

Eletrólitos para pilhas PaCOS-TI derivados de filmes de GLDEM

OZÉAS DOS SANTOS LEITE

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY
RIBEIRO – UENF
CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
DEZEMBRO– 2017

Eletrólitos para pilhas PaCOS-TI derivados de filmes de GLDEM

OZÉAS DOS SANTOS LEITE

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

Orientador: Prof. Herval Ramos Paes Jr.

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
DEZEMBRO – 2017**

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF

Leite, Ozéas dos Santos

Eletrólitos para pilhas PaCOS-TI derivados de filmes de GLDEM / Ozéas dos Santos Leite. – Campos dos Goytacazes, 2017.

xiii, 132 f. : il.

Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) --
Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de
Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos
Goytacazes, 2017.

Orientador: Herval Ramos Paes Junior.

Eletrólitos para pilhas PaCOS-TI derivados de filmes de GLDEM

OZÉAS DOS SANTOS LEITE

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

Aprovado em 18 de Dezembro de 2017

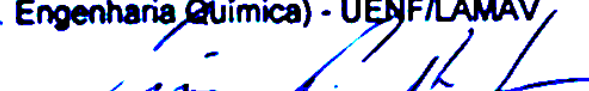
Comissão examinadora:



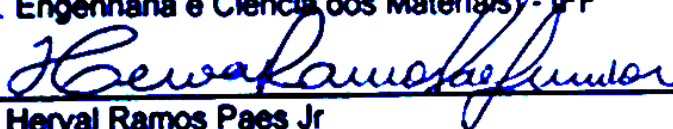
Prof. José Nilson França de Holanda
(DSc. Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - UENF/LAMAV



Prof. Márcia Giardinieri de Azevedo
(DSc. Engenharia Química) - UENF/LAMAV



Prof. Oséas Pereira Rocha
(DSc. Engenharia e Ciência dos Materiais) - IFF



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

Dedico esta tese à minha esposa, Alessandra e meus filhos Otávio, Gustavo, Arthur e Matheus pela maravilhosa família que somos e por acreditarem e me apoiarem neste trabalho.

Agradecimentos

Agradeço a Deus, em primeiro lugar, por todas as conquistas até este momento. Por preparar o caminho da minha vida, acrescentando pessoas que estão sempre prontas a me ajudar nos momentos em que eu mais preciso.

Aos meus pais Evaldo José Leite e Zenir Ribeiro dos Santos Leite, minha esposa Alessandra de Azevedo Dias Leite, meu irmão e companheiro de laboratório Evanildo dos Santos Leite pelo companheirismo, carinho e compreensão que me fortaleceram, principalmente, nos momentos difíceis dessa jornada.

Em especial Agradeço ao orientador desta tese, professor Herval Ramos Paes Junior, pela extrema dedicação e empenho no transcorrer deste trabalho.

Agradeço o apoio recebido pela equipe docente do LAMAV, em especial aos professores Marcello Filgueira e Angelus Giuseppe P. da Silva pela confiança depositada em minha pessoa e valiosas orientações.

Agradeço a toda equipe técnica do LAMAV, representados pelos colegas Michel Picanço Oliveira, Sílvio Gonçalves Mendes e Renan da Silva Guimarães, por todo apoio recebido durante os experimentos realizados no transcorrer do trabalho.

Agradeço o apoio dos colegas de pesquisa, em especial aos companheiros Oséas Pereira Rocha, Sandro Alberto Ibarra Sanchez, Slavson Silveira Motta e João Marcos de Oliveira Rangel pelo companheirismo, disponibilidade e apoio moral no transcorrer dos trabalhos executados.

Enfim, agradeço a todos que de forma direta ou indireta me ajudaram neste trabalho.

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

ELETRÓLITOS PARA PILHAS PACOS-TI DERIVADOS DE FILMES DE GLDEM

Ozéas Dos Santos Leite

18 de Dezembro, 2017

Orientador: Prof. Dr. Herval Ramos Paes Jr.

Este trabalho teve como principal objetivo a deposição de filmes de galato de lantânio dopados com estrôncio e magnésio (GLDEM) sobre substrato de Níquel e Céria dopada com Samário (NiO-CDS) utilizando-se a técnica de deposição spray-pirólise. Os filmes foram depositados sobre os substratos que foram produzidos pela sinterização de nano pó de NiO-CDS utilizando o processo de sinterização SPS (*Spark Plasma Sintering*). Os substratos produzidos com temperatura de sinterização de 1000 °C, pressão de 40 Mpa durante 5 minutos apresentaram densidade relativa de 88%, com aumento de 41,64 nm (pó) para 52,02 nm (pastilha) no tamanho do cristalito. Nos filmes de GLDEM foi investigada a influência da temperatura de deposição (350, 400 e 450 °C), do tempo de deposição (30, 40 e 50 minutos) e do fluxo da solução precursora (0,5 e 1,0 mL/min), em suas propriedades morfológica, estrutural e elétrica. Verificou-se que os filmes depositados tanto em temperatura de 350 °C, quanto no tempo de 50 min, apresentaram trincas, assim como os depositados com fluxo de 1,0 mL/min. Os demais filmes apresentaram-se densos e livres de trinca. A fase secundária $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ se mostrou presente nos filmes depositados a 350 e 400 °C. O aumento da temperatura de deposição provocou uma diminuição no tamanho de cristalito de 37,5 para 33,05 nm. A condutividade elétrica e a energia de ativação se mostraram altamente dependentes dos parâmetros de deposição. O filme depositado com temperatura de substrato de 450 °C por 30 minutos e fluxo de 0,5 mL/min apresentou densidade relativa de 98,5%, rugosidade superficial de 0,196 μm , tamanho médio de grão de 260 nm na horizontal e 568 nm na vertical. Este filme não apresentou fase secundária e obteve uma condutividade de 0,27 S/cm na temperatura de 800 °C com energia de ativação de 0,52 eV. Desta forma esta pode ser considerada a condição ideal para deposição de filmes de GLDEM sobre substratos de NiO-CDS por spray-pirólise para aplicação como eletrólito em PaCOS-TI.

Abstract of Thesis presented to CCT-UENF as a partial requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.) in Engineering and Materials Science degree

ELECTROLYTES FOR SOFC - IT DERIVED FROM LSGM FILMS

Ozéas dos Santos Leite

December 18th, 2017

Advisor: Prof. Dr. Herval Ramos Paes Junior.

This work had as main objective the deposition of lanthanum gallate doped with strontium and magnesium (LSGM) on nickel and ceria substrate doped with Samarium (NiO-SDC) using the spray-pyrolysis technique. The films were deposited on the substrates which were produced by the sintering of NiO-SDC nano powder using the SPS (Spark Plasma Sintering) sintering process. Substrates produced with a sintering temperature of 1000 °C, pressure of 40 MPa for 5 minutes showed a relative density of 88%, increasing from 41.64 nm (powder) to 52.02 nm (pellet) in the crystallite size. In the LSGM films, the influence of deposition temperature (350, 400 and 450 °C), deposition time (30, 40 and 50 minutes) and flow of the precursor solution (0.5 and 1.0 mL / min) , in its morphological, structural and electrical properties. It was verified that the films deposited at a temperature of 350 °C and in the time of 50 min presented cracks, as well as those deposited with a flow of 1.0 mL / min. The other films presented dense and free of crack. The secondary phase $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ was present in the films deposited at 350 and 400 °C. The increase in deposition temperature caused a decrease in crystallite size from 37.5 to 33.05 nm. The electrical conductivity and the activation energy were highly dependent on the deposition parameters. The film deposited at a substrate temperature of 450 °C for 30 minutes at a flow rate of 0.5 mL / min showed a relative density of 98.5%, surface roughness of 0.196 μm , mean grain size 260 nm horizontal and 568 nm vertical. This film had no secondary phase and obtained a conductivity of 0.27 S/cm at the temperature of 800 °C with activation energy of 0.52 eV. In this way, it can be considered the ideal condition for the deposition of LSGM films on NiO-SDC substrates by spray-pyrolysis for application as electrolyte in SOFC-IT.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE GERAL.....	I
ÍNDICE DE FIGURAS	IV
ÍNDICE DE TABELAS	X
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 Pilha a Combustível de Óxido Sólido – PaCOS	4
2.2 Componentes e configurações de PaCOS	6
2.2.1 Propriedades dos componentes da PaCOS	8
2.2.2 Eletrólito.....	9
2.2.3 Anodos.....	15
2.3 Técnicas de deposição para a produção de filmes de GLDEM	19
2.3.1 Pulverização Catódica (<i>Sputtering</i>).....	20
2.3.2 Deposição por Laser Pulsado (DLP)	22
2.3.3 Deposição Eletroforética (DEF).....	23
2.3.4 Deposição por Spray-Pirólise	25
2.3.4.1 Deposição por Spray-Pirólise Pressurizado (DSP).....	26
.....	26
2.4- Características de filmes de GLDEM depositados por diferentes técnicas.	27
2.4.1- Filmes de GLDEM depositados por pulverização catódica.....	27
2.4.2- Filmes de GLDEM depositados por DLP.....	41
2.4.3- Filmes de GLDEM depositados por DEF.....	41
2.4.4- Filmes de GLDEM depositados por Spray-Pirólise.....	43
2.5 Sinterização por Plasma Pulsado	45
2.6 Sinterização de componentes de PaCOS por SPS.	49
2.7 – Estado da arte de filmes de GLDEM.....	54

3 METODOLOGIA	56
3.1 Preparação dos substratos para deposição	59
3.1.1 Sinterização	60
3.1.2 Remoção de carbono	62
3.1.3 Lixamento	63
3.1.4 Determinação da densidade aparente das pastilhas usando o método de Arquimedes	64
3.2 Preparação da solução precursora	65
3.3 Deposição dos filmes	66
3.4 Pré-tratamento térmico e tratamento térmico.	68
3.5 Caracterização	68
3.5.1 Caracterização estrutural	68
3.5.2 Caracterização morfológica	69
3.5.2.1 Caracterização morfológica do substrato de NiO-CDS.....	70
3.5.2.2 Caracterização morfológica dos filmes de GLDEM	70
3.5.3 Caracterização elétrica.....	72
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
4.1 Caracterização dos substratos de NiO-CDS	75
4.1.1 Medida de Densidade dos substratos	75
4.1.2 Caracterização morfológica	76
4.1.3 Caracterização estrutural dos pós precursores e do substrato	79
4.1.4 Caracterização elétrica	81
4.2 Caracterização morfológica dos filmes de GLDEM depositados sobre substratos de NiO-CDS.	82
4.2.1 Análise do efeito do fluxo da solução precursora na morfologia dos filmes de GLDEM depositados sobre substratos de NiO-CDS....	82
4.2.2 Análise do efeito da temperatura e do tempo de deposição na morfologia dos filmes de GLDEM sobre substratos de NiO-CDS.....	85

4.2.2.1 Análise do efeito da temperatura e do tempo de deposição na rugosidade dos filmes de GLDEM depositados sobre substratos de NiO-CDS.	89
4.2.3 Medida de densidade dos filmes de GLDEM depositados sobre substratos de NiO-CDS.....	92
4.2.4- Medida do tamanho de grão dos filmes de GLDEM depositados sobre substratos de NiO-CDS.....	93
4.3 Caracterização estrutural de filmes de GLDEM depositados sobre substratos de NiO-CDS.	96
4.4.1- Análise do efeito da temperatura e do tempo deposição na condutividade elétrica dos filmes de GLDEM.....	99
5 CONCLUSÃO	106
5.1 Conclusão	106
5.2 Sugestões para trabalhos futuros.....	108
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	109
7- ANEXOS	120
7.1 – Anexo I - ficha padrão jcpds para NiO	120
7.2 – Anexo II - ficha padrão jcpds para CDS	122
7.3 – Anexo III - ficha padrão jcpds para GLDEM.....	124
7.4– Anexo IV - ficha padrão jcpds para SrLaGa ₃ O ₇	127
7.5– Anexo V – imagem utilizada para contagem das distâncias entre os grãos.....	131
7.6– Anexo VI – Relatório estatístico da medida de espessura dos filmes	132

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Componentes básicos de uma PaCOS.....	6
Figura 2 - Componentes de uma PaCOS nas configurações planar (a) e tubular (b).....	7
Figura 3 - Funcionamento da PaCOS	7
Figura 4 - (a) Representação esquemática da célula unitária de uma estrutura perovskita típica ABO_3 e (b) Esquema da configuração de ponto de cela mostrando o raio crítico, $r_{crit.}$, formado pelos cátions A e B.	12
Figura 5 - Variação da condutividade em função da temperatura de vários eletrólitos sólidos condutores de íons.	14
Figura 6- Esquema da RTF, em um anodo de PaCOS. (a) Uma partícula ZEI, (b) Uma partícula de Ni.	16
Figura 7- DRX do pó de NiO-CDS.....	18
Figura 8- DRX de uma pastilha de um anodo de NiO-CDS.....	19
Figura 9 - Sistema de deposição por Pulverização catódica.....	21
Figura 10 - Esquema do princípio da técnica de deposição a laser pulsado....	23
Figura 11 - Representação esquemática de um sistema de deposição por DEF.	24
Figura 12 - Esquema do sistema de deposição pelo método de spray-pirólise.	26
Figura 13 - Morfologia do filme de GLDEM depositado por pulverização catódica e tratado termicamente durante 1 hora.	27
Figura 14 - Difractogramas de raios X para filmes de GLDEM depositados por pulverização catódica sobre substrato de CFBE, a) tratados a 1000 °C e b) tratados a 1200 °C por 1 hora.	28
Figura 15 - Gráfico da variação da condutividade elétrica com a temperatura para filmes de GLDEM.	29
Figura 16 - Difractogramas de raios X de filmes de GLDEM preparados por pulverização catódica e tratados a 600-1200 °C.	30
Figura 17 - Imagens MEV da seção transversal do filme produzido a 2 Pa como depositados(a) e após tratamento térmico a 1100 °C (b).....	31
Figura 18 - Imagens MEV da seção transversal do filme produzido a 1Pa como depositados(a) e após tratamento térmico (b).....	31

Figura 19 - Imagens de MEV das seções transversais do filme que não é estanque aos gases produzido a 2 Pa e tratado termicamente.	32
Figura 20 - Morfologia dos filmes de GLDEM depositados à a) 100 °C, b) 200 °C e c) 300 °C, por pulverização catódica por 4 horas e tratados a 1000 °C por 2 horas.	33
Figura 21 - Morfologia dos filmes de GLDEM depositados em: a) 2,6 W/cm ² por 4 horas, b) 5W/cm ² por 4 horas e c) 7,8W/cm ² por 12 horas.	34
Figura 22 - Morfologia dos filmes de GLDEM depositados em diferentes pressões: a) 8 Pa por 12 horas, b) 5 Pa por 12 horas e c) 2 Pa por 12 horas.(seção transversal) a1) 8 Pa por 12 horas, b1) 5 Pa por 12 horas e c1) 2 Pa por 12 horas.(vista de topo)	35
Figura 23 - Gráfico da variação da condutividade elétrica com a temperatura para filmes de GLDEM.	36
Figura 24 - Difratogramas de raios X de filmes de GLDEM depositado sobre substrato de LSCM e Si.	37
Figura 25 - Difratograma de raios X de filme de GLDEM tratado termicamente a 1000 °C durante 1 hora.....	38
Figura 26 - Micrografia de seção transversal de um filme de GLDEM depositado sobre anodo de NiO-CDS.	39
Figura 27 - Espectro de impedância da pilha unitária com anodo de NiO-CDS e eletrólito de GLDEM.	40
Figura 28 - Micrografia obtida por MEV de filme de GLDEM depositado por DLP sobre substrato de NiO, com bombardeio de a) 72x10 ³ vezes do laser sobre o alvo La _{0,8} Sr _{0,2} Ga _{0,8} Mg _{0,2} O _{3-δ} . e b) 1080x10 ³ vezes do laser sobre o alvo La _{0,9} Sr _{0,1} Ga _{0,8} Mg _{0,2} O _{3-δ}	41
Figura 29 - Micrografia obtida por MEV da superfície do filme de GLDEM depositado por DEF a) micrografia de topo e b) micrografia da seção transversal.....	42
Figura 30 - Micrografias obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de GLDEM depositados a: A) 300 °C, B) 325 °C, C) 350 °C e D) 375 °C, com fluxo da solução de 0,5 mL/min, (A,B,C e D) e 1,0ml/min (E,F,G,e H) pré-tratados e tratados termicamente.	43
Figura 31 - Variação do ln[T/(R.esp)] em função do inverso da temperatura de medida para filmes de GLDEM depositados nas temperaturas de substrato de	

300, 325, 350 e 375 °C e fluxo da solução precursora de 0,5 mL/min e tratados termicamente a 900 °C por 2 h:.....	44
Figura 32 - Sistema SPS típico.	46
Figura 33 - Matriz de grafite e pistões posicionados na câmara de vácuo, onde: (a) Câmara à vácuo de um equipamento SPS com matriz de grafite entre pistões (b) matriz e pistões aquecidos.	47
Figura 34 - Distribuição de temperatura em um componente de sinterização SPS.....	48
Figura 35 - Pastilhas como sinterizadas (a) e após tratamento térmico(b).	50
Figura 36 - Comparação entre os resultados de densidade obtidos por Chen e colaboradores e Rocha, 2016.	51
Figura 37- Gráfico da variação da condutividade em função da variação da temperatura de um eletrólito de GLDEM produzido por SPS.....	52
Figura 38 - Micrografias de pastilhas Ni-YSZ sinterizadas em diferentes temperaturas: (a) 1000 , (b) 1100 , (c) 1200, e (d) 1300 °C.	53
Figura 39 - Metodologia empregada para a produção e caracterização dos substratos de NiO-CDS.....	57
Figura 40 - Metodologia empregada para a produção e caracterização dos filmes de GLDEM.	58
Figura 41 - a) Matriz cilíndrica de grafite densificado, onde: $\Phi_a=30,0\text{mm}$; $b=15,5\text{mm}$; $C=30,0\text{mm}$. b) Pistão de grafite densificado, onde: $\Phi_a=15,0\text{mm}$; $b=20,0\text{mm}$	59
Figura 42 - a) Conjunto (Matriz, pistões e discos de grafite); b) Esquema do posicionamento dos elementos na matriz.	60
Figura 43 - Equipamento de Sinterização por Plasma Pulsado - Setor de Materiais de Alta Dureza LAMAV – UENF).	60
Figura 44- Fixação da matriz entre os eletrodos na SPS.	61
Figura 45 - Programação de rampa e patamar de aquecimento, utilizada neste trabalho para sinterização das pastilhas. A) 1000° C e b) 1200° C.....	61
Figura 46 - Ferramentas utilizadas no processo de lixamento da pastilha de NiO-CDS.	63
Figura 47 - Aparato utilizado para obtenção do valor da massa imersa da amostra de NiO-CDS para o teste de densidade.	64

Figura 48 - Sistema de deposição por spray-pirólise disponível na Oficina de Filmes do LAMAV/CCT/UENF.....	66
Figura 49 - Chapa aquecedora utilizada na caracterização elétrica.....	72
Figura 50 - Esquema simplificado do equipamento utilizado para caracterização elétrica.....	73
Figura 51 - Pastilhas de NiO-CDS produzidas por SPS na temperatura de permanência de:.....	75
Figura 52 - Imagens obtidas por microscopia confocal da microestrutura da superfície da pastilha de NiO-CDS fabricada por SPS com temperatura de 1000 °C e pressão de 40 MPa tratada a 900 °C por 2 horas para retirada de carbono a) Antes do lixamento e b) após o lixamento.....	77
Figura 53 - Linhas sobre as quais foram realizadas as medidas de rugosidade (a) antes do lixamento e (b) após o lixamento.....	78
Figura 54 - Difratoograma de raios X a) do pó de NiO-CDS e b) da pastilha de NiO-CDS sinterizada.	80
Figura 55 - Variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para substrato de NiO-CDS fabricado por SPS com temperatura de 1000 °C e 40MPa.....	81
Figura 56 - Imagens por microscopia confocal com aumento 1075 X, da microestrutura da superfície de filmes de GLDEM depositados por spray pirólise com fluxo de 1,0 mL/min durante 30 min e tratados termicamente a 900 °C por 2 horas e temperatura de substrato de a) 350, b) 400 e c) 450 °C.	83
Figura 57 - Imagens por microscopia confocal com aumento 1075 X, da microestrutura da superfície de filmes de GLDEM depositados por spray-pirólise com fluxo de 0,5 mL/min durante 30 min, tratados termicamente a 900 °C por 2 horas e temperatura de substrato de a) 350 , b) 400 e c) 450 °C.	84
Figura 58 - Imagens por microscopia confocal com aumento 1075 X, da microestrutura da superfície de filmes de GLDEM depositados por spray-pirólise com fluxo de 0,5 mL/min durante 40 min, tratados termicamente a 900 °C por 2 horas e temperatura de substrato de a) 400 e b) 450 °C.	86
Figura 59 - Imagens por microscopia confocal com aumento 1075 X, da microestrutura da superfície de filmes de GLDEM depositados por spray pirólise com fluxo de 0,5 mL/min durante 50 min, tratados termicamente a 900 °C por 2 horas e temperatura de substrato de a) 400 e b) 450 °C.	86

Figura 60 - Medidas de espessura dos filmes GLDEM obtidas por microscopia confocal.....	87
Figura 61 - Microscopia confocal para medição de espessura no filme de GLDEM depositado a 450 °C durante 30 minutos com fluxo da solução precursora de 0,5 mL/min com aumento de 1075 X.....	88
Figura 62 - Linhas sobre as quais foram realizadas as medidas de rugosidade dos filmes de GLDEM (a) 350 °C - 30min, b) 400 °C - 30 min, c) 450 °C - 30 min, d) 450 °C - 40min e e) 450 °C - 50min.....	90
Figura 63 - Rugosidade média dos filmes de GLDEM em função do tempo e da temperatura de deposição.....	91
Figura 64 - Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de 17091x, da vista transversal dos filmes depositados com fluxo da solução precursora de 0,5 mL/min durante 30 minutos e temperatura de deposição de: a) 350 e b) 400 °C .	93
Figura 65 - Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de 17091x, da vista transversal dos filmes depositados com fluxo da solução precursora de 0,5 mL/min durante 30 minutos e temperatura de deposição de 450 °C.....	94
Figura 66 - Histogramas da distribuição dos tamanhos de grãos do filme depositado com fluxo de solução de 0,5mL/min, durante 30 minutos com temperatura de substrato de 450 °C na direção horizontal (a) e vertical (b). ...	95
Figura 67 - Difratoograma de raios X de um filme de GLDEM depositado a 350 °C durante 30 minutos, com fluxo de 0,5 mL/min, pré-tratado a 500 °C por 30 min e tratado termicamente a 900 °C por 2 h.....	96
Figura 68 - Difratoogramas de raios X de um filme de GLDEM depositado a 400 °C durante 30 minutos, com fluxo de 0,5 mL/min, pré-tratado a 500 °C por 30 min e tratado termicamente a 900 °C por a) 2, b) 4 e c) 6 horas.....	96
Figura 69 - Difratoogramas de raios X de um filme de GLDEM depositado a 450 °C durante 30 minutos, com fluxo de 0,5 mL/min, por 30 min: a) sem pré-tratamento térmico, b) pré-tratado a 500 °C por 30 min e c) tratado termicamente a 900 °C por 2 h.....	97
Figura 70 - Variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para filmes de GLDEM depositados por spray-pirólise com fluxo da solução precursora de 0,5 mL/min e durante: a) 30 (Temperatura de deposição de 350,	

400 e 450 °C) b) 40 e c) 50 (Temperatura de deposição de 400 e 450 °C) minutos.....	100
Figura 71 - Variação da energia de ativação em função da temperatura de substrato para filmes de GLDEM depositados por spray pirólise com fluxo da solução precursora de 0,5 mL/min durante 30, 40 e 50 minutos.....	101
Figura 72 - Variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para filmes de GLDEM depositados por spray- pirólise com fluxo da solução precursora de 0,5 mL/min durante 30, 40 e 50 minutos e temperatura de deposição:a) 400 e b) 450 °C.	102
Figura 73 - Variação da energia de ativação em função da temperatura de deposição para filmes de GLDEM depositados por spray-pirólise com fluxo da solução precursora de 0,5 mL/min durante 30, 40 e 50 min e temperatura de deposição de 400 e 450 °C.....	102
Figura 74 - Resumo dos principais resultados obtidos neste trabalho.	105

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Características dos diferentes tipos de pilhas a combustível.	5
Tabela 2 - Impurezas, densidade e condutividade de diversas composições de GLDEM preparados na forma mássica.	13
Tabela 3 - Valores de condutividade iônica a 800 °C para o GLDEM com diferentes teores de Sr e Mg	14
Tabela 4 - Parâmetros para deposição com spray-pirólise	26
Tabela 5 - Parâmetros de deposição por Pulverização catódica.....	27
Tabela 6 - Parâmetros de deposição utilizados por Sasaki <i>et al</i> 2008	29
Tabela 7- Resultados obtidos a partir da espectroscopia de impedância eletroquímica,.....	40
Tabela 8 - Estado da arte de componentes de PaCOS produzido por SPS	50
Tabela 9 - Resumo dos trabalhos onde filmes de GLDEM foram depositados por diversas técnicas em diferentes substratos.....	54
Tabela 10 - Parâmetros para a deposição dos filmes de GLDEM por spray-pirólise	67
Tabela 11- Densidades relativa das amostras de NiO-CDS produzidas por SPS.	76
Tabela 12 - Taxa de deposição de filmes de GLDEM depositados por spray-pirólise.....	88
Tabela 13 - Medidas da rugosidade média por linha (Ra) e da média das rugosidades nas dez linhas (Rm) para filmes de GLDEM.....	91
Tabela 14 - Medida de densidade do filme	92
Tabela 15 - Tamanho de cristalitos para os filmes de GLDEM depositados durante 30 minutos e tratados termicamente a 900 °C durante 2 horas em função da temperatura de deposição.	98
Tabela 16 - Tamanho de cristalitos para os filmes de GLDEM depositados com temperatura de substrato de 400 °C durante 30 minutos e tratados termicamente a 900 °C durante 2, 4 e 6 horas calculados pela equação de Scherrer em função da temperatura de deposição.	99
Tabela 17 - Condutividade elétrica estimada a 800 °C, dos filmes de GLDEM depositados a 400 e 450 °C durante 30 e 40 minutos, com fluxo de 0,5 mL/min.	103

Tabela 18 - Comparação da condutividade elétrica e energia de ativação para o
GLDEM..... 103

ABREVIATURAS E UNIDADES DE MEDIDA

A - Amper

AlN - Nitreto de alumínio

CDG - Céria dopada com gadolína

CDS - Céria dopada com Samário

CERMET - Compósito, obtido a partir da mixagem de metal com cerâmica

CET - Coeficiente de expansão térmica

CVD - Deposição química em fase de vapor

DC - *Direct current* (Corrente contínua)

DRX - difração de raios X

Ea - Energia de ativação

eV - eletrovolt.

GΩ - Giga Ohm

GLDEM - Galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio

°C - Grau centígrado

H₂ - Molécula de hidrogênio

H₂O - Molécula de água

JCPDS - *Joint Committee on Diffraction Standards*

KN - Kilonewton = 10³ Newtons.

μm - Micrometro = 10⁻⁶ metros

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

M Pa - Megapascal = 10⁶ Pascal

mL/min - mililitros por minutos

mm - Milímetro = 10⁻³ metros

Ni- Níquel

NiO - Óxido de níquel

nm – Nanômetro = 10⁻⁹ metros

O₂ - Molécula de oxigênio

Pa - Pascal

PaCOS - Pilhas a Combustível de Óxido Sólido

PVD - Deposição física em fase de vapor

RTF - Região de Tripla Fase

SPS - *Spark Plasma Sintering*

S/cm - Siemens por centímetros

TiB₂ - Diboreto de titânio

ZEI - Zircônia estabilizada com ítria

1 INTRODUÇÃO

2

3 A conversão de energia por meio de pilhas a combustível de óxido sólido
4 (PaCOS) é uma das fontes alternativas de energia mais atrativas devido a sua
5 elevada eficiência de conversão, possibilidade de uso de diversos combustíveis
6 e pelo fato de ser uma tecnologia limpa (Nascimento e Mohallen, 2009,
7 Shao *et al.*, 2012 e Morales *et al.*, 2016).

8 No entanto, as aplicações práticas de PaCOS ainda são limitadas devido a
9 questões econômicas, particularmente devido aos altos custos dos materiais
10 que a compõem. As PaCOS só serão comercialmente viáveis se os custos de
11 produção diminuírem significativamente, especialmente o eletrólito de óxido
12 sólido, uma vez que este é um componentes de grande importância das
13 PaCOS. (Morales *et al.*,2016).

14 No sentido de viabilizar a aplicação da PaCOS na área de geração de
15 energia elétrica, deve-se reduzir a temperatura de operação para temperaturas
16 intermediárias (TI) de 500 – 800 °C.

17 Considerando que a seleção de materiais dos componentes da pilha e o
18 projeto da fabricação são principalmente determinados pelas propriedades do
19 eletrólito, a seleção dos materiais de eletrólitos é um passo crucial para o
20 desenvolvimento de dispositivos adequados. Além disso, esta tarefa é ainda
21 mais complicado porque a atenção também deve ser focada em outros
22 parâmetros, como, estabilidade química em pressão parcial de oxigênio
23 elevada e faixa de temperatura, propriedades mecânicas, compatibilidade de
24 expansão química e térmica com eletrodos e outros componentes.(Amado,
25 2007 e Muccilo, 2008).

26 Nesse contexto, a zircônia estabilizada com ítria (ZEI) é o material que
27 mais se tem utilizado para fabricação de eletrólitos em pilhas à combustível de
28 óxido sólido (PaCOS) devido a propriedades como elevada estabilidade
29 térmica e química, assim como condução puramente iônica numa vasta gama
30 de condições, estabilidade em ambientes oxidantes e redutores e
31 compatibilidade com os materiais dos eletrodos. Entretanto, a condutividade
32 iônica da ZEI em temperaturas baixas e intermediárias (450 - 800 °C) é menor
33 do que a céria, como a céria dopada com gadolinia (CDG) ou materiais a base

1 de galato de lantânio, como galato de lantânio dopado com estrôncio e
2 magnésio (GLDEM). (Gong *et al.*, 2006).

3 Por isso, a redução da temperatura de operação para uma temperatura
4 intermediária é o principal desafio das atividades de pesquisa em PaCOS.
5 Sendo assim, uma redução na temperatura de operação pode melhorar
6 significativamente a estabilidade e desempenho da pilha por longos períodos,
7 além de ampliar a seleção de materiais, permitindo, por exemplo, o uso de
8 interconectores metálicos, os quais apresentam menor custo que os
9 interconectores cerâmicos. (Gong *et al.*, 2006, Inagaki *et al.*, 2008 e
10 Morales *et al.*, 2016).

11 Nos últimos anos, esforços consideráveis têm sido devotados ao
12 desenvolvimento de PaCOS com eletrólitos preparados na forma de filmes de
13 céria dopada com gadolínio ou galato de lantânio dopado com estrôncio e
14 magnésio. Isso também se deve ao fato da condutividade iônica da céria
15 dopada ser muito maior que a da zircônia estabilizada com Ítria em
16 temperaturas intermediárias (500 – 800 °C) (Gong *et al.*, 2006, Inagaki *et al.*,
17 2008 e Morales *et al.*, 2016). Também se insere neste contexto para utilização
18 como eletrólito uma família de materiais condutores iônicos derivada do galato
19 de lantânio que apresenta elevada condutividade iônica e coeficiente de
20 expansão térmica compatível com os eletrodos e interconector da pilha (Liu *et*
21 *al.*, 2009, Gomes 2012 e Sun *et al.*, 2012).

22 A técnica de deposição por spray-pirólise tem atraído a atenção de diversos
23 pesquisadores uma vez que esta é simples, de baixo custo e de alta eficiência
24 e flexibilidade na preparação da solução precursora (Gomes, 2012 e Liu *et al.*,
25 2009).

26 O grupo de pesquisa em Materiais Cerâmicos da UENF é pioneiro na
27 deposição de filmes de GLDEM por spray-pirólise sobre substratos de aço inox
28 444 (Gomes, 2012 e Rangel, 2016). No entanto, este substrato não possui as
29 características necessárias para ser utilizado como anodo suporte em PaCOS.
30 A deposição de filmes sobre substratos que possuam características de anodo
31 e que possam ser utilizados como suporte da pilha, nas condições de operação
32 das pilhas PaCOS-TI não foi investigada e pode ser uma importante
33 contribuição para as pesquisas de novos materiais para eletrólitos de PaCOS.
34 A preparação desses substratos é de grande importância para produção de

1 filmes por spray-pirólise onde uma das técnicas utilizadas para fabricação dos
2 componentes de PaCOS é a sinterização de pós cerâmicos.

3 A sinterização por SPS (*Spark Plasma Sintering*-) tem sido muito utilizada
4 nas últimas décadas por suas vantagens em relação ao método tradicional.
5 Embora a maioria dos trabalhos publicados esteja relacionada à pesquisa de
6 materiais considerados de difícil sinterização, como compósitos à base de
7 diboreto de titânio (TiB_2) e nitreto de alumínio (AlN) (Pessanha Junior, 2014),
8 algumas pesquisas relacionadas à fabricação de anodos e eletrólitos de
9 PaCOS têm atraído a atenção de pesquisadores (Anselmi-Tamburini *et al.*,
10 2006, Chen *et al.*, 2004, Chen *et al.*, 2003, Bezdorozhev, 2013, Chang, 2008 e
11 Rocha, 2016). Este processo permite a utilização de temperaturas mais baixas
12 e tempos muito menores, comparado com a sinterização tradicional,
13 produzindo alta densificação com pequeno crescimento de grãos (Pessanha
14 Júnior, 2014).

15 A produção de filmes de GLDEM trata-se de um estudo que ainda não
16 apresenta as características ideais para a sua aplicação, particularmente para
17 filmes depositados por spray-pirólise pressurizado.

18 Adicionalmente, pode-se afirmar que não existe produto comercial na
19 área de pilhas PaCOS-TI com eletrólito de GLDEM, seja preparado utilizando
20 materiais na forma mássica ou de filmes. Ao mesmo tempo, deve-se ressaltar
21 que as atividades de pesquisa desenvolvidas em pilhas PaCOS- TI são
22 bastante intensas.

23

24

25

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Pilha a Combustível de Óxido Sólido – PaCOS

Novas tecnologias têm surgido nos últimos anos, a fim de atender a demanda do mercado energético que busca fontes com uso racional e econômico dos recursos da natureza. Neste contexto surgem as pilhas a combustível como uma fonte limpa de energia e com alto rendimento.

As pilhas a combustível (PaC) são dispositivos que tem a capacidade de converter energia química em energia elétrica, a partir da reação eletroquímica entre um combustível (H_2) e um oxidante (O_2), com mínima emissão de poluentes tóxicos e alta eficiência (Tarôco *et al.*, 2009; Mekhilef *et al.*, 2012).

As PaCs são alternativas favoráveis aos métodos convencionais de geração de eletricidade de pequena escala. Combustíveis a base de hidrogênio e hidrocarbonetos contêm significativa energia química em comparação com os materiais das baterias convencionais. Assim, as PaCs têm tido amplo desenvolvimento para numerosas aplicações (Mekhilef *et al.*, 2012).

As pilhas a combustível diferenciam-se por sua temperatura de funcionamento, eficiência, aplicações e custos. Elas são classificadas de acordo com a escolha do combustível e eletrólitos em seis grupos.

- Alcalinas (PaCA) com temperatura de operação entre 60-90 °C,
- Membrana polimérica (PaCMP), 80-90 °C,
- Carbonato fundido (PaCCF), 650-700 °C,
- Ácido fosfórico (PaCAF), 160-200 °C,
- Óxido sólido (PaCOS), 800-900 °C e
- Metanol direto (PaCMD), 60-120 °C

Cada pilha possui um eletrólito com temperatura de operação diferente, fazendo com que tenham aplicações diversificadas como aeroespaciais, estacionárias ou móveis (Tarôco *et al.*, 2009; Mekhilef *et al.*, 2012).

A Tabela 1 apresenta as características dos diferentes tipos de pilhas a combustível.

Tabela 1 - Características dos diferentes tipos de pilhas a combustível.

Tipos de Pilhas a Combustível	Eletrólito mais Usado	Temperatura de operação (°C)	Aplicações	Potência
Eletrólito de Membrana Polimérica (PaCMP)	Polímeros Orgânicos	60 – 120	Veículos, residências, aparelhos portáteis	5 - 250 kW
Alcalina (PaCA)	Solução aquosa de Hidróxido de Potássio	65 – 220	Veículos e unidades estacionárias.	5-150 kW
Ácido Fosfórico (PaCAF)	Ácido Fosfórico Líquido.	160 – 220	Unidades estacionárias	50kW-11MW
Óxido Sólido (PaCOS)	Zircônia Estabilizada com Ítria (ZEI)	500-1000	Veículos, unidades estacionárias, cogeração de energia e calor.	100kW-250kW
Carbonato Fundido (PaCCF)	Solução líquida de lítio, sódio e/ou carbonato de potássio (CO_3^{2-})	500 – 800	Unidades estacionárias e cogeração de energia e calor.	100kW-2MW
Metanol Direto (PaCMD)	Polímeros Orgânicos	60 – 120	Equipamentos portáteis: celulares, laptops, filmadoras.	5kW

Fonte: Adaptado de (Florio *et al.*, 2004; Weber *et al.*, 2004 e Amado *et al.*, 2007).

A classificação das Pilhas a Combustível é usualmente definida pelo eletrólito, já que este determina a temperatura de operação e a configuração da pilha. A única pilha que não se classifica deste modo é a PaCMD (pilha a

combustível com metanol direto), onde o anodo é alimentado diretamente com metanol, sem a reforma prévia deste. Há também uma segunda classificação, que pode ser feita de acordo com a temperatura de operação. Portanto, podem ser encontrados dispositivos de temperatura baixa, intermediária e alta. As pilhas a combustível de baixa temperatura ($T < 250 \text{ }^\circ\text{C}$) são a de membrana polimérica (PaCMP), a de ácido fosfórico (PaCAF), a alcalina (PaCA) e a de metanol direto (PaCMD). Neste contexto, dois diferentes tipos de pilhas a combustível de temperatura intermediária (T entre 500 e $800 \text{ }^\circ\text{C}$) e alta (T entre 800 e $1000 \text{ }^\circ\text{C}$) têm sido desenvolvidos: (PaCCF) e (PaCOS) (Amado *et al.*, 2007).

2.2 Componentes e configurações de PaCOS

Quanto à estrutura, uma pilha unitária de óxido sólido consiste essencialmente de dois eletrodos porosos, um catodo (terminal positivo) e um anodo (terminal negativo) separados por um eletrólito, que é um material impermeável que permite movimentação aos íons entre os eletrodos (Amado, *et al.*, 2007). Além destes componentes, são necessários interconectores e selantes. A Figura 1 mostra os componentes básicos de uma PaCOS.

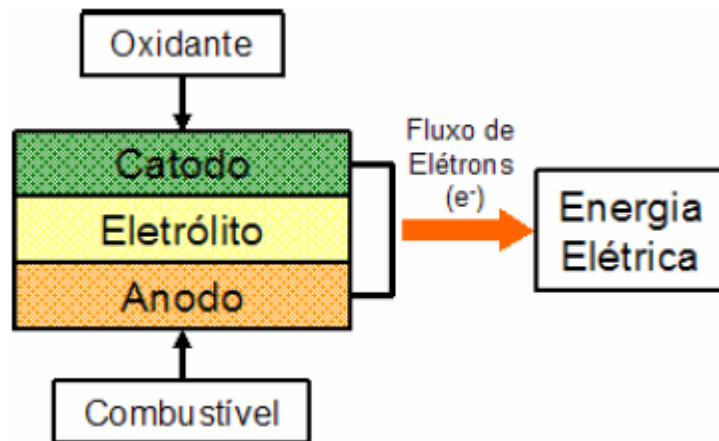


Figura 1 - Componentes básicos de uma PaCOS.
Fonte: (Vargas *et al.*, 2007).

Segundo Hajimolana *et al.*, (2011) existem duas principais configurações de pilhas: a tubular e a planar. Essas duas configurações são apresentadas na Figura 2.

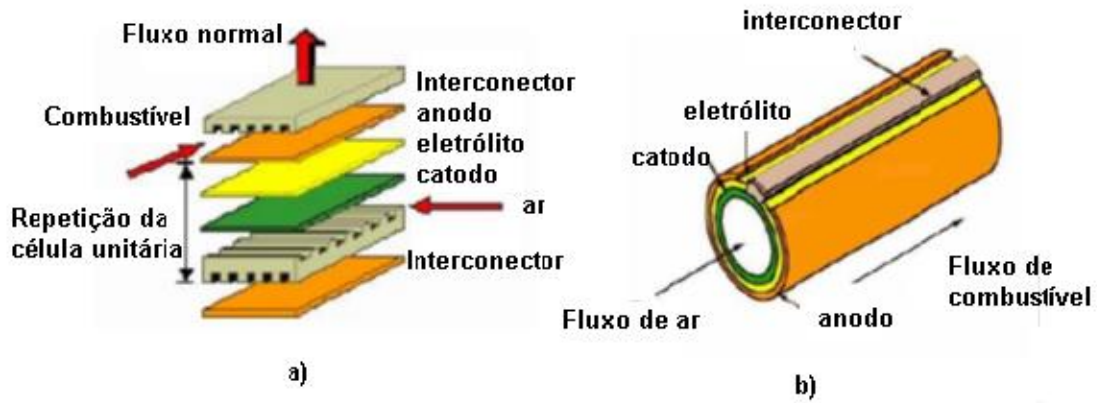


Figura 2 - Componentes de uma PaCOS nas configurações planar (a) e tubular (b).
 Fonte: (Vargas *et al.*, 2007).

Nas PaCOS o oxigênio na forma de íon (O^{2-}), se difunde nas interfaces catodo-eletrólito-anodo. Quando este entra em contato com o hidrogênio na interface eletrólito/anodo, ocorre uma reação entre esses elementos formando água e liberando dois elétrons por cada molécula de água que se forma. Estes elétrons são recolhidos por um condutor elétrico ocorrendo assim a transformação direta de parte da energia de reação em eletricidade (Florio *et al.*, 2004).

A Figura 3 mostra o esquema de funcionamento de uma PaCOS.

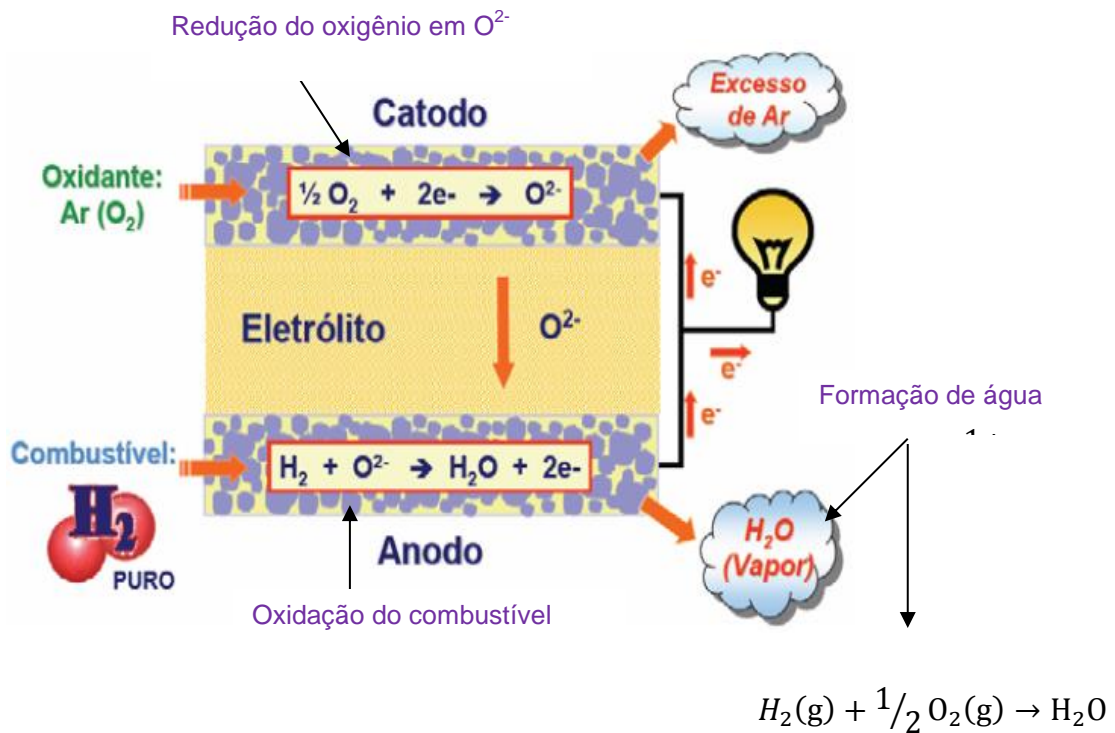


Figura 3 - Funcionamento da PaCOS
 Fonte: Adaptado de (Vargas *et al.*, 2007).

2.2.1 Propriedades dos componentes da PaCOS

Anodo

Segundo Fang *et al.*, (2004), Nascimento e Mohallen, (2009) e Flores e Rodriguez, (2013), em geral o anodo deve cumprir aos seguintes requisitos:

1. Condutividade eletrônica elevada ($\gg 100$ S/cm);
2. Condutividade iônica suficiente para permitir a oxidação do hidrogênio com os íons oxigênio na superfície do catalisador;
3. Estabilidade química a várias pressões parciais de oxigênio (10- 20 bar) e com os outros componentes da pilha;
4. Elevada atividade catalítica na reação de oxidação do hidrogênio;
5. Coeficiente de expansão térmica similar a dos outros componentes da pilha;
6. Evitar a deposição de carbono;
7. Fronteira de Tripla fase suficientemente grande;
8. Estabilidade em meios redutores e
9. O anodo deve ser fino o suficiente para evitar perda de massa e grosso de forma que consiga distribuir a corrente.

