

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  DEPOSITADOS POR SPRAY-PIRÓLISE SOBRE  
SUBSTRATO DE AÇO INOX 444 E QUARTZO PARA  
APLICAÇÃO EM PaCOS**

**JOÃO MARCOS DE OLIVEIRA RANGEL**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE  
DARCY RIBEIRO – UENF  
CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ  
FEVEREIRO – 2018

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  DEPOSITADOS POR SPRAY-PIRÓLISE SOBRE SUBSTRATO DE AÇO INOX 444 E QUARTZO PARA APLICAÇÃO EM PaCOS**

**JOÃO MARCOS DE OLIVEIRA RANGEL**

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

Orientador: Prof. Herval Ramos Paes Jr.

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ  
FEVEREIRO - 2018

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  DEPOSITADOS POR SPRAY-PIRÓLISE SOBRE SUBSTRATO DE AÇO INOX 444 E QUARTZO PARA APLICAÇÃO EM PaCOS**

**JOÃO MARCOS DE OLIVEIRA RANGEL**

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

Comissão examinadora:

---

Prof. Oséas Pereira Rocha (DSc. IFF)

---

Prof. Eduardo Atem de Carvalho (Ph. D. UENF/CCT/LAMAV)

---

Profa. Shirlene Chagas. (DSc. UNIFLU)

---

Prof. Herval Ramos Paes Jr. (DSc. UENF/CCT/LAMAV) – Orientador

*Dedico esta dissertação, em primeiro lugar, ao Autor da vida, Criador de toda matéria, o único Deus Triuno, que conhece todos os meus dias e é minha razão e inspiração de vida. Aos meus queridos pais, João Rangel e Edna, aos meus amigos e encorajadores desse projeto e especialmente ao meu orientador e amigo Herval, sem o qual sequer a primeira linha dessa dissertação seria possível.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus Pai, Filho e Espírito Santo, pelo fôlego da vida, por todo zelo com que me guiou até aqui, cuidando de cada detalhe em meu dia a dia, por sempre ser um fiel amigo, inclusive nos momentos mais solitários e desesperadores. Obrigado Deus por seu amor e graça infinitos!

Aos meus queridos pais, João Rangel e Edna, pelo incansável empenho em realizar com perfeição o trabalho mais nobre de todos, o de serem pais. À minha mãe pelos carinhos nos momentos mais necessitados e por todo zelo, sempre doando de si mesma sem esperar receber nada em troca. Ao meu pai, por todas as caronas, e pelos conselhos que vinham de brinde, sua vida é uma inspiração para mim.

Aos meus irmãos Eber, Alan e Matheus, que sempre foram modelos em minha vida, sendo responsáveis por boa parte do que eu sou hoje, exemplos nos quais me espelho.

Ao meu pai, amigo e orientador Herval, por todas as cobranças, sermões, conselhos, incentivos, e por cumprir de forma impecável a arte de ser um professor, um modelo de mestre para mim. Com certeza sou responsável por alguns fios brancos de sua cabeça.

Aos meus amigos de laboratório pela ajuda e companheirismo de todos, tanto nos chororôs quanto nas gargalhadas. Aos meus amigos seculares que de igual modo tornaram minha jornada mais leve, à minha namorada, Laís, meu refúgio no meio da tempestade e à minha congregação, da qual faço parte, por todo suporte espiritual.

Um agradecimento especial ao Laboratório de Caracterização de Materiais localizado no Instituto Federal do Espírito Santo – IFES – Campus Vitória, pelo suporte na realização de análises.

Por fim agradeço a UENF e a todos os professores com os quais tive o privilégio de estudar, todos de alguma forma cooperaram para a formação da pessoa que sou hoje.

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

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$   
DEPOSITADOS POR SPRAY-PIRÓLISE SOBRE SUBSTRATO DE AÇO INOX 444  
E QUARTZO PARA APLICAÇÃO EM PaCOS**

**JOÃO MARCOS DE OLIVEIRA RANGEL**

28 DE FEVEREIRO DE 2018

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

No presente trabalho foram produzidos filmes de titanato de lantânio estrôncio e cálcio,  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  (LSCT), para  $x=0$  e  $x=0,45$ , pela técnica de spray-pirólise sobre substratos de Aço Inox AISI 444 e Quartzo, visando aplicação como eletrólito em Pilhas a combustível de Óxido Sólido (PaCOS). Foram investigados os efeitos dos parâmetros de deposição, como temperatura de substrato ( $275 - 375^\circ\text{C}$ ), tempo de deposição (15 e 30 min.), além da influência dos substratos, nas propriedades morfológicas, elétricas e estruturais dos filmes produzidos. O fluxo foi fixado em 0,5 mL/min e o tratamento térmico feito a  $900^\circ\text{C}$  por 120 minutos para todos os filmes. A caracterização morfológica revelou que os filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  depositados a  $325^\circ\text{C}$ , por 15 minutos, e a  $350^\circ\text{C}$ , por 30 minutos, apresentaram-se homogêneos, isentos de trincas e aderentes ao substrato. O filme de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$  depositado a  $350^\circ\text{C}$ , por 15 minutos, foi o que apresentou boas propriedades morfológicas. A caracterização elétrica mostrou que todos os filmes apresentaram um comportamento de condução mista, e que a condutividade elétrica sofre influência com a variação da temperatura de substrato e do tempo de deposição. Além disso os filmes apresentaram um comportamento de semicondutor até uma faixa de temperatura observada experimentalmente de  $350-400^\circ\text{C}$ . Também foi demonstrado que os filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  apresentaram melhor condutividade elétrica em relação aos filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$  e os filmes depositados sobre aço inox 444 pior condutividade elétrica em relação aos depositados sobre quartzo. A caracterização estrutural demonstrou que os filmes analisados apresentaram a estrutura Perovskita do LSCT, e que o aumento da temperatura levou a formação de filmes mais finos, também foi identificado a fase secundária do dióxido de Titânio ( $\text{TiO}_2$ ). De modo geral foi demonstrado que a técnica de deposição por spray-pirólise apresenta potencial para a produção de filmes de LSCT para aplicação como eletrólito em PaCOS-TI.

Summary of the dissertation presented to the CCT-UENF as part of the requirements for obtaining a Master's degree in Materials Engineering and Science

**PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  FILMS  
DEPOSITED BY SPRAY-PYROLYSIS OVER STAINLESS STEEL AND 444 AND  
QUARTZO SUBSTRATE FOR APPLICATION IN PaCOS**

**JOÃO MARCOS DE OLIVEIRA RANGEL**

FEBRUARY 28, 2018

**Advisor: Herval Ramos Paes Junior**

In the present work, films of titanium of lanthanum strontium and calcium,  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  (LSCT), for  $x = 0$  and  $x = 0.45$ , were produced with the structure of perovskite by the technique of spray-pyrolysis over substrates of Stainless Steel AISI 444 and Quartz. The goal is the application as electrolyte in Solid Oxide Fuel Cells (SOFC). Were investigated the effects of deposition parameters such as substrate temperature (275 - 375°C), deposition time (15 and 30 min.), And the influence of the substrates on the morphological, electrical and structural properties of the films. The flow rate was set at 0.5 mL/min and the heat treatment at 900 ° C for 120 minutes for all films. The morphological characterization by confocal microscopy revealed that the  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  films deposited at 325 °C for 15 minutes and at 350 for 30 minutes were homogeneous, free of cracks and adherent to the substrate. For the  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$  films, the deposited at 350 °C for 15 minutes showed good morphological properties. The electrical characterization revealed a mixed conduction behavior to all films and showed that the electrical conductivity of these films is influenced by the variation of the substrate temperature and deposition time. Besides the films presented a semiconductor behavior up to a Qualitative temperature range observed from 350-400 ° C. It was also demonstrated that  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  films (calcium doped) presented better electrical conductivity in relation to  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$  films. The structural characterization showed that the films presented the Perovskite structure of the LSCT, and that the increase in temperature led to the formation of thinner films, the secondary phase titanium dioxide was identified too. In general, it has been demonstrated that the spray-pyrolysis deposition technique presents potential for the production of LSCT films for application as electrolyte in SOFC-TI.

## Sumário

ÍNDICE DE FIGURAS.....	x
ÍNDICE DE TABELAS.....	xviii
ÍNDICE DE SIGLAS.....	xx
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Pilhas a combustível.....	3
2.2 Pilhas a Combustível de óxido sólido.....	4
2.2.1 Princípio de funcionamento de uma PaCOS.....	5
2.2.2 Configurações de uma PaCOS.....	5
2.2.3 Componentes de uma PaCOS.....	6
2.2.4 Estrutura Cúbica da Perovskita em componentes das PaCOS.....	11
2.3 Caracterização do Titanato de Cálcio, Estrôncio e Lantânio ( $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$ ):.....	12
2.3.1 Caracterização Estrutural.....	13
2.3.2 Caracterização Morfológica.....	15
2.3.3 Caracterização Elétrica.....	16
2.3.4 Análise do Caráter Multifuncional do LSCT.....	20
2.4 Técnicas de Deposição de Filmes.....	26
2.4.1 Deposição por Laser Pulsado.....	26
2.4.2 Deposição Química de Vapor por Aerosol.....	31
2.4.3 Spray-Pirólise.....	34
2.5 Aço inoxidável AISI 444.....	37
2.6 Lâminas de Quartzo.....	40
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
3.1 Produção dos filmes de $\text{LaSrCaTiO}_3$ e $\text{LaSrTiO}_3$ .....	42
3.1.1 Preparação e Limpeza dos Substratos.....	43
3.1.2 Preparação da Solução Precursora.....	44
3.1.3 Preparação do Sistema de Deposição.....	45
3.1.4 Pré-Tratamento Térmico.....	48
3.1.5 Tratamento Térmico.....	48
3.1.6 Parâmetros de Deposição.....	49
3.2 Caracterização dos Filmes de LSCT e LST.....	50
3.2.1 Caracterização Estrutural.....	50
3.2.2 Caracterização Morfológica.....	52
3.2.3 Caracterização Elétrica.....	52
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56

4.1 Análise Morfológica.....	56
4.1.1 Influência do substrato de Aço Inox 444 na morfologia dos filmes de $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$ .....	56
4.1.2 Influência do tratamento térmico na morfologia dos filmes de $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$ e $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$ .....	59
4.1.3 Influência da temperatura do substrato de quartzo e do tempo de deposição na morfologia dos filmes de $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$ .....	61
4.1.4 Influência da temperatura de deposição na morfologia dos filmes de $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$ .....	68
4.2 Análise Elétrica dos filmes de $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ .....	72
4.2.1 Influência da temperatura de deposição na caracterização elétrica dos filmes de $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$ .....	72
4.2.2 Influência do tempo de deposição na caracterização elétrica dos filmes de $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$ .....	75
4.2.3 Comparação entre a condutividade elétrica do $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$ sobre substrato de aço AISI 444 e substrato de Quartzo.....	76
4.2.4 Influência da temperatura de deposição na caracterização elétrica dos filmes de $\text{LaSrTiO}_3$ .....	78
4.2.5 Comparação entre a condutividade elétrica do $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$ x $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$ .....	79
4.3 Análise Estrutural dos filmes de $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ .....	81
4.3.1 Influência da temperatura de deposição na caracterização estrutural dos filmes de $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$ .....	81
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES.....	85
CAPÍTULO 6 - SUGESTÕES.....	87
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	88
CAPÍTULO 7 - ANEXOS.....	94

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Esquema geral da eficiência elétrica em função do tamanho da planta em soluções de geração de energia de última geração, com base no combustível (Adaptado de Campanari et al., 2016). .....	3
Figura 2: Principais tipos de pilhas e suas reações químicas específicas e temperatura de operação. ( <a href="http://automoveiseletricos.blogspot.com.br/2013/06/como-uma-celula-combustivel-e-o.html">http://automoveiseletricos.blogspot.com.br/2013/06/como-uma-celula-combustivel-e-o.html</a> , Visitado em 25/01/2016). .....	4
Figura 3: Diagrama esquemático de uma pilha a combustível de óxido sólido, mostrando: a) difusão iônica do íon catódico ( $O^{2-}$ ) e b) difusão iônica do íon anódico ( $H^+$ ) (Mahato et al., 2015). .....	5
Figura 4: Esquemas dos tipos de configurações mais utilizadas em PaCOS, cilíndrica, disco e planar, respectivamente (Adaptado de Yamamoto et al., 2000). .....	6
Figura 5: Possíveis arranjos de uma PaCOS de configuração planar suportada por a) catodo, b) anodo, c) eletrólito e d) substrato poroso. (Adaptada de Timurkutluk et al., 2016). .....	6
Figura 6: Montagem esquemática de uma PaCOS representando uma unidade de repetição de uma célula a combustível, adaptada (Em <a href="http://www.doitpoms.ac.uk/tplib/fuel-cells/printall.php">http://www.doitpoms.ac.uk/tplib/fuel-cells/printall.php</a> acessado em 05 de dezembro de 2016). .....	7
Figura 7: Figura esquemática da estrutura cúbica da Peroviskita, Adaptada (Moure et al. 2015). .....	12
Figura 8: Difractogramas de raios X de amostras de anodo de LSCT produzidas pelo método de Pechini e tratados termicamente nas temperaturas de a) 900, b) 950, c) 1000 e d) 1100 °C (Adaptada de Yaqub et al., 2013). .....	13
Figura 9: Micrografias de pós LSCT após tratamento térmico nas temperaturas de: (a) 900 (S1); (b) 950 (S2); (c) 1000 (S3) e (d) 1100 °C (S4) (Yaqub et al., 2013). .....	15
Figura 10: Variação da condutividade elétrica pelo inverso da temperatura para anodos de LSCT produzidos pelo método de Pechini (Yaqub et al., 2013). .....	16
Figura 11: Representação de um polaron numa rede cristalina ( <a href="http://people.na.infn.it/~perroni/research_new/research.htm">http://people.na.infn.it/~perroni/research_new/research.htm</a> Acessado em: 15 de março de 2017). .....	17

Figura 12: (a) Condutividade elétrica dos anodos de $(La_{0,3}Sr_{0,7})_{1-x}TiO_3$ produzidos pelo método RES em função da temperatura e (b) variação da condutividade elétrica pelo inverso da temperatura (Adaptado de Li et al., 2010). .....	18
Figura 13: Exemplo de uma rede bidimensional (a) de sítios desocupados (1-p) e (b) de sítios ocupados (p). .....	19
Figura 14: Difractogramas de raios X de amostras de pós de LSCT produzidas pelo método de Pechini (Dong et al., 2016). .....	21
Figura 15: Perfis de EIE para o dispositivo A em (a) ar para as temperaturas de 400-550°C e em (b) atmosfera contendo $H_2$ a 550 °C (Adaptada de Dong et al., 2016)..	22
Figura 16: (a) Gráfico da tensão pela corrente (V-I) realizado nos dispositivos A e B a 550 °C e (b) EIE em ambiente contendo $H_2$ também para os dispositivos A (Ag/LSCT/Ag) e B (Ni/LSCT/NCL) (Adaptada de Dong et al., 2016).....	23
Figura 17: Gráfico de EIE para o dispositivo C testado em ar a 500 e 400 °C e em ambiente contendo $H_2$ a 500°C (Adaptada de Dong et al., 2016). .....	24
Figura 18: Variação da condutividade pelo inverso da temperatura para os dispositivos A (LSCT) e C (LSCT-SDC) analisados em atmosfera ambiente (símbolos vazios) e em atmosfera contendo $H_2$ (Símbolos preenchidos) produzidos pelo método de Pechini (Adaptada de Dong et al., 2016). .....	25
Figura 19: Esquema do sistema de Deposição por Laser Pulsado, adaptado (Wang K., 2013).....	27
Figura 20: Imagens transversais de MET usando difração de elétrons (DE) de filmes de LLTO depositados sobre os substratos de: (a) STO, (b) LAO e (c) substratos de MgO na temperatura de 880°C. A interface entre o filme e o substrato é indicada com setas (Adaptada de Aguesse et al., 2015). .....	29
Figura 21: Difractogramas de raios X de filmes de LLTO depositados por DLP sobre substratos de STO, LAO e MgO orientados ao longo da direção (001) a 880 °C e sob uma pressão de oxigênio de 10 Pa (Adaptada de Aguesse et al., 2015). .....	29
Figura 22: Variação da condutividade elétrica ( $S.cm^{-1}$ ) em função do inverso da temperatura de medida para filmes de LLTO depositados por laser pulsado sobre substrato de MgO e STO na temperatura de 880 °C, com variação na quantidade de Li de 0-20% (Adaptada de Aguesse et al., 2015). .....	30

Figura 23: Esquema do sistema de deposição por aerosol (AD), adaptado de Akedo 2007. ....	31
Figura 24: Micrografias da seção transversal dos filmes de BaTiO <sub>3</sub> depositados sobre substrato de (a) Pt/Ti/SiO <sub>2</sub> /Si , (b) Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Pt/Ti/SiO <sub>2</sub> /Si e (c) ZnS/Pt/Ti/SiO <sub>2</sub> /Si (Adaptada de Kim et al., 2015). ....	33
Figura 25: Difratoogramas de raios X de filmes de BaTiO <sub>3</sub> depositados por AD sobre substratos de Pt/Ti/SiO <sub>2</sub> /Si, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Pt/Ti/SiO <sub>2</sub> /Si e ZnS/Pt/Ti/SiO <sub>2</sub> /Si (Adaptada de Kim et al., 2015). ....	33
Figura 26: Esquema do sistema de deposição por Spray-Pirólise (Em: < <a href="http://www.iue.tuwien.ac.at/phd/filipovic/node56.html">http://www.iue.tuwien.ac.at/phd/filipovic/node56.html</a> >. Acesso em: 25 de Novembro de 2016, Adaptado).....	35
Figura 27: Microestruturas de amostras de aço inoxidável AISI 444 tratadas termicamente por 24h nas temperaturas de A) 650, B) 700, C) 750 e D) 800 °C (Adaptado de Tavares et al., 2008). ....	39
Figura 28: DRX de amostras de aço inoxidável AISI 444 tratadas termicamente por 24h nas temperaturas de A) 700 e B) 750 °C (Adaptado de Tavares et al., 2008). ...	39
Figura 29: EDS de amostra de aço inoxidável AISI 444 tratada termicamente por 24h na temperatura de 700 °C (Adaptado de Tavares et al., 2008).....	40
Figura 30: Função logarítmica da viscosidade em relação à variação de temperatura (Em < <a href="http://www.heliosquartz.com/prodotti/propriedades-do-quartzo/?lang=pt-br">http://www.heliosquartz.com/prodotti/propriedades-do-quartzo/?lang=pt-br</a> > Acessado em 07 de fevereiro de 2018).....	41
Figura 31: Fluxograma da metodologia a ser empregada para a produção e caracterização de filmes de LSCT e LST. ....	42
Figura 32: Esquema do controle de fluxo com acionador de seringa desenvolvido por Rocha (2017) (adaptado). ....	46
Figura 33: Fotografia da parte eletromecânica desenvolvida por Rocha (2017). (1), (2) e (3): motores de passo para deslocamento do atomizador nos eixos X,Y e Z, respectivamente; (4): Atomizador; (5): Chapa aquecedora; (6): válvula controladora de pressão para o gás de arraste; (7) suporte para instalação de pirômetro óptico e laser apontador (Adaptado de Rocha, 2017). ....	47

Figura 34: Esquema de um amplificador operacional em configuração inversora utilizado para medição da resistência dos filmes de LSCT .....	53
Figura 35: (a) Circuito eletrônico da caixa de medida que contém o amplificador operacional e (b) Caixa com o sistema montado existente no laboratório de filmes finos – LAMAV/UENF. ....	54
Figura 36: Micrografias de filmes de $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$ sobre substrato polido de Aço Inox 444 nos aumentos de (a) 430x e (b) 1075x, depositados na temperatura de 300°C, com fluxo de 0,5 mL/min, por 15 min e tratados termicamente a 900°C por 120 min. ....	56
Figura 37: Micrografias de filmes de $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$ sobre substrato polido de Aço Inox 444 nos aumentos de (a) 430x e (b) 1075x, depositados na temperatura de 350°C, com fluxo de 0,5 mL/min, por 15 min e tratados termicamente a 900°C por 120 min. ....	57
Figura 38: Micrografias em 3D de filmes de $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$ depositados sobre substrato polido de Aço Inox 444 nas temperaturas de (a) 300 e (b) 350°C, no aumento de 10682x, com fluxo de 0,5 mL/min, por 15 min e tratados termicamente a 900°C por 120 min. ....	57
Figura 39: Micrografias a (a) Laser e (b) com fonte de LED, no aumento de 430x de filme de LSCT depositado sobre substrato polido de Aço Inox 444, na temperatura de 350°C, com fluxo de 0,5 mL/min, por 15 min e tratados termicamente a 900°C por 120 min. ....	58
Figura 40: Fotos dos filmes depositados sobre substratos de Aço que apresentaram pontos de corrosão após processo de deposição do filme de $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$ por spray-pirólise. ....	58
Figura 41: Micrografia a Laser, no aumento de 1075x, de filmes de $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$ depositado sobre substrato de quartzo durante 15 min, na temperatura de 275°C, com fluxo de 0,5 mL/min, (a) sem tratamento térmico e (b) tratado termicamente a 900°C por 120 min. ....	59
Figura 42: Micrografia a Laser, no aumento de 1075x, de filmes de $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$ depositado sobre substrato de quartzo durante 30 min, na temperatura de 325°C, com fluxo de 0,5 mL/min, (a) sem tratamento térmico e (b) tratado termicamente a 900°C por 120 min. ....	59

Figura 43: Micrografia a Laser, no aumento de 1075x, de filmes de $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$ depositado sobre substrato de quartzo durante 15 min, na temperatura de 325°C, com fluxo de 0,5 mL/min, (a) sem tratamento térmico e (b) tratado termicamente a 900°C por 120 min. ....	60
Figura 44: Micrografias a Laser, no aumento de 4059x, de filmes de $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$ depositados sobre substrato de quartzo, nas temperaturas de (a)275, (b)300, (c)325 e (d)350°C, com fluxo de 0,5 mL/min, durante 15 min e tratados termicamente a 900°C por 120 min.....	61
Figura 45: Micrografias a Laser em 3D, no aumento de 10682x, de filmes de $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$ depositados sobre substrato de quartzo, nas temperaturas de (a)275, (b)300, (c)325 e (d)350°C, com fluxo de 0,5 mL/min, durante 15 min e tratados termicamente a 900°C por 120 min.....	62
Figura 46: Micrografia a Laser da seção transversal, no aumento de 2136x, de filmes de $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$ depositado sobre substrato de quartzo, nas temperaturas de (a)275, (b)300, (c)325 e (d)350°C, com fluxo de 0,5 mL/min, durante 15 min e tratados termicamente a 900°C por 120 minutos. ....	63
Figura 47: Micrografias a Laser, no aumento de 4059x, de filmes de $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$ depositados sobre substrato de quartzo durante 30 min, nas temperaturas de (a)325, (b)350 e (c)375°C, com fluxo de 0,5 mL/min e tratados termicamente a 900°C por 120 min.....	64
Figura 48: Micrografias 3D a Laser, no aumento de 10682x, de filmes de $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$ depositados sobre substrato de quartzo por 30 min, nas temperaturas de (a)325, (b)350 e (c)375 °C, com fluxo de 0,5 mL/min e tratados termicamente a 900°C por 120 min.....	65
Figura 49: Micrografias a Laser da seção transversal, no aumento de 2136x, de filmes de $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$ depositados sobre substrato de quartzo por 30 min, nas temperaturas de (a)325, (b)350 e (c)375°C, com fluxo de 0,5 mL/min e tratados termicamente a 900°C por 120 min.....	66
Figura 50: Micrografias a Laser, no aumento de 4059x, de filmes de $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$ depositados por Spray-Pirólise sobre substrato de quartzo durante 15 min, nas temperaturas de (a)300, (b)325 e (c)350°C, com fluxo de 0,5 mL/min e tratados termicamente a 900°C por 120 min.....	68

Figura 51: Micrografias a Laser em 3D, no aumento de 10682x, de filmes de $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$ depositados por Spray-Pirólise sobre substrato de quartzo durante 15 min, nas temperaturas de (a)300, (b)325 e (c)350°C, com fluxo de 0,5 mL/min e tratados termicamente a 900°C por 120 minutos .....	69
Figura 52: Micrografia a Laser da seção transversal, no aumento de 2136x, de filmes de $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$ depositado sobre substrato de quartzo por 15 min, nas temperaturas de (a)300, (b)325 e (c)350°C, com fluxo de 0,5 mL/min e tratados termicamente a 900°C por 120 min. ....	70
Figura 53: Gráficos (a) completo da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura de deposição e com (b) detalhe da região com comportamento característico de semicondutor para filmes de $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$ depositados sobre substratos de Quartzo por 15 minutos, nas temperaturas de 275, 300 e 325°C, com fluxo de 0,5mL/min e tratados termicamente a 900°C por 120 minutos. ....	72
Figura 54: Gráficos (a) completo da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura de deposição e com (b) detalhe da região com comportamento característico de semicondutor para filmes de $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$ depositados sobre substratos de Quartzo por 30 minutos, nas temperaturas de 325, 350 e 375°C, com fluxo de 0,5mL/min e tratados termicamente a 900°C por 120 min.....	73
Figura 55: Gráficos (a) completo da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura de deposição e com (b) detalhe da região com comportamento característico de semicondutor para filmes de $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$ depositados sobre substratos de Quartzo por 15 e 30 minutos, na temperatura de 325°C, com fluxo de 0,5mL/min e tratados termicamente a 900°C por 120 min. ....	75
Figura 56: Gráfico da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura de substrato para um filme de $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$ depositado sobre substrato de Aço Inox AISI 444 por 15 minutos, na temperatura de 300°C, com fluxo de 0,5mL/min e tratado termicamente a 900°C por 120 min.....	76
Figura 57: Gráficos (a) completo da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura de deposição e com (b) detalhe da região com comportamento característico de semicondutor para filmes de $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$ depositados sobre substratos de Aço Inox AISI 444 e de Quartzo, por 15 minutos, na temperatura de 300°C, com fluxo de 0,5mL/min e tratados termicamente a 900°C por 120 min. ....	77

Figura 58: Gráficos (a) completo da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura de deposição e com (b) detalhe da região com comportamento característico de semicondutor para filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$  depositados sobre substratos de Quartzo por 15 minutos, nas temperaturas de 300, 325 e 350°C, com fluxo de 0,5mL/min e tratados termicamente a 900°C por 120 min. .... 78

Figura 59: Gráfico (a) completo da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura de deposição e com (b) detalhe da região com comportamento característico de semicondutor para filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  e  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$  depositados sobre substratos de Quartzo por 15 minutos, na temperatura de 300°C, com fluxo de 0,5mL/min e tratados termicamente a 900°C por 120 min. .... 79

Figura 60: Gráfico (a) completo da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura de deposição e com (b) detalhe da região com comportamento característico de semicondutor para filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  e  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$  depositados sobre substratos de Quartzo por 15 minutos, na temperatura de 325°C, com fluxo de 0,5mL/min e tratados termicamente a 900°C por 120 min. .... 80

Figura 61 : Difratoograma de raios X de filme de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  depositado sobre substrato de Quartzo por 15 minutos, na temperatura de 275°C, com fluxo de 0,5mL/min e tratados termicamente a 900°C por 120 min. .... 81

Figura 62 : Difratoograma de raios X de filme de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  depositados sobre substratos de Quartzo por 15 minutos, na temperatura de 300°C, com fluxo de 0,5mL/min e tratados termicamente a 900°C por 120 min. .... 82

Figura 63 : Difratoograma de raios X de filme de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  depositados sobre substratos de Quartzo por 30 minutos, na temperatura de 325°C, com fluxo de 0,5mL/min e tratados termicamente a 900°C por 120 min. .... 82

Figura 64 : Difratoograma de raios X de filme de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  depositados sobre substratos de Quartzo por 30 minutos, na temperatura de 350°C, com fluxo de 0,5mL/min e tratados termicamente a 900°C por 120 min. .... 83

Figura 65 : Curvas gaussianas traçadas no pico principal dos difratogramas dos filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  depositados sobre substratos de Quartzo por 15 minutos, nas temperaturas de A)275 e B)300 °C, com fluxo de 0,5mL/min e tratados termicamente a 900°C por 120 min. .... 84

Figura 66 : Curvas gaussianas traçadas no pico principal dos difratogramas dos filmes de $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$ depositados sobre substratos de Quartzo por 30 minutos, nas temperaturas de A)325 e B)350 °C, com fluxo de 0,5mL/min e tratados termicamente a 900°C por 120 min. ....	84
Figura 67: Difratograma de raios X do aço inoxidável ferrítico AISI 444 obtido por Braga (2012).....	94
Figura 68: Difratograma de raios X do substrato de quartzo (a) tratados termicamente a 1000°C por 6 horas em atmosfera ambiente e (b) não tratados termicamente obtido por Souza (2012).....	95
Figura 69: Padrão de Difratograma do $\text{TiO}_2$ .....	96
Figura 70: Padrão de Difratograma do $\text{CaSrTiO}_3$ .....	97

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Tamanho do cristalito e tamanho médio das partículas, adaptada (Yaquib et al., 2013). .....	14
Tabela 2: Energia de ativação das amostras de LSCT preparadas, adaptada (Yaquib et al., 2013). .....	16
Tabela 3: Parâmetros de deposição dos filmes de titanato de lantânio e lítio (LLTO) por Laser Pulsado adotados por Aguesse et al., 2015. ....	28
Tabela 4: Parâmetros de deposição dos filmes de BaTiO <sub>3</sub> depositados por AD adotados por Kim et al., 2015. ....	32
Tabela 5: Parâmetros gerais e suas respectivas unidades para a deposição dos filmes por Spray-Pirólise. ....	35
Tabela 6: Composição química do aço inox AISI 444. (Em: < <a href="http://www.arcelormittalinoxbrasil.com.br/port/arquivos/P444APortugues.pdf">http://www.arcelormittalinoxbrasil.com.br/port/arquivos/P444APortugues.pdf</a> > Acessado em: 25/01/2016). ....	38
Tabela 7: Propriedades do aço Inox 444 comparado com os aços 316 e 304 (Em: < <a href="http://www.arcelormittalinoxbrasil.com.br/port/arquivos/P444APortugues.pdf">http://www.arcelormittalinoxbrasil.com.br/port/arquivos/P444APortugues.pdf</a> > Acessado em: 14/03/2017). ....	38
Tabela 8: Quantidade em peso dos elementos que compõe a solução precursora de LSCT para uma quantidade de 300 ml. ....	45
Tabela 9: Quantidade em peso dos elementos que compõe a solução precursora de LST para uma quantidade de 100 ml. ....	45
Tabela 10: Parâmetros para a realização do tratamento térmico dos filmes de LSCT e LST por Spray-Pirólise. ....	49
Tabela 11: Parâmetros de deposição estudados para produção de filmes de LSCT e LST por spray-pirólise. ....	50
Tabela 12: Valores de espessura em função da temperatura de deposição, para filmes de La <sub>0,2</sub> Sr <sub>0,25</sub> Ca <sub>0,45</sub> TiO <sub>3</sub> depositados sobre substrato de quartzo com fluxo de 0,5 mL/min, durante 15 min e tratados termicamente a 900°C por 120 min. ....	64

Tabela 13: Valores de espessura em função da temperatura de deposição, para filmes de $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$ depositados sobre substrato de quartzo por 30 min, com fluxo de 0,5 mL/min, e tratados termicamente a 900°C por 120 min. ....	67
Tabela 14: Valores de espessura em função da temperatura de substrato, para filmes de $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$ depositados sobre substrato de quartzo por 15 min, com fluxo de 0,5 mL/min, e tratados termicamente a 900°C por 120 min. ....	70
Tabela 15: Valores da Energia de ativação ( $E_a$ ) em função da temperatura de substrato dos filmes de $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$ depositados por 15 minutos sobre substrato de quartzo, nas temperaturas de 275, 300 e 325°C, com fluxo de 0,5mL/min e tratados termicamente a 900°C por 120 minutos. ....	73
Tabela 16: Valores da Energia de ativação ( $E_a$ ) em função da temperatura de substrato dos filmes de LSCT depositados por 15 minutos sobre substrato de quartzo, nas temperaturas de 325 e 350°C, com fluxo de 0,5mL/min e tratados termicamente a 900°C por 120 minutos.....	74
Tabela 17: Valores da Energia de ativação ( $E_a$ ) em função do tempo de deposição dos filmes de $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$ depositados sobre substrato de Quartzo na temperatura de 325°C, com fluxo de 0,5mL/min e tratados termicamente a 900°C por 120 minutos.....	75
Tabela 18: Valores da Energia de ativação ( $E_a$ ) em função do tipo de substrato para filmes de $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$ depositados na temperatura de substrato de 300°C por 15 minutos, com fluxo de 0,5mL/min e tratados termicamente a 900°C por 120 min. ....	77
Tabela 19: Valores da Energia de ativação ( $E_a$ ) em função da temperatura de substrato dos filmes de $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$ depositados por 15 minutos, com fluxo de 0,5mL/min e tratados termicamente a 900°C por 120 min. ....	78

## ÍNDICE DE SIGLAS

**BaTiO<sub>3</sub>** - Titanato de Bário

**Ca** - Cálcio

**CO<sub>2</sub>** - Dióxido de Carbono

**CET** - Coeficiente de Expansão Térmica

**Cu** - Cobre

**DRX** - Difração de raios X

**DE** - Difração de Elétron

**DLP** - Deposição por laser pulsado

**DFV** - Deposição física de fase vapor

**eV** - Elétron volts

**EIE** - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

**GTAD** - Turbinas aero derivadas

**GTHD** - Turbinas de serviço pesado

**GT** - Turbina a gás

**Hz** - Hertz

**ICE** - Motores de combustão interna

**IGCC** - Ciclos combinados de gás integrado

**J/cm<sup>2</sup>** - Joule por centímetro quadrado

**K** - Kelvin

**Kgf/cm<sup>2</sup>** - quilograma força por centímetro quadrado

**La** - Lantânio

**LaTiO<sub>3</sub>** - Titanato de lantânio

**LST** - Titanato de lantânio dopado com estrôncio

**LSCT** - Titanato de lantânio dopado com estrôncio e cálcio

**LSCoT** - Titanato de lantânio dopado com estrôncio e cobalto

**LLTO** - Titanato de lantânio dopado com lítio

**MET** - Microscópio eletrônico de transmissão

**MEV** - Microscópio eletrônico de varredura

**min** - minutos

**mm<sup>2</sup>** - Milímetro quadrado

**MPa** - Mega Pascal

**MgO** - Óxido de magnésio

**MCFC** - Pilhas a Combustível de Carbono Fundido

**nm** - nanômetro

**NGCC** - Gás natural de ciclos combinados

**ORC** - Ciclo orgânico Rankine

**PaCOS e SOFC** - Pilha a Combustível de Óxido Sólido

**PAFC** - Pilhas a Combustível de Ácido Fosfórico

**PEM** - Pilhas a Combustível de Eletrólito Polimérico

**S/cm** - Siemens por centímetro

**SDC** - Samária dopada com cério

**SrTiO<sub>3</sub>** - Titanato de estrôncio

**ST** - Turbinas a vapor

**USC** - Ciclos Ultra-Super Críticos de Vapor

**ZEI** - Zircônia estabilizada com ítria

## CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

O crescimento da população e o desenvolvimento contínuo da tecnologia exigem uma demanda de energia cada vez maior. Assim, quando a demanda de energia elétrica ultrapassa os limites do sistema, ou se aproxima da capacidade de geração de energia, faz-se necessário à construção de novas fontes geradoras de energia ou a ampliação das já existentes (Campanari et al., 2016).

O problema relacionado às grandes fontes energéticas atuais é que a maioria possui barreiras naturais, conhecidas como fontes de energia não renováveis e que, na maioria das vezes, contribuem para agravar a crise ambiental atual. Pensando nisso é que muitos pesquisadores têm voltado a atenção para fontes de energia alternativas, no intuito de suprir a demanda energética atual e renovar o sistema de geração de energia vigente. Tem-se então que um dos ramos mais promissores dessa linha de pesquisa é a geração de energia através de Pilhas a Combustível (Campanari et al., 2016).

As Pilhas a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS) são dispositivos electroquímicos que convertem a energia química de uma reação em energia elétrica. São considerados como uma boa alternativa para os sistemas de geração de energia elétrica convencional por apresentar alta eficiência de conversão energética, flexibilidade de fonte de combustível, incluindo a possibilidade de operar diretamente com hidrocarbonetos (principalmente gás natural) e álcoois líquidos, e, finalmente, a segurança ambiental pela baixa emissão de poluentes, como o CO<sub>2</sub>, por exemplo (Morales et al., 2016) e (Campanari et al., 2016).

Em PaCOS, é comumente necessária uma temperatura elevada para o funcionamento eficiente do eletrólito, por exemplo, a zircônia estabilizada com ítria (ZEI) deve ser operada entre 800 e 1000 °C para conseguir uma condução iônica considerável. Sendo assim, na tecnologia PaCOS ocorrem muitos problemas devido a altas temperaturas de operação, tendo como o principal deles as dificuldades relacionadas ao estresse mecânico entre os componentes de uma pilha, já que cada um apresenta um coeficiente de expansão térmica diferente, implicando assim na limitação de sua comercialização (Mahato et al., 2015).

