

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE CFLE
DEPOSITADOS SOBRE CDG E CDG+CFLE COMO CATODO EM
PACOS-TI**

SLAVSON SILVEIRA MOTTA

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE
DARCY RIBEIRO – UENF
CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
AGOSTO DE 2018**

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE CFLE
DEPOSITADOS SOBRE CDG E CDG+CFLE COMO CATODO EM
PACOS-TI**

SLAVSON SILVEIRA MOTTA

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

Orientador: Herval Ramos Paes Júnior

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

AGOSTO DE 2018

FICHA CATALOGRÁFICA

UENF - Bibliotecas

Elaborada com os dados fornecidos pelo autor.

M921

Motta, Slavson Silveira.

Produção e caracterização de filmes de CFLE depositados sobre CDG e CFLE+CDG como catodo em PaCOS-TI / Slavson Silveira Motta. - Campos dos Goytacazes, RJ, 2018.

141 f. : il.

Bibliografia: 123 - 135.

Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Centro de Ciência e Tecnologia, 2018.

Orientador: Herval Ramos Paes Junior.

1. Pilha a Combustível de Óxido Sólido. 2. Spray-pirólise. 3. Filmes cerâmicos. 4. Eletrodo catódico. 5. CFLE/CDG. I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. II. Título.

CDD - 620.11

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE CFLE
DEPOSITADOS SOBRE CDG E CDG+CFLE COMO CATODO EM
PACOS-TI**

SLAVSON SILVEIRA MOTTA

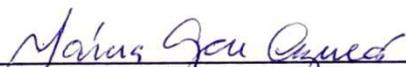
“Tese de doutorado apresentada ao corpo docente do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências necessárias para a obtenção do título de Doutor (DSc) em Engenharia e Ciência dos Materiais”.

Aprovada em 14 de agosto de 2018.

Comissão Examinadora:



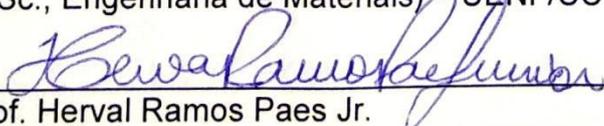
Profa. Suzana da Hora Macedo
(DSc., Informática na Educação) – IFF - UNESA



Profa. Márcia Giardinieri de Azevedo
(DSc., Engenharia Química) – UENF/CCT/LAMAV



Prof. José Nilson França de Holanda
(DSc., Engenharia de Materiais) – UENF/CCT/LAMAV



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

*Dedico esta obra à
minha esposa Evelyn e
aos meus filhos Heitor e Thais.*

AGRADECIMENTOS

À Deus de onde tudo deriva... companheiro onisciente, nas alegrias e tristezas; onipresente, que acompanha meus passos; onipotente, que permitiu a concretização de meus objetivos em meio a dificuldades que se fizeram presentes ao longo desta caminhada de estudos. *“O Senhor é a minha fortaleza”... “Tudo posso naquele que me fortalece”.*

À minha esposa, amiga e companheira que, com amor, carinho e compreensão, tem caminhado comigo. Mãe exemplar que ao meu lado tem cuidado com amor dos nossos filhos queridos. Eu amo vocês. *“Pois Eu bem sei os planos que estou projetando para vós; planos de paz e não de mal, para vos dar um futuro e uma esperança”.*

Aos meus pais pelo apoio e carinho dispensados a mim desde a minha existência. Sem vocês seria impossível a realização desta obra. Neste trabalho está um pouco de toda dedicação e esforço de vocês para comigo.

Ao meu orientador, Professor Herval Ramos Paes Jr., pela amizade adquirida ao longo desta caminhada e pela dedicada orientação e empenho fornecido para a realização deste trabalho.

Aos professores do LAMAV, através dos quais pude obter porções substanciais de conhecimentos para o desenvolvimento deste trabalho.

A Equipe técnica do LAMAV, em especial aos colegas Michel Picanço Oliveira, Sílvio Gonçalves Mendes e Renan da Silva Guimarães, por todo apoio recebido durante os experimentos realizados no transcorrer do trabalho.

Aos colegas de pesquisa, em especial aos companheiros Oséas Pereira Rocha, Sandro Alberto Ibarra Sanchez, Ozeas dos Santos Leite, João Marcos de Oliveira Rangel e Evanildo dos Santos Leite pelo companheirismo, disponibilidade e apoio no transcorrer dos trabalhos executados.

Aos colegas do IFF *Campus* Campos Centro pelo apoio no dia-a-dia e do IFES *Campus* Vitória, em especial a Yandiará Larissa N. de Barros e Ricardo Boldrini do Laboratório de Caracterização de Materiais do PROPEMM / IFES.

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

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE CFLE DEPOSITADOS SOBRE CDG E CFLE+CDG COMO CATODO EM PACOS-TI

Slavson Silveira Motta

14 de agosto de 2018

Orientador: Prof. Dr. Herval Ramos Paes Jr.

Este trabalho teve como objetivo principal produzir e analisar filmes catódicos de cobaltita férrica de lantânio dopados com estrôncio – CFLE utilizando a técnica de spray-pirólise para Pilhas a Combustível de Óxido Sólido operadas em temperaturas intermediárias – PaCOS-TI. Estes filmes foram depositados sobre substratos de céria dopada com gadolínio – CDG e sobre filme compósito de CFLE+CDG (intercamada). Os substratos foram produzidos a partir da prensagem de nano pó comercial de CDG e sinterização convencional com temperatura de 1000°C. Nos filmes de CFLE buscou-se investigar os efeitos do tempo de deposição (10 a 40min), fluxo de solução (0,5 a 3,0mL/min), temperatura de substrato (400 e 450°C) e da intercamada através das propriedades morfológicas, elétricas e estruturais. As amostras que apresentaram os melhores desempenhos foram depositadas com temperatura de substrato de 450°C com tempo de deposição de 20, 15 e 10min com fluxo de solução de 1,0; 2,0 e 3,0mL/min, respectivamente. Estes parâmetros também foram utilizados na deposição com amostras de filmes de CFLE sobre o material compósito (intercamada) para fins de comparação que, neste caso, apresentaram melhores desempenhos. A caracterização elétrica exibiu a influência da intercamada de material compósito, sendo obtido, para a condutividade elétrica a 600°C, o valor de 0,54S/cm, para filmes de CFLE sem intercamada e 1,81S/cm para filmes com intercamada depositados a 450°C com fluxo solução de 2mL/min e tempo de deposição de 15min. Este último apresentou uma espessura total de 11,27µm, com porosidade de 23,4%, estrutura perovskita não sendo evidenciadas fases secundárias e com tamanho de cristalito de 33,7nm. Desta forma, foi confirmada a importância da intercamada no desempenho de filmes de CFLE produzidos por spray-pirólise para aplicação como catodo em PaCOS-TI.