Catodo

Segundo Nascimento e Mohallen, (2009) e Flores e Rodriguez., (2013) para que o catodo apresente um bom desempenho, é necessário que ele atenda a alguns requisitos como:

1. Alta condutividade eletrônica;
2. Compatibilidade química com o eletrólito;
3. Deve ser fino e poroso (suficientemente fino para evitar a perda de transferência de massa e suficientemente grosso o para permitir a distribuição de corrente);
4. Estável em meios oxidantes;
5. Fronteira de tripla fase suficientemente grande;
6. Catalisar a dissociação de oxigênio;
7. Alta condutividade iônica;
8. Aderir à superfície do eletrólito;

9. Coeficiente de expansão térmica similar ao dos demais componentes da pilha;
10. Fabricação relativamente simples;
11. Usar materiais relativamente baratos.

Eletrólito

Segundo Sariboga *et al.*, (2013), os materiais de eletrólito utilizados em PaCOS devem apresentar entre suas principais propriedades:

- 1 Elevada condutividade iônica;
- 2 Condutividade eletrônica nula;
- 3 Estabilidade química mesmo a altas temperaturas e em atmosferas oxidante e redutora;
- 4 Impermeabilidade aos gases presentes nos eletrodos e
- 5 Coeficiente de expansão térmica próximo dos eletrodos.

Interconector

- 1 Baixa permeabilidade para oxigênio e hidrogênio (para minimizar combinação direta do oxidante e do combustível durante a operação da pilha);
- 2 Estabilidade química e eletroquímica nas atmosferas oxidante e redutora na faixa de temperatura ambiente até a de operação;
- 3 Estabilidade cristalográfica na temperatura de operação;
- 4 Condutividade eletrônica elevada e
- 5 Condutividade térmica elevada

2.2.2 Eletrólito

O eletrólito pode ser classificado quanto à espécie transportada através dele. Em alguns projetos o eletrólito atua como condutor aniônico e sua função é transportar íons O^{2-} que migra do catodo para o anodo, onde reage com o gás combustível gerando corrente elétrica.

Em outra arquitetura, a espécie transportada são íons H^+ e neste caso, o eletrólito é caracterizado como condutor protônico. Nas duas configurações o produto da reação é a água. No caso da condução protônica a água se forma no catodo e no caso da condução aniônica, no anodo.

A condução iônica se dá por meio da migração de vacâncias de oxigênio, as quais são defeitos criados na rede cristalina pelo processo de dopagem. As vacâncias são introduzidas quando os compostos são dopados com cátions de menor valência. Dentre os materiais condutores iônicos mais estudados para fins de utilização em PaCOS estão: a zircônia estabilizada com ítria (ZEI), na qual as vacâncias são criadas pela substituição de Zr^{4+} por Y^{3+} na faixa de 8 a 10 % em mol, a céria dopada com gadolínio (CDG) com substituição de Ce^{4+} por Gd^{3+} em 10 ou 20 % em mol, e o galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio (GLDEM) (Florio *et al.*, 2004).

Dentre os materiais mais utilizados como eletrólitos para PaCOS na temperatura de operação na faixa de 800 a 1000 °C os que se destacam são os a base de zircônia, já que apresentam boas propriedades térmicas e mecânicas. Entre esses materiais de eletrólito, a zircônia estabilizada com ítria (ZEI) é a mais utilizada para PaCOS uma vez que se caracteriza por uma boa estabilidade química e mecânica (Flores e Rodriguez, 2013). A ítria (Y_2O_3) tem duas funções principais: estabilizar a estrutura cúbica da zircônia e formar vacâncias de oxigênio. A alta condutividade iônica da ZEI é atribuída à formação dessas vacâncias (Nascimento e Mohallen, 2009). Porém para temperaturas abaixo de 700 °C a ZEI apresenta diminuição acentuada na condutividade iônica (Flores e Rodriguez, 2013).

A diminuição na temperatura de operação das pilhas a combustível de óxido sólido, para uma faixa de 600 - 800 °C pode trazer uma maior vida útil à célula, uma maior variedade na escolha de materiais, grau menor de degradação de materiais e uma redução de custo devido à possibilidade de utilização de materiais metálicos como interconectores. Uma das opções para que essa diminuição ocorra é a busca de materiais alternativos para eletrólito que tenham uma alta condutividade iônica nas faixas de temperaturas intermediárias e/ou baixas (Gusso, 2008).

Materiais de eletrólito a base de cério como a céria dopada com gadolínio (CDG), céria dopada com samário (CDS) e céria dopada com cálcio

(CDC), apresentam condutividade maior que eletrólitos a base de zircônio em temperaturas intermediárias. Porém um dos fatores que podem prejudicar o emprego da céria dopada, em pilhas a combustível, está relacionado à redução do íon cério do seu estado de valência (IV) para o de valência (III), na atmosfera redutora do anodo, na faixa de temperatura de operação da pilha. A presença na rede cristalina de uma mistura de íons, do tipo Ce^{4+}/Ce^{3+} , faz com que o material apresente uma condutividade eletrônica considerável, gerando uma auto descarga elétrica que diminui a eficiência do dispositivo (Amado *et al.*, 2007; Xie *et al.*, 2013).

Em 1994, Ishihara *et al.*, propôs um novo material baseado em galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio ($La_{0,9} Sr_{0,1} Ga_{0,8} Mg_{0,2} O_{3-\delta}$) (GLDEM) com a estrutura perovskita como um material promissor para aplicação como eletrólito em PaCOS. Em materiais onde o La é substituído pelo Sr e o Ga pelo Mg é observada uma elevada condutividade iônica ($\sim 0,17$ S/cm a 800 °C), pois são introduzidas vacâncias de oxigênio na rede tanto em atmosfera redutora quanto oxidante, para compensar sua menor valência. O coeficiente de expansão térmica $1,5 \times 10^{-6} K^{-1}$ para uma ampla gama de temperaturas (da temperatura ambiente a 1000 °C) é compatível com os outros componentes da pilha (Amado *et al.*, 2007, Jung *et al.*, 2009, Morales *et al.*, 2014, Morales *et al.*, 2016). Além disso, o GLDEM apresenta uma insignificante condutividade eletrônica, em temperaturas inferiores a 1000 °C ao longo de uma ampla faixa de pressões parciais de oxigênio (Morales *et al.*, 2014).

O GLDEM apresenta a estrutura típica perovskita que é geralmente descrita pela fórmula geral ABO_3 , onde A representa um cátion divalente ou trivalente com raio iônico comparativamente grande, e B representa um cátion trivalente ou tetravalente com raio iônico pequeno. A formação de vacâncias aniônicas nesta estrutura se dá pela substituição parcial de A e/ou de B por cátions de menor valência, conforme a Figura 4-a. (Muccilo, 2008)

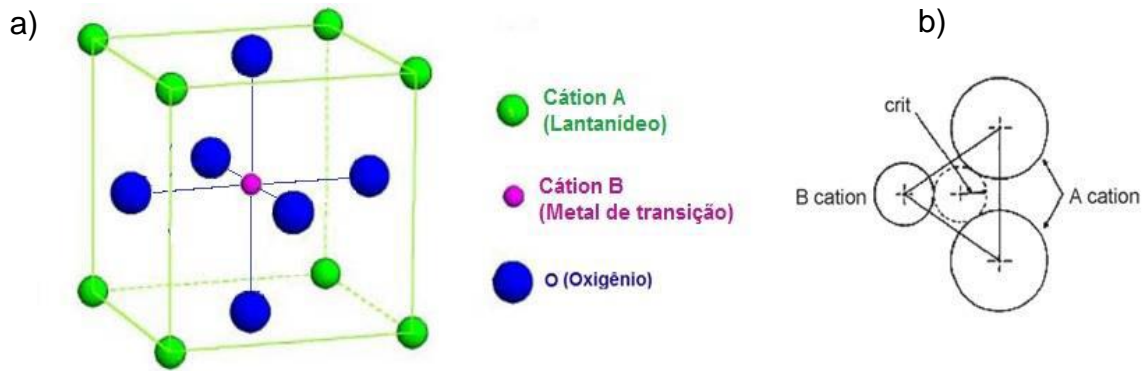


Figura 4 - (a) Representação esquemática da célula unitária de uma estrutura perovskita típica ABO_3 e (b) Esquema da configuração de ponto de cela mostrando o raio crítico, $r_{crit.}$, formado pelos cátions A e B.

(Fonte: Adaptado de Muccilo, 2008 e Suntivich *et al.*, 2011).

Na estrutura perovskita a migração do íon oxigênio segue a trajetória de menor energia através do triângulo imaginário formado por dois cátions nos sítios A e um cátion pequeno no sítio B, como mostrado na Figura 4b. O círculo definido por esse triângulo tem um raio crítico que define a trajetória do íon oxigênio. A condutividade iônica nos condutores de íon oxigênio é diretamente proporcional à concentração de vacâncias de oxigênio, (Muccilo, 2008).

Para que um eletrólito GLDEM possa ser útil em uma PaCOS de baixa temperatura, ele deve ter uma boa homogeneidade química e baixa porosidade, em temperaturas baixas de sinterização. As características de sinterização de eletrólitos GLDEM são afetadas pelo tamanho médio de partícula, morfologia, e fase de homogeneidade de pós de GLDEM (Jung *et al.*, 2009).

Um problema encontrado em materiais a base de lantânio, é que eles são instáveis em atmosfera redutora a 1000 °C, sendo observado a perda de Ga tanto no galato de lantânio dopado quanto no puro. O Ga é perdido pela difusão de íons de gálio através do material e por vaporização do óxido de gálio na sua superfície fazendo surgir fases impuras na estrutura cristalina do material (Morales *et al.*, 2016). Porém em temperaturas de 750 °C ou inferiores, esses problemas não acontecem (Flório *et al.*, 2004, Muccilo, 2008; Nascimento e Mohallen, 2009).

O processo de síntese e processamento do material influencia em sua pureza e microestrutura. Portanto, a escolha desse processo pode ser de fundamental importância para a obtenção de pós GLDEM puros e com melhor desempenho elétrico. Em geral várias formas de síntese podem ser adotadas,

tais como, reação por estado sólido, método pechini, método de combustão e a técnica de spray-pirólise (Raghvendra, 2013). Porém, fases secundárias são frequentemente observadas, o que provoca uma diminuição da sua condutividade iônica. As mais citadas são LaSrGaO_4 e $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ que é pouco condutora e reduz a condutividade iônica (Muccillo, 2008).

Em Morales *et al.*, (2016), encontra-se uma Tabela com diversos trabalhos, onde o GLDEM foi preparado por diversas técnicas e composições. Na Tabela 2 são apresentadas as impurezas presentes antes e após a sinterização dos preparados, densidade relativa e condutividade iônica apresentados pelos autores.

Tabela 2 - Impurezas, densidade e condutividade de diversas composições de GLDEM preparados na forma mássica.

Método de síntese	Composição	Fases secundárias antes da sinterização	Temperatura (°C) e tempo (h) de sinterização	Fases secundárias após a sinterização	Densidade relativa (%)	σ (S/cm)/ temperatura (°C)
Co-precipitação	1020	$\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ LaSrGaO_4	1400/6	$\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ LaSrGaO_4	93	0,045/800
Co-precipitação	2020	$\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ LaSrGaO_4	1300/15	LaSrGaO_4	-	0,014/600
Co-precipitação	2020	$\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ LaSrGaO_4	1400/10	$\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ LaSrGaO_4	93	0,077/800
Sol-gel	1020	Não	1370/36	Não	93	0,11/800
Sol-gel	1020	$\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ LaSrGaO_4	1475/5	$\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$	95	0,005/800
Gel polimérico	1515	$\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ LaSrGaO_4	1500/15	LaSrGaO_4	97,6	0,093/800
Gel polimérico	1020	-	1400/12	$\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$	94	0,01/600
Gel polimérico	1520	$\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ LaSrGaO_4	1400/6	Não	-	0,135/800
Combustão	1520	-	1400/6	Não	-	0,053/800
Síntese mecano-química	1017	$\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ LaSrGaO_4	1380/12	Não	98	0,017/600
Spray-pirólise	2020	$\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ LaSrGaO_4	1350/6	Não	99	0,16/800
---	2020	$\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ LaSrGaO_4	1400/5	Não	95	0,002/500
----	2020	Não	1400/3	$\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$	98	0,056/800
----	1020	LaSrGaO_4	1400/1	Não	98,8	-
----	1020	-	1400/6	Não	98	0,11/800

Fonte: Morales *et al.*, 2016.

Pode-se observar na Tabela 2 que as fases secundárias LaSrGaO_4 e $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ estão presentes em praticamente todos os trabalhos antes do

tratamento térmico independente da composição. O tratamento térmico em alguns casos elimina as fases secundárias e a condutividade é maior onde não existem as fases secundárias citadas.

Os valores de condutividade iônica para algumas das composições de GLDEM na forma mássica são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 - Valores de condutividade iônica a 800 °C para o GLDEM com diferentes teores de Sr e Mg

Eletrólito	σ (S.cm ⁻¹)
La _{0,8} Sr _{0,2} Ga _{0,83} Mg _{0,17} O ₃	0,170
La _{0,9} Sr _{0,1} Ga _{0,8} Mg _{0,2} O ₃	0,127
La _{0,85} Sr _{0,15} Ga _{0,9} Mg _{0,1} O ₃	0,130
La _{0,85} Sr _{0,15} Ga _{0,8} Mg _{0,2} O ₃	0,148
La _{0,8} Sr _{0,2} Ga _{0,8} Mg _{0,2} O ₃	0,134
La _{0,9} Sr _{0,1} Ga _{0,85} Mg _{0,15} O ₃	0,125
La _{0,8} Sr _{0,2} Ga _{0,85} Mg _{0,15} O ₃	0,146
La _{0,8} Sr _{0,2} Ga _{0,9} Mg _{0,1} O ₃	0,130

Fonte: (Muccillo, 2008)

Gong *et al.*, (2006), após utilizarem o galato de lantânio dopado, (La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O₃), como eletrólito para utilização em PaCOS-TI, relatam que a principal vantagem deste material é a sua elevada estabilidade e condutividade iônica em temperaturas mais baixas em comparação com outros eletrólitos (céria dopada, óxido de bismuto dopado e zircônia dopada), como mostra a Figura 5.

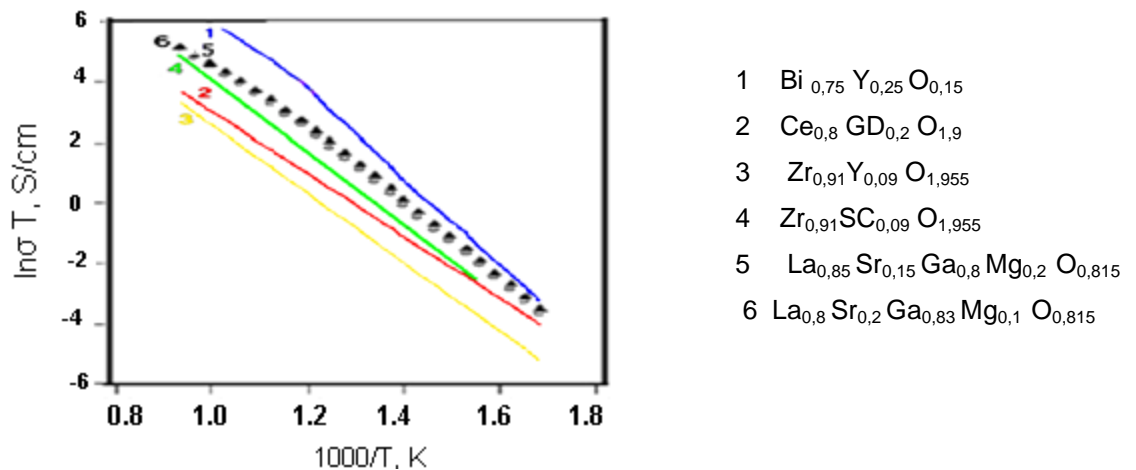


Figura 5 - Variação da condutividade em função da temperatura de vários eletrólitos sólidos condutores de íons.

Fonte: Adaptado de (Gong *et al.*, 2006).

Pode-se observar na Figura 5 que a variação da condutividade em função da temperatura do GLDEM quando comparada com outros materiais

utilizados como eletrólito apresenta valores mais altos em temperaturas mais baixas. Este fato é tido como uma grande vantagem deste material, uma vez que esta é uma característica bastante importante para o eletrólito em PaCOS.

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

Assim o GLDEM, pode ser considerado um bom candidato a eletrólito de PaCOS–TI, porém muitos estudos ainda devem ser feitos até que se consiga tanto na forma mássica, quanto na forma de filmes uma condição ideal para essa utilização, uma vez que diversos fatores implicam em seu funcionamento, como método de síntese dos pós, temperatura de sinterização, técnicas de deposição de filmes, etc.

Além dos eletrólitos condutores iônicos mencionados eletrólitos condutores protônicos estão sendo desenvolvidos para PaCOS. Segundo Flores *et al.*, (2013), atualmente o uso de condutores protônicos como eletrólito em PaCOS tem atraído a atenção das pesquisas devido a sua capacidade de condução de prótons em atmosferas de hidrogênio. As pesquisas tem apontado para uma melhoria na eficiência da pilha com o aumento da tensão de circuito aberto. Um exemplo desse tipo de eletrólito é o BaCeO_3 (Medvedev *et al.*, 2014).

2.2.3 Anodos

O anodo é o eletrodo que tem como função fornecer os sítios onde ocorrem as reações eletroquímicas de oxidação catalítica do gás combustível com os íons O^{2-} provenientes do catodo. O anodo também transporta os elétrons para o sítio de reação na interface anodo/eletrólito para os interconectores da PaCOS, (Nascimento e Mohallem, 2009).

O desempenho de uma PaCOS é extremamente dependente da estrutura do anodo. Isto significa que o controle da microestrutura durante o processo de fabricação é um fator de extrema importância para o seu

desempenho. As reações eletroquímicas ocorrem somente na Região de Tripla Fase (RTF), que é a região onde estão em contato o eletrólito, a fase do condutor de elétrons e a fase gasosa. Na Figura 6 tem-se a ilustração da região entre o eletrólito e o anodo, onde existe a RTF. Caso haja falha na conectividade em alguma das três fases, a reação não ocorrerá. Se os íons O^{2-} conduzidos através do eletrólito não conseguem atingir os sítios das reações, se as moléculas do combustível em fase gasosa não alcançam os sítios das reações, ou se os elétrons não podem ser removidos dos sítios, então esse sítio não pode contribuir para o desempenho da PaCOS. Na prática esta região não se estende mais que aproximadamente 10 μm do eletrólito para o eletrodo (Gorte e Vohs, 2003).

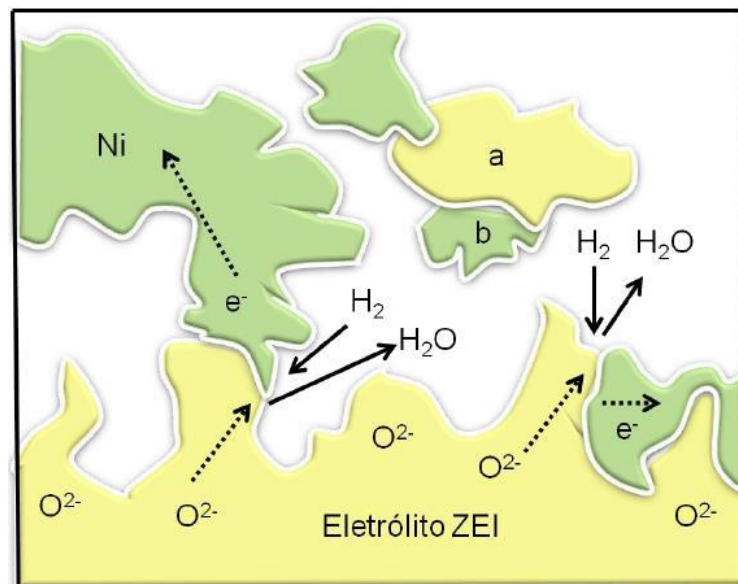


Figura 6- Esquema da RTF, em um anodo de PaCOS. (a) Uma partícula ZEI, (b) Uma partícula de Ni.

Fonte:(adaptado de (Gorte e Vohs, 2003).

A atmosfera redutora presente no anodo da pilha tipo PaCOS permite o uso de um metal, tal como níquel, podendo também ser cobalto, platina, paládio, rutênio ou titânio. O Ni é utilizado porque além do baixo custo possui boas propriedades elétricas, mecânicas e catalíticas. (Flório, 2004 e Amado, 2007).

O material mais usado para a fabricação do anodo de PaCOS é o *cermet* de Ni/ZEI na proporção de 60/40 % e porosidade de 20 a 40 %. O que torna esse material apropriado para essa aplicação é o seu baixo custo, estabilidade química em atmosfera redutora a alta temperatura e o seu

coeficiente de expansão térmica (CET) é similar ao CET do eletrólito. Mais importante, a resistência relacionada com a atividade catalítica no limite entre o anodo e o eletrólito é baixa (Zheng *et al.*, 2014).

Apesar de bastante utilizados os anodos baseados em níquel apresentam alguns problemas como incompatibilidade com alguns eletrólitos a base de lantânio, sendo este problema resolvido com a utilização de camadas protetoras de CeO_2 , CDG e CDS. Outro problema dos anodos tipo *cermet* Ni/ZEI, em pilhas que fazem uso direto de hidrocarbonetos, está relacionado à deposição de carbono. Para resolver esse problema estudos recentes utilizam anodos de *cermet* dos tipos Ru/CDG, Ni/CDG e Cu/ CDS, em temperaturas entre 500 e 800 °C, (Flores, 2013).

Flores *et al.*, (2013), ressaltam que o Ni/CDG pode aumentar as condutividades eletrônica e iônica, atividade catalítica e estabilidade térmica e reduzir a deposição de carbono.

Na literatura encontram-se diversos trabalhos onde testes são feitos tanto em meia célula anodo/eletrólito quanto na célula completa, onde o anodo escolhido foi NiO-CDS, devido ao seu alto potencial de utilização em PaCOS-TI (Zhang *et al.*, 2000, Fang *et al.*, 2004, Wang *et al.*, 2011 e Wang *et al.*, 2015).

Zhang *et al.*, (2000), realizaram estudo da reatividade entre os pós de NiO-GLDEM, GLDEM-CDS e NiO-CDS. Os mesmos realizaram as misturas dos respectivos pós e compactaram com uma pressão de 50 MPa e sinterizaram a 1150, 1250 e 1350 °C respectivamente por 2 horas. Os autores realizaram caracterização estrutural e elétrica e observaram a formação da fase LaNiO_3 para a mistura de NiO-GLDEM sinterizada a partir de 1150 °C. As medidas de condutividade elétrica realizadas em NiO-GLDEM sinterizado a 1350 °C apresentaram valores baixos, indicando que LaNiO_3 se comporta como um isolante.

Com relação a GLDEM-CDS foi observada a ocorrência da formação da fase $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ o que segundo os autores pode resultar em diminuição da condutividade iônica dos eletrólitos de GLDEM-CDS sinterizados a 1350 °C.

Algumas possíveis soluções para diminuir as interações relacionadas anteriormente são apresentadas por Zhang *et al.*, (2000) :

- Sinterização do anodo de NiO-CDS em temperaturas mais baixas.

- Camada fina de CDS entre o GLDEM e o NiO-CDS para reduzir a interação entre GLDEM e NiO.

Os autores destacam que a presença da CDS no anodo com uma morfologia que forme um esqueleto com as partículas de CDS em volta do níquel é importante para evitar o contato entre o NiO e o GLDEM que pode ser prejudicial ao funcionamento da pilha.

No que diz respeito ao NiO-CDS sinterizados a 1250 e 1350 °C não foram observadas reações, indicando boa compatibilidade entre NiO e CDS, tornando-o um bom candidato a anodo em PaCOS.

Fang *et al.*, (2004), produziram pastilhas de NiO-CDS, utilizando duas técnicas de mistura de pós, a mistura mecânica e a técnica de co-precipitação, para efeito de comparação. Foram produzidas pastilhas com pressão de 200 MPa a frio e sinterizadas a 1350 °C, por 5 horas obtendo pastilhas com 15 mm de diâmetro e espessura de 0,5 mm. Foram realizadas medidas de condutividade elétrica obtendo uma condutividade elétrica maior para o cermet produzido pelo método de co-precipitação igual a 183 S/cm a 800 °C enquanto as pastilhas produzidas por mistura mecânica a condutividade a 800 °C foi de 106 S/cm, o que indica que a forma de mistura dos pós pode influenciar na qualidade do material produzido.

A estrutura cristalina do pó de NiO-CDS misturados por Fang *et al.*, (2004), está representada na Figura 7.

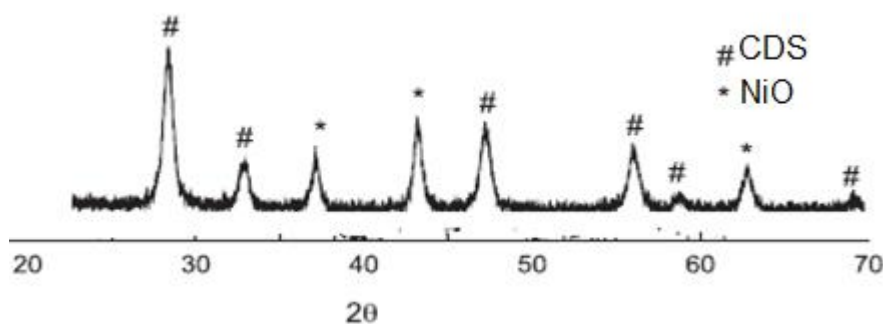


Figura 7- DRX do pó de NiO-CDS.

Fonte: Fang *et al.*, 2004.

Como pode ser percebido na Figura 7 não ocorreu a formação de fases secundárias após a mistura de NiO-CDS, indicando uma boa compatibilidade química entre eles.

Fang *et al.*, (2004), afirmam que o anodo de NiO-CDS é adequado para utilização em PaCOS.

Wang *et al.*, (2015), produziram uma pilha com eletrólito de GLDEM e suportada por um anodo de NiO-CDS com camada funcional com diferentes teores de níquel. Este anodo foi produzido pelo método de colagem de fita com espessura de 636 μm na primeira camada com 60/40 % peso de NiO-CDS respectivamente e espessura de 6 μm na segunda camada com 50/50 % peso de NiO-CDS respectivamente. A estrutura cristalina do anodo foi avaliada por DRX e comparada com os padrões JCPDS 44-1159 (NiO) e JCPDS 75-0158 (CDS), conforme Figura 8.

Pode-se observar na Figura 8 que o NiO e a CDS se misturam bem formando a estrutura cristalina do NiO-CDS sem a presença de fases secundárias.

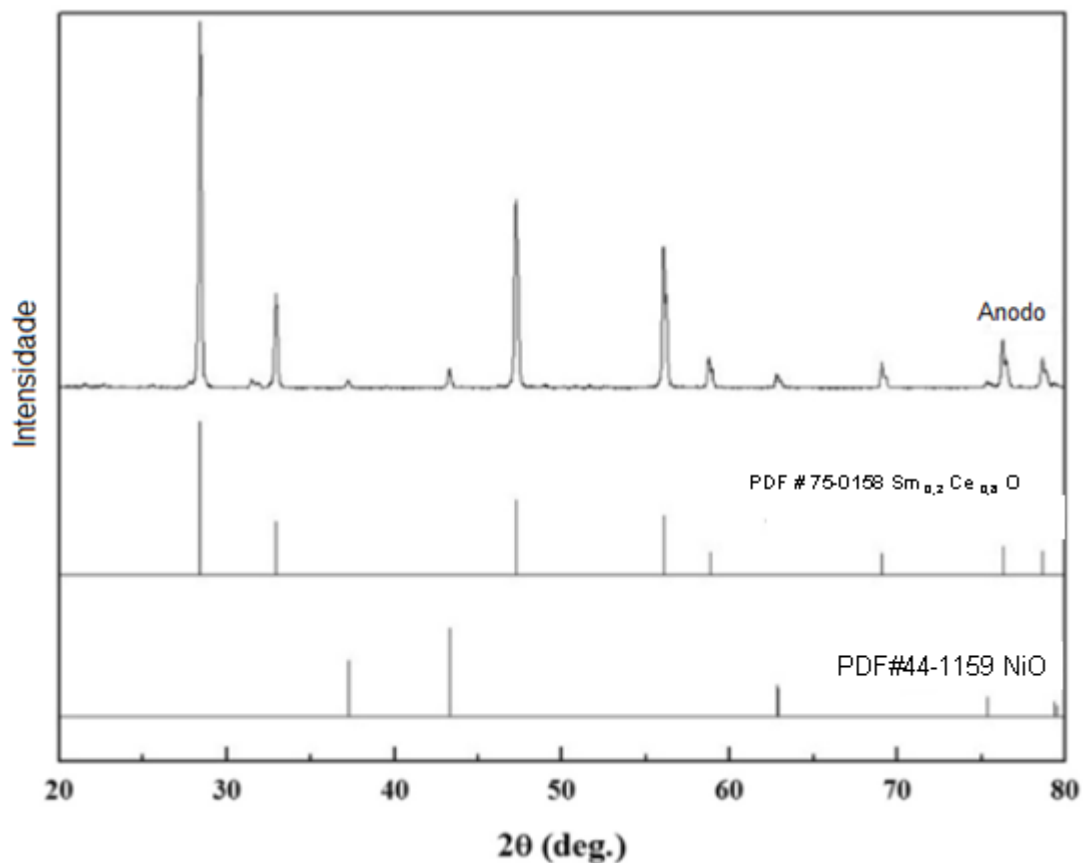


Figura 8- DRX de uma pastilha de um anodo de NiO-CDS.
Fonte: Wang *et al.*, 2015.

2.3 Técnicas de deposição para a produção de filmes de GLDEM

Normalmente, as propriedades dos filmes são altamente dependentes dos processos de deposição.

Segundo Beckel *et al.*, (2007), existem três grupos principais no qual os filmes são depositados, são eles:

- 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 (Pulverização catódica), e em fase vapor se deslocam até o substrato, onde se condensam na forma de um filme. O ambiente de processo é mantido em baixa pressão. Os processos que se incluem nesta técnica são: evaporação, impacto de íons, Pulverização catódica e deposição por laser pulsado.
- Deposição a partir de líquidos, conhecida como Sol Gel.

A técnica Sol Gel se divide em dois grupos:

- “Spin Coating” - resume-se em depositar gotas da solução inicial sobre um substrato que apresenta um movimento de rotação (Nassar *et al.*, 2003).
 - “Dip Coating” - consiste na imersão e emersão do substrato na solução precursora (Nassar *et al.*, 2003).
- 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.

2.3.1 Pulverização Catódica (*Sputtering*)

A técnica de pulverização catódica é uma das principais técnicas de deposição de filmes, uma vez que, permite obter filmes com boa homogeneidade e muito boa reprodutibilidade (Eugénio, 2013).

O fenômeno físico Pulverização catódica ocorre quando se aplica uma descarga elétrica a um gás inerte confinado em uma câmara a baixa pressão, gerando íons energéticos que bombardearão mecanicamente a superfície de um sólido, causando “desprendimentos” de átomos ou moléculas dessa superfície. Os átomos liberados do alvo deslocam-se no estado gasoso até a superfície de trabalho denominada substrato, onde se condensarão dando assim origem a um filme (Ferreira, 2008).

Os íons estão contidos num plasma de um gás inerte de modo a evitar reações químicas entre as partículas do gás e o material. O gás mais utilizado

neste processo é o argônio devido à sua relação custo – eficiência de processo. Depois de criado o plasma, um campo elétrico aplicado atrai os íons positivos do plasma para o alvo, dando origem à pulverização da superfície do alvo (Luo *et al.*, 2010). Na Figura 9 está representado um esquema da câmara de deposição utilizada no processo de Pulverização catódica.

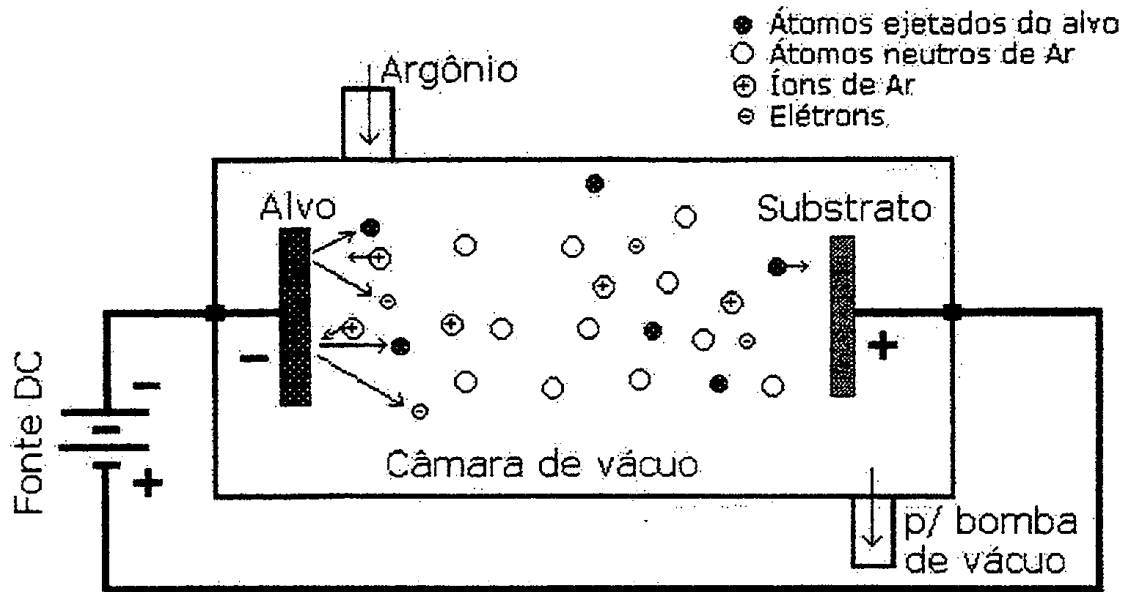


Figura 9 - Sistema de deposição por Pulverização catódica
Fonte: Adaptado de Silva, 2000.

Quando é aplicado um campo elétrico no alvo cria-se uma diferença de potencial entre o anodo e o catodo. Esta diferença de potencial faz com que os elétrons existentes no catodo e no interior da câmara de vácuo sejam transportados do catodo para o anodo. Os elétrons colidem com os átomos de argônio, ionizando-os, dando assim origem a íons positivos e elétrons que vão contribuir para a produção de mais íons e elétrons. Este processo só é possível se a energia dos elétrons for superior à energia de ionização dos átomos do gás. Se for aplicado um potencial negativo ao alvo, os íons positivos vão bombardear a superfície do alvo fazendo com que o material seja ejetado, dando origem aos elétrons secundários e deste modo forma-se um plasma (Luo *et al.*, 2010).

O parâmetro mais importante desta técnica é o “sputter yield” (S) definido como o número de átomos ou moléculas ejetados a partir da superfície do alvo por íon incidente. Outros parâmetros relevantes nesta técnica são (Ohring, 1991):

- ✓ Estado de polarização entre alvo e substrato;
- ✓ Pressão e gás de trabalho;
- ✓ Temperatura de substrato e
- ✓ Distância entre alvo e substrato.

O item 2.4.1 deste trabalho apresenta as características de filmes de GLDEM depositados por pulverização catódica.

2.3.2 Deposição por Laser Pulsado (DLP)

Dentre os métodos físicos de deposição, destaca-se o método de deposição por ablação a laser pulsado, do inglês *Pulsed Laser Deposition* (PLD), que permite depositar filmes de óxidos complexos e estruturas com várias camadas.

O método de deposição por DLP foi utilizado pela primeira vez na década de 60 após a invenção do laser comercial de rubi. No entanto, a utilização deste método na pesquisa de crescimento de filmes não recebeu tanto interesse até meados de 1980 quando foi utilizada para o crescimento de filmes supercondutores de altas temperaturas críticas (T_c). Desde então, o desenvolvimento do método de deposição por ablação a laser pulsado tem crescido extensivamente e a pesquisa dedicada a este tema tem aumentado significativamente (Oliveira, 2013).

A técnica DLP, consiste em um método de deposição de filmes em que um feixe de laser pulsado, normalmente no comprimento de onda UV, é empregado sobre o alvo desejado, sob uma atmosfera de vácuo geralmente na estequiometria desejada para a produção do filme (Beckel *et al.*, 2007).

O processo pode ser dividido em três etapas, conforme pode ser observado na Figura 10 (Oliveira, 2013):

1. Interação laser-alvo;
2. Expansão do plasma;
3. Deposição do filme

O crescimento e a qualidade do filme geralmente dependem da escolha do substrato, temperatura de deposição e das energias cinéticas relativas e absolutas e/ou taxas de chegada dos vários constituintes presentes no plasma. Este último parâmetro pode ser afetado pela escolha do comprimento de onda

de excitação, duração do pulso, energia e intensidade do laser, presença (ou não) de qualquer gás dentro da câmara e por qualquer ativação secundária do plasma entre o alvo e o substrato.

Uma vantagem desta técnica é a possibilidade de transferência da estequiometria do alvo para o filme. Isto ocorre precisamente para muitos óxidos, no entanto, para óxidos que envolvem elementos voláteis à temperatura do substrato, os alvos devem ser enriquecidos com esses elementos para compensar a volatilização que ocorre durante a deposição. Outra vantagem é a possibilidade de montagem de alvos múltiplos em um suporte rotativo no interior da câmara de deposição, podendo ser utilizados diferentes alvos (Beckel *et al.*, 2007).

No entanto, segundo Beckel *et al.*, (2007), a deposição por laser pulsado apresenta os seguintes problemas:

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

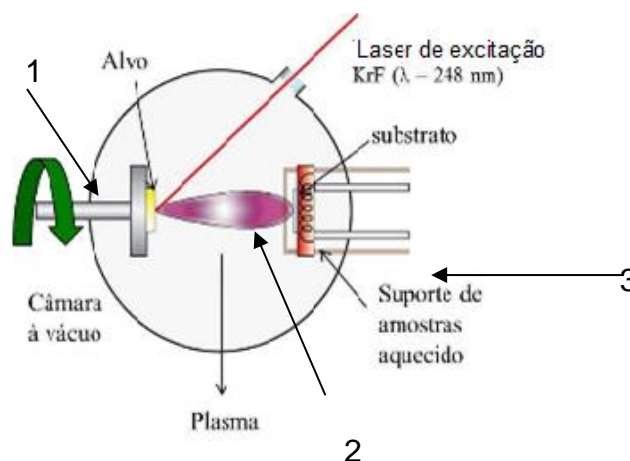


Figura 10 - Esquema do princípio da técnica de deposição a laser pulsado.
Fonte: (Oliveira, 2013).

Para detalhes de filmes de GLDEM depositados utilizando a técnica de deposição DLP ver ítem 2.4.2.

2.3.3 Deposição Eletroforética (DEF)

O método de deposição eletroforética (DEF) pode ser usado em geral, para qualquer sólido na forma de pequenas partículas (<30 micrometros)

suspensas em um solvente. Para realizar a DEF utilizam-se dois eletrodos, um eletrodo de trabalho (substrato de depósito) e um contra-eletrodo, mergulhados paralelamente em uma suspensão de partículas armazenada em um recipiente (pilha eletroforética). Através de uma fonte de tensão é aplicada uma diferença de potencial entre os eletrodos (Franco, 2009 e Sora *et al.*, 2006).

A DEF ocorre em duas etapas. Na primeira etapa, as partículas suspensas em um líquido são forçadas pelo campo elétrico gerado pela tensão aplicada entre os eletrodos a se locomoverem em direção a um eletrodo (eletroforese). Na segunda etapa, as partículas são coletadas pelo eletrodo e formam um depósito via aglutinação das partículas. Comparado com outros métodos, a DEF oferece várias vantagens como baixo custo, processo simplificado, depósitos uniformes, controle da espessura dos depósitos, homogeneidade microestrutural, depósitos sobre substratos diferenciados, incluindo a infiltração em substratos porosos (Franco, 2009 e Sora *et al.*, 2006). Um esquema de pilha para DEF é mostrado na Figura 11.

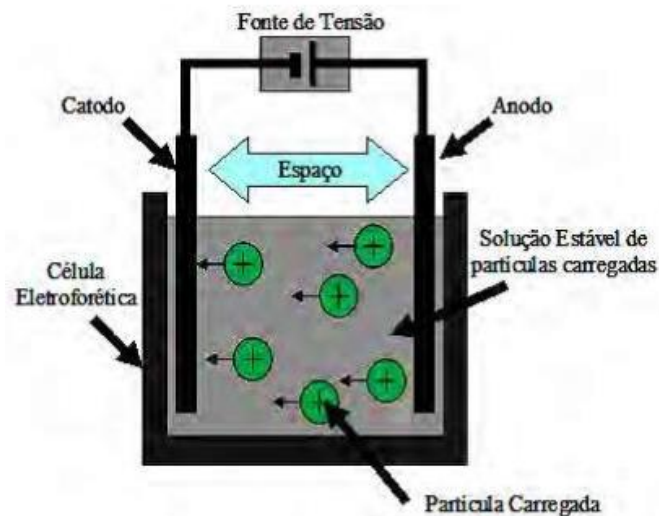


Figura 11 - Representação esquemática de um sistema de deposição por DEF. Fonte: (Gelfuso *et al.*, 2003).

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

Em particular, apesar de ser um método caracterizado pelo movimento de partículas cerâmicas eletricamente carregadas em meio líquido, o DEF oferece fácil controle de espessura e morfologia do filme depositado através do

simples ajuste do tempo de deposição e potencial aplicado (Gelfuso *et al.*, 2003 e Besra *et al.*, 2007).

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

As características de filmes de GLDEM depositados por DEF podem ser vistas no item 2.4.3.

2.3.4 Deposição por Spray-Pirólise

A técnica de spray-pirólise tem um arranjo simples e de baixo custo, tendo como principais vantagens a facilidade de adição de materiais dopantes, boa reprodutibilidade, alta taxa de crescimento dos filmes, homogeneidade química no produto final, facilidade de implementação em série e grande potencial para a deposição em grandes áreas. Essa técnica tem sido muito utilizada para a deposição de óxidos de filmes densos ou porosos, revestimentos cerâmicos ou pós e abre a possibilidade de se controlar a morfologia do filme depositado, bem como, a qualidade desse filme (Halmenschlager *et al.*, 2008).

O método de deposição de filmes por spray-pirólise é uma variante dos processos de deposição química por vapor. Este método de deposição consiste na aplicação, através de um spray, de solução aquosa (nitratos, cloretos, acetatos, acetilacetanoatos, etc), contendo os sais (cátions) solúveis dos átomos do composto que se deseja, em proporções estequiométricas, sobre um substrato pré-aquecido (Gomes, 2012).

De acordo com Halmenschlager *et al.*, (2008) no processo de spray-pirólise a solução pode ser atomizada de três maneiras: por ar comprimido (DSP-*Pressurized gas spray deposition*), por campo elétrico (DSE -*Electrostatic spray deposition*) ou ainda por ultrassom (DSU-*Ultrasonic spray pyrolysis*).

2.3.4.1 Deposição por Spray-Pirólise Pressurizado (DSP)

Utilizando-se a técnica DSP a atomização do precursor pode ser alcançada através do transporte de um gás pressurizado, como por exemplo, o ar. Quando o spray entra em contato com o substrato, ocorre a vaporização dos reagentes voláteis seguida da decomposição química na superfície do substrato, ocorrendo à nucleação e crescimento do filme (Ohring, 2002, Beckel *et al.*, 2007 e Jung *et al.*, 2014). A Figura 12 demonstra um esquema simplificado desta técnica de deposição.

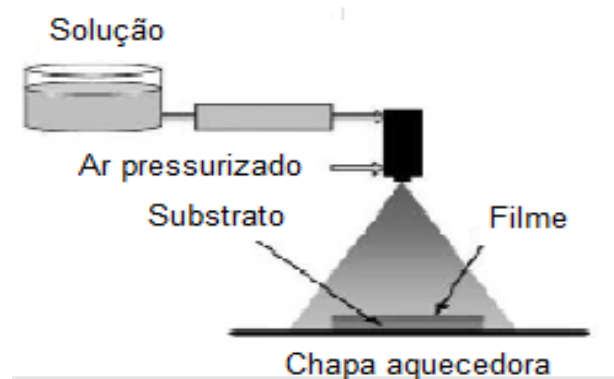


Figura 12 - Esquema do sistema de deposição pelo método de spray-pirólise.
Fonte: (Beckel *et al.*, 2007).

O sistema de deposição de spray-pirólise por gás pressurizado é um processo integrado, constituído das seguintes etapas:

- Atomização do líquido em forma de gotas;
- Viagem das gotas com a atomização do gás e
- Deposição das gotas para a reforma tridimensional.

As características dos filmes depositados por spray-pirólise são altamente dependentes dos parâmetros apresentados na Tabela 4.

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

Fonte: (Gomes, 2012)

As características de filmes de GLDEM depositados por spray-pirólise são apresentados no ítem 2.4.4.

2.4- Características de filmes de GLDEM depositados por diferentes técnicas.

2.4.1- Filmes de GLDEM depositados por pulverização catódica

Liu *et al.*, (2009), analisaram a microestrutura e a condutividade elétrica de filmes de GLDEM depositados em substratos porosos de Cobaltita Férrica de Bário dopados com Estrôncio (CFBE) através de pulverização catódica.

O pó de GLDEM usado como alvo foi sinterizado por SPS (Spark Plasma Sintering) a uma temperatura de 1200 °C por 5 min e pressão de 40 Mpa. Foi utilizado substrato com 13 mm de diâmetro e 27 % de porosidade.