Uma estabilidade mecânica pode ser alcançada por materiais multifuncionais, que podem atuar tanto como eletrodos quanto eletrólitos. Esses materiais são comumente conhecidos como "*All-in-one*", em que pode-se obter graus de variabilidade na condutividade eletrônica e iônica de acordo com a atmosfera de oxidação ou redução. Alguns óxidos metálicos anfóteros podem ser usados como materiais multifuncionais, os materiais a base de Titanatos, por exemplo, com estrutura perovskita, têm sido reportados como compostos que apresentam comportamentos diferentes dependendo do tipo de atmosfera ao qual é exposto (Dong et al., 2016).

Estudos recentes têm demonstrado que o titanato de lantânio, estrôncio e cálcio (LSCT) tem a capacidade de atuar como anodo, catodo e até mesmo eletrólito por apresentar carácter multifuncional, sendo então um composto promissor para pesquisas voltadas à produção de PaCOS com maior estabilidade mecânica (Yaquub et al., 2013) e (Dong et al., 2016).

Este trabalho propôs-se, portanto, a produzir filmes de LSCT, com características adequadas, sobre substratos de aço inox 444 e quartzo, através da técnica de deposição por spray-pirólise, com aplicação como eletrólito em PaCOS-TI, avaliando-se as características estrutural, morfológica e elétrica desses filmes em dependência dos parâmetros de deposição, tais como temperatura de substrato e tempo de deposição. A viabilidade da técnica de deposição por spray-pirólise para produção destes filmes é um grande passo rumo às pesquisas com PaCOS.

## CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Pilhas a combustível

A pilha a combustível é um dispositivo de conversão eletroquímica que é uma grande promessa quanto à sua eficiência elétrica e significantes benefícios quanto a flexibilidade do combustível utilizado. Esse combustível encontra-se, em sua maioria, na forma de hidrocarbonetos e até mesmo resíduos urbanos e possui um alto gradiente de conversão de energia, com valores superiores a 70%, o que supera a conversão energética de fontes combustíveis tradicionais como pode ser visto na figura 1 (Mahato et al., 2015).

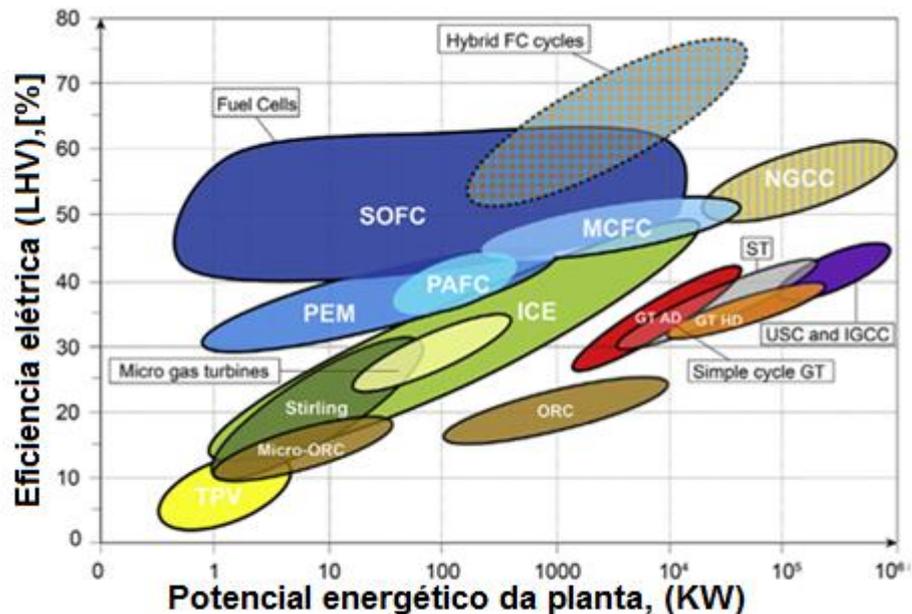


Figura 1: Esquema geral da eficiência elétrica em função do tamanho da planta em soluções de geração de energia de última geração, com base no combustível (Adaptado de Campanari et al., 2016).

De acordo com a figura 1, para um mesmo projeto de geração de energia a pilha a combustível de óxido sólido (PaCOS) apresenta maior eficiência energética se comparada com os motores de combustão interna por exemplo (do inglês ICE).

## 2.2 Pilhas a Combustível de Óxido Sólido

As pilhas a combustível de óxido sólido se diferenciam das demais pilhas por possuir todos os componentes no estado sólido, isso permite que as pilhas sejam conformadas de diversas formas e através de vários processos, além de permitir também sua utilização em temperaturas mais elevadas, buscando assim uma maior condutividade iônica resultando em maior eficiência. Estas são também classificadas como PaCOS-TI (temperatura intermediária) com temperatura de trabalho entre 500 - 900 °C como pode ser visto na figura 2 (Mahato et al., 2015).

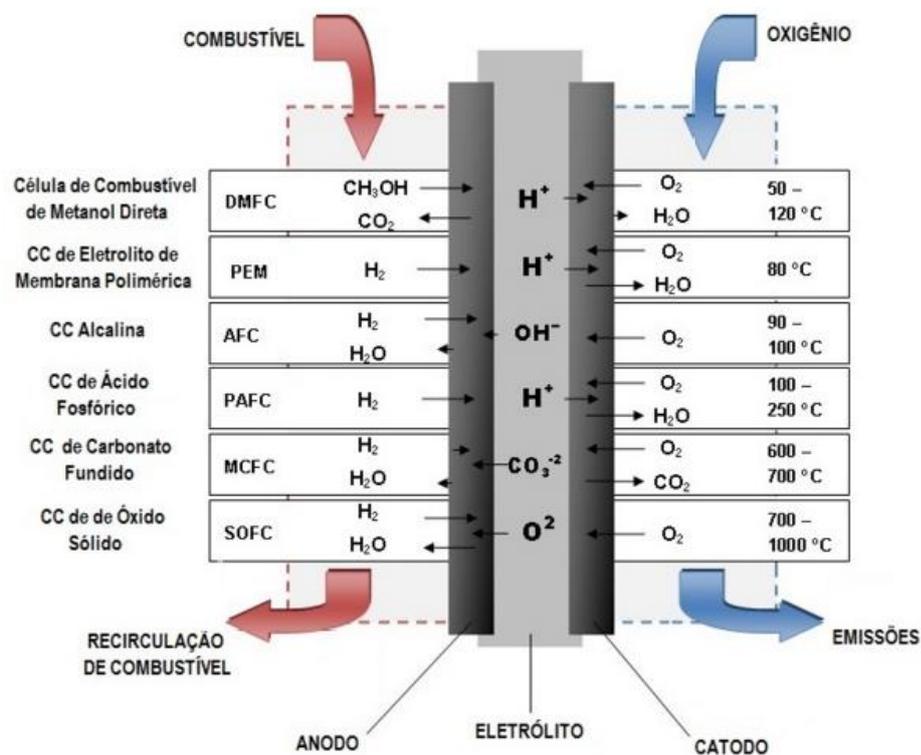


Figura 2: Principais tipos de pilhas e suas reações químicas específicas e temperatura de operação. (<http://automoveiseletricos.blogspot.com.br/2013/06/como-uma-celula-combustivel-e-o.html>, Visitado em 25/01/2016).

A aplicação prática (doméstica e industrial) das pilhas a combustível tem encontrado barreiras que dificultam sua popularização como por exemplo o alto custo dos materiais, a complexidade da fabricação das pilhas, as altas temperaturas operacionais, risco de sinterização dos eletrodos, sensibilidade térmica e estresse mecânico devido aos diferentes coeficientes de expansão térmica dos componentes (Mahato et al., 2015).

## 2.2.1 Princípio de funcionamento de uma PaCOS

Uma pilha a combustível produz energia através da reação química entre um combustível e um oxidante pela difusão dos íons óxidos gerados no processo. A pilha é composta por um eletrólito sólido denso disposto entre dois eletrodos porosos, sendo um o catodo e o outro o anodo como mostrado na figura 3. O combustível à base de hidrogênio entra pelo anodo onde ocorre a reação de oxidação, os elétrons gerados são conduzidos e reagem com o oxigênio que é reduzido. A combinação dos íons produz água e oxigênio residuais. É importante salientar que a difusão iônica pode ser tanto do próton quanto do ânion (Mahato et al., 2015).

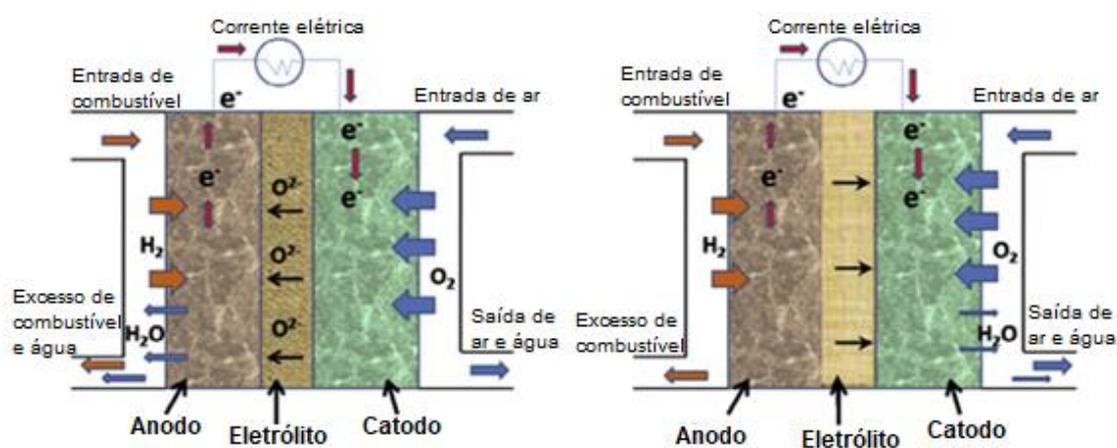


Figura 3: Diagrama esquemático de uma pilha a combustível de óxido sólido, mostrando: a) difusão iônica do íon catódico ( $O^{2-}$ ) e b) difusão iônica do íon anódico ( $H^+$ ) (Mahato et al., 2015).

## 2.2.2 Configurações de uma PaCOS

Devido a todos os componentes de uma PaCOS serem sólidos esta pode apresentar-se de formas e configurações diferentes dependendo da aplicação e proposta do trabalho, como pode ser visto nas figuras 4 e 5.

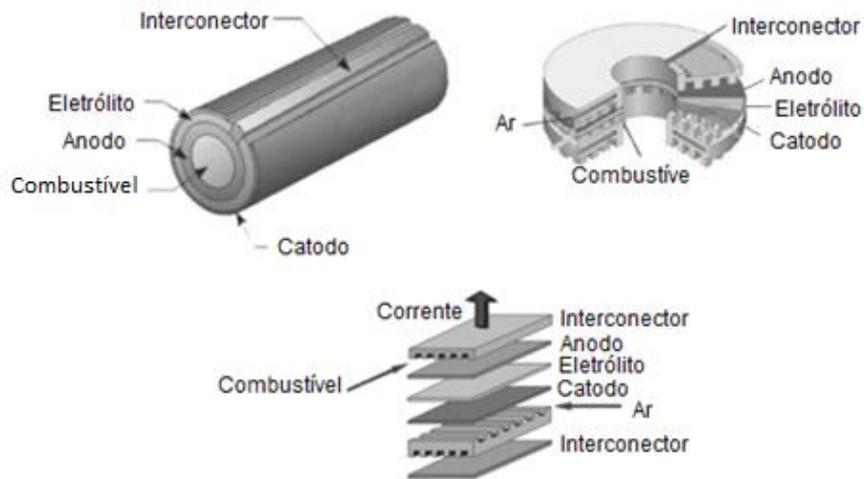


Figura 4: Esquemas dos tipos de configurações mais utilizadas em PaCOS, cilíndrica, disco e planar, respectivamente (Adaptado de Yamamoto et al., 2000).

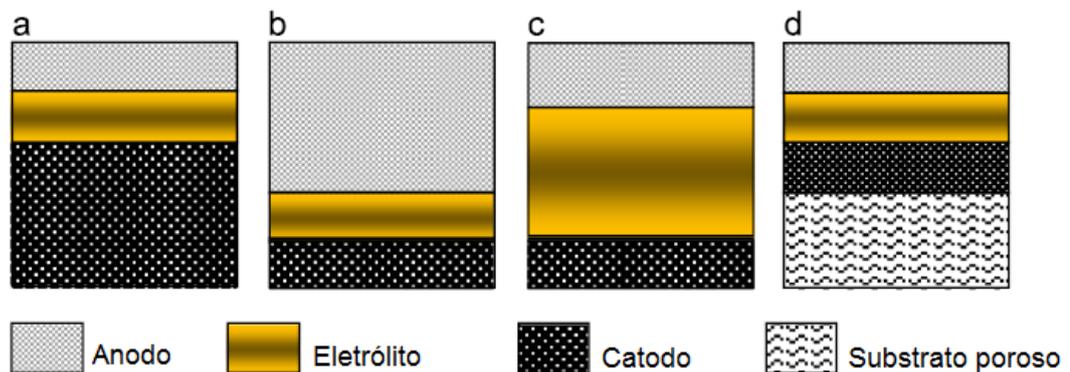


Figura 5: Possíveis arranjos de uma PaCOS de configuração planar suportada por a) catodo, b) anodo, c) eletrólito e d) substrato poroso. (Adaptada de Timurkutluk et al., 2016).

Como visto nas figuras 4 e 5, as pilhas podem apresentar estruturas tubulares, cilíndricas e planas com diversas variações quanto a ordem de empilhamento dos componentes.

### 2.2.3 Componentes de uma PaCOS

Uma PaCOS é constituída por uma série de pilhas unitárias interligadas, e cada pilha possui 4 componentes principais, como pode ser visto na figura 6, que

são o catodo, o anodo, o eletrólito e o interconector. Cada um desses componentes será abordado de forma breve a seguir.

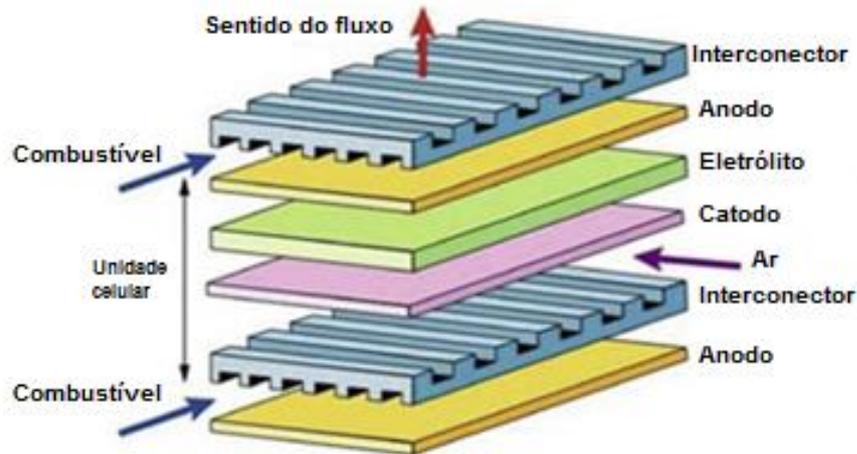


Figura 6: Montagem esquemática de uma PaCOS representando uma unidade de repetição de uma célula a combustível, adaptada (Em <<http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/printall.php>> acessado em 05 de dezembro de 2016).

Os componentes da PaCOS em geral devem ser estáveis em ambientes redutores e/ou oxidantes apresentando condutividade elétrica adequada, compatibilidade com os demais componentes do sistema principalmente no que diz respeito ao coeficiente de expansão térmica, baixo custo e facilidade de produção.

### 2.2.3.1 Anodo

O anodo é o eletrodo onde ocorre a oxidação eletroquímica dos combustíveis, e que ocorre preferencialmente em certos locais de superfície chamados limites trifásicos, que são essencialmente uma interface entre o eletrólito, o eletrodo e o gás. Os materiais anódicos devem possuir alta condutividade eletrônica (na faixa de 100 S/cm) e atividade eletrocatalítica suficiente para minimizar as perdas de polarização da reação de oxidação do  $H_2$  e alcançar a oxidação completa do combustível.

A polarização do ânodo é amplamente influenciada pela microestrutura do material escolhido, bem como sua morfologia, área exposta/ativa, conteúdo de

porosidade, tamanho e distribuição de porosidade para transporte eficiente de gás em ambiente de redução de alta temperatura e promoção de atividades catalíticas (em direção à oxidação e reformulação de combustível) na superfície intrínseca do material fabricado). Além destes requisitos, ele também deve possuir outras características importantes tais como: (Jiang e Chan, 2014).

- Boa estabilidade química e térmica;
- Coeficiente de expansão térmica (CET) compatível com os outros componentes adjacentes da estrutura da pilha;
- Resistência mecânica suficiente para suportar o peso físico e tensões mecânicas e
- Capacidade de suportar a flexibilidade do combustível e não reagir com gases combustíveis normalmente utilizados (por exemplo, hidrogênio).

### **2.2.3.2 Catodo**

O catodo é onde ocorre a reação de redução em que o oxigênio molecular (fornecido pelo ar) flui e é adsorvido na superfície do catodo poroso, e fica reduzido a íons de oxigênio, aceitando os elétrons de entrada do coletor de corrente. Dependendo da natureza do material utilizado, a reação de redução de  $O_2$  pode ocorrer tanto na interface do eletrodo/gás quanto na vizinhança da interface de eletrodo/eletrólito/gás (Mahato et al., 2015).

Os íons de oxigênio total ou parcialmente reduzidos ou as espécies atômicas são então transportados através das vias de massa ou de superfície para a interface eletrólito/eletrodo/gás onde ocorre a redução completa. Os íons óxidos são então transportados através do eletrólito denso (via difusão) até o anodo onde ocorre a oxidação do combustível.

Para uma operação eficiente de uma PaCOS, o catodo deve possuir as seguintes funcionalidades:

- Alta condutividade eletrônica (preferencialmente maior que 100 S/cm em atmosfera oxidante);

- Mínima ou nenhuma discrepância entre os valores de CTE do catodo e outros componentes da pilha;
- Boa compatibilidade química com o eletrólito e materiais de interconexão;
- Porosidade suficiente para permitir a rápida difusão do gás O<sub>2</sub> da interface catodo para catodo-eletrólito;
- Condutividade elevada do íon do óxido;
- Boa estabilidade sob uma atmosfera oxidante e
- Elevada atividade catalítica durante a reação de redução de oxigênio (ORR).

### 2.2.3.3 Interconector

Os interconectores proporcionam uma ligação elétrica entre o catodo de uma pilha unitária ao anodo da pilha adjacente num empilhamento e asseguram uma barreira física entre a atmosfera redutora (no anodo) e as atmosferas oxidantes (no catodo). Portanto, os critérios de seleção de materiais de interconexão são ainda mais rigorosos do que outros componentes da pilha (Alves, 2013).

O material de interligação deve possuir as seguintes funcionalidades:

- Alta condutividade elétrica;
- Estabilidade estrutural, micro-estrutural, química e de fase a uma temperatura de funcionamento de 800-1000 ° C em atmosferas oxidantes e redutoras;
- Excelente vedação a gás ou impermeabilidade ao oxigênio e ao hidrogênio;
- Coeficiente de expansão térmica compatível com o anodo e o catodo da pilha;
- Inércia química em relação aos componentes adjacentes;
- Resistência à oxidação, sulfidação e deposição de carbono e
- Resistência mecânica moderada bem como uma resistência à fluência elevada.

É importante salientar que um gradiente de pressão de O<sub>2</sub> mínimo é requerido através das interligações, de modo a restringir a alteração dimensional e minimizar o estresse mecânico, o que pode causar a fissuração da pilha e deteriorar

a funcionalidade celular global. Além disso, todos os componentes devem apresentar baixo custo e facilidade de fabricação e moldagem para o desenvolvimento de uma aplicação comercial.

#### **2.2.3.4 Eletrólito**

O eletrólito para uma pilha a combustível de óxido sólido (PaCOS) deve satisfazer uma combinação muito exigente de requisitos elétricos, químicos e mecânicos para ser adequado para aplicação prática. As vantagens dos eletrólitos sólidos sobre os eletrólitos líquidos, em dispositivos eletroquímicos são: longa vida útil; operação em largas faixas de temperatura, devido a sua alta estabilidade, principalmente no caso dos cerâmicos; possibilidade de miniaturização e, permitir a modulação de suas propriedades através de seu processamento (Kilner et al., 2016).

Os óxidos mais comuns para esta aplicação são aqueles que possuem a estrutura de fluorita, tal como a zircônia estabilizada com ítria (ZEI), sendo este um dos mais comum para PaCOS. Outros condutores iônicos de óxido de fluorita, tais como ceria dopada, também tem sido propostos como materiais eletrolíticos para PaCOS, especialmente para atingir o objetivo de operação em temperatura reduzida (600-800 °C). Mais recentemente, verificou-se também que uma série de outros materiais, incluindo perovskitas, brownmilleritas e óxidos de estrutura hexagonal possuem uma boa condutividade iônica a estas temperaturas mais baixas (Kilner et al., 2016).

As funções dos eletrólitos são: Separar os reagentes; impedir que passe corrente eletrônica internamente forçando-o a fluir em um circuito externo, sendo importante que o eletrólito seja um semicondutor para impedir que haja fuga de corrente elétrica pelo material; e promover a condução de portadores de cargas iônicas, fornecendo uma corrente iônica interna que deve balancear a corrente eletrônica do circuito externo.

Os principais requisitos para um eficiente funcionamento do eletrólito são:

- A condutividade dos íons de óxido deve ser suficientemente elevada (0,1 S/cm à temperatura de funcionamento);
- Número de transferência eletrônica baixa ( $<10^{-3}$ );
- Estabilidade termodinâmica e química em uma ampla gama de temperaturas (a partir da temperatura ambiente de 1000°C) e em atividades com teor de oxigênio variável ( $1-10^{-22}$ atm);
- Volatilização insignificante;
- Quimicamente inerte em relação aos materiais dos eletrodos durante o processamento;
- Compatibilidade de CTE com os demais componentes celulares e
- Possuir boas propriedades mecânicas (tais como resistência à ruptura maior que 400 MPa).

#### **2.2.4 Estrutura Cúbica da Perovskita em componentes das PaCOS**

A estrutura cúbica perovskita é pertencente à família das estruturas cristalinas ternárias e possui a fórmula  $ABX_3$ , onde A e B são cátions metálicos e X um ânion que geralmente é o oxigênio. A estrutura é construída a partir de um denso empacotamento de ânions (X), com dois tipos de sítios, um com coordenação seis e o outro com coordenação oito ou doze. Os sítios octaédricos podem hospedar pequenos cátions de um até seis estados de oxidação de valência, enquanto que os oito ou doze locais de coordenação podem ser localizados cátions de tamanho grande mono-, di- ou tri-valentes. Os compostos resultantes têm uma ampla gama de fórmulas químicas, propriedades e aplicações. Cada cátion A é rodeado por doze ânions X numa coordenação cúbico-octaédrica, e cada cation B é rodeado por seis ânions X, numa coordenação octaédrica. Cada anion X é rodeado por dois cátions do sítio B e quatro cátions do sítio A (Figura 7) (Moure et al. 2015).

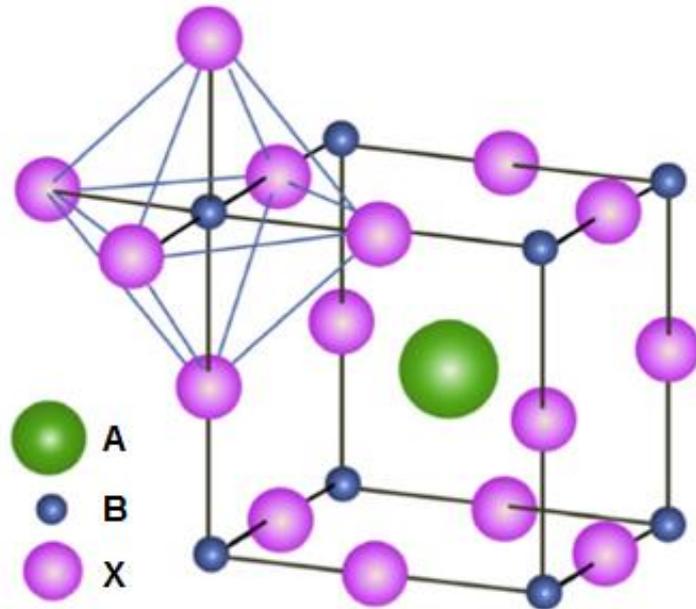


Figura 7: Figura esquemática da estrutura cúbica da Perovskita, Adaptada (Moure et al. 2015).

No caso do LSCT o Oxigênio irá ocupar os sítios "X", o Titânio os sítios "B" e os íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  e  $\text{La}^{3+}$  ocuparão os sítios "A" (Moure et al., 2015).

### 2.3 Caracterização do Titanato de Cálcio, Estrôncio e Lantânio ( $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$ ):

Yaqub e colaboradores (2013) realizaram a caracterização de anodos de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  (LSCT) produzidos pelo método de Pechini. Foi estudado o efeito da temperatura de tratamento térmico nas propriedades microestruturais e elétricas.

O processo de obtenção dos anodos de LSCT foi realizado pelo método de Pechini. Uma solução aquosa contendo quantidades estequiométricas de nitrato de lantânio (Aldrich, 99,999%), nitrato de estrôncio (Aldrich, > 99%), nitrato de cálcio (Aldrich, 99%) e dihidróxido de titânio (IV)-bis-(ammonium lactato), em água, com uma solução de etilenoglicol e ácido cítrico (ambos Sigma). A solução resultante foi aquecida numa chapa aquecedora de 80-100 °C. A evaporação do solvente levou à formação de um gel viscoso. O gel foi então seco e o resíduo resultante tratado termicamente em atmosfera ambiente, durante 5 horas, nas temperaturas de 900,

950, 1000 e 1100 °C correspondentes às amostras S1, S2, S3 e S4, respectivamente nos resultados apresentados nos itens 2.3.1 à 2.3.3.

A fórmula dos componentes adotada foi uma fórmula não estequiométrica dada por  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$ . Como pode ser visto, o sítio A, formado pelos íons La, Sr e Ca, apresenta-se com uma deficiência estequiométrica, que segundo Yaqub e colaboradores (2013), e Burnat e colaboradores (2012), justifica-se pelo fato de que compostos de LSCT não estequiométricos apresentam maior condutividade elétrica em relação a compostos estequiométricos, além de ter menor reatividade com outros componentes evitando assim a formação de fases secundárias indesejadas.

### 2.3.1 Caracterização Estrutural

A análise das formações de fases foi realizada através do difratômetro de raios X (DRX) da marca Philips usando a radiação Cu-K $\alpha$  para um ângulo de difração de  $2\theta$ , numa faixa de varredura de  $20^\circ$  a  $80^\circ$ . A figura 8 apresenta os difratogramas para 4 amostras de anodos de LSCT tratados termicamente nas temperaturas de 900 a 1100 °C.

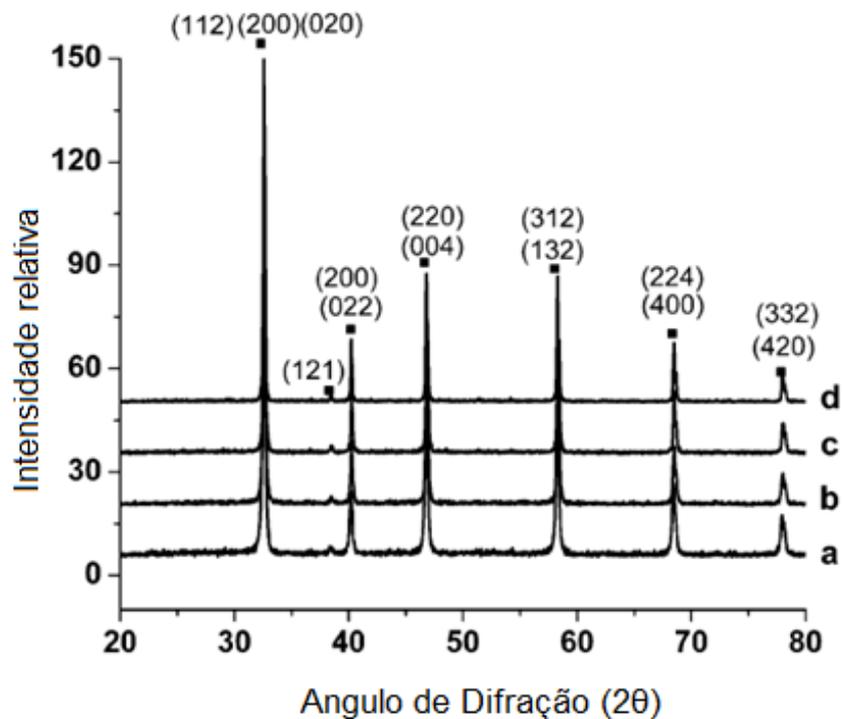


Figura 8: Difratogramas de raios X de amostras de anodo de LSCT produzidas pelo método de Pechini e tratadas termicamente nas temperaturas de a) 900, b) 950, c) 1000 e d) 1100 °C (Adaptada de Yaqub et al., 2013).

Todas as amostras apresentaram os picos referentes à estrutura da peroviskita e não apresentaram picos de impurezas. Através dos difratogramas os autores puderam determinar o tamanho dos cristalitos em função da temperatura de tratamento térmico como pode ser visto na tabela 1. O tamanho médio das partículas foi medido por um analisador por difração a laser (Mastersizer 2000).

Tabela 1: Tamanho do cristalito e tamanho médio das partículas, adaptada (Yaquub et al., 2013).

Amostras	Tamanho médio das partículas ( $\mu\text{m}$ )	Tamanho do cristalito (nm)
S1	3,16	33
S2	3,56	47
S3	3,79	53
S4	6,94	60

Como pode ser observado o tamanho do cristalito e o tamanho médio das partículas aumentaram com a elevação da temperatura de tratamento térmico.

É importante destacar que a dopagem com cálcio do titanato de lantânio e estrôncio leva a uma mudança na estrutura da rede de tetragonal cúbica para ortorrômbica devido ao tamanho dos íons de Ca serem menores do que os íons de Sr, portanto, Segundo Yaquub et. al (2013), a condutividade dos anodos de  $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$  (LST) pode ser elevada pela dopagem com Ca, já que este tende a diminuir o volume da célula unitária e assim aumentar a condutividade, tornando os orbitais e colaboradores de condução de Ti mais próximos um do outro. Em trabalho realizado por Aljaberi (2013) também foi demonstrado que um valor máximo de condutividade pode ser alcançado aumentando-se o nível do dopante Ca, já que os ions de  $\text{Ca}^{2+}$  tem menor raio iônico do que  $\text{Sr}^{2+}$  e semelhante ao do  $\text{La}^{3+}$ , o que favorece sua solubilidade no sistema, além de também melhorar a sinterabilidade do LSCT.

### 2.3.2 Caracterização Morfológica

Yaqub et al (2013) avaliaram o efeito da temperatura de tratamento térmico sobre o crescimento e nucleação de partículas através da análise microestrutural das amostras de LSCT. As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura são apresentadas na figura 9.

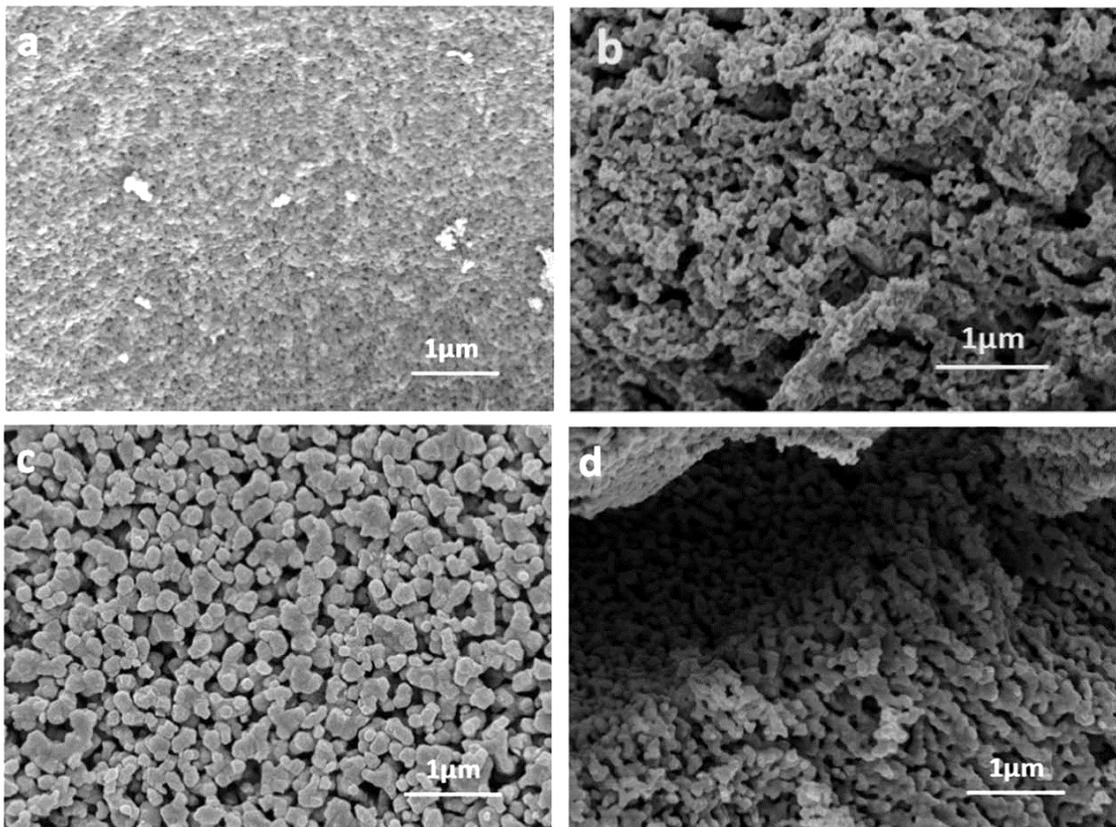


Figura 9: Micrografias de pós LSCT após tratamento térmico nas temperaturas de: (a) 900 (S1); (b) 950 (S2); (c) 1000 (S3) e (d) 1100 °C (S4) (Yaqub et al., 2013).

Pode ser observado na figura 9 que o tamanho de partícula aumentou com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Segundo Yaqub, a partir de micrografias obtidas por MEV, pode-se notar que a amostra S1 consiste em partículas com tamanho médio entre 100 e 150 nm enquanto que a S4 apresenta partículas consideravelmente maiores. É visto que enquanto S1 compreende partículas bastante isoladas, o pó tratado acima de 1000 °C exibe partículas mais aglomeradas e densas com tamanhos de partículas maiores. Esta diferença na microestrutura afeta o processo de prensagem e posterior sinterização, pois geralmente, quanto menor o tamanho das partículas, mais denso serão as amostras produzidas, sendo, portanto, esse um dos principais problemas quanto a produção destes componentes por pós.

### 2.3.3 Caracterização Elétrica

#### 2.3.3.1 Comportamento elétrico de semicondutor.

Yaqub et al (2013) realizaram teste de condutividade elétrica em 4 amostras de pós de LSCT tratados termicamente nas temperaturas de 900, 950, 1000 e 1100 °C e prensadas, sob pressão de 1 tonelada, no formato de discos de 13 mm para aplicação como anodos, onde pôde-se avaliar o comportamento da condutividade em função do inverso da temperatura em atmosfera ambiente (Figura 10) através do qual também foi possível obter a energia de ativação das amostras (Tabela 2).

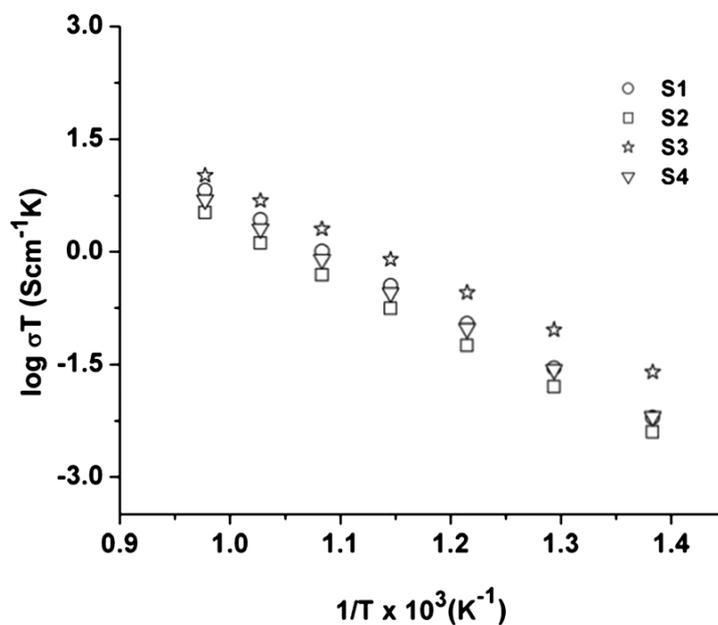


Figura 10: Variação da condutividade elétrica pelo inverso da temperatura para anodos de LSCT produzidos pelo método de Pechini (Yaqub et al., 2013).

Tabela 2: Energia de ativação das amostras de LSCT preparadas, adaptada (Yaqub et al., 2013).

Amostras	Energia de ativação (eV)
S1	1,478
S2	1,423
S3	1,280
S4	1,404

Como pode ser observado na figura 10, todas as amostras apresentaram uma curva do tipo Arrhenius explicitando um comportamento de semicondutor para o material, visto que com o aumento da temperatura diminui-se a resistência do material. A energia de ativação das amostras obteve um valor médio próximo de 1,4 eV.