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

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF LSCF FILMS DEPOSITED ON CGO AND LSCF+CGO AS CATHODE IN IT-SOFC

Slavson Silveira Motta

August 14th, 2018

Advisor: Prof. Dr. Herval Ramos Paes Jr.

This work had as main objective to produce and analyze cathode films of lanthanum strontium cobalt ferrite – LSCF using the spray-pyrolysis technique for Solid Oxide Fuel Cells operated at intermediate temperatures – IT-SOFC. These films were deposited on substrates of gadolinium doped ceria – GDC and on composite film of LSCF+GDC (interlayer). The substrates were produced from the commercial nano-power pressing of GDC and conventional sintering at a temperature of 1000°C. In the LSCF films the effects of deposition time (10 to 40min), solution flow (0.5 to 3.0mL/min), substrate temperature (400 and 450°C) and the interlayer were investigated through morphological, electrical and structural properties. The samples that presented the best performances were deposited with substrate temperature of 450°C, deposition time of 20, 15 and 10min and solution flow of 1.0; 2.0 and 3.0mL/min, respectively. These parameters were also used in the deposition with samples of LSCF films on the composite material (interlayer) for comparison purposes, which, in this case, presented better performances. The electrical characterization showed the influence of the composite interlayer. For the electrical conductivity at 600°C, the value of 0.54S/cm, for LSCF films without interlayer and 1.81S/cm for films with interlayer were obtained deposited at 450°C, solution flow 2mL/min and deposition time 15min. Such film presented a total thickness of 11.27µm, with a porosity of 23.4% and a perovskite structure, with no secondary phases with a crystallite size of 33.7nm. Thus, the importance of the interlayer in the performance of LSCF films produced by spray-pyrolysis for application as cathode in IT-SOFC was confirmed.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE GERAL	ix
ÍNDICE DE FIGURAS	xii
ÍNDICE DE TABELAS	xviii
ABREVIATURAS E UNIDADES DE MEDIDA	xxi
1 – INTRODUÇÃO	1
1.1. Aspectos Gerais.....	1
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. Pilhas a Combustível.....	4
2.1.1. Considerações Iniciais.....	4
2.1.2. Estrutura Básica.....	5
2.1.3. Classificação e Principais Tipos.....	6
2.2. Pilhas a Combustível de Óxido Sólido – PaCOS.....	7
2.2.1. Características dos Componentes e Princípio de Funcionamento.....	7
2.2.2. Eletrodo Catódico de uma PaCOS.....	11
2.2.3. Eletrodo Catódico de Cobaltita Férrica de Lantânio dopada com Estrôncio – CFLE.....	15
2.2.4. Eletrólito de Céria dopada com Gadolínio – CDG.....	20
2.2.5. Interface Eletrodo Catódico/Eletrólito.....	24
2.3. Técnicas de Deposição de Filmes.....	27
2.3.1. Deposição de Filmes Catódicos por Serigrafia (DS).....	28
2.3.2. Deposição de Filmes Catódicos por Laser Pulsado (DLP).....	29
2.3.3. Deposição de Filmes Catódicos por Spray Eletrostático (DSE).....	30
2.3.4. Deposição de Filmes Catódicos por Spray-Pirólise (DSP).....	35
2.3.4.1. Efeitos dos parâmetros de deposição nos filmes depositados por spray-pirólise.....	37
2.4. Propriedades de Substratos de CDG.....	42
2.5. Propriedades de Filmes de CFLE Depositados por Spray-Pirólise.....	44
2.5.1. Caracterização Morfológica de Filmes de CFLE.....	45
2.5.2. Caracterização Elétrica de Filmes de CFLE.....	47
2.5.3. Caracterização Estrutural de filmes de CFLE.....	50
2.6. Propriedades de Filmes de CDG depositados por Spray-Pirólise.....	54

3 – MATERIAIS E MÉTODOS	58
3.1. Preparação dos Substratos de CDG.....	59
3.1.1. Lixamento e Polimento dos Substratos de CDG.....	60
3.1.2. Determinação da Retração Linear de Sinterização e Densidade Aparente dos Substratos.....	60
3.1.3. Limpeza do substrato para deposição.....	61
3.2. Soluções Precursoras dos Filmes de CFLE e dos Filmes de Material Compósito (CFLE+CDG).....	62
3.1.2. Solução Precursora de CFLE.....	62
3.2.2. Solução Precursora de CFLE+CDG.....	62
3.3. Deposição dos Filmes.....	63
3.3.1. Deposição de Filmes de CFLE sobre Substrato de CDG.....	64
3.3.2. Deposição de Filmes de Material Compósito (CFLE+CDG) como Intercamada de transição sobre Substrato de CDG.....	66
3.3.3. Deposição de Filmes de CFLE sobre filme de Material Compósito (CFLE +CDG) depositado sobre Substrato de CDG.....	66
3.4. Pré-tratamento Térmico e Tratamento Térmico dos Filmes.....	67
3.5. Caracterização dos Filmes de CFLE, dos Filmes do Material Compósito e dos Filmes de CFLE sobre o Material Compósito.....	68
3.5.1. Caracterização Morfológica.....	68
3.5.2. Caracterização Elétrica.....	68
3.5.3. Caracterização Estrutural.....	71
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
4.1. Caracterização dos Substratos de CDG.....	74
4.1.1. Medida de Densidade dos Substratos de CDG.....	74
4.1.2. Caracterização Morfológica dos Substratos de CDG.....	75
4.1.3. Caracterização Elétrica dos Substratos de CDG.....	77
4.1.4. Caracterização Estrutural do Substrato de CDG.....	78
4.2. Caracterização dos Filmes de CFLE sobre substrato de CDG.....	79
4.2.1. Caracterização Morfológica dos Filmes de CFLE sobre Substrato de CDG.....	80
4.2.2. Caracterização Elétrica dos Filmes de CFLE sobre Substrato de CDG.....	91
4.2.3. Caracterização Estrutural dos Filmes de CFLE sobre Substrato de CDG.....	97