Os parâmetros de deposição utilizados pelos autores são apresentados na Tabela 5.

Parâmetro	Valor / unidade
Temperatura do substrato	Ambiente (C)
Potência	100 W
Pressão de base	10 ⁻⁴ Pa
Pressão de trabalho	0,6 Pa
Composição do gás : Ar	100 %
Taxa de deposição	20 n.m h ⁻¹

Fonte: (Liu *et al.*, 2009)

A Figura 13 mostra a morfologia dos filmes de GLDEM tratados a 1000 °C durante 1 hora, produzidos por Liu *et al.*, (2009).

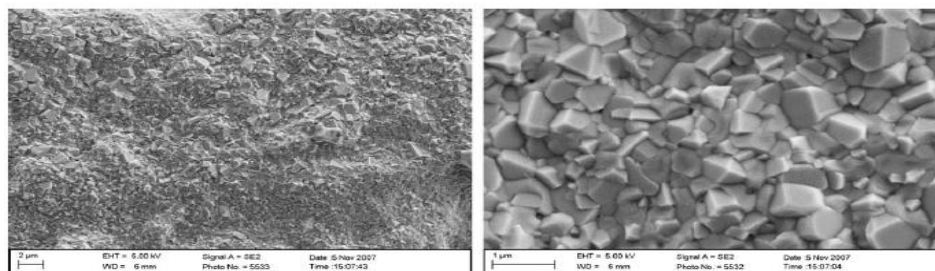


Figura 13 - Morfologia do filme de GLDEM depositado por pulverização catódica e tratado termicamente durante 1 hora.

Fonte: (Liu *et al.*, 2009)

Percebe-se na Figura 13 que após o tratamento térmico não houve formação de trincas nos filmes, indicando que o coeficiente de expansão térmica do $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, $11,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ entre 30 e 1000 °C, combina bem com o do CFBE utilizado como substrato (Liu *et al.*, 2009).

Ao analisar os difratogramas de raios X da Figura 14, Liu *et al.*, (2009), afirmam que com a temperatura de tratamento de 1200 °C por 1 hora o GLDEM e o CFBE se misturam formando um filme com estrutura da perovskita. Porém, o filme tratado a 1000 °C por 1 hora apresenta fases secundárias indexadas como SrLaGaO_4 e $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$. Desta forma os filmes de GLDEM produzidos por pulverização catódica apresentam a estrutura do GLDEM sem fases secundárias, porém uma alta temperatura de tratamento térmico se faz necessária.

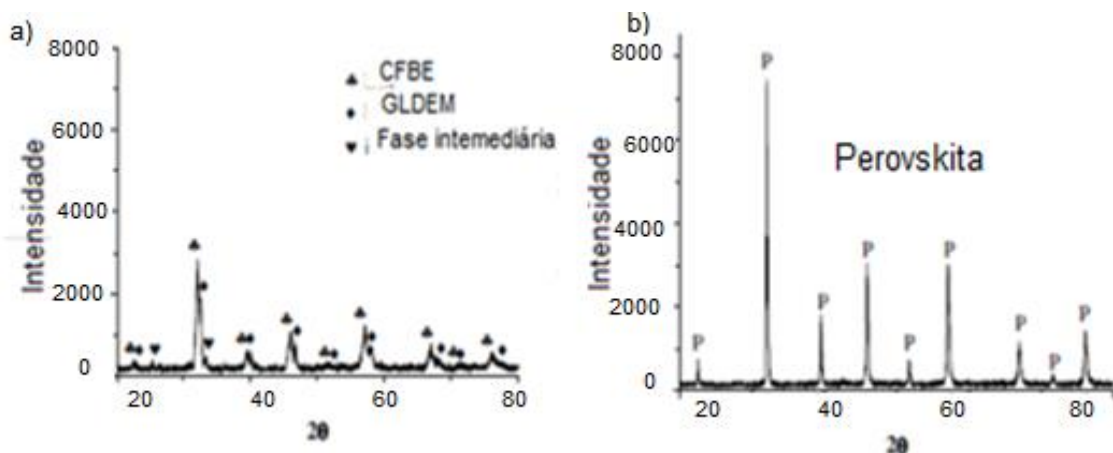


Figura 14 - Difratogramas de raios X para filmes de GLDEM depositados por pulverização catódica sobre substrato de CFBE, a) tratados a 1000 °C e b) tratados a 1200 °C por 1 hora. Fonte: (Adaptado de Liu *et al.*, 2009).

Ao avaliar o comportamento da condutividade elétrica em função da temperatura, os autores (Liu *et al.*, 2009) relatam que encontraram um valor de energia de ativação calculado a partir da inclinação da reta de condutividade em função da variação da temperatura (300 – 800 °C) igual a 0,65 eV na faixa de temperatura de 600 a 800 °C e de 1,01 eV entre 300 e 600 °C, respectivamente, conforme observa-se na Figura 15.

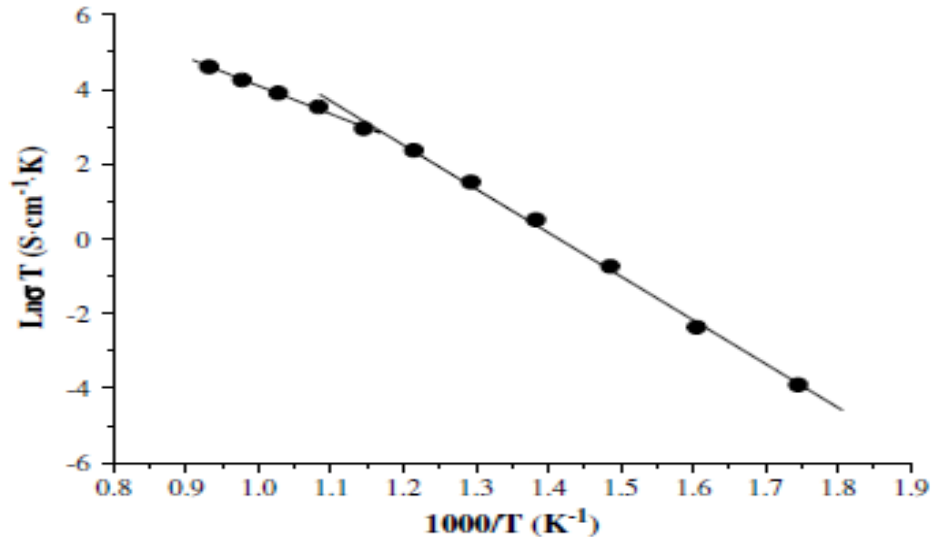


Figura 15 - Gráfico da variação da condutividade elétrica com a temperatura para filmes de GLDEM.

Fonte: (Liu *et al.*, 2009).

A ocorrência de dois valores diferentes para a energia de ativação foi atribuída a alterações de vacâncias de oxigênio devido a variação da temperatura. A condutividade do filme foi de 0,093 S/cm a 800 °C que se encontra abaixo de 0,17 S/cm relatada pela literatura em Liu *et al.*, 2006. Mesmo assim, os autores concluem que com os resultados encontrados os filmes de Galato de Lantânio Dopado com Estrôncio e Magnésio depositados por pulverização catódica são apropriados para utilização em pilhas (PaCOS-TI) como eletrólito.

Em seu trabalho Sasaki *et al.*, (2008), aplicaram a técnica de pulverização catódica para produzir filmes de GLDEM sobre anodo baseado em Níquel. Neste trabalho, os autores analisaram o efeito da pressão do gás de pulverização na densidade do filme e ainda o efeito da planicidade do substrato sobre a estanqueidade do filme.

Os parâmetros utilizados para deposição dos filmes são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros de deposição utilizados por Sasaki *et al* 2008

Potência da Fonte	Distância entre substrato e alvo	Mistura do gás (Ar e O ₂)	Pressão do gás	Temperatura de substrato
7 W/cm ²	40 mm	80/20	1 e 2 Pa	400 °C

Fonte: Adaptado de Sasaki *et al.*, 2008

Também foi investigada a influência de tratamento térmico com a temperatura variando de 600 a 1100 °C por 1 hora nas propriedades estruturais dos filmes como é mostrado na Figura 16.

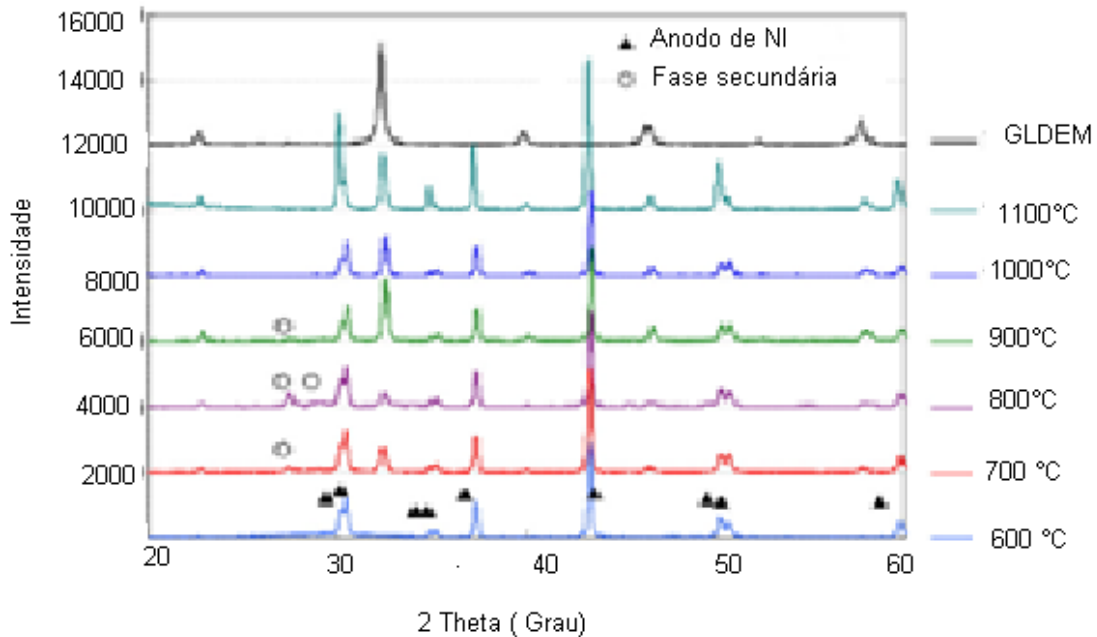


Figura 16 - Difratoogramas de raios X de filmes de GLDEM preparados por pulverização catódica e tratados a 600-1200 °C.

Fonte: Adaptado de (Sasaki *et al.*, 2008)

Conforme pode ser observado na Figura 16, o filme tratado a 600 °C é amorfo. Para temperaturas entre 700 e 900 °C tem-se a estrutura cristalina do GLDEM, porém com fases intermediárias que podem ser atribuídas a $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$. Para tratamentos térmicos em 1000 e 1100 °C tem-se fase única de GLDEM com a estrutura da perovskita (Sasaki *et al.*, 2008).

Para analisar a microestrutura e a estanqueidade (Sasaki *et al.*, 2008) utilizaram o MEV e seguiram a seguinte metodologia:

1 - Análise dos filmes produzidos com pressão do gás de 2 Pa durante 5 horas como depositados e tratados a 1100 °C, ver Figura 17 a e b. O filme produzido teve uma espessura de 5 μm resultando em uma taxa de deposição de 1 $\mu\text{m}/\text{h}$ que é inferior a 8,04 $\mu\text{m}/\text{h}$ obtida por Gomes (2012) que depositou filmes de GLDEM, por spray-pirólise.

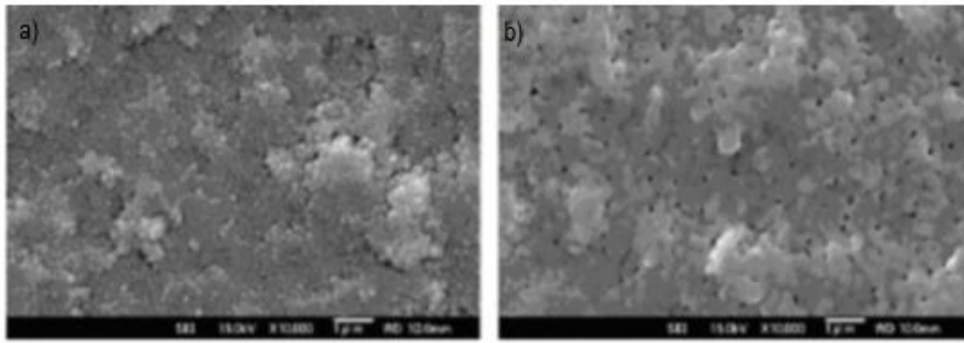


Figura 17 - Imagens MEV da seção transversal do filme produzido a 2 Pa como depositados(a) e após tratamento térmico a 1100 ° C (b).
Fonte: (Sasaki *et al.*, 2008)

Antes do tratamento térmico as partículas apresentaram diâmetro de 50-100 nm e após o tratamento este diâmetro foi de 50-200 nm

2- Análise dos filmes produzidos com pressão do gás de 1 Pa durante 2 horas como depositados e tratados a 1100 °C.

Nesta etapa o filme produzido teve uma espessura de 1,6 µm resultando em uma taxa de deposição de 0,8 µm/h. As Figura 18 a e b mostram o filme como depositado e tratado a 1100 °C, respectivamente.

O diâmetro das partículas neste caso é o mesmo da situação anterior 50-100nm, porém ocupando uma faixa mais estreita, caracterizando uma densidade maior para os filmes produzidos com uma pressão do gás de pulverização de 1 Pa.

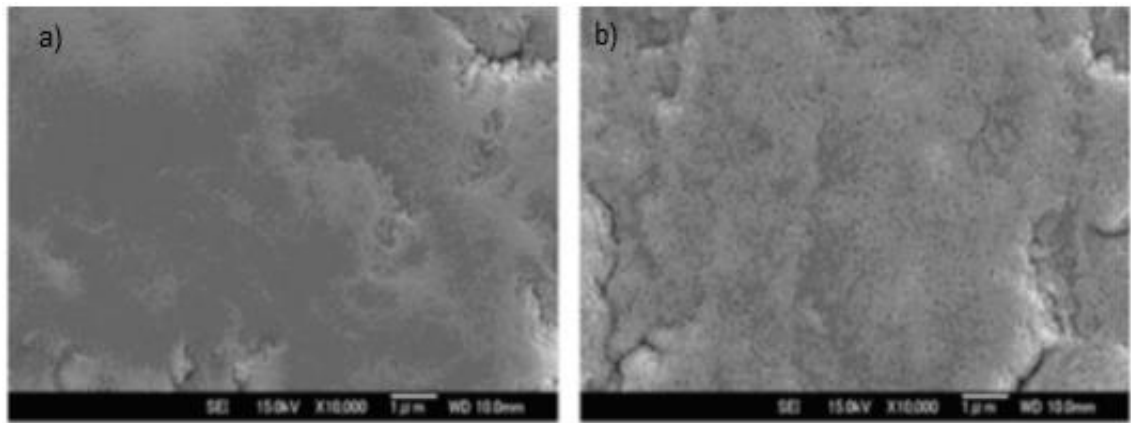


Figura 18 - Imagens MEV da seção transversal do filme produzido a 1Pa como depositados(a) e após tratamento térmico (b).
Fonte: (Sasaki *et al.*, 2008).

Os filmes produzidos foram utilizados como eletrólito em PaCOS–LT e observou-se que tanto os filmes depositados com pressão de 1 Pa quanto os filmes obtidos com pressão de 2 Pa apresentaram tensão de circuito aberto

igual a 1,1V a 600 °C. Este resultado evidencia que os poros não provocaram canais abertos e os filmes são estanques aos gases. Porém, os filmes produzidos com 1 Pa se apresentaram mais densos, assim pode-se considerar que os filmes de GLDEM sobre anodo de Ni devem ser produzido com baixas pressões de gás de pulverização (Sasaki *et al.*, 2008).

Os autores ressaltam que alguns filmes tiveram tensão de circuito aberto inferior a 0,5 V independente da pressão do gás de pulverização. A incidência de valores baixos se deve a ocorrência de vazamento de gás, indicando a falta de estanqueidade desses filmes aos gases. A Figura 19 mostra imagens de MEV das seções transversais deste filme produzido a 2 Pa e tratado termicamente que não é estanque aos gases.

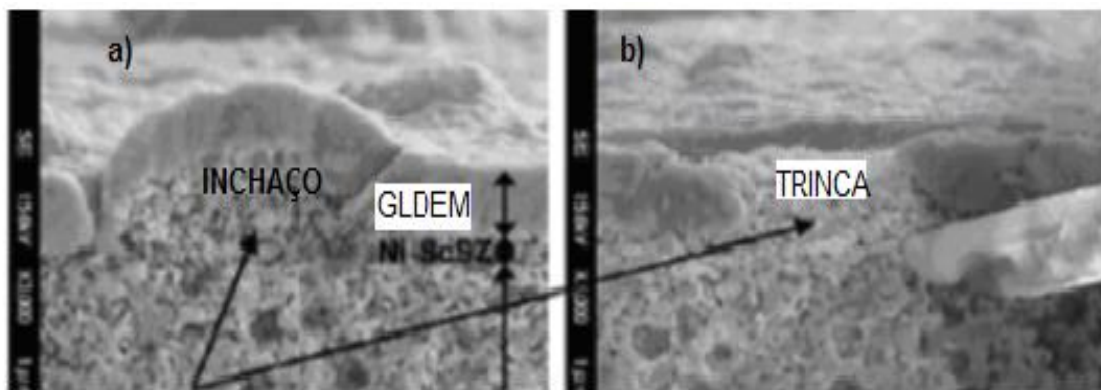


Figura 19 - Imagens de MEV das seções transversais do filme que não é estanque aos gases produzido a 2 Pa e tratado termicamente.

Fonte: Adaptado de (Sasaki *et al.*, 2008)

Pode-se observar na Figura 19 (a) que uma das camadas do anodo inchou provocando irregularidades na superfície e quebra do filme (b), ocasionando trincas no mesmo. Por essas trincas é que ocorreu o vazamento de gás. Este resultado indica que a base do anodo de Ni deve ser plana para deposição dos filmes de GLDEM por pulverização catódica (Sasaki *et al.*, 2008).

Os autores concluem que é viável a construção de filmes de GLDEM sobre anodo de Ni por pulverização catódica, porém deve-se levar em consideração a falta de estanqueidade de alguns filmes relatada pelos autores.

Outro trabalho de relevância no estudo de deposição de filmes de GLDEM por Pulverização catódica- RF é o de Sun *et al.*, (2012), onde foi realizada a deposição de filmes de GLDEM sobre um anodo poroso de cromita

de lantânio dopada com estrôncio e manganês (CLDEM) através da técnica de deposição por pulverização catódica para utilizar como eletrólito de pilhas a combustível de óxido sólido em temperaturas intermediárias (PaCOS-TI).

Ao avaliar o efeito da pressão de gás sobre a microestrutura do filme tratado termicamente a 1000 °C durante 1 hora, Sun *et al.*, (2012) relatam a presença de fase secundária identificada como $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$, devido a migração de elementos entre o filme e o substrato. Os autores sugerem investigação para determinar o efeito de tal fase na interface entre o filme e o substrato utilizado.

Foi analisada a influência de parâmetros como temperatura de substrato (T_s), potência da fonte de RF (P_{rf}) e pressão do gás (P_g) sobre as propriedades morfológicas de filmes de GLDEM.

A Figura 20 ilustra a influencia de T_s na morfologia dos filmes de GLDEM depositados à a) 100 °C, b) 200 °C e c) 300 °C, por pulverização catódica por 4 horas e tratados a 1000 °C por 2 horas.

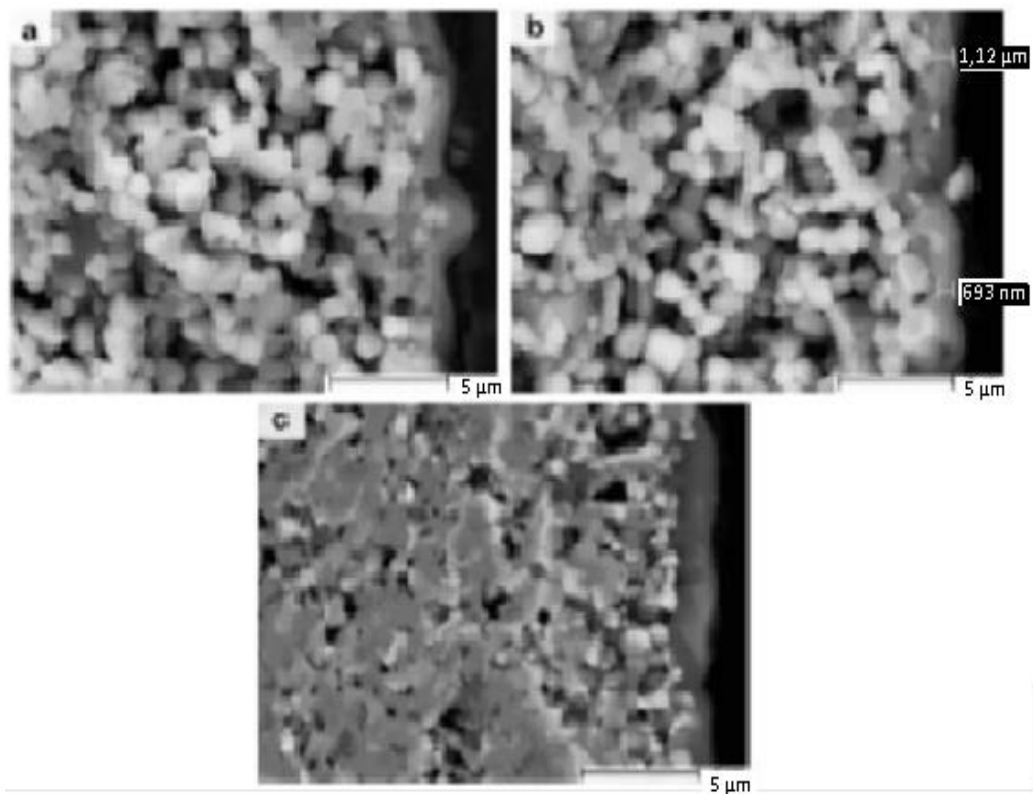


Figura 20 - Morfologia dos filmes de GLDEM depositados à a) 100 °C, b) 200 °C e c) 300 °C, por pulverização catódica por 4 horas e tratados a 1000 °C por 2 horas. Fonte: (Sun *et al.*, 2012).

Segundo Sun *et al.*, (2012), observando a Figura 20 pode-se constatar uma tendência de expansão das camadas de transição entre o filme e o substrato conforme a temperatura de substrato aumenta. Observa-se ainda que com a temperatura de 300 °C o filme apresenta melhor aderência ao substrato. Os autores relatam que para obtenção da temperatura ótima do substrato outros estudos devem ser feitos.

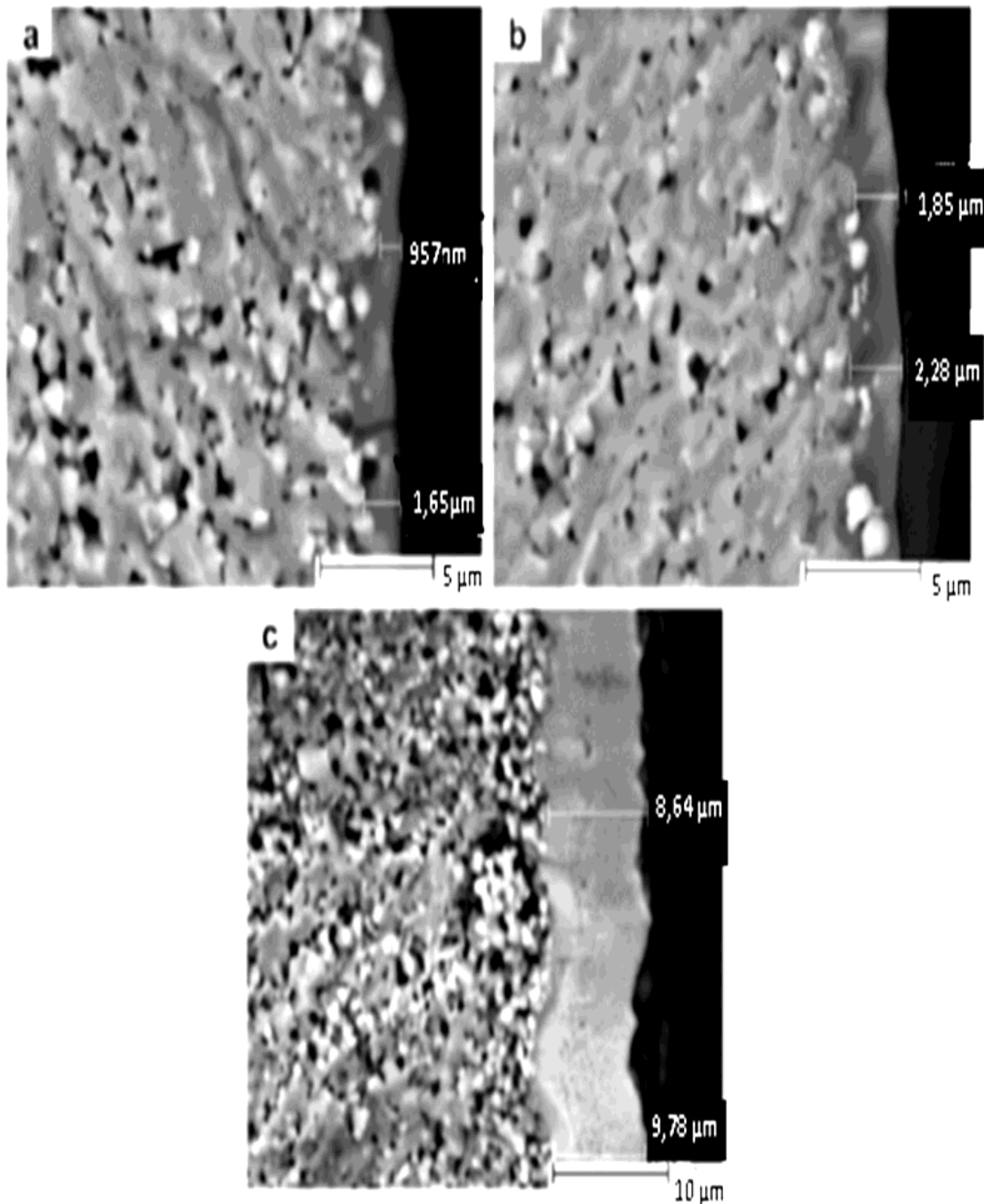


Figura 21 - Morfologia dos filmes de GLDEM depositados em: a) 2,6 W/cm² por 4 horas, b) 5W/cm² por 4 horas e c) 7,8W/cm² por 12 horas.
Fonte: (Sun *et al.*, 2012).

Com o aumento da energia cinética provocada pelo aumento da potência o filme fica mais denso, assim o filme com maior qualidade é o que foi produzido com maior potência que neste caso foi $7,8\text{W}/\text{cm}^2$ (Sun *et al.*, 2012).

A Figura 22 mostra a influência da P_g na morfologia dos filmes de GLDEM depositados em diferentes pressões de gás de pulverização: a) 2 Pa por 12 horas, b) 5 Pa por 12 horas e c) 8 Pa por 12 horas.

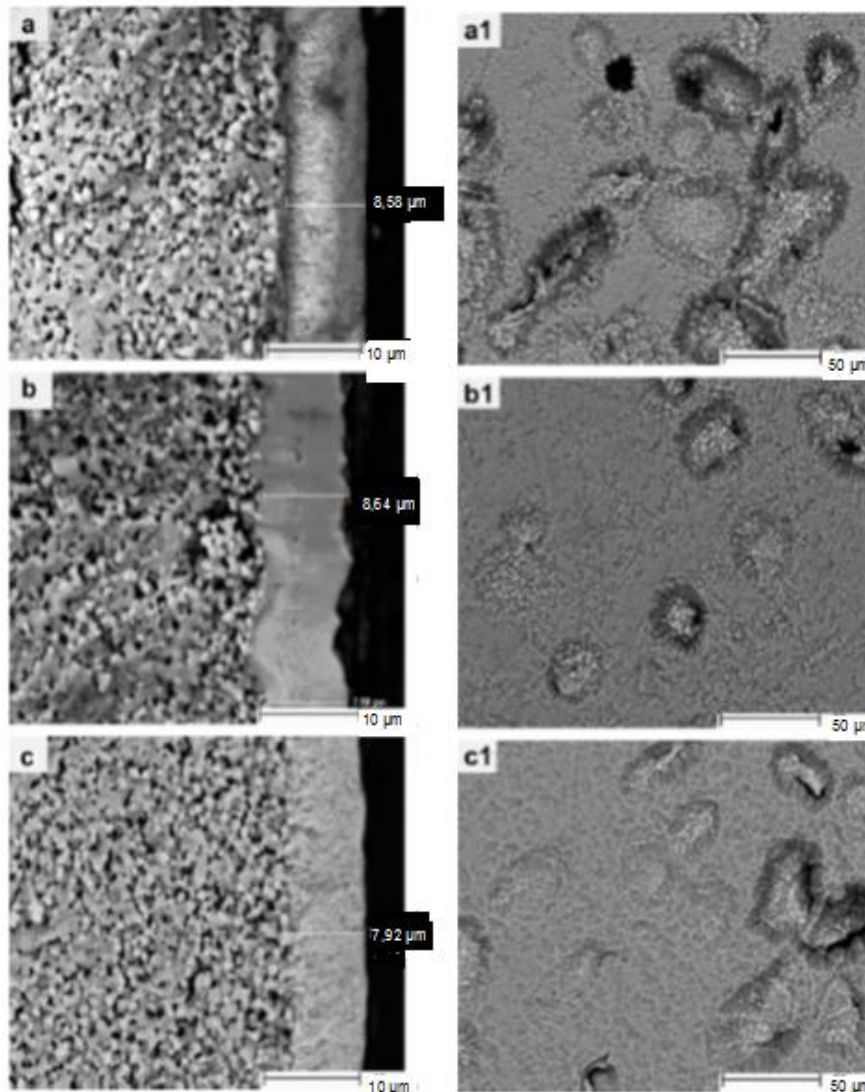


Figura 22 - Morfologia dos filmes de GLDEM depositados em diferentes pressões: a) 8 Pa por 12 horas, b) 5 Pa por 12 horas e c) 2 Pa por 12 horas.(seção transversal) a1) 8 Pa por 12 horas, b1) 5 Pa por 12 horas e c1) 2 Pa por 12 horas.(vista de topo)
Fonte: (Sun *et al.*, 2012).

Ao observar a Figura 22 (a) percebe-se que o filme possui uma espessura de $8,58\ \mu\text{m}$. Na Figura 22 (b), observa-se que a espessura aumenta para $8,64\ \mu\text{m}$, porém diminuindo ainda mais a pressão na Figura 22 (c) a

espessura do filme diminui. Isto é um indicativo de que um aumento elevado da pressão do gás tem interferência negativa na espessura dos filmes dos filmes de GLDEM fabricados pela técnica de pulverização catódica.

Os filmes de GLDEM depositados sobre anodo suporte de CLDEM produzidos por Sun *et al.*, (2012) utilizando técnica de pulverização catódica e tratados termicamente a 1000 °C se apresentaram impermeáveis e altamente densos quando os parâmetros de deposição utilizados foram $T_S = 300$ °C, $P_{rf} = 7,8$ W/cm² e $P_g = 5$ Pa.

Sun *et al.*, (2012), avaliaram o desempenho dos filmes depositados por pulverização catódica sobre anodo de CLDEM em temperaturas intermediárias (650 a 800 °C) e verificaram que a resistência ôhmica do eletrólito reduz com o aumento da temperatura (0,79 Ω cm² a 650 °C e 0,68 Ω cm² a 800 °C), sendo menor que o indicado na literatura que é 0,83 Ω cm².

A energia de ativação do processo de condução elétrica também foi observada em temperaturas entre 600 e 800 °C, conforme apresenta a Figura 23, o valor encontrado foi de 0,6626 eV enquanto a literatura (Shi *et al.*, 2010) reporta 0,644 eV. Os autores atribuem essa diferença a fases secundárias de GLDEM e sugerem que outros testes sejam feitos para melhorar o desempenho dos filmes de GLDEM depositados por pulverização catódica.

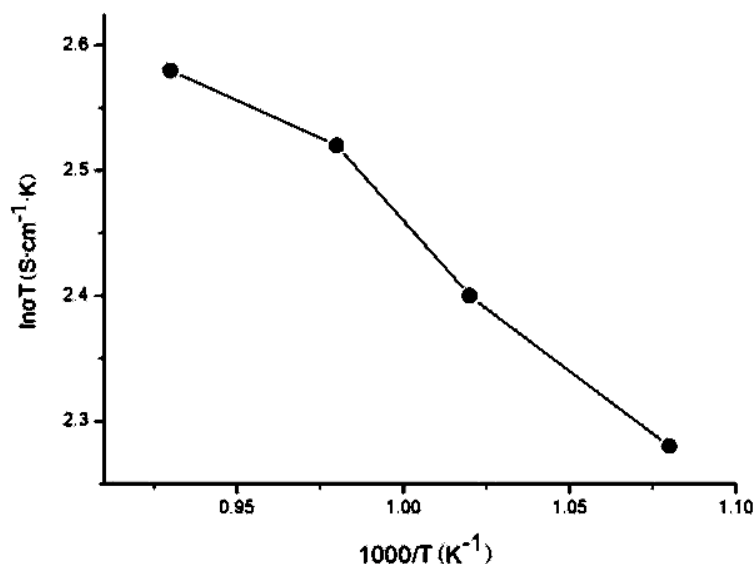


Figura 23 - Gráfico da variação da condutividade elétrica com a temperatura para filmes de GLDEM.

Fonte: (Sun *et al.*, 2012).

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

Yang *et al.*, (2013), depositaram filmes de GLDEM sobre substrato de Si e LSCM, por pulverização catódica com temperatura de substrato de 100, 200, 300, 400 e 500 °C, e tratamento térmico de 1000 °C por 2 horas com taxa de 2 °C/min.

Os autores (Yang *et al.*, 2013) relatam a presença de fases secundárias $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ e $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ nos filmes depositados sobre ambos os substratos, conforme a Figura 24.

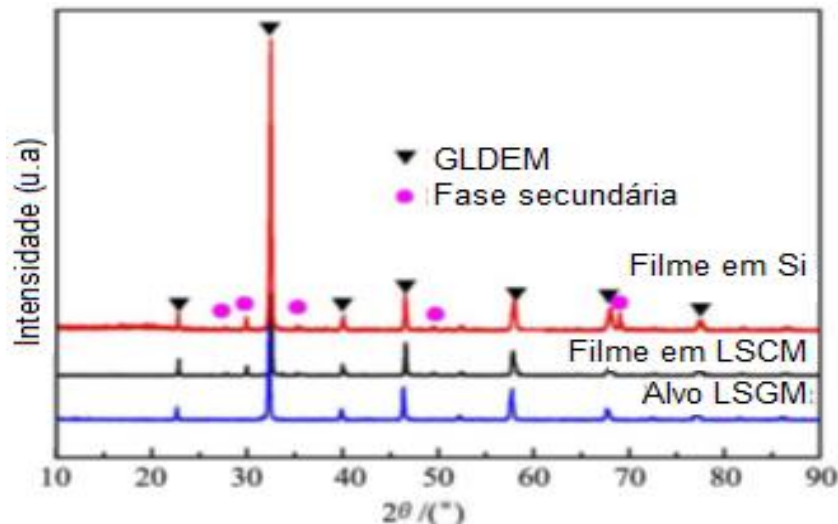


Figura 24 - Difratogramas de raios X de filmes de GLDEM depositado sobre substrato de LSCM e Si.

Fonte: Yang *et al.*, 2013.

Yang *et al.*, (2013) observaram que o tamanho de grão destes filmes aumentou de 85nm para 107,2 nm e a rugosidade diminuiu de 4,144nm para 3,337nm após o tratamento térmico para filmes depositados com temperatura de substrato de 150 °C. Eles afirmam que o tratamento térmico contribuiu para a migração e difusão de átomos na superfície do filme e é propício para a densificação do filme e redução da resistência de interface.

Neste mesmo trabalho o método das 4 pontas foi utilizado para avaliar o comportamento da condutividade em função da variação da temperatura, sendo observado uma condutividade de 0,08 S/cm a 850 °C.

A relação entre a temperatura de substrato e a taxa de deposição dos filmes produzidos por Yang *et.al.*, (2013), relatam que a taxa de deposição diminui com o aumento da temperatura do substrato, devido ao fato de a dessorção dos átomos ser mais intensa em altas temperaturas, fazendo com que a espessura dos filmes seja menor para os filmes depositados com temperatura de substrato mais elevada.

Em 2015, Wang e colaboradores realizaram a deposição de filmes de GLDEM sobre substratos de NiO-CDS, utilizando pulverização catódica. A temperatura de substrato e o tempo de deposição não foram revelados pelos autores. Após tratamento térmico a 1000 °C realizado por 1 hora obteve-se a estrutura cristalina desejada para o GLDEM segundo cartão JCPDS 89-0080, porém são relatados poucos picos de fases desconhecidas localizados em 2 θ entre 27 e 30° .

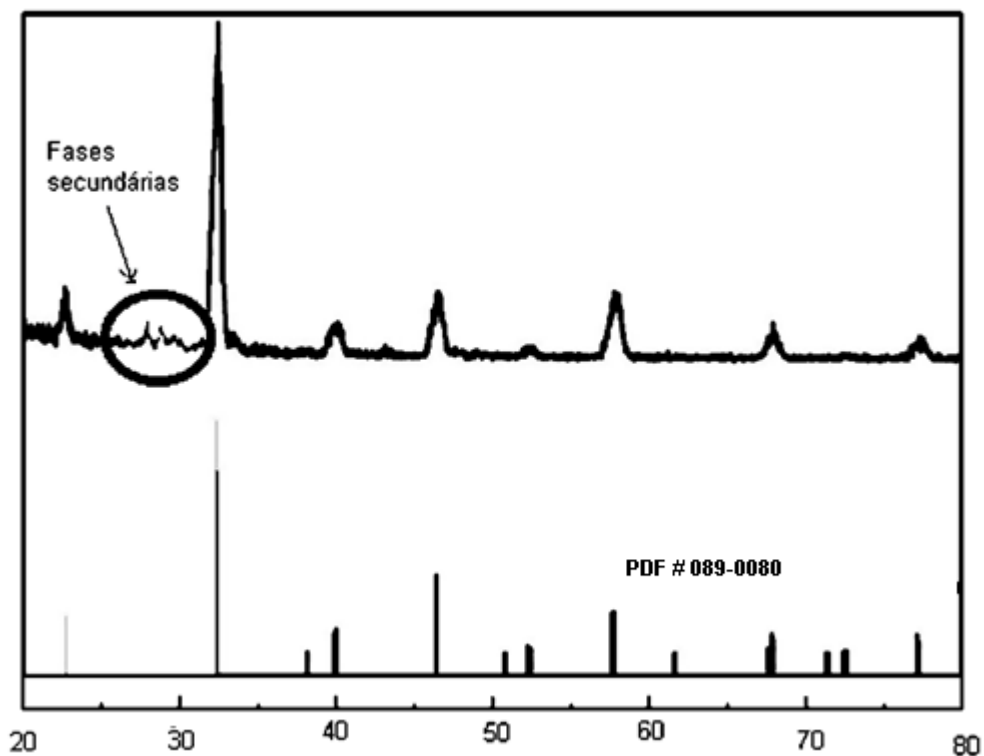


Figura 25 - Difratoograma de raios X de filme de GLDEM tratado termicamente a 1000 °C durante 1 hora.

Fonte: Wang *et al.*, 2015.

Segundo Wang *et al.*, (2015) a Figura 26, mostra uma micrografia da seção transversal do filme sobre o anodo de NiO- CDS, tratado termicamente a 1000 °C, onde observa-se que o anodo apresenta estrutura porosa, enquanto

o filme de GLDEM apresenta estrutura uniforme e densa sem a presença de trincas com espessura de 3,8 μm . O filme apresentou boa aderência ao substrato, indicando que o coeficiente de expansão térmica do filme de GLDEM e do substrato de NiO-CDS são compatíveis.

Na outra face do anodo de NiO- CDS foi printada uma camada de GLDEM/LSCF, seguida de sinterização de 1100 $^{\circ}\text{C}$, formando uma pilha unitária de PaCOS.

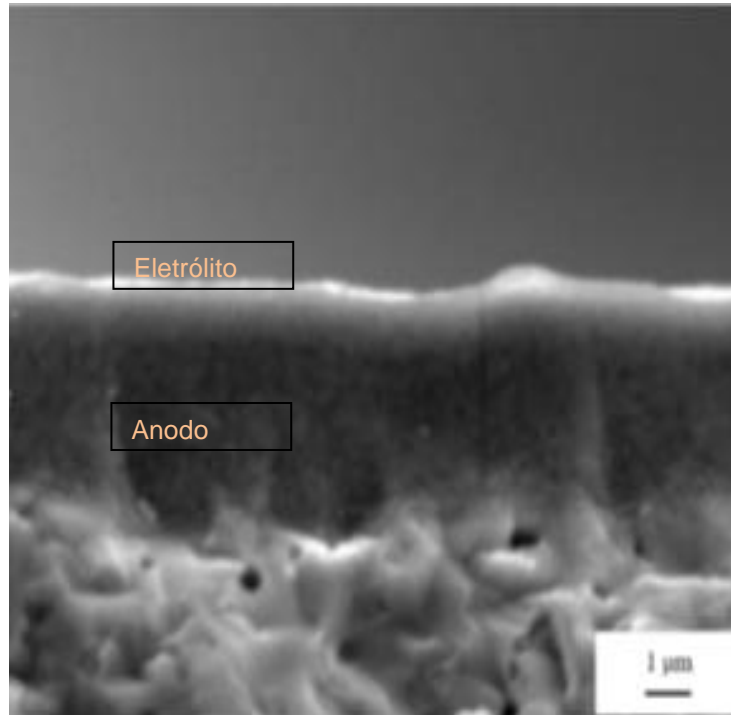


Figura 26 - Micrografia de seção transversal de um filme de GLDEM depositado sobre anodo de NiO-CDS.

Fonte: Wang *et al.*, 2015.

Os autores (Wang *et al.*, 2015) realizaram medidas de resistência da célula unitária nas temperaturas de 600, 650, 700, 750, e 800 $^{\circ}\text{C}$ por espectroscopia de impedância eletroquímica. A impedância completa da pilha foi determinada em uma faixa de frequência de 100 khz a 0,1 Hz com uma amplitude de sinal de 10 mV . A resistência ôhmica (R_0) foi medida a partir da interseção de alta-freqüência e a resistência de polarização (R_p) foi obtida diretamente a partir da diferença entre a interseção da alta-freqüência e da baixa frequência no espectro de impedância da Figura 27 .

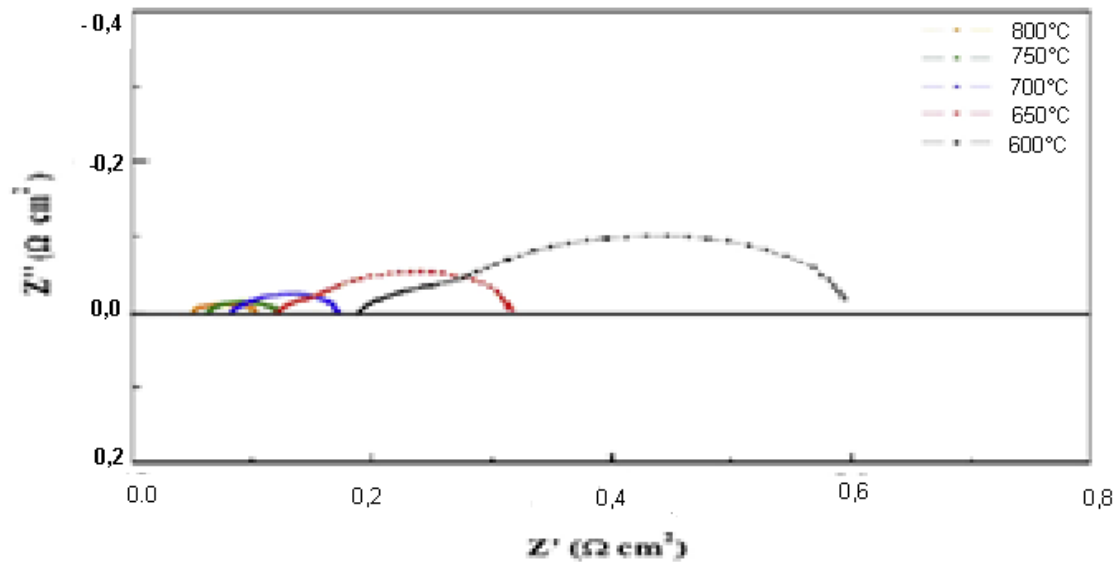


Figura 27 - Espectro de impedância da pilha unitária com anodo de NiO-CDS e eletrólito de GLDEM.

Fonte: Wang *et al.*, 2015

A Tabela 7 mostra os resultados obtidos a partir da Figura 27.

Tabela 7- Resultados obtidos a partir da espectroscopia de impedância eletroquímica,

Temperatura	R_0 (Ωcm^2)	R_p (Ωcm^2)	$R_t=R_0+R_p$ (Ωcm^2)
600 °C	0,19	0,41	0,60
650 °C	0,12	0,20	0,32
700 °C	0,08	0,09	0,17
750 °C	0,06	0,06	0,12
800 °C	0,05	0,05	0,10

Os valores de resistência medidos diminuem com o aumento da temperatura. Essa diminuição se dá principalmente devido à queda da resistência dos componentes celulares, assim como também da redução da resistência interfacial. A diminuição do valor R_p foi causado pelo aumento do processo de difusão de oxigênio no GLDEM e aumento dos processos de transferência de carga que ocorrem no eletrodo/Interfaces eletrolíticas com aumento da temperatura.