É importante dizer que a curva do tipo Arrhenius, específica para sólidos iônicos polares, assume que a dependência da condutividade elétrica de filmes de LSCT em função da temperatura segue o mecanismo de pequenos polarons que é composto por um elétron e um campo de deformações associado. Quando um elétron se move lentamente pelo interior de um cristal pode produzir uma deformação na rede cristalina que o rodeia ao interagir com os átomos próximos. Esta deformação se liga ao elétron e se movimenta junto a ele através da rede, dando lugar a um polaron, como exposto na figura 30 (Kittel, 2006).

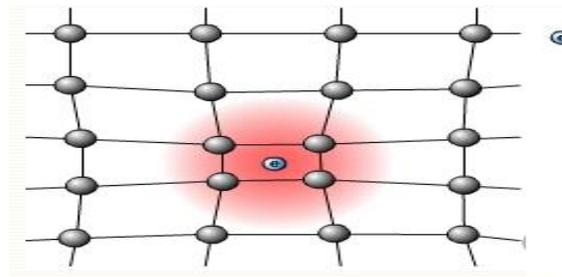


Figura 11: Representação de um polaron numa rede cristalina (<[http://people.na.infn.it/~perroni/research\\_new/research.htm](http://people.na.infn.it/~perroni/research_new/research.htm)> Acessado em: 15 de março de 2017).

### 2.3.3.2 Comportamento elétrico de condução mista.

Um comportamento elétrico encontrado em titanatos ( $\text{ATiO}_3$ ) é o de condução mista, em que a condução elétrica aumenta com a elevação da temperatura até um determinado patamar e em seguida volta a cair (Li et al, 2010).

Li e colaboradores (2010) produziram pastilhas uniaxiais de Titanato de Estrôncio e Lantânio ( $(\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7})_{1-x}\text{TiO}_3$  (LST) através do método de Reação do Estado Sólido, sinterizadas a  $1500^\circ\text{C}$  por 10h para aplicação como anodo em PaCOS.

Foi realizada a caracterização elétrica do material para diferentes deficiências do sítio A como é mostrado na figura 12.

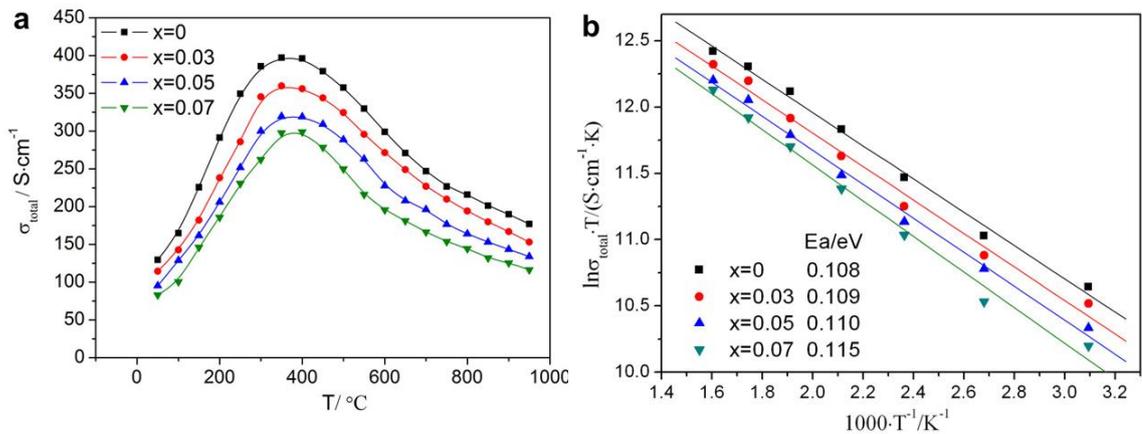


Figura 12: (a) Condutividade elétrica dos anodos de  $(La_{0,3}Sr_{0,7})_{1-x}TiO_3$  produzidos pelo método RES em função da temperatura e (b) variação da condutividade elétrica pelo inverso da temperatura (Adaptado de Li et al., 2010).

Li e colaboradores (2010) demonstraram que os anodos de LST possuíam o comportamento de condução mista, aumento da condutividade até uma certa temperatura e depois decaimento. Segundo Li e colaboradores a temperatura onde ocorre essa transição pode ser determinada segundo a equação 2.3.3.2.1, em que “ $E_a$ ” é a energia de ativação, “ $K$ ” é a constante de Boltzman ( $K=8,617 \times 10^{-5}$  eV/K) e “ $T_{max}$ ” a temperatura de transição da condução mista.

$$E_a = KT_{max} \quad (\text{Eq.: 2.3.3.2.1})$$

A temperatura teórica encontrada por Li e colaboradores (2010) diferiu do valor encontrado experimentalmente de 350°C para anodos de LST produzidos por RES. Essa diferença está relacionada a mudança estrutural do composto durante o processo de aquecimento.

Geralmente, aceita-se que a condução eletrônica em perovskitas ocorre pelo salto de elétrons (hopping) entre íons multivalentes do sítio B e íons de oxigênio seguindo os caminhos B-O-B. Em altas temperaturas, ocorre perda de oxigênio na rede gerando mais vacâncias de oxigênio, prejudicando a conexão B-

O-B e, portanto, deteriora a condução eletrônica, levando a uma diminuição da condutividade com antecedência, sendo esse mecanismo conhecido como teoria da percolação (Li et al, 2010).

### 2.3.3.2.1 Teoria da Percolação

A teoria da percolação, desenvolvida em 1957 por Broabent & Hammersley, procura descrever fenômenos físicos tais como o fluxo de corrente elétrica através de materiais, por meio de análises estatísticas (Coelho, 2014).

Existem basicamente dois tipos de modelos de percolação: a percolação por sítios e a percolação por ligação. No primeiro, considera-se uma rede quadrada bidimensional formada por  $n$  sítios vazios (Figura 13), na qual todos os sítios da rede são separados com a mesma distância entre seus vizinhos mais próximos, de tal forma que, em cada local da rede, há uma probabilidade  $p$  de um sítio estar preenchido (Figura 13-a) e probabilidade  $1 - p$  deste sítio estar vazio (Figura 13-b). No segundo modelo, as ligações são estabelecidas entre os dois sítios vizinhos em uma rede. Cada ligação tem uma probabilidade  $p$  de existir e a probabilidade  $1 - p$  de não conectar os sítios vizinhos. Em ambos os casos, as estruturas de pontos conectados podem ser definidas como aglomerados de forma que é possível criar um caminho entre quaisquer dois pontos do aglomerado. Neste caso, o valor de  $p$  para o qual forma-se este aglomerado pode ser chamado de probabilidade crítica ( $p_c$ ), ou limiar de percolação, que será o valor determinante para que haja a percolação em um sistema (Coelho, 2014).

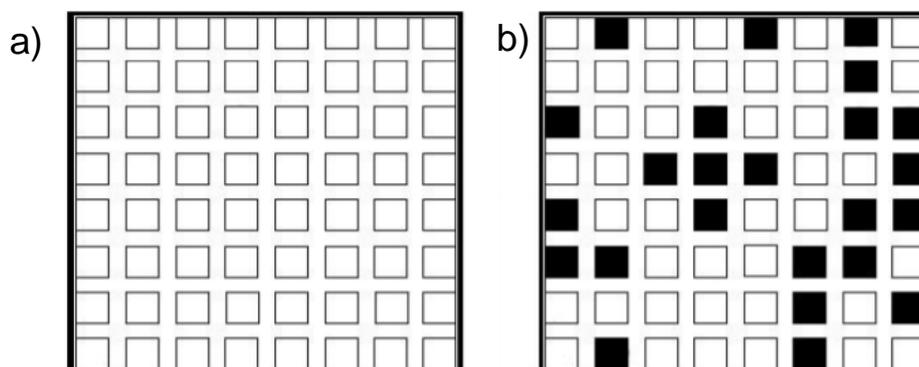


Figura 13: Exemplo de uma rede bidimensional (a) de sítios desocupados ( $1-p$ ) e (b) de sítios ocupados ( $p$ ).

Portanto, tem-se que, a percolação ocorrerá quando as partículas condutoras estiverem suficientemente bem dispersas e conectadas para que haja a formação de um caminho ininterrupto pela rede dimensional proporcionando fluxo de corrente. Esta concentração de sítios preenchidos é chamada de concentração crítica (ou limiar de percolação). Quando a concentração de sítios se aproxima da concentração crítica, surge o primeiro caminho ininterrupto de sítios ocupados de um eletrodo ao outro, podendo-se dizer que o sistema percolou.

No caso dos anodos de LST, o aumento das vacâncias de oxigênio, com o aumento da temperatura, leva a diminuição de sítios abaixo do limiar de percolação fazendo com que a condutividade eletrônica também decaia.

#### **2.3.4 Análise do Caráter Multifuncional do LSCT**

Em um trabalho realizado em 2016, Dong e colaboradores estudaram a viabilidade da aplicação de componentes de LSCT, produzidos por pó, para aplicação como anodo, catodo e eletrólito em PaCOS, com diferentes configurações, tendo em vista demonstrar a capacidade multifuncional do material. O sucesso desse trabalho implicaria na possibilidade de construção de uma pilha feita de apenas um material, o que reduziria em muito os problemas ocasionados pelo estresse mecânico devido aos diferentes coeficientes de expansão térmica (Dong et al., 2016).

Os pós de LSCT foram produzidos pelo método de Pechini, de forma similar a descrita anteriormente, e prensados a seco para formar os componentes das pilhas. Todas as pilhas confeccionadas possuíam um diâmetro de 13 mm e espessura de 1 mm.

Na caracterização estrutural feita no material utilizado foi possível verificar a formação de fases de LSCT por difração de raios X (DRX), em temperatura ambiente, onde foi observada as reflexões referentes à estrutura da perovskita, como pode ser visto na figura 14.

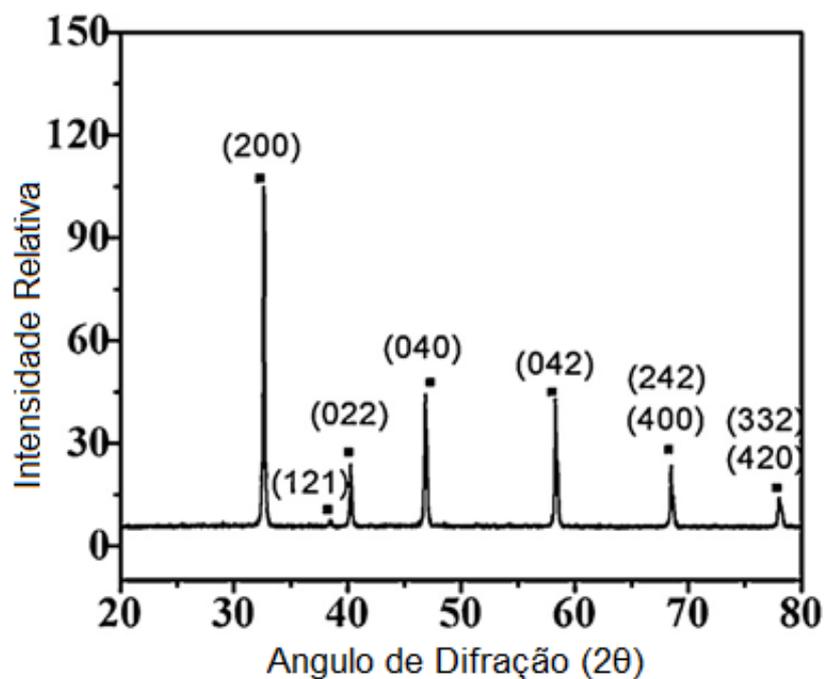


Figura 14: Difratogramas de raios X de amostras de pós de LSCT produzidas pelo método de Pechini (Dong et al., 2016).

Não foram identificados picos referentes a fases secundárias ou impurezas e o difratograma apresentou-se bem similar aos dados obtidos por Yaqub et al. (2013).

A fim de provar o caráter multifuncional do LSCT, Dong e colaboradores (2016), realizaram testes de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE, do inglês EIS) em amostras com diferentes configurações e aplicadas em diferentes atmosferas. Primeiramente, foi avaliada a impedância para um dispositivo com LSCT puro (Dispositivo A), apenas recoberto nas duas superfícies com pasta de prata, que atuou como um coletor de corrente.

Na figura 15 pode ser visto o resultado para o teste de EIE feito neste dispositivo em atmosfera ambiente e em atmosfera contendo H<sub>2</sub>.

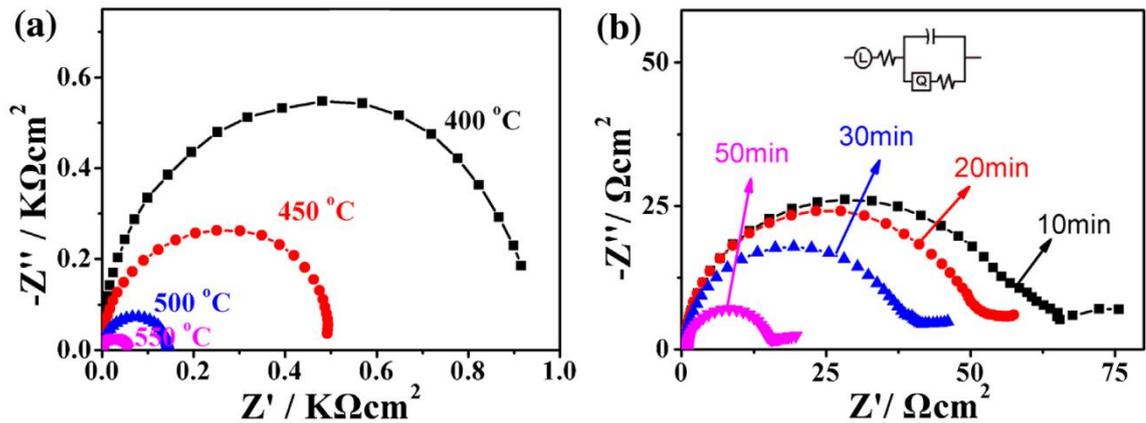


Figura 15: Perfis de EIE para o dispositivo A em (a) ar para as temperaturas de 400-550 °C e em (b) atmosfera contendo H<sub>2</sub> a 550 °C (Adaptada de Dong et al., 2016).

De acordo com o gráfico, em atmosferas contendo apenas oxigênio (Figura 15-a), pode ser observado uma alta impedância e uma baixa condutividade para temperaturas abaixo de 600 °C. Já para uma atmosfera contendo H<sub>2</sub> (Figura 15-b) a condutividade é muito mais elevada e a impedância diminui consideravelmente com o aumento do tempo de operação do dispositivo. Segundo Dong et al. (2016), o aumento da condutividade pode ser explicado pela redução do íon Ti<sup>4+</sup> para Ti<sup>3+</sup> em atmosfera contendo H<sub>2</sub> o que leva a uma melhora na performance do componente como um anodo.

Uma segunda configuração foi feita em que o Ni atuava como o anodo e o LiNiCoO<sub>2</sub> como catodo, substituindo ambos a cobertura de prata, e o LaSrCaTiO<sub>3</sub> teve a função de eletrólito, ficando a configuração da seguinte forma Ni/LSCT/NCL (Dispositivo B).

Segundo Dong et al. (2016), a corrente gerada obteve um aumento de 10 vezes em relação ao dispositivo A como pode ser visto na figura 16-a.

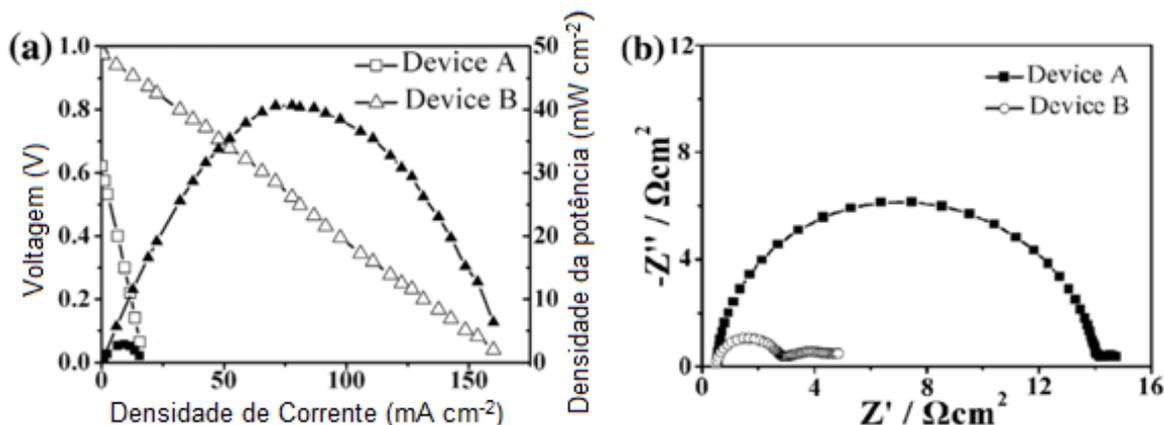


Figura 16: (a) Gráfico da tensão pela corrente (V-I) realizado nos dispositivos A e B a 550 °C e (b) EIE em ambiente contendo H<sub>2</sub> também para os dispositivos A (Ag/LSCT/Ag) e B (Ni/LSCT/NCL) (Adaptada de Dong et al., 2016).

Na figura 16-b pode ser observado o resultado de EIE para os dispositivos A e B em atmosfera contendo H<sub>2</sub>. A resistência no dispositivo A é maior que no dispositivo B. Pode ser visto que os semicírculos começam na mesma origem no eixo-x demonstrando a mesma resistência bulk (resistência ôhmica) para o LSCT como eletrólito em ambos os dispositivos. Entretanto, o tamanho do espectro B é numa ordem de grandeza 5 vezes menor. Isso pode ser explicado pela diferença na resistência dos eletrodos utilizados no dispositivo B para com a cobertura de prata do dispositivo A, além da baixa atividade catalítica desta pilha (Dong et al., 2016).

Segundo Dong e colaboradores (2016), esses resultados demonstraram que o LSCT é um material multifuncional e que, portanto, pode ser usado como eletrólito, anodo e catodo.

Em paralelo foi construído um dispositivo C em que foi adicionado samário dopada com cério (SDC) ao LSCT, preparando assim um compósito de LSCT:SDC com 60:40% em peso respectivamente (O dispositivo completo possuía a seguinte configuração Ni/LSCT:SDC/SDC/NCL:SDC/Ag).

Foi estudado o comportamento anódico e catódico do eletrodo de LSCT-SDC expondo-o em atmosfera redutora e oxidante. A figura 17 mostra o EIE para o dispositivo C em circuito aberto abaixo de 550°C sob condução anódica ou catódica.

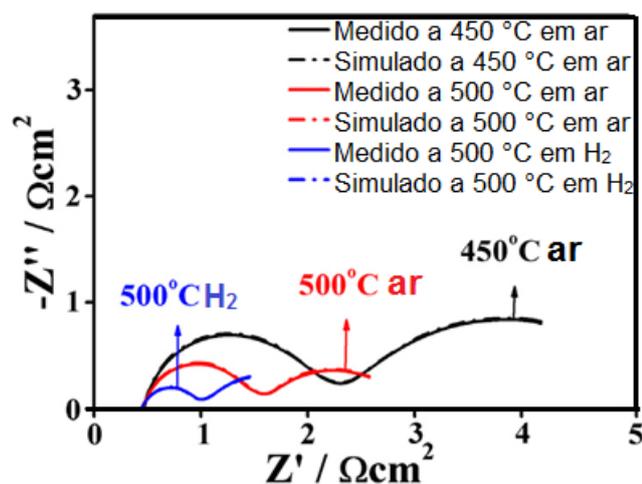


Figura 17: Gráfico de EIE para o dispositivo C testado em ar a 500 e 400 °C e em ambiente contendo H<sub>2</sub> a 500°C (Adaptada de Dong et al., 2016).

Dong et al. (2016), esclarecem que o comportamento demonstrado pelo eletrodo LSCT-SDC no gráfico de espectroscopia de impedância eletroquímica apresenta de forma clara um comportamento de anodo por parte do LSCT-SDC, em atmosfera contendo H<sub>2</sub>, evidenciado pelo semicírculo seguido de um longo processo do eletrodo. Em atmosfera contendo O<sub>2</sub>, um complexo processo de polarização pode ser observado, revelando assim uma resposta catódica do material, demonstrado por uma maior resistência à polarização em relação ao comportamento anódico. H<sub>2</sub>

Estes resultados, segundo Dong et al. (2016), demonstraram que o compósito LSCT-SDC apresenta também comportamento multifuncional, podendo ser utilizado como anodo ou catodo.

Um gráfico de Arrhenius foi traçado avaliando-se o comportamento da condutividade elétrica do material em função da temperatura para o LSCT (dispositivos A e B) e o compósito LSCT:SDC (dispositivo C), como pode ser visto na figura 18. Também estão descritos os valores da respectiva energia de ativação.

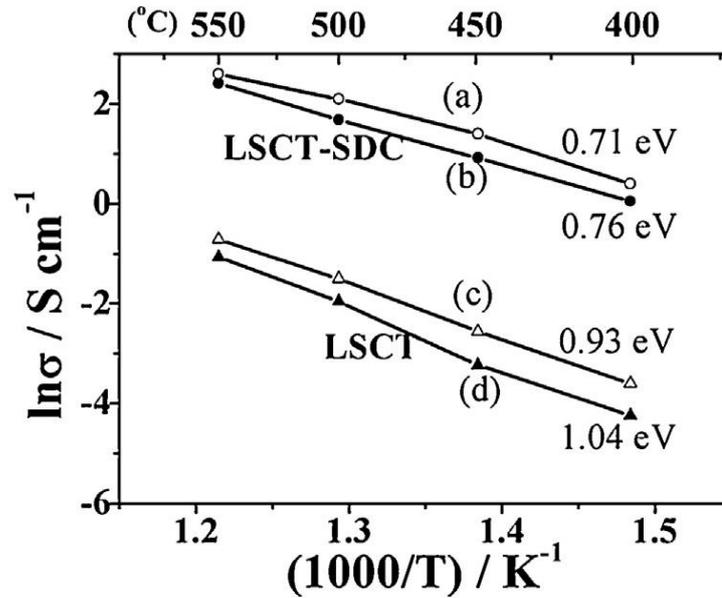


Figura 18: Variação da condutividade pelo inverso da temperatura para os dispositivos A (LSCT) e C (LSCT-SDC) analisados em atmosfera ambiente (símbolos vazios) e em atmosfera contendo H<sub>2</sub> (Símbolos preenchidos) produzidos pelo método de Pechini (Adaptada de Dong et al., 2016).

No gráfico da figura 18 pode ser observado que ambos os componentes (LSCT e LSCT:SDC) apresentam o comportamento de um semiconductor para uma determinada faixa de temperatura, já que a resistência elétrica do material diminui com o aumento da temperatura. Pode ser observado também que a energia de ativação em cada dispositivo foi menor para o teste realizado em atmosfera contendo H<sub>2</sub> em relação a atmosfera contendo apenas O<sub>2</sub>.

Os valores de energia de ativação mais elevada para o LSCT em comparação com aqueles no caso LSCT-SDC podem estar relacionados ao mecanismo de condução do LSCT e o mecanismo de condução interfacial para LSCT-SDC (Dong et al., 2016).

Além desses trabalhos é possível encontrar referências a outros artigos sobre o uso de LSCT, LST e LSCoT para produção de componentes de PaCOS, preparados pelos métodos de Pechini e de reação por solução sólida, em que são preparados pós com posterior prensagem (Verbraeken et al., 2012); (Burnat et al., 2012) e (Lou et al., 2016). Porém, até o presente momento, não foram encontrados na literatura acadêmica trabalhos referentes à produção de filmes de LSCT, tão pouco sua aplicação em eletrodos e eletrólitos de PaCOS, produzidos pelos

métodos convencionais de deposição de filmes. Tendo isso em vista, podemos dizer que este trabalho apresenta um certo ineditismo, por ser um dos primeiros a propor a produção de filmes de LSCT por um dos métodos convencionais de deposição de filmes, através do método de spray-pirólise.

Apesar da escassez de trabalhos referentes a produção de filmes de LSCT, podem ser encontrados na literatura trabalhos referentes à produção de outros titanatos ( $\text{TiO}_3$ ) na forma de filmes, tais como o  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{LaTiO}_3$ , entre outros, que foram produzidos por técnicas convencionais de produção de filmes (Panomsuwan et al., 2014; Kim et al., 2015; Marozau et al., 2011).

Na seção a seguir serão abordados de forma breve alguns dos métodos convencionais de produção de filmes, e apresentados trabalhos que utilizaram tais técnicas para a deposição desses filmes a base de titanatos.

## **2.4 Técnicas de Deposição de Filmes**

### **2.4.1 Deposição por Laser Pulsado**

A técnica de deposição por laser pulsado (DLP), também chamada de *Laser Ablation*, é uma técnica de deposição de filmes que usa um raio laser de alta energia para bombardear um ou mais alvos a uma determinada pressão de vácuo. As áreas dos alvos atingidas pelo laser experimentam a transição do sólido para a fase de vapor e em seguida formam um revestimento sobre o substrato. Esta técnica é utilizada na preparação de semicondutores, filmes dielétricos, em supercondutores de temperatura elevada, podendo ser aplicada em óxidos, nitretos, carbonetos, filmes metálicos e até mesmo polímeros orgânicos (Hwang et al., 2015).

DLP é uma forma de deposição física de vapor (DFV). O projeto do sistema é um pouco diferente de outros sistemas DFV por apresentar uma fonte externa de laser. A faixa útil de comprimentos de onda de laser para a deposição de filmes por DLP situa-se entre 200-400 nm já que a maioria dos materiais exibem uma forte absorção nesta região espectral, sendo, portanto, importante que as fontes de lasers utilizadas sejam capazes de gerar energia de fótons dentro dessa faixa.

Nesta gama de comprimento de ondas, existem poucas fontes de laser comercialmente disponíveis capazes de fornecer facilmente as densidades de energia elevadas ( $1\text{J}/\text{cm}^2$ ), em áreas relativamente grandes ( $10\text{ mm}^2$  ou mais), que são necessárias para a técnica de DLP, o que torna o processo significativamente custoso (Wang K., 2013).

Uma configuração típica para um sistema de PLD é mostrada na figura 19.

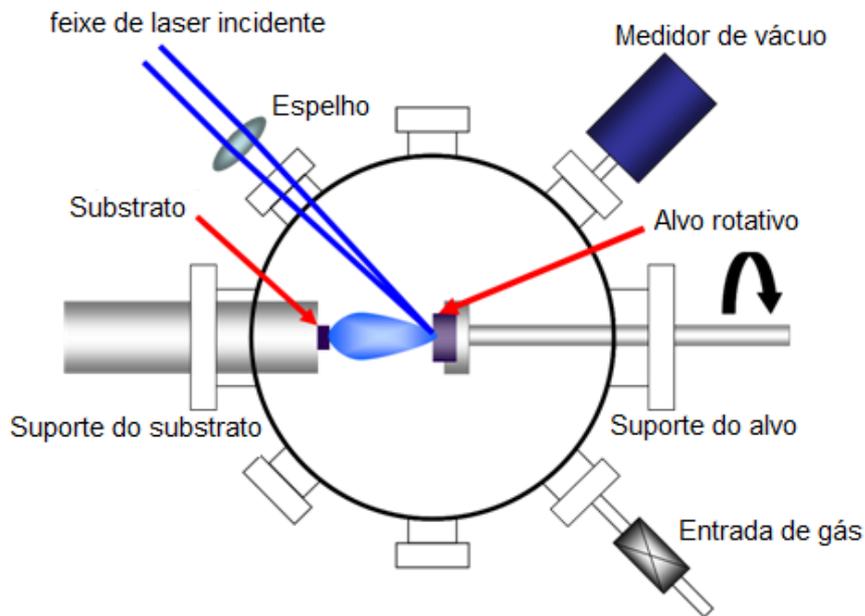


Figura 19: Esquema do sistema de Deposição por Laser Pulsado, adaptado (Wang K., 2013)

O sistema consiste de dois componentes principais, um é a fonte externa de laser e outro é a câmara de vácuo de aço inoxidável. O laser geralmente é colocado de frente para a câmara de vácuo podendo ser ajustado em certos ângulos com a ajuda de um espelho refletor. Dentro da câmara de DLP, um alvo e um suporte de substrato estão alinhados na mesma direção, mas separados por uma distância de 3 cm a 5 cm, sendo este intervalo de distância o mais indicado experimentalmente para uma deposição eficiente. Quando o feixe de laser incidente bombardeia o alvo rotativo, o aumento localizado da temperatura provoca a vaporização do material gerando um plasma com espécies altamente energéticas, por exemplo, íons, elétrons, átomos e moléculas que irão se depositar sobre o substrato.

O crescimento do filme depende de vários parâmetros, tais como fluência a laser, taxa de repetição de laser, temperatura do substrato e nível de vácuo. É importante dizer que, ajustando-se o número de pulsos de laser nos alvos, camadas com diferentes espessuras controláveis podem ser depositadas (Wang K., 2013) (Hwang et al., 2015).

Aguesse et al. (2015), utilizaram a técnica de deposição por laser pulsado para deposição de filmes de titanato de lantânio e lítio (LLTO) com aplicação como eletrólito, sobre substratos de  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  e  $\text{MgO}$ , e com variação de concentração do Li de 0-20%. Na tabela 3 estão os parâmetros utilizados por Aguesse et al.

Tabela 3: Parâmetros de deposição dos filmes de titanato de lantânio e lítio (LLTO) por Laser Pulsado adotados por Aguesse et al., 2015.

PARÂMETROS	VALORES
Laser	A KrF excimer laser ( $\lambda = 248 \text{ nm}$ )
Densidade de energia	$\sim 1,07 \text{ J/cm}^2$
Repetição da rotação	8 Hz
Alvo	$\text{Li}_{0,37}\text{La}_{0,54}\text{TiO}_3$
Substrato	$\text{SrTiO}_3$ (STO), $\text{LaAlO}_3$ (LAO) e $\text{MgO}$
Pressão de base	$< 4,0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$
Pressão de gás	4-20 Pa
Temperatura do substrato	750 - 880 °C
Tratamento	-----

Aguesse e colaboradores, (2015), não mencionam em seu trabalho se houve ou não tratamento térmico posterior, os autores apenas dizem que após a deposição os substratos foram resfriados em uma atmosfera contendo gás  $\text{O}_2$  na pressão de 1 atm a uma temperatura constante de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Nas figuras 20-22 são apresentadas as imagens dos filmes obtidas utilizando o microscópio eletrônico de transmissão (MET), o difratograma de raios X, e a medição de variação da condutividade elétrica ( $\text{S.cm}^{-1}$ ) em função do inverso da temperatura de medida, respectivamente.

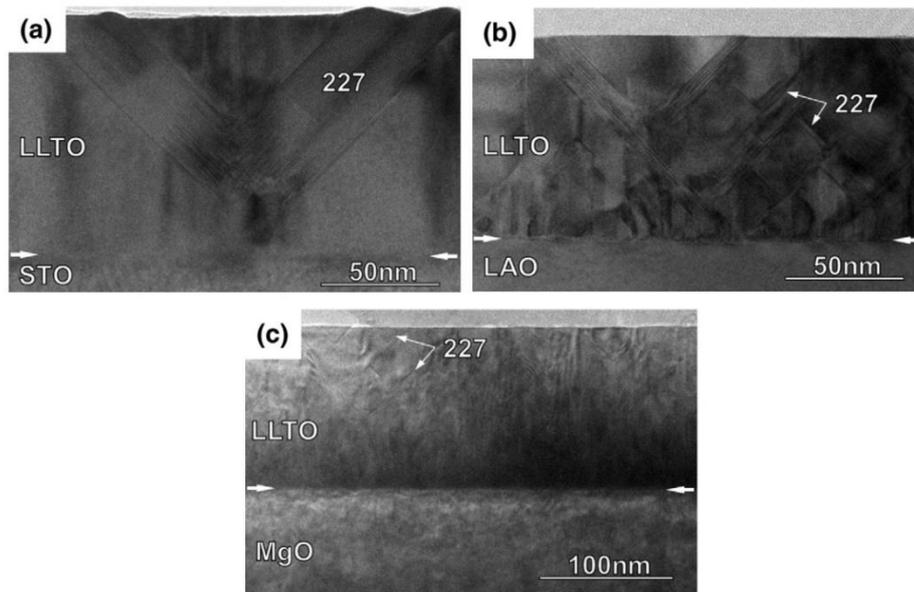


Figura 20: Imagens transversais de MET usando difração de elétrons (DE) de filmes de LLTO depositados sobre os substratos de: (a) STO, (b) LAO e (c) substratos de MgO na temperatura de 880°C. A interface entre o filme e o substrato é indicada com setas (Adaptada de Aguesse et al., 2015).

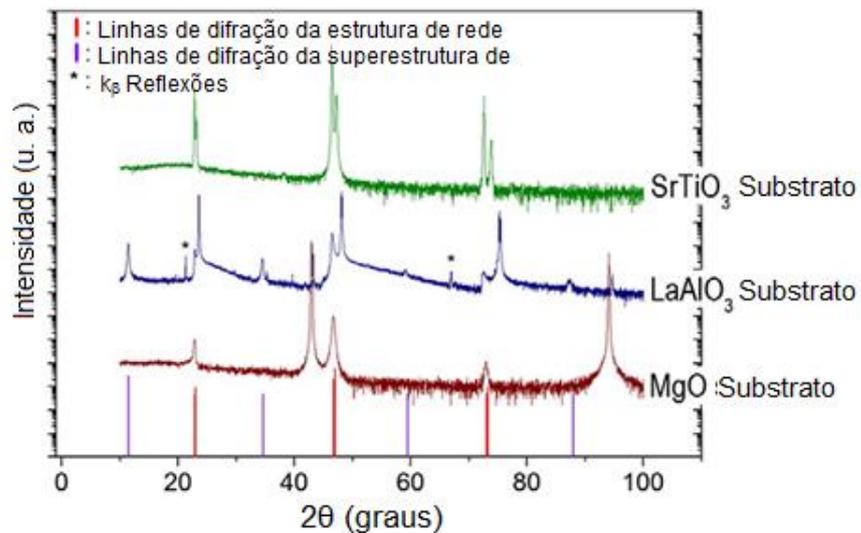


Figura 21: Difractogramas de raios X de filmes de LLTO depositados por DLP sobre substratos de STO, LAO e MgO orientados ao longo da direcção (001) a 880 °C e sob uma pressão de oxigênio de 10 Pa (Adaptada de Aguesse et al., 2015).

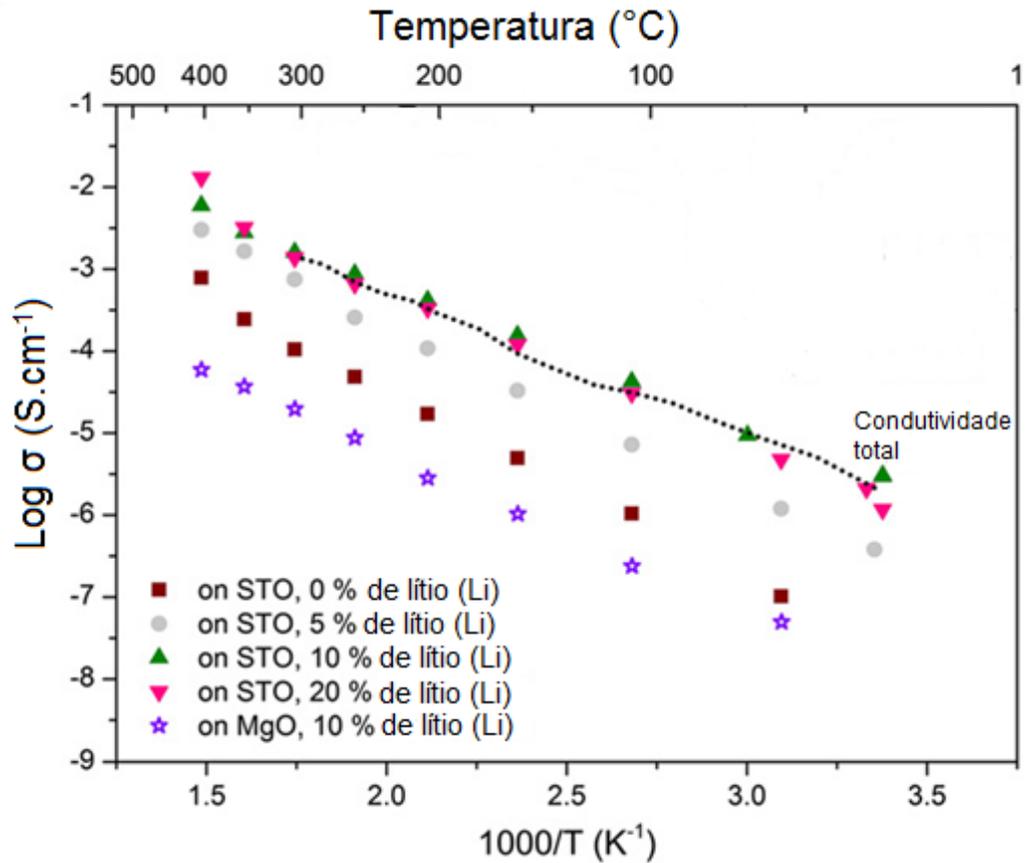


Figura 22: Variação da condutividade elétrica (S.cm<sup>-1</sup>) em função do inverso da temperatura de medida para filmes de LLTO depositados por laser pulsado sobre substrato de MgO e STO na temperatura de 880 °C, com variação na quantidade de Li de 0-20% (Adaptada de Aguesse et al., 2015).