4.2.4. Avaliação Parcial.....	99
4.3. Caracterização dos Filmes de Material Compósito (CFLE+CDG) como intercamada de Transição sobre Substrato de CDG.....	101
4.3.1. Caracterização Morfológica dos Filmes do Material Compósito (CFLE+CDG) como Intercamada de Transição sobre Substrato de CDG.....	101
4.3.2. Caracterização Elétrica dos Filmes do Material Compósito (CFLE+CDG) como Intercamada de Transição sobre Substrato de CDG.....	104
4.3.3. Caracterização Estrutural dos Filmes de Material Compósito (CFLE+CDG) como Intercamada de Transição sobre Substrato de CDG.....	106
4.4. Caracterização dos Filmes de CFLE sobre filme de Material Compósito (CFLE+CDG) de Transição sobre Substrato de CDG.....	107
4.4.1. Caracterização Morfológica dos Filmes de CFLE sobre Camada de Transição sobre Substrato de CDG.....	108
4.4.2. Caracterização Elétrica dos Filmes de CFLE sobre Camada de Transição sobre Substrato de CDG.....	113
4.4.3. Caracterização Estrutural dos Filmes de CFLE sobre Camada de Transição sobre Substrato de CDG.....	115
4.5. Comparação entre os Filmes de CFLE sobre Substrato de CDG e os Filmes de CFLE sobre filme de Material Compósito (CFLE+CDG) depositado sobre Substrato de CDG.....	117
5 – CONCLUSÕES.....	120
5.1. Conclusões.....	120
5.2. Sugestão para Trabalhos Futuros.....	122
6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	123
7 – ANEXOS E APÊNDICES.....	136
7.1. ANEXO I - Ficha Padrão JCPDS para CDG.....	136
7.2. ANEXO II - Ficha Padrão JCPDS para CFLE.....	137
7.3. APÊNDICE I – Estudo da porosidade do filme de CFLE sobre substrato de CDG.....	138
7.4. APÊNDICE II – Deconvolução de picos de filme de CFLE sobre substrato de CDG para Análise de Tamanho de Cristalito.....	141

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Estruturas desenvolvidas e analisadas neste trabalho: (a) Substrato de CDG; (b) filme de CFLE sobre CDG; (c) filme compósito de CFLE+CDG sobre CDG e (d) filme de CFLE sobre filme compósito de CFLE+CDG como camada de transição sobre CDG.....	3
Figura 2	Componentes de uma PaCOS nas configurações: (a) planar e (b) tubular.....	8
Figura 3	Princípio de funcionamento de uma pilha a combustível de óxido sólido.....	9
Figura 4	Microestrutura de uma secção transversal de uma célula de combustível de óxido sólido Siemens-Westinghouse.....	9
Figura 5	(a) Representação esquemática da célula unitária de uma estrutura perovskita típica ABO_3 e (b) Esquema da configuração de ponto de cela mostrando o raio crítico formado pelos cátions A e B	12
Figura 6	Esquema de uma interface eletrolítica representando a região de tripla fase.....	14
Figura 7	Principais processos eletroquímicos que ocorrem no catodo.....	14
Figura 8	Densidade de corrente e de potência em função da temperatura de operação para ensaios de célula única em substrato cerâmico de 1995 a 2009.....	17
Figura 9	Catodo com gradiente de porosidade depositado no substrato. Em destaque a camada interfacial nanoestruturada e a região de tripla fase.....	19
Figura 10	Formas de suporte mecânico para pilha de estrutura planar convencional. (a) Forma planar suportada pelo eletrólito; (b) Forma planar suportada pelo anodo.....	20
Figura 11	Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de filmes de CDG depositados em substrato de vidro por um período de 2h utilizando fluxo de solução de 0,6mL/min com: (a) fluxo de ar de 60L/h e (b) fluxo de ar de 105L/h.....	22
Figura 12	Gráficos de Arrhenius da condutividade iônica de alguns materiais de eletrólitos sólidos.....	23
Figura 13	Esquema de PaCOS anodo suportada com camada funcional.....	24
Figura 14	Micrografias obtidas por MEV de pilhas suportadas por eletrólito com: (a) catodo de CFLE simples com espessura de 31,26 μ m; (b) Catodo gradual com espessura de 38,90 μ m; e (c) Camada interna gradual em destaque com espessura de 10,00 μ m.....	25
Figura 15	Micrografia de seção transversal obtida por MEV de uma pilha unitária contendo anodo composto de Ni-CDG (65:35% em peso), eletrólito de CDG e catodo compósito de CFLE+CDG (40:60% em peso).....	26

