- Xiao, H., Reitz, T. (2006) “Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells with Thin Film Electrolyte for Operation at Reduced Temperatures.”- *Journal of Power Sources*, v. 161, p. 437-443.
- Yahiro, H., Eguchi, Y., Eguchi, K., Arai, H. (1988) “Oxygen ion conductivity of the ceriasamarium oxide system with fluorite structure”, *Journal of Applied Electrochemistry*, Springer Netherlands, v. 18, p. 527-531.

- Yun-Gyeom C., P. Jun- Young, S. Ji-Won. L. Jong-Ho, J. Hae-June, K. Byung-Kook, L. Hae-Weon e Y. Kyung J.(2013)- “Ceria-based electrolyte reinforced by sol-gel technique for intermediate-temperature solid oxide fuel cells” - *International Journal of Hydrogen Energy* v. 38 , p.9867 - 9872.
- 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* v. 178, p. 69–74.
- Živković, L., Lair, V., Lupan, O., Ringuedé, A. (2011)- “Effect of samarium addition and annealing on the properties of electrodeposited ceria thin films”- *Thin Solid Films* v. 519, p. 3538–3543.
- (<http://www.iwe.uni-karlsruhe.de/print/sofc.php>)-acessado em 05/01/2015
- (<http://www.tungsten.com/ebeam.gif>)- acessado em 05/01/2015.

ANEXO I

81-0792	Quality: C	Ce O2
CAS Number:		Cerium Oxide
Molecular Weight: 172.12		Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Volume[CD]: 158.55		Ref: Wolcyrz, M., Kepinski, L., J. Solid State Chem., 99, 409 (1992)
Dx: 7.211	Dm:	
Sys: Cubic		
Lattice: Face-centered		
S.G.: Fm $\bar{3}$ m (225)		
Cell Parameters:		
a 5.412	b	c
α	β	γ
I/lor: 15.07		
Rad: CuK α 1		
Lambda: 1.54060		
Filter:		
d-sp: calculated		
ICSD #: 072155		

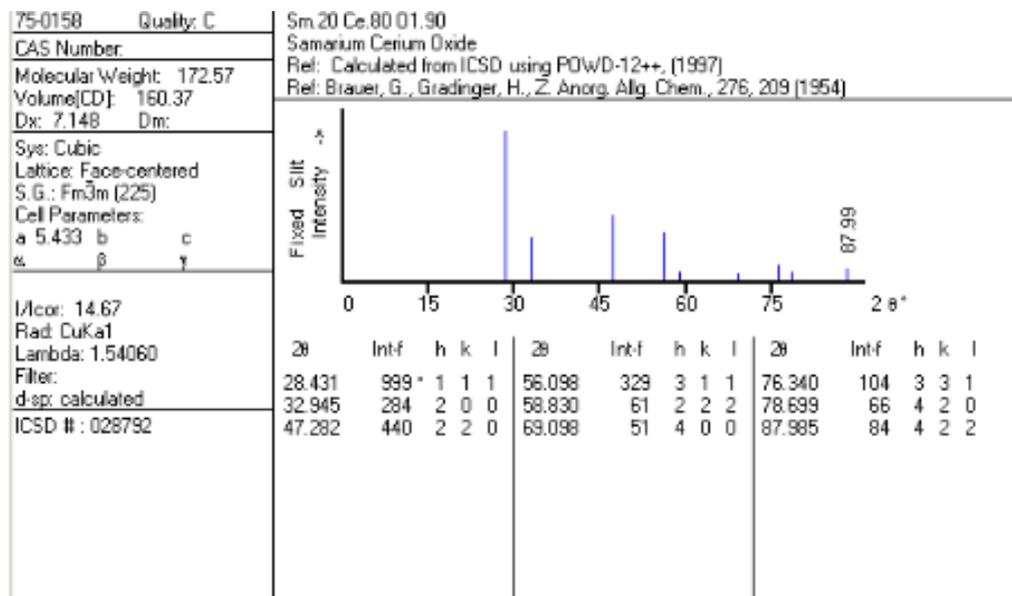
2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l
28.541	999 *	1	1	1	56.330	361	3	1	1	76.683	125	3	3	1
33.074	285	2	0	0	59.076	71	2	2	2	79.057	87	4	2	0
47.474	458	2	2	0	69.399	58	4	0	0	88.408	103	4	2	2

ANEXO II

75-0157	Quality: C	Sm.10 Ce.90 O1.95
CAS Number:		Samarium Cerium Oxide
Molecular Weight: 172.35		Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Volume[CD]: 159.48		Ref: Brauer, G., Gradinger, H., Z. Anorg. Allg. Chem., 276, 209 (1954)
Dx: 7.178	Dm:	
Sys: Cubic		
Lattice: Face-centered		
S.G.: Fm $\bar{3}$ m (225)		
Cell Parameters:		
a 5.423	b	c
α	β	γ
I/lor: 14.60		
Rad: CuK α 1		
Lambda: 1.54060		
Filter:		
d-sp: calculated		
ICSD #: 028791		

2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l
28.484	999 *	1	1	1	56.210	327	3	1	1	76.506	104	3	3	1
33.008	279	2	0	0	58.949	60	2	2	2	78.873	65	4	2	0
47.375	445	2	2	0	69.244	51	4	0	0	88.189	85	4	2	2

ANEXO III



ANEXO IV