Aguesse e colaboradores (2015) concluíram que é necessário usar um alvo rico em lítio para produzir uma quantidade de pelo menos 10% em mol de lítio no filme para alcançar a condutividade iônica máxima. Os filmes depositados apresentaram aspecto denso e com a fase LLTO presente, porém continham uma fase secundária não desejada de  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  que, segundo os autores, dificultam a condutividade iônica do material. Pode-se concluir através do trabalho realizado por Aguesse e colaboradores (2015) que a técnica de deposição por laser pulsado foi eficiente para produção de filmes de LLTO.

## 2.4.2 Deposição Química de Vapor por Aerosol

O método deposição por aerosol (DA) baseia-se na ligação das partículas por choque devido ao impacto de partículas cerâmicas ultrafinas com uma superfície. Primeiro, as partículas são misturadas com um gás para gerar um aerosol, que é ejetado através de um bocal a uma baixa pressão e colide sobre um substrato para formar um filme. Durante o impacto com o substrato, parte da energia cinética da partícula é convertida em energia térmica, causando aumento de temperatura no ponto de impacto e promovendo a ligação entre o substrato e as partículas e também entre as partículas (Kim et al., 2015).

A Figura 23 mostra um esquema do sistema de deposição por DA, utilizado por Kim e colaboradores, adaptado do trabalho feito por Akedo em 2007.

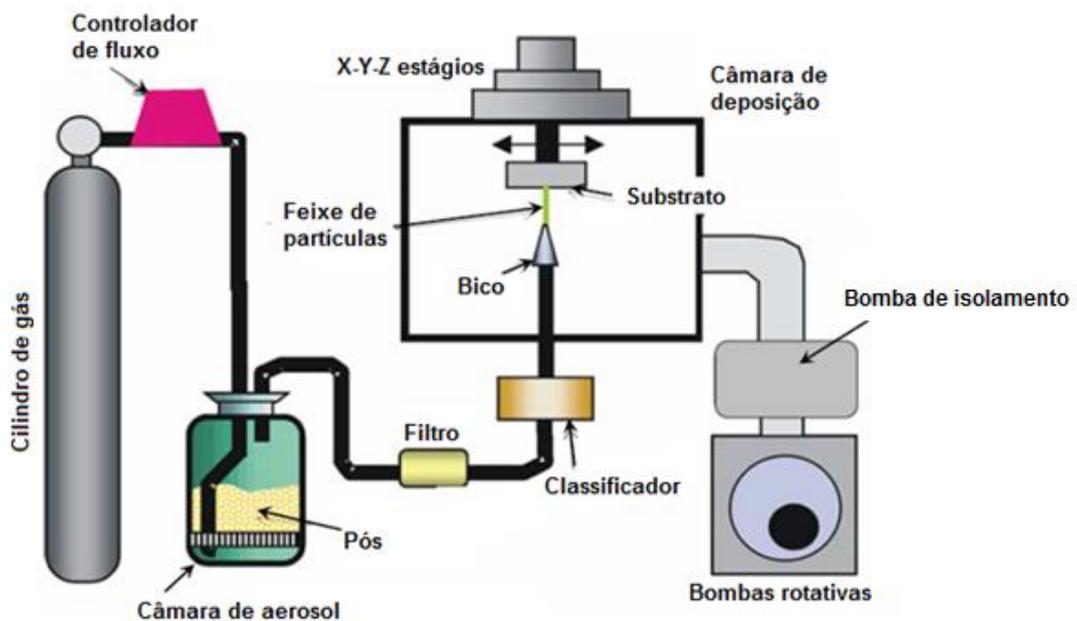


Figura 23: Esquema do sistema de deposição por aerosol (AD), adaptado de Akedo 2007.

O aparelho DA consiste em duas câmaras de vácuo conectadas por um tubo. A primeira câmara é onde ocorre a geração do aerosol, onde se utiliza um sistema de gás portador e um sistema de vibração para misturar o pó com o gás transportador, sendo o aerosol gerado nesta câmara e fornecido à câmara de deposição por uma diferença de pressão entre as duas câmaras. A segunda é a câmara de deposição a qual é utilizada para a formação e deposição dos filmes.

Esta contém um bico atomizador, um suporte de substrato com um sistema de aquecimento e um sistema de alinhamento de máscara usado para fazer filmes

padronizados. Uma bomba de vácuo rotativa acoplada a uma bomba mecânica é utilizada para fazer vácuo nesta câmara a uma pressão de cerca de 50-2000 Pa durante a deposição (Akedo J., 2007).

Os principais parâmetros desse processo são as pressões na câmara de deposição e na de aerosol, o tamanho do orifício do bocal atomizador, o tipo de gás de arraste, o fluxo do aerosol, a temperatura de substrato, e a distância entre o bocal e o substrato.

Kim e colaboradores (2015) produziram filmes de Titanato de Bário ( $BaTiO_3$ ) através da técnica de deposição por aerosol com o objetivo de analisar o comportamento do filme em relação ao substrato. Os filmes foram depositados sobre substratos de Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si (Pt), Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si (SiN) e ZnS/Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si (ZnS). As deposições foram feitas à temperatura ambiente utilizando um pó comercial  $BaTiO_3$  (BT-045J, Samsung Fine Chemicals Co., Ltd.) com um tamanho de partícula de 450 nm como um pó inicial. Os filmes depositados de  $BaTiO_3$  possuíam espessura de 300 nm. No processo as partículas de  $BaTiO_3$  se misturam ao gás de arraste na câmara de aerosol e foram transportadas para a câmara de deposição pelo gás N<sub>2</sub> a um fluxo de 35 L/min. As partículas transportadas foram ejetadas continuamente através do bico atomizador e depositadas sobre os substratos. Na tabela 4 estão alguns parâmetros que kim e colaboradores (2015) utilizaram em seu trabalho.

Tabela 4: Parâmetros de deposição dos filmes de  $BaTiO_3$  depositados por AD adotados por Kim et al., 2015.

PARÂMETROS	VALORES
Partículas precursoras	$BaTiO_3$
Substratos	Pt/Ti/SiO <sub>2</sub> /Si, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Pt/Ti/SiO <sub>2</sub> /Si e ZnS/Pt/Ti/SiO <sub>2</sub> /Si
tamanho do orifício do bico	10 x 0,4 mm <sup>2</sup>
área de deposição	10 x 10 mm <sup>2</sup>
distância bico - substrato	10 mm
pressão de trabalho	453,22 Pa
tempo de deposição	10 mm

Nas figuras 24 e 25 são apresentadas, respectivamente, as micrografias obtidas por microscópio eletrônico de varredura (MEV) referentes a secção

transversal dos filmes de BaTiO<sub>3</sub> depositados sobre os substratos de Pt, SiN e ZnS e o difratograma referente a estrutura desses mesmos filmes.

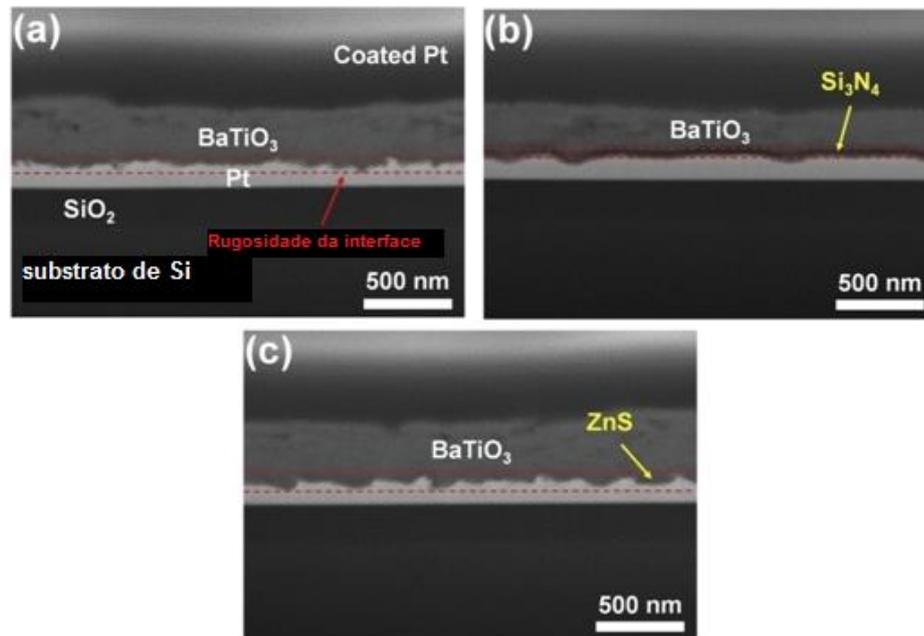


Figura 24: Micrografias da seção transversal dos filmes de BaTiO<sub>3</sub> depositados sobre substrato de (a) Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si, (b) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si e (c) ZnS/Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si (Adaptada de Kim et al., 2015).

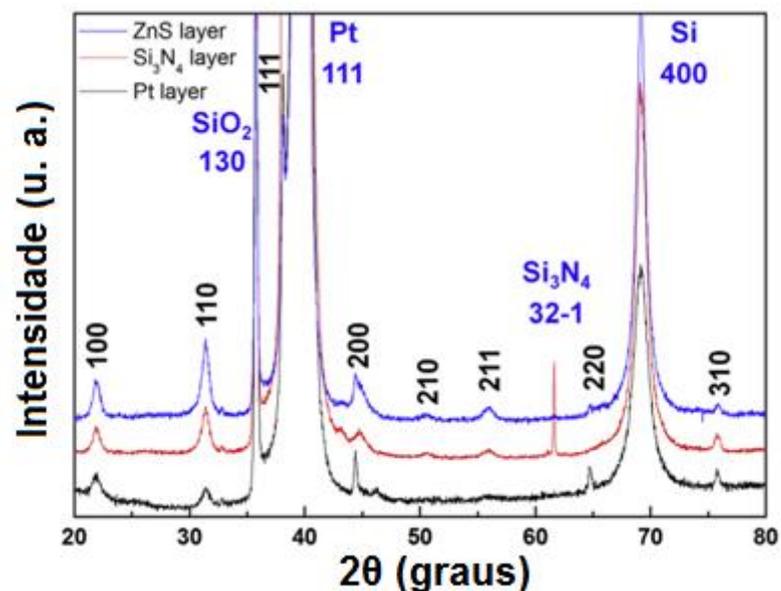


Figura 25: Difratogramas de raios X de filmes de BaTiO<sub>3</sub> depositados por AD sobre substratos de Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si e ZnS/Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si (Adaptada de Kim et al., 2015).

A partir dos padrões de DRX, foi identificado que todos os filmes BaTiO<sub>3</sub> formaram estrutura cristalina pelo processo AD. Apenas no difratograma referente

aos filmes depositados sobre o substrato de (ZnS) é que não foram identificados picos referentes ao substrato.

Como pode ser visto na figura 24, a interface entre o filme de BaTiO<sub>3</sub> e o substrato de Pt mostra uma interface rugosa. Por outro lado, a interface entre o filme BaTiO<sub>3</sub> e o substrato de SiN tem uma interface mais plana, causada provavelmente por maior dureza do material. Na deposição sobre o substrato ZnS pode ser observado que sua interface foi consideravelmente modificada apresentando maior rugosidade em relação aos outros substratos. A rugosidade da interface dos filmes depositados em Pt, SiN e ZnS foi de aproximadamente 70, 30 e 100 nm, respectivamente. Sendo assim, segundo Kim e colaboradores (2015), os resultados apontam que o substrato a base de SiN apresentou a vantagem de diminuir a rugosidade da interface entre filme e substrato evidenciando filmes mais homogêneos.

O método de deposição por aerosol apresenta alguns problemas quanto, por exemplo, ao tipo de substrato utilizado, devem ser materiais que apresentam alta resistência mecânica devido ao tipo de deposição por impacto que ocorre. Além disso a faixa de espessura de filme que este pode produzir esta entre 1µm e 1 mm, não sendo possível produzir filmes mais finos que estes valores (Akedo, 2007 e Kim et al., 2015).

### **2.4.3 Spray-Pirólise**

O método de spray-pirólise tem sido muito utilizado na produção de filmes com aplicação em nano tubos, células solares, sensores e pilhas a combustível de óxido sólido (Annu et al., 2017). É uma técnica simples, de relativo baixo custo e alto benefício sendo possível produzir filmes com características variadas tais como densos ou porosos além da possibilidade de utilizar uma solução precursora contendo diversos elementos.

Esse método consiste em produzir um spray a partir do bico atomizador com a mistura de ar pressurizado e a solução de interesse para a deposição sobre um substrato aquecido, como pode ser visto na figura 26. Quando o spray entra em contato com a base aquecida ocorre a evaporação dos elementos voláteis e

consequentemente uma decomposição térmica na superfície do substrato, portanto pode-se dizer que este método é constituído das etapas de atomização do líquido em forma de gotas, viagem das gotas com a atomização do gás e deposição das gotas para a reforma tridimensional (Patil et al., 2007).

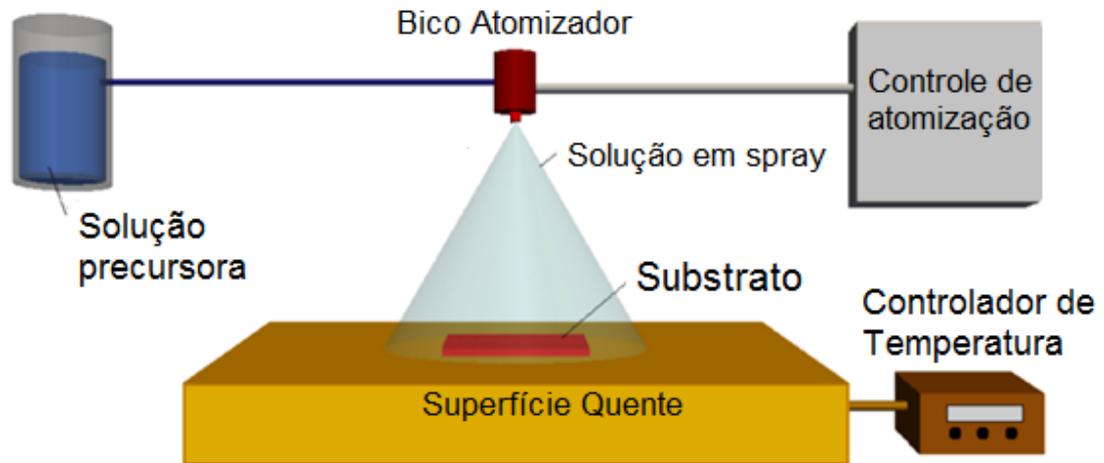


Figura 26: Esquema do sistema de deposição por Spray-Pirólise (Em: <<http://www.iue.tuwien.ac.at/phd/filipovic/node56.html>>. Acesso em: 25 de Novembro de 2016, Adaptado).

Alguns parâmetros importantes devem ser observados para se realizar uma deposição por spray-pirólise. Na tabela 5 é possível ver esses parâmetros.

Tabela 5: Parâmetros gerais e suas respectivas unidades para a deposição dos filmes por Spray-Pirólise.

PARÂMETROS	UNIDADE
Temperatura de Substrato	°C
Concentração da Solução	M
Pressão do gás de arraste	Kgf/cm <sup>2</sup>
Tempo de deposição	min
Distância do bico atomizador e substrato	cm
Fluxo da solução	mL/min

Esta técnica tem sido amplamente usada para o preparo de componentes de PaCOS, anodos, catodos, eletrólito e interconectores, tais como NiO-SDC, NiO-

GDC, ZEI, GLDEM,  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  e etc. (Gomes, 2013), (Alves, 2013) (Hashigami et al. 2014) (Lim et al., 2017) (Shimada et al., 2017).

Este método possui um sistema de montagem simples, podendo ser reproduzido em qualquer laboratório, além de uma manipulação bem prática. Contudo, principalmente devido às várias variáveis a serem controladas, esta técnica apresenta uma certa dificuldade de reprodução exata dos filmes, que está associada a uma forte dependência com o operador. Na seção 3.1.3 Será abordado mais detalhadamente o princípio de funcionamento bem como a estrutura de um equipamento de spray-pirólise.

#### **2.4.3.1 Vantagens da Deposição por Spray-Pirólise**

A utilização do método de deposição por spray-pirólise tem se tornado comum para produção de filmes e como já foi dito anteriormente possui algumas vantagens, como por exemplo:

- Simplicidade de montagem e utilização do sistema de deposição bem como sua conservação.
- Não utilizar vácuo, laser ou outro equipamento sofisticado caracterizando, portanto, um sistema simples e de baixo custo.
- Versatilidade quanto a variação dos componentes das soluções e parâmetros de deposição levando à possibilidade de produção de diversos tipos de filmes com diferentes propriedades.
- Possibilidade também de variação do substrato quanto a tipo, formas, tamanhos e até mesmo quantidade.
- Apesar da simplicidade esta técnica possui alta eficiência na produção dos filmes, já que trabalhos realizados por esse método alcançam filmes com características similares aos produzidos por técnicas mais sofisticadas.

Rabelo (2009) aponta alguns pontos que devem ser observados, como por exemplo, a dependência do operador por se tratar de um processo manual associado a gama de parâmetros que devem ser bem controlados. Esses problemas, no entanto, são minimizados com a utilização do sistema de spray-

pirólise automatizado que será descrito no item 3.1.3. De modo geral, é favorável o incentivo à produção de filmes de LSCT através do método de spray-pirólise tendo em vista as vantagens expostas anteriormente.

## **2.5 Aço inoxidável AISI 444**

É considerado aço inoxidável aqueles que apresentam em sua estrutura quantidades de cromo superiores a 11%, além deste elemento também estão presentes o níquel e molibdênio. Esses aços são fortemente indicados para utilização em ambientes corrosivos devido à sua elevada resistência a corrosão.

Os aços inox podem ser divididos em duas séries distintas, os da série 300 e os da série 400, que são divididos em ferríticos e martensíticos, respectivamente. Os aços da série 300 são do tipo austenítico, os quais não são magnéticos e possuem estrutura cúbica de faces centradas (CFC), constituindo ligas de Fe-Cr-Ni. Os da série 400 são magnéticos, com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), constituindo ligas de Fe-Cr.

Foi proposto inicialmente neste trabalho a utilização de aço inox Ferrítico da série 400 como suporte para os filmes de LSCT por apresentar alta resistência a corrosão e compatibilidade entre o coeficiente de expansão térmica desse metal ( $10 - 11,4 \times 10^{-6} \cdot (^\circ\text{C})^{-1}$ ) para com o do LSCT ( $12,1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  entre  $35^\circ\text{C}$  e  $300^\circ\text{C}$ ) (Handbook Properties and Selection: Irons Steels and High Performance Alloys - ASM - Vol.1) e (Vasechko, V. et.al., 2014).

Nas tabelas 6 e 7 são apresentadas a composição química do aço inox AISI 444 e algumas propriedades como coeficiente de expansão térmica entre outras propriedades mecânicas, respectivamente.

Tabela 6: Composição química do aço inox AISI 444. (Em: <<http://www.arcelormittalinoxbrasil.com.br/port/arquivos/P444APortugues.pdf>> Acessado em: 25/01/2016).

C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Outros
≤ 0,025	≤ 1,00	≤ 0,040	≤ 0,030	≤ 1,00	17,5 - 19,5	≤ 1,00	$0,2+4(C+N) \leq (Ti+Nb) \leq 0,80$ $N \leq 0,025$ $Mo = 1,75 - 2,50$

Tabela 7: Propriedades do aço Inox 444 comparado com os aços 316 e 304 (Em: <<http://www.arcelormittalinoxbrasil.com.br/port/arquivos/P444APortugues.pdf>> Acessado em: 14/03/2017).

Aço	Coeficiente de expansão térmica médio de 0°C a			Condução térmica	
	100°C ( $\mu\text{m}/\text{m} \cdot ^\circ\text{C}$ )	315°C ( $\mu\text{m}/\text{m} \cdot ^\circ\text{C}$ )	538°C ( $\mu\text{m}/\text{m} \cdot ^\circ\text{C}$ )	a 100°C (W/m.K)	a 500°C (W/m.K)
AISI 304	17,2	17,8	18,4	16,2	21,5
AISI 316	15,9	16,2	17,5	16,2	21,5
AISI 444	10,0	10,6	11,4	26,8	-

Aço	Densidade	Módulo de elasticidade (GPa)	Calor específico (J/kg.K)	Resistividade elétrica (nW.m)	Permeabilidade magnética (aproximada)
AISI 304	8,0	193	500	720	1,02
AISI 316	8,0	193	500	740	1,02
AISI 444	7,8	200	420	620	-

Como pode ser observado na tabela 7, o aço 444 possui coeficiente de expansão térmica inferior aos demais aços e condução térmica maior, sendo, portanto, o aço mais indicado para aplicação como substrato para deposição de filmes de LSCT.

Tavares e colaboradores (2008) estudaram a influência do tratamento térmico nas propriedades de amostras de aço inoxidável AISI 444 variando-se as temperaturas entre 560 - 800 °C para um tempo fixo de 24h. Foi realizada a análise morfológica por MEV onde foi possível ver um crescimento no tamanho dos precipitados com o aumento da temperatura de tratamento térmico (Figura 27). Na figura 28 podem ser vistos os difratogramas obtidos por DRX, das amostras de aço inox 444 tratadas termicamente às temperaturas de 700 e 750 °C. É possível identificar as fases presentes no material tais como  $\text{Fe}_2\text{Mo}$ ,  $\text{Fe}_7\text{Mo}_3$ ,  $\text{Fe}_{63}\text{Mo}_{37}$ ,

FeMoSi, nióbio (Nb) e nitratos de titânio. O EDS realizado na amostra tratada a 700°C (Figura 29) confirma a presença dos elementos detectados no DRX.

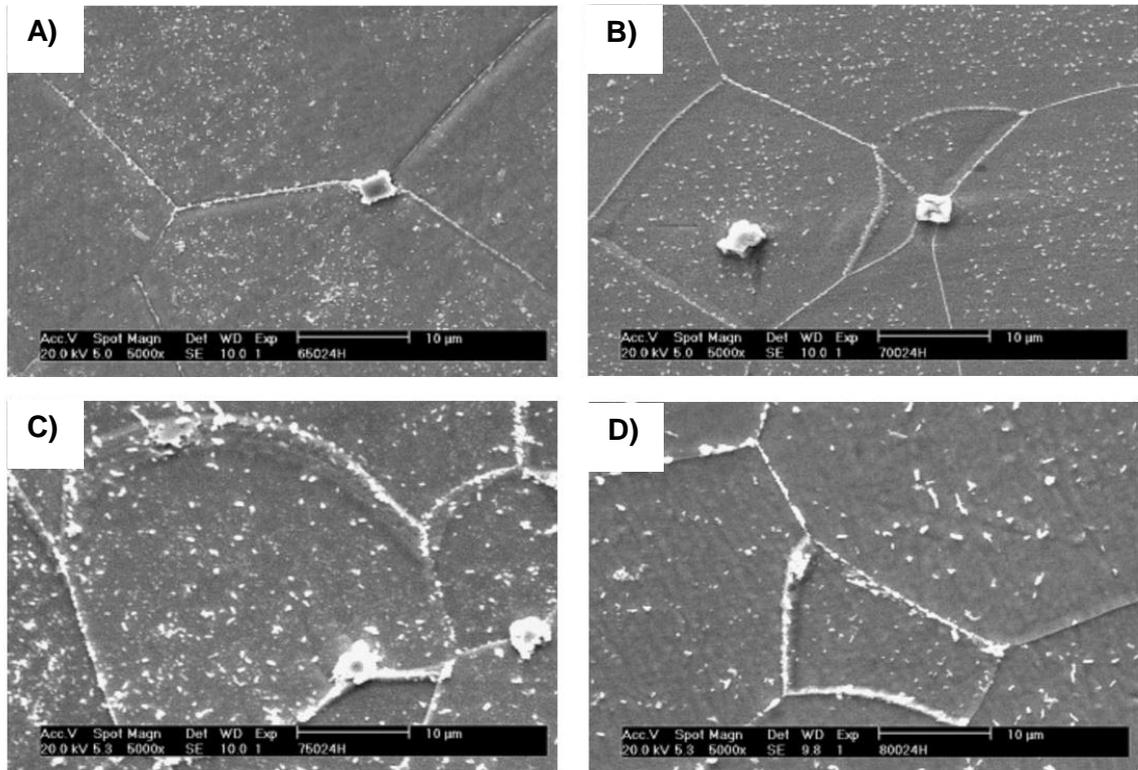


Figura 27: Microestruturas de amostras de aço inoxidável AISI 444 tratadas termicamente por 24h nas temperaturas de A) 650, B) 700, C) 750 e D) 800 °C (Adaptado de Tavares et al., 2008).

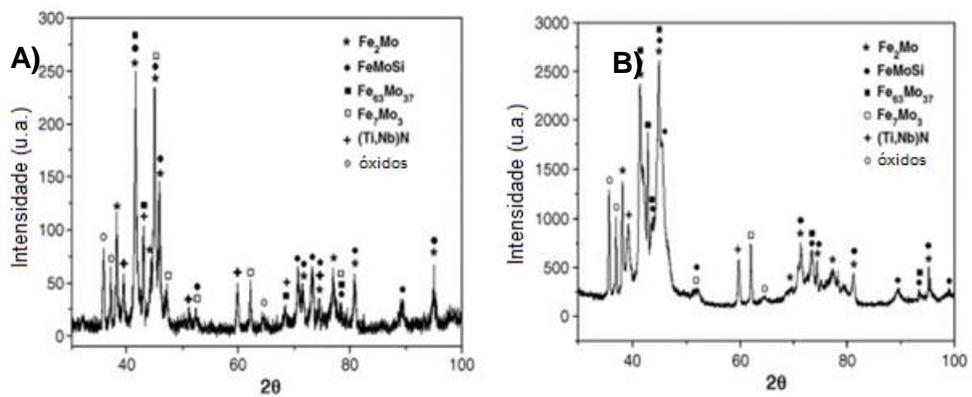


Figura 28: DRX de amostras de aço inoxidável AISI 444 tratadas termicamente por 24h nas temperaturas de A) 700 e B) 750 °C (Adaptado de Tavares et al., 2008).

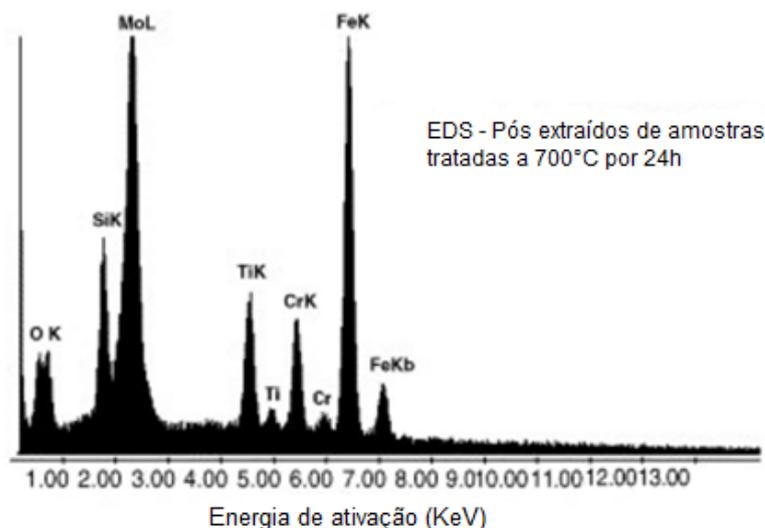


Figura 29: EDS de amostra de aço inoxidável AISI 444 tratada termicamente por 24h na temperatura de 700 °C (Adaptado de Tavares et al., 2008).

Apesar dessas características favoráveis à utilização do Aço Inox AISI 444 como substrato para os filmes de LSCT, este apresentou alguns problemas durante e após o processo de deposição e tratamento térmico dos filmes. No tópico “Resultados e Discussão” serão abordados os motivos que levaram à substituição destes substratos por substratos de lâminas de Quartzo.

## 2.6 Lâminas de Quartzo

O Quartzo é um material de elevada pureza de fórmula química  $\text{SiO}_2$ . Este material apresenta excelentes propriedades mecânicas, elétricas e ópticas, sendo muito utilizado como substrato para deposição de filmes, principalmente quando se exige elevada resistência a temperatura (Chebil et al, 2016).

Dentre as propriedades elétricas destaca-se o excelente comportamento como isolante elétrico. A seguir são apresentados alguns valores de suas propriedades elétricas.

- Resistividade elétrica (350°):  $7 \times 10^7 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$
- Constante dielétrica (20°C – 1 MHz): 3,76
- Resistência de isolamento (20°C – 1 MHz):  $5 \times 10^7 \text{ V/m}$

Os substratos de Quartzo foram escolhidos como alternativa aos substratos de Aço Inox AISI 444 por apresentarem temperatura de fusão superior a 900°C (que é a temperatura de tratamento térmico máxima utilizado neste trabalho), além de possuir coeficiente de expansão térmica compatível com o  $\text{LaSrCaTiO}_3$ , da ordem de  $11,9 \times 10^{-6} \cdot (\text{°C})^{-1}$ .

Do ponto de vista químico o quartzo é inerte para a maioria dos compostos e por esta razão é amplamente usado na indústria química e testes de laboratório. Únicas exceções estão representadas por agentes alcalinos que desencadeiam processos de desvitrificação e por ácidos fluorídrico e fosfórico, os únicos compostos capazes de danificar o material (Chebil et al, 2016).

O quartzo tem uma viscosidade muito alta e a partir do ponto de amolecimento não está mais no estado sólido, mas começa a fluir lentamente. Com o aumento da temperatura, a velocidade com a qual o material flui também aumenta. A viscosidade também é fortemente influenciada pela presença de impurezas dentro do material. O processo de desvitrificação do quartzo ocorre após uma exposição prolongada do material a temperaturas muito altas e a presença de impurezas contribui para acelerar o fenômeno (Chebil et al, 2016).

O gráfico 30 a seguir mostra a tendência logarítmica da viscosidade, de acordo com a variação de temperatura.

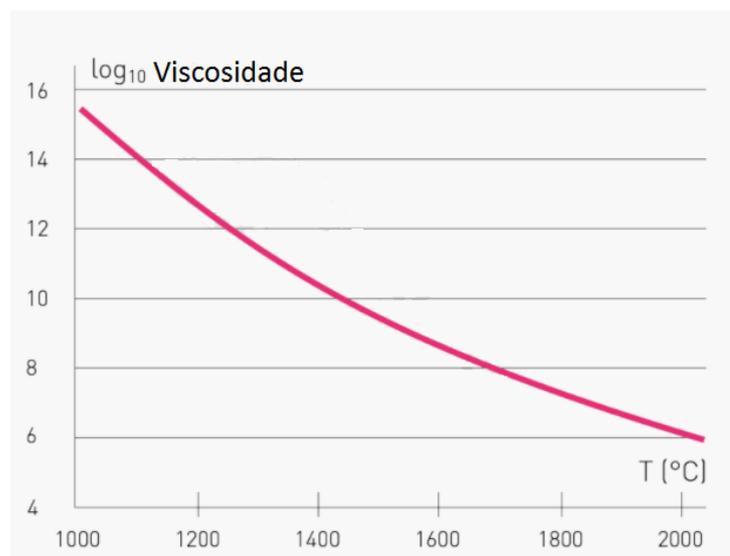


Figura 30: Função logarítmica da viscosidade em relação à variação de temperatura (Em <http://www.heliosquartz.com/prodotti/propriedades-do-quartzo/?lang=pt-br> Acessado em 07 de fevereiro de 2018).

## CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 Produção dos filmes de $\text{LaSrCaTiO}_3$ e $\text{LaSrTiO}_3$ .

Os filmes de titanato de lantânio, estrôncio e cálcio (LSCT) e de titanato de lantânio e estrôncio (LST) foram depositados pela técnica de spray-pirólise sobre substratos de aço inoxidável AISI 444 polidos e sobre substratos de quartzo. Os parâmetros de deposição foram fixados de acordo com o comportamento apresentado pelo filme em relação as variáveis, buscando-se atingir as características desejáveis para um eletrólito com aplicação em PaCOS-TI, que demandam em geral boa aderência ao substrato, homogeneidade na espessura e densidade adequada. Os parâmetros principais que serão analisados são: tipos de substrato, temperatura de substrato e tempo de deposição. Na figura 31 é apresentado um fluxograma com a sequência metodológica que será utilizada para a produção dos filmes bem como nas respectivas técnicas de caracterização.

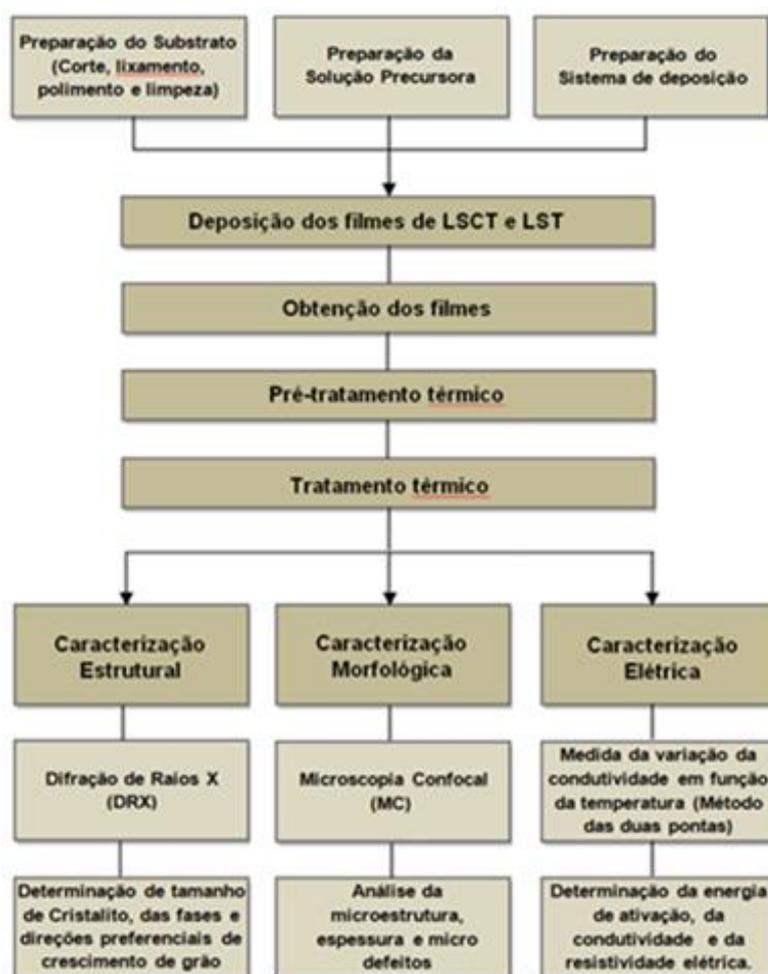


Figura 31: Fluxograma da metodologia a ser empregada para a produção e caracterização de filmes de LSCT e LST.

### **3.1.1 Preparação e Limpeza dos Substratos**

#### **3.1.1.1 Substratos de Aço inox 444**

Os substratos de aço inoxidável AISI 444 foram preparados na Oficina de Metalografia do LAMAV (Laboratório de Materiais Avançados - UENF), seguindo o procedimento de preparação metalográfica usual, cujas etapas principais são: corte, embutimento, lixamento, polimento e limpeza dos substratos.

A primeira etapa consistiu no corte manual a frio, feito em guilhotina, da chapa original com dimensão de 30x20 cm, em pequenas placas retangulares de 10 x 20 mm, com espessura de aproximadamente 2,0 mm. Em seguida foi feito o embutimento a quente dos substratos com baquelite na prensa hidráulica semi-automática da marca STRUERS modelo TERMOPRESS 2 disposta no LAMAV-UENF

Em sequência foi feito o lixamento da superfície dos substratos em uma politriz automática da marca STRUERS modelo DPU-10, com uso de lixas d'água abrasivas cujas granulometrias seguirão a sequência padrão de 110, 220, 320, 400, 600 e 1200 mesh.

Após a etapa de lixamento os substratos passaram por uma limpeza em um aparelho ultra-som (marca UNIQUE, modelo Maxiclean 1400), durante 15 minutos e em seguida realizou-se um polimento abrasivo, na mesma politriz, com pasta de alumina com granulometria de 1,0  $\mu\text{m}$ , sendo necessária nova limpeza após o polimento final.

#### **3.1.1.2 Substratos de Quartzo**

Os substratos foram preparados na oficina de filmes finos do LAMAV. As placas de quartzo de tamanho 60 x 25 (mm) foram cortadas em placas menores com dimensões 25 x 8 (mm) e espessura padrão de 1,1mm.

Após o corte foi realizada a lavagem dos substratos com água deionizada e detergente neutro e em seguida posto para ferver em água deionizada por um tempo mínimo de 15 min. Por último imergiu-se as lâminas em álcool etílico para

serem levadas ao aparelho de ultrassom por mais 15 minutos, finalizando com a secagem destas com sopro de ar comprimido filtrado.

### **3.1.2 Preparação da Solução Precursora**

O conteúdo da solução precursora é composto de álcool etílico, água deionizada e sais precursores. Primeiramente foi preparada uma solução com uma proporção de três partes de álcool para uma parte de água (3:1) tendo como base o trabalho realizado por Gomes (2013). Os seguintes sais compõem a solução em uma concentração de 0,02M:

- Nitrato de lantânio hexahidratado ( $\text{LaN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), com 99% de pureza;
- Nitrato de estrôncio ( $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ), com 99% de pureza;
- Nitrato de Cálcio tetra hidratado ( $\text{CaN}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), com 99,9% de pureza; e
- Tetrabrometo de Titânio ( $\text{Br}_4\text{Ti}$ ), com 98% de pureza.

No preparo os sais serão pesados em uma balança digital (marca GEHAKA, modelo AG 200) e adicionados, em suas devidas proporções, à solução de água e álcool, e em seguida misturados por um agitador magnético (marca QUIMIS, modelo Q-261-12). Foram preparadas duas soluções com estequiometrias diferentes, uma delas sem o Nitrato de Cálcio.