Figura 16	Representação esquemática do sistema de deposição de filmes por serigrafia (DS).....	28
Figura 17	Representação esquemática do sistema de deposição por laser pulsado (DLP).....	29
Figura 18	Representação esquemática do sistema de deposição por spray eletrostático (DSE).....	31
Figura 19	Tipos de morfologias obtidas por deposição por Spray Eletrostático: I, filme denso; II, filme denso com partículas incorporadas; III, poroso com camada inferior densa; IV, estrutura fractal porosa.....	31
Figura 20	Estágios iniciais da propagação de uma gota líquida em uma superfície plana e lisa.....	32
Figura 21	Micrografias obtidas por MEV de filmes de CFLE depositados sobre substratos de CDG por 1h com aumento gradual das distâncias bico-substrato para dois diferentes fluxos da solução precursora.....	33
Figura 22	Micrografias obtidas por MEV de filmes de CFLE depositados sobre substratos de CDG usando o fluxo da solução de 1,5 mL/h e aumento gradual da temperatura para duas diferentes distâncias bico-substrato.....	34
Figura 23	Possíveis processos de deposição por spray-pirólise em função: (a) do aumento da temperatura de substrato e (b) em função do tamanho da gota.....	35
Figura 24	Morfologia da superfície de filmes de ZEI depositados pela técnica de spray-pirólise (DSE) em diferentes temperaturas por 1h a: (a) 200°C; (b) 250°C; (c) 300°C e (d) 350°C.....	37
Figura 25	Difratogramas de raios X de substrato de CDG (GDC10) e filmes de CFLE depositados sobre CDG a 200, 250 e 300°C e tratados termicamente a 800°C por 4h.....	38
Figura 26	Micrografias obtidas por MEV em filme de ZEI obtido por DSE depositados a 260°C, fluxo de solução de 5,6mL/h depositados por: (a) 45 min e (b) 300 min.....	40
Figura 27	Micrografias obtidas por MEV em filme de ZEI obtido por DSP depositados a 280°C, fluxo de solução de 30,0mL/h depositados por: (a) 60 min e (b) 300 min.....	40
Figura 28	Micrografias obtidas por MEV em filme de ZEI obtido por DSE em substratos de vidro à temperatura de 450°C com fluxo de 1,17 mL/h durante 60min em distâncias de: (a) 37mm; (b) 47mm; e (c) 57mm.....	41
Figura 29	Difratogramas de raios X de filmes de substratos de CDG e CDS em diferentes dopagens sinterizados a 950°C por 5h.....	43
Figura 30	Microscopia confocal da microestrutura da superfície de filme de CFLE em diferentes aumentos, depositado a 400°C com fluxo de 2mL/min, tratados termicamente a 800°C por 4h com aumento de: (a) 430x e (b) 1075x.....	45

Figura 31	Microscopia confocal da microestrutura da superfície de filme compósito CFLE+ZEI depositado a 400°C por: (A) 15; (B) 20 e (C) 30min.....	46
Figura 32	Microscopia confocal da microestrutura da superfície de filme compósito CFLE+ZEI como material compósito de transição com aumento de: (A) 1075x e (B) 10682x.....	47
Figura 33	(a) Microscopia SEM transversal do cátodo CFLE depositado a 200°C em diferentes regiões: (b) na superfície da camada LSCF, (c) dentro da camada superficial da LSCF, (d) dentro da estrutura de CDG e (e) interface eletrólito/eletrodo.....	49
Figura 34	Difratogramas de raios X de filmes de CFLE depositados sobre CDG depositados na temperatura de substrato de 450°C com fluxo de solução precursora de 0,33mL/min durante 1 hora tratados termicamente por 5 horas a 850, 750 e 650°C.....	51
Figura 35	Difratogramas de raios X de filmes compósitos de CFLE+ZEI e de CFLE / CFLE+ZEI depositados sobre ZEI comercial por diferentes tempos na temperatura de substrato de 400°C e fluxo de solução precursora de 2mL/min tratados termicamente por 4 horas na temperatura de 800°C.....	52
Figura 36	Micrografias obtidas por MFA de filmes de CDG (20% at de Gd) depositados sobre quartzo, tratados termicamente a: (a) 800°C e (b) 1000°C por 6h.....	55
Figura 37	Difratogramas de raios X para filmes de CDG depositados com diferentes concentrações de dopantes (Gd) na condição de como depositados e tratados termicamente a 1000°C por 6h.....	55
Figura 38	Difratogramas de raios X para filmes de CDG depositados com diferentes fluxos de solução e proporção entre solventes (álcool e água). Amostra A com fluxo de 2mL/min e proporção de 70%/30% (a). Amostra B com fluxo de 1mL/min e proporção de 75%/25% (b)	57
Figura 39	Fluxograma da metodologia empregada na produção e caracterização dos substratos de CDG.....	58
Figura 40	Fluxograma da metodologia empregada na produção e caracterização dos filmes de CFLE e dos filmes de material compósito (CFLE+CDG).....	59
Figura 41	Aparato utilizado para obtenção do valor da massa imersa da amostra de CDG para a medida de densidade.....	61
Figura 42	Diagrama esquemático do sistema de deposição por spray-pirólise convencional disponível na Oficina de Filmes Finos do LAMAV/CCT/UENF.....	63
Figura 43	Diagrama esquemático simplificado do sistema utilizado para caracterização elétrica disponível na Oficina de Filmes Finos do LAMAV/CCT/UENF.....	69
Figura 44	Sequência de procedimentos de deposição e análise de filmes de CFLE sobre substrato; filmes de CFLE+CDG sobre substrato de CDG (intercamada) e filmes de CFLE sobre intercamada.....	73
Figura 45	Substratos de CDG (a) apenas prensado (verde) e (b) prensado, sinterizado e com filmes de CFLE depositado.....	74