Em 800 °C, os valores e R_0 e R_p também contribuíram para resistência total da célula (R_t). No entanto, o valor R_p tornou-se mais dominante com a diminuição da temperatura, atingindo 68,3% da resistência total a 600 °C.

2.4.2- Filmes de GLDEM depositados por DLP

Kanazawa *et al.*, (2003) utilizaram a técnica de deposição por laser pulsado para obtenção de filmes de GLDEM.

A Figura 28 mostra imagens dos filmes de GLDEM depositados em substratos de NiO, feitas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

De acordo com Kanazawa *et al.*, (2003) os filmes mostrados na 28 foram tratados a 1000 °C por 6 horas, sendo que na Figura 28 (a) pode-se observar que o filme é composto de grãos cujo tamanho médio é inferior a 10 µm. Mesmo que estas partículas estejam bem juntas, foram encontradas partes vazias e a espessura do filme após o tratamento foi de aproximadamente 2 µm.

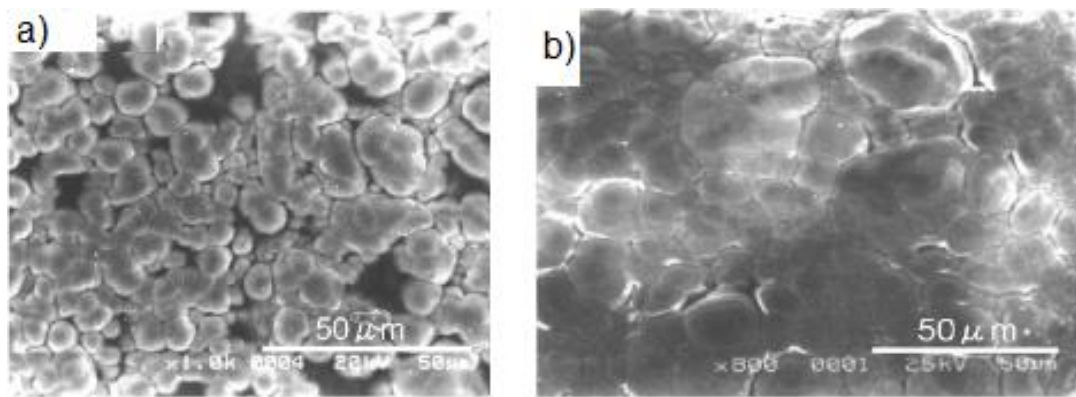


Figura 28 - Micrografia obtida por MEV de filme de GLDEM depositado por DLP sobre substrato de NiO, com bombardeio de a) 72×10^3 vezes do laser sobre o alvo $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$. e b) 1080×10^3 vezes do laser sobre o alvo $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$.
Fonte: (Kanazawa *et al.*, 2003).

O aumento na densidade do filme provocado pelo aumento da quantidade de vezes que o laser incide sobre o alvo contribuiu para a formação de um filme de GLDEM uniforme e denso, com tamanho dos grãos do filme após tratamento foi de aproximadamente 45 µm como mostrado na Figura 28 (b) (Kanazawa *et al.*, 2003).

2.4.3- Filmes de GLDEM depositados por DEF

Sora *et al.*, 2006, depositaram filmes de GLDEM com a estequiometria $\text{La}_{0,83}\text{Sr}_{0,17}\text{Ga}_{0,83}\text{Mg}_{0,17}\text{O}_{3-\delta}$, em substratos de platina (Pt) pelo método de

deposição eletroforética, onde uma aplicação de um potencial constante (70V), mudando o tempo de deposição entre 45 e 90 s. Os melhores resultados mostraram filmes homogêneos e sem trincas sendo obtidos na deposição com distância de 1 cm entre os eletrodos e tempo de deposição de 1 min. Os filmes foram tratados na faixa de 1300 – 1480 °C com uma taxa de aquecimento de 2 °C/min, tempo de permanência de aquecimento de 3 horas e taxa de resfriamento de 5 °C/min. O perfil de aquecimento foi essencial para evitar o descolamento do filme do substrato de Pt.

As imagens feitas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram uma boa aderência da camada de filme de GLDEM sobre o substrato de Pt. Na Figura 29 (a) e (b) são apresentadas micrografias de topo e da seção transversal feitas por MEV do filme de GLDEM depositado sobre substrato de Pt e tratado termicamente a 1300 °C.

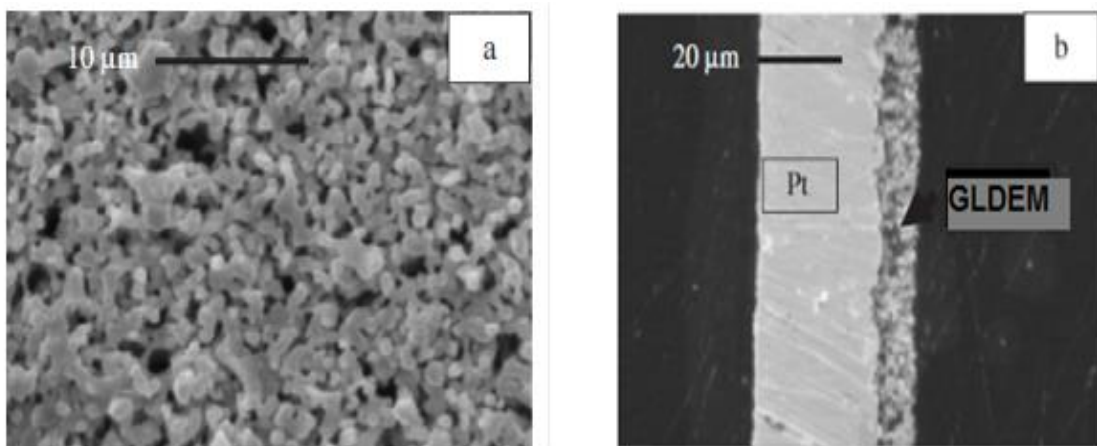


Figura 29 - Micrografia obtida por MEV da superfície do filme de GLDEM depositado por DEF a) micrografia de topo e b) micrografia da seção transversal.

Fonte: Adaptado de (Sora *et al.*, 2006).

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

Apesar de a técnica DEF apresentar baixo custo e impacto ambiental, no estudo realizado por Sora *et al.*, (2006), os filmes de GLDEM depositados por

DEF sobre substratos de Platina apresentaram microporosidade significativa, o que pode inviabilizar sua aplicação como eletrólito em PaCOS.

2.4.4- Filmes de GLDEM depositados por Spray-Pirólise

Gomes, 2012, em sua dissertação de mestrado realizou a deposição de filmes de galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio (GLDEM) sobre um substrato de aço inox 444, utilizando a técnica spray-pirólise, com o objetivo de verificar se os filmes de GLDEM produzidos por tal técnica de deposição seriam apropriados para utilização como eletrólito para pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS).

A Figura 30 mostra a morfologia dos filmes depositados por Gomes, 2012.

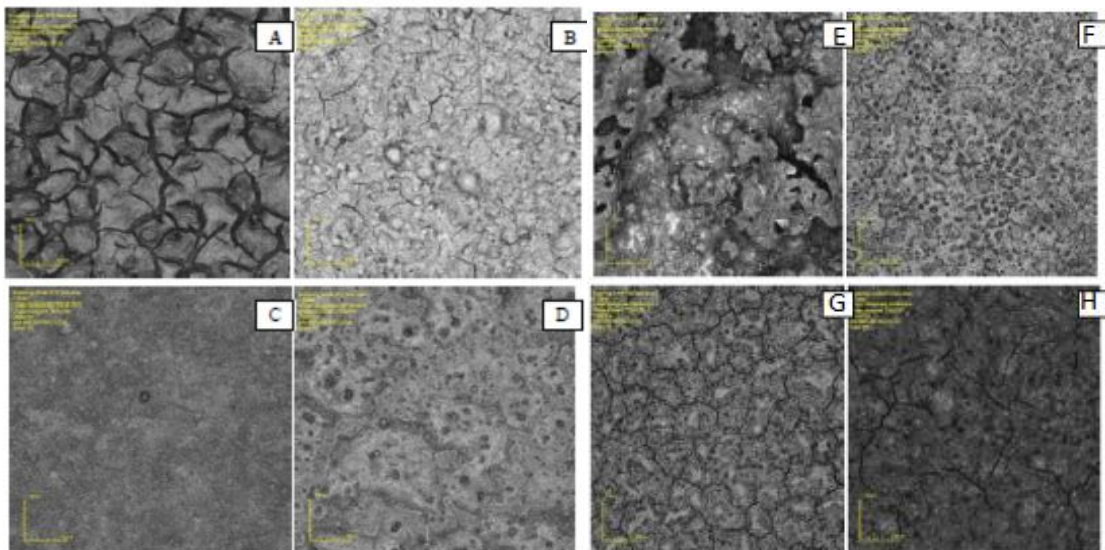


Figura 30 - Micrografias obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de GLDEM depositados a: A) 300 °C, B) 325 °C, C) 350 °C e D) 375 °C, com fluxo da solução de 0,5 mL/min, (A,B,C e D) e 1,0ml/min (E,F,G,e H) pré-tratados e tratados termicamente. Fonte: (Gomes, 2012).

Pode-se observar na Figura 30 que os filmes de GLDEM depositados sobre aço com fluxo de solução precursora de 0,5 mL/min em temperaturas superiores a 325 °C, apresentam maior homogeneidade e ausência de trincas, enquanto os filmes depositados com fluxo de 1,0 mL/min apresentam trincas em todas as temperaturas utilizadas. Aparentemente, o filme depositado a 350 °C com fluxo de 0,5 mL/min é mais denso e sem trincas, caracterizando

esta temperatura como sendo a temperatura ideal para a deposição de filmes de GLDEM sobre substratos de aço 444, uma vez que a partir da temperatura de substrato de 375 °C o filme volta a apresentar maior porosidade sobre a superfície.

Pode-observar na Figura 31 que quanto menor a temperatura de medida menor a condutividade elétrica, e o filme que apresentou a maior condutividade elétrica foi aquele produzido com temperatura de substrato de 350 °C e fluxo de 0,5 mL/min. A energia de ativação encontrada foi de 0,36, 0,33, 0,24 e 0,22 eV para os filmes depositados a 300, 325, 350 e 375 °C, respectivamente.

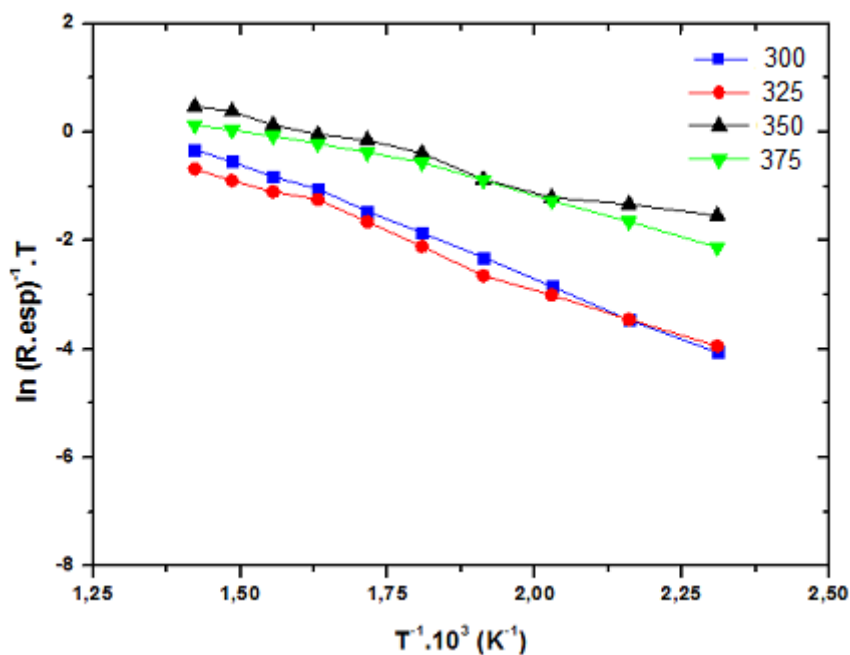


Figura 31 - Variação do $\ln[T/(R.esp)]$ em função do inverso da temperatura de medida para filmes de GLDEM depositados nas temperaturas de substrato de 300, 325, 350 e 375 °C e fluxo da solução precursora de 0,5 mL/min e tratados termicamente a 900 °C por 2 h:

Fonte: (Gomes, 2012).

Gomes, (2012) relata que ao realizar a caracterização estrutural dos filmes de GLDEM através da difração de raios X constatou a presença de fase secundária $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ no filme, sendo esta eliminada pelo pré-tratamento térmico realizado no filme.

A autora (Gomes, 2012), ao analisar o tamanho de cristalito dos filmes conclui que não pode ser observado um comportamento padrão dentro das condições analisadas, pois na temperatura de deposição 325 °C o tamanho do cristalito é aproximadamente constante com o aumento do fluxo. Já na

temperatura de 350 °C ocorre uma elevação do tamanho do cristalito de 31,34 para 35,04 nm com o aumento do fluxo. Para o fluxo de 0,5 mL/min a elevação da temperatura de 325 para 350 °C propicia uma redução no tamanho do cristalito de 33,60 para 31,34 nm. Por outro lado, para o fluxo de 1 mL/min um comportamento inverso é observado.

Os resultados do trabalho de Gomes, (2012), mostram que a técnica de deposição spray-pirólise tem grande potencial para deposição de filmes de GLDEM.

2.5 Sinterização por Plasma Pulsado

A Sinterização por plasma pulsado (SPS - Spark plasma sintering), também conhecida como Sinterização por centelha de plasma, é uma técnica de sinterização rápida com prensagem a quente caracterizada pela aplicação simultânea de pressão uniaxial e corrente contínua pulsada (on-off) através de uma amostra comprimida em matriz de grafite, o que torna possível sinterizações a temperaturas relativamente baixas e em curto espaço de tempo (Groza *et al.*, 2001, Munir *et al.*, 2006, Guillon *et al.*, 2014). O princípio da transferência de massa utilizado neste processo permite a aplicação de altas taxas de aquecimento e de resfriamento, promovendo elevada densificação com menor crescimento de grãos. (Munir *et al.*, 2006).

Muitos fenômenos físicos promovidos pela corrente contínua pulsada ainda não foram completamente compreendidos. Um exemplo é a formação de plasma, proposta por Tokita (1999), que ainda é um ponto em aberto. Mesmo Hulbert *et al.*,(2009) tendo demonstrado experimentalmente a falta de plasma durante o processo, diferentes autores continuam divergindo em relação à presença de plasma durante a sinterização por SPS (Groza *et al.*, 2001).

A configuração típica de um sistema de SPS é mostrada na Figura 32.

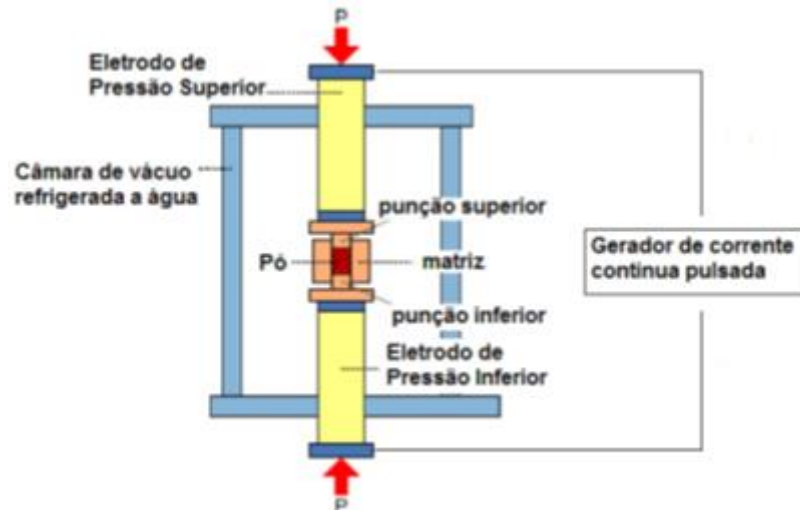


Figura 32 - Sistema SPS típico.
Fonte: Guillon *et al.*, 2014.

O sistema da Figura 32 consiste em uma máquina de sinterização SPS com um mecanismo de pressurização vertical uniaxial contendo: eletrodos de pressão especialmente projetados com refrigerador à água incorporado, câmara de vácuo refrigerada à água, mecanismo de controle de atmosfera de vácuo/ar/argônio, gerador especial de energia DC (corrente contínua) para sinterização por pulso, matriz e pistões de grafite. Além de unidades de controle de água de resfriamento, medição de posição dos punções, medição de temperatura, exibição da pressão aplicada e várias unidades de segurança para intertravamento do sistema (Tokita, 1997).

O pó a ser sinterizado neste processo é colocado entre dois pistões no interior de uma matriz cilíndrica (normalmente de grafite). Os pistões conectados aos eletrodos estabelecem a corrente elétrica fornecida pelo gerador de pulsos DC através do cilindro de grafite (matriz) e/ou através da amostra.

No interior da matriz a amostra é comprimida pela aplicação de uma força que mantém a pressão controlada durante todo o processo de sinterização.

O Gerador de Pulsos DC é uma fonte de energia elétrica na forma de corrente unidirecional (DC) com chaveamento eletrônico para produzir ciclos “ligado-desligado” (Chunping e Kaifeng, 2013).

O método SPS é alimentado por corrente contínua pulsante (a periodicidade do pulso varia de 1 ms a 1 segundo), que é utilizado desde o

início até o fim do processo de aquecimento. A consolidação dos pós ocorre em duas fases: início da sinterização por um impulso de corrente através da amostra e posterior aquecimento direto da amostra.

O impulso de corrente no equipamento SPS inicia um campo magnético e a interação do campo com a corrente elétrica é acompanhado com compressão radial do pó. Amostras condutoras são aquecidas devido efeito eletroresistivo. Nos pós não condutores, o fluxo de calor é a partir da matriz e pistões de grafite por condutividade térmica. Neste caso, a matriz e os pistões (Figura 33) são aquecidos devido à sua própria resistência elétrica. Esta possibilidade torna a técnica de sinterização por plasma pulsado eficiente para materiais condutores e não condutores (Ragulya, 2010).

O aquecimento da mistura pode ser realizado em uma ou mais etapas. A utilização de patamares isotérmicos e diferentes taxas de aquecimento, até atingir a temperatura máxima de sinterização, são aplicáveis de acordo com a necessidade da sinterização e modelo do equipamento (Ragulya, 2010).

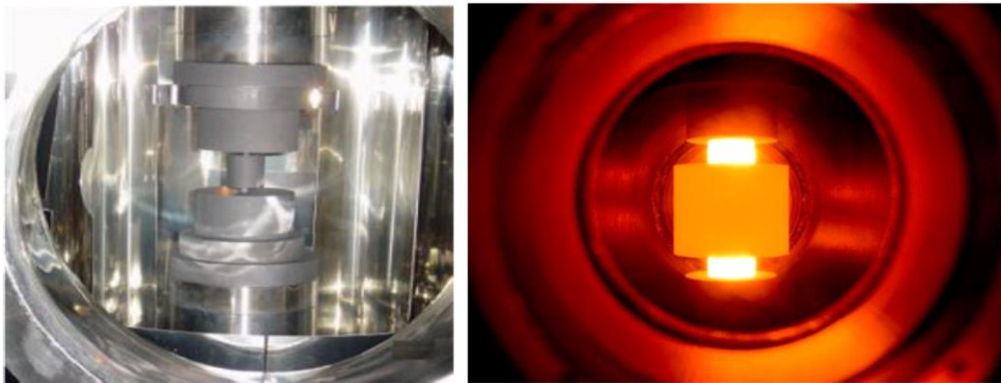


Figura 33 - Matriz de grafite e pistões posicionados na câmara de vácuo, onde: (a) Câmara à vácuo de um equipamento SPS com matriz de grafite entre pistões (b) matriz e pistões aquecidos.

Fonte: Ragulya, 2010.

Em uma segunda fase de consolidação, a pressão pode ser alterada, dependendo da substância sinterizada. Neste caso, a pressão inicial é baixa (10-15 MPa) e aumenta gradualmente com o aumento da temperatura. A transferência de calor da matriz para a amostra é muito eficaz, assim a própria matriz contribui como um elemento de aquecimento resistivo. No entanto, gradiente de temperatura aparece quando a taxa de aquecimento é alta (Figura 34). Devido a problemas de condutividade elétrica nos pós, a corrente elétrica fornecida durante o processo SPS pode assumir diferentes intensidades,

dependendo das características da fonte de alimentação e do pó utilizado. Este fator dificulta a distribuição homogênea da temperatura ao longo da amostra (Suárez *et al.*, 2013).

Normalmente, o SPS utiliza altas taxas de aquecimento (superior a 600 °C/min) e mantém curto processo isotérmico para obter amostras com densidade próxima à teórica (o ciclo completo de sinterização pode levar menos de 10 min) e com temperaturas relativamente baixas, em muitos casos, centenas de graus mais baixa do que temperaturas durante a prensagem a quente (Ragulya, 2010).

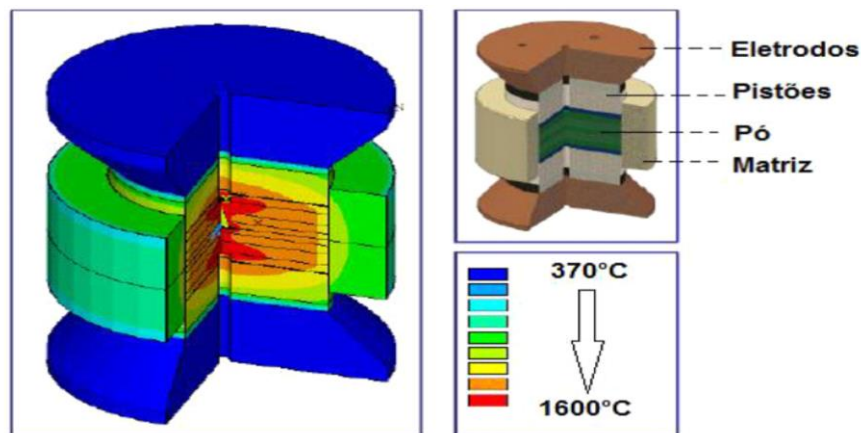


Figura 34 - Distribuição de temperatura em um componente de sinterização SPS. Fonte: (adaptado, Suárez *et al.*, 2013).

Segundo Zhaohui *et al.*, (2008) o mecanismos de sinterização SPS pode ser proposto como sequência das seguintes etapas:

- 1) ativação e refino do pó;
- 2) formação dos pescoços de sinterização;
- 3) aumento dos pescoços de sinterização e
- 4) densificação por deformação plástica.

As duas primeiras etapas são promovidas pela descarga de centelha entre as partículas, que remove a oxidação (devido ao efeito de queda de voltagem) e aquece a superfície do pó, favorecendo a formação de pescoço pela evaporação, condensação e difusão. Os terceiro e quarto passos são promovidos pela corrente fluindo pelos pescoços que aquecem o material através do efeito Joule. Neste ponto, densificação rápida é promovida e aumentada pela aplicação de pressão (4º passo). No trabalho de Zhaohui *et al.* (2008), a densificação por deformação plástica é o 4º passo, uma vez que a

pressão é aplicada a alta temperatura, quando o pescoço de sinterização já aumentou significativamente.

De acordo com Tokita, (1997), quando uma descarga de centelha aparece em um ponto de contato entre as partículas de um material, um estado local de alta temperatura, que pode atingir milhares de graus centígrados, é gerado momentaneamente devido à coluna de descarga elétrica formada. Isto causa a fusão e evaporação na superfície das partículas, “pescoços” são formados em volta da área de contato entre as partículas. O calor é transferido da coluna de descarga elétrica para a superfície da partícula e rapidamente difundido, de modo que a ligação intergranular é rapidamente resfriada (Suárez *et al.*, 2013). O método de energização por pulso causa descargas de centelha uma após outra por entre as partículas. Desta forma, o número de posições onde os pescoços são formados entre as partículas adjacentes aumenta à medida que as descargas são repetidas (Tokita, 1997).

A maior vantagem do SPS é a sua aplicabilidade à diferentes tipos de materiais, incluindo cerâmica, condutores, semicondutores, ligas amorfas, compósitos e, às vezes, polímeros. Além dos nanoestruturados, onde a alta velocidade de sinterização deste processo permite vencer a competição entre a densificação e o crescimento de grão, mantendo os grãos nanométricos (Ragulya, 2008).

2.6 Sinterização de componentes de PaCOS por SPS.

A utilização da sinterização por SPS para a produção de pastilhas para aplicação como componente de PaCOS tem crescido nos últimos anos. Diversos trabalhos são encontrados na literatura (Tabela 8), onde são produzidas pastilhas por SPS com o objetivo de serem utilizadas como componentes de PaCOS. A maioria destes trabalhos está relacionada especialmente a eletrólitos de ZEI, sendo também encontrados alguns que utilizam o GLDEM.

No diz respeito a eletrodos todos os trabalhos encontrados são relacionados a anodos de NiO-ZEI. Até o presente momento não foi encontrado nenhum trabalho onde pastilhas de NiO-CDS tenham sido fabricadas por SPS.

Tabela 8 - Estado da arte de componentes de PaCOS produzido por SPS

Autor	Ano	Elemento da PaCOS
Chen <i>et al</i>	2003	Eletrólito/ ZEI
Anselmi-Tamborini <i>et al</i>	2004	Eletrólito/ZEI
Liu <i>et al</i>	2008	Eletrólito/GLDEM
Chang <i>et al</i>	2008	Anodo/NiO-ZEI
Boradianska <i>et al</i>	2011	Eletrólito/GLDEM
Bezdrozhev <i>et al</i>	2013	Anodo/NiO-ZEI
Song <i>et al</i>	2013	Anodo-eletrólito/NiO-ZEI/ZEI
Rocha	2016	Eletrólito/ZEI

A utilização de discos de grafite no processo SPS (Figura 35), provoca uma contaminação de carbono na amostra, o que inviabilizaria o uso dessa amostra como componente de PaCOS, seja como eletrólito ou como eletrodo. Para resolver esse problema um tratamento térmico da amostra foi realizado por Chen *et al.*, (2003) e Rocha, (2016) com temperatura de 900 °C por 2 horas. Pode ser observado claramente na Figura 35 a descontaminação da amostra após o tratamento térmico.

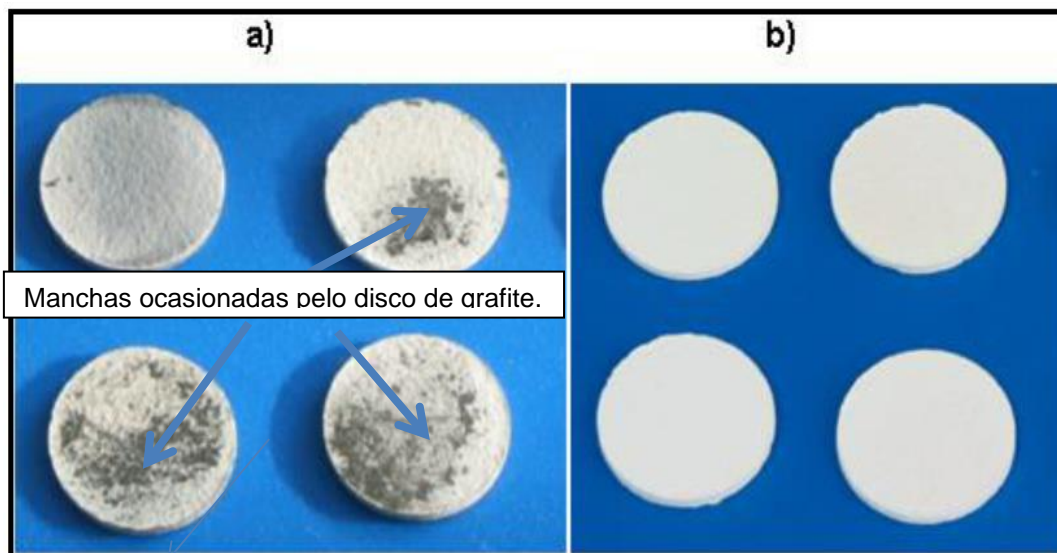


Figura 35 - Pastilhas como sinterizadas (a) e após tratamento térmico(b).
Fonte:(Rocha, 2016).

Rocha (2016), comparou a densidade das pastilhas de ZEI produzidas por SPS no LAMAV/CCT/UENF com as pastilhas de ZEI produzidas por Chen *et al.*, (2003), por SPS e pelo método convencional de sinterização, conforme observa-se na Figura 36. Chen e colaboradores sinterizaram pós precursores

com tamanho de cristalito de 50 nm nas temperaturas indicadas na Figura 36 por SPS (23 MPa / 3 Minutos) e convencional (50 Mpa / 2 horas). Enquanto Rocha, 2016 sinterizou apenas por SPS com pós precursores com tamanho de cristalito de 20 nm nas temperaturas indicadas na Figura 36, com pressão de compactação de 23 MPa durante 5 minutos.

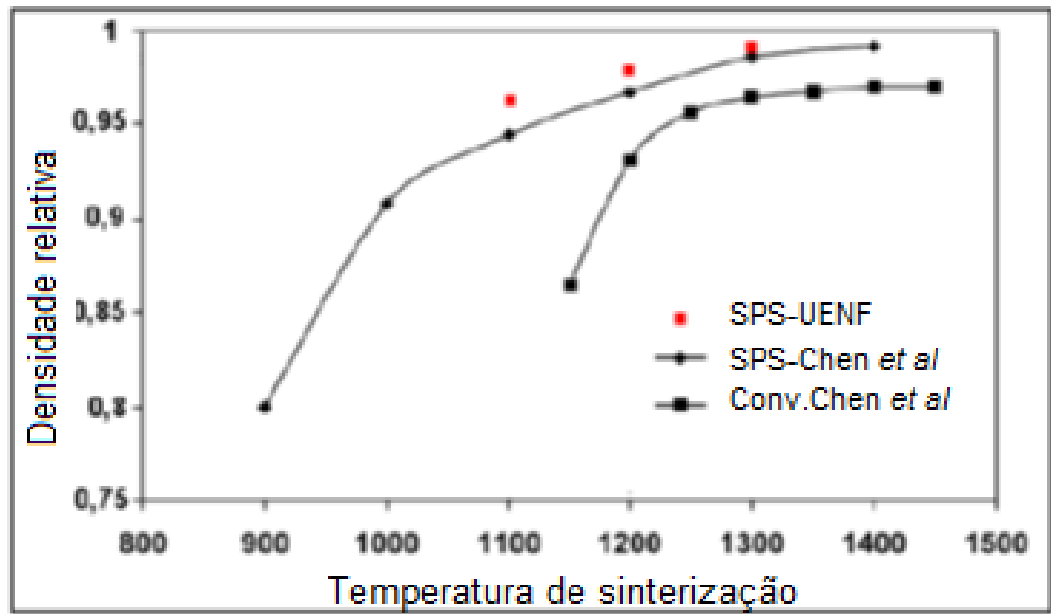


Figura 36 - Comparação entre os resultados de densidade obtidos por Chen e colaboradores e Rocha, 2016.

Fonte: (Rocha, 2016).

Conforme pode-se observar na Figura 36, os melhores resultados são para as amostras sinterizadas por SPS. Dois fatores podem ter sido decisivos para os melhores resultados terem sido obtidos por Rocha, 2016. Um deles é o tamanho de cristalito menor utilizado por este autor e também o tempo de permanência de 5 minutos na temperatura de sinterização.

Outro material utilizado como eletrólito sinterizado por SPS foi o GLDEM. (Liu *et al.*, 2008 e Borodianska *et al.*, 2011) sinterizaram pó de GLDEM por SPS com temperatura de 1300 °C e 1200 °C, respectivamente, durante 5 minutos em moldes de 10 mm de diâmetro. Ambos os autores relatam a existência de fases secundárias, mesmo que em menor escala que na sinterização convencional, e baixa densificação das pastilhas. A variação da condutividade das pastilhas de GLDEM em função da temperatura está demonstrada na Figura 37.

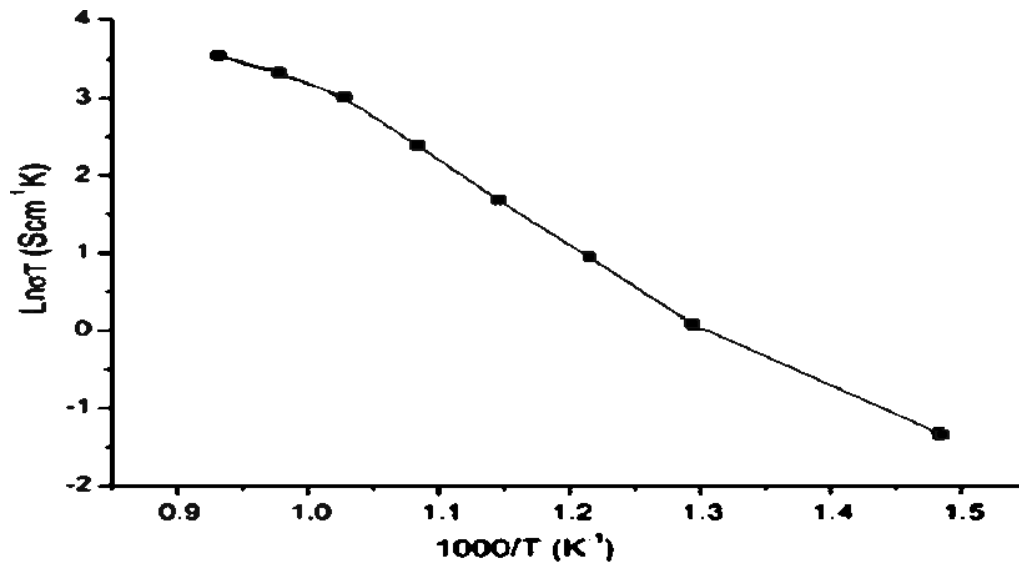


Figura 37- Gráfico da variação da condutividade em função da variação da temperatura de um eletrólito de GLDEM produzido por SPS.

Fonte: Liu, *et al.*, 2008

Duas energias de ativação foram encontradas, 0,94 eV (400-700 °C) e 0,49 eV (700-800 °C). Isso ocorre porque nas temperaturas mais baixas as vacâncias de oxigênio se encontram presas em clusters ordenados. Com o aumento da temperatura estas se desprendem da matriz aumentando o fluxo de oxigênio e diminuindo a energia de ativação (Liu *et al.*, 2008). Os autores relatam que se faz necessário a realização de outros estudos com intuito de otimizar os parâmetros de sinterização para produção de pastilhas de GLDEM por SPS, mesmo este processo sendo indicado para sinterizar esse material.

Chang *et al.*, (2008), fabricaram pastilhas de NiO-ZEI por SPS e avaliaram sua microestrutura e as propriedades elétricas. Foram sinterizadas pastilhas 800-900 e 1000 °C por 5 minutos, sendo submetidas a uma pressão 40 Mpa.

Os autores relatam que obtiveram pastilhas com densidade relativa variando entre 48,4 e 64,8 % de acordo com a temperatura de sinterização.

Song *et al.*, 2013, avaliaram o efeito da temperatura de sinterização na microestrutura de anodos de NiO-ZEI fabricados por SPS. As temperaturas de sinterização utilizadas foram de 1000, 1100, 1200 e 1300 °C. Um tratamento térmico a 900 °C foi realizado para retirada do carbono que contamina a amostra durante o processo de fabricação. A pressão utilizada foi de 12 MPa, que é uma pressão relativamente baixa, mas que segundo os autores propicia a formação de poros na pastilha que foi produzida com 15 mm de diâmetro.

As pastilhas sinterizadas a 1200 e 1300 °C apresentaram trincas, que foram atribuídas pelos autores a diferença de expansão térmica entre Ni e ZEI, conforme observa-se na Figura 38. Já as pastilhas sinterizadas a 1000 e 1100 °C apresentaram-se livres de trincas.

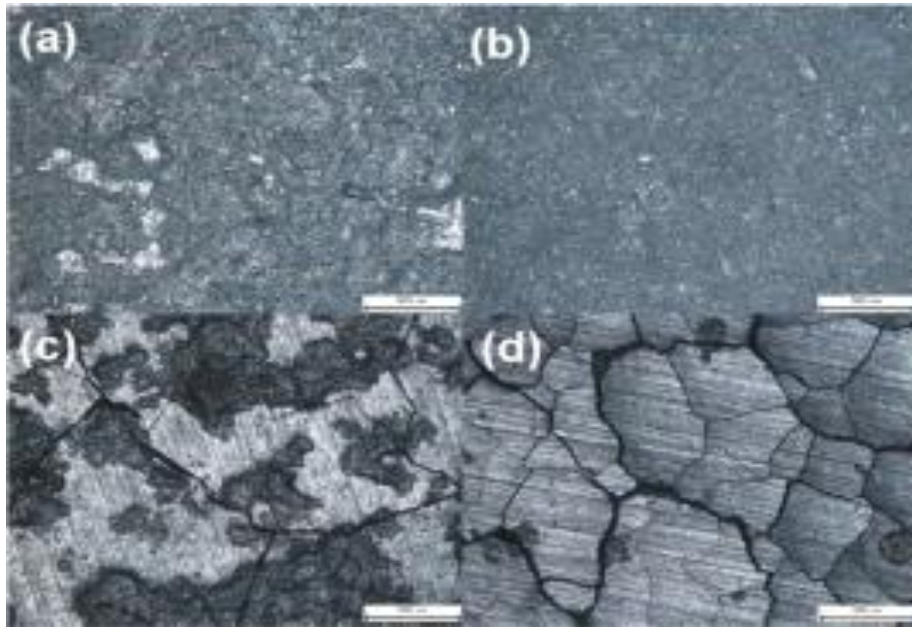


Figura 38 - Micrografias de pastilhas Ni-YSZ sinterizadas em diferentes temperaturas: (a) 1000 , (b) 1100 , (c) 1200, e (d) 1300 °C.
Fonte: Song *et al.*, 2013.

Song *et al.*, (2013) ao fazer uma comparação da porosidade das pastilhas produzidas por SPS sem nenhum agente formador de poros, com anodos feitos pelo método convencional utilizando agente formador de poros, observou que as pastilhas feitas por SPS com temperatura de 1000-1100 °C (33,7 – 44,1%), tem valores similares a pastilhas sinterizadas a 1400 °C (30-40%) pelo método convencional. Isso pode ser considerado como sendo uma vantagem da sinterização de anodos por SPS. Este grupo conclui com este trabalho que a preparação de anodos para PaCOS via SPS com temperatura de sinterização de 1100 °C e pressão de 12 Mpa é possível de ser realizada.

Bezdrozhev *et al.*, (2013) produziram meia célula de PaCOS por SPS com a composição NiO-ZEI/ZEI. Inicialmente foram produzidas pastilhas de ZEI com temperatura de sinterização variando de 1150 a 1350 °C durante 1 a 10 minutos e pressão constante de 50 MPa. Após a sinterização foi realizado tratamento térmico a 900 °C para retirada de carbono. Em seguida foi adicionado o pó de NiO-ZEI e sinterizado com temperatura de 950-1100 °C por

1-10 minutos sob pressão constante de 15 MPa. Após a sinterização a superfície do NiO-ZEI foi lixada e polida para retirar o grafite. Foram então produzidas pastilhas de NiO-ZEI/ZEI com 10 mm de diâmetro e espessura de 1,5 mm.

Bezdrozhev *et al.*, (2013) utilizaram diferentes teores de elemento formador de poros e mediram a porosidade das pastilhas produzidas em diferentes temperaturas e tempos de sinterização. Foi constatado que o tempo de sinterização não afetou a porosidade enquanto a temperatura de sinterização (950-1100 °C) provocou uma variação de 6 % na porosidade da pastilha.

2.7 – Estado da arte de filmes de GLDEM

Conforme apresentado nos itens 2.4.1 a 2.4.4 diversos são os trabalhos onde filmes de GLDEM foram depositados por várias técnicas utilizando diferentes substratos, um resumo destes trabalhos com seus principais resultados é apresentado na Tabela 9.

Tabela 9 - Resumo dos trabalhos onde filmes de GLDEM foram depositados por diversas técnicas em diferentes substratos.

Técnica utilizada	Pulverização Catódica			DLP	DEF	DSP		
Trabalho	Liu, <i>et al</i> , 2009	Sasaki, <i>et al</i> , 2008	Sun, <i>et al</i> , 2012	Yan, <i>et al</i> , 2013	Wang, <i>et al</i> , 2009	Kanazawa, <i>et al</i> , 2009	Sora, <i>et al</i> , 2006	Gomes, 2012
Substrato utilizado	CFBE	NiO	CLDEM	Si e LCSM	NiO-CDS	NiO	Pt	Aço
Testes realizados	Morfologia: Microestrutura: Caracterização elétrica.	Microestrutura: Estanqueidade: Tensão de circuito aberto	Morfologia: Microestrutura: Caracterização elétrica.	Morfologia: Microestrutura: Caracterização elétrica.	Morfologia: Microestrutura: Caracterização elétrica.	Morfologia: Microestrutura: Caracterização elétrica.	Morfologia:	Morfologia: Microestrutura: Caracterização elétrica.
Resultados Obtidos	Filmes densos; Estrutura do GLDEM; Baixa condutividade	Estrutura do GLDEM; Vazamento de gás; baixa tensão	Filmes densos; Estrutura do GLDEM; Alta energia de ativação	Rugosidade diminui com o tratamento térmico. Estrutura do GLDEM com fases secundária	Filmes e densos e sem trincas com espessura de 3,8 µm: Estrutura do GLDEM com fases secundária:	Filmes densos; Estequiometria do filme diferente do alvo.	Microporosidade	Filmes densos; Estrutura do GLDEM; >condutividade para filmes com 350 °C e fluxo de 0,5 mL/min; Baixa energia de ativação

Ao observar o resumo da Tabela 9 percebe-se uma predominância da técnica da deposição por pulverização catódica para filmes de GLDEM sobre diferentes substratos, onde têm-se filmes densos na maioria dos casos. A presença de fases secundárias indesejadas em alguns filmes é outro resultado relevante. O filme depositado por DEF apresentou microporosidade, o que inviabiliza seu uso como eletrólito. Os filmes depositados por spray-pirólise apresentaram-se densos e livres de fases secundárias, indicando a viabilidade de uso desta técnica de deposição para filmes de GLDEM. Porém, o substrato utilizado (aço 444) não tem características de eletrólito. Desta forma a deposição de filmes de GLDEM sobre substratos com características de anodo (NiO-CDS) por spray-pirólise realizada neste trabalho tem bastante relevância para a literatura sobre este assunto.

3 METODOLOGIA

Os filmes de galato de lantânio dopados com estrôncio e magnésio foram depositados pelo método de spray-pirólise pressurizado sobre substratos de óxido de níquel e céria dopada com camária.

Pastilhas de NiO-CDS foram fabricadas utilizando a técnica sinterização *Spark Plasma Sintering* (SPS) para uso como substratos. A sinterização foi realizada a partir de nano pó de NiO-CDS comercial, com temperatura de 1000 °C durante 5 minutos e pressão de 40 MPa. As pastilhas foram caracterizadas estrutural, morfológica e eletricamente para verificação de sua viabilidade de utilização como substratos para deposição dos filmes de GLDEM. A metodologia utilizada está apresentada na Figura 39.

Os filmes foram depositados em diferentes condições de deposição, variando-se a temperatura de substrato (350, 400 e 450 °C), fluxo da solução precursora (0,5 e 1,0 mL/min) e tempo de deposição (30, 40 e 50 min). Os ajustes dos parâmetros de deposição visaram principalmente a obtenção de filmes com boa aderência ao substrato, homogeneidade na espessura, estabilidade química, condutividade elétrica elevada e densidade adequadas para o bom desempenho do eletrólito em pilhas PaCOS-TI. Estes filmes foram caracterizados estrutural, morfológica e eletricamente.

A sequência da metodologia empregada para a produção dos filmes de GLDEM depositados por spray-pirólise, bem como a metodologia empregada para realizar as caracterizações destes filmes é apresentada na Figura 40.