#### **3.1.2.1 Solução de LSCT**

O trabalho realizado por Dong e colaboradores, (2016), serviu como referência para a escolha dos elementos usados na solução e da estequiometria  $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.45}\text{TiO}_3$ . É importante ressaltar que a composição a ser utilizada é do tipo não estequiométrica pelos motivos abordados no item 2.3. A escolha dos sais precursores de lantânio, estrôncio e cálcio foi feita pela disponibilidade do material em laboratório e o tetrabrometo de titânio foi escolhido pelo baixo custo deste em relação aos hidróxidos de titânio.

Na tabela 8 está a quantidade em peso de cada elemento utilizada para uma solução de 100 mL. Todos os produtos foram adquiridos da Sigma-Aldrich do Brasil.

Tabela 8: Quantidade em peso dos elementos que compõe a solução precursora de LSCT para uma quantidade de 100 mL.

<b>Elemento</b>	<b>Quantidade para uma solução de 100 mililitros (g)</b>
LaN <sub>3</sub> O <sub>9</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,1730
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,1056
CaN <sub>2</sub> O <sub>6</sub> .4H <sub>2</sub> O	0,2124
Br <sub>4</sub> Ti	0,7349

### 3.1.2.2 Solução de LST

O trabalho de Li e colaboradores (2010) serviu como base para a escolha desta solução e da estequiometria La<sub>0.2</sub>Sr<sub>0.7</sub>TiO<sub>3</sub>. Assim como no item 3.1.2.1, esta composição também é não estequiométrica. Na tabela 9 está a composição em peso utilizada para uma solução de 100 ml

Tabela 9: Quantidade em peso dos elementos que compõe a solução precursora de LST para uma quantidade de 100 ml.

<b>Elemento</b>	<b>Quantidade para uma solução de 100 mililitros (g)</b>
LaN <sub>3</sub> O <sub>9</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,1730
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,2950
Br <sub>4</sub> Ti	0,7349

### 3.1.3 Preparação do Sistema de Deposição

Após o preparo da solução precursora procede-se então para o preparo do sistema de deposição que está representado pela figura 32. O sistema de spray-pirólise automático disponível na oficina de filmes foi desenvolvido por Rocha (2017). O grande diferencial nesta técnica está na automatização dos controles de parâmetros (temperatura de substrato, fluxo da solução precursora, tempo de deposição e distância entre o bico atomizador e o substrato) que é feita por um

microcontrolador. Isto diminui em muito os problemas relacionados à dependência do operador garantindo assim uma boa reprodutibilidade dos filmes produzidos além da possibilidade de alteração com precisão dos parâmetros estudados.

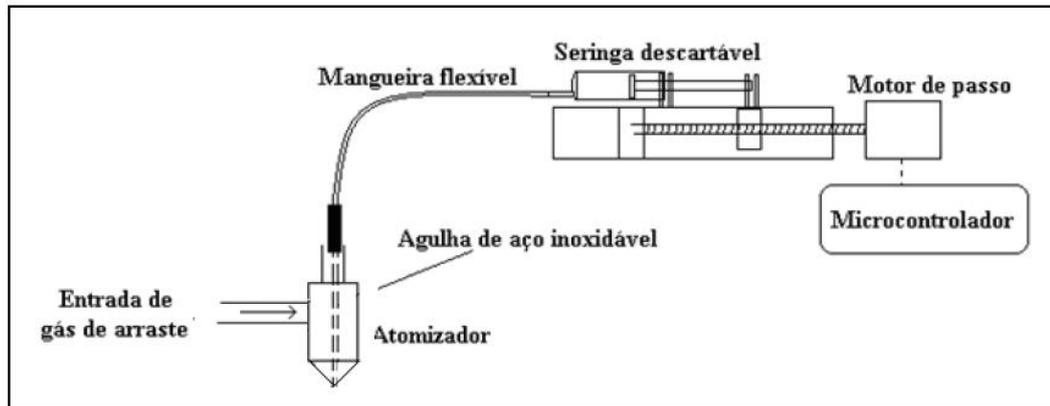


Figura 32: Esquema do controle de fluxo com acionador de seringa desenvolvido por Rocha (2017) (adaptado).

A preparação do sistema de spray-pirólise automatizado consiste em posicionar a agulha, a mangueira flexível e a seringa descartável nos pontos indicados na figura antes do início da deposição. Na seringa deve conter a solução precursora em quantidade suficiente. Os parâmetros são inseridos através de um programa em um computador, que envia os dados para o microcontrolador.

Na figura 33 está uma foto da parte eletromecânica do sistema desenvolvido por Rocha (2017). Na chapa aquecedora (5) é posto o substrato que será aquecido. O aquecimento do substrato é feito por uma resistência contida sob a chapa pelo efeito Joule. Após o envio dos parâmetros o bico atomizador (4) é ajustado no ponto de deposição através dos motores de passo (1) e (2). O motor de passo (3) serve para ajustar a distância entre o bico atomizador e o substrato que, no presente trabalho, foi fixado em 30 cm. A válvula (6) controla a pressão do gás de arraste que também é fixa em 0,5 Kgf/cm<sup>2</sup>. O suporte (7) serve como apoio para laser apontador e sensor do pirômetro óptico. O monitoramento da temperatura é feito por um termopar (K) do tipo K (Cromel-Alumel), ligado ao controlador.

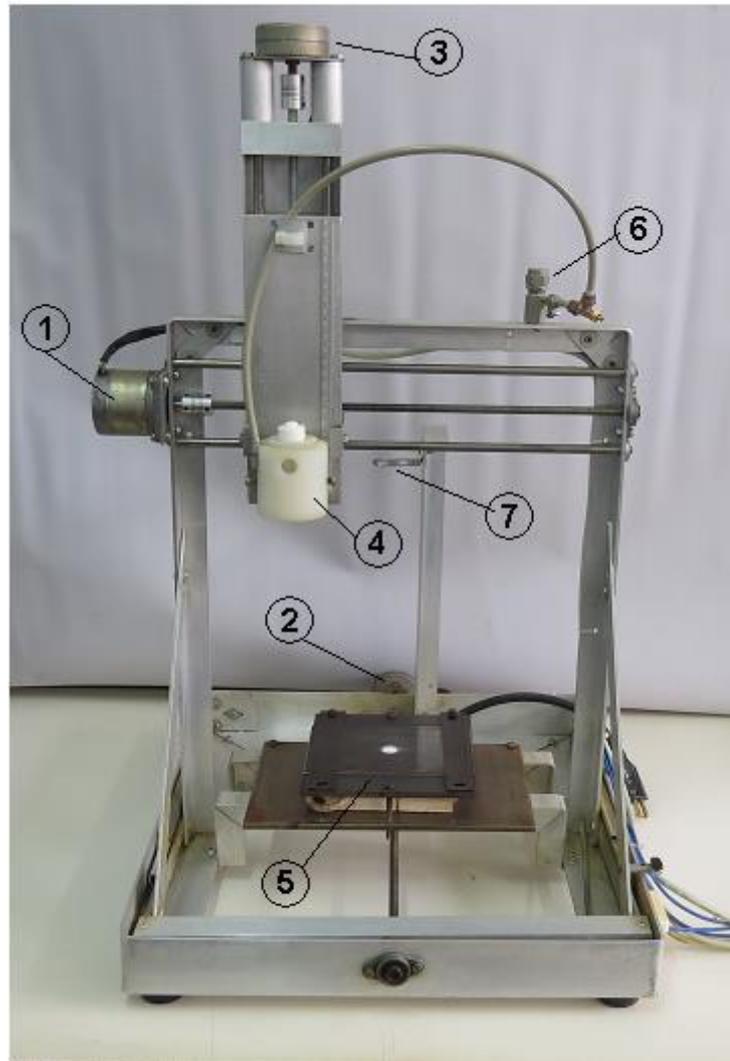


Figura 33: Fotografia da parte eletromecânica desenvolvida por Rocha (2017). (1), (2) e (3): motores de passo para deslocamento do atomizador nos eixos X,Y e Z, respectivamente; (4): Atomizador; (5): Chapa aquecedora; (6): válvula controladora de pressão para o gás de arraste; (7) suporte para instalação de pirômetro óptico e laser apontador (Adaptado de Rocha, 2017).

Decorrido o tempo de deposição a seringa cessa o envio de solução para o sistema e o bico atomizador (4) é recolhido pelos motores de passo (1) e (2). Dá-se, então, início ao pré-tratamento térmico que será exposto na próxima seção.

### 3.1.4 Pré-Tratamento Térmico

Por se tratar de filmes produzidos em temperaturas intermediárias, de 250 - 375 °C fez-se necessário utilizar o pré-tratamento térmico como recurso para eliminar possíveis solventes residuais que podem vir a danificar os filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  produzidos e conferir uma melhor aderência ao substrato e maior estabilidade mecânica durante o tratamento térmico. O parâmetro utilizado para o pré-tratamento foi de 30 minutos a uma temperatura de 500°C, sendo este realizado no próprio sistema de deposição (Venâncio, 2005) e (Gomes, 2013).

O sistema de deposição por spray-pirólise automatizado feito por Rocha (2017) possui uma opção de realizar tratamento térmico após a deposição do filme. Os valores desejados são inseridos juntos com os parâmetros antes do início da deposição. Após o término da deposição a temperatura é elevada até 500°C, pelo próprio controlador, iniciando assim o pré-tratamento térmico que perdurará por 30 minutos. Ao final desse tempo o sistema é totalmente desligado e a amostra deixada para resfriar naturalmente até a temperatura ambiente para então ser retirada e devidamente guardada. É importante o resfriamento lento e gradual do filme produzido para evitar possíveis choques térmicos que podem levar ao surgimento de trincas ou descolamento do material.

### 3.1.5 Tratamento Térmico

O tratamento térmico consiste no aquecimento do filme até uma determinada temperatura, mantida por um determinado tempo, e em seguida resfriado. Esse processo tem por objetivo conferir as propriedades finais desejadas de um filme através da reorganização da sua microestrutura, alcançando assim as fases desejadas para eletrólitos de LSCT, como por exemplo a estrutura cúbica da peroviskita.

Os parâmetros que devem ser observados durante um tratamento térmico são as taxas de subida e descida da temperatura, a temperatura de topo e tempo de permanência nessa temperatura. A variação desses parâmetros influenciam diretamente nas propriedades da microestrutura, no crescimento dos grãos, na

cristalização e nas propriedades elétricas dos filmes (Beckel et al. 2007) e (Rabelo, 2009).

Na tabela 10 estão dispostos os parâmetros utilizados para realizar o tratamento térmico dos filmes de LSCT e LST.

Tabela 10: Parâmetros do tratamento térmico feito nos filmes de LSCT e LST depositados por Spray-Pirólise.

<b>Parâmetros</b>	<b>Valores</b>
Taxa de subida	2°C/min
Taxa de descida	2°C/min
Temperatura de topo	900°C
Tempo de permanência na temperatura de topo	120 min

As taxas de subida e descida adotadas são de 2°C/min. Esse valor foi escolhido com base em estudos prévios que indicaram ser esse um valor ideal para se evitar ocorrências de trincas nos filmes, gerados supostamente pela variação mais brusca de temperatura. A temperatura de topo de 900°C foi escolhida com base na temperatura de trabalho do substrato de aço inox AISI 444 e do quartzo. E o tempo de permanência será de 120 minutos. A escolha dessa temperatura e do tempo de permanência foram determinados com base no trabalho realizado por Gomes et.al., (2013). O tratamento foi realizado em forno tipo Mufla (marca EDG equipamentos, modelo F-3000L 3P), em atmosfera ambiente, disponível no LAMAV/CCT/UENF.

### **3.1.6 Parâmetros de Deposição**

Na tabela 11 podem ser verificados os principais parâmetros de deposição e os valores das variáveis estudadas. Para escolha inicial dos valores foi tido como referência trabalhos que utilizam o método de deposição spray-pirólise para a produção de filmes com aplicação em PaCOS bem como a experiência prática dos membros participantes da oficina de Filmes do LAMAV/CCT/UENF. (Alves, 2013); (Gomes, 2013) e (Rangel, 2016).

Tabela 11: Parâmetros de deposição estudados para produção de filmes de LSCT e LST por spray-pirólise.

<b>Parâmetros</b>	<b>LSCT</b>	<b>LST</b>
Temperatura de substrato	275 - 375 °C	300 – 350°C
Concentração da solução	0,02 M	0,02 M
Pressão do gás de arraste	0,5 Kgf/cm <sup>2</sup>	0,5 Kgf/cm <sup>2</sup>
Tempo de deposição	15 e 30 min	15 min
Distância do bico atomizador e substrato	30 cm	30 cm
Fluxo da solução	0,5 mL/min	0,5 mL/min

É importante destacar que os parâmetros de temperatura de substrato, tempo de deposição e fluxo da solução precursora foram ajustados de acordo com as necessidades apontadas pelos ensaios realizados, tendo como objetivo produzir filmes com as características desejadas, tais como densos, homogêneos e livres de trincas.

### **3.2 Caracterização dos Filmes de LSCT e LST**

A seguir são abordados os diferentes métodos utilizados na caracterização dos filmes de LSCT e LST produzidos, a fim de se avaliar os efeitos dos parâmetros de deposição expostos na tabela 11. As caracterizações estão relacionadas à análise estrutural, morfológica e à caracterização elétrica dos filmes.

#### **3.2.1 Caracterização Estrutural**

Para a análise estrutural foram realizados difratogramas de raios X através do difratômetro da marca Bruker, modelo D8 Advance, disponível no Laboratório de Caracterização de materiais, PROPEMM, do Instituto Federal do Espírito Santo – Campus Vitória. A análise por difração permitiu identificar as fases presentes no filme bem como se a fase desejada foi formada.

Todos os difratogramas realizados seguiram os seguintes parâmetros de medida:

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

Um software específico foi utilizado para a construção dos gráficos. Além deste, o banco de dados JCPDS (Joint Commite on Powder Diffraction Standards) também foi utilizado para auxiliar na determinação dos picos das fases identificadas.

Os difratogramas elaborados por Yaqub et. al., 2013, Dong et al., 2016, Braga, 2012, e Souza, 2012, para eletrodos e eletrólitos de LSCT, substratos de aço inox 444 e quartzo, foram utilizados nesse trabalho como apoio para as análises dos picos referentes à perovskita e ao substrato. Os difratogramas referentes aos substratos encontram-se nos anexos I e II.

Adicionalmente pôde ser determinado o tamanho médio de cristalito através dos dados fornecidos pelos difratogramas, dos parâmetros usados na análise e da equação de Scherrer (Eq.: 3.2.1.1) exposta abaixo (Mendelson, 1969).

$$D_{hkl} = k \frac{\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}} \quad (\text{Eq.: 3.2.1.1})$$

Em que:

- $D_{hkl}$  – tamanho de cristalito medido a partir da análise do pico de maior intensidade (hkl);
- $k$  – fator de forma, usualmente 0,9;
- $\lambda$  – comprimento de onda da radiação incidente ( $\lambda_{\text{Cu-K}\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$ );
- $\theta$  – ângulo de difração do pico em estudo;
- $\beta$  – largura do pico em estudo a meia altura (radianos).

### 3.2.2 Caracterização Morfológica

Na análise morfológica foi possível observar o aspecto superficial da amostras tais como o recobrimento do filme sobre o substrato, a aderência, a rugosidade, a morfologia e a espessura do filme, além da presença de micro defeitos como trincas, inclusões, porosidades e defeitos oriundos do processo de deposição ou tratamento térmico

Para registro e análise topográfica da morfologia dos filmes de LSCT e LST foi utilizado o Microscópio de Varredura a Laser Confocal (MC), marca OLYMPUS, modelo LEXT OLS4000 3D, disponível na oficina de Materiais Superduros do LAMAV/CCT/UENF.

O Microscópio Confocal também foi usado para análise da seção transversal das amostras a fim de se medir a espessura e avaliar a interface substrato/filme. Este opera com um laser de 405 nm e um conjunto ótico que permite a obtenção de imagens tridimensionais, além de uma amplitude de aumento de até 17091x.

### 3.2.3 Caracterização Elétrica

A caracterização elétrica dos filmes produzidos foi feita pelo método das duas pontas e teve por objetivo demonstrar o comportamento da condutividade elétrica (resistividade do material) em função da temperatura. Desejou-se, portanto, conferir se os filmes produzidos apresentam comportamento de um semiconductor ou comportamento de condução mista, bem como a influência dos parâmetros de deposição na condutividade elétrica do material. Além disso, através dos dados obtidos pôde-se determinar a energia de ativação dos filmes no processo de condução elétrica e a temperatura de transição teórica ( $T_{max}$ ) para os filmes que obtiveram condutividade mista.

A resistividade elétrica do material pode ser determinada segundo a equação 3.2.3.1, em que  $R(T)$  é a resistência medida do material para uma determinada temperatura,  $A$  é a área da seção perpendicular à direção da corrente e  $L$  a distância entre os dois pontos de medida. Portanto, uma vez determinada a resistividade do material pode-se obter também a condutividade elétrica na equação resultante 3.2.3.2.

$$\rho = \frac{R(T)A}{L} \quad (\text{Eq.: 3.2.3.1})$$

$$\sigma(T) = \frac{1}{R(T).t} \times \frac{L}{d} \quad (\text{Eq.: 3.2.3.2})$$

Onde  $\sigma(T)$  é a condutividade elétrica da amostra para uma temperatura  $T$ ,  $t$  a espessura do filme e  $d$  é a medida do diâmetro da extremidade das ponteiras. Como  $L$  e  $d$  são constantes ( $L=1$  e  $d=0,1$ ), a equação 3.2.3.2 pode ser reescrita como:

$$\sigma(T) = \frac{1}{R(T).t} \times 10 \quad (\text{Eq.: 3.2.3.3})$$

O circuito elétrico utilizado para medir a resistência do material está esquematizado na figura 34. Este é composto por um amplificador operacional em configuração inversora, com uma amostra sendo inserida na malha de realimentação. O circuito é alimentado por baterias de 9v. O equipamento apresenta um potenciômetro e sete conectores que interligam a malha como pode ser visto na figura 35.

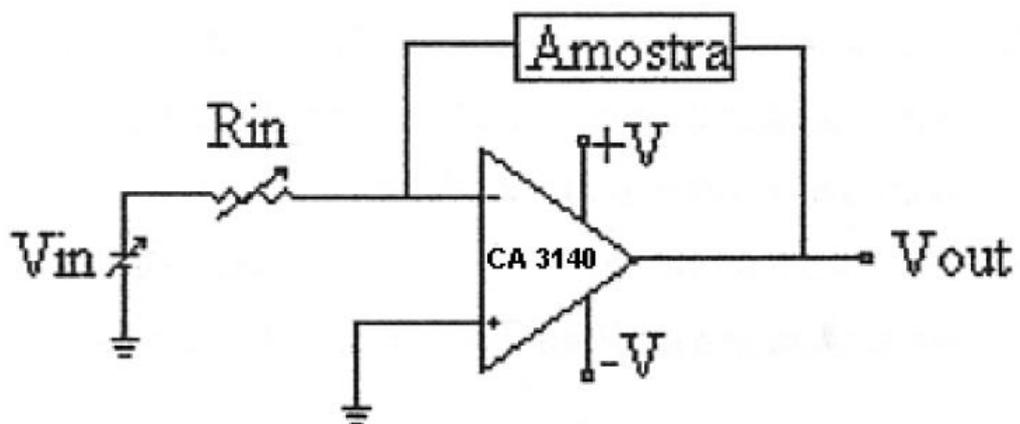


Figura 34: Esquema de um amplificador operacional em configuração inversora utilizado para medição da resistência dos filmes de LSCT

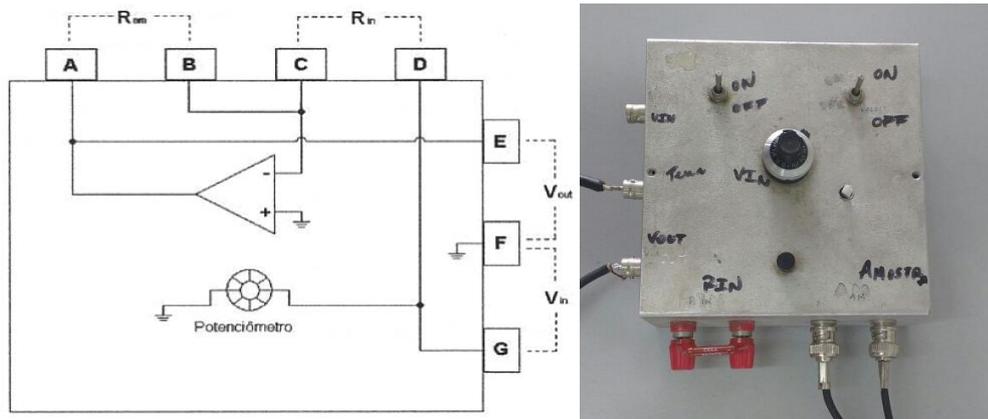


Figura 35: (a) Circuito eletrônico da caixa de medida que contém o amplificador operacional e (b) Caixa com o sistema montado existente no laboratório de filmes finos – LAMAV/UENF.

O procedimento para a caracterização elétrica do filme consiste no posicionamento do conjunto substrato/filme sobre uma chapa aquecedora e em seguida realizar o contato ôhmico coplanar entre duas ponteiros com distância fixa e conectadas aos terminais A e B, por onde fluirá a corrente. O potenciômetro permite o controle da tensão de entrada do circuito ( $V_{in}$ ). O valor de  $V_{in}$  é monitorado por um multímetro digital conectado aos terminais F e G. A tensão de saída ( $V_{out}$ ), que corresponde à tensão sobre a amostra ( $V_{am}$ ), é monitorada através de outro multímetro (marca HP Agilent Technologies, modelo 34401), conectado aos terminais E e F. A resistência de entrada ( $R_{in}$ ) utilizada foi de 2 Gohm, esta é conectada aos terminais C e D.

A equação de um amplificador operacional é dada por:

$$V_{am} = V_{out} = -\frac{R_{am}}{R_{in}} \cdot V_{in} \quad \text{Eq (3.2.3.3)}$$

As medições foram feitas a partir da temperatura de substrato de 700 °C em intervalos de 50°C até a temperatura de 200°C. Um termopar tipo K é utilizado para enviar informação de temperatura da chapa ao controlador. Todo o sistema é isolado por tijolos refratários para manter uma atmosfera protegida.

Com os dados obtidos foi possível construir as curvas de Variação do  $\ln(\sigma T)$  ( $\Omega \cdot m$ )<sup>-1</sup> em função do inverso da temperatura de medida ( $10^3/T$ ) com auxílio de um

software específico, e a partir delas obter a energia de ativação do processo, que é o correspondente ao coeficiente angular da reta, utilizando-se a equação 3.2.3.4.

$$\ln (\sigma T) = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{2K} \cdot \frac{1}{T} \quad (\text{Eq.: 3.2.3.4})$$

Onde  $T$  é a temperatura absoluta em Kelvin,  $E_a$  a energia de ativação para transporte do elétron,  $\sigma_0$  é a condutividade intrínseca do material,  $\sigma$  é a condutividade elétrica a uma temperatura  $T$  e  $K$  é a constante de Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-23}$  J/átomo-K ou  $8,62 \cdot 10^{-5}$  eV/átomo-K).

A equação 3.2.3.4 é do tipo Arrhenius, específica para sólidos iônicos polares, assumindo que a dependência da condutividade elétrica de filmes de LSCT e LST, em função da temperatura, segue o mecanismo de pequenos polarons e o regime de condução mista descritos no item 2.3.3.

## CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Análise Morfológica.

Nessa seção serão discutidos os aspectos morfológicos dos filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  e  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$ , depositados por Spray-Pirólise, com aplicação como eletrólitos em PaCOS-TI, bem como a influência dos parâmetros de deposição na morfologia destes filmes.

#### 4.1.1 Influência do substrato de Aço Inox 444 na morfologia dos filmes de $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$ .

Foram depositados filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  sobre substratos polidos de Aço Inox 444 a fim de determinar os parâmetros ideais para esse tipo de deposição, contudo foram encontrados alguns problemas que levaram a optar pela mudança do substrato. Esses resultados serão abordados a seguir.

Nas figuras 36 e 37 são apresentadas micrografias a laser feitas no microscópio confocal óptico nos aumentos de  $\times 430$  e  $\times 1075$ , para filmes depositados sobre substrato polido de Aço Inox 444, nas temperaturas de substrato de  $300$  e  $350^\circ\text{C}$  respectivamente, com fluxo de  $0,5$  ml/min, por  $15$  min e tratados termicamente a  $900^\circ\text{C}$  por  $120$  min.

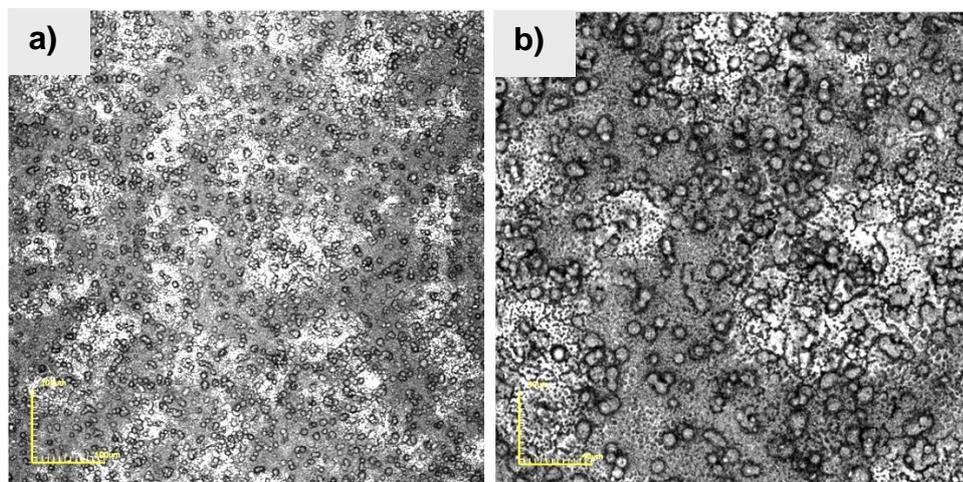


Figura 36: Micrografias de filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  sobre substrato polido de Aço Inox 444 nos aumentos de (a)  $\times 430$  e (b)  $\times 1075$ , depositados na temperatura de  $300^\circ\text{C}$ , com fluxo de  $0,5$  mL/min, por  $15$  min e tratados termicamente a  $900^\circ\text{C}$  por  $120$  min.

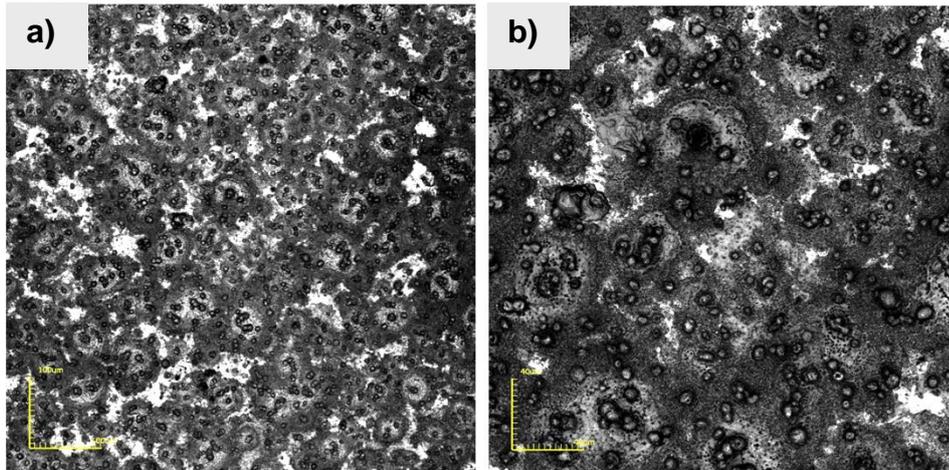


Figura 37: Micrografias de filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  sobre substrato polido de Aço Inox 444 nos aumentos de (a) 430x e (b) 1075x, depositados na temperatura de 350°C, com fluxo de 0,5 mL/min, por 15 min e tratados termicamente a 900°C por 120 min.

Para os filmes depositado sobre substrato de Aço Inox 444 na temperatura de 300°C os filmes apresentaram trincas e muito pouca uniformidade (como pode ser visto nas micrografias em 3D da figura 38). Para os filmes depositados a 350°C não houve boa aderência ao substrato já que é possível observar zonas de material depositado bem como partes do substrato. Esse aspecto pode ser melhor percebido pelas regiões avermelhadas evidenciadas na micrografia com fonte de LED feita num aumento de 430x para este filme (Figura 39-b).

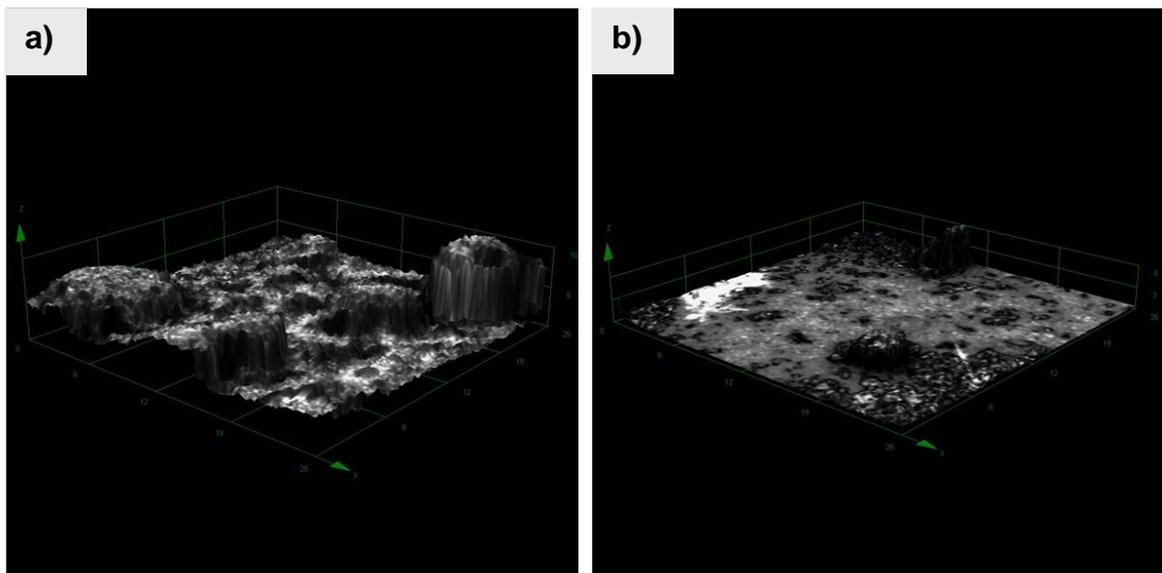


Figura 38: Micrografias em 3D de filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  depositados sobre substrato polido de Aço Inox 444 nas temperaturas de (a) 300 e (b) 350°C, no aumento de 10682x, com fluxo de 0,5 mL/min, por 15 min e tratados termicamente a 900°C por 120 min.

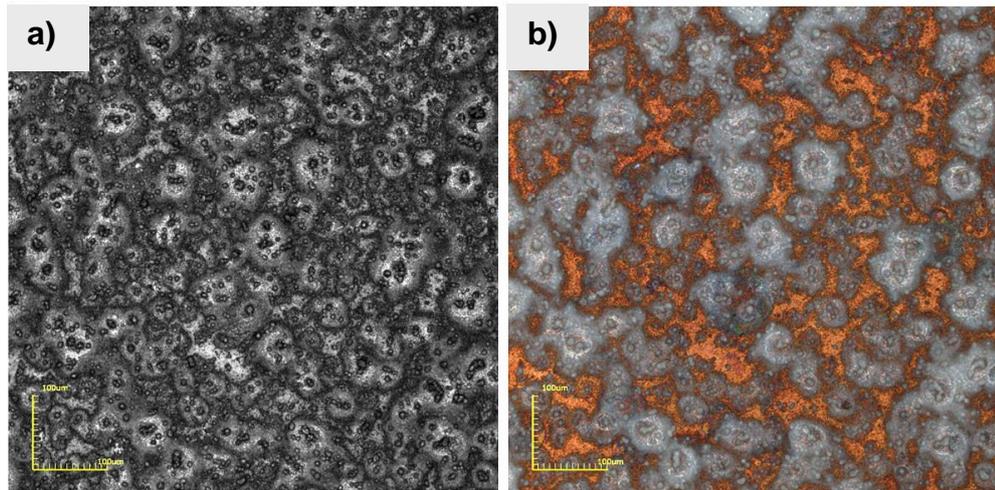


Figura 39: Micrografias a (a) Laser e (b) com fonte de LED, no aumento de 430x de filme de LSCT depositado sobre substrato polido de Aço Inox 444, na temperatura de 350°C, com fluxo de 0,5 mL/min, por 15 min e tratados termicamente a 900°C por 120 min.

Outro efeito percebido foi a oxidação dos filmes, principalmente nas bordas, após a deposição e/ou durante o tratamento térmico. Na figura 40 podem ser observados alguns pites de óxidos revelados após as deposições.

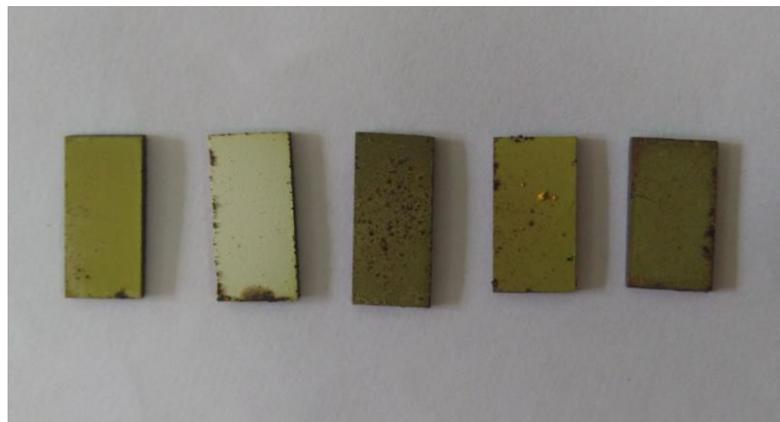


Figura 40: Fotos dos filmes depositados sobre substratos de Aço que apresentaram pontos de corrosão após processo de deposição do filme de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  por spray-pirólise.

De modo a tentar contornar estes resultados optou-se por substituir os substratos de Aço Inox 444 por substratos de Quartzo. Outra solução possível seria cobrir o substrato de Aço Inox 444 com uma camada protetora antes de realizar as deposições (Alves, 2013).

#### 4.1.2 Influência do tratamento térmico na morfologia dos filmes de $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$ e $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$ .

Foi estudada a influência do tratamento térmico na morfologia dos filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  depositados por Spray-Pirólise sobre substrato de Quatzo.

Nas figuras 41 e 42 são apresentadas micrografias antes e após tratamento térmico a  $900^\circ\text{C}$  por 120 minutos de filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  depositados nas temperaturas de  $275^\circ\text{C}$  e  $325^\circ\text{C}$  respectivamente.

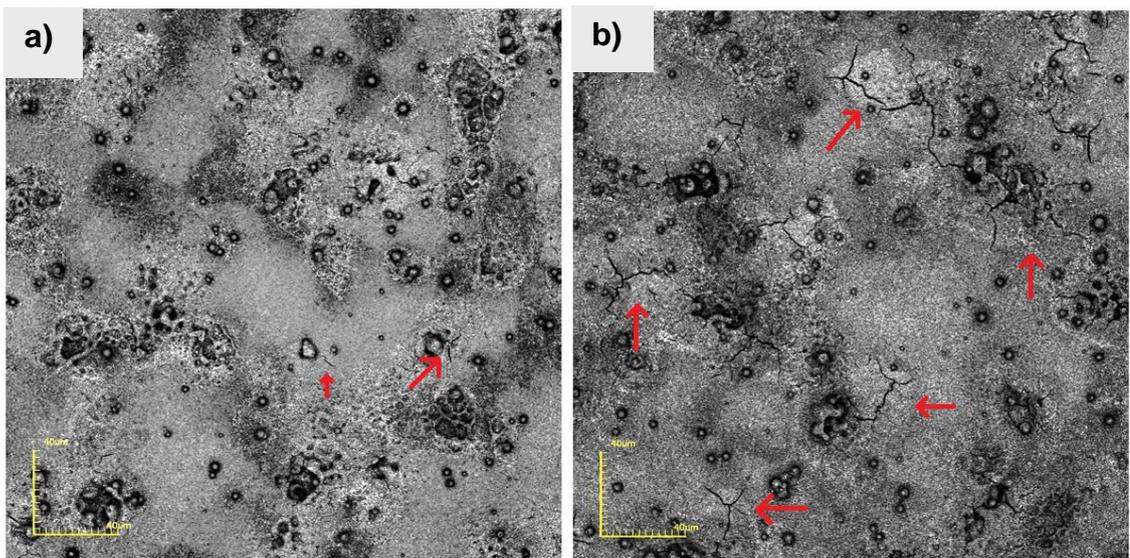


Figura 41: Micrografia a Laser, no aumento de 1075x, de filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  depositado sobre substrato de quartzo durante 15 min, na temperatura de  $275^\circ\text{C}$ , com fluxo de  $0,5\text{ mL/min}$ , (a) sem tratamento térmico e (b) tratado termicamente a  $900^\circ\text{C}$  por 120 min.