Figura 46	Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de 1075x da microestrutura da superfície do substrato de CDG: (a) antes e (b) após o lixamento/polimento.....	75
Figura 47	Micrografias obtidas por microscopia confocal em 430x da microestrutura da superfície do substrato de CDG indicando as linhas sobre as quais foram realizadas medidas de rugosidade: (a) antes do lixamento e (b) após o lixamento/polimento.....	76
Figura 48	Variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para o substrato de CDG.....	77
Figura 49	Difratogramas de raios X do substrato CDG prensado/sinterizado (a) e do pó de CDG (b).....	78
Figura 50	Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de 1075x da microestrutura da superfície de filmes de CFLE amostras: (a) 400-0,5-30 e (b) 400-0,5-40.....	81
Figura 51	Micrografia obtida por microscopia confocal da seção transversal de filmes de CFLE, amostra 400-0,5-40.....	81
Figura 52	Micrografias obtidas por microscopia confocal de superfície com aumento de 1075x da microestrutura da superfície de filmes de CFLE amostras: (a) 400-1-15; (b) 400-1-20; (c) 400-1-30; (d) 450-1-20; (e) e 450-1-30.....	82
Figura 53	Micrografias obtidas por microscopia confocal de seção transversal com aumento de 1075x de filmes de CFLE amostras: (a) 400-1-15; (b) 400-1-20; (c) 400-1-30; (d) 450-1-20; e (e) 450-1-30.....	83
Figura 54	Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de 1075x da microestrutura da superfície de filmes de CFLE amostras: (a) 400-2-10 e (b) 400-2-20.....	84
Figura 55	Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de 1075x da microestrutura da superfície de filmes de CFLE amostras: (a) 450-2-10; (b) 450-2-15; (c) 450-2-20; e (e) 450-2-30..	85
Figura 56	Micrografias obtidas por microscopia confocal de seção transversal com aumento de 1075x de filmes de CFLE amostras: (a) 450-2-10; (b) 450-2-15; e (c) 450-2-20.....	86
Figura 57	Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de 1075x da microestrutura da superfície de filmes de CFLE amostras: (a) 450-3-10; (b) 450-3-20; e (c) 450-3-30.....	87
Figura 58	Micrografias obtidas por microscopia confocal de seção transversal com aumento de 1075x de filmes de CFLE amostras: (a) 450-3-10; (b) 450-3-20; e (c) 450-3-30.....	88
Figura 59	Variação da espessura de filmes de CFLE depositados sobre substrato de CDG a 400 e 450°C com fluxo de solução de 1,0 e 2,0mL/min respectivamente em diversos tempos de deposição.....	90
Figura 60	Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de 1075x da estrutura da superfície de filmes de CFLE depositados: (a) com $F_s=2,0\text{mL/min}$, $T_s=400^\circ\text{C}$ e $t_d=20\text{min}$ sobre ZEI (Guimarães, 2013) e (b) com $F_s=2,0\text{mL/min}$, $T_s=450^\circ\text{C}$ e $t_d=20\text{min}$ sobre CDG deste trabalho.....	91

Figura 61	Varição da condutividade elétrica em função da temperatura de medida do substrato de CDG e de filmes de CFLE depositados a 400 e 450°C com $F_s = 0,5$ e $1,0$ mL/min em diferentes tempos de deposição por spray-pirólise sobre substrato de CDG.....	92
Figura 62	Varição da condutividade elétrica em função da temperatura de medida do substrato de CDG e de filmes de CFLE depositados a 400 e 450°C com $F_s = 2,0$ mL/min em diferentes tempos de deposição por spray-pirólise sobre CDG.....	93
Figura 63	Varição da condutividade elétrica em função da temperatura de medida do substrato de CDG e de filmes de CFLE depositados a 400 e 450°C com $F_s = 3,0$ mL/min em diferentes tempos de deposição por spray-pirólise sobre CDG.....	95
Figura 64	Difratogramas de raios X dos filmes de CFLE depositados sobre substratos de CDG com: (a) $F_s = 1$ mL/min, $t_d = 20$ min, $T_s = 400$ °C (400-1-20); (b) $F_s = 1$ mL/min, $t_d = 30$ min, $T_s = 450$ °C (450-1-30); (c) $F_s = 1$ mL/min, $t_d = 20$ min, $T_s = 450$ °C (450-1-20); (d) $F_s = 2$ mL/min, $t_d = 20$ min, $T_s = 450$ °C (450-2-20); e (e) $F_s = 3$ mL/min, $t_d = 20$ min, $T_s = 450$ °C (450-3-20) comparados aos padrões JCPDS 48-0124 (CFLE) e 75-0161.....	97
Figura 65	Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de 1075x da microestrutura da superfície de filmes de intercamaada (CFLE+CDG) amostras: (a) i1-20; (b) i2-10; (c) i2-15; (d) i2-20; e (e) i3-10.....	102
Figura 66	Micrografias obtidas por microscopia confocal de seção transversal com aumento de 1075x de filmes de intercamaada (CFLE+CDG) amostras: (a) i1-20; (b) i2-10; e (c) i2-15.....	103
Figura 67	Varição da condutividade elétrica em função da temperatura de medida no substrato de CDG e em filmes de material compósito (CFLE+CDG) depositados com temperatura de substrato de 450°C com $F_s = 1$ mL/min durante 20 min (i-1-20); $F_s = 2$ mL/min durante 10min (i2-10) e com $F_s = 2$ mL/min durante 15 min (i2-15).....	105
Figura 68	Difratogramas de raios X de filmes de material compósito (CFLE+CDG) depositados a 450°C referentes às amostras: (a) i1-20; (b) i2-10; e (c) i2-15.....	106
Figura 69	Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de x1075 da microestrutura da superfície de filmes de CFLE depositados sobre material compósito (CFLE+CDG) das amostras: (a) i2-10//F1-20 e (b) i2-15//F1-20.....	109
Figura 70	Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de x1075 da microestrutura da superfície de filmes de CFLE depositados sobre material compósito (CFLE+CDG) das amostras: (a) i2-10//F2-15 e (b) i2-15//F2-15.....	109
Figura 71	Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de x1075 da microestrutura da superfície de filmes de CFLE depositados sobre material compósito (CFLE+CDG) das amostras: (a) i2-10//F3-10 e (b) i2-15//F3-10.....	110