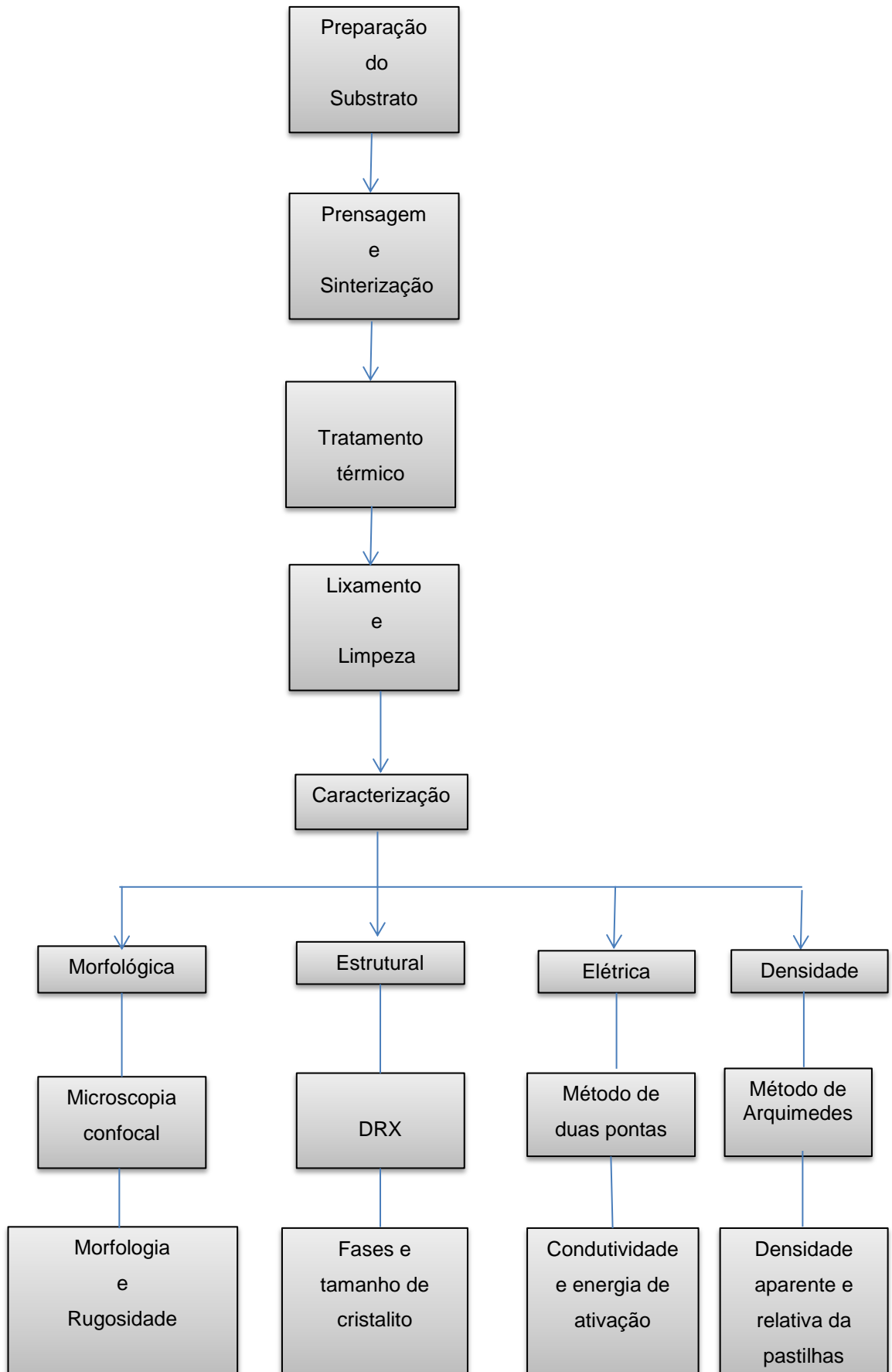


Figura 39 - Metodologia empregada para a produção e caracterização dos substratos de NiO-CDS.

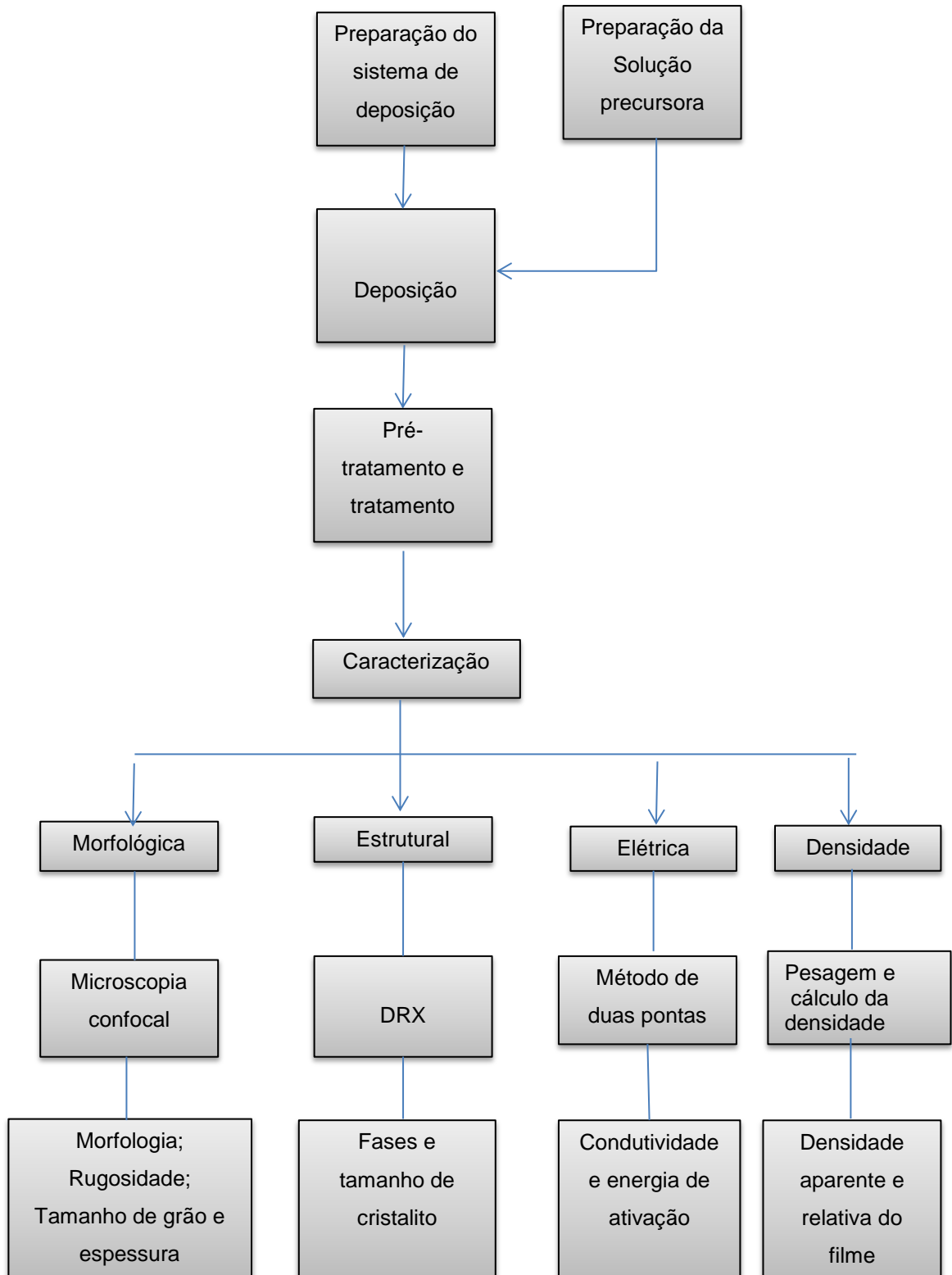


Figura 40 - Metodologia empregada para a produção e caracterização dos filmes de GLDEM.

3.1 Preparação dos substratos para deposição

O material mais utilizado como anodo de PaCOS é *cermet* Ni-ZEI conforme ítem 2.2.3 deste trabalho. Porém, algumas alternativas a este material tem sido relatadas pela literatura (Zhang *et al.*, 2000, Fang *et al.*, 2004, Wang *et al.*, 2011 e Wang *et al.*, 2015). Dentre elas encontra-se o *cermet* Ni-CDS que tem grande potencialidade para utilização como anodo em PaCOS-TI. Vale ressaltar que não foram encontrados na literatura até o presente momento trabalhos onde pastilhas de NiO-CDS tenham sido sinterizadas por SPS.

Cada pastilha foi confeccionada utilizando 1,8 gramas de pó de NiO/CDS na proporção de 60/40% em peso, fornecido por Sigma-Aldrich sob o código 704210 e pesados em uma balança analítica da marca Gehaka modelo AG 200 com resolução de 0,0001g.

Para a compactação do pó foram utilizados matriz e pistões de grafite densificados, cujas dimensões estão informadas na Figura 41.

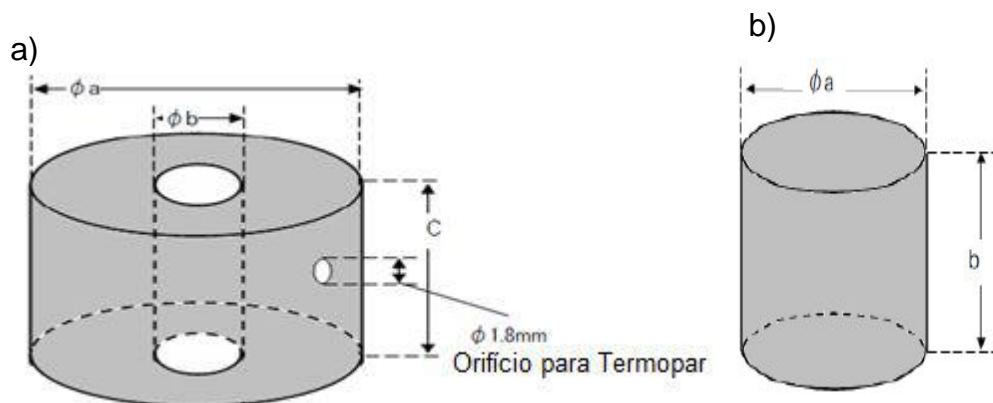


Figura 41 - a) Matriz cilíndrica de grafite densificado, onde: $\Phi_a=30,0\text{mm}$; $b=15,5\text{mm}$; $C=30,0\text{mm}$. b) Pistão de grafite densificado, onde: $\Phi_a=15,0\text{mm}$; $b=20,0\text{mm}$.
Fonte: (Adaptado de Pessanha Junior, 2014).

As paredes internas da matriz foram revestidas com uma folha de grafite (0,25 mm de espessura) para facilitar a retirada das amostras no final da sinterização e evitar uma reação do pó com a matriz e os pistões. Os pós misturados foram colocados na matriz de grafite do sistema da SPS e comprimidos manualmente com o pistão. Para fechamento da matriz foram adicionadas folhas de grafite entre a superfície superior e inferior de contato da mistura compactada e os pistões.

Uma manta de grafite foi colocada em torno do corpo da matriz para diminuir as perdas de calor e reduzir o desgaste das ferramentas por oxidação. A Figura 42 mostra as ferramentas utilizadas e esquema do posicionamento dos elementos no interior da matriz, para produção das pastilhas de NiO-CDS. O pó foi inserido na matriz numa montagem conforme o esquema mostrado na Figura 42 b.

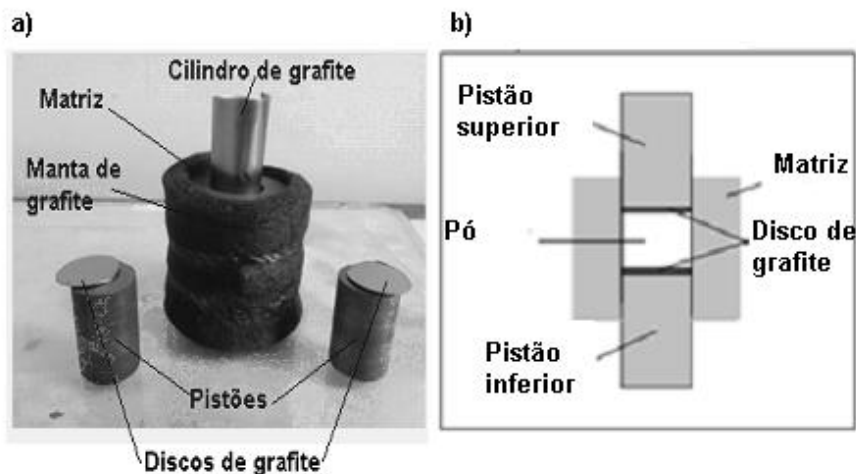


Figura 42 - a) Conjunto (Matriz, pistões e discos de grafite); b) Esquema do posicionamento dos elementos na matriz.

3.1.1 Sinterização

Os substratos foram produzidos por sinterização na prensa SPS, modelo SPS-211Lx-DR. SINTER LAB Jr (fabricada pela Fuji Electronic Industrial Co. Ltd.), disponível no setor de Materiais Super Duros (UENF-CCT-LAMAV). A Figura 43 mostra o equipamento utilizado na sinterização.



Figura 43 - Equipamento de Sinterização por Plasma Pulsado - Setor de Materiais de Alta Dureza LAMAV – UENF).

A etapa de sinterização das misturas dos pós no equipamento de SPS seguiu a seguinte ordem:

- Revestimento das paredes internas da matriz de grafite com folhas de grafite;
- Colocação do pó na matriz de grafite e fechamento superior com folhas de grafite e pistões de grafite;
- Montagem do sistema: matriz-pistões-batentes de grafite;
- Colocação do sistema montado na câmara do equipamento SPS;
- Programação dos parâmetros e execução da sinterização;
- Resfriamento e retirada da peça sinterizada da matriz.

A Figura 44 mostra o sistema de montagem da matriz com o pistão e os batentes de grafite no interior da câmara da SPS.

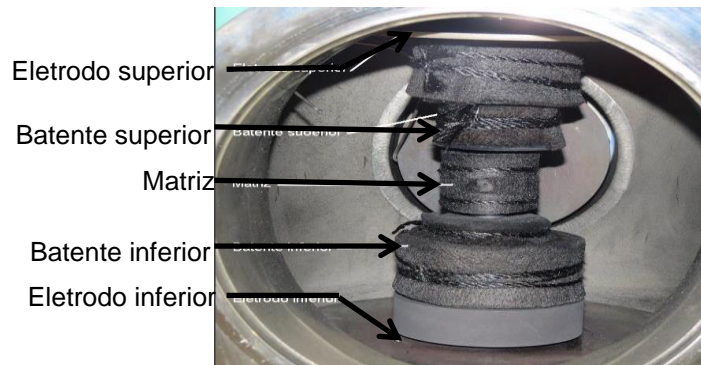


Figura 44- Fixação da matriz entre os eletrodos na SPS.

As pastilhas foram sinterizadas com tempo de permanência de 5 minutos na temperatura de 1000 °C e 1200 °C. A Figura 45 mostra a programação de rampa e patamar de aquecimento das pastilhas sinterizadas a 1000 °C e 1200 °C.

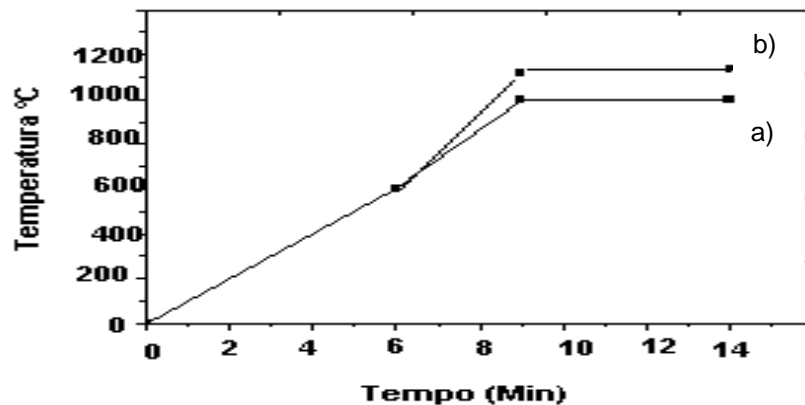


Figura 45 - Programação de rampa e patamar de aquecimento, utilizada neste trabalho para sinterização das pastilhas. A) 1000° C e b) 1200° C.

Durante todo o processo (aquecimento e tempo de permanência), a pressão de compactação foi mantida em 40 MPa, sendo reduzida lentamente durante o resfriamento para evitar trincas nas amostras. Tanto o valor da pressão de compactação, quanto a estratégia de aliviar a pressão durante o resfriamento foram utilizados em função da sugestão na revisão bibliográfica (Anselmi-Tamburini *et al.*, 2004; Chen *et al.*, 2003). A pressão no interior da câmara variou entre 6 e 10 Pa.

Pelo fato de se utilizar pirômetro óptico para leitura de temperatura e sua sensibilidade iniciar em 600 °C, o fabricante recomenda que o tempo inicial seja de aproximadamente 6 minutos. Este procedimento evita que haja uma grande ultrapassagem do valor da temperatura, quando o pirômetro começar a leitura.

Durante o tempo em que o pirômetro não está sensibilizado, ele envia o valor de 595 °C para o controlador. Por este motivo, o passo zero da programação tem este valor de temperatura como *set-point*. Isto diminui a diferença entre o valor a ser atingido e a temperatura atual, fazendo com que o controlador não aumente demasiadamente a corrente no início do processo. No primeiro passo (*step 01*) programa-se para uma temperatura de 600 °C com tempo de 6 minutos. Desta forma, a temperatura segue uma rampa teórica de aproximadamente 3,3 °C/min, com baixo valor de corrente (aproximadamente 100 A). Este valor de corrente é configurável na opção “limite mínimo de saída” (*Output limit: L*) e é recomendado pelo fabricante, um valor em torno de 10 % do máximo (1000A neste modelo). Assim sendo, a máquina manterá uma corrente de 100A (10% de 1000A) durante este passo. Este procedimento visa impedir que a corrente seja zerada, e provoque seu desligamento espontâneo, até que o pirômetro seja sensibilizado.

3.1.2 Remoção de carbono

Após a sinterização, a superfície das pastilhas fica empregnada com uma quantidade considerável de carbono em função do contato com as folhas de grafite. Seguindo a orientação encontrada em (Chen *et al.*, 2003 e Rocha, 2016), as amostras produzidas foram tratadas termicamente por 2 horas em temperatura de 900 °C em presença de ar, no interior de um forno

marca EDG modelo 3000L. As taxas de aquecimento e resfriamento foram iguais a 3 °C/min no programa.

3.1.3 Lixamento

Após o tratamento para a remoção do carbono, as pastilhas apresentaram um elevado grau de rugosidade. O procedimento de lixamento foi realizado de forma manual com auxílio de uma placa de vidro para apoiar as lixas. Na preparação da superfície para a deposição do filme foram utilizadas lixas com granulações de 100, 150, 220, 320, 500, 600 e 1200 *mesh*. No lado oposto, somente a lixa 100 foi utilizada para melhorar o contato com a chapa aquecedora e retirar possíveis rebarbas existentes. As pastilhas a serem lixadas foram presas a suportes de baquelite com fita dupla face.

A Figura 46 mostra as ferramentas utilizadas no processo de lixamento.



Figura 46 - Ferramentas utilizadas no processo de lixamento da pastilha de NiO-CDS.

Após ao lixamento as pastilhas passaram por um processo de limpeza e preparação para deposição do filme que foi realizado em três etapas:

- Lavagem com água corrente deionizada e detergente neutro;
- Limpeza com ultrassom durante 15 minutos, mergulhadas em álcool etílico.
- Secagem com sopro de ar comprimido filtrado.

3.1.4 Determinação da densidade aparente das pastilhas usando o método de Arquimedes

Após a sinterização, as pastilhas de NiO-CDS passaram pelo processo de remoção do carbono e então, foram submetidas ao teste de densidade aparente pelo método de Arquimedes.

O ensaio de densidade foi executado de acordo com a metodologia descrita pela norma ASTM C373 para determinação das massas: seca, imersa e saturada das amostras.

O aparato utilizado para obtenção do valor da massa imersa foi adaptado pela equipe técnica do LAMAV e encontra-se disponível no setor de Materiais Superduros no CCT-LAMAV-UENF e está mostrado na Figura 47.

A densidade aparente foi calculada pela Equação 1:

$$d_c = \frac{m_s}{m_s - m_i} \quad \text{Eq 1}$$

Onde:

- d_c é a densidade aparente da pastilha sinterizada
- m_s é a massa da pastilha seca
- m_i é a massa da pastilha imersa

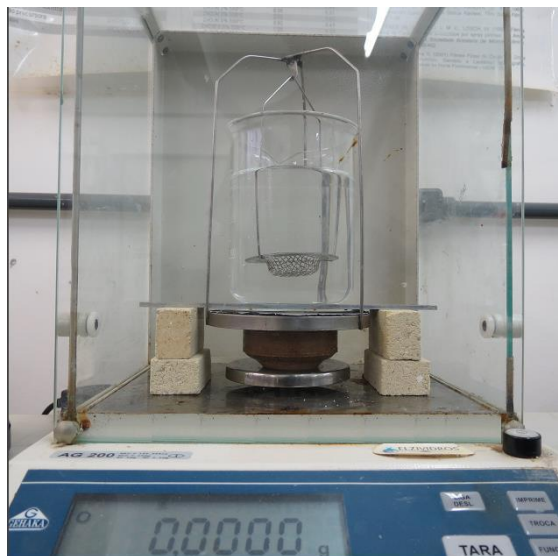


Figura 47 - Aparato utilizado para obtenção do valor da massa imersa da amostra de NiO-CDS para o teste de densidade.

A densidade teórica das pastilhas de NiO-CDS foi calculada através da Equação 2:

$$d_T = \frac{m_{NiO} + m_{CDS}}{\frac{m_{NiO}}{d_{NiO}} + \frac{m_{CDS}}{d_{CDS}}} \quad \text{Eq 2}$$

Onde:

- d_T = densidade teórica da pastilha,
- m_{NiO} = massa do óxido de níquel na mistura,
- m_{CDS} = massa da céria dopada com samária na mistura,
- d_{NiO} = densidade teórica para o óxido de níquel,
- d_{CDS} = densidade teórica para a céria dopada com samária.

A densidade relativa das pastilhas sinterizadas foi calculada pela Equação 3:

$$d_{\%} = \frac{d_c}{d_T} \quad \text{Eq 3}$$

Onde:

- $d_{\%}$ é densidade relativa da pastilha, dada em porcentagem
- d_T é a densidade teórica da pastilha

3.2 Preparação da solução precursora

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

- Nitrato de lantânio hexahidratado ($La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), com 99% de pureza;
- Cloreto de estrôncio hexahidratado ($SrCl_2 \cdot 6H_2O$), com 99% de pureza;
- Nitrato de gálio hidratado ($Ga(NO_3)_3 \cdot H_2O$), com 99,9% de pureza e
- Nitrato de magnésio hexahidratado ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), com 99% de pureza.

Os trabalhos realizados por Taniguchi *et.al.*, (2003) e Gomes, (2012) serviram como referência para a escolha dos sais e da estequiometria utilizada, $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$. Todos os produtos foram adquiridos da Sigma-Aldrich do Brasil.

3.3 Deposição dos filmes

Para a deposição dos filmes de GLDEM foi utilizado o sistema de deposição por spray-pirólise pressurizado, disponível na oficina de filmes do LAMAV/CCT/UENF. A Figura 48 ilustra de forma esquemática os componentes do sistema de deposição por spray-pirólise. A descrição de cada componente é feita a seguir.

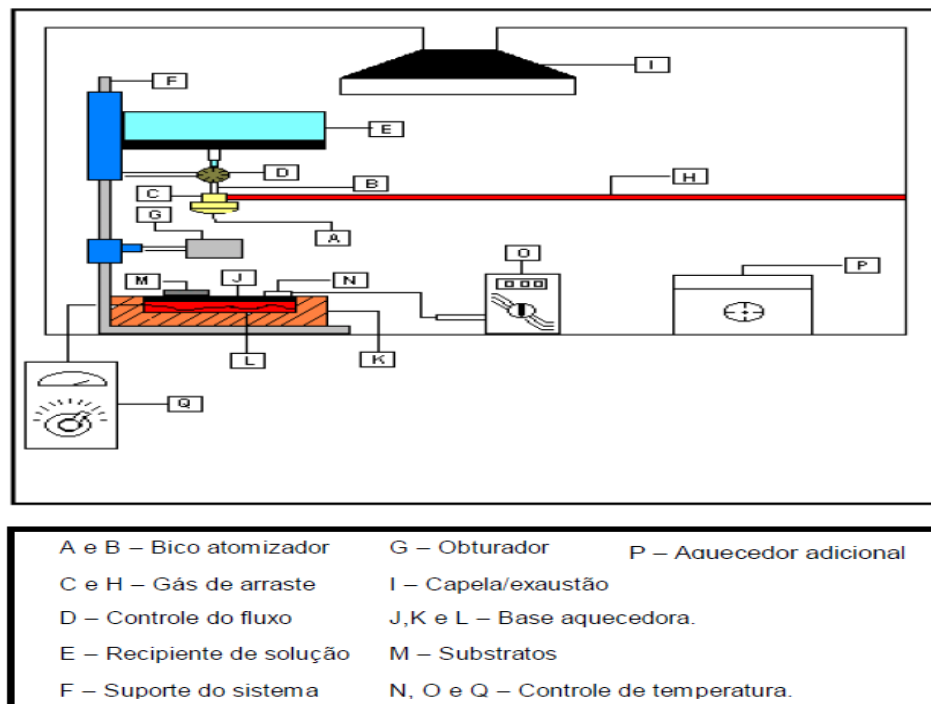


Figura 48 - Sistema de deposição por spray-pirólise disponível na Oficina de Filmes do LAMAV/CCT/UENF.

Como apresentado na Figura 48, 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, tem-se um spray de forma cônica, composto por gotículas extremamente pequenas de solução que incide verticalmente sobre um substrato (M) aquecido sobre uma base aquecedora (J).

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

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

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

Para a deposição dos filmes de GLDEM, foram utilizados os parâmetros apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Parâmetros para a deposição dos filmes de GLDEM por spray-pirólise

Parâmetros	Valores
Temperatura de substrato	350, 400 e 450 °C
Concentração da solução	0,02M
Pressão do gás de arraste	1,5 Kgf/cm ²
Tempo de deposição	30, 40 e 50 minutos
Distância entre o bico atomizador e o substrato	30 cm
Fluxo da solução precursora	0,5 e 1,0 mL/min

A escolha das faixas de valores tiveram como referência trabalhos que utilizam o método de deposição Spray-Pirólise pressurizado para a produção

de filmes para aplicação em PaCOS (Souza, 2008 , Guimarães, 2008, Gomes, 2012 e Rangel , 2016).

3.4 Pré-tratamento térmico e tratamento térmico.

As propriedades dos filmes de GLDEM apresentam grande dependência com as temperaturas de deposição e de tratamento térmico. Para promover a secagem e remoção dos solventes residuais, os filmes passaram por uma etapa de pré-tratamento térmico a 500 °C por 30 min, imediatamente após a deposição, no próprio sistema de deposição, sem a remoção do filme da chapa aquecedora. Após ao pré-tratamento térmico a morfologia dos filmes foi verificada, com a microscopia confocal, com o objetivo observar a ocorrência de trincas antes do tratamento térmico. O pré-tratamento possui também a finalidade de conferir maior aderência dos filmes aos substratos. Em alguns casos é suficiente para promover cristalização do filme, dispensando tratamento térmico posterior (Halmenschlager *et al.*, 2012).

O tratamento térmico foi realizado em forno modelo EDG tipo Mufla, disponível no LAMAV/CCT/UENF a 900 °C com uma taxa de aquecimento e resfriamento 2 °C/min durante 2 horas. O trabalho realizado por Taniguchi *et al.*, (2003), Gomes, (2012) e Rangel, (2016). serviram como referência para a escolha da faixa de temperatura de tratamento. O tratamento térmico possui o objetivo de se identificar qualitativamente as fases presentes nos filmes de GLDEM.

3.5 Caracterização

3.5.1 Caracterização estrutural

Por se tratar de uma técnica amplamente utilizada na determinação das fases presentes nos sólidos cristalinos, a técnica de difração de raios X (DRX) foi empregada na caracterização estrutural tanto dos substratos quanto nas análises dos filmes depositados nesta tese. Foi utilizado difratômetro de raios X Shimadzu XRD-7000 (disponível no LAMAV), operando a 40kV e com corrente de 30mA. Os parâmetros empregados em todos os ensaios foram:

- Radiação: Cu- κ ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$);
- Faixa de varredura (2θ): 20° a 80° ;
- Passo: $0,05^\circ$;
- Tempo de contagem: 1s.

A identificação das fases presentes nas amostras analisadas foi realizada por comparação com arquivos do padrão JCPDS (*Joint Committee on Diffraction Standards*). (Anexo I - IV)

Com base na análise dos difratogramas, foi calculado o tamanho dos cristalitos segundo a equação de Scherrer (Cullity, 2001) (equação 4).

$$D_{hkl} = k \frac{\lambda}{B_{hkl} \cdot \cos(\theta_{hkl})} \quad \text{Eq 4}$$

onde,

- D_{hkl} é o tamanho do cristalito obtido a partir do pico de maior intensidade (hkl) na difração de raios X;

- k é uma constante relacionada ao tipo de cristalito apresentado pelo material (fator $\approx 0,9$);

- λ é o comprimento de onda da radiação incidente, no caso $\lambda_{Cu} = 1,54056 \text{ \AA}$;

- B_{hkl} é a largura de pico de meia altura;

- θ é o ângulo de difração de Bragg.

Foram analisados o pó e as pastilhas de NiO-CDS utilizados como substrato. Esta caracterização teve como objetivo analisar a possibilidade de formação de fases secundárias pela contaminação durante o processo de sinterização.

O objetivo da caracterização estrutural dos filmes de GLDEM, foi verificar a formação da fase perovskita e existência de possíveis fases secundárias formadas durante a deposição do filme.

3.5.2 Caracterização morfológica

Todas as caracterizações morfológicas das amostras desta tese foram realizadas através da análise topográfica com utilização de microscopia confocal em microscópio Olympus modelo LEXT OLS4000 disponível no Setor

de Materiais Superduros do LAMAV. A microscopia óptica foi utilizada apenas para obter imagem que permitisse a visualização de toda a superfície (vista de topo) de algumas amostras.

A microscopia confocal teve como objetivo principal detectar possíveis imperfeições nas superfícies (vista de topo) analisadas. Adicionalmente, foram tomadas medidas de rugosidade nas superfícies dos substratos e dos filmes e medidas de espessura nos filmes através de micrografias da seção transversal. As micrografias obtidas no microscópio confocal consistiram numa importante ferramenta de análise, uma vez que os filmes não necessitaram de uma preparação prévia, possibilitando visualização de imagens sem qualquer alteração nas características das amostras.

3.5.2.1 Caracterização morfológica do substrato de NiO-CDS.

Além da análise topográfica pelas imagens, realizou-se, também no microscópio confocal, a medida da rugosidade em linha das amostras antes e após o lixamento. Esta análise foi realizada com o parâmetro Ra (μm), que corresponde à média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento (picos e vales) em relação à linha média dentro do percurso de medição. Foram utilizadas dez linhas horizontais ao longo da imagem capturada a fim de obter a rugosidade média. As caracterizações morfológicas foram realizadas em 2 etapas: após a retirada do carbono e após o lixamento das amostras.

3.5.2.2 Caracterização morfológica dos filmes de GLDEM

A caracterização morfológica dos filmes consistiu na observação de imagens topográficas das amostras, avaliando a uniformidade da superfície, presença de defeitos, possíveis heterogeneidades dos filmes causadas durante o processo de deposição e/ou tratamento térmico e medidas de rugosidade dos mesmos através da utilização de dez linhas horizontais ao longo da imagem capturada a fim de obter a rugosidade média em μm (Ra). Foram tomadas ainda medidas de espessura dos filmes através de micrografias da seção

transversal dos filmes. Micrografias de seção transversal dos filmes foram utilizadas ainda para a determinação do tamanho médio de grãos e distribuição dos tamanhos de grãos pela superfície dos filmes, através da utilização da técnica de estereologia com o uso de 3 linhas horizontais e 5 linhas verticais para contagem dos tamanhos de grãos.(ver Anexo 5).

A densidade do filme foi obtida através da pesagem em uma balança de precisão Sartorius BP 211D com resolução de 0,00001 g (LAMAV/CCT/UENF). Inicialmente, o substrato foi pesado e foi depositado um filme sobre este substrato. O conjunto substrato - filme foi também pesado. A massa do filme foi calculada através da diferença entre as massas do conjunto substrato-filme e do substrato. O volume geométrico aparente do filme foi calculado através da Equação 5.

$$V_f = \pi r^2 * esp \quad \text{Eq 5}$$

Onde:

v_f =Volume geométrico aparente do filme

r = Raio da pastilha

esp = Espessura do filme

A densidade aparente do filme foi calculada pela Equação 6.

$$d_f = \frac{m_f}{v_f} \quad \text{Eq 6}$$

Onde:

D_f =Densidade aparente do filme

m_f = Massa do filme

v_f =Volume geométrico aparente do filme

Em seguida a densidade relativa do filme foi calculada pela Equação 7.

$$d_{rf} = \frac{d_f}{d_{GLDEM}} \quad \text{Eq 7}$$

Onde:

d_{rf} = Densidade relativa do filme

d_{GLDEM} = Densidade teórica do GLDEM

3.5.3 Caracterização elétrica

A caracterização elétrica consiste em analisar o comportamento da condutividade elétrica das amostras em função da temperatura na qual a mesma se encontra. Os resultados obtidos permitem também, determinar a energia de ativação do processo de condução elétrica dessas amostras.

Para realizar as medições foi utilizado equipamento construído por Rocha, (2016) em sua tese e disponibilizado oficina de filmes finos do LAMAV/CCT/UENF.

A amostra foi colocada sobre uma chapa aquecedora (Figura 49), no interior de uma câmara, e uma sonda de duas pontas foi utilizada para estabelecer a conexão entre a superfície da amostra e um multímetro digital de alta impedância de entrada (maior que 10 G Ω) modelo HP 34401 A, operando na função de resistência. Um termopar tipo K, foi utilizado para enviar informação de temperatura da chapa ao controlador.

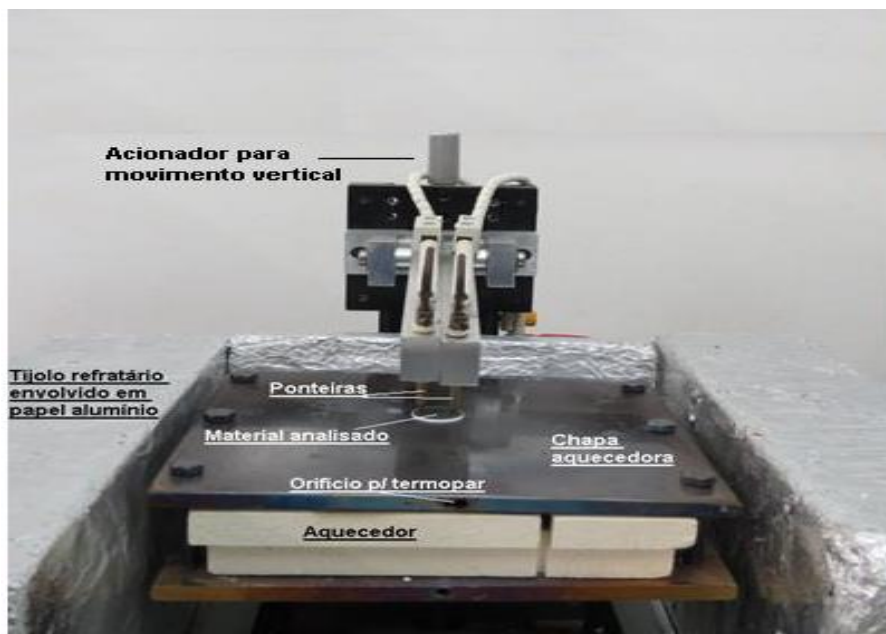


Figura 49 - Chapa aquecedora utilizada na caracterização elétrica.
Fonte: Rocha,2016.

A Figura 50 ilustra as conexões no sistema utilizado para caracterização elétrica.

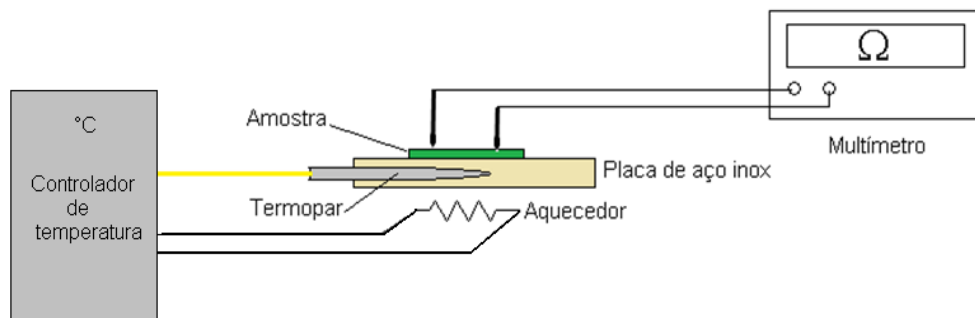


Figura 50 - Esquema simplificado do equipamento utilizado para caracterização elétrica.
Fonte: Rocha, 2016.

A medida de resistência elétrica tanto do substrato quanto do filme foi realizada num intervalo de temperatura entre 700 e 550 °C. A temperatura foi elevada até 700 °C, e aguardou-se 10 minutos para estabilizar, então realizou-se a leitura da resistência. O procedimento foi repetido com a diminuição de 25 °C no valor da temperatura e 10 minutos de estabilização para realizar a próxima leitura.

Para obter o valor da condutividade utilizou-se o valor da resistência em cada temperatura medida e da espessura da amostra. A condutividade foi calculada pela Equação 8:

$$\sigma_T = \frac{1}{R_T \cdot t} \times \frac{L}{d} \quad \text{Eq 8}$$

onde:

- σ_T é a condutividade elétrica da amostra, na temperatura T , em S/cm;
- R_T é a resistência elétrica, medida na amostra, na temperatura T , em Ω ;
- t é a espessura do filme, em cm;
- L corresponde a distância entre as ponteiros da sonda, em cm;
- d é a medida do diâmetro das extremidades das ponteiros, em cm;

Devido ao fato dos valores de L e d permanecerem constantes, em função da estrutura física do sistema, com $L = 1$ e $d = 0,1$, a equação 8 pode ser escrita pela Equação 9.

$$\sigma_T = \frac{1}{R_T \cdot t} \times 10 \quad \text{Eq 5}$$

O comportamento da condutividade em função da temperatura foi analisado graficamente e, a energia de ativação do processo de condução foi calculada utilizando a Equação 9:

$$\sigma(T) = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{KT}\right) \quad \text{Eq 6}$$

onde:

- σ_0 é o fator pré-exponencial;
- E_a é a energia de ativação para transporte de carga;
- K = é a Constante de Boltzmann;
- T é a temperatura em Kelvin;

A aplicação da metodologia descrita neste capítulo propiciou a obtenção dos resultados que são apresentados no capítulo 4 deste trabalho.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nas caracterizações realizadas sobre os filmes de galato de lantânio dopados com estrôncio e magnésio (GLDEM) depositados sobre substratos de NiO-CDS produzidos por SPS. Foram realizadas caracterizações estrutural, morfológica e elétrica dos substratos e dos filmes depositados. Foram tomadas medidas de densidade dos substratos e dos filmes.

4.1 Caracterização dos substratos de NiO-CDS

4.1.1 Medida de Densidade dos substratos

Durante o processo de sinterização foram produzidas amostras com temperaturas de permanência em, 1000 e 1200 °C. As tentativas de sinterizar amostras a 1200 °C foram mal sucedidas, pois as mesmas não apresentaram expansão após o tratamento térmico para retirada de carbono, inviabilizando o seu uso como substrato como pode ser observado na Figura 51 (b). Já as pastilhas sinterizadas a 1000 °C apresentaram-se planas conforme Figura 50 (a), possibilitando seu uso como substrato. Em função deste resultado, o teste de densidade foi realizado apenas com as pastilhas produzidas em 1000 °C,.

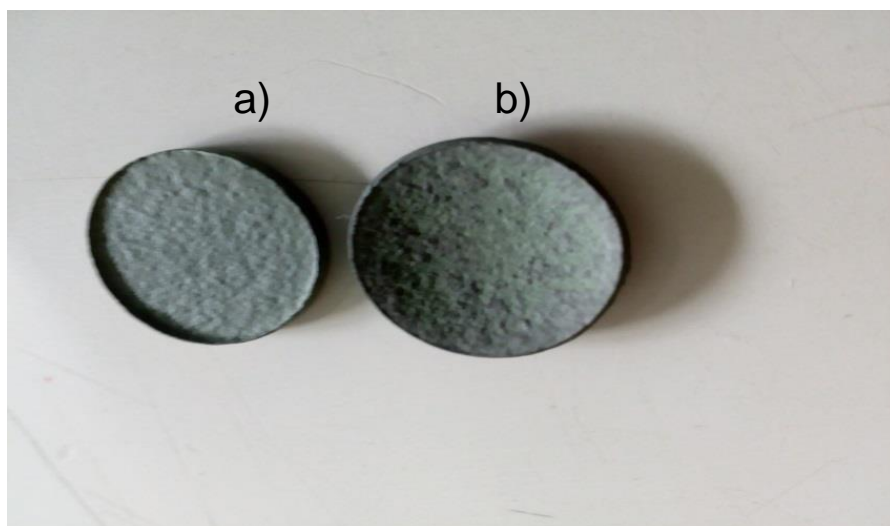


Figura 51 - Pastilhas de NiO-CDS produzidas por SPS na temperatura de permanência de:
a) 1000 e b) 1200 °C.

A Tabela 11 mostra os resultados das medidas de densidade aparente pelo método de Arquimedes realizados nas amostras de NiO-CDS produzidas por SPS neste trabalho. A equação 2 foi utilizada para calcular a densidade teórica de NiO-CDS, considerando a proporção de 60/40 % peso e densidades de 6,81 e 7,15 de NiO e CDS respectivamente (padrão JCPDS 441159 (anexo I) e 01-075-0158 (anexo II), obtendo como resultado $6,95 \text{ g/cm}^3$.

Tabela 11- Densidades relativa das amostras de NiO-CDS produzidas por SPS.

Autor	Material	Método de sinterização	Temperatura de sinterização ($^{\circ}\text{C}$)	Densidade relativa (%)
Chen <i>et al.</i> , 2003	ZEI	SPS	1000	90
Fang <i>et al.</i> , 2004	Ni-CDS	Convencional	1350	65
Exner <i>et al.</i> , 2012	NiO-CDS	Convencional	1200	82
Este trabalho	NiO-CDS	SPS	1000	88

- densidade teórica= $6,95 \text{ g/cm}^3$

Vale ressaltar que não foram encontrados na literatura trabalhos onde pastilhas de NiO-CDS tenham sido sinterizados por SPS.

Como pode ser observado na Tabela 11, a densidade relativa da pastilha produzida neste trabalho (88%), está de acordo com as pastilhas produzidas com a mesma temperatura por Chen *et al.*, (2003) mesmo sendo outro material (ZEI). Já as pastilhas de NiO-CDS produzidas pela sinterização convencional (Fang *et al.*, 2004 e Exner *et al.*, 2012) com temperatura superior (1200 e $1350 \text{ }^{\circ}\text{C}$) a utilizada neste trabalho obteve densidade relativa de 65 e 82%, respectivamente. Assim fica demonstrada a maior eficiência do sistema SPS para produção de pastilhas densas de NiO-CDS. Fang *et al.*, (2004) atribui a baixa densidade da pastilha a redução do NiO para Ni, que não foi realizada neste trabalho.

4.1.2 Caracterização morfológica

As micrografias da Figura 52 mostram o aspecto morfológico das pastilhas de NiO-CDS após a retirada de grafite (a) Antes do lixamento; (b) após o lixamento com lixas 100, 150, 220, 320, 500, 600, e 1200 *mesh*. Através da micrografia da pastilha antes do lixamento (Figura 52-a), é possível observar uma elevada rugosidade superficial, o que poderia ocasionar uma não

uniformidade superficial dos filmes depositados. A redução dessa rugosidade pode ser observada após o lixamento na Figura 52-b.

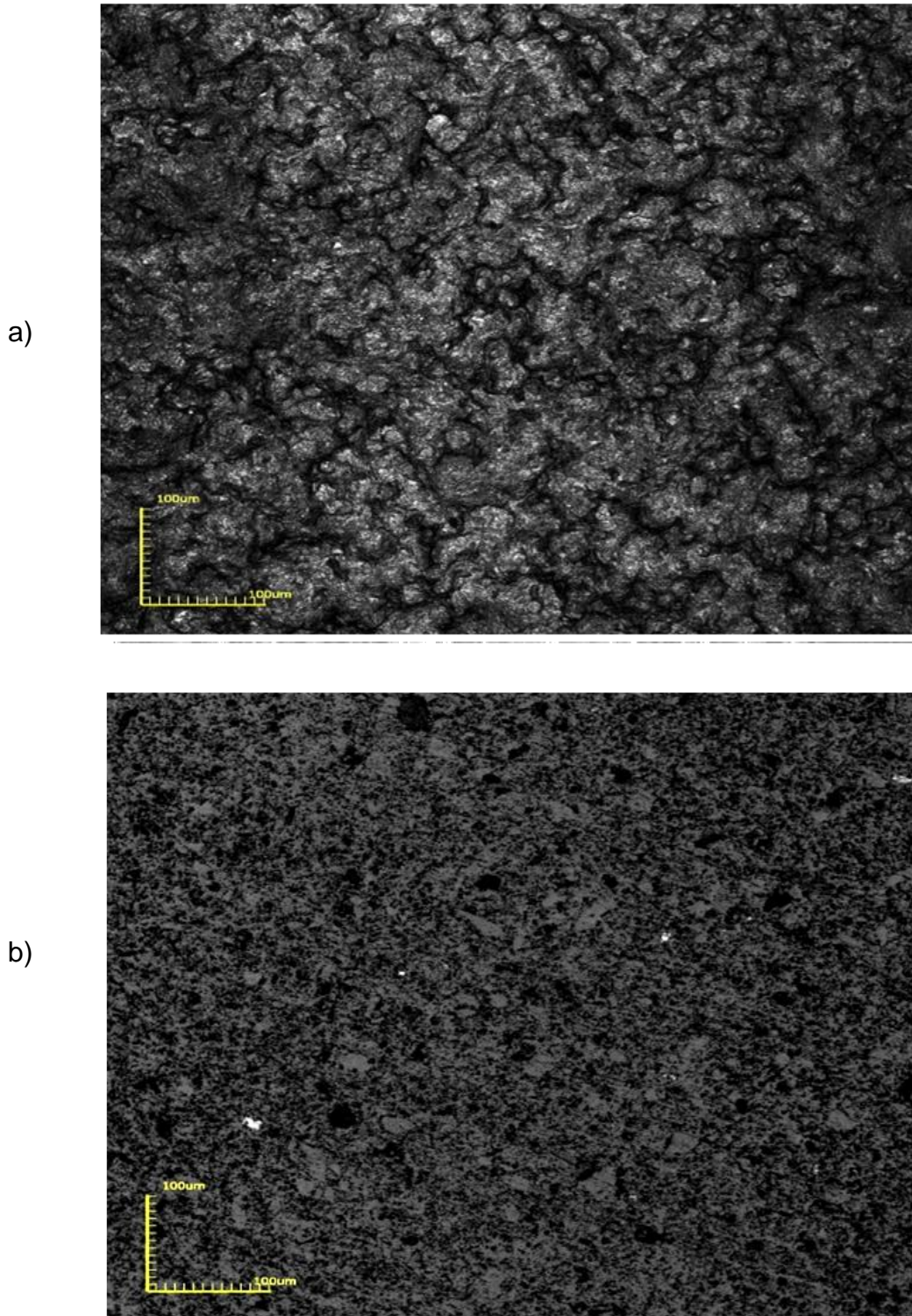


Figura 52 - Imagens obtidas por microscopia confocal da microestrutura da superfície da pastilha de NiO-CDS fabricada por SPS com temperatura de 1000 °C e pressão de 40 MPa tratada a 900 °C por 2 horas para retirada de carbono a) Antes do lixamento e b) após o lixamento.