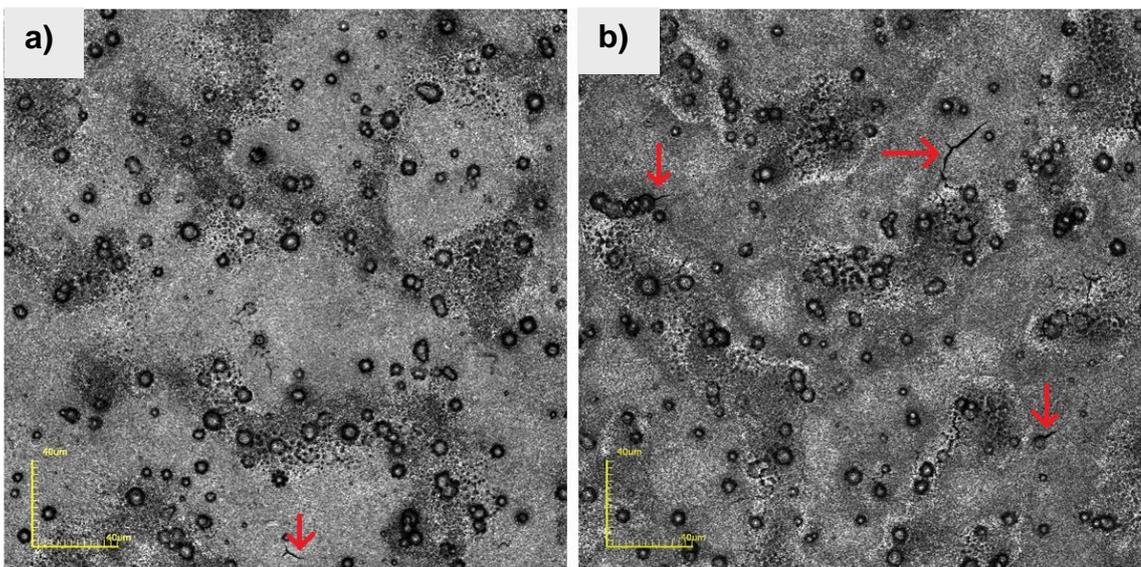


Figura 42: Micrografia a Laser, no aumento de 1075x, de filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  depositado sobre substrato de quartzo durante 30 min, na temperatura de  $325^\circ\text{C}$ , com fluxo de  $0,5\text{ mL/min}$ , (a) sem tratamento térmico e (b) tratado termicamente a  $900^\circ\text{C}$  por 120 min.

Como pode ser observado nas figuras 41 e 42, a incidência e o tamanho das trincas são maiores após o tratamento térmico, demonstrando assim que este tratamento realizado a 900°C por 120 minutos evidencia ainda mais as trincas existente na superfície dos filmes bem como pode provocar o surgimento de outras durante o processo devido a diferença existente entre o coeficiente de expansão térmica do substrato e do filme.

Também foi avaliada a influência do tratamento térmico para um filme de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$  depositado por spray-pirólise sobre substrato de quartzo. Na figura 43 são apresentadas micrografias antes e após tratamento térmico a 900°C por 120 minutos do filme de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$  depositado na temperatura de 325°C, por 15 minutos e com fluxo de 0,5 mL/min.

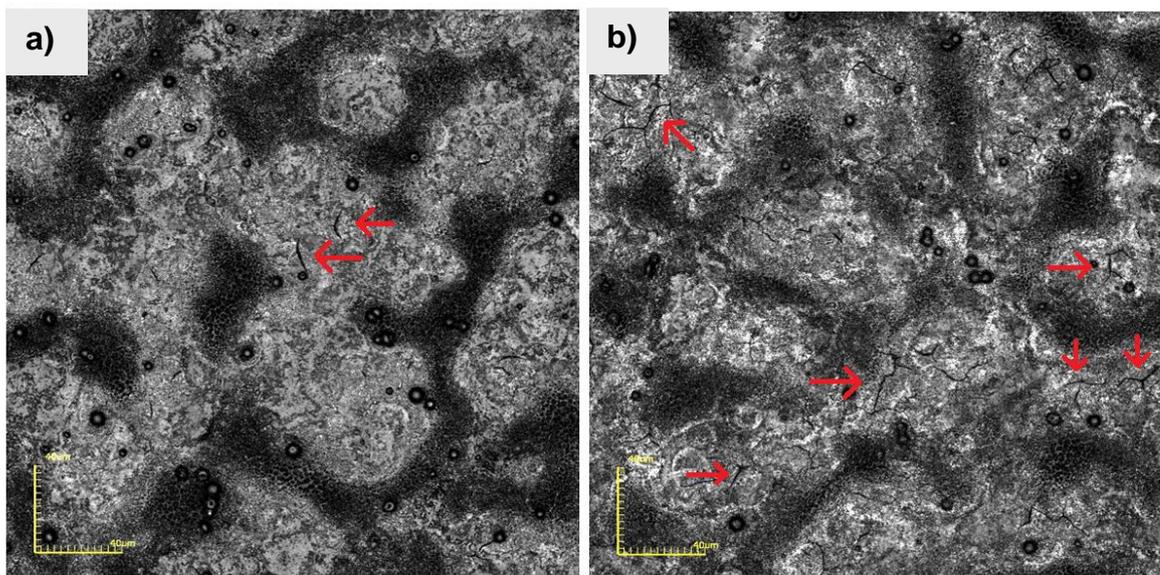


Figura 43: Micrografia a Laser, no aumento de 1075x, de filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$  depositado sobre substrato de quartzo durante 15 min, na temperatura de 325°C, com fluxo de 0,5 mL/min, (a) sem tratamento térmico e (b) tratado termicamente a 900°C por 120 min.

Através da figura 43 podemos ver que, assim como para os filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$ , o tratamento térmico evidenciou trincas nos filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$ .

Apesar do tratamento térmico favorecer o surgimento de trincas em filmes não uniformes, este não prejudica os filmes que apresentam boa homogeneidade

e além disso ajuda na formação das fases necessárias ao material para atingir suas propriedades estruturais e elétricas como mencionado no item 3.1.5.

#### 4.1.3 Influência da temperatura do substrato de quartzo e do tempo de deposição na morfologia dos filmes de $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$ .

Foram produzidos filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  em temperaturas variadas a fim de se observar a influência deste parâmetro nas propriedades morfológicas destes filmes. Na figura 44 são apresentadas micrografias de topo no aumento de 4059x para filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  depositados sobre substrato de quartzo nas temperaturas de 275, 300, 325 e 350°C por 15 minutos, com fluxo de 0,5 mL/min e tratados termicamente a 900°C por 120 minutos.

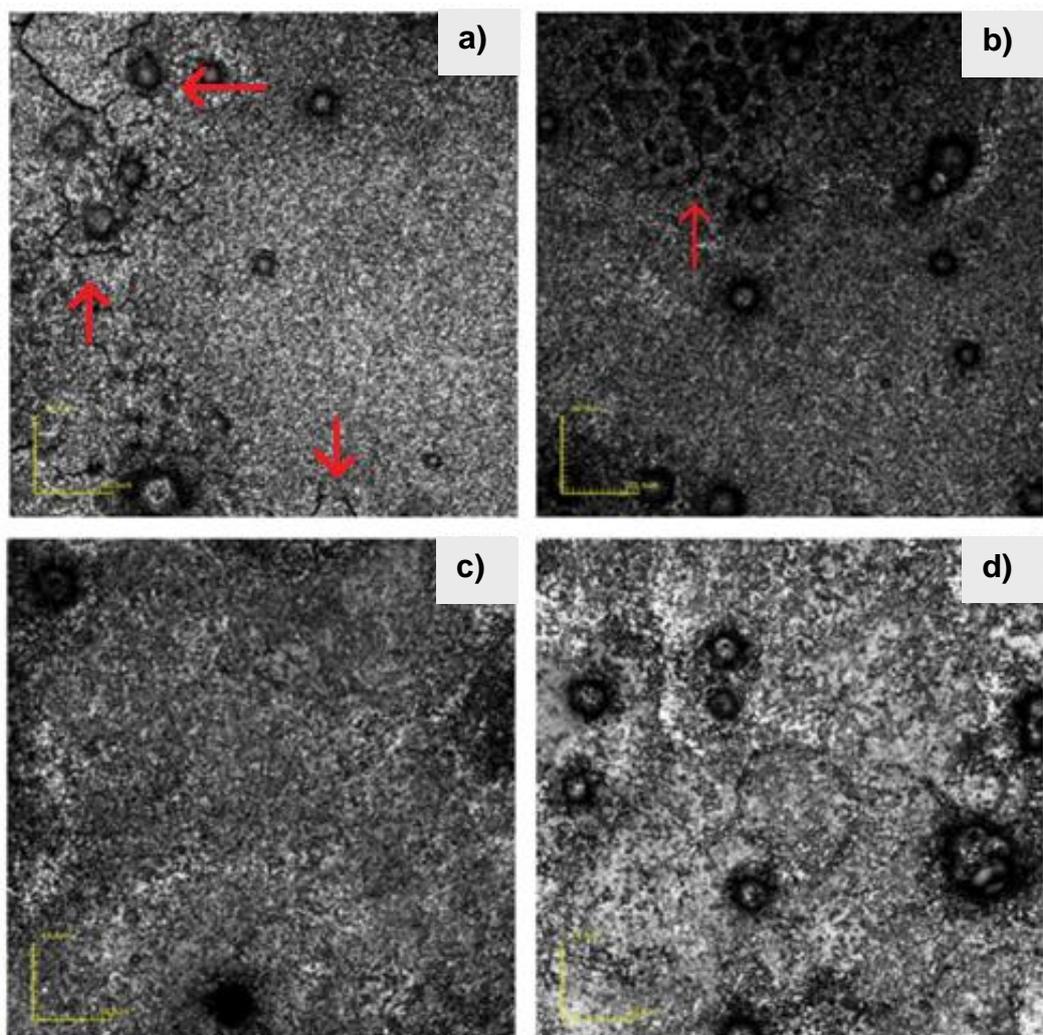


Figura 44: Micrografias a Laser, no aumento de 4059x, de filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  depositados sobre substrato de quartzo, nas temperaturas de (a)275, (b)300, (c)325 e (d)350°C, com fluxo de 0,5 mL/min, durante 15 min e tratados termicamente a 900°C por 120 min.

Através destas micrografias pôde-se perceber a presença de trincas para filmes depositados a menores temperaturas, sendo a incidência maior para o filme depositado a 275°C. O filme depositado a 300°C também apresentou trincas após o tratamento térmico como apontam as setas em vermelho na figura 44-b, porém em menor quantidade. O filme depositado a 325 °C mostrou-se isento de trincas e com boa uniformidade. O filme depositado a 350°C não apresentou trincas, porém não teve boa aderência ao substrato não o recobrimo uniformemente.

Na figura 45 estão dispostas micrografias em 3D para esses mesmos filmes no aumento de 10682x.

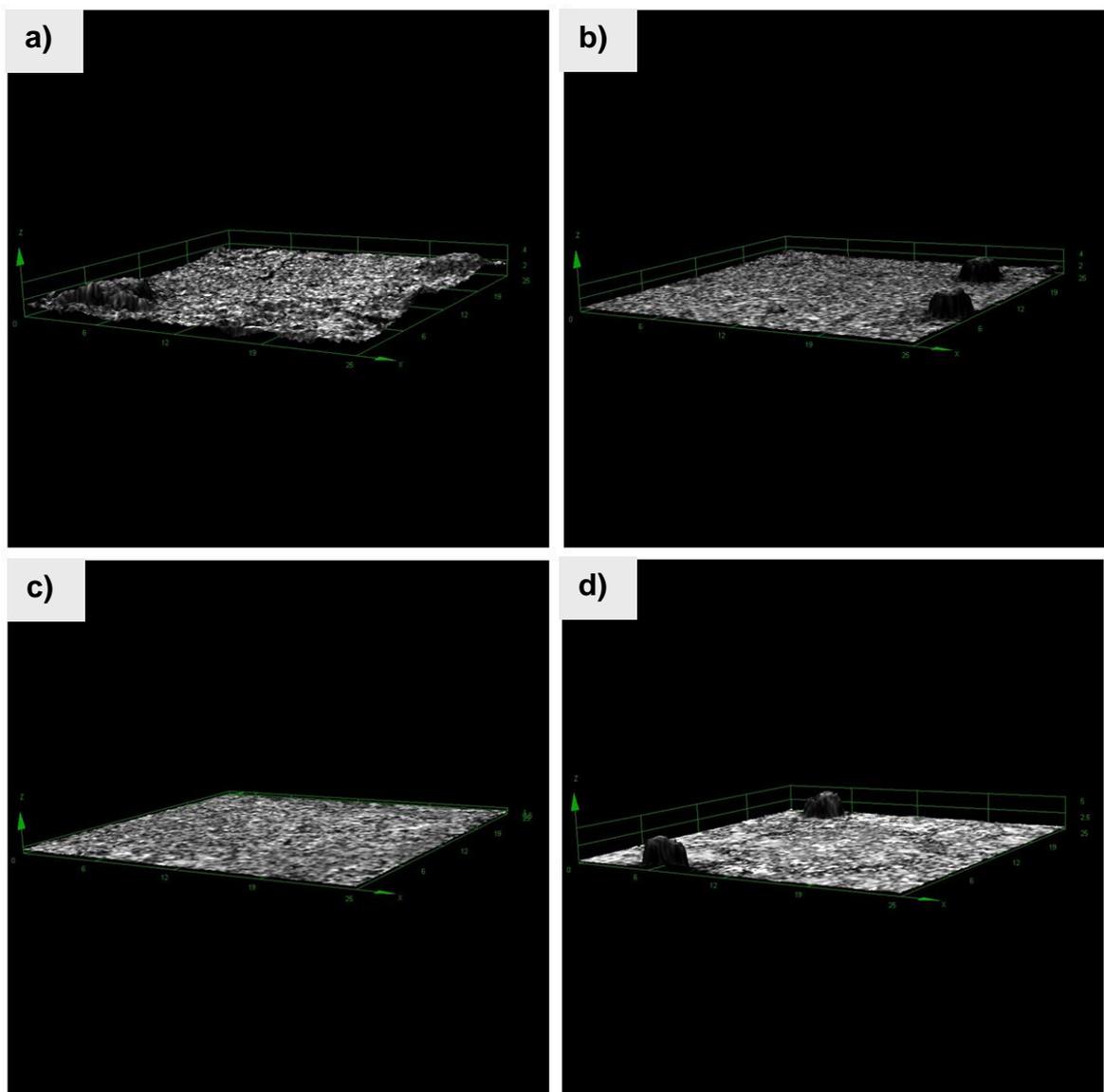


Figura 45: Micrografias a Laser em 3D, no aumento de 10682x, de filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  depositados sobre substrato de quartzo, nas temperaturas de (a)275, (b)300, (c)325 e (d)350°C, com fluxo de 0,5 mL/min, durante 15 min e tratados termicamente a 900°C por 120 min.

Através das micrografias em 3D é possível perceber que o filme depositado a 325°C apresentou-se mais uniforme em comparação com os filmes depositados a 275 e 300°C, que demonstraram maior rugosidade no aspecto superficial, e com o depositado a 350°C que demonstrou descontinuidades.

A figura 46 apresenta as micrografias das seções transversais dos filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  depositados sobre substrato de quartzo, através dos quais foi possível obter os valores de espessura para esses filmes. Na tabela 13 a seguir são apresentados valores médios referentes às espessuras desses filmes em função da temperatura de deposição.

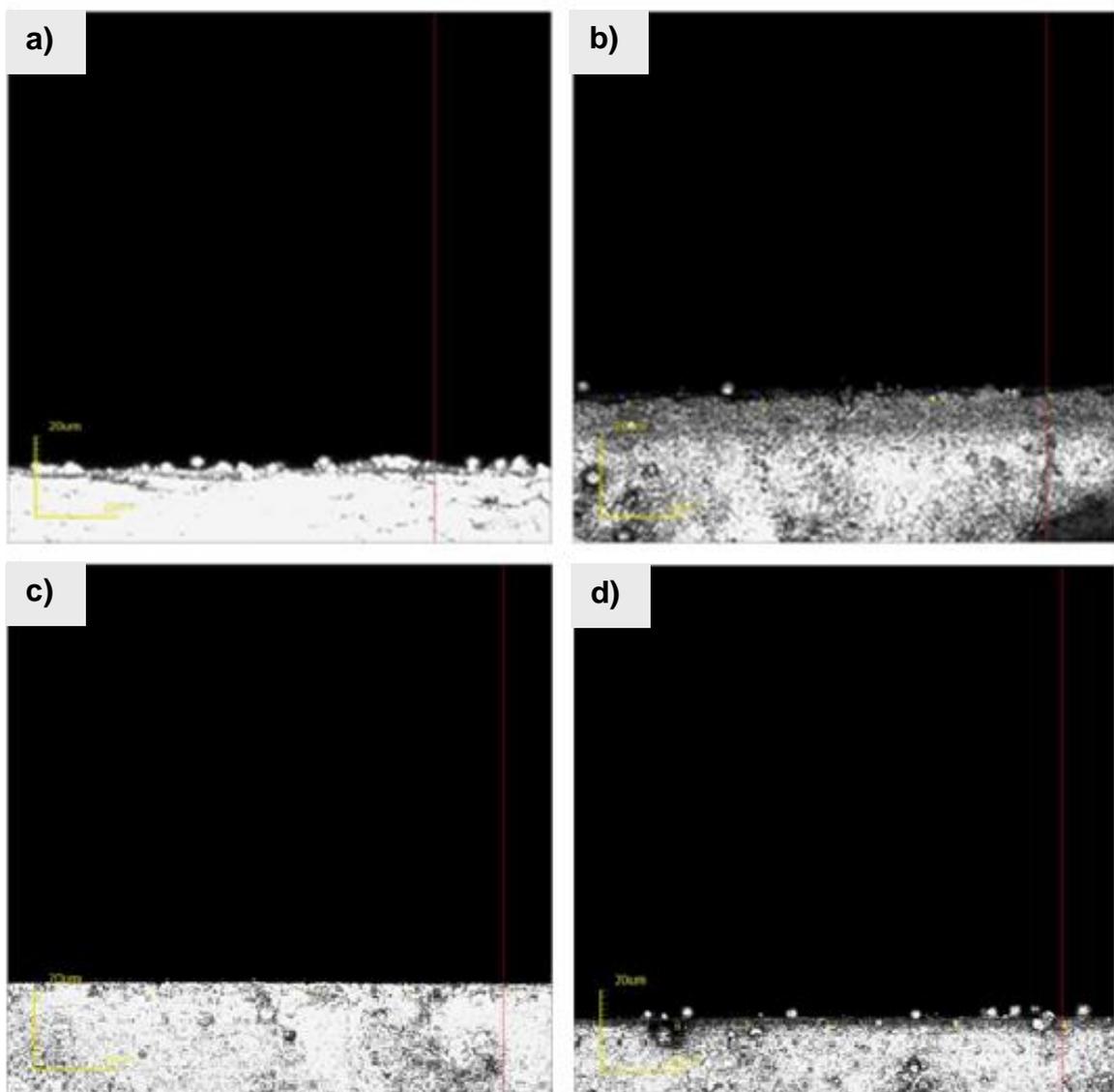


Figura 46: Micrografia a Laser da seção transversal, no aumento de 2136x, de filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  depositado sobre substrato de quartzo, nas temperaturas de (a)275, (b)300, (c)325 e (d)350°C, com fluxo de 0,5 mL/min, durante 15 min e tratados termicamente a 900°C por 120 minutos.

Tabela 12: Valores de espessura em função da temperatura de deposição, para filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  depositados sobre substrato de quartzo com fluxo de 0,5 mL/min, durante 15 min e tratados termicamente a 900°C por 120 min.

Temperatura de Deposição (°C)	Espessura dos Filmes ( $\mu\text{m}$ )
275	2,843
300	2,073
325	1,188
350	0,455

Através dos valores obtidos é possível perceber que com o aumento da temperatura de deposição diminuiu-se a taxa de deposição dos filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$ .

Nas figuras 47 estão dispostas micrografias referentes aos filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  depositados sobre substrato de quartzo por 30 minutos nas temperaturas de 325, 350 e 375°C, com fluxo constante de 0,5 mL/min e tratados termicamente a 900°C por 2 horas.

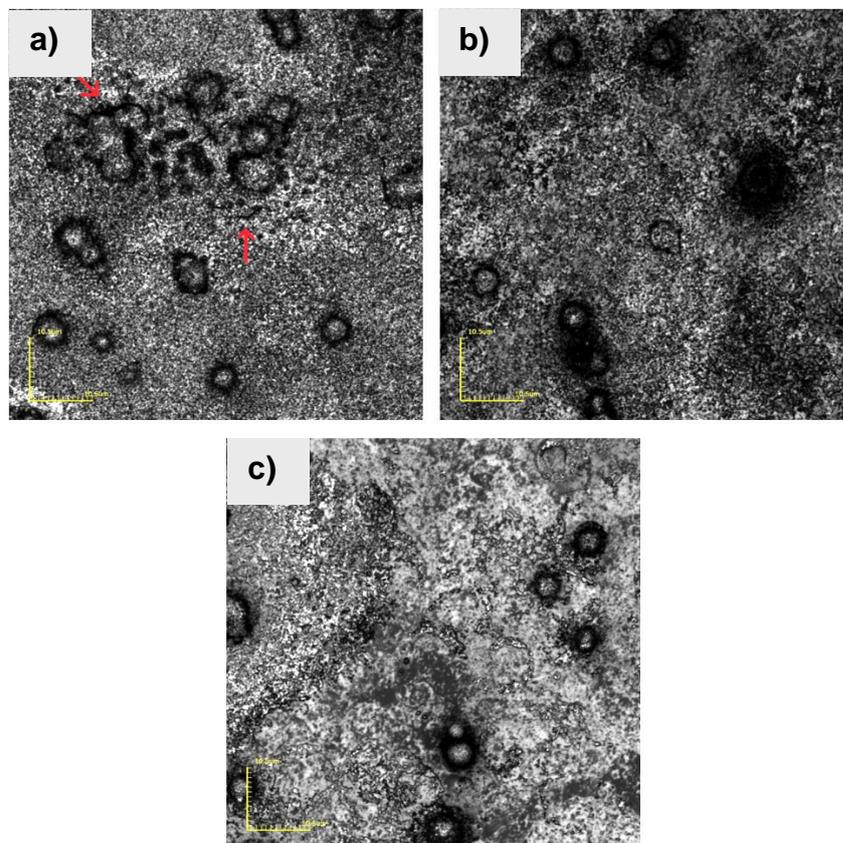


Figura 47: Micrografias a Laser, no aumento de 4059x, de filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  depositados sobre substrato de quartzo durante 30 min, nas temperaturas de (a)325, (b)350 e (c)375°C, com fluxo de 0,5 mL/min e tratados termicamente a 900°C por 120 min.

Através das micrografias é possível perceber que o filme depositado a 325°C apresentou trincas. O filme depositado a 350°C por 30 minutos demonstrou-se isento de trincas e o filme depositado a 375°C não apresentou boa adesão ao substrato pela descontinuidade do filme, que pode ser melhor percebida nas micrografias em 3D apresentadas na figura 48.

Na figura 48 estão expostas micrografias em 3D para os filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  depositados sobre substrato de quartzo por 30 minutos nas temperaturas de 325, 350 e 375°C, com fluxo constante de 0,5 mL/min e tratados termicamente a 900°C por 2 horas.

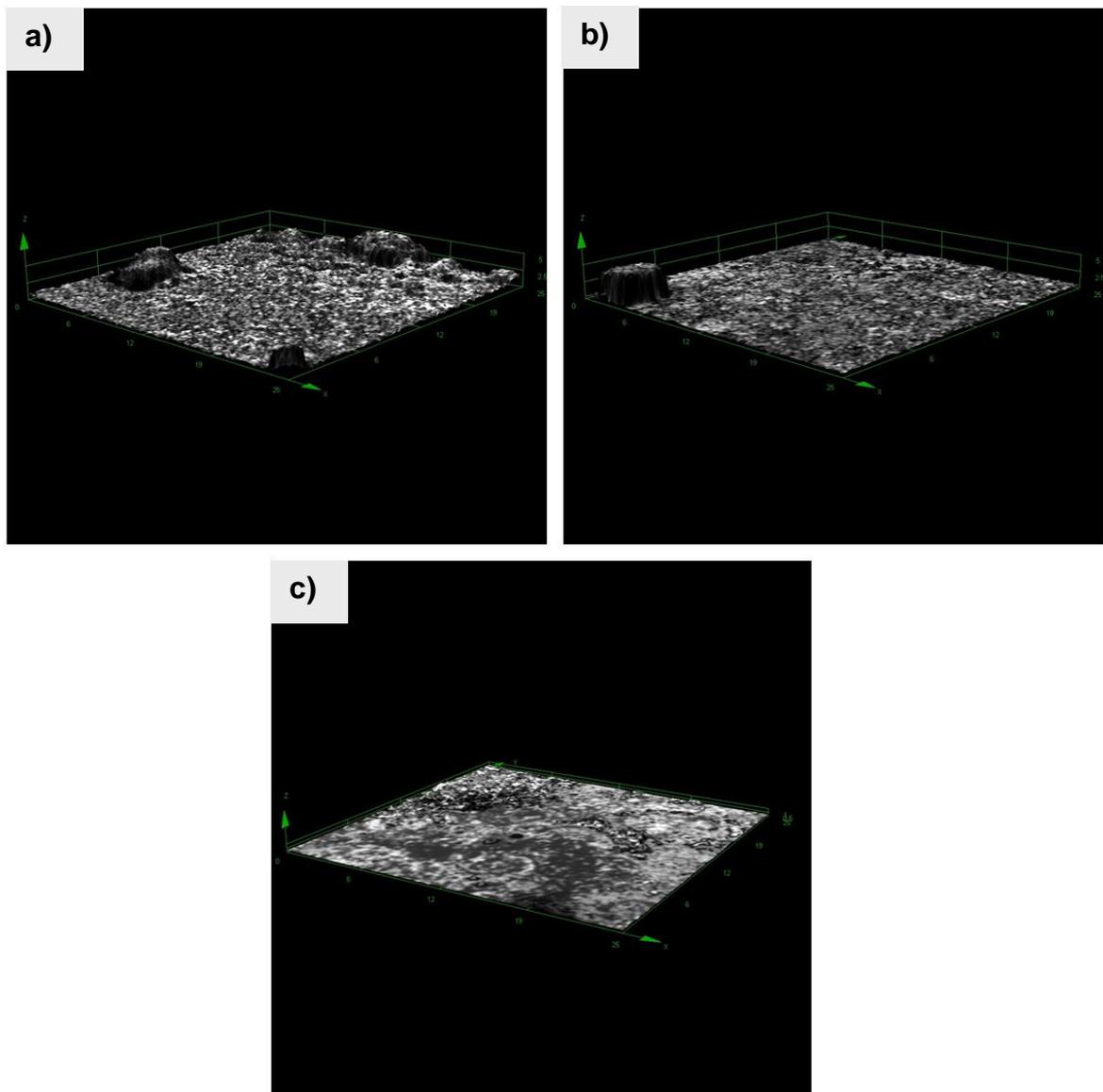


Figura 48: Micrografias 3D a Laser, no aumento de 10682x, de filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  depositados sobre substrato de quartzo por 30 min, nas temperaturas de (a)325, (b)350 e (c)375 °C, com fluxo de 0,5 mL/min e tratados termicamente a 900°C por 120 min.

Como pode ser percebido através da figura 48 o filme depositado a 325°C apresentou-se com maior rugosidade, o filme depositado a 350°C apresentou boa uniformidade enquanto que o depositado a 375°C demonstrou-se descontínuo.

A figura 49 apresenta as micrografias das seções transversais dos filmes de LSCT depositados sobre substrato de quartzo por 30 min. Foi possível obter os valores médios de espessura para esses filmes. Na tabela 13 a seguir são apresentados valores médios referentes à espessura desses filmes em função da temperatura de deposição.

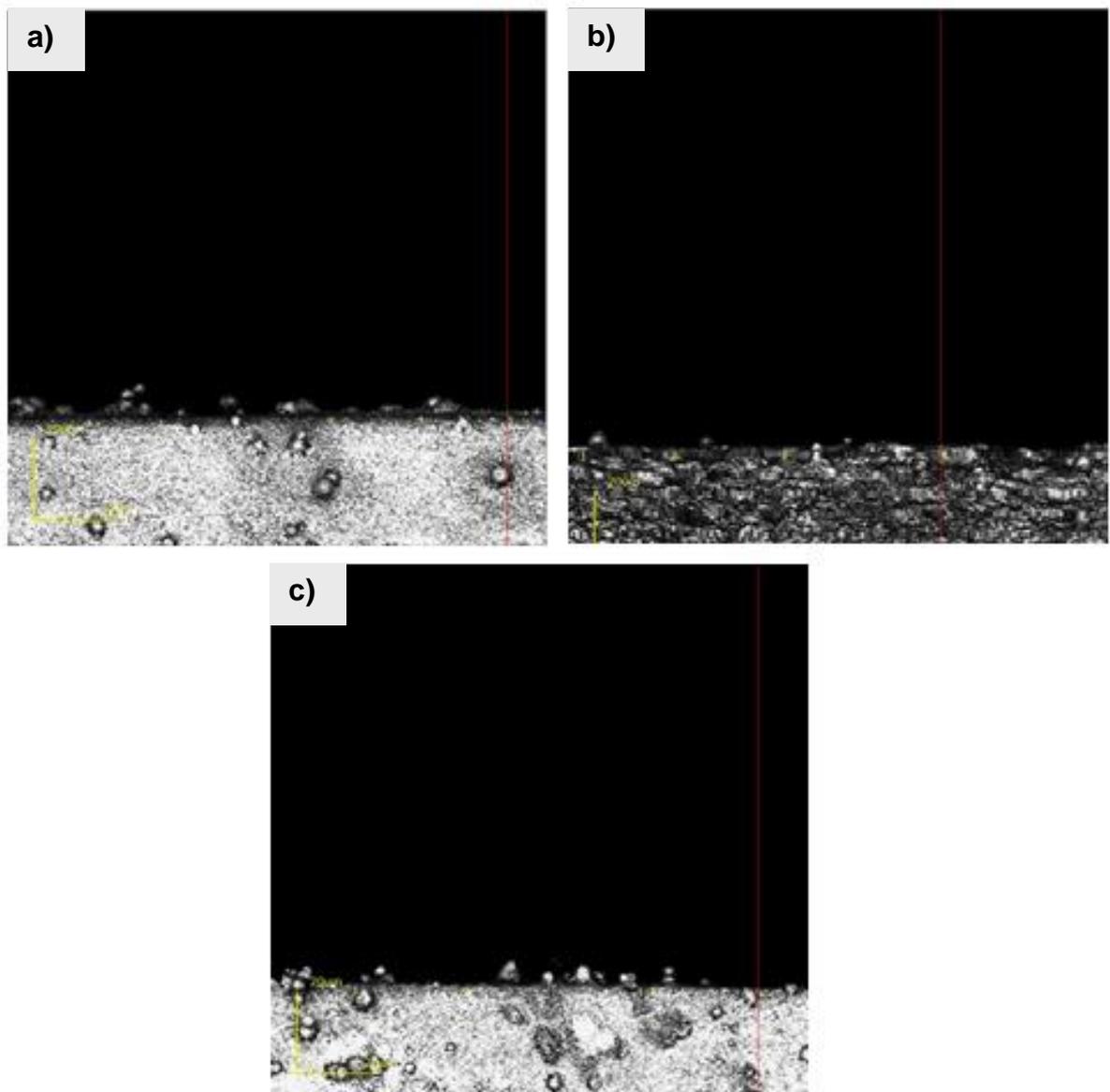


Figura 49: Micrografias a Laser da seção transversal, no aumento de 2136x, de filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  depositados sobre substrato de quartzo por 30 min, nas temperaturas de (a)325, (b)350 e (c)375°C, com fluxo de 0,5 mL/min e tratados termicamente a 900°C por 120 min.

Tabela 13: Valores de espessura em função da temperatura de deposição, para filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  depositados sobre substrato de quartzo por 30 min, com fluxo de 0,5 mL/min, e tratados termicamente a 900°C por 120 min.

Temperatura de Deposição (°C)	Espessura dos Filmes ( $\mu\text{m}$ )
325	1,795
350	1,106
375	0,758

Através dos valores obtidos na tabela pode-se observar que com o aumento da temperatura de deposição houve uma diminuição da espessura dos filmes. De modo geral pode-se descrever que com o aumento da temperatura tem-se uma diminuição da taxa de deposição dos filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$ .

O aumento da temperatura de deposição propiciou a formação de filmes isentos de trincas e mais uniformes, sendo os de melhor morfologia o filme depositado a 325°C para um tempo de deposição de 15 minutos e o depositado a 350°C para 30 minutos sobre substratos de quartzo.

Também pode ser observado, comparando-se as figuras 44 e 47, a influência do tempo de deposição para os filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$ . O aumento do tempo de deposição, de 15 para 30 minutos, provocou o aparecimento de trincas para o filme depositado a 325°C. Já para a temperatura de 350°C o aumento do tempo de deposição proporcionou um filme mais contínuo e aderente ao substrato. É possível perceber também que o aumento do tempo de deposição levou a um aumento da quantidade de precipitados na superfície dos filmes. Comparando-se as tabelas 12 e 13, nota-se que o aumento do tempo de deposição também levou a um aumento da espessura dos filmes de LSCT.

Portanto, é possível dizer que, para uma mesma temperatura, o aumento do tempo de deposição proporcionou a adesão de uma maior quantidade de filme sobre o substrato de quartzo. Sendo assim, o aumento do tempo de deposição leva a um novo ajuste na temperatura de deposição dos filmes de LSCT a fim de se obter filmes isentos de trincas, uniformes e com boa adesão sobre o substrato.

#### 4.1.4 Influência da temperatura de deposição na morfologia dos filmes de $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$ .

Foram produzidos filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$  (LST) por Spray-Pirólise com o objetivo de comparar algumas de suas propriedades com os resultados obtidos para os filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  (LSCT). Neste tópico será abordada a influência da temperatura na morfologia dos filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$  produzidos.

Na figura 50 são apresentadas micrografias no aumento de 4059x, para filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$  depositados por Spray-pirólise, sobre substrato de quartzo, nas temperaturas de 300, 325 e 350°C, por 15 min num fluxo de 0,5 mL/min e tratados termicamente a 900°C por 120 minutos. A figura 51 apresenta as micrografias em 3D para esses mesmos filmes no aumento de 10682x.

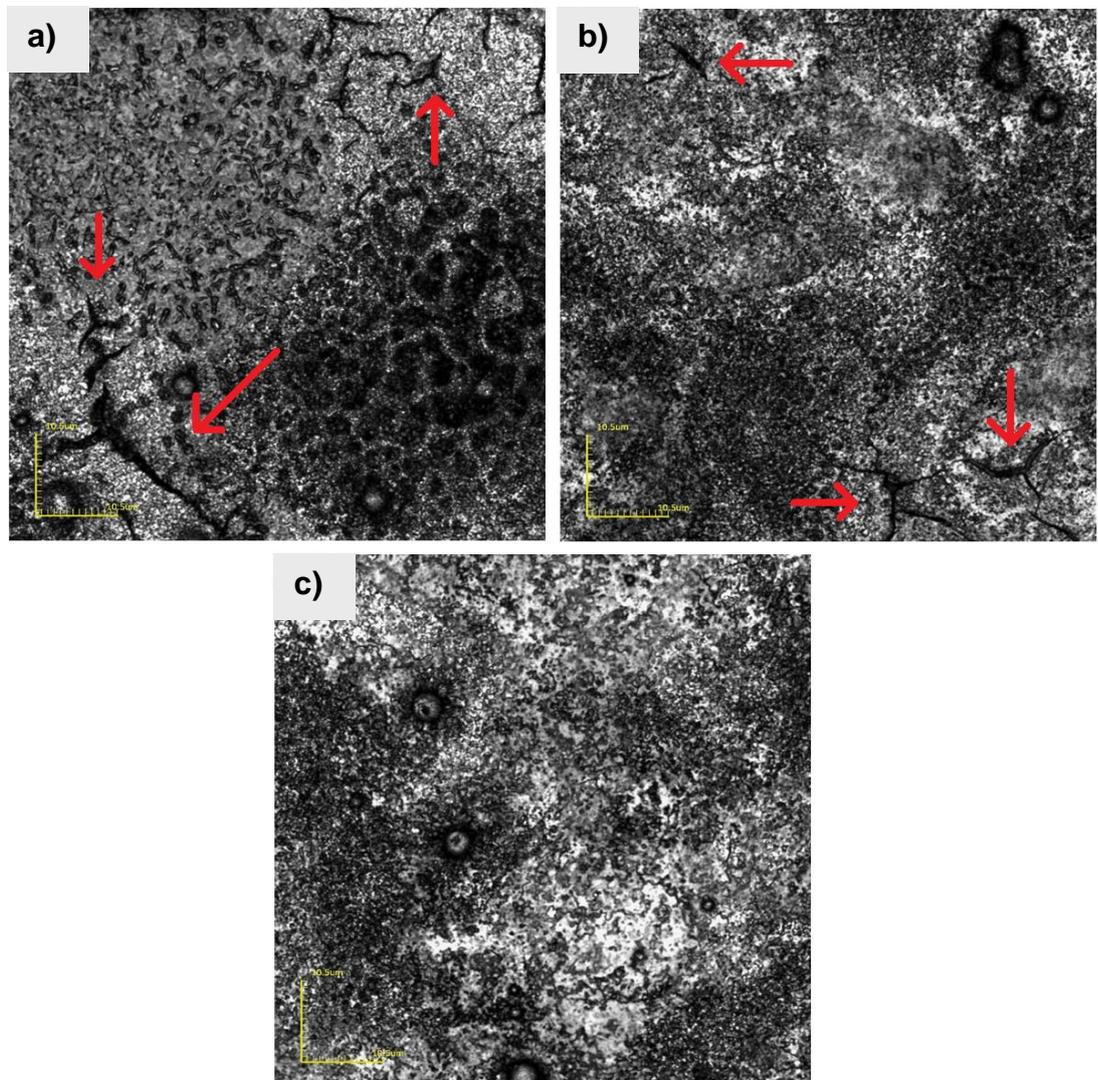


Figura 50: Micrografias a Laser, no aumento de 4059x, de filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$  depositados por Spray-Pirólise sobre substrato de quartzo durante 15 min, nas temperaturas de (a)300, (b)325 e (c)350°C, com fluxo de 0,5 mL/min e tratados termicamente a 900°C por 120 min.