Figura 72	Micrografias obtidas por microscopia confocal da seção transversal de filmes de CFLE amostras: (a) i2-10//F1-20 (depositada com $T_s=450^\circ\text{C}$, $F_s=1,0\text{mL/min}$, $t_d=20$ min) e (b) i2-10//F2-15 (depositada com $T_s=450^\circ\text{C}$, $F_s=2,0\text{mL/min}$ e $t_d=15$ min), ambas sobre material compósito de transição CFLE+CDG.....	111
Figura 73	Micrografias obtidas por microscopia confocal em 430x da microestrutura da superfície dos filmes de CFLE indicando as linhas utilizadas para medidas de rugosidade referente as amostras: (a) i2-10//F1-20 ($T_s=450^\circ\text{C}$, $F_s=1,0\text{mL/min}$, $t_d=20\text{min}$) e (b) i2-10//F2-15 ($T_s=450^\circ\text{C}$, $F_s=2,0\text{mL/min}$, $t_d=15\text{min}$), ambos depositados sobre material compósito de transição de CFLE+CDG	112
Figura 74	Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de 1075x da estrutura da superfície de filmes de CFLE: (a) sobre filme compósito (CFLE+ZEI) depositado com $F_s=2,0\text{mL/min}$, $T_s=400^\circ\text{C}$ e $t_d=20\text{min}$ sobre ZEI (Guimarães, 2013) e (b) sobre filme compósito (CFLE+CDG) depositado com $F_s=2,0\text{mL/min}$, $T_s=450^\circ\text{C}$ e $t_d=15\text{min}$ sobre CDG deste trabalho.....	113
Figura 75	Variação da condutividade elétrica em função da temperatura dos filmes de CFLE (amostras i2-10//F1-20 e i2-10//F2-15) sobre material compósito sobre substrato de CDG.....	114
Figura 76	Difratograma de raios X dos filmes de CFLE depositados sobre filme compósito (CFLE+CDG) de transição referente às amostras: (a) i2-10//F1-20 e (b) i2-10//F2-15, sobre o substrato de CDG.....	115
Figura 77	Micrografia de seção transversal obtida por microscopia confocal com aumento de 17091x de filme de CFLE depositado a 450°C com fluxo de solução de $2,0\text{mL/min}$ por 20 min sobre substrato de CDG.....	138
Figura 78	Imagem binarizada processada por software da micrografia de seção transversal obtida por microscopia confocal com aumento de 17091x de filme de CFLE depositado a 450°C com fluxo de solução de $2,0\text{ mL/min}$ por 20 min sobre substrato de CDG.....	139
Figura 79	Imagem de contorno de poro (overlay) processado por software da micrografia de seção transversal obtida por microscopia confocal com aumento de 17091x do filme de CFLE depositado a 450°C com fluxo de solução de $2,0\text{mL/min}$ por 20 min sobre substrato de CDG.....	140
Figura 80	Deconvolução dos picos dos filmes de CFLE referentes às amostras (a) 450-3-20; (b) 450-2-20; (c) 450-1-20; (d) 450-1-30; e (e)400-1-20 depositados em substrato de CDG à temperatura de 450°C , tratado termicamente por a 800°C por 4h.....	141

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1	Composições de Perovskitas utilizadas como catodo e respectivos CET (α_T), condutividade eletrônica (σ_e) e condutividade iônica (σ_i)..	18
Tabela 2	Parâmetros de deposição para spray-pirólise e respectivas representação e unidade.....	36
Tabela 3	Condutividade iônica estimada a 600°C e energia de ativação de substratos de CDG dopados a 10% e 20% prensados e tratados termicamente a 1450°C.....	43
Tabela 4	Parâmetros de deposição por spray-pirólise utilizados por Guimarães (2013).....	44
Tabela 5	Valores de condutividade eletrônica a 600°C e a 800°C para CFLE com diferentes em diferentes estequiometrias.....	48
Tabela 6	Valores de condutividade elétrica estimada a 700°C e energia de ativação para filmes de CFLE depositados sobre CDG em diferentes temperaturas de deposição.....	48
Tabela 7	Condutividade elétrica estimada a 800°C e energia de ativação de filme de CFLE, CFLE+ZEI e de filme de CFLE/CFLE+ZEI, depositados a 400°C sobre substratos de ZEI comerciais com diferentes fluxos e tempos de deposição tratados termicamente por 4 horas a 800°C.....	50
Tabela 8	Valores de Tamanho de cristalito obtidos em diferentes trabalhos utilizando CFLE como material em eletrodo catódico.....	53
Tabela 9	Alguns parâmetros de deposição por spray-pirólise utilizados por Souza (2012).....	54
Tabela 10	Precursores utilizados na preparação da solução de CFLE.....	62
Tabela 11	Precursores utilizados na preparação da solução de CDG.....	63
Tabela 12	Conjunto inicial de parâmetros de deposição por spray-pirólise para filmes de CFLE em substratos eletrólitos de CDG.....	65
Tabela 13	Parâmetros que serão utilizados para análise por difração de raios X.....	71
Tabela 14	Informações de massa, diâmetro e espessura dos substratos após a prensagem e após a sinterização e lixamento.....	74
Tabela 15	Densidades relativas de substratos de CDG para aplicação como eletrólito obtidos a partir de nanopó por diferentes autores utilizando prensagem uniaxial.....	75
Tabela 16	Medidas da rugosidade média por linha (R_a) e média das rugosidades (R_{am}) do substrato de CDG antes e após o processo de lixamento / polimento realizado em micrografia confocal com aumento de 430x.....	76
Tabela 17	Parâmetros para deposição de filmes de CFLE sobre substrato de CDG e suas respectivas identificações.....	80
Tabela 18	Valor médio de espessura e desvio padrão dos filmes de CFLE depositados com $F_s=1,0\text{mL/min}$ sobre substrato de CDG.....	84