A análise de rugosidade foi realizada utilizando dez linhas distribuídas horizontalmente, conforme observado na Figura 53 (a e b), com aumento de 430x.

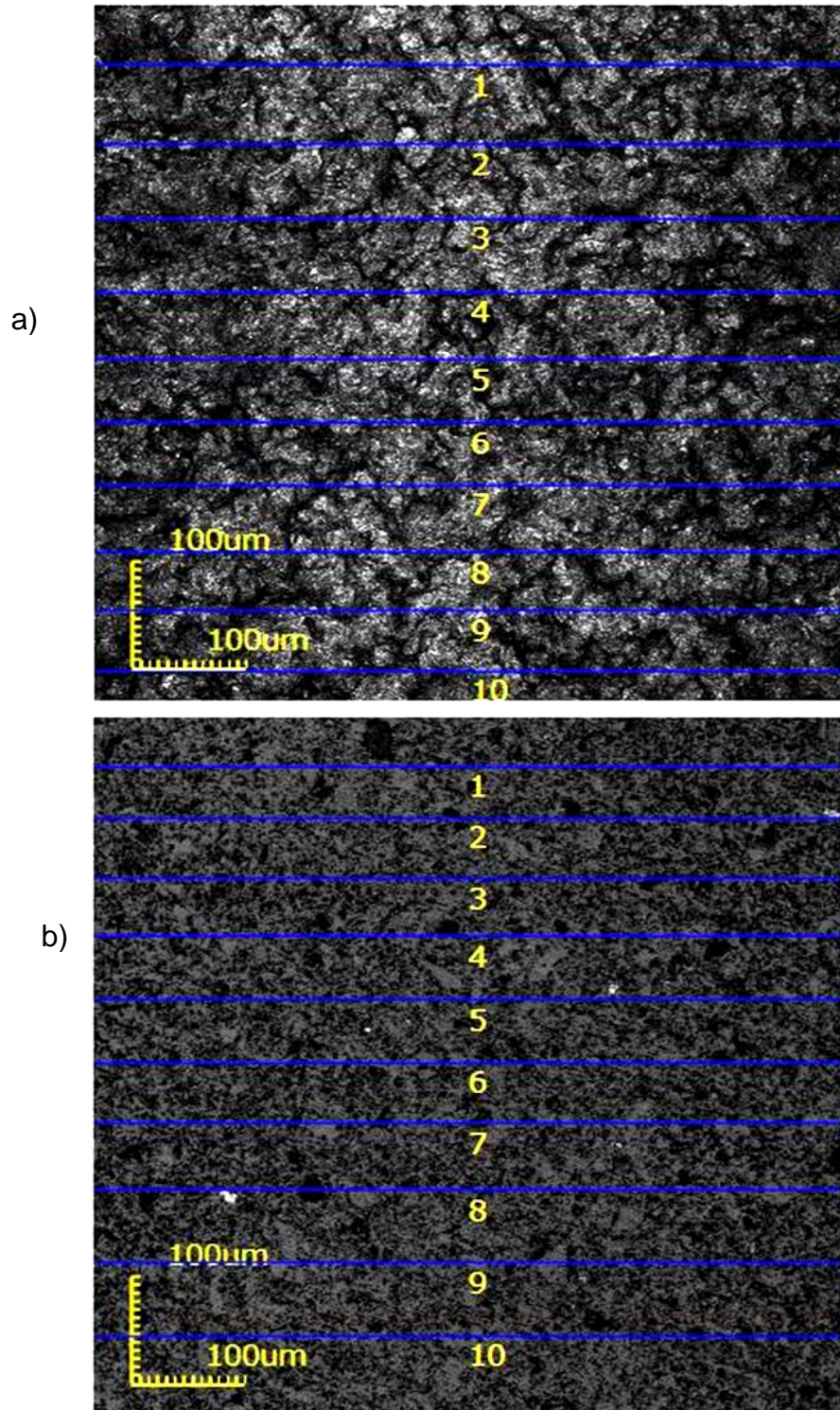


Figura 53 - Linhas sobre as quais foram realizadas as medidas de rugosidade (a) antes do lixamento e (b) após o lixamento.

A média da rugosidade das 10 linhas (fator Ra) foi calculada pelo software específico do microscópio confocal utilizado indicando uma redução de aproximadamente 10 vezes na média rugosidade (fator Rm) de 1,527 μm para a pastilha antes do lixamento (Figura 52 -a) para 0,157 μm para a pastilha lixada (Figura 52-b).

Rocha, (2016) sinterizou pastilhas de ZEI por SPS para utilização como substrato em deposição de filmes por spray-pirólise também realizou esta análise, medindo a rugosidade antes do lixamento da pastilha e após o polimento da mesma obtendo um fator de redução de aproximadamente 19 vezes. Este fator de redução maior se justifica pela etapa de polimento das pastilhas após o lixamento, porém este mesmo autor depositou os filmes sobre pastilhas apenas lixadas, devido ao fato do polimento poder prejudicar a aderência do filme ao substrato.

4.1.3 Caracterização estrutural dos pós precursores e do substrato

Foi analisada a caracterização estrutural do pó de NiO-CDS e da pastilha sinterizada por SPS para avaliar se são compatíveis. A identificação das fases presentes nas amostras analisadas foi realizada por comparação com arquivos do padrão JCPDS. Os códigos dos padrões utilizados foram: 441159 (NiO); 750158 (CDS). As respectivas fichas referentes a estes padrões estão apresentadas nos anexos I e II deste trabalho. A Figura 54 mostra os difratogramas de raios X do pó de NiO-CDS (a) e da pastilha sinterizada a 1000 °C e 40 MPa por SPS (b).

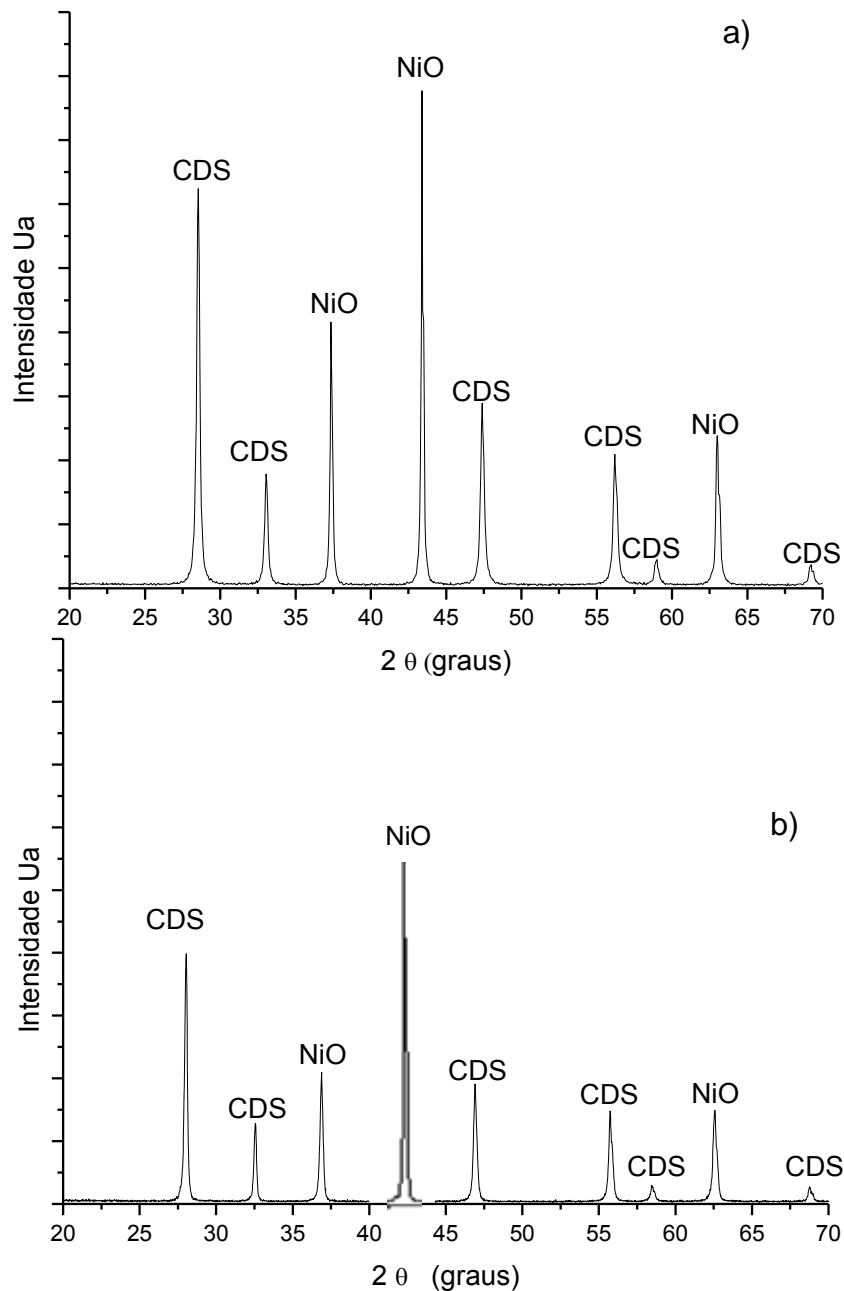


Figura 54 - Difratoograma de raios X a) do pó de NiO-CDS e b) da pastilha de NiO-CDS sinterizada.

Ambos os difratogramas apresentados na Figura 53 revelam a presença de duas fases: Óxido de níquel (NiO) e céria dopada com samária (CDS). O estreitamento dos picos ocorrido depois da sinterização sugere um aumento no tamanho dos cristalitos. Os tamanhos dos cristalitos foram calculados pela equação (4) e observa-se um aumento de 41,64 nm (NiO-CDS pó) para 51,62 nm (NiO-CDS pastilha sinterizada). Não foi detectada a formação de fase secundária na pastilha sinterizada por SPS, indicando uma boa compatibilidade

entre o NiO e a CDS. Estes resultados estão de acordo com a literatura (Fang *et al.*, 2004, Zang *et al.*, 2000 e Wang *et al.*, 2015) que utilizaram NiO-CDS como anodo de PaCOS, porém estes autores utilizaram sinterização convencional com temperaturas mais altas que a utilizada neste trabalho para produção de pastilha por SPS.

4.1.4 Caracterização elétrica

Com o objetivo de avaliar a variação da condutividade elétrica do substrato de NiO-CDS em função da temperatura foi realizada a sua caracterização elétrica, conforme descrito no item 3.5.3.1 deste trabalho.

Na Figura 55 tem-se a curva da variação da condutividade em função da variação da temperatura de medida para a pastilha.

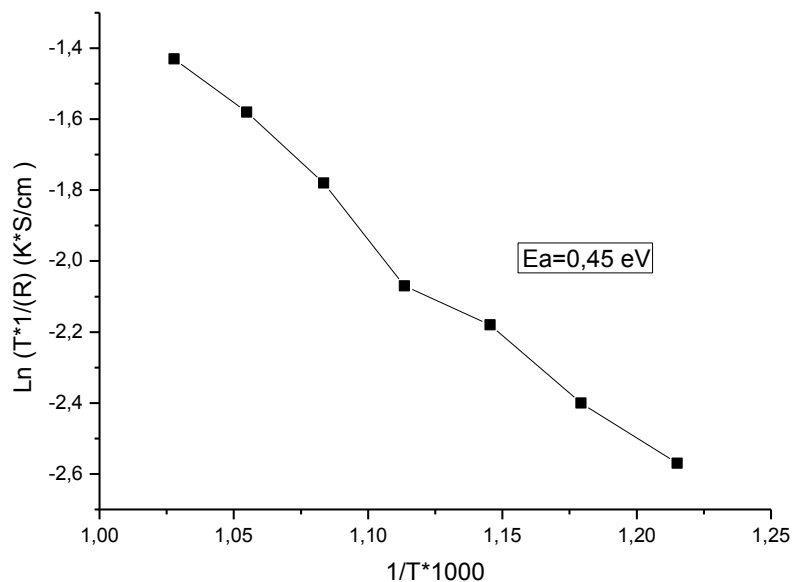


Figura 55 - Variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para substrato de NiO-CDS fabricado por SPS com temperatura de 1000 °C e 40MPa.

Os valores de condutividade elétrica estimados a 800 °C encontrados para as pastilhas foi de 0,018 S/cm. Esse valor está abaixo ao adequado para a aplicação como anodo que segundo Fang *et al.*, (2004) é de 250 S/cm.. Entretanto, deve-se ressaltar que os anodos de NiO-CDS só apresentam elevada condutividade elétrica depois que o óxido de níquel é reduzido para níquel metálico. Tal condição é mantida com a pilha em operação, devido à atmosfera redutora do anodo. Para uma melhor avaliação da condutividade dos

anodos, em trabalhos futuros, o óxido de níquel deverá ser reduzido por meio de tratamentos térmicos em atmosfera redutora (Souza, 2012). O valor da energia de ativação encontrado para as pastilhas de NiO-CDS foi de 0,45 eV.

As caracterizações morfológica, estrutural e elétrica realizadas nas pastilhas de NiO-CDS apontam para pastilhas com estrutura cristalina similar ao pó utilizado e livre de fases secundárias como em Zang *et al.*, (2004) e Wang *et al.*, (2015), com aumento no tamanho de cristalito após a sinterização. Para que a mesma seja considerada apropriada para ser utilizada como anodo de PaCOS, a porosidade da mesma deve ser controlada, já que para tal aplicação a mesma deve ter porosidade entre 20 e 40 % (Amado *et al.*, 2007).

As pastilhas se apresentaram com densidade de 88%, bom acabamento visual de sua superfície, com aparente planicidade, considerável diminuição da rugosidade (10 vezes) após o lixamento (Figura 52-b), e energia de ativação de 0,45 eV. Assim pode-se considerar que a pastilha de NiO-CDS sinterizada por SPS é apropriada para ser utilizada como substrato para deposição de filmes de GLDEM por spray-pirólise.

4.2 Caracterização morfológica dos filmes de GLDEM depositados sobre substratos de NiO-CDS.

4.2.1 Análise do efeito do fluxo da solução precursora na morfologia dos filmes de GLDEM depositados sobre substratos de NiO-CDS.

Com o objetivo de definir qual o melhor fluxo de solução precursora para deposição dos filmes de GLDEM sobre substrato de NiO-CDS foram produzidos filmes com fluxo de 0,5 e 1,0 mL/min com temperatura de substrato de 350, 400 e 450 °C com tempo de deposição de 30 minutos. Ao observar a Figura 55, que apresenta as micrografias dos filmes depositados com fluxo de solução precursora de 1,0 mL/min e temperatura de substrato de 350, 400 e 450 °C durante 30 minutos, verifica-se que todos os filmes depositados com este fluxo apresentaram trincas. Estas trincas ocorrem devido a alta taxa de material do filme depositado sobre o substrato ocasionando filmes muito espessos e defeituosos e a solvente não evaporado durante a deposição.

Analisando a Figura 57, que apresenta as micrografias dos filmes depositados com fluxo de solução precursora de 0,5 mL/min e temperatura de substrato de 350, 400 e 450 °C durante 30 minutos, observa-se que os filmes depositados com temperatura de 350 °C apresentam trincas que estão evidenciadas pelo círculo azul na Figura 57-a. Enquanto os filmes depositados a 400 e 450 °C apresentam-se livres de trincas, sendo o filme depositado a 450 °C o que se apresenta aparentemente mais homogêneo.

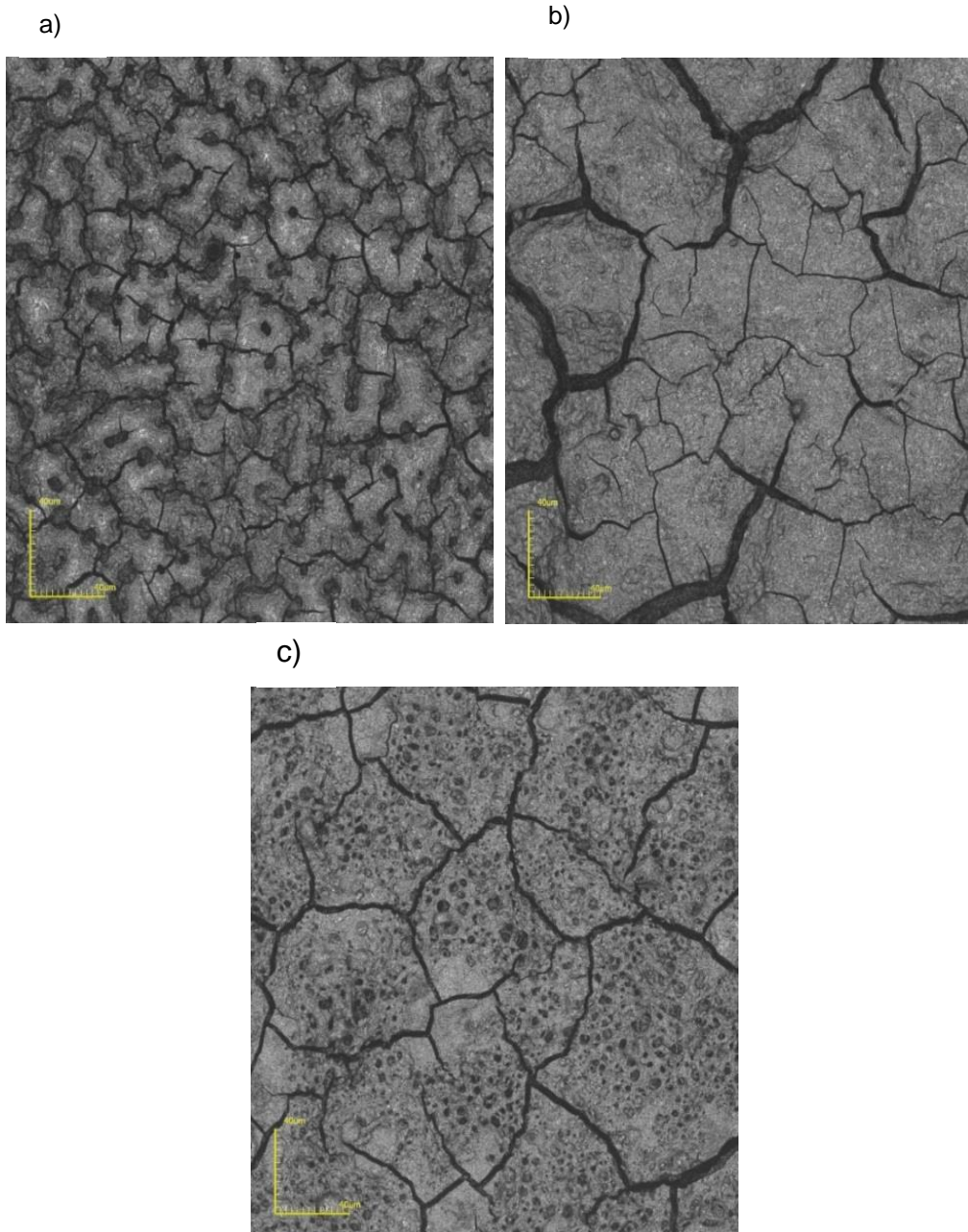


Figura 56 - Imagens por microscopia confocal com aumento 1075 X, da microestrutura da superfície de filmes de GLDEM depositados por spray pirólise com fluxo de 1,0 mL/min durante 30 min e tratados termicamente a 900 °C por 2 horas e temperatura de substrato de a) 350, b) 400 e c) 450 °C.

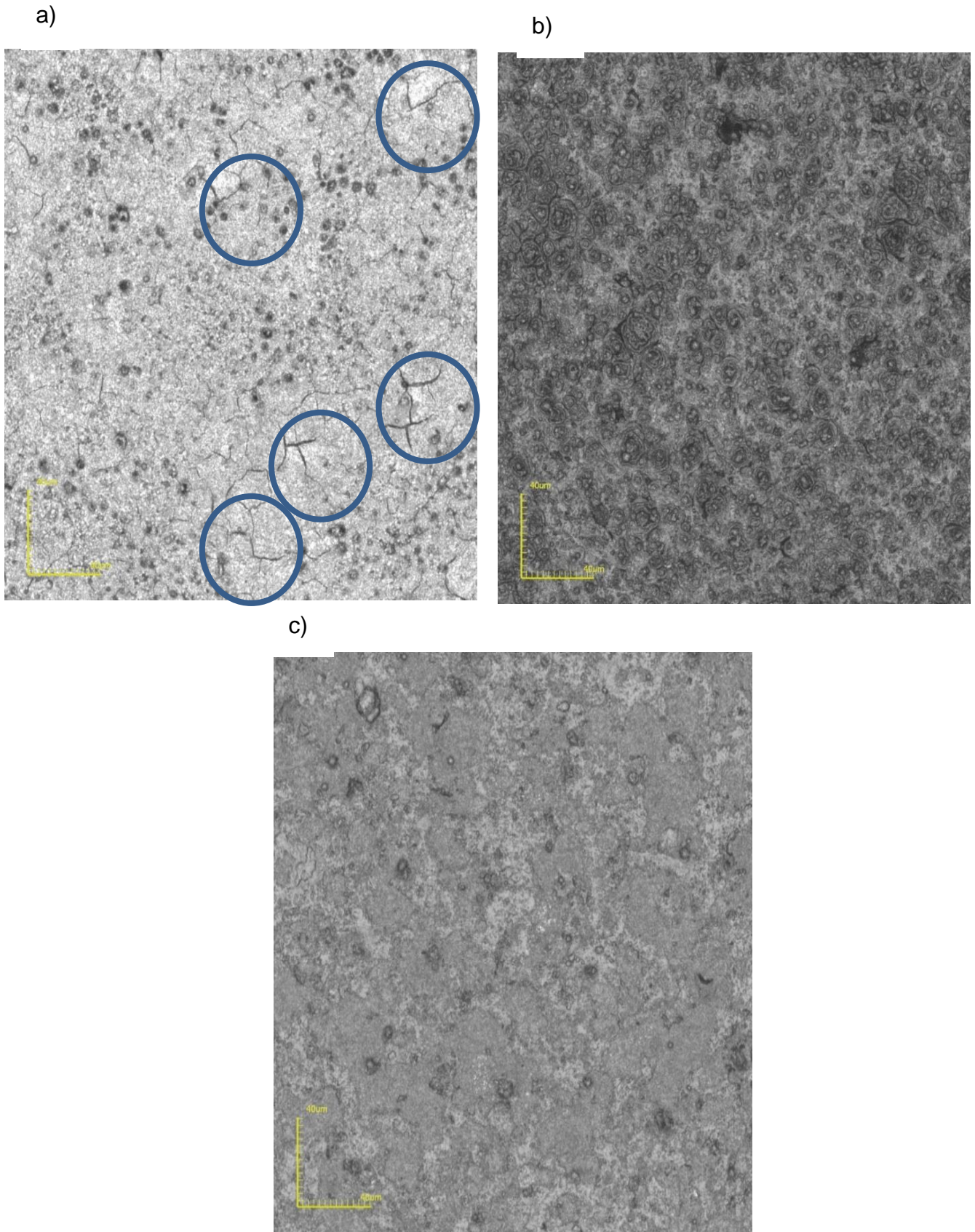


Figura 57 - Imagens por microscopia confocal com aumento 1075 X, da microestrutura da superfície de filmes de GLDEM depositados por spray-pirólise com fluxo de 0,5 mL/min durante 30 min, tratados termicamente a 900 °C por 2 horas e temperatura de substrato de a) 350 , b) 400 e c) 450 °C.

Em resumo, a redução do fluxo da solução precursora implica em menor taxa de deposição, bem como em maior homogeneidade do filme.

Como o objetivo deste trabalho é produzir filmes de GLDEM para aplicação como eletrólito em PaCOS e este deve ser livre de trincas os resultados obtidos validam o parâmetro de deposição fluxo da solução precursora para filmes de GLDEM sobre substratos de NiO-CDS como sendo de 0.5 mL/min. Gomes 2012, ao depositar filmes de GLDEM sobre substratos de aço por spray-pirólise obteve resultados similares para o fluxo da solução, apesar de ter utilizado substratos de aço inox.

O filme depositado a 350 °C durante 30 minutos apresentou trincas (Figura 56-a) em toda a sua superfície. Um aumento do tempo de deposição para essa temperatura produziria filmes ainda mais espessos o que poderia levar a uma quantidade de trincas ainda maior devido ao aumento da espessura, sendo assim não foram produzidos neste trabalho filmes com temperatura de 350 °C e tempo superior a 30 minutos.

4.2.2 Análise do efeito da temperatura e do tempo de deposição na morfologia dos filmes de GLDEM sobre substratos de NiO-CDS.

Para analisar os efeitos da temperatura e do tempo de deposição nas propriedades morfológicas dos filmes de GLDEM, estes foram depositados com fluxo de 0,5 mL/min, temperatura de substrato de 400 e 450 °C durante 30, 40 e 50 minutos como pode ser observado nas micrografias das Figuras 57 (b e C) - 59. Nota-se nestas imagens um comportamento típico da deposição de filmes por spray-pirólise, onde o aumento da temperatura de substrato proporciona filmes aparentemente mais densos e homogêneos. Já o aumento do tempo de deposição dos filmes para 50 minutos proporciona o surgimento de trincas na superfície dos filmes, conforme destacado na Figura 58 com os círculos vermelhos, devido ao aumento da espessura e conseqüentemente um maior acúmulo de material sobre a superfície do substrato.

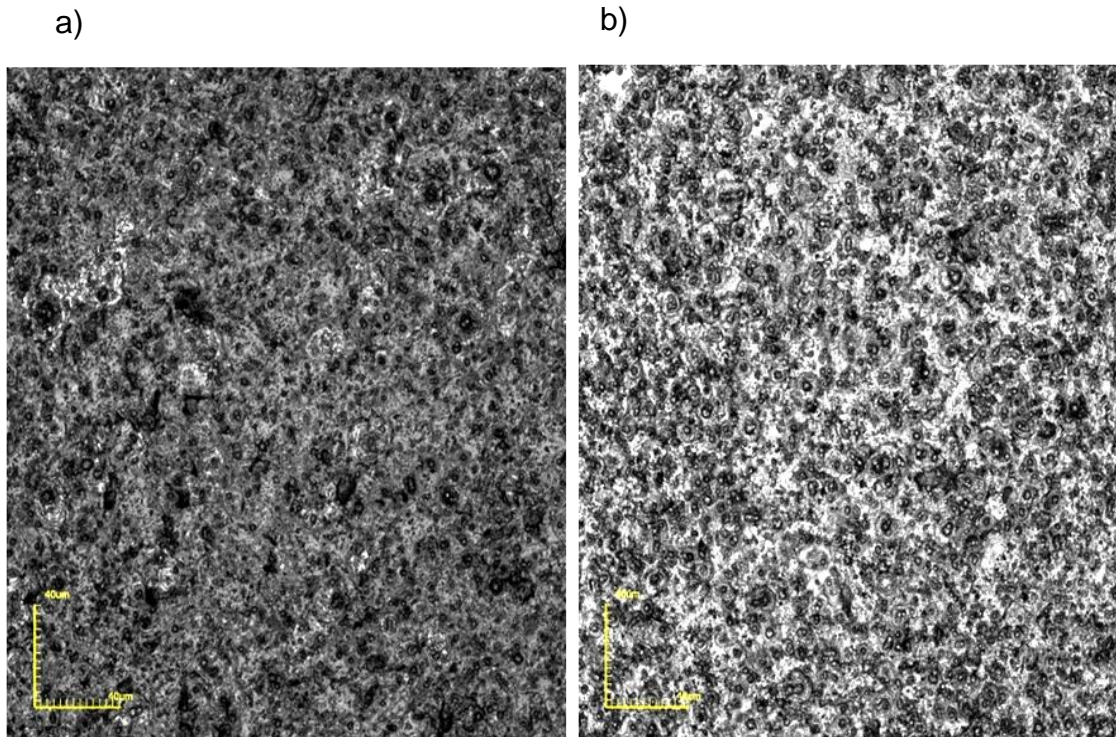


Figura 58 - Imagens por microscopia confocal com aumento 1075 X, da microestrutura da superfície de filmes de GLDEM depositados por spray-pirólise com fluxo de 0,5 mL/min durante 40 min, tratados termicamente a 900 °C por 2 horas e temperatura de substrato de a) 400 e b) 450 °C.

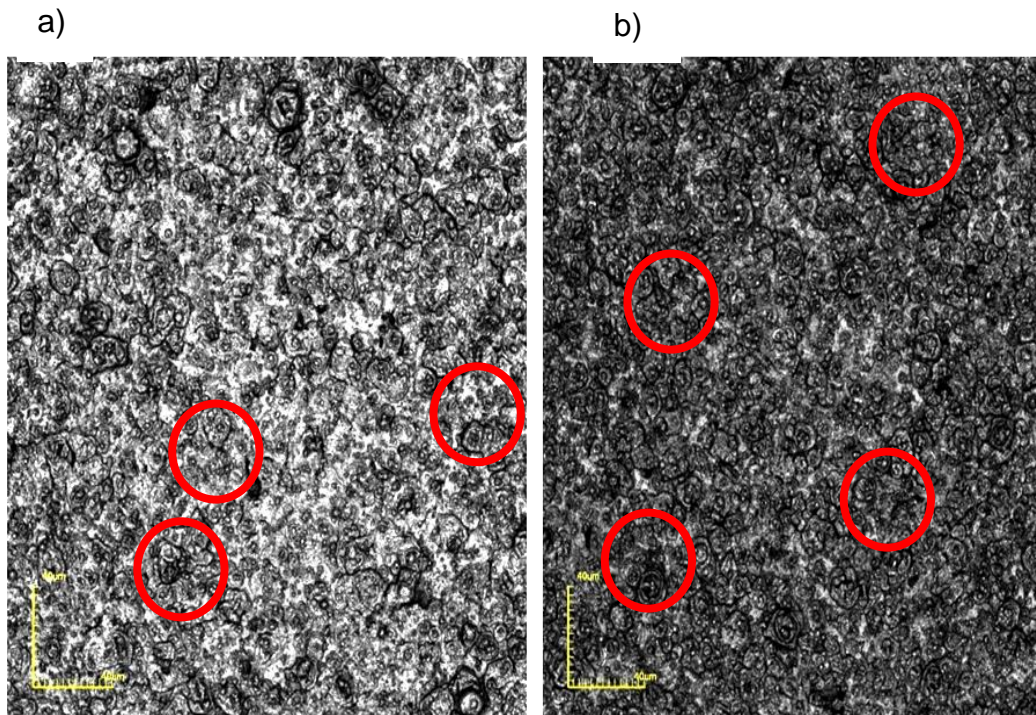


Figura 59 - Imagens por microscopia confocal com aumento 1075 X, da microestrutura da superfície de filmes de GLDEM depositados por spray pirólise com fluxo de 0,5 mL/min durante 50 min, tratados termicamente a 900 °C por 2 horas e temperatura de substrato de a) 400 e b) 450 °C.

Conforme relatado por Gomes, (2012), o aumento na temperatura de substrato provocou um decréscimo na espessura dos filmes ver Figura 60. Provavelmente, este fenômeno está relacionado com a dessorção de espécies da solução precursora na superfície de crescimento dos filmes. Já o aumento do tempo de deposição produz efeito contrário na espessura, ou seja, um aumento na espessura dos filmes depositados, conforme também pode ser observado na Figura 60. Um exemplo de imagem da seção transversal obtido por microscopia confocal da medida da espessura dos filmes é mostrado na Figura 61. Foram realizadas medidas de espessura em 5 pontos diferentes ao longo da superfície do conjunto substrato-filme e posteriormente realizada uma estatística com o software LEXT do próprio microscópio utilizado (ver anexo VI) A linha azul na posição horontal destaca a interface entre o substrato e o filme, onde abaixo desta tem-se o substrato e acima o filme.

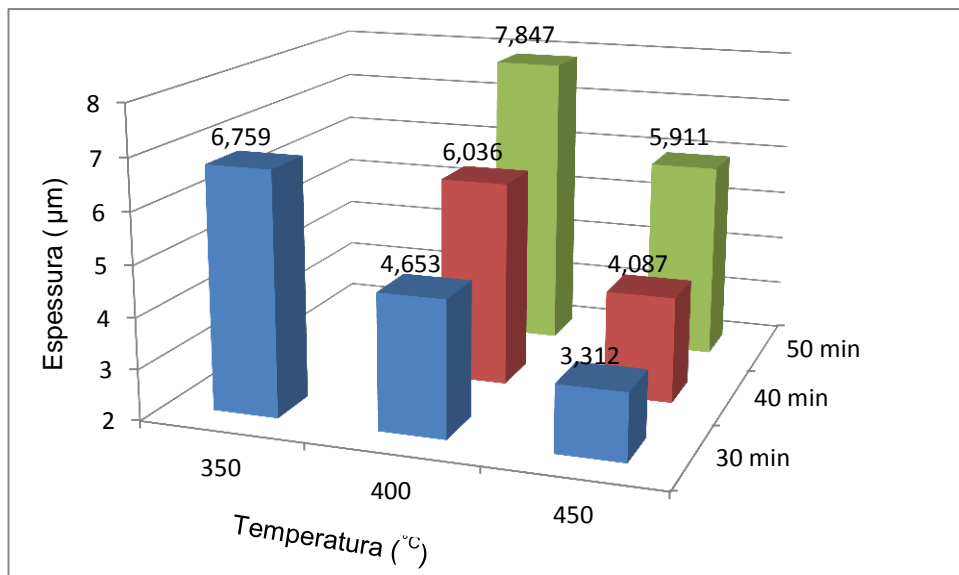


Figura 60 - Medidas de espessura dos filmes GLDEM obtidas por microscopia confocal.

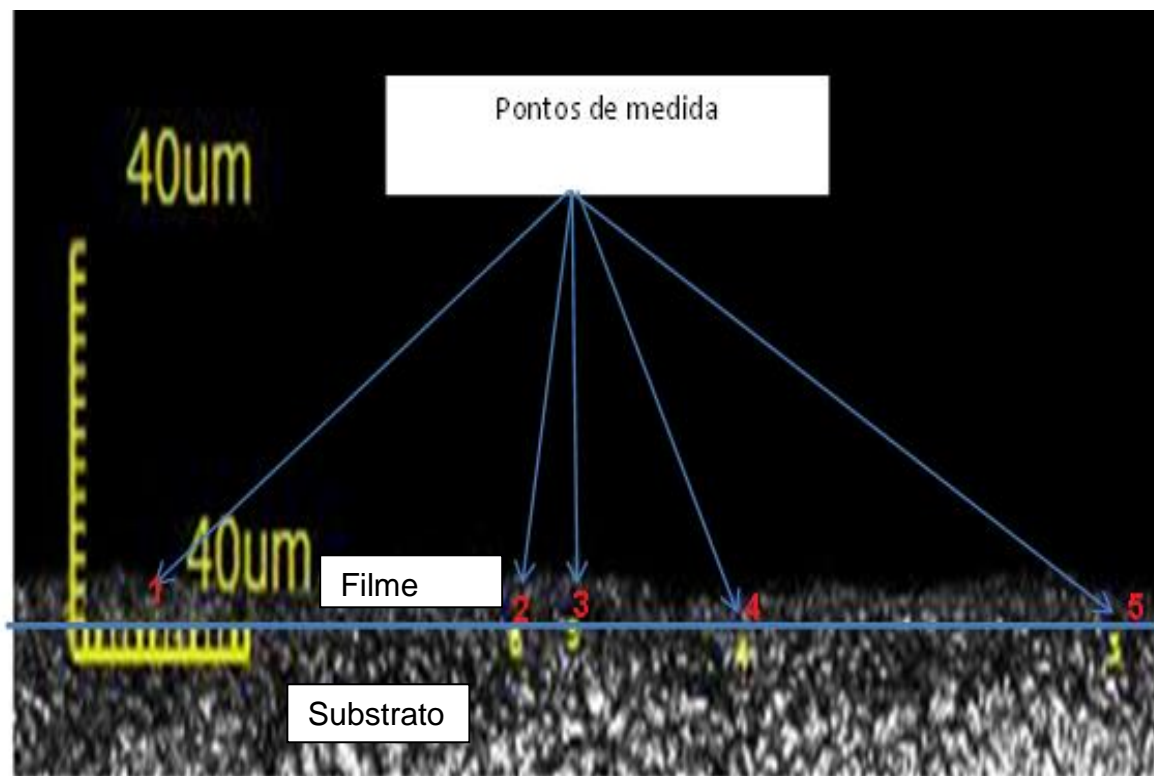


Figura 61 - Microscopia confocal para medição de espessura no filme de GLDEM depositado a 450 °C durante 30 minutos com fluxo da solução precursora de 0,5 mL/min com aumento de 1075 X.

Com as medidas de espessura dos filmes e o tempo de deposição foi possível estimar a taxa de deposição dos filmes que pode ser observada na Tabela 12.

Tabela 12 - Taxa de deposição de filmes de GLDEM depositados por spray-pirólise.

Tempo de deposição (min)	Temperatura de substrato (°C)	
	400	450
Taxa de deposição $\mu\text{m/h}$		
30	9,03	6,60
40	9,05	6,00
50	9,38	6,60

Coforme observa-se na tabela 12 na faixa analisada a taxa de deposição sofre pouca influência do tempo de deposição, enquanto a temperatura de substrato influência consideravelmente na taxa de deposição dos filmes de GLDEM por spray-pirólise. Para a temperatura de substrato de 400 °C a taxa de deposição atinge aproximadamente 9 $\mu\text{m/h}$ e 6 $\mu\text{m/h}$ para temperatura de deposição de 450 °C.

Gomes, (2012) ao depositar filmes de GLDEM com temperatura de substrato de 350 °C durante 30 minutos sobre substratos de aço por spray-pirólise estimou a taxa de deposição em 8,04 µm/h. Sasaki *et al.*, (2008) e Sun *et al.*, (2012) obtiveram taxas de deposição de 1 e 0,75 µm/h ao depositar filmes de GLDEM por pulverização catódica com temperatura de substrato de 400 e 300 °C, respectivamente acarretando em um longo tempo de deposição. A elevada taxa de deposição dos filmes de GLDEM depositados por spray-pirólise não afetou as características necessárias para aplicação como eletrólito em PaCOS, já que os filmes se apresentaram densos e livres de trincas com espessura adequada para aplicação como eletrólito em PaCOS. Isso pode ser considerado como sendo uma vantagem da deposição de filmes de GLDEM por spray-pirólise em relação aos depositados por pulverização catódica.

4.2.2.1 Análise do efeito da temperatura e do tempo de deposição na rugosidade dos filmes de GLDEM depositados sobre substratos de NiO-CDS.

A rugosidade dos filmes foi medida a partir de micrografias obtidas por microscopia confocal (Figura 62), conforme descrito no item 3.5.2.2 deste trabalho. Foram tomadas leituras de rugosidade nos filmes depositados com temperatura de substrato de 350 °C e 400 °C durante 30 minutos e 450 °C durante 30, 40 e 50 minutos.

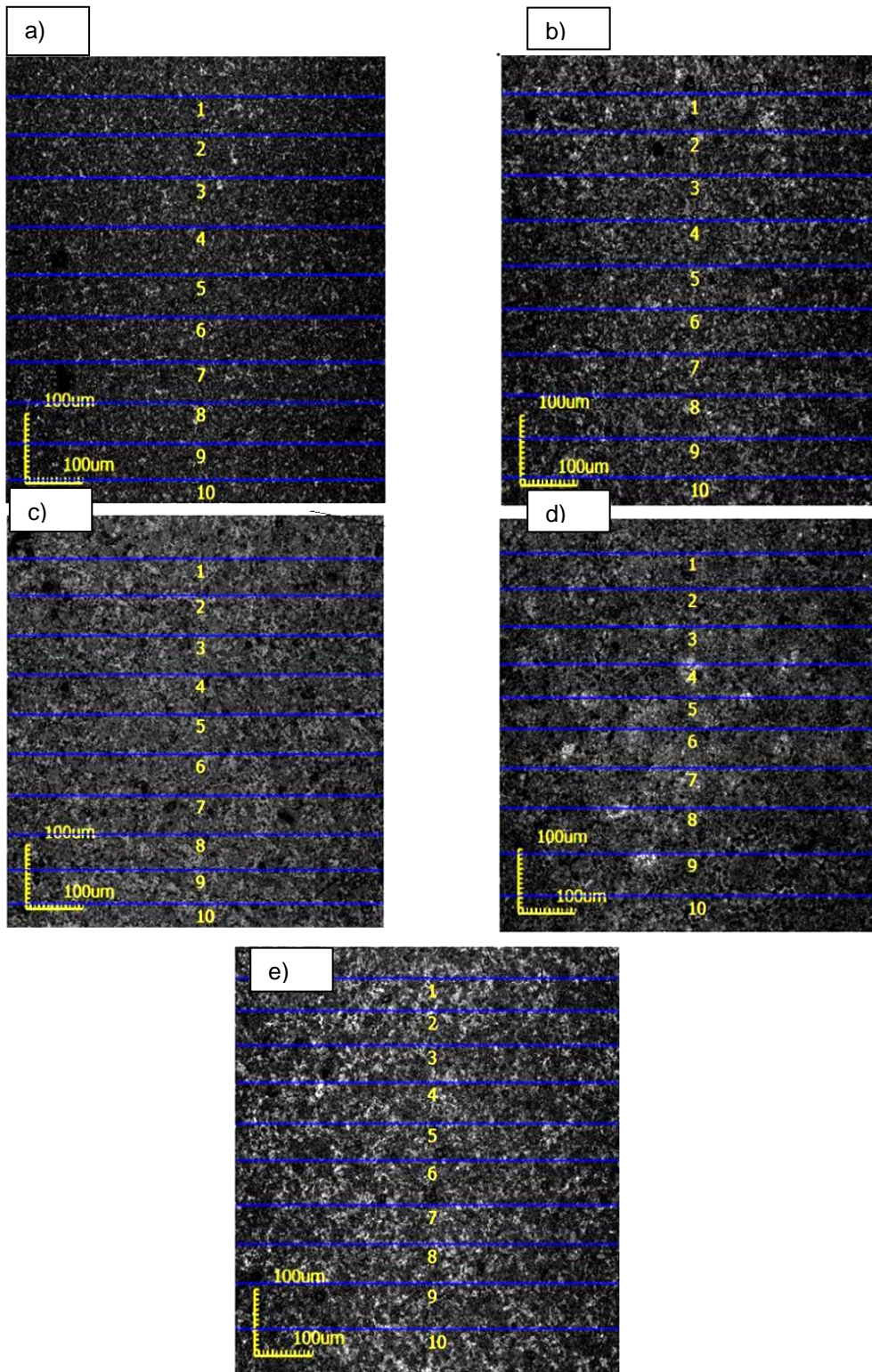


Figura 62 - Linhas sobre as quais foram realizadas as medidas de rugosidade dos filmes de GLDEM (a) 350 °C - 30min, b) 400 °C - 30 min, c) 450 °C - 30 min, d) 450 °C - 40min e e) 450 °C - 50min.

A Tabela 13 apresenta os resultados da rugosidade média por linha (R_a) e a média das rugosidades obtidas por linha (R_m).

Tabela 13 - Medidas da rugosidade média por linha (Ra) e da média das rugosidades nas dez linhas (Rm) para filmes de GLDEM.

Linha analisada	350 °C/30min Ra (µm)	400 °C/30 min Ra (µm)	450 °C/30 min Ra (µm)	450 °C/40 min Ra (µm)	450 °C/50 min Ra (µm)
1	0,541	0,581	0,215	0,771	0,604
2	0,53	0,586	0,215	0,543	0,781
3	0,448	0,61	0,225	0,55	0,751
4	0,45	0,579	0,183	0,59	0,68
5	0,42	0,485	0,179	0,64	0,664
6	0,49	0,516	0,208	0,612	0,783
7	0,45	0,536	0,158	0,528	0,628
8	0,59	0,58	0,177	0,546	0,754
9	0,472	0,575	0,203	0,593	0,78
10	0,486	0,528	0,203	0,558	0,79
Média Rm (µm)	0,4877 ± 0,052	0,5576 ± 0,039	0,1966 ± 0,021	0,5931 ± 0,071	0,7215 ± 0,070

Observa-se na Tabela 13 uma homogeneidade na rugosidade das amostras, dado que cada linha apresentou valores de Ra muito próximos e o filme com menor rugosidade foi o depositado com temperatura de substrato de 450 °C durante 30 minutos.

Na Figura 63 observa-se as medidas de rugosidade média obtidas a partir da Tabela 13.