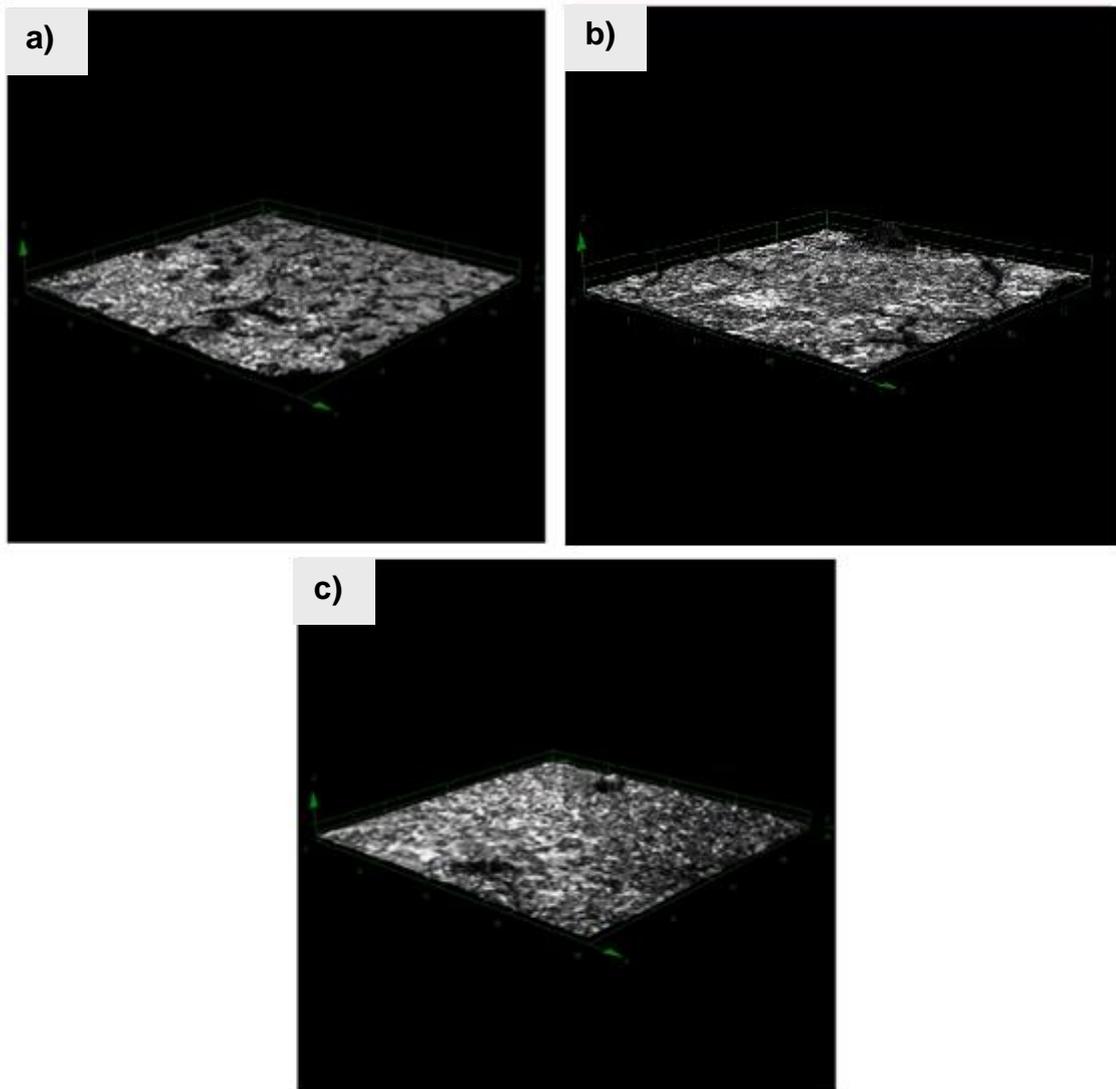


Figura 51: Micrografias a Laser em 3D, no aumento de 10682x, de filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$  depositados por Spray-Pirólise sobre substrato de quartzo durante 15 min, nas temperaturas de (a)300, (b)325 e (c)350°C, com fluxo de 0,5 mL/min e tratados termicamente a 900°C por 120 minutos

Como pode ser visto nas figuras 50 e 51 os filmes depositados a menores temperaturas apresentaram trincas, sendo o depositado a temperatura de substrato de 300°C o que apresentou maior incidência destas. O filme depositado a 350°C não apresentou trincas além de ter uma melhor uniformidade da superfície em relação aos outros filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$ , como pode ser visto na figura 51.

Na figura 52 e na tabela 14 a seguir são apresentadas, respectivamente, as micrografias da seção transversal e os valores da espessura em função da temperatura para os filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$  depositados por Spray-pirólise nas

temperaturas de 300, 325 e 350°C, por 15 min num fluxo de 0,5 mL/min e tratados termicamente a 900°C por 120 minutos.

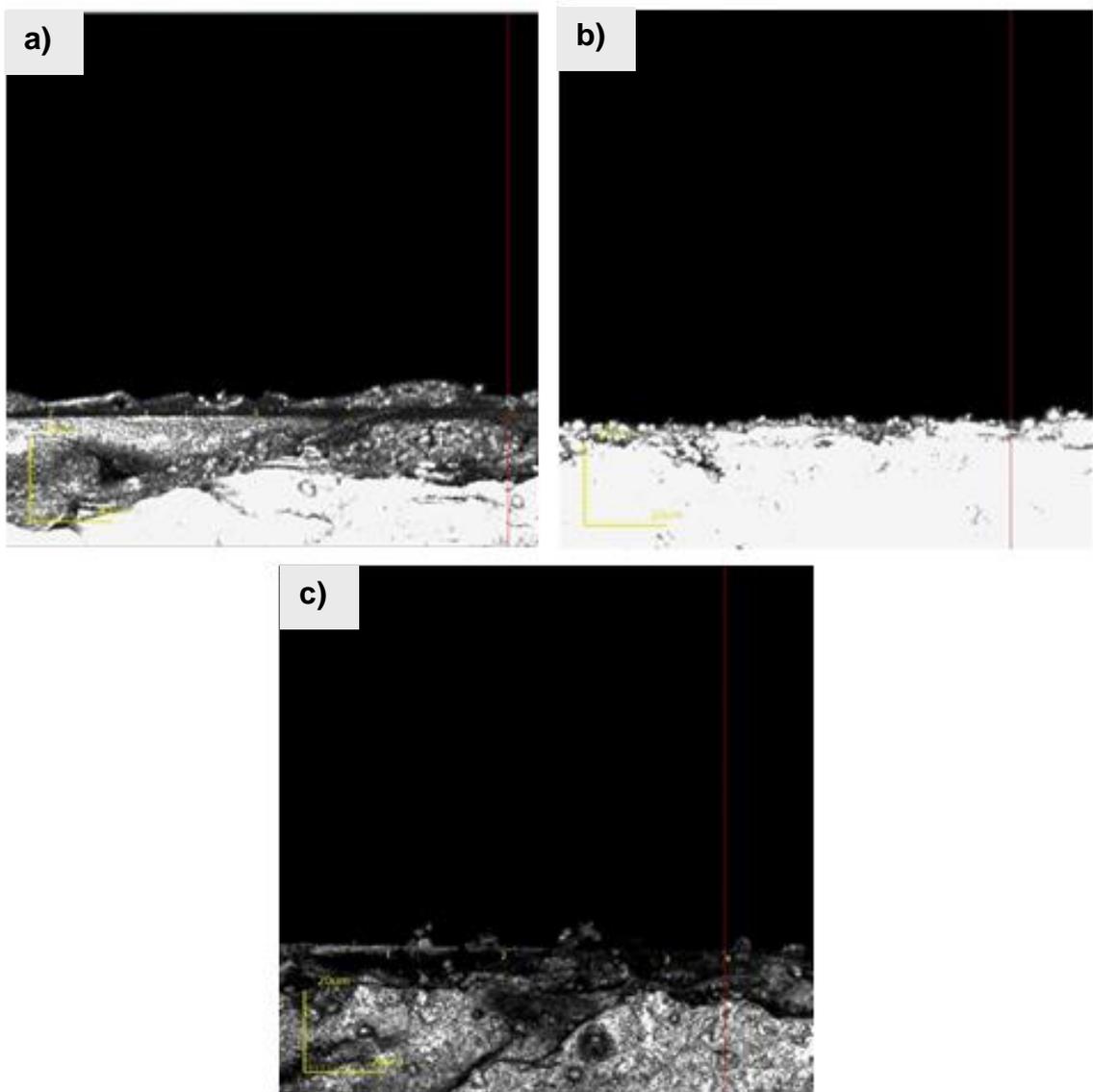


Figura 52: Micrografia a Laser da seção transversal, no aumento de 2136x, de filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$  depositado sobre substrato de quartzo por 15 min, nas temperaturas de (a)300, (b)325 e (c)350°C, com fluxo de 0,5 mL/min e tratados termicamente a 900°C por 120 min.

Tabela 14: Valores de espessura em função da temperatura de substrato, para filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$  depositados sobre substrato de quartzo por 15 min, com fluxo de 0,5 mL/min, e tratados termicamente a 900°C por 120 min.

Temperatura de Substrato (°C)	Espessura dos Filmes ( $\mu\text{m}$ )
300	2,755
335	1,769
350	1,074

Assim como para os filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  produzidos, os filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$  apresentaram uma diminuição da espessura com o aumento da temperatura, ou seja, há uma diminuição da taxa de deposição com o aumento da temperatura de substrato.

O filme de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$  que apresentou melhor propriedade morfológica, ou seja, isento de trincas e uniforme, foi o depositado a  $350^\circ\text{C}$ , por 15 minutos e com fluxo de 0,5 mL/min.

Para os filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$ , os que apresentaram melhores resultados foram o depositado a  $325^\circ\text{C}$  por 15 minutos, com fluxo de 0,5mL/min e o depositado a  $350^\circ\text{C}$  por 30 minutos e com fluxo da solução precursora de 0,5mL/min.

É importante ressaltar que de modo geral os filmes depositados sobre substrato de quartzo apresentaram melhor uniformidade e aderência ao substrato em comparação com os substratos de aço além de não apresentarem o efeito de corrosão do substrato após as deposições.

Na próxima seção será discutida a caracterização elétrica destes filmes.

## 4.2 Análise Elétrica dos filmes de $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$

Foi feita a caracterização elétrica dos filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  depositados pela técnica de spray-pirólise sobre substratos de quartzo e de Aço Inox AISI 444. Também foi analisada a condutividade elétrica para os filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$  depositados sobre substrato de quartzo em comparação com os filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$ .

### 4.2.1 Influência da temperatura de deposição na caracterização elétrica dos filmes de $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$

Foi estudada a influência da temperatura de deposição na caracterização elétrica dos filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  depositados por 15 minutos sobre substrato de Quartzo, com fluxo de 0,5ml/min e tratados termicamente a 900°C por 2h. A figura 53 a seguir apresenta o comportamento elétrico e os valores de condutividade para esses respectivos filmes.

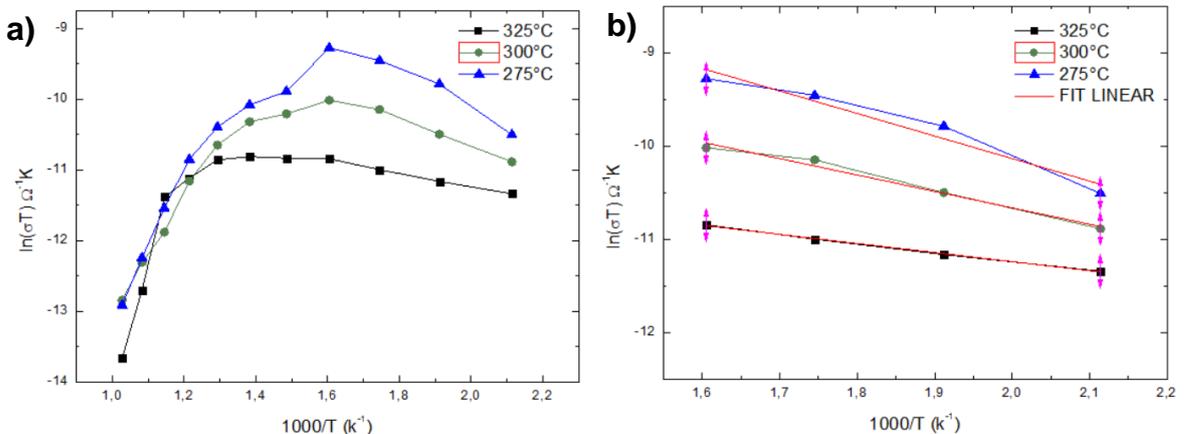


Figura 53: Gráficos (a) completo da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura de deposição e com (b) detalhe da região com comportamento característico de semicondutor para filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  depositados sobre substratos de Quartzo por 15 minutos, nas temperaturas de 275, 300 e 325°C, com fluxo de 0,5mL/min e tratados termicamente a 900°C por 120 minutos.

Através da Figura 53-b pode-se perceber o comportamento de semicondutor do filme além de que, a variação da temperatura de deposição, influenciou na condutividade elétrica dos filmes, que diminuiu com o aumento da temperatura de deposição. Também pode ser observado na figura 53-a que os filmes de

$\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  apresentaram condutividade mista, assim como os filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$  produzido por Li e colaboradores (2010). É visto que com o aumento da temperatura de medida, a condutividade elétrica aumenta, até uma faixa de transição, em que a condutividade volta a cair.

Na tabela 15 a seguir estão os valores da Energia de ativação para estes filmes.

Tabela 15: Valores da Energia de ativação ( $E_a$ ) em função da temperatura de substrato dos filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  depositados por 15 minutos sobre substrato de quartzo, nas temperaturas de 275, 300 e 325°C, com fluxo de 0,5mL/min e tratados termicamente a 900°C por 120 minutos.

Temperatura de Substrato (°C)	Energia de Ativação, $E_a$ (eV)
275	0,20
300	0,15
325	0,09

A energia de ativação foi maior para os filmes depositados a menor temperatura e menor para o filme depositado a 325°C.

Foi avaliada a influência da temperatura nos filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  depositados sobre substrato de quartzo durante 30 minutos. Na figura 54 é apresentado o comportamento elétrico e os valores de condutividade para esses filmes, e na tabela 16 estão os valores de energia de ativação.

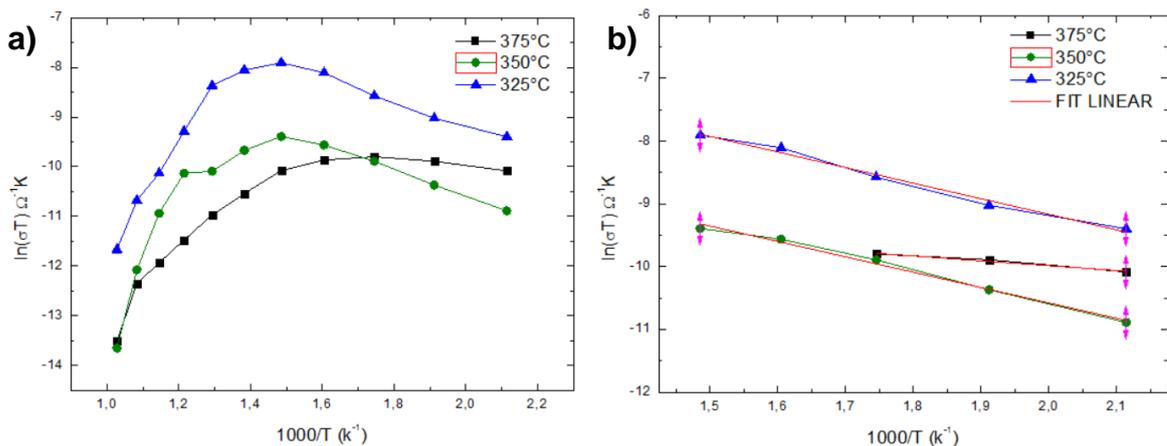


Figura 54: Gráficos (a) completo da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura de deposição e com (b) detalhe da região com comportamento característico de semiconductor para filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  depositados sobre substratos de Quartzo por 30 minutos, nas temperaturas de 325, 350 e 375°C, com fluxo de 0,5mL/min e tratados termicamente a 900°C por 120 min.

Tabela 16: Valores da Energia de ativação ( $E_a$ ) em função da temperatura de substrato dos filmes de LSCT depositados por 30 minutos sobre substrato de quartzo, nas temperaturas de 325 e 350°C, com fluxo de 0,5mL/min e tratados termicamente a 900°C por 120 minutos.

Temperatura de Substrato (°C)	Energia de Ativação, $E_a$ (eV)
325	0,21
350	0,20
375	0,07

De acordo com a curva da figura 54-a os filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  depositados durante 30 minutos também apresentaram condutividade mista. Na figura 54-b é possível perceber a faixa correspondente ao comportamento de semicondutor do material bem como a influência da temperatura de substrato na condutividade elétrica dos filmes, sendo maior para o filme de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  depositado a 325°C e menor para o depositado a 350°C. O filme depositado a uma temperatura de substrato de 375°C apresentou uma faixa de temperatura menor em que pode ser observado o comportamento de semicondutor. A energia de ativação foi bem similar para as duas temperaturas de substrato e menor para o filme depositado a 375°C.

A temperatura de transição teórica ( $T_{\text{max}}$ ) pode ser calculada através da equação 2.3.3.2.1, cuja faixa de valores varia de 1000 - 1500°C (Por ex.: 1467°C, para o filme depositado a 350°C, por 15 minutos, com fluxo de 0,5mL/min e tratados termicamente a 900°C por 120 minutos). Esses valores diferem da análise qualitativa da faixa de transição observada experimentalmente, que fica em torno de 350 – 400°C. Li e colaboradores encontraram este mesmo comportamento para anodos de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$  produzidos por Reação do Estado Sólido como exposto no item 2.3.3.2.1.

De modo geral a temperatura de substrato influenciou na condutividade elétrica e na energia de ativação dos filmes de LSCT depositados sobre substrato de quartzo.

Na seção a seguir será comparado o efeito do tempo de deposição na condutividade elétrica dos filmes.

#### 4.2.2 Influência do tempo de deposição na caracterização elétrica dos filmes de $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$

Foi analisada o efeito do tempo de deposição na condutividade elétrica do filme de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  depositado por spray-pirólise na temperatura de  $325^\circ\text{C}$ , com fluxo de  $0,5\text{ mL/min}$  e tratado termicamente a  $900^\circ\text{C}$  por 2h. Na figura 55 é apresentado o comportamento e valores da condutividade elétrica deste filme em função do tempo de deposição e da temperatura de medida. Na tabela 17 estão os valores de da energia de ativação ( $E_a$ ) em função do tempo de deposição.

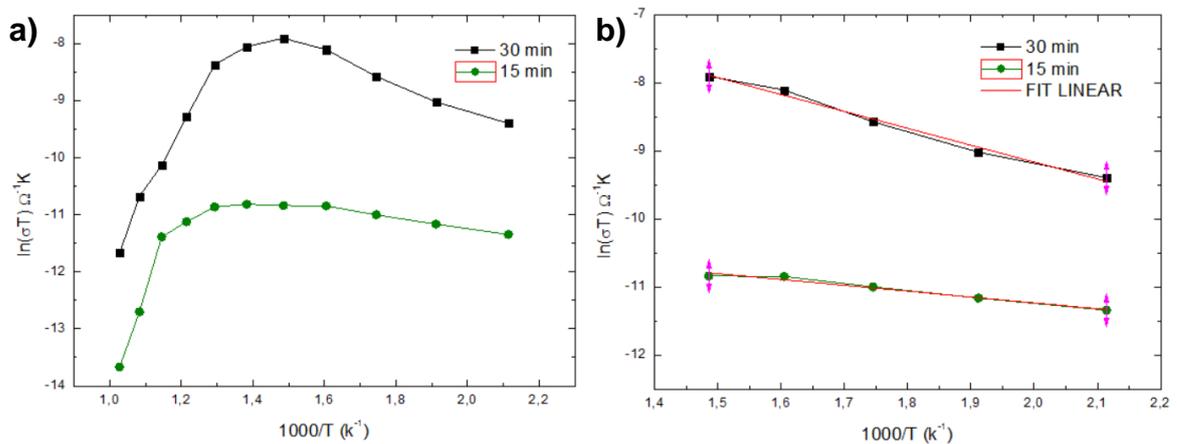


Figura 55: Gráficos (a) completo da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura de deposição e com (b) detalhe da região com comportamento característico de semiconductor para filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  depositados sobre substratos de Quartzo por 15 e 30 minutos, na temperatura de  $325^\circ\text{C}$ , com fluxo de  $0,5\text{ mL/min}$  e tratados termicamente a  $900^\circ\text{C}$  por 120 min.

Tabela 17: Valores da Energia de ativação ( $E_a$ ) em função do tempo de deposição dos filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  depositados sobre substrato de Quartzo na temperatura de  $325^\circ\text{C}$ , com fluxo de  $0,5\text{ mL/min}$  e tratados termicamente a  $900^\circ\text{C}$  por 120 minutos.

Tempo de deposição (min)	Energia de Ativação, $E_a$ (eV)
15	0,09
30	0,21

Através da figura 55-b é possível perceber que o tempo de deposição teve influência na condutividade elétrica dos filmes, o filme depositado por 30 minutos alcançou maior condutividade do que o filme depositado por 15 minutos para uma mesma temperatura de substrato. A energia de ativação também foi maior para o

filme depositado durante 30 minutos. Na figura 55-a é evidenciado o comportamento de condução mista de ambos os filmes como mostrado anteriormente, e o detalhe em (b) também mostra a região com o comportamento semicondutor do material.

A seguir é mostrado o efeito da deposição por spray-pirólise de filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  sobre substrato de Aço Inox AISI 444 em comparação com substrato de Quartzo.

#### 4.2.3 Comparação entre a condutividade elétrica do $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$ sobre substrato de aço AISI 444 e substrato de Quartzo

Foi feita a caracterização elétrica para um filme de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  depositado sobre substrato de Aço Inox AISI 444 na temperatura de substrato de  $300^\circ\text{C}$ , durante 15 minutos, com fluxo de  $0,5\text{ ml/min}$  e tratado termicamente a  $900^\circ\text{C}$  por 2h. Na figura 56 é apresentado resultado da caracterização elétrica do filme sobre substrato de aço e na figura 57 é feito um comparativo entre os filmes depositados sobre substrato de aço e de quartzo para uma mesma temperatura, fluxo e tempo de deposição. A tabela 18 apresenta os valores da energia de ativação ( $E_a$ ) em função do tipo de substrato para esses filmes.

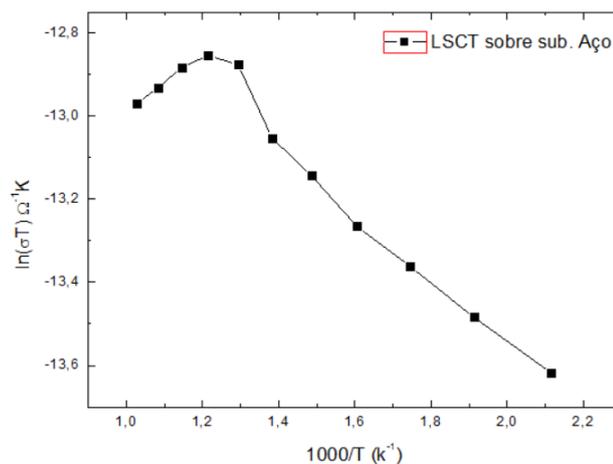


Figura 56: Gráfico da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura de substrato para um filme de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  depositado sobre substrato de Aço Inox AISI 444 por 15 minutos, na temperatura de  $300^\circ\text{C}$ , com fluxo de  $0,5\text{ mL/min}$  e tratado termicamente a  $900^\circ\text{C}$  por 120 min.

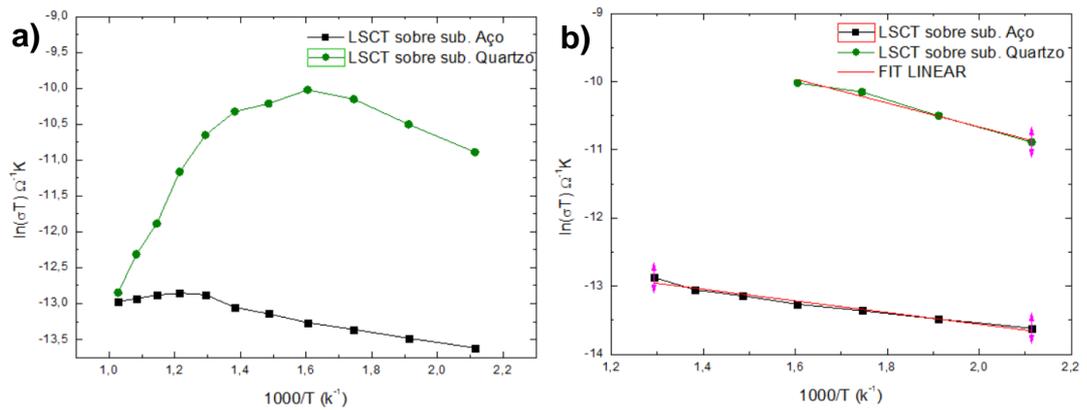


Figura 57: Gráficos (a) completo da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura de deposição e com (b) detalhe da região com comportamento característico de semiconductor para filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  depositados sobre substratos de Aço Inox AISI 444 e de Quartzo, por 15 minutos, na temperatura de  $300^\circ\text{C}$ , com fluxo de  $0,5\text{mL/min}$  e tratados termicamente a  $900^\circ\text{C}$  por 120 min.

Tabela 18: Valores da Energia de ativação ( $E_a$ ) em função do tipo de substrato para filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  depositados na temperatura de substrato de  $300^\circ\text{C}$  por 15 minutos, com fluxo de  $0,5\text{mL/min}$  e tratados termicamente a  $900^\circ\text{C}$  por 120 min.

Tipo de Substrato	Energia de Ativação, $E_a$ (eV)
Aço Inox AISI 444	0,07
Quartzo	0,15

O filme depositado sobre substrato de aço apresentou o mesmo comportamento de condução mista que os filmes depositados sobre quartzo. Como pode ser visto na figura 57-b o substrato influenciou na condutividade do material, que se demonstrou menor para o filme depositado sobre substrato de aço. Pode-se dizer também que o filme depositado sobre substrato de aço também apresentou comportamento de semiconductor, e em uma faixa de temperatura um pouco maior em relação ao filme depositado sobre substrato de quartzo. A energia de ativação foi menor para o filme depositado sobre substrato de aço.

Na seção a seguir será abordada a caracterização elétrica dos filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$ , produzidos por spray-pirólise sobre substrato de quartzo, bem como a comparação de suas propriedades elétricas em relação aos filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$ .

#### 4.2.4 Influência da temperatura de deposição na caracterização elétrica dos filmes de LaSrTiO<sub>3</sub>.

Foram produzidos filmes de La<sub>0,2</sub>Sr<sub>0,7</sub>TiO<sub>3</sub> depositados por spray-pirólise sobre substrato de quartzo nas temperaturas de 300, 325 e 350°C, durante 15 minutos, com fluxo constante e 0,5 mL/min e tratados termicamente a 900°C por 2h. Na figura 58 a seguir é demonstrada a condutividade elétrica dos filmes em função da temperatura de medida e na tabela 19 são apresentados os valores de energia de ativação em função da temperatura para os filmes de La<sub>0,2</sub>Sr<sub>0,7</sub>TiO<sub>3</sub>.

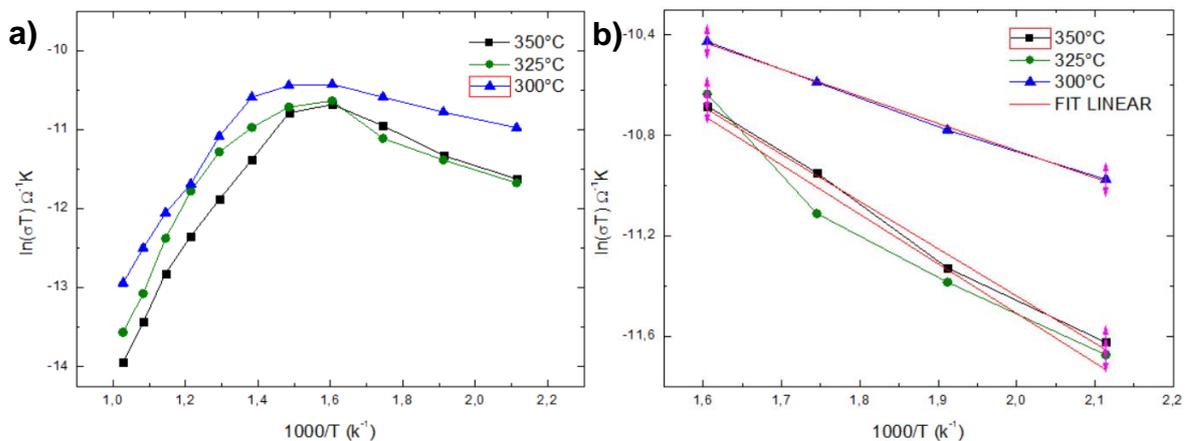


Figura 58: Gráficos (a) completo da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura de deposição e com (b) detalhe da região com comportamento característico de semicondutor para filmes de La<sub>0,2</sub>Sr<sub>0,7</sub>TiO<sub>3</sub> depositados sobre substratos de Quartzo por 15 minutos, nas temperaturas de 300, 325 e 350°C, com fluxo de 0,5mL/min e tratados termicamente a 900°C por 120 min.

Tabela 19: Valores da Energia de ativação (Ea) em função da temperatura de substrato dos filmes de La<sub>0,2</sub>Sr<sub>0,7</sub>TiO<sub>3</sub> depositados por 15 minutos, com fluxo de 0,5mL/min e tratados termicamente a 900°C por 120 min.

Temperatura de Substrato (°C)	Energia de Ativação, Ea (Ev)
300	0,09
325	0,17
350	0,16

Através da figura 58-a é possível perceber que todos os filmes de La<sub>0,2</sub>Sr<sub>0,7</sub>TiO<sub>3</sub> depositados sobre substrato de quartzo apresentaram comportamento de condutividade elétrica mista e no detalhe em (b) observa-se a região referente ao comportamento de semicondutor do material. Na Figura 58-b nota-se também uma influência da temperatura de substrato na condutividade do material, sendo o filme depositado a 300°C o que apresentou maior condutividade.

Os valores da energia de ativação ( $E_a$ ) também sofreram influência com a mudança da temperatura de substrato, sendo o menor valor para o filme depositado a 300°C e o maior para o depositado a 325°C. É importante ressaltar que esses valores obtidos estão próximos aos descritos por Li e colaboradores (2010), que variaram entre 0,10 – 0,11 eV, para pastilhas uniaxiais de titanato de estrôncio e lantânio  $(La_{0,3}Sr_{0,7})_{1-x}TiO_3$  produzidos através do método de Reação do Estado Sólido, sinterizadas a 1500°C por 10h para aplicação como anodo em PaCOS.

A seguir será feito um comparativo entre a condutividade elétrica dos filmes de  $La_{0,2}Sr_{0,7}TiO_3$  e  $La_{0,2}Sr_{0,25}Ca_{0,45}TiO_3$ .

#### 4.2.5 Comparação entre a condutividade elétrica do $La_{0,2}Sr_{0,25}Ca_{0,45}TiO_3$ x $La_{0,2}Sr_{0,7}TiO_3$ .

A comparação entre a condutividade elétrica do  $La_{0,2}Sr_{0,25}Ca_{0,45}TiO_3$  e do  $La_{0,2}Sr_{0,7}TiO_3$  tem por finalidade avaliar o efeito da dopagem com cálcio. Nas figuras 59 e 60 são apresentados os gráficos da condutividade elétrica pelo inverso da temperatura de medida para filmes de  $La_{0,2}Sr_{0,25}Ca_{0,45}TiO_3$  e  $La_{0,2}Sr_{0,7}TiO_3$  depositados sobre substrato de quartzo na temperatura de 300 e 325°C respectivamente, durante 15 minutos, com fluxo constante de 0,5 mL/min e tratados termicamente a 900°C por 2h.

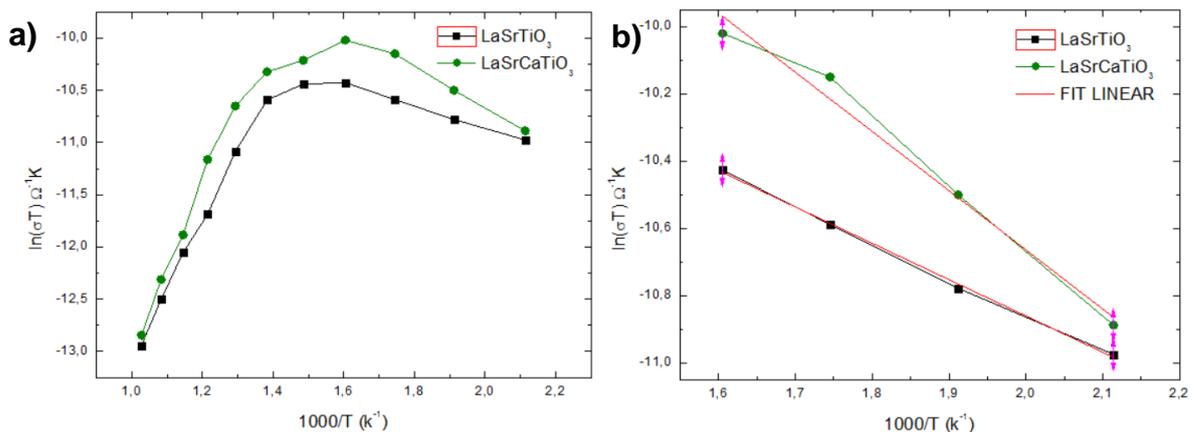


Figura 59: Gráfico (a) completo da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura de deposição e com (b) detalhe da região com comportamento característico de semicondutor para filmes de  $La_{0,2}Sr_{0,25}Ca_{0,45}TiO_3$  e  $La_{0,2}Sr_{0,7}TiO_3$  depositados sobre substratos de Quartzo por 15 minutos, na temperatura de 300°C, com fluxo de 0,5mL/min e tratados termicamente a 900°C por 120 min.

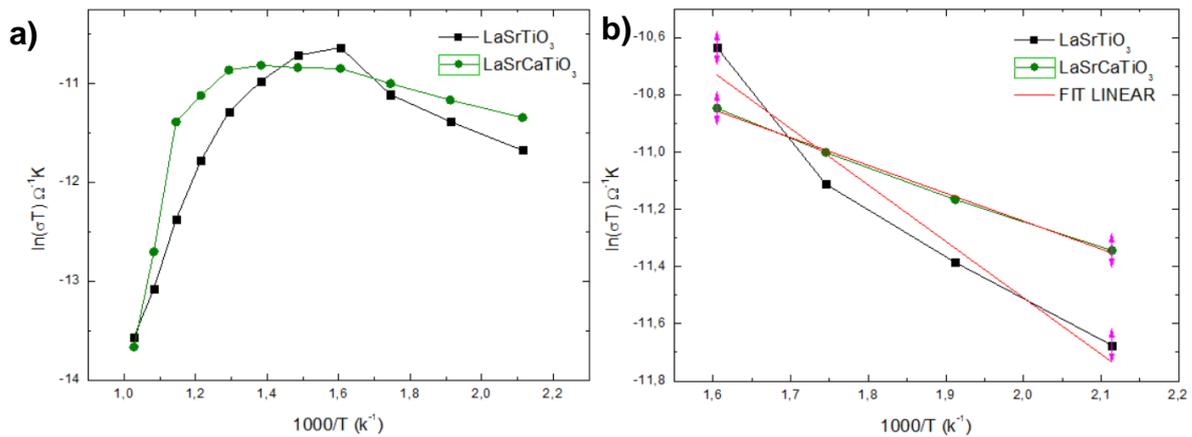


Figura 60: Gráfico (a) completo da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura de deposição e com (b) detalhe da região com comportamento característico de semicondutor para filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  e  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$  depositados sobre substratos de Quartzo por 15 minutos, na temperatura de  $325^\circ\text{C}$ , com fluxo de  $0,5\text{mL/min}$  e tratados termicamente a  $900^\circ\text{C}$  por 120 min.