Tabela 19	Valor médio de espessura e desvio padrão dos filmes de CFLE depositados com $F_s=2,0\text{mL/min}$ sobre substrato de CDG.....	86
Tabela 20	Valor médio de espessura e desvio padrão dos filmes de CFLE depositados com $F_s=3,0\text{mL/min}$ sobre substrato de CDG.....	88
Tabela 21	Aspecto morfológico e medidas de espessura das amostras de filmes de CFLE depositados sobre substrato de CDG.....	89
Tabela 22	Condutividade elétrica a 600°C e energia de ativação dos filmes de CFLE depositados sobre CDG com $F_s=0,5$ e $1,0\text{ mL/min}$ e $T_s=400$ e 450°C com tempo de deposição diferentes.....	92
Tabela 23	Condutividade elétrica a 600°C e energia de ativação dos filmes de CFLE depositados sobre CDG com $F_s=2,0\text{ mL/min}$ e $T_s=400$ e 450°C com tempo de deposição diferentes.....	94
Tabela 24	Condutividade elétrica a 600°C e energia de ativação dos filmes de CFLE depositados sobre CDG com $F_s=3,0\text{ mL/min}$ e $T_s=400$ e 450°C com tempo de deposição diferentes.....	95
Tabela 25	Comparação entre condutividade elétrica e energia de ativação em diferentes temperaturas de medida de filmes de CFLE depositados pela técnica de spray-pirólise segundo alguns autores.....	96
Tabela 26	Tamanho de cristalito dos filmes de CFLE depositados sobre substrato CDG a 450°C com $1,0$; $2,0$; e $3,0\text{ mL/min}$ durante 20 e 30min referente às amostras $450-1-30$, $450-1-20$, $450-2-20$, $450-3-20$ e $400-1-20$ respectivamente tratados termicamente à 800°C por 4h	99
Tabela 27	Parâmetros de deposição de filmes de CFLE identificados como de melhores desempenhos em cada F_s para comparação com amostras com estes mesmos parâmetros e com camada interfacial	100
Tabela 28	Parâmetros para deposição de filmes compósitos (CFLE+CDG) sobre substratos de CDG e suas respectivas identificações.....	101
Tabela 29	Valor médio de espessura e desvio padrão dos filmes de CFLE depositados com $F_s=2,0\text{mL/min}$ sobre substrato de CDG obtidos por micrografia de seção transversal nas respectivas amostras.....	104
Tabela 30	Condutividade elétrica a 600°C e energia de ativação de filmes de material compósito (CFLE+CDG) depositados sobre substratos de CDG com $T_s=450^\circ\text{C}$ em diferentes fluxos de solução e de tempo de deposição.....	105
Tabela 31	Valores obtidos de espessura, condutividade elétrica a 600°C e energia de ativação de filmes de material compósito (CFLE+CDG) depositados sobre substratos de CDG com $T_s=450^\circ\text{C}$ nos respectivos fluxos de solução e de tempo de deposição.....	107
Tabela 32	Parâmetros de deposição de filmes de CFLE e de filmes de material compósito de transição utilizados no processo de deposição sequenciada.....	108
Tabela 33	Valor médio de espessura e desvio padrão dos filmes de CFLE depositados sobre filme de material compósito (CFLE+CDG) e sobre substrato de CDG obtidos por micrografia de seção transversal nas respectivas amostras.....	111

Tabela 34	Valores obtidos de espessura, condutividade elétrica a 600°C e energia de ativação de filmes CFLE depositados sobre material compósito (CFLE+CDG) com $T_s=450^\circ\text{C}$ nos respectivos Fluxos de Solução e Tempo de Deposição.....	116
Tabela 35	Resumo de parâmetros/caracterizações utilizados na produção de filmes de CFLE depositados sobre substrato produzido de CDG com os melhores desempenhos.....	117
Tabela 36	Resumo de parâmetros/caracterizações para comparação entre os filmes de CFLE selecionados e os filmes de CFLE sobre o material compósito como intercamada.....	118
Tabela 37	Comparação entre melhorias de condutividade elétrica dos filmes de CFLE a 600°C, 700°C e estimada a 800°C e energia de ativação proveniente de intercamada de transição entre eletrólito/catodo de CFLE.....	119

NOMENCLATURAS, ABREVIACES E UNIDADES DE MEDIDA

σ	Condutividade elétrica (em S/cm)
μm	Micrometro = 10^{-6} metros
$^{\circ}\text{C}$	Grau celsius
ASTM	American Society for Testing and Materials
CDG	Cria dopada com gadolínio
CDS	Cria dopada com Samário
Cermet	Compósito obtido a partir da mistura de metal com cerâmica
CET	Coeficiente de expansão térmica
CFLE	Cobaltita férrica de lantânio dopada com estrôncio
CFBE	cobaltita férrica de bário dopada com estrôncio
CIEM	Condutores iônicos-eletrônicos mistos
CVD	Deposição química em fase vapor
DC	Direct current (corrente contínua)
DRX	Difracção de raios X
E_a	Energia de ativação
eV	Eletrovolt
G Ω	Gigaohms = 10^9 ohms
GLDEM	Galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio
H ₂	Molécula de hidrogênio
H ₂ O	Molécula de gua
JCPDS	<i>Joint Commitee on Diffraction Standards</i>
k	Constante de Boltzmann = $8,62 \times 10^{-5}$ eV/átomo-K
$\ln\sigma$	Logarítmo natural da condutividade elétrica
MC	Micrografia confocal
MEV	Micrografia eletrônica de varredura
MFA	Microscopia de força atmica
mL/min	Mililitros por minutos
MLE	Manganita de lantânio dopada com estrôncio

mm	Milímetro = 10^{-3} metros
MPa	Megapascal = 10^6 Pascal
nm	Nanômetro = 10^{-9} metros
O ₂	Molécula de oxigênio
PaCA	Pilha a combustível alcalina
PaCAF	Pilha a combustível de ácido fosfórico
PaCCF	Pilha a combustível de carbonato fundido
PaCMD	Pilha combustível de metanol direto
PaCMP	Pilha a combustível de membrana polimérica
PaCOS	Pilhas a combustível de oxido sólido
PaCOS-TI	Pilhas a combustível de oxido sólido de temperatura intermediária
PVD	Deposição física em fase vapor
RTF	Região de tripla fase
S/cm	Siemens por centímetro
SPS	<i>Spark Plasma Sintering</i>
T	Temperatura absoluta (em Kelvin)
ZEI	Zircônia estabilizada com ítria

1 - INTRODUÇÃO

1.1. ASPECTOS GERAIS

O aumento sempre crescente das demandas por energia no mundo aponta para uma crise energética mundial seja pela oferta ou pelas consequências ambientais. Desta forma a urgência em pesquisas que promovam quantidade e qualidade de energia se torna cada vez mais latente.