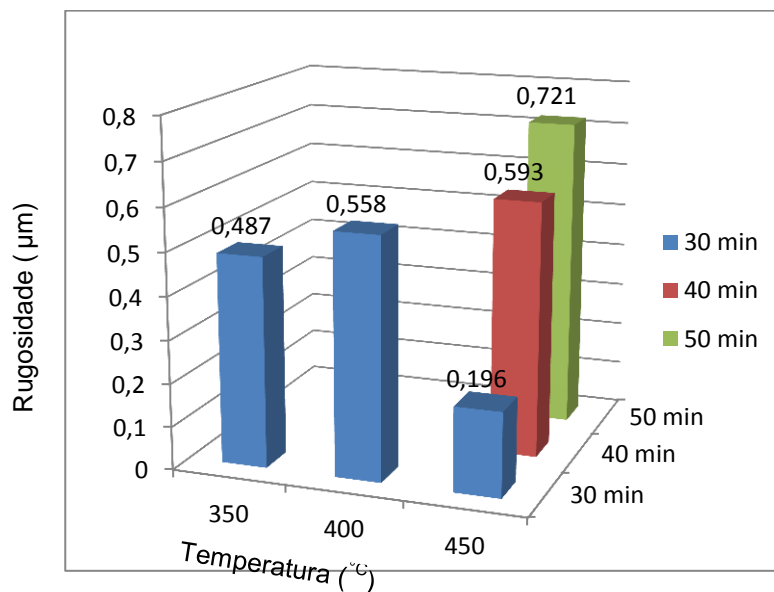


Figura 63 - Rugosidade média dos filmes de GLDEM em função do tempo e da temperatura de deposição.

Percebe-se na Figura 63 que para as temperaturas de 350 e 400 °C a rugosidade média se apresenta com valores próximos e uma diminuição considerável ocorre com aumento da temperatura de substrato para 450 °C. Já um aumento no tempo de deposição provoca aumento na rugosidade dos filmes, provavelmente isso ocorre devido ao aumento da quantidade de material depositado.

Os filmes depositados com temperatura de substrato de 400 e 450 °C e durante 30 e 40 minutos apresentaram-se aparentemente livres de trincas e homogêneos, sendo o filme depositado a 450 °C por 30 minutos o que apresentou melhor aspecto morfológico.

4.2.3 Medida de densidade dos filmes de GLDEM depositados sobre substratos de NiO-CDS.

Na literatura é comum encontrar medidas de densidade de pastilhas (ver Tabela 2) que dependem consideravelmente do método de produção utilizado. Estas são de grande importância para aplicação como eletrólito em PaCOS para que os mesmos sejam impermeáveis aos gases presentes nos eletrodos, conforme mencionado na revisão bibliográfica deste trabalho no item 2.2.1.

A densidade dos filmes foi calculada de acordo com o item 3.5.2.2 deste trabalho, onde inicialmente o substrato foi pesado e em seguida foi depositado um filme com temperatura de substrato de 450 °C durante 30 minutos. Após a deposição o conjunto substrato / filme foi então pesado. Desta forma foi obtida a massa do filme através da diferença entre as massas. A Equação 5 foi então utilizada para obtenção da densidade do filme. A densidade teórica do GLDEM necessária para o cálculo da densidade relativa foi obtida na ficha cristalográfica JCPDS-890080 (anexo III).

Os resultados da medida de densidade do filme são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Medida de densidade do filme

mp (g)	mpf (g)	mf (g)	D_{GLDEM} (g/cm ³)	d_f (g/cm ³)	D_{rf} (%)
1,29202	1,29690	0,00488	6,67	6,57	98,5

Obs: mp= massa da pastilha / mpf=massa da pastilha + filme / mf=massa do filme / D_{GLDEM} = densidade teórica do GLDEM / d_f =densidade do filme/ d_{rf} = densidade relativa do filme.

A densidade relativa do filme está em acordo com a densidade relativa de pastilhas produzidas por diversos métodos e com diversas composições conforme observa-se na Tabela 2.

4.2.4- Medida do tamanho de grão dos filmes de GLDEM depositados sobre substratos de NiO-CDS.

As Figuras 64 e 65 mostram as micrografias dos filmes depositados com temperatura de deposição de 350, 400 e 450 °C durante 30 minutos obtidas pela seção transversal por microscopia confocal com aumento de 17091 X.

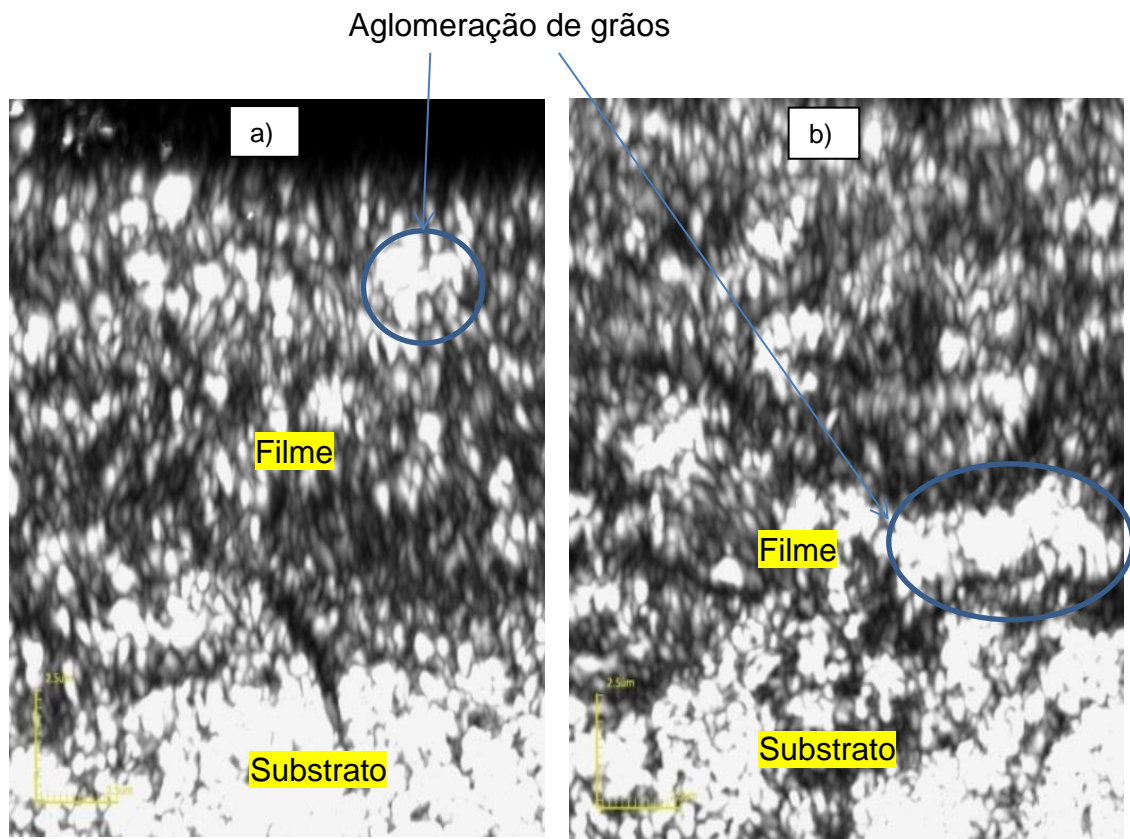


Figura 64 - Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de 17091x, da vista transversal dos filmes depositados com fluxo da solução precursora de 0,5 mL/min durante 30 minutos e temperatura de deposição de: a) 350 e b) 400 °C .

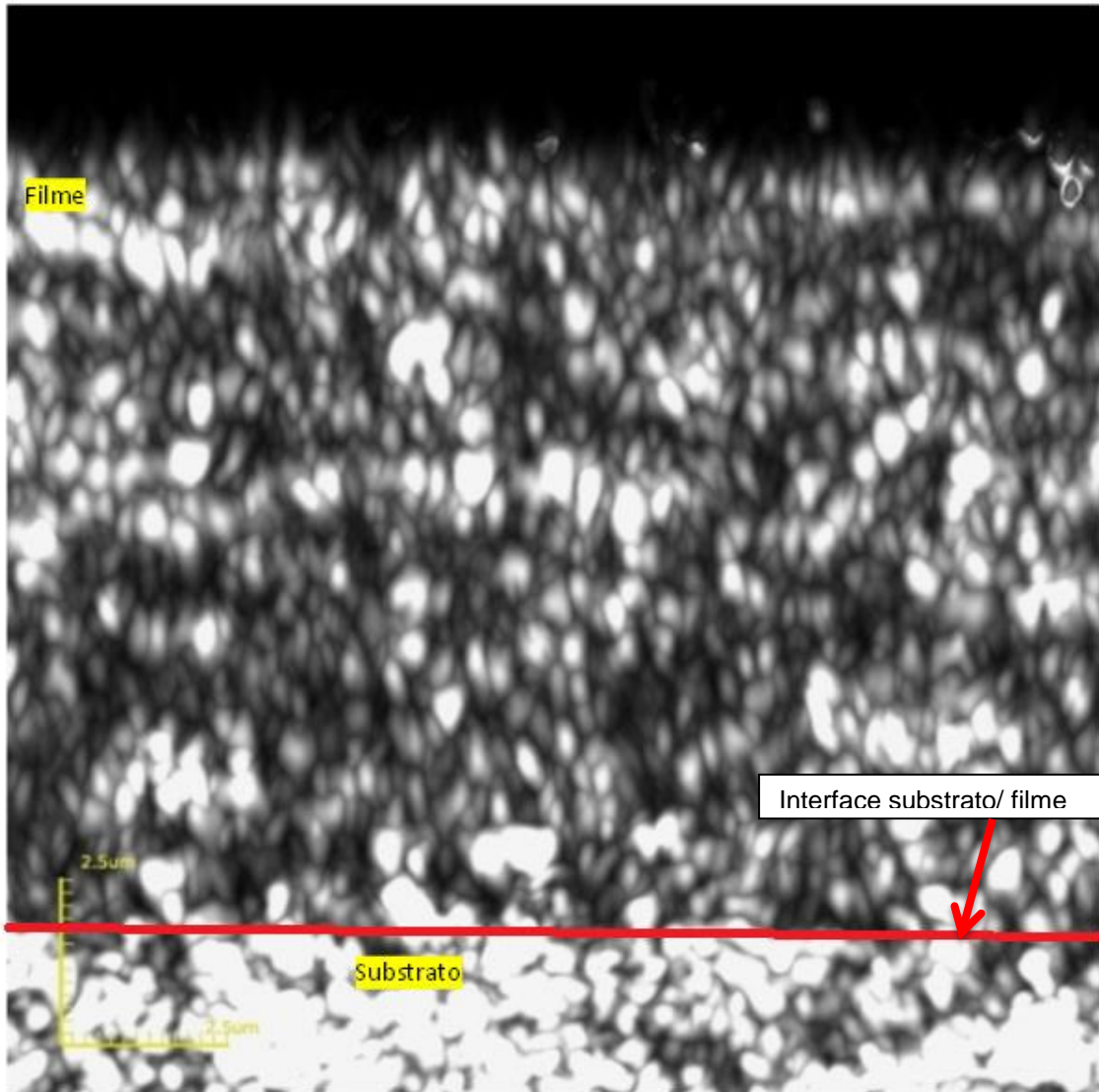


Figura 65 - Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de 17091x, da vista transversal dos filmes depositados com fluxo da solução precursora de 0,5 mL/min durante 30 minutos e temperatura de deposição de 450 °C.

Pode-se perceber ao comparar as imagens das Figuras 64 e 65 que os filmes apresentam-se aparentemente livres de descontinuidades e com alongamento na direção perpendicular ao substrato. Os filmes depositados a 350 e 400 °C (Figura 64 a e b) se apresentaram com grãos aparentemente distribuídos de forma irregular com possível aglomeração de grãos conforme destacado com círculos na cor azul. Na Figura 65 percebe-se uma interface bem definida entre o filme e o substrato, boa aderência do filme ao substrato, ausência de descontinuidades no filme, tamanhos de grãos aparentemente uniformes e distribuição dos grãos de forma regular sem aglomeração de grãos com boa definição das fronteiras de grão e ainda pode-se estimar pelas

imagens que o mesmo pode ser estanque aos gases presentes na operação das PaCOS. Desta forma pode-se considerar que morfologicamente este filme apresenta características necessárias para aplicação como eletrólito em PaCOS.

O tamanho médio de grão e a distribuição dos tamanhos de grão foram calculados através da técnica de estereologia. As imagens das figuras 63 a e b não permitiram a utilização desta técnica devido ao fato da visível aglomeração de grãos dificultando a contagem dos tamanhos dos mesmos, por isso foi calculado o tamanho de grão apenas utilizando a Figura 65. Os histogramas da Figura 65 mostram a distribuição dos tamanhos de grão nas direções horizontal e vertical, respectivamente. Fica evidente que a maior quantidade de grãos tem tamanho entre 100 e 350 nm com tamanho médio de de 260 nm na direção horizontal e entre 200 e 800 nm na direção vertical com tamanho médio de 548 nm confirmando o alongamento evidenciado na posição vertical da imagem da Figura 66. Estes valores são menores que os obtidos por Sora *et al.*, 2006 (3 μ m) e Mathews *et al.*, (2000) (2 μ m) que utilizaram a deposição eletroforética e maiores que Yang *et al.*, (2013) (107 nm) que depositaram filmes de GLDEM por pulverização catódica. No entanto os valores obtidos neste trabalho são adequados para utilização em PaCOS.

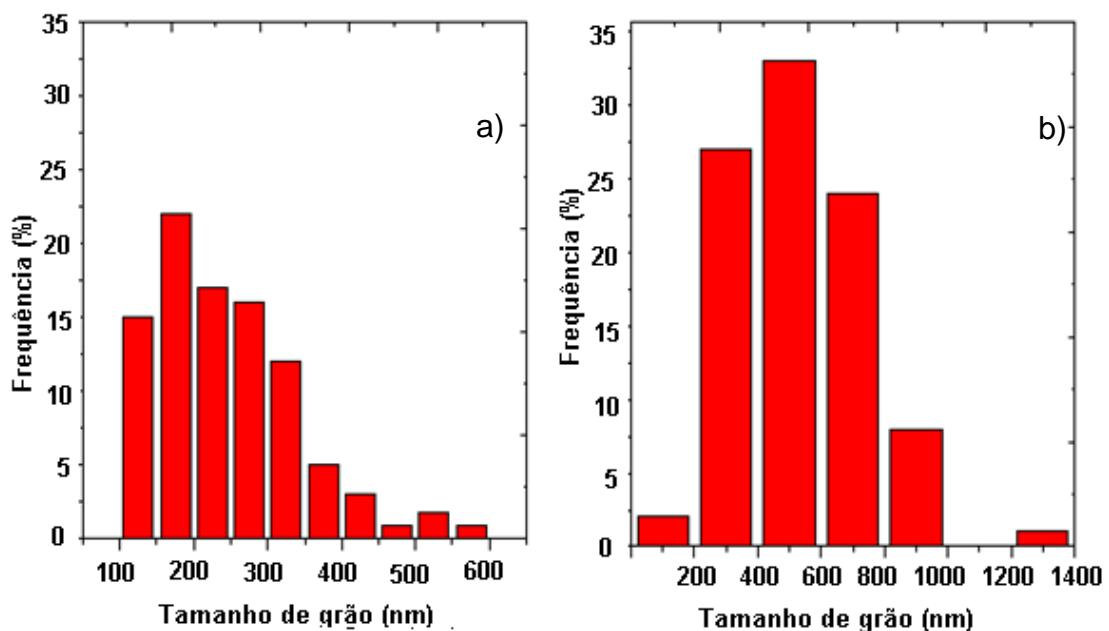


Figura 66 - Histogramas da distribuição dos tamanhos de grãos do filme depositado com fluxo de solução de 0,5mL/min, durante 30 minutos com temperatura de substrato de 450 °C na direção horizontal (a) e vertical (b).

4.3 Caracterização estrutural de filmes de GLDEM depositados sobre substratos de NiO-CDS.

Foram realizadas análises de DRX nos filmes depositados a 350, 400 e 450 °C, durante 30 minutos, sendo utilizados os padrões JCPDS 441159 e 750158 (substrato), 890080 (GLDEM), 450637 ($\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$), ver anexos (I - IV) e Figuras (67-69).

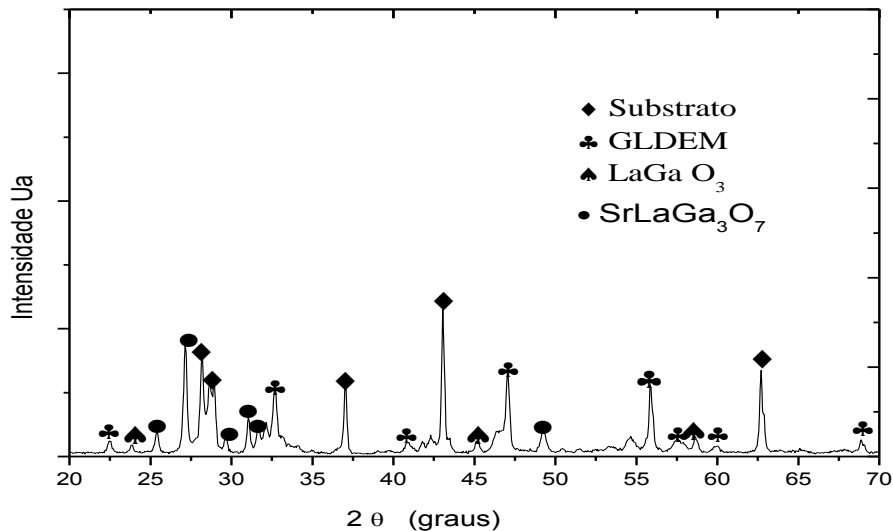


Figura 67 - Difratograma de raios X de um filme de GLDEM depositado a 350 °C durante 30 minutos, com fluxo de 0,5 mL/min, pré-tratado a 500 °C por 30 min e tratado termicamente a 900 °C por 2 h.

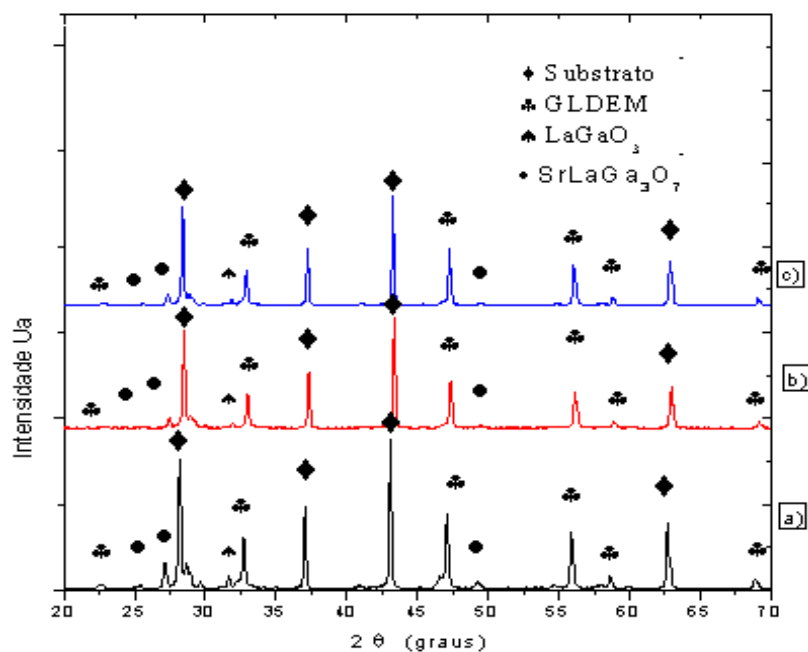


Figura 68 - Difratogramas de raios X de um filme de GLDEM depositado a 400 °C durante 30 minutos, com fluxo de 0,5 mL/min, pré-tratado a 500 °C por 30 min e tratado termicamente a 900 °C por a) 2, b) 4 e c) 6 horas.

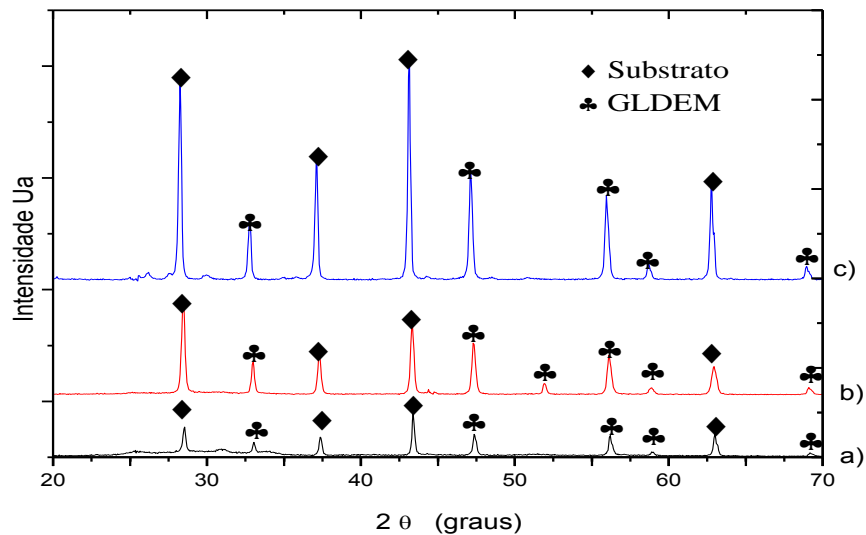


Figura 69 - Difratogramas de raios X de um filme de GLDEM depositado a 450 °C durante 30 minutos, com fluxo de 0,5 mL/min, por 30 min: a) sem pré-tratamento térmico, b) pré-tratado a 500 °C por 30 min e c) tratado termicamente a 900 °C por 2 h.

Pode-se observar que em todos os difratogramas apresentados que os picos identificados como sendo do substrato são mais intensos que os picos relacionados aos filmes. Isso pode ter relação com a pouca espessura do filme depositado sobre o substrato. Observa-se ainda que a fase GLDEM se faz presente em todos os difratogramas. Pode ser percebido que a fase secundária $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ está presente nos filmes depositados a 350 e 400 °C e diminui com o aumento da temperatura de deposição sendo eliminada na temperatura de deposição de 450 °C desde a deposição, ou seja, sem nenhum tipo de tratamento térmico.

Diversos trabalhos na literatura tratam a ocorrência de fases secundárias no GLDEM como sendo uma de suas desvantagens, sobre tudo a fase $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ que reduz a condutividade iônica do material. Gomes (2012), relata a ocorrência desta fase secundária em filmes de GLDEM depositados por spray-pirólise sobre substrato de aço com temperatura de 325 °C, sendo eliminada com o pré-tratamento térmico. Sasaki *et al.*, (2008) e Liu *et al.*, (2009) que depositaram filmes de GLDEM por pulverização catódica conseguem eliminar tal fase secundária com tratamento térmico a 900 e 1200 °C, respectivamente.

Com a análise da Figura 68 percebe-se que o aumento do tempo de tratamento térmico para filmes depositados a 400 °C não fez diferença na formação de fases secundárias, ou seja, para tratamentos térmicos realizados

em 2, 4 e 6 horas a presença da fase $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ se confirma nos mesmos ângulos. Portanto, o tempo de tratamento térmico entre 2 e 6 horas não influenciou na formação de fases secundárias.

Foram calculados os tamanhos dos cristalitos para o pico de maior intensidade de filmes de GLDEM, depositados com temperaturas de 350, 400 e 450 °C e fluxo da solução precursora de 0,5 mL/min durante 30 minutos e tratados termicamente a 900 °C por 2 horas.

Conforme evidenciado nos difratogramas, é possível identificar o pico com maior intensidade do GLDEM que está localizado aproximadamente em 47°. Os valores da largura de pico a meia altura (B_{hkl}) e o ângulo de difração de Bragg (θ) foram encontrados com a utilização de software específico. Os cálculos foram realizados de acordo com o ítem 3.5 deste trabalho.

A Tabela 15 mostra os tamanhos de cristalito, onde percebe-se que para a faixa de temperatura estudada o tamanho de cristalito dos filmes de GLDEM apresentaram diminuição em seu valor a medida que a temperatura de deposição aumenta.

Tabela 15 - Tamanho de cristalitos para os filmes de GLDEM depositados durante 30 minutos e tratados termicamente a 900 °C durante 2 horas em função da temperatura de deposição.

Temperatura de deposição (°C)	Tamanho de Cristalitos (nm)
350	37,50
400	35,09
450	33,05

Segundo a literatura em Gomes, (2012) que depositou filmes de GLDEM em substrato de aço por spray-pirólise quanto maior a temperatura de deposição menor o tamanho de cristalito. Esses filmes foram depositados a 325 e 350 °C, com tamanho de cristalito de 33,60 e 33,34 nm, respectivamente.

Mesmo utilizando substratos diferentes os resultados deste trabalho e o de Gomes, (2012) são similares, onde a alteração da temperatura de deposição provoca pouca influência na variação do tamanho de cristalito.

Foi ainda avaliada a influência do tempo permanência dos filmes na temperatura de tratamento térmico no tamanho de cristalito dos filmes depositados com temperatura de substrato de 400 °C, conforme Tabela 16.

Tabela 16 - Tamanho de cristalitos para os filmes de GLDEM depositados com temperatura de substrato de 400 °C durante 30 minutos e tratados termicamente a 900 °C durante 2, 4 e 6 horas calculados pela equação de Scherrer em função da temperatura de deposição.

Tempo de permanência (h)	Tamanho de Cristalitos (nm)
2	35,09
4	35,71
6	38,91

Percebe-se na Tabela 16 que o aumento do tempo de permanência propicia um pequeno aumento no tamanho de cristalito e não propicia a elinação da fase secundária nos filmes depositados com temperatura de substrato de 400 °C durante 30 minutos. Assim sendo foi adotado o tempo de tratamento térmico de 2 horas.

4.4 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE FILMES DE GLDEM DEPOSITADOS SOBRE SUBSTRATOS DE NIO-CDS.

Foram realizadas medidas de condutividade elétrica dos filmes depositados com fluxo de 0,5 mL/min com temperatura de substrato de 350 °C, durante 30 minutos e 400 e 450 °C, durante 30, 40 e 50 minutos, conforme descrito no item 3.5.3. Foi avaliada a influência do tempo e da temperatura de deposição na condutividade elétrica destes filmes. As Figuras 70 e 72, mostram as curvas de variação da condutividade elétrica em função da variação da temperatura destes filmes. Adicionalmente, foi calculada a energia de ativação do processo de condução e estimada a condutividade dos filmes a 800 °C, para facilitar a comparação dos resultados com a literatura.

4.4.1- Análise do efeito da temperatura e do tempo deposição na condutividade elétrica dos filmes de GLDEM.

As Figuras 70 a-c mostram o efeito da temperatura de deposição nas curvas da variação da condutividade em função da variação da temperatura de

medida para filmes depositados com temperaturas de 350 °C durante 30 minutos, 400 e 450 °C, durante 30, 40 e 50 minutos.

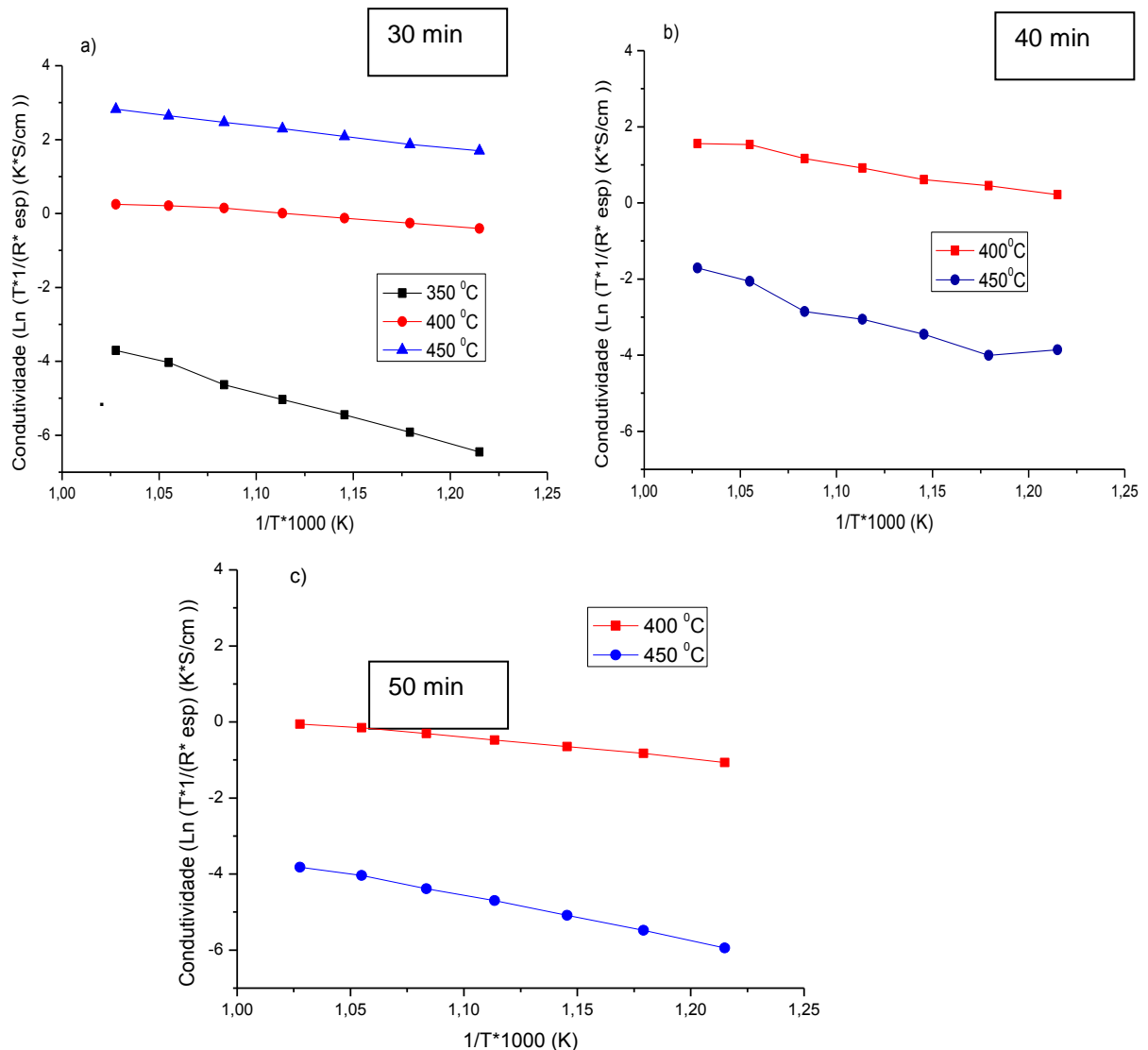


Figura 70 - Variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para filmes de GLDEM depositados por spray-pirólise com fluxo da solução precursora de 0,5 mL/min e durante: a) 30 (Temperatura de deposição de 350, 400 e 450 °C) b) 40 e c) 50 (Temperatura de deposição de 400 e 450 °C) minutos.

Pode-se perceber com a análise das curvas da Figura 70- a que o filme depositado em temperatura mais baixa (350 °C) apresentou a menor condutividade. Vale ressaltar que este filme apresentou trincas em sua morfologia (ver Figura 57-a), o que pode explicar tal comportamento e por este motivo não houve deposição de filmes nesta temperatura em tempos mais elevados. O filme depositado em temperatura maior (450 °C) apresentou a maior condutividade, estes resultados estão de acordo com Gomes, (2012). Já

na Figura 70-b e c tem-se uma inversão, uma vez que o filme depositado em temperatura mais baixa (400 °C) apresenta uma maior condutividade que o filme depositado em temperatura mais alta 450 °C. Isso demonstra que o efeito da temperatura de deposição na condutividade não segue um padrão único para os filmes, sendo dependente do tempo de deposição.

A Figura 71 apresenta a variação da energia de ativação dos filmes em função da temperatura de deposição. Os filmes depositados em 400 e 450 °C mostraram um aumento em sua energia de ativação com o aumento da temperatura de deposição independentemente do tempo de deposição.

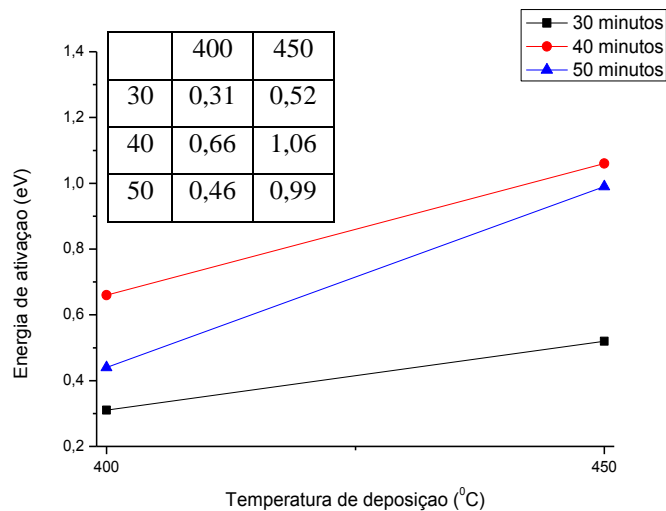


Figura 71 - Variação da energia de ativação em função da temperatura de substrato para filmes de GLDEM depositados por spray pirólise com fluxo da solução precursora de 0,5 mL/min durante 30, 40 e 50 minutos.

Uma avaliação do efeito do tempo de deposição na variação da condutividade em função da temperatura de medida é mostrada na Figura 72. Percebe-se nesta Figura que os filmes depositados durante 50 minutos são os que apresentam menor condutividade tanto na temperatura de deposição de 400 quanto 450 °C. Isso ocorre provavelmente devido a presença expressiva de trincas na superfície do filme (Figura 59), o que não ocorre com os filmes depositados durante 30 e 40 minutos nestas temperaturas.

Já os tempos de deposição de 30 e 40 minutos dependem da temperatura de deposição, uma vez que o filme depositado por 40 minutos obteve maior condutividade quando depositado a 400 °C e o filme depositado por 30 minutos obteve maior condutividade quando a temperatura de deposição foi de 450 °C.

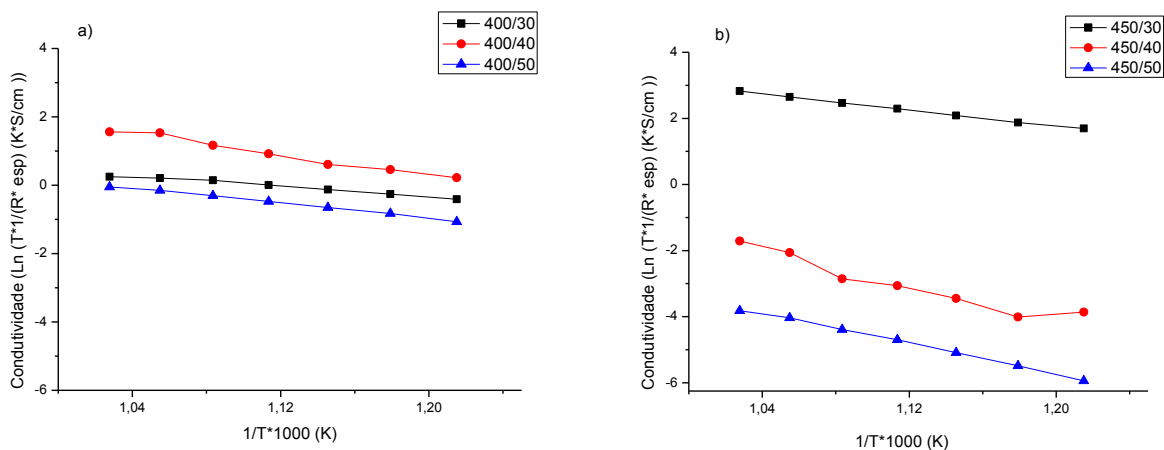


Figura 72 - Variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para filmes de GLDEM depositados por spray- pirólise com fluxo da solução precursora de 0,5 mL/min durante 30, 40 e 50 minutos e temperatura de deposição:a) 400 e b) 450 °C.

A variação da energia de ativação dos filmes em função do tempo de deposição está evidenciada na Figura 73. Percebe-se nesta Figura que independente da temperatura de deposição a energia de ativação segue um mesmo comportamento, com um aumento da energia de ativação quando o tempo de deposição sobe de 30 para 40 minutos e diminuição quando este passa a ser de 50 minutos. A redução da energia de ativação para o tempo de deposição de 50 minutos é visivelmente mais acentuada na temperatura de 400 °C, provavelmente devido a maior quantidade de trincas presente neste filme devido a temperatura de deposição ser mais baixa.

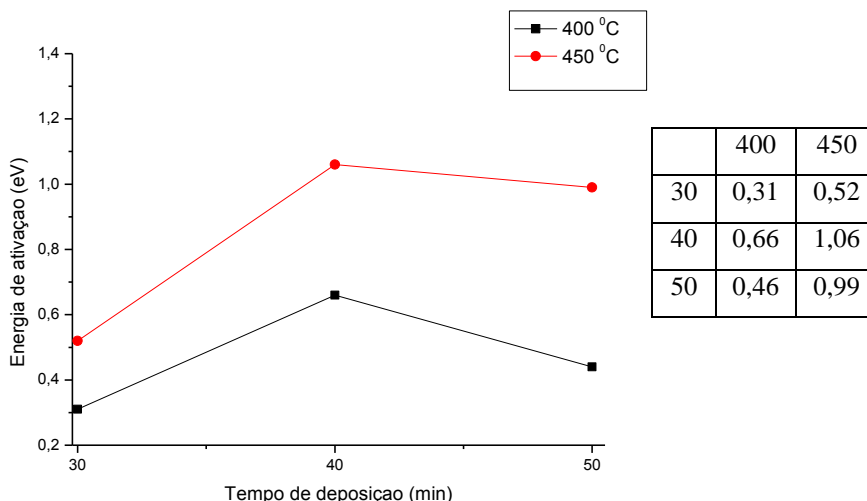


Figura 73 - Variação da energia de ativação em função da temperatura de deposição para filmes de GLDEM depositados por spray-pirólise com fluxo da solução precursora de 0,5 mL/min durante 30, 40 e 50 min e temperatura de deposição de 400 e 450 °C.

Em geral, os filmes de GLDEM depositados sobre substrato de NiO-CDS apresentaram característica de semicondutor devido ao aumento da condutividade elétrica com o aumento da temperatura de medida.

Os dados obtidos para construção das curvas de variação da condutividade elétrica com a temperatura, exibidos nas Figuras 69 e 71, também foram utilizados para estimar o valor da condutividade elétrica dos filmes a uma temperatura de 800 °C. Os resultados estão mostrados na Tabela 17.

Tabela 17 - Condutividade elétrica estimada a 800 °C, dos filmes de GLDEM depositados a 400 e 450 °C durante 30 e 40 minutos, com fluxo de 0,5 mL/min.

Temperatura de deposição (°C)	Tempo de deposição (min)	Condutividade a 800 °C (S/cm)
400	30	0,017
400	40	0,097
450	30	0,270
450	40	0,003

Os resultados da Tabela 17 mostram que para a temperatura de deposição de 400 °C a maior condutividade é do filme depositado durante 40 minutos. Já para temperatura de deposição de 450 °C a maior condutividade é do filme de depositado por 30 minutos. Sendo que de acordo com os resultados obtidos neste trabalho esta é melhor condição de deposição para filmes de GLDEM sobre substratos de NiO-CDS por spray-pirólise.

A Tabela 18 apresenta uma comparação dos resultados obtidos na caracterização elétrica deste trabalho com outros da literatura, onde o GLDEM foi utilizado como eletrólito.

Tabela 18 - Comparação da condutividade elétrica e energia de ativação para o GLDEM.

Referência	Condutividade (800 °C) S/cm	Energia de ativação (eV)
*Liu <i>et al.</i> , 2009	0,093	0,65
*Sun <i>et al.</i> , 2012	---	0,66
*Gomes, 2012	---	0,24
*Mathews <i>et al.</i> , 2000	0,12	----
*Yang <i>et al.</i> , 2013	0,080	---
**Kuguoglu <i>et al.</i> , 2012	0,0014	0,82
**Huang <i>et al.</i> , 1998	0,170	---
**Sariboga <i>et al.</i> , 2013	0,042	0,60
**Raghvendra <i>et al.</i> , 2013	0,056	0,86
*Este trabalho	0,270	0,52

*Filmes ; ** Pastilhas

Observando-se a Tabela 18 pode-se perceber que a condutividade elétrica a 800 °C (0,27 S/cm) obtida neste trabalho é superior aos valores encontrados na literatura tanto para o GLDEM na forma de filmes depositados por diferentes técnicas quanto para pastilhas. Por outro lado a energia de ativação é mais baixa. Vale ressaltar que a menor energia de ativação foi a do filme depositado também por spray-pirólise por Gomes, (2012), o que pode ser considerado como uma vantagem desta técnica de deposição para filmes de GLDEM. A condutividade deste filme é superior também condutividade da ZEI a 800 e 1000 °C que é 0,052 e 0,18 S/cm, respectivamente (Badwal, 2001) .

Na Figura 74 tem-se o resumo dos principais resultados obtidos neste trabalho. Nos quadros vermelhos observa-se os resultados desfavoráveis a aplicação dos filmes como eletrólito em PaCOS, nos quadros verdes claros os resultados indicam condições favoráveis, porém não são a melhor opção, já nos quadros verdes escuros tem-se os melhores resultados obtidos neste trabalho. Foi considerado que os resultados da caracterização estrutural dos filmes depositados durante 40 e 50 minutos sejam similares aos resultados dos filmes depositados durante 30 minutos.

Com base nestes resultados pode-se considerar que o filme produzido neste trabalho pode ser considerado um bom candidato a eletrólito em PaCOS-TI, sendo o filme produzido com temperatura de deposição de 450 °C durante 30 minutos e fluxo de solução de 0,5 mL/min o que apresentou os melhores resultados. Quando este filme é comparado a literatura, Tabela 9, principalmente o trabalho de Wang *et al.*, (2015) que depositou filmes de GLDEM sobre o mesmo tipo de substrato NiO-CDS, utilizando a técnica de pulverização catódica, o mesmo apresenta resultados similares quanto a morfologia com filmes densos, boa adesão ao substrato e sem a presença de trincas ou resultados superiores como em sua microestrutura com ausência de fases secundárias. Mesmo com os autores (Wang *et al.*, 2015) não tendo revelado o tempo de deposição, baseando-se nos trabalhos de Sasaki *et al.*, (2008) e Sun *et al.*, (2012) que obtiveram taxa de deposição de 1,0 e 0,75 µm/h, pode-se considerar que a taxa de deposição por pulverização catódica é baixa quando comparada a deposição por spray-pirólise obtida neste trabalho que foi de 6,60 µm/h , resultando em tempo de deposição menor para os filmes depositados neste trabalho. Vale destacar qua a deposição por

spray-pirólise é mais simples, flexível e de menor custo quando comparada com a pulverização catódica utilizada por (Wang *et al.* , 2015).



Figura 74 - Resumo dos principais resultados obtidos neste trabalho.

Sendo assim este trabalho apresenta uma importante contribuição para a literatura, já que foram produzidos filmes com as características apropriadas para aplicação como eletrólitos em PaCOS e com resultados superiores utilizando a técnica de spray-pirólise que é mais simples e com baixo custo em comparação a técnica de deposição por pulverização catódica.

5 CONCLUSÃO

5.1 Conclusão

Tomando por base os resultados apresentados neste trabalho, pode-se concluir de forma geral que os parâmetros de deposição, como temperatura de substrato, tempo de deposição e fluxo da solução precursora, assim como as condições de tratamento térmico, são fatores que influenciam fortemente nas propriedades dos filmes de GLDEM depositados por spray-pirólise para aplicação em PaCOS. Desta forma, quando estes fatores são variados, pode-se obter filmes com características bastante diferentes.

De forma mais específica são apresentadas as seguintes conclusões:

- As caracterizações morfológica, estrutural e elétrica realizadas nas pastilhas de NiO-CDS apontam para pastilhas com estrutura cristalina similar ao pó utilizado e livre de fases secundárias com aumento no tamanho de cristalito de 41,64 nm para 52,02 nm após a sinterização. As pastilhas se apresentaram com densidade de 88%, acabamento visual adequado após o lixamento, e energia de ativação de 0,45 eV. Pode-se considerar que a pastilha de NiO-CDS sinterizada por SPS é apropriada para ser utilizada como substrato para deposição de filmes de GLDEM por spray-pirólise.
- O fluxo da solução precursora de 1,0 mL/min é excessivo para deposição de filmes de GLDEM, pois os filmes apresentaram trincas, quando depositados durante 30 minutos com temperatura de deposição de 350, 400 e 450 °C.
- O fluxo da solução precursora de 0,5 mL/min é ideal para deposição de filmes em temperaturas de 400 e 450 °C durante 30 e 40 minutos, pois os mesmos apresentaram-se densos e livres de trincas, enquanto os filmes depositados por 50 minutos apresentaram trincas, assim como os filmes depositados a 350 °C durante 30 minutos. Os filmes apresentaram grãos alongados na direção perpendicular ao substrato com tamanho

médio de 260 nm na direção horizontal e 548 nm na direção vertical para os filmes depositados a 450 °C durante 30 minutos.