Nos gráficos 59 e 60 pode ser percebido que a dopagem com cálcio elevou a condutividade do material para uma mesma temperatura e tempo de deposição. Este fato está de acordo com os estudos feitos por Yaquub et. al (2013) que encontrou valores de condutividade eletrônica maiores para pós de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  produzidos pela técnica de Reação do Estado Sólido e tratados termicamente nas temperaturas de 900, 950, 100 e  $1100^\circ\text{C}$  para aplicação como anodos em PaCOS, em relação a anodos de  $\text{LaSrTiO}_3$ . Também foi percebida mudança na energia de ativação com a dopagem do cálcio comparando-se as tabelas 15 e 19 para os filmes depositados a  $300$  e  $325^\circ\text{C}$ .

De modo geral todos os filmes depositados pela técnica de spray-pirólise sobre substrato de aço e de quartzo apresentaram comportamento misto de condutividade eletrônica.

### 4.3 Análise Estrutural dos filmes de $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$

Foi realizada a caracterização estrutural, por Difração de Raios X, dos filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  depositados pela técnica de spray-pirólise sobre substratos de quartzo. Uma análise em função da temperatura de deposição é apresentada a seguir.

#### 4.3.1 Influência da temperatura de deposição na caracterização estrutural dos filmes de $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$

Com objetivo de avaliar a influência da temperatura de deposição na estrutura dos filmes de LSCT, obtiveram-se difratogramas de raios X para 4 amostras em diferentes temperaturas. Através desses difratogramas também foi possível obter o tamanho de cristalito de cada filme de LSCT.

Nas figuras 61 e 62 a seguir são apresentados difratogramas dos filmes de LSCT depositados nas temperaturas de 275 e 300°C, respectivamente, em um tempo de deposição de 15 minutos, com fluxo constante de 0,5 mL/min e tratados termicamente a 900°C por 2h.

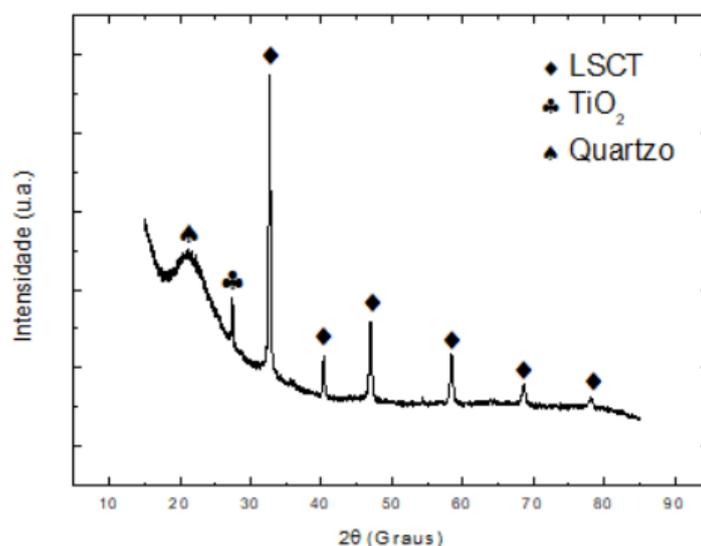


Figura 61 : Difratograma de raios X de filme de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  depositado sobre substrato de Quartzo por 15 minutos, na temperatura de 275°C, com fluxo de 0,5mL/min e tratados termicamente a 900°C por 120 min.

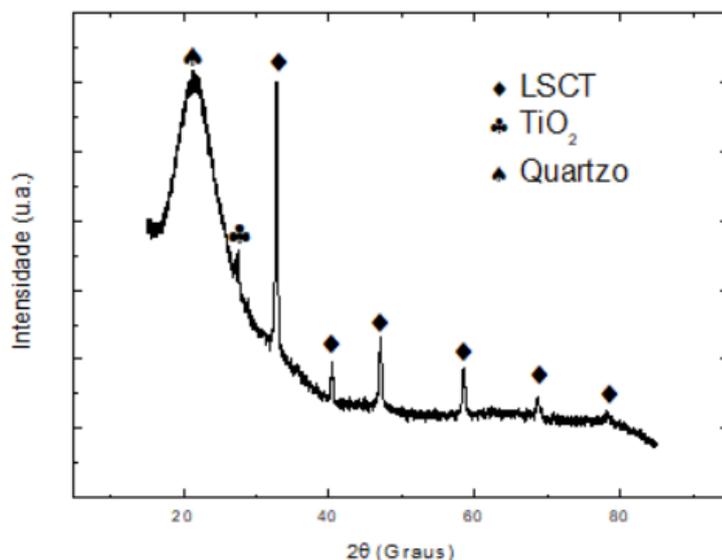


Figura 62 : Difratoograma de raios X de filme de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  depositados sobre substratos de Quartzo por 15 minutos, na temperatura de  $300^\circ\text{C}$ , com fluxo de  $0,5\text{mL}/\text{min}$  e tratados termicamente a  $900^\circ\text{C}$  por 120 min.

Nas figuras 63 e 64 a seguir são apresentados difratogramas dos filmes de LSCT depositados nas temperaturas de  $325^\circ\text{C}$  e  $350^\circ\text{C}$ , respectivamente, para um tempo de deposição de 30 minutos, com fluxo constante de  $0,5\text{ mL}/\text{min}$  e tratados termicamente a  $900^\circ\text{C}$  por 120 minutos.

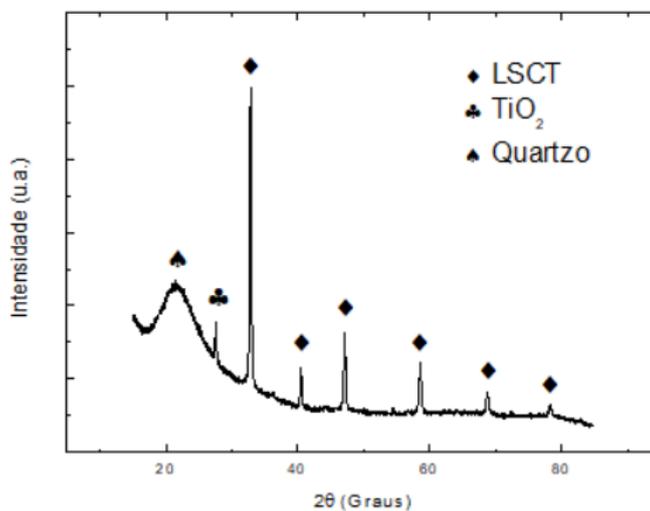


Figura 63 : Difratoograma de raios X de filme de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  depositados sobre substratos de Quartzo por 30 minutos, na temperatura de  $325^\circ\text{C}$ , com fluxo de  $0,5\text{mL}/\text{min}$  e tratados termicamente a  $900^\circ\text{C}$  por 120 min.

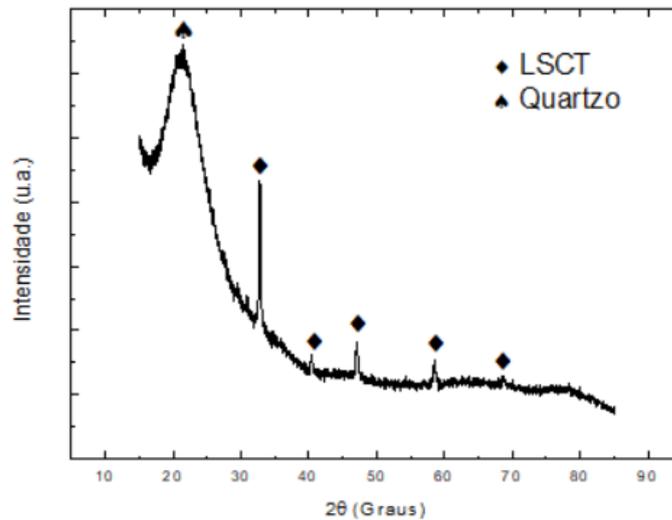


Figura 64 : Difratoograma de raios X de filme de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  depositados sobre substratos de Quartzo por 30 minutos, na temperatura de  $350^\circ\text{C}$ , com fluxo de  $0,5\text{mL}/\text{min}$  e tratados termicamente a  $900^\circ\text{C}$  por 120 min.

Como pode ser observado nas figuras 61 – 64, todos os filmes apresentaram a estrutura de Peroviskita do LSCT, estando de acordo com os resultados apontados por Yaqub et al. (2013), apresentados na figura 14. Nas figuras 61 – 63 é possível perceber a presença de uma fase secundária identificada como  $\text{TiO}_2$ .

Comparando-se as figuras 61 e 62 podemos perceber que, para um mesmo tempo de deposição, o filme depositado a maior temperatura apresentou uma maior intensidade da fase amorfa do substrato de quartzo, evidenciando assim uma menor espessura do filme depositado a  $300^\circ\text{C}$ . Para os filmes depositados por 30 minutos, figuras 63 e 64, o comportamento foi semelhante, o filme depositado a maior temperatura de substrato,  $350^\circ\text{C}$ , apresentou maior intensidade do substrato de quartzo, evidenciando também uma menor espessura deste em relação ao depositado a  $325^\circ\text{C}$ .

Foi possível determinar o tamanho de cristalito dos filmes através da análise da curva gaussiana do pico de maior intensidade dos difratogramas e da equação de Scherrer (Eq.: 3.2.1.1). As figuras 65 e 66 apresentam a gaussiana para os filmes depositados durante 15 e 30 minutos respectivamente.

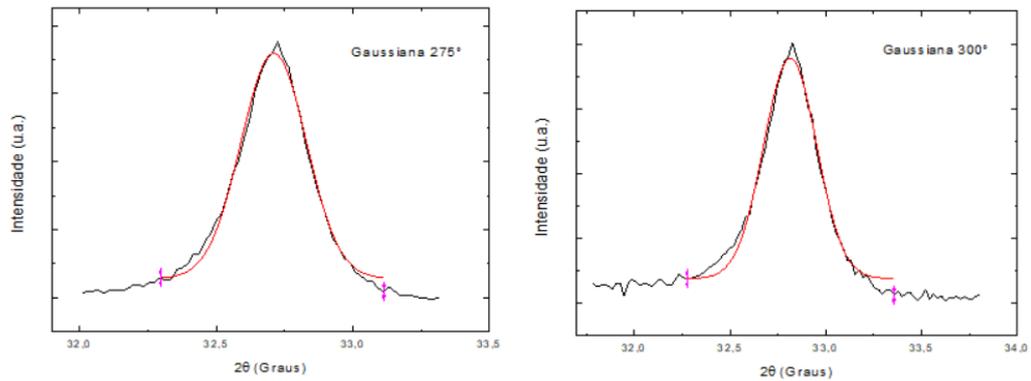


Figura 65 : Curvas gaussianas traçadas no pico principal dos difratogramas dos filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  depositados sobre substratos de Quartzo por 15 minutos, nas temperaturas de A)275 e B)300 °C, com fluxo de 0,5mL/min e tratados termicamente a 900°C por 120 min.

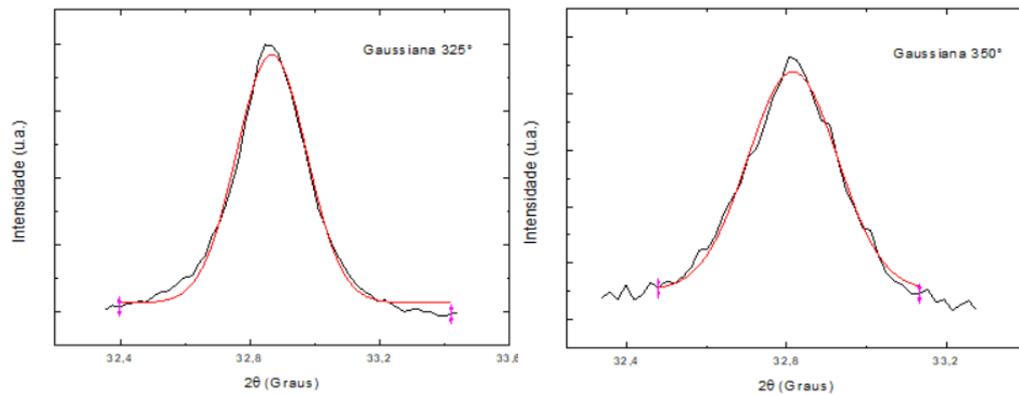


Figura 66 : Curvas gaussianas traçadas no pico principal dos difratogramas dos filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  depositados sobre substratos de Quartzo por 30 minutos, nas temperaturas de A)325 e B)350 °C, com fluxo de 0,5mL/min e tratados termicamente a 900°C por 120 min.

Os valores do tamanho de cristalito encontrados para os filmes depositados por 15 minutos nas temperaturas de 275 e 300°C foram, respectivamente, 17,2 e 14,9 nm. Para os filmes depositados por 30 minutos nas temperaturas de 325 e 350 os tamanhos de cristalito foram 19 e 18,3nm, respectivamente. Estes valores estão abaixo, porém próximos, dos valores encontrados por Yaqub et al. (2013), que foram de 33 nm para mesma temperatura de tratamento térmico, para filmes depositados por reação do estado sólido (RES) tratados termicamente a 900°C.

## CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES

Os filmes depositados sobre substratos de aço inox AISI 444 não tiveram boa aderência nem uniformidade devido a problemas de oxidação apresentados entre o contato dos filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  com este substrato. Esse fato demonstra a necessidade de utilizar uma camada de óxido protetora para evitar que o aço inox 444 oxide, permitindo assim a sua utilização como substrato para os filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$ .

A mudança dos substratos de Aço Inox AISI 444 por substrato de Quartzo mostrou-se efetiva, já que foi possível produzir filmes densos, homogêneos e isentos de trinca.

Através da técnica de spray-pirólise foi possível produzir filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  densos, uniformes e isento de trincas sobre substrato de Quartzo. Para um tempo de deposição de 15 minutos o filme de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  depositado em temperatura de substrato de  $325^\circ\text{C}$ , com fluxo de  $0,5 \text{ mL/min}$  e tratado termicamente a  $900^\circ\text{C}$  por 2 horas foi o que obteve melhor morfologia, além de boas propriedades elétricas. Já para um tempo de deposição de 30 minutos o filme de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  depositado a uma temperatura de substrato de  $350^\circ\text{C}$ , fluxo de  $0,5 \text{ mL/min}$  e tratado termicamente a  $900^\circ\text{C}$  por 2 horas foi o que se demonstrou isento de trincas, denso e com maior uniformidade

Para os filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$  produzidos o que se apresentou boas propriedades morfológicas foi o filme depositado sobre substrato de quartzo, a uma temperatura de deposição de  $350^\circ\text{C}$ , durante 15 minutos, com fluxo de  $0,5 \text{ mL/min}$  e tratado termicamente a  $900^\circ\text{C}$  por 2 horas. O que apresentou maior condutividade elétrica foi o depositado a uma temperatura de substrato de  $300^\circ\text{C}$ , durante 15 minutos, com fluxo de  $0,5 \text{ mL/min}$  e tratado termicamente a  $900^\circ\text{C}$  por 2 horas.

A caracterização elétrica mostrou um comportamento misto nas curvas de condutividade elétrica dos filmes, evidenciando assim uma influência da teoria da percolação no mecanismo de condutividade elétrica dos filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  depositados tanto sobre substrato de aço inox AISI 444 quanto sobre substratos de quartzo. Esse mesmo comportamento foi percebido para os filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$  depositados sobre substrato de quartzo.

Os filmes dopados com cálcio (Ca) obtiveram condutividade maior que para os filmes sem este dopante, corroborando com a teoria de que a substituição de íons de estrôncio por íons de cálcio aumenta a condutividade do material devido ao tamanho atômico deste último ser menor.

A estrutura LSCT está presente nos filmes depositados, sendo também identificada a fase secundária do dióxido de titânio.

A variação da temperatura de substrato e do tempo de deposição influenciaram as propriedades morfológicas e elétricas dos filmes produzidos tanto de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  quanto de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$ .

Por último concluímos que a técnica de deposição por spray-pirólise pode ser usada para produzir filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  com características adequadas para emprego como eletrólitos em PaCOS-TI, além disto, o ajuste dos parâmetros de deposição pode levar a produção de eletrodos para PaCOS.

## CAPÍTULO 6 - SUGESTÕES

- Depositar filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$  sobre substratos de Aço Inox AISI 444 com camada protetora de óxido;
- Depositar filmes de LSCT pela técnica de spray-pirólise, com diferentes ajustes nos parâmetros de deposição, visando obter eletrodos para aplicação em pilhas a combustível de óxido sólido;
- Realizar testes de espectroscopia de impedância eletroquímica a fim de avaliar a condutividade iônica dos filmes de  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$ ;
- Variar a concentração de cálcio a fim de analisar seu impacto na condutividade elétrica do material e produzir filmes sem deficiência no sítio A;
- Estudar a dopagem do LST com outros elementos químicos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aguesse, F., Roddatis, V., Roqueta, J., García, P., Pergolesi, D., Santiso, J., Kilner, J. A. (2015) Microstructure and ionic conductivity of LLTO thin films: Influence of different substrates and excess lithium in the target. *Solid State Ionics* Vol.: 272, Pág.: 1-8.
- Akedo J. (2007). Room temperature impact consolidation (RTIC) of fine ceramic powder by aerosol deposition method and applications to microdevices. *Journal of Thermal Spray Technology*. Vol.: 17, Pág.:181–198.
- Aljaberi, A., Irvine, J. (2013) Ca-substituted, A-site deficient perovskite  $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$  as a potential anode material for SOFCs; *Journal of Material Chemistry A*. Vol.: 2013-1, Pág.: 5868-5874.
- Alves, R. A. M. (2013) Revestimentos de espinélio  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  para interconectores metálicos em pilhas a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária (PaCOS-TI) depositados pela técnica spray-pirólise (Tese de Doutorado do PPGECM/UENF) - Campos dos Goytacazes- RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF
- Annubhawi Annu, A., Bhattacharya, B., Singh, P. K., Shukla, P. K., Rhee, H. W. (2017) Carbon nanotube using spray pyrolysis: Recent scenario. *Journal of Alloys and Compounds* Vol.: 691, Pag.: 970 - 982.
- Beckel, D., Muecke, U. P., Gyger, T., Florey, G., Infortuna, A., Gauckler, L. J. (2007). Electrochemical performance of LSCF based thin film cathodes prepared by spray pyrolysis. *Solid State Ionics*. Vol.: 178, Pág.: 407-415.
- Braga, R. C. P., (2012) Avaliação da influência do tipo de sal precursor nas propriedades de filmes de espinélio  $\text{MnCoO}$  produzidos pela técnica spray-pirólise, Projeto de Graduação. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF. Campos dos Goytacazes.
- Burnat, D., Heel, A., Holzer, L., Kata, D., Lis, J., Graule, T. (2012) Synthesis and performance of A-site deficient lanthanum-doped strontium titanate by nanoparticle based spray pyrolysis. *Journal of Power Sources* Vol.: 201, Pág.: 26– 36

- Campanari, S., Mastropasqua, L., Gazzani, M., Chiesa, P., Romano, M. C. (2016) Predicting the ultimate potential of natural gas SOFC power cycles with CO<sub>2</sub> capture e Part A: Methodology and reference cases. *Journal of Power Sources*. Vol.: 324, Pág.: 598-614.
- Chadha, T. S., Yang, M., Haddad, K., Shah, V. B., Li, S., Biswas, P. (2017) Model based prediction of nanostructured thin film morphology in an aerosol chemical vapor deposition process. *Chemical Engineering Journal* Vol.: 310 Pág.: 102–113.
- Chebil, W., Boukadhaba, M. A., Fouzri, A. (2016) Epitaxial growth of ZnO on quartz substrate by sol-gel spin-coating method. *Superlattices and Microstructures* Vol.: 95 Pág.: 48-55.
- Coelho, P. H. S. L., (2014) Estudos do limiar de percolação elétrica de nanocompósitos poliméricos híbridos de pmma com nanotubos de carbono e negro de fumo (Tese de Doutorado do PPGEQ/UNICAMP) – Campinas- SP, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP
- Dias, C. A. C. M., (2005) Produção e caracterização de filmes fino de óxido de zinco intrínsecos e dopados com alumínio e boro - Tese de Mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF. Campos dos Goytacazes.
- Dong, W., Yaqub, A., Janjua, N. K., Raza, R., Afzal, M., Zhu, B. (2016) All in one multifunctional perovskite material for next generation SOFC. *Electrochimica Acta* Vol.: 193 Pág.: 225 – 230.
- Giroto, E. M., Santos, I. A. (2002) Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente. *Química Nova*, 25: 639-647.
- Gomes, L. C. C., (2013) Filmes de GLDEM depositados por spray-pirólise para aplicação como eletrólito em pilhas a combustível de óxido de sólido - Tese de Mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF. Campos dos Goytacazes.
- Guimarães, V.F. (2013) Filmes de cobaltita férrica de lantânio dopados com estrôncio depositados sobre zircônia estabilizada com ítria (CFLE/ZEI) para aplicação em pilhas PaCOS-Ti (Tese de Doutorado do PPGEQM/UENF) - Campos dos Goytacazes- RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, p. 186.

- Hashigami, S., Yoshida, H., Ueno, D., Kawano, M., Inagaki, T. (2014) Improvement of the redox durability of Ni-gadolinia doped ceria anodes due to the use of the composite particles prepared by spray pyrolysis method. *Journal of Power Sources*. Vol.: 248, Pág.: 190 – 195.
- Handbook Properties and Selection: Irons Steels and High Performance Alloys - ASM - Vol.:1.
- Hwang, J., Lee, H., Lee, J. H., Yoon, K. J., Kim, H., Hong, J., Son, J. W., (2015) Specific considerations for obtaining appropriate  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-d}$  thin films using pulsed-laser deposition and its influence on the performance of solid-oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, V. 274, pag.: 41-47.
- Jiang, S. P., Chan, S. H. (2014) A review of anode materials development in solid oxide fuel cells. *Journal of Materials Science* Vol.: 39 , Pág 4405 - 4439.
- Kilner, J.A., Druce, J., Ishihara, T. (2016) High-temperature solid oxide fuel cells for the 21st century: Fundamentals, design and applications - Electrolytes. International Institute for Carbon-Neutral Energy Research, Pág: 85
- Kittel, C. (2006) *Introdução à física do estado sólido*. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC.
- Li, X., Zhao, H., Zhou, X., Xu, N., Xie, Z., Chen, N. (2010) Electrical conductivity and structural stability of La-doped  $\text{SrTiO}_3$  with A-site deficiency as anode materials for solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* V.: 35 pag.: 7913 - 7918
- Lim, C. H., Lee, K. (2016) Characterization of core-shell structured Ni-GDC anode materials synthesized by ultrasonic spray pyrolysis for solid oxide fuel cells. *Ceramics International*. Vol.: 42, Issue 12, Pág.: 13715–13722
- Lou, D., Xiao, W., Lin, F., Lou, C., Li, X. (2016) Effects of A-site deficiency on the electrical conductivity and stability of (La, Co) co-doped  $\text{SrTiO}_3$  anode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Advanced Powder Technology* Vol.: 27, Pág.: 481 – 485.

- Marozau, I., Shkabko, A., Do'beli, M., Lippert, T., Mallepell, M., Schneider, C. W., Weidenkaff, A., Wokaun, A. (2011) Pulsed laser deposition and characterisation of perovskite-type  $\text{LaTiO}_{3-x}\text{N}_x$  thin films. *Acta Materialia* Vol.:59, Pag.: 7145–7154.
- Mahato, N., Banerjee, A., Gupta, A., Omar, S., Balani, K. (2015) Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review. *Progress in Materials Science* 72: 141–337.
- Mendelson, M. I. (1969) Average grain size in polycrystalline ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, V. 52, p. 443-446.
- Morales, M., Navarro, M. E., Capdevila, X. G., Roa, J. J., Segarra, M. (2016) Processing of graded anode-supported micro-tubular SOFCs based on samaria-doped ceria via gel-casting and spray-coating. *Ceramics International* Vol.: 38, Pag.: 3713-3722
- Moure, C.; Peña, O. (2015) Recent advances in perovskites: Processing and properties. *Progress in Solid State Chemistry* Vol.: 43, Pág.: 123-148.
- Panomsuwan, G., Takai, O., Saito, N. (2014) Effect of growth temperature on structural and morphological evolution of epitaxial  $\text{SrTiO}_3$  thin films grown on  $\text{LaAlO}_3$  (001) substrates by ion beam sputter deposition. *Vacuum* Vol.: 109, Pág.: 175-179.
- Rabelo, S. S. (2009) Filmes de Manganita de Lantânio Dopados com Estrôncio para Utilização como Catodo em Pilhas a Combustível do tipo PaCOS-TI. Tese de Doutorado. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF. Campos dos Goytacazes.
- Rangel, M.F.M. (2016). Filmes de céria dopados com samário para aplicação como eletrólito em pilhas a combustível de óxido sólido. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Campos dos Goytacazes-RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro CCT-LAMAV
- Rocha, O. P. (2017). Implementação de um sistema de spray-pirólise automatizado para deposição de filmes cerâmicos com gradiente de funcionalidade e dispositivos multicamadas (Tese de Doutorado do PPGECM/UENF) - Campos dos Goytacazes- RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF

- Shimada, H., Yamaguchi T., Sumi, H., Nomura, K., Yamaguchi, Y., Fujishiro, Y. (2017) Extremely fine structured cathode for solid oxide fuel cells using Sr-doped LaMnO<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized ZrO<sub>2</sub> nano-composite powder synthesized by spray pyrolysis. *Journal of Power Sources*. Vol.: 341, Pág.: 280–284
- Sze, S. M. *Physics of Semiconductor Devices*, 2a Edição, John Wiley & Sons, New York, 1981.
- Tavares, S.S.M., Souza, J.A., Herculano, L.F.G., Abreu, H.F.G, Souza, C.M. (2008) Microstructural, magnetic and mechanical property changes in an AISI 444 stainless steel aged in the 560 °C to 800 °C range. *Materials Characterization*. Vol.: 59, Pág.: 112-116.
- Timurkutluk, B.; Timurkutluk, C.; Mahmut, D. M.; Kaplan, Y. (2016) A review on cell/stack designs for high performance solid oxide fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol.: 56 Pág.: 1101–1121.
- Vasechko, V., Ziegner, M., Malzbender, J. (2014) Influence of phase transformations on mechanical properties of novel ceramics for solid oxide fuel cell anode applications. *Ceramics International* Vol.: 40, Pág.: 13179–13189.
- Venâncio, S. A. (2005). Síntese e caracterização de filmes de manganita de lantânio dopados com estrôncio utilizados como catodo em pilhas a combustível do tipo óxido sólido. *Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais)*, Campos dos Goytacazes-RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro CCT-LAMAV, 117p.
- Verbraeken, M. C., Iwanschitz, B., Mai, A., Irvine, J. T. S. (2012) Evaluation of Ca Doped La<sub>0.2</sub>Sr<sub>0.7</sub>TiO<sub>3</sub> as an Alternative Material for Use in SOFC Anodes. *Journal of The Electrochemical Society*, V.: 159 (11), Pag.: 757-762;
- Wang K. (2013). *Laser Based Fabrication of Graphene*, *Advances in Graphene Science*, Dr. M. Aliofkhazraei (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/55821. Available from: <http://www.intechopen.com/books/advances-in-graphene-science/laser-based-fabrication-of-graphene>

- Yaqub, A., Savaniu, C., Janjua, N. K., Irvine, J. T. S. (2013) Preparation via a solution method of  $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.45}\text{TiO}_3$  and its characterization for anode supported solid oxide fuel cells. Journal of Materials Chemistry A, Vol.: 1, Pág.: 14189.
- < <http://www.arcelormittalinoxbrasil.com.br/port/arquivos/P444APortugues.pdf>> Acessado em: 25/01/2016.
- < <http://automoveiseletricos.blogspot.com.br/2013/06/como-uma-celula-combustivel-e-o.html>> Acessado em 25/01/2016.
- <<http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/printall.php>> Acessado em 05 de dezembro de 2016;
- < [http://people.na.infn.it/~perroni/research\\_new/research.htm](http://people.na.infn.it/~perroni/research_new/research.htm)>, Acessado em: 15 de Março de 2017.
- <<http://www.heliosquartz.com/prodotti/propriedades-do-quartzo/?lang=pt-br>> Acessado em 07 de fevereiro de 2018.

## CAPÍTULO 7 - ANEXOS

### 7.1 ANEXO I - Difratoograma de raios X do aço inoxidável ferrítico AISI 444

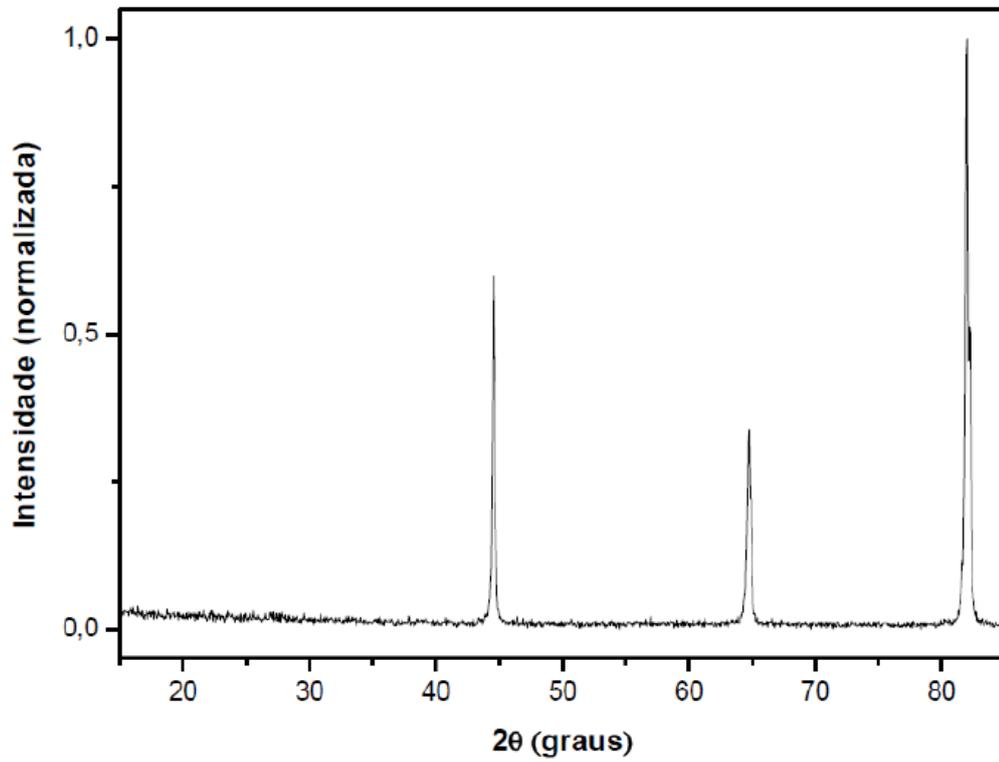


Figura 67: Difratoograma de raios X do aço inoxidável ferrítico AISI 444 obtido por Braga (2012)

## 7.2 ANEXO II - Difratoograma de raios X do substrato de quartzo.

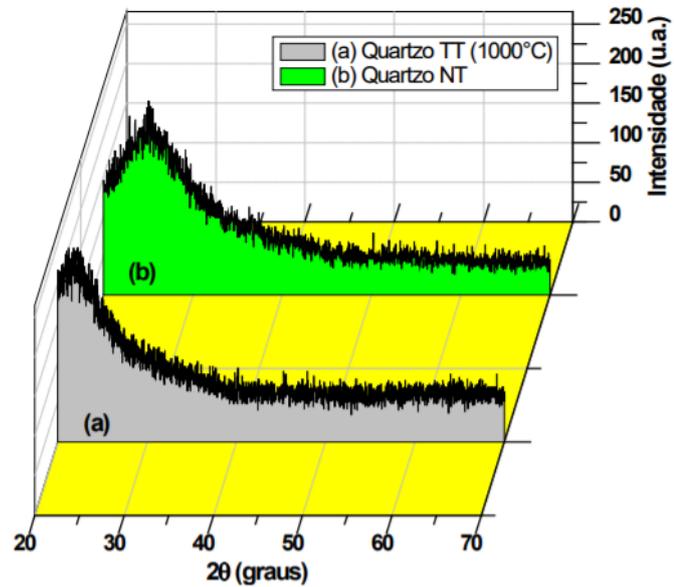


Figura 68: Difratoograma de raios X do substrato de quartzo (a) tratados termicamente a 1000°C por 6 horas em atmosfera ambiente e (b) não tratados termicamente obtido por Souza (2012)

### 7.3 ANEXO III – Padrão de Difratoograma do TiO<sub>2</sub> #1-1292

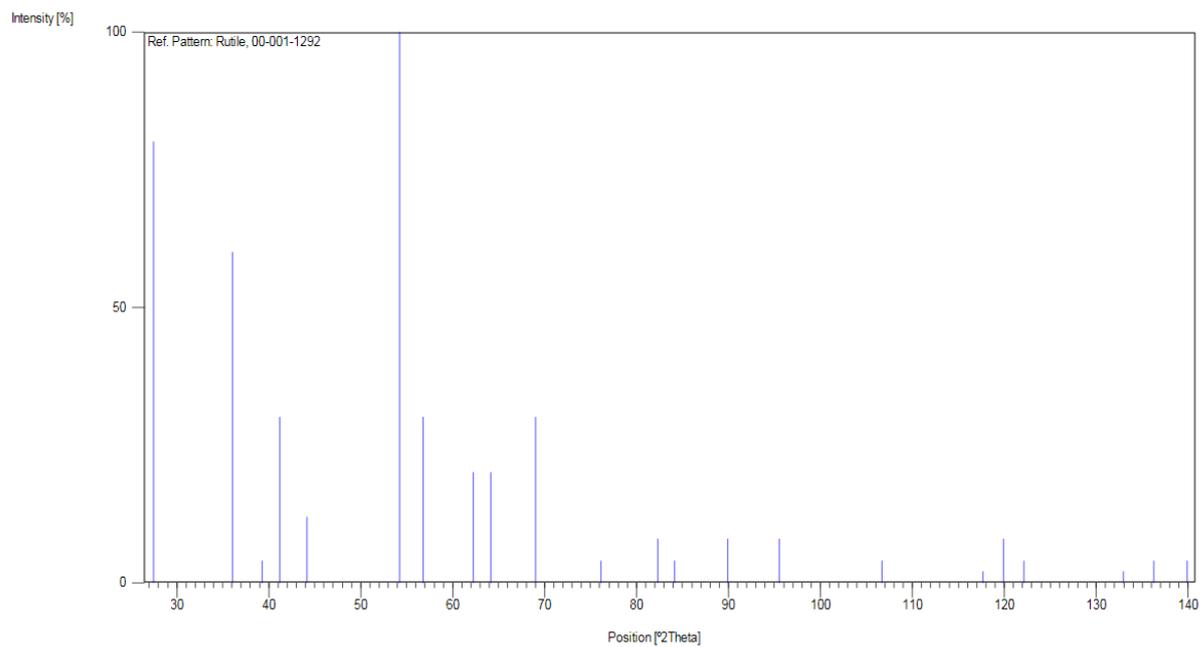


Figura 69: Padrão de Difratoograma do TiO<sub>2</sub>

## 7.4 ANEXO IV – Padrão de Difratoograma do $\text{CaSrTiO}_3$ #1-089-7049

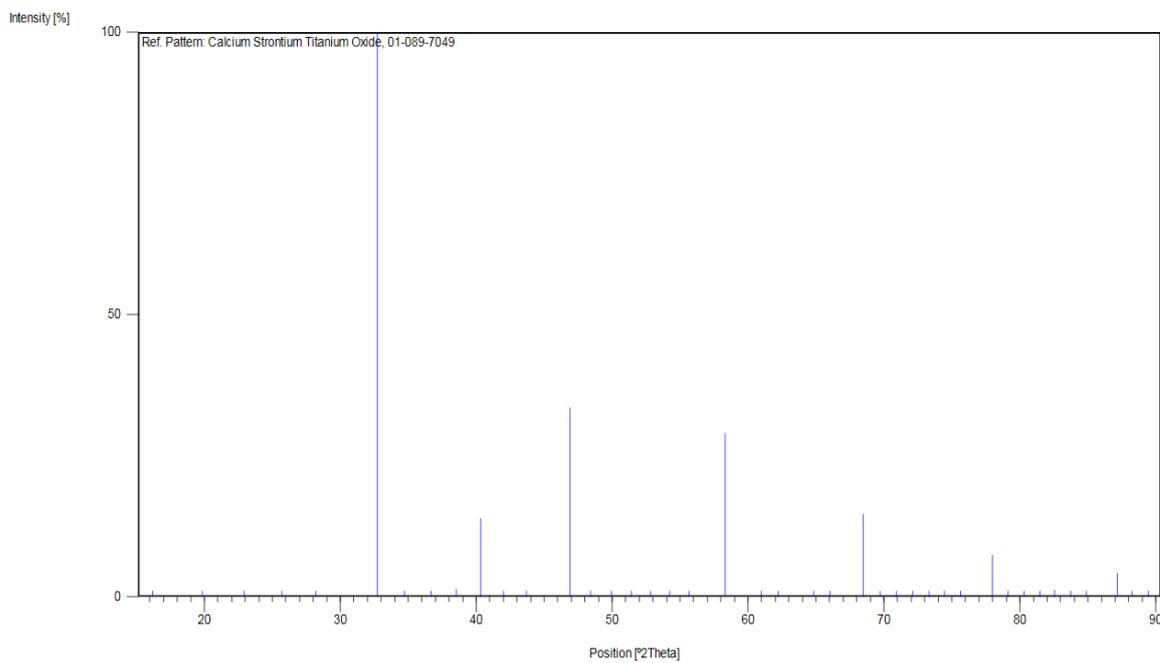


Figura 70: Padrão de Difratoograma do  $\text{CaSrTiO}_3$