Dentre as diversas formas de geração de energia elétrica a pilha a combustível de óxido sólido (PaCOS) representa potencial relevante sob o aspecto alternativo à realidade convencional, ambientalmente correto e eficiente (Santillán *et al.*, 2014; Sun *et al.*, 2015). Segundo Jamale *et al.* (2013) a pilha a combustível é um dispositivo que converte diretamente energia química em energia elétrica e calor sem envolver processos mecânicos, mas sim através da combinação eletroquímica de um combustível (H_2) com um oxidante (O_2). No entanto, os custos de fabricação e manutenção de pilhas ainda são muito elevados, o que resulta numa utilização mais restrita desta tecnologia. Além disso, esforços ainda se fazem necessários para desenvolver geradores de energia elétrica com maior estabilidade a longo prazo. Uma das principais razões que interferem nestes fatores é a alta temperatura de operação que resulta em problemas de degradação térmica (Santillán *et al.*, 2014) e problemas de compatibilidade química e mecânica. (Liu *et al.*, 2011).

Sob este aspecto um dos principais objetivos em pesquisas sobre PaCOS é a diminuição da temperatura de operação para níveis denominados intermediários em torno de 500-800°C (PaCOS-TI) (Santos-Gómez *et al.*, 2018; Sun *et al.*, 2015; Santillán *et al.*, 2014; Shao *et al.*, 2012). Isto minimiza problemas de degradação causados quando operadas em altas temperaturas e pela ciclagem térmica além de facilitar a miniaturização, melhorar a eficiência e utilizar materiais mais baratos para sua confecção.

Cada pilha a combustível é formada pelo “empilhamento” de pilhas unitárias. Cada pilha unitária é formada por quatro componentes: Eletrólito, Anodo, Catodo e Interconector. Cada elemento possui características próprias para o seu bom desempenho. As pesquisas têm se voltado para a otimização de materiais que oferecem características apropriadas a cada elemento da pilha, além de processamento e técnicas de confecção/deposição na forma de filmes de modo a

miniaturizar a pilha unitária mantendo seu desempenho e eficiência (carga parcial), objetivando uma maior potência elétrica a partir do seu empilhamento.

Segundo Marrero-López *et al.* (2014), um dos melhores materiais catódico é a $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$ (manganita de lantânio dopada com estrôncio - MLE), porém ele apresenta condutividade iônica desprezível e uma energia de ativação alta para a reação de redução do oxigênio em temperaturas menores que 800°C , levando a uma significativa redução da eficácia eletroquímica. Para superar esta limitação, diferentes condutores iônicos-eletrônicos mistos (CIEM), tais como $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (cobaltita férrica de lantânio dopada com estrôncio - CFLE), $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (cobaltita férrica de bário dopada com estrôncio - CFBE) e $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5-\delta}$, têm sido pesquisados como catodos alternativos para o MLE, possuindo melhor desempenho na temperatura intermediária na faixa de 500° a 800°C .

Para Hou *et al.* (2010) o melhor CIEM para eletrodo catódico é a $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ (CFLE) com x e y escolhidos para o maior δ compatível com a expansão térmica do eletrólito. Para Santillán *et al.* (2009), um candidato conveniente para ser utilizado como catodo é o material de tipo perovskita $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (CFLE). Ele também observa que esta composição apresenta muito boa condutividade iônica-eletrônica mista. Assim, composições de CFLE com teores mais altos de estrôncio e cobalto podem apresentar maior permeabilidade do oxigênio.

O estado da arte na produção de filmes catódicos para PaCOS envolve a utilização de materiais com gradiente de funcionalidade através da variação gradual e/ou porosidade na composição dos mesmos (Rocha, 2016). O objetivo é permitir um ajuste entre coeficientes de expansão térmica – CET dos materiais utilizados como eletrodo e eletrólito. Este casamento resulta numa interface menos sujeita a trincas ou descasamentos. Assim, pesquisadores têm buscado desenvolver eletrodos com funcionalidade gradual.

Quanto ao eletrólito, a zircônia estabilizada com ítria (ZEI) é o material mais utilizado para sua fabricação em PaCOS, porém, a condutividade iônica da ZEI em temperaturas baixas e intermediárias não é tão eficiente comparado a outros materiais. Diversos pesquisadores vêm buscando o uso de materiais alternativos como: eletrólitos a base de gálio e lantânio (GLDEM), a base de bismuto (BiO , BiVCuO) e a base de céria (CDG, CDS) (Leite, 2017; Souza, 2012; de Florio *et al.*,

2004). Neste trabalho optou-se por produzir eletrólito de céria dopada com gadolínio – CDG por apresentar condutividade iônica maior que boa parte dos eletrólitos alternativos, boa estabilidade química em temperaturas intermediárias para uma PaCOS (Souza, 2012; Zhen *et al.*, 2008).

Para este trabalho foi produzido e analisado eletrólito de CDG a partir de nanopó prensado e sinterizado convencionalmente como substrato (suporte mecânico) para a deposição de filmes de CFLE como eletrodo catódico. Os filmes produzidos foram analisados sob o aspecto de uma transição direta entre CDG (eletrólito) / CFLE (eletrodo) e uma transição através de uma intercamada de material compósito de CFLE+CDG.

Desta forma este trabalho apresenta, com base numa revisão bibliográfica, o desenvolvimento e as análises do substrato de CDG, do filme de CFLE depositados sobre o substrato CDG, do filme compósito de CFLE