- O tamanho de cristalito dos filmes diminui com o aumento da temperatura de deposição, sendo 37,5, 35,09 e 33,05 nm para 350, 400 e 450 °C, respectivamente.
- A fase secundária $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ foi observada nos filmes depositados com temperatura de substrato de 350 e 400 °C, porém foi constatada uma redução da mesma com o aumento da temperatura de deposição. Os filmes depositados com temperatura de substrato de 450 °C apresentaram-se livres de fases secundárias para filmes como depositados, pré-tratados e tratados termicamente a 900 °C durante 2 horas.
- Os filmes de GLDEM apresentaram característica de semicondutor devido ao aumento da condutividade elétrica com o aumento da temperatura de medida. A menor condutividade elétrica dos filmes foi observada em quando o tempo de deposição foi de 50 minutos. Quando estes tempos foram de 30 e 40 minutos uma dependência da temperatura de deposição foi observada uma vez que o filme depositado por 40 minutos obteve maior condutividade quando depositado a 400 °C e o filme depositado por 30 minutos obteve maior condutividade quando a temperatura de deposição foi de 450 °C.
- O filme depositado a 450 °C durante 30 minutos obteve a maior condutividade (0,27 S/cm a 800 °C) com energia de ativação de 0,52 eV.
- Dentre os parâmetros investigados neste trabalho para deposição de filmes de GLDEM sobre substratos de NiO-CDS por spray-pirólise os melhores resultados foram obtidos para filmes depositados com fluxo de solução precursora de 0,5 mL/min, temperatura de deposição de 450 °C durante 30 minutos. Estes filmes se apresentaram aparentemente densos, livres de trincas, com boa aderência ao

substrato, estanques aos gases, com baixa rugosidade, livres de fases secundárias e elevada condutividade elétrica, podendo ser considerados apropriados para uso como eletrólito em PaCOS-TI.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

- Realizar medidas de estanqueidade dos filmes;
- Separar a contribuição das condutividades iônica e eletrônica para a condutividade total do filme, através da medida por espectroscopia de impedância;
- Depositar e caracterizar filmes de GLDEM com outras estequiometrias;
- Alterar os parâmetros de sinterização na fabricação dos substratos e investigar seus efeitos na porosidade dos substratos;
- Depositar e caracterizar filmes de GLDEM sobre substratos que correspondam aos materiais utilizados como catodo da pilha PaCOS;
- Medir as propriedades elétricas dos anodos de NiO-CDS depois de efetuada a redução do óxido de níquel para níquel metálico;

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

Anselmi-Tamburini, U., Garay, J.E., Munir, Z.A., Tacca, A., Maglia, F., Spinolo, G. (2004). spark plasma sintering and characterization of bulk nanostructured fully stabilized zirconia: Part I. Densification Studies. *Journal of Materials Research*. 19 : 3255-3262.

Badwal, S.,P.,S.(2001) Stability of solid oxide fuel cell components. *Solid State Ionics*. 143: 39-46.

Beckel, D., Bieberle-hutter, A., Harvey, A., Infortuna, A. (2007). Muecke, U. P., Prestat, M., Rupp, J. L. M., Gauckler, L. J., Thin films for micro solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*. 173: 325-345.

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

Bezdrozhev, O., Borodianska, H., Sakka, Y., Vasykiv, O. (2013). Metal-ceramic nanostructured layered composites for solid fuel cells by spark plasma sintering. *Journal of nanoscience and nanotechnology*.13: 1-6.

Borodianska, H., Badica, P., Uchikoshi, T., Sakka, Y., Vasykiv, O. (2011). Nanometric $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-x}$ ceramic prepared by low-pressure reactive spark-plasma-sintering. *Journal of Alloys and Compounds*. 509: 2535-2539.

Chang, S., Choi,J., Choi,S., Kim,H., Oh, I. (2008) evaluation of Ni-YSZ Anode fabricated by Spark Plasma Sintering for SOFC application. *Journal of Korean Powder Metallurgy Institute*. 15: 405-410.

Chen, X.J., Khor, K.A., Chan, S.H., Yu, L.G., (2003). Preparation yttria-stabilized zirconia electrolyte by spark-plasma sintering. *Materials Science and Engineering*. 341: 43-48.

Chunping, Z., Kaifeng, Z., (2013). Pulse current auxiliary sintering. *Sintering Applications*. 9: 201–227.

Cullity B.D. (2001), Stock S.R. "Elements of X-ray Diffraction" (3rd ed.) Prentice Hall, Inc., New Jersey.

Eugénio, V.R.S. (2013). Materiais termocrômicos de filme fino (Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais) - Lisboa- Portugal, Universidade Nova de Lisboa, 77p.

Fang, X., Guangyan, Z., Changrong, X., Xingqin,L., Guangyao,M.. (2004) Synthesis and properties of Ni-DSC cermet for IT-SOFC anode by co-precipitation. *Solid State Ionics*. 168: 31-36.

Ferreira, N. S. (2008) Deposição e caracterização de filmes de óxido de zinco dopados com alumínio (Dissertação de Mestrado de Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais COPPE/UFRJ) - Rio de Janeiro-RJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro- UFRJ, 98p.

Flores, J. A., Rodríguez, L. A. (2013) Materiales para ánodos, cátodos y electrolitos utilizados en celdas de combustible de óxido sólido (PACOS). *Revista Mexicana de Física*. 59: 66-87.

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

Franco, J.R. (2009) Deposição eletroforética de nanotubos de carbono (Dissertação de Mestrado em Física Aplicada)- Viçosa - Minas Gerais, Universidade Federal de Viçosa, 92p.

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

Gomes, L.C.C. (2012) Filmes de GLDEM depositados por spray-pirólise para aplicação como eletrólito em pilhas a combustível de óxido sólido (Dissertação de Mestrado do PPGECEM/UENF) - Campos dos Goytacazes- RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, 78p.

Gong, W., Gopalan, S., Pal, U.B. (2006). Performance of intermediate temperature (600-800 °C) solid oxide fuel cell based on LSGM electrolyte. *Journal of Power Source.*, 160: 305-315.

Gorte, R.J., Vohs, J.M. (2003). Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons. *Journal of Catalysis*. 216 : 477-486.

Groza, J. R.; Garcia, M.; Schneider, J. A. (2001) Surface effects in field-assisted sintering. *Journal of Materials Research*. 16: 286-292.

Guillon, O., Gonzalez-Julian, J., Dargatz, B., Kessel, T., Schierning G., Räthel, J., Herrmann, M. (2014). Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering Mechanisms. *Materials and Technology Developments*. 16 : 830-849.

Guimarães, V.F. (2013) Filmes de cobaltita férrica de lantânio dopados com estrôncio depositados sobre zircônia estabilizada com ítria (cfle/zei) para aplicação em pilhas pacos-ti (Teses de Doutorado do PPGECEM/UENF) - Campos dos Goytacazes- RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, 186 p.

Gusso, C., (2008) Preparação, caracterização e propriedades elétricas do eletrólito sólido $BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{2,9}$ (Dissertação de mestrado do PIPE)- Curitiba- PR, Universidade Federal do Paraná, 105 p.

Hajimolana, S.A., Hussain, M.A., Daud, W.M.A. (2011) Mathematical modeling of solid oxide fuel cells: A review *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 15: 1893-1917.

Halmenschlager, C.M., Vieira, R., Takimi, A.S., Silva, A.L., Malfatti, C.F., Bergmann, CP. (2008) Synthesis and characterization of yttria-stabilized-zirconia by spray pyrolysis. *Anais do Congresso Internacional de Metalurgia y Materiales*, 8, Santiago do Chile: *CONAMET/SAM*, 1: 1-5.

Halmenschlager, C.M. (2009) Obtenção e caracterização de filmes de zircônia estabilizada por ítria através da técnica de spray-pirólise (Dissertação de Mestrado do PPGEM)- Porto Alegre-RS- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 86p.

Huang K, Tichy RS, Goodenough JB. (1998) Superior perovskite oxide-ion conductor; strontium- and magnesium-doped LaGaO₃: II, ac impedance spectroscopy. *Journal of the American Ceramic Society*, 81: 2576-2585.

Hulbert, D. M.; Anders, A.; Andersson, J.; Lavernia, E. J.; Mukherjee, A. K. (2009) A discussion on the absence of plasma in spark plasma sintering. *Scripta Materialia*. 60: 835-838.

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

Ishihara, T., Matsuda, H., Takita, Y. J. (1994) Doped LaGaO₃ Perovskite Type Oxide as a New Oxide Ionic Conductor. *J. Am. Chem. Soc.* 116: 3801-3803.

Jung, D.S., Koo, H.Y., Jang, H.C., Kim, J.H., Cho, Y.H., Lee, J.H., Kang, Y.C. (2009) Firing characteristics of La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ} electrolyte powders prepared by spray pyrolysis. *Journal of Alloys and Compounds*. 487: 693-697.

Jung, D.S., Ko, Y.N., Kang, Y.K., Park, S. (2014) Recent progress in electrode materials produced by spray pyrolysis for next-generation lithium ion batteries. *Advanced Powder Technology*. 25:18-31.

Kanazawa, S., Ito, T., Yamada, K., Ohkubo, K., Nomoto, Y., Ishihara, T., Takita, Y. (2003) Preparation of doped LaGaO₃ films by pulsed laser deposition. *Surface and Coatings Technology*. 169 -170: 508-511.

Kim, J., Yoo, H.I. (2001) Partial electronic conductivity and electrolytic domain of La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O₃. *Solid State Ionics*. 140: 105-113.

Kuguoglu, R.S., ekic, T., Ozdemir, H., ksuzomer., F. (2012) Preparation and characterization of La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.83}Mg_{0.17}O₃ electrolyte by polyol method for solid oxide fuel cells. *international journal of hydrogen energy*. 37: 16733-16738.

Liu, B., Zhang, Y. (2008) La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ} sintered by spark plasma sintering (SPS) for intermediate temperature SOFC electrolyte. *Journal of Alloys and Compounds*. 458 : 383-389.

Liu, B., Tang, L., Zhang, Y. (2009) Preparation and characterization of La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-d} thin films on the porous cathode for SOFC. *International Journal of Hydrogen Energy*. 34: 440-445.

Liu, N., Shi, Wang, C., Yuan, Y, P., Majewski, P., Aldinger, F. (2006) Microstructure and ionic conductivity of Sr- and Mg-doped LaGaO₃ *Journal materials. Science*. 41: 4205-4213.

Luo, Z., Wu, Z., Xu, X., Du, M., Wang, T., Jiang, Y. (2010) Impact of substrate temperature on the microstructure, electrical and optical properties of sputtered nanoparticle V₂O₅ thin films. *Vaccum*. 85: 145-150.

Mathews, T., Rabu, N., Sellar, R., Muddle, B. (2000) Fabrication of La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-(x+y)/2} thin films by electrophoretic deposition and its conductivity measurement. *Solid State Ionics*. 128: 111-115.

Medvedev, D., Murashkina, A., Pikalova, E., Demin, A., Podias, A., Tsiakaras, P. (2014) BaCeO₃: Materials development, properties and application. *Progress in Materials Science*. 60: 72-129.

Mekhilef, S., Saidur, R., Safari, A. (2012) Comparative study of different fuel cell technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.16: 981-989.

Morales, M., Falcón, J.M.P., Moure, A., Tartaj, J., Espiell, F., Segarra, M. (2014) Performance and degradation of La_{0.8} Sr_{0.2} Ga_{0.85} Mg_{0.15} O_{3-δ} electrolyte-supported cells in single-chamber configuration. *International Journal of Hydrogen Energy*. 39: 1- 9.

Morales, M., Roa, J., Tartaj, J., Segarra., M. (2016) A review of doped lanthanum gallates as electrolytes for intermediate temperature solid oxides fuel cells: From materials processing to electrical and thermo-mechanical properties. *Journal of the European Ceramic Society* 36 : 1-16

Muccillo, E. N. S. (2008) Íons oxigênio - uma breve revisão. *Cerâmica*. 54: 129-144.

Munir, Z. A., Anselmi-Tamburini, U., Ohyanagi, M., (2006). The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method. *Journal of Materials Science*. 41: 763-777.

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

Nassar, E.J., Ciuffi, K.J., Gonçalves, R.R., Messaddep, Y., Sidney, J.L.R. (2003) Filmes de titânio-silício preparados por "spin" e "dip-coating". *Química Nova*. 26: 674-677.

Oliveira, A.L.M. (2013) Síntese e Caracterização de pós e filmes de $Sr_{1-x}Ti_xO_3$ (Tese de Doutorado em Química) - João Pessoa – PB, Universidade Federal da Paraíba (Brasil) e Université de Rennes 1 (França), 234p.

Ohring, M. (2002) *Materials Science of Thin Films. 2. ed. Hoboken, New Jersey: Department of Materials Science and Engineering Stevens Institute of Technology*, 817p.

Pessanha Júnior, L.A.F. (2014) Sinterização de compósitos de tib-2ah via plasma pulsado aplicado a ferramenta de corte.(Tese de Doutorado do PPGECEM/UENF) - Campos dos Goytacazes- RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, 175p.

Raghvendra., Rajesh, K.S., Prabhakar, S. (2013) Synthesis of $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ electrolyte via ethylene glycol route and its characterizations for IT-SOFC. *Ceramics International*. 40:7177-7184.

Ragulya, A. V. (2008) Consolidation of ceramic nanopowders. *Adv. Appl. Ceram.*107: 34-118.

Ragulya, A. V. (2010) Fundamentals of Spark Plasma Sintering. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. 130: 1–5.

Rangel, J.M.O. (2016) Efeito do tipo de preparação do substrato de aço inox 444 sobre as propriedades dos filmes de GLDEM depositados por spray pirólise. (Trabalho de conclusão de curso) PPGECEM/UENF) - Campos dos Goytacazes- RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, 85p.

Rocha, O.P. (2016) Implementação de um sistema de spray-pirólise automatizado para deposição de filmes cerâmicos com gradiente de funcionalidade e dispositivos multicamadas. (Tese de Doutorado do PPGECEM/UENF) - Campos dos Goytacazes- RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, 171p.

Rodrigues, C.H.M (2008) Implementação de sistema de spray pirólise com movimento equatorial para deposição de filmes cerâmicos derivados de zircônia estabilizada com ítria (Tese de Doutorado do PPGECM/UENF) - Campos dos Goytacazes- RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, 154p.

Sariboga, V., Özdemir, H., Faruk Öksüzömer M.A. (2013) Cellulose templating method for the preparation of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_{2.815}$ (LSGM) solid oxide electrolyte. *Journal of the European Ceramic Society*. 33: 1435-1446.

Sasaki, K, Muranaka, M, Suzuki A, Terai, T. (2008) Synthesis and characterization of LSGM thin film electrolyte by RF magnetron sputtering for LT-SOFCs. *Solid State Ionics*. 179: 1268-1272.

Shao, Z., Zhou, W., Zhu, z. (2012) Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid state oxide fuel cell. *Progress in Materials Science*. 57: 804-874.

Silva, A. O. (2000) Estudo da Obtenção de Filmes de Anatásio Utilizando RF-magnetron Sputtering, Tese de Doutorado do PPGCEM/UFSC) – Florianópolis-SC, Universidade Federal de Santa Catarina -UFSC, 123p.

Song, B., Kim,K., Kim, H.(2013) Effect of Sintering Temperature on the Microstructure and Mechanical Properties of Solid Oxide Fuel Cell Anode Fabricated by Spark Plasma Sintering. *Journal of Korean Powder Metallurgy Institute*. 20: 425-431.

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

Souza, J. (2013) PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE CDG DEPOSITADOS SOBRE SUBSTRATOS DE QUARTZO E NiO-CDG POR SPRAY PIRÓLISE. (Tese de Doutorado do PPGECEM/UENF) - Campos dos Goytacazes- RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, 116p.

Suárez, M., Fernandez, A., Menendez, J. L., Torrecillas R., Kessel, H. U., Hennicke, J., Kirchner, R., Kessel, T. (2013), Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering: A Key Technology for a New Generation of Materials. *Sintering Applications*. 13: 319-342.

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

Suntivich, J., Gasteiger, H.A., Yabuuchi, N., Nakanishi, H., Goodenough, J. B. (2011) "Design principles for oxygen-reduction activity on perovskite oxide catalysts for fuel cells and metal-air batteries". *Nature Chemistry*, 7:546-550

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

Tarôco, H.A., Andrade, S.T.P., Brant, M.C., Domingues, R.Z., Matêncio, T. (2009) Montagem e caracterização elétrica de pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS). *Química Nova*. 32: 1297-1305.

Tokita, M. (1997) Mechanism of spark plasma sintering, Proceedings of the International Symposium on Microwave. Plasma and Thermochemical Processing of Advanced Materials, ed S. Miyake and M. Samandi, JWRI, Osaka Universities, Japan, pp. 69-76.

Tokita, M. (1999) Development of large-size ceramic/metal bulk FGM fabricated by Spark Plasma Sintering. *Materials Science Forum*. 308-311: 83-88.

Wang, S., Wang, Y., Yeh, C., Hs, Y., Chy, S., Lee, W. (2011) Effects of bi-layer $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ -based cathodes on characteristics of intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* 196: 977–987.

Wang, S., Lu, H., Hsu, Y., Hu, Y. (2015) Solid oxide fuel cells with $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Ga}, \text{Mg})\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte film deposited by radio-frequency magnetron sputtering. *Journal of Power Sources* 281: 258-264.

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

Vargas, R.A., Chiba, R., Andreoli, M., Seo, E.S.M. (2007) Síntese e Caracterização dos Pós de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. *Revista Matéria*. 12: 8-21.

Xie, F., Wang, C., Mao, Z., Zhan, Z. (2013) Preparation and characterization of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ e $(\text{Li}/\text{Na})_2\text{CO}_3$ composite electrolytes. *International Journal of Hydrogen Energy*. 38: 11085-1089.

YANG, J., Wenhui, M., Jie, Y., CHEN, X., XING, J., Rui, L. (2013) Preparation and characterization of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ thin film deposited by radio frequency magnetic sputtering. *Journal of rare earths*. 31: 582-588.

Zhang, X., Ohara, S., Maric, R., Hajime Okawa, H., Fukui, T., Yoshida, H., Inagaki, T., Miura, K. (2000) Interface reactions in the NiO – SDC – LSGM system *Solid State Ionics*. 133: 153-160.

Zhaohui, Z.; Fuchi, W.; Lin, W.; Shukui, L.; Osamu, S. (2008) Sintering mechanism of large-scale ultrafine-grained copper prepared by SPS method. *Materials Letters*. 62: 3987-3990.

Zheng, K., Świerczek, K., Zając, W., Klimkiewicz, A. (2014) Rock salt ordered-type double perovskite anode materials for solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*. 257: 9-16.

7- ANEXOS

7.1 – Anexo I - ficha padrão jcpds para NiO

Name and formula

Reference code:	00-044-1159
PDF index name:	Nickel Oxide
Empirical formula:	NiO
Chemical formula:	NiO

Crystallographic parameters

Crystal system:	Rhombohedral
Space group:	R-3m
Space group number:	166
a (Å):	2,9552
b (Å):	2,9552
c (Å):	7,2275
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	120,0000
Calculated density (g/cm ³):	6,81
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	54,66
Z:	3,00
RIR:	2,10

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Alloy, metal or intermetallic Corrosion Forensic
Quality:	Star (S)

Comments

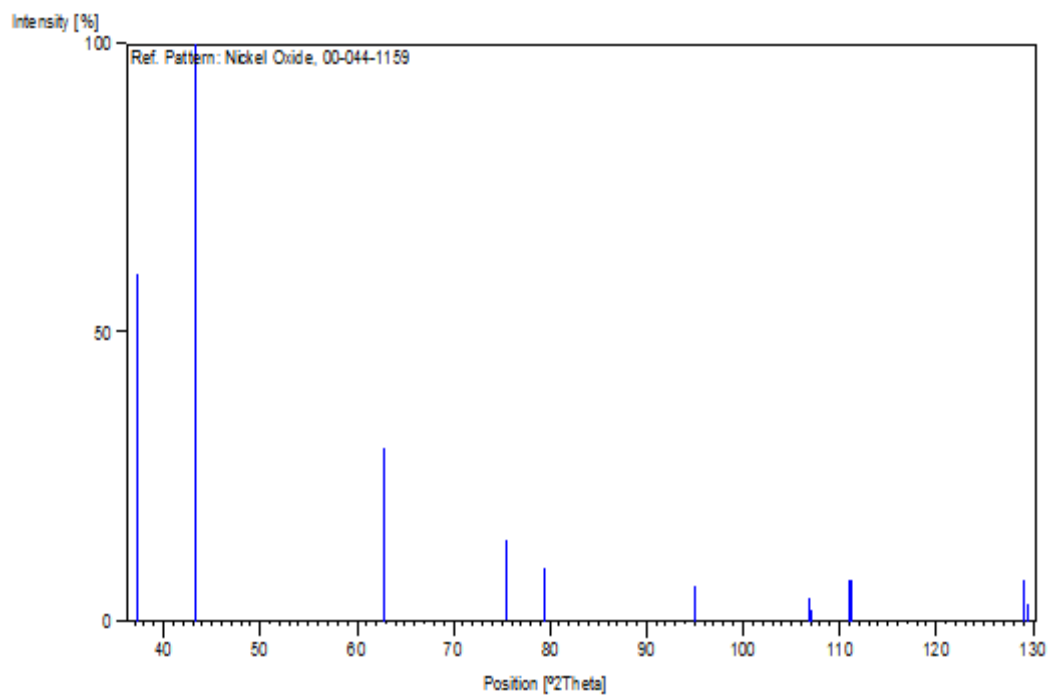
Color:	Pale green
Sample preparation:	Sample obtained from Merck (puriss.). For better crystallization, annealed at 1300 C for 5 hours and quenched.
Additional pattern:	Second cubic polymorph known (see 4-835). To replace 22-1189.
Temperature:	Pattern taken at 22 C.

References

Primary reference:

Wies, S., Eysel W., Mineral.-Petrograph., Institut der
Universitaet Heidelberg, Germany., *ICDD Grant-in-Aid*, (1992)**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	0	1	2,41197	37,249	60,0
2	0	1	2	2,08849	43,287	100,0
3	1	1	0	1,47733	62,854	30,0
4	1	0	4	1,47607	62,914	25,0
5	1	1	3	1,25955	75,406	14,0
6	2	0	2	1,20624	79,374	9,0
7	0	0	6	1,20460	79,504	4,0
8	0	2	4	1,04433	95,055	6,0
9	2	1	1	0,95882	106,909	4,0
10	2	0	5	0,95817	107,013	2,0
11	1	0	7	0,95761	107,104	2,0
12	1	2	2	0,93437	111,057	7,0
13	1	1	6	0,93363	111,188	7,0
14	2	1	4	0,85282	129,174	7,0
15	0	1	8	0,85187	129,443	3,0

Stick Pattern

7.2 – Anexo II - ficha padrão jcpds para CDS**Name and formula**

Reference code: 01-075-0158
 ICSD name: Samarium Cerium Oxide
 Empirical formula: $Ce_{0.8}O_{1.9}Sm_{0.2}$
 Chemical formula: $Sm_{.2}Ce_{.80}O_{1.90}$

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
 Space group: Fm-3m
 Space group number: 225

a (Å): 5,4330
 b (Å): 5,4330
 c (Å): 5,4330
 Alpha (°): 90,0000
 Beta (°): 90,0000
 Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 7,15
 Volume of cell (10⁶ pm³): 160,37
 Z: 4,00

RIR: 14,67

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
 ICSD Pattern
 Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 028792
 Test from ICSD: No R value given.
 At least one TF missing.

References

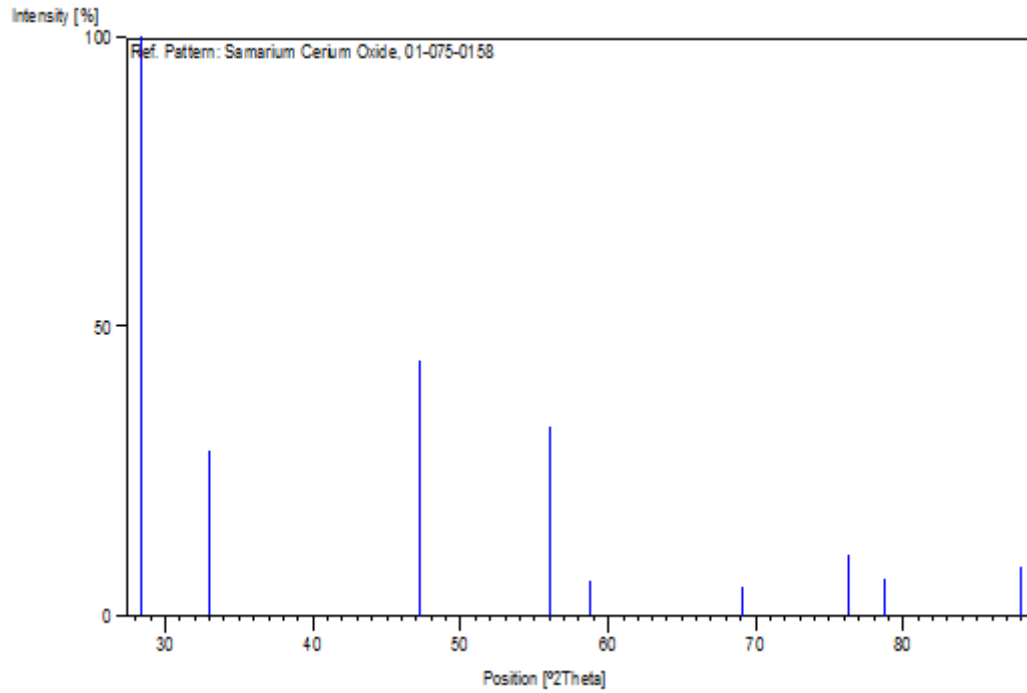
Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)
 Structure: Brauer, G., Gradinger, H., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **276**, 209, (1954)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	1	3,13674	28,431	100,0
2	2	0	0	2,71650	32,946	28,4
3	2	2	0	1,92086	47,284	44,0
4	3	1	1	1,63811	56,099	32,9
5	2	2	2	1,56837	58,832	6,1

6	4	0	0	1,35825	69,100	5,1
7	3	3	1	1,24642	76,342	10,4
8	4	2	0	1,21486	78,701	6,6
9	4	2	2	1,10901	87,988	8,4

Stick Pattern



7.3 – Anexo III - ficha padrão jcpsds para GLDEM

Name and formula

Reference code: 01-089-0080
 ICSD name: Lanthanum Strontium Gallium Magnesium Oxide
 Empirical formula: $\text{Ga}_{0.8}\text{La}_{0.9}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.87}\text{Sr}_{0.1}$
 Chemical formula: $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})(\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})\text{O}_{2.87}$

Crystallographic parameters

Crystal system: Monoclinic
 Space group: I2/a
 Space group number: 15

a (Å): 7,8160
 b (Å): 5,5393
 c (Å): 5,5147
 Alpha (°): 90,0000
 Beta (°): 90,0600
 Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 6,68
 Volume of cell (10⁶ pm³): 238,76
 Z: 4,00

RIR: 4,19

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
 Corrosion
 ICSD Pattern
 Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 050389
 Test from ICSD: Charge sum slightly deviates from zero.

References

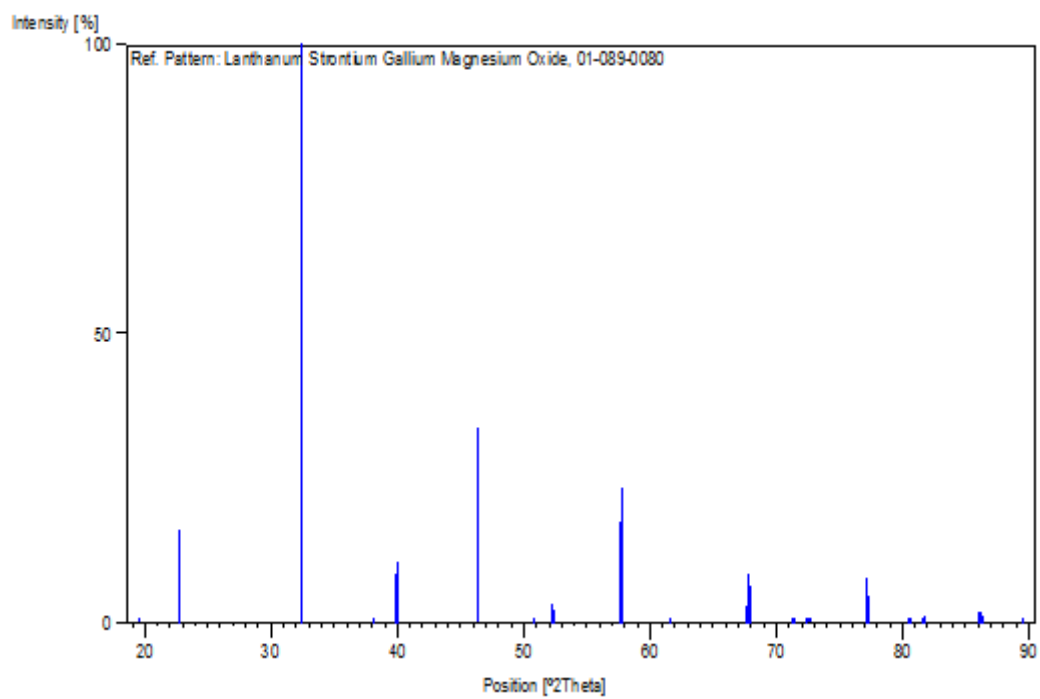
Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*
 Structure: Slater, P.R., Irvine, J.T.S., Ishihara, T., Takita, Y., *Solid State Ionics*, **107**, 319, (1998)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	0	4,51940	19,627	0,1
2	0	1	1	3,90814	22,735	16,1
3	-2	1	1	2,76240	32,383	100,0

4	0	0	2	2,75733	32,445	78,7
5	1	2	1	2,35759	38,141	0,6
6	-1	1	2	2,35320	38,215	0,5
7	2	2	0	2,25970	39,862	8,6
8	-2	0	2	2,25189	40,006	10,6
9	0	2	2	1,95407	46,433	33,6
10	1	3	0	1,79697	50,766	0,1
11	3	2	1	1,79399	50,856	0,1
12	-4	1	1	1,74825	52,286	3,5
13	0	1	3	1,74467	52,401	2,4
14	-2	3	1	1,59806	57,635	17,6
15	-2	1	3	1,59371	57,807	23,2
16	5	1	0	1,50445	61,596	0,1
17	1	2	3	1,50275	61,673	0,1
18	0	4	0	1,38482	67,593	2,9
19	-4	2	2	1,38120	67,794	8,5
20	0	0	4	1,37867	67,936	6,4
21	3	3	2	1,32169	71,297	0,1
22	5	1	2	1,32010	71,397	0,1
23	1	1	4	1,31845	71,500	0,1
24	-4	3	1	1,30377	72,431	0,8
25	0	3	3	1,30271	72,499	0,9
26	4	1	3	1,30076	72,625	1,0
27	2	3	3	1,23558	77,134	8,0
28	0	2	4	1,23421	77,236	4,7
29	3	4	1	1,19306	80,429	0,1
30	-3	1	4	1,18962	80,709	0,1
31	-2	4	2	1,17962	81,537	0,8
32	6	2	0	1,17879	81,607	0,7
33	-2	2	4	1,17660	81,791	1,1
34	4	4	0	1,12985	85,965	1,8
35	-4	0	4	1,12705	86,230	2,0
36	4	0	4	1,12594	86,336	1,3
37	7	1	0	1,09456	89,458	0,1
38	5	2	3	1,09353	89,565	0,1

Stick Pattern



7.4– Anexo IV - ficha padrão jcpds para SrLaGa₃O₇**Name and formula**

Reference code:	00-045-0637
PDF index name:	Strontium Lanthanum Gallium Oxide
Empirical formula:	Ga ₃ LaO ₇ Sr
Chemical formula:	SrLaGa ₃ O ₇

Crystallographic parameters

Crystal system:	Tetragonal
Space group:	P-421m
Space group number:	113
a (Å):	8,0541
b (Å):	8,0541
c (Å):	5,3325
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Calculated density (g/cm ³):	5,29
Measured density (g/cm ³):	5,24
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	345,91
Z:	2,00
RIR:	7,21

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic
Quality:	Star (S)

Comments

Color:	Colorless
General comments:	Single-crystals of SrLaGa ₃ O ₇ were grown by Czochralski method.
Sample source:	Sample was provided by Kucheiko, S., Moscow State Univ., Russia.
Analysis:	EDS analysis (LINK system) (at.%): Sr 20.1(3), La 19.8(2), Ga 60.1(5).
Additional pattern:	To replace 22-1436.
Temperature:	Pattern taken at 22 C.

References

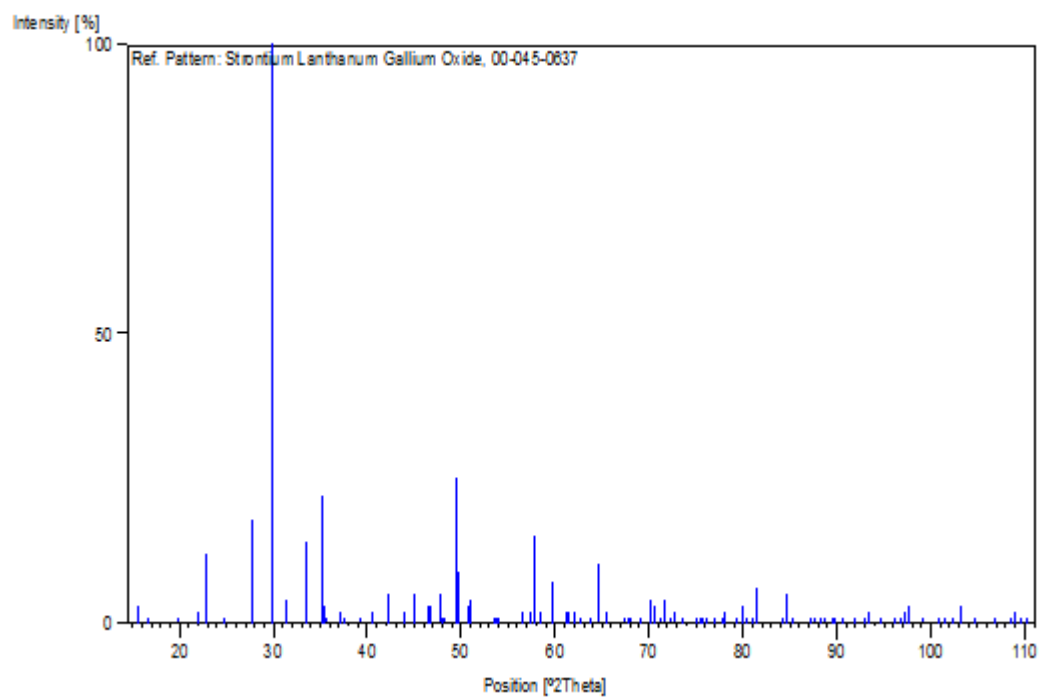
Primary reference:	Ivanov, S., Zhurov, V., Karpov Inst. of Physical Chemistry, Moscow, Russia., <i>ICDD Grant-in-Aid</i> , (1994)
Unit cell:	Toropov, N., Ismatov, A., <i>Dokl. Akad. Nauk SSSR</i> , 183 , 609, (1968)

Peak list

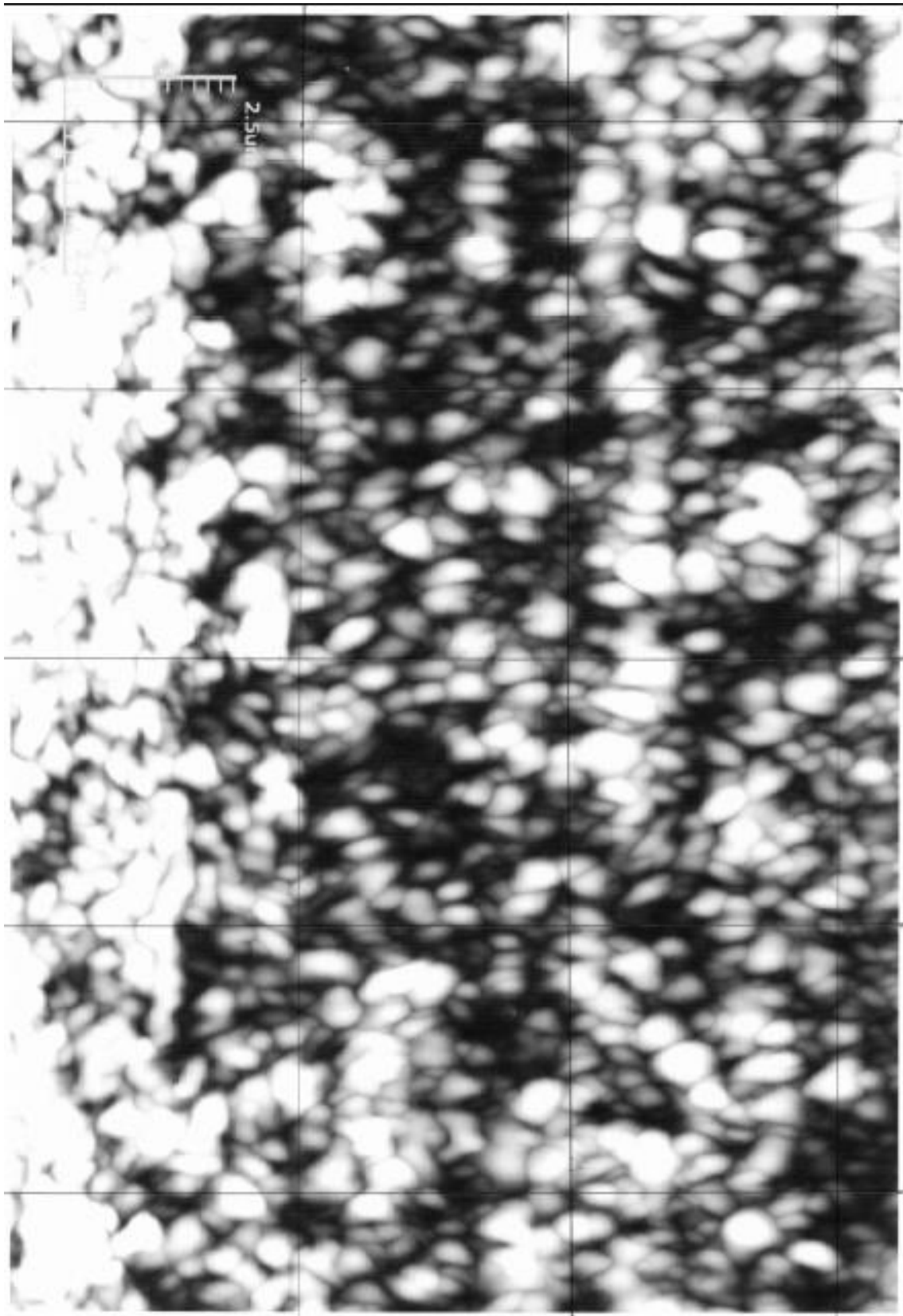
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	0	5,69747	15,540	3,0
2	0	0	1	5,33342	16,608	1,0
3	1	0	1	4,44687	19,951	1,0
4	2	0	0	4,02643	22,059	2,0
5	1	1	1	3,89300	22,825	12,0
6	2	1	0	3,60227	24,695	1,0
7	2	0	1	3,21371	27,737	18,0
8	2	1	1	2,98479	29,912	100,0
9	2	2	0	2,84744	31,391	4,0
10	0	0	2	2,66650	33,582	14,0
11	3	1	0	2,54706	35,207	22,0
12	1	0	2	2,53091	35,439	3,0
13	2	2	1	2,51198	35,715	1,0
14	1	1	2	2,41473	37,205	2,0
15	3	0	1	2,39764	37,480	1,0
16	3	1	1	2,29873	39,157	1,0
17	2	0	2	2,22302	40,548	2,0
18	2	1	2	2,14313	42,130	5,0
19	3	2	1	2,06047	43,906	2,0
20	4	0	0	2,01331	44,990	5,0
21	4	1	0	1,95336	46,450	3,0
22	2	2	2	1,94648	46,624	3,0
23	3	3	0	1,89846	47,876	5,0
24	3	0	2	1,89221	48,044	1,0
25	4	0	1	1,88366	48,276	1,0
26	3	1	2	1,84172	49,448	25,0
27	4	1	1	1,83425	49,663	9,0
28	4	2	0	1,80099	50,645	3,0
29	3	3	1	1,78837	51,027	4,0
30	3	2	2	1,71213	53,475	1,0
31	4	2	1	1,70643	53,668	1,0
32	1	1	3	1,69689	53,995	1,0
33	2	0	3	1,62624	56,545	2,0
34	4	0	2	1,60682	57,292	2,0
35	2	1	3	1,59408	57,793	15,0
36	4	1	2	1,57607	58,517	2,0
37	3	3	2	1,54638	59,753	7,0
38	5	1	1	1,51445	61,146	2,0
39	2	2	3	1,50793	61,439	2,0
40	4	2	2	1,49233	62,152	2,0
41	3	0	3	1,48223	62,623	1,0
42	3	1	3	1,45769	63,800	1,0
43	5	2	1	1,44005	64,676	10,0
44	4	4	0	1,42384	65,504	2,0
45	3	2	3	1,39087	67,260	1,0
46	5	3	0	1,38137	67,785	1,0
47	4	3	2	1,37881	67,928	1,0
48	4	4	1	1,37558	68,109	1,0
49	5	1	2	1,35892	69,061	1,0
50	6	0	0	1,34211	70,052	4,0
51	0	0	4	1,33327	70,585	3,0
52	6	1	0	1,32403	71,152	1,0
53	4	1	3	1,31471	71,734	4,0
54	5	2	2	1,30442	72,389	1,0
55	3	3	3	1,29772	72,823	2,0
56	6	1	1	1,28501	73,661	1,0
57	4	2	3	1,26521	75,010	1,0

58	5	4	0	1,25805	75,512	1,0
59	4	4	2	1,25587	75,666	1,0
60	2	1	4	1,25023	76,068	1,0
61	6	2	1	1,23858	76,913	1,0
62	5	3	2	1,22651	77,812	1,0
63	5	4	1	1,22421	77,986	2,0
64	2	2	4	1,20732	79,289	1,0
65	6	0	2	1,19904	79,947	3,0
66	3	0	4	1,19399	80,354	1,0
67	6	1	2	1,18643	80,971	1,0
68	3	1	4	1,18104	81,419	6,0
69	6	2	2	1,14885	84,211	1,0
70	5	2	3	1,14433	84,621	5,0
71	5	4	2	1,13773	85,227	1,0
72	6	4	0	1,11686	87,213	1,0
73	4	0	4	1,11165	87,726	1,0
74	7	2	0	1,10625	88,264	1,0
75	4	1	4	1,10122	88,773	1,0
76	6	4	1	1,09330	89,589	1,0
77	3	3	4	1,09094	89,835	1,0
78	7	2	1	1,08320	90,654	1,0
79	4	2	4	1,07150	91,927	1,0
80	6	1	3	1,06187	93,007	1,0
81	7	3	0	1,05759	93,497	2,0
82	1	1	5	1,04821	94,593	1,0
83	7	1	2	1,04756	94,670	1,0
84	6	2	3	1,03509	96,179	1,0
85	2	0	5	1,03074	96,719	1,0
86	5	4	3	1,02687	97,206	2,0
87	2	1	5	1,02256	97,755	3,0
88	6	5	1	1,01249	99,069	1,0
89	7	4	0	0,99888	100,918	1,0
90	5	2	4	0,99522	101,429	1,0
91	8	0	1	0,98922	102,283	1,0
92	7	3	2	0,98320	103,158	2,0
93	8	1	1	0,98195	103,342	3,0
94	4	4	4	0,97320	104,655	1,0
95	5	3	4	0,95919	106,849	1,0
96	6	6	0	0,94898	108,528	1,0
97	6	0	4	0,94576	109,071	2,0
98	4	0	5	0,94235	109,656	1,0
99	7	2	3	0,93916	110,210	1,0

Stick Pattern



7.5– Anexo V – imagem utilizada para contagem das distâncias entre os grãos.



7.6– Anexo VI – Relatório estatístico da medida de espessura dos filmes

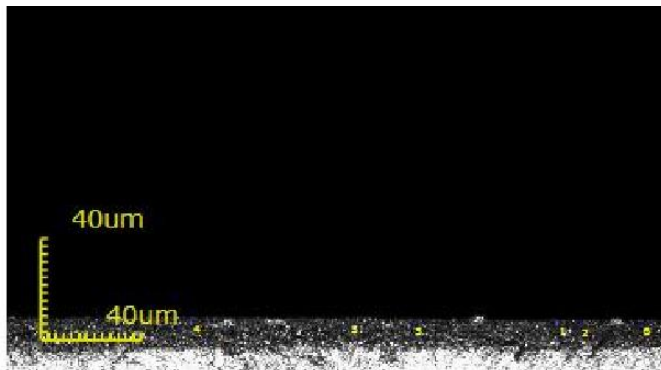


Image size[µm]: 257 X 230
 Objective lens: MPLAPONLEXT50x
 Zoom: 1x
 DIC: Off

Comment

No.	Result	Width[µm]	Height[µm]	Length[µm]	Angle[°]	File name
<input checked="" type="checkbox"/>	1	3.27022528805.171	22528805.171	22528805.171	90.000	170529_1826
<input checked="" type="checkbox"/>	2	3.52121637593.403	21637593.403	21637593.403	90.000	170529_1826
<input checked="" type="checkbox"/>	3	3.27026192199.698	26192199.698	26192199.698	90.000	170529_1826
<input checked="" type="checkbox"/>	4	3.27036159774.903	36159774.903	36159774.903	90.000	170529_1826
<input checked="" type="checkbox"/>	5	3.27022635921.970	22635921.970	22635921.970	90.000	170529_1826
<input checked="" type="checkbox"/>	6	3.27038542052.513	38542052.513	38542052.513	90.000	170529_1826
Count		6	6	6	6	6
Average		3.31227949391.276	27949391.276	27949391.276	90.000	
Min.		3.27021637593.403	21637593.403	21637593.403	90.000	
Max.		3.52138542052.513	38542052.513	38542052.513	90.000	
Range		0.25216904459.110	16904459.110	16904459.110	4.463E-6	
σ		0.1037485413.760	7485413.760	7485413.760	1.815E-6	
3σ		0.30822456241.281	22456241.281	22456241.281	5.444E-6	
Tolerance		Off	Off	Off	Off	Off
Upper tolerance		0	0	0	0	0
Standard		0	0	0	0	0
Lower tolerance		0	0	0	0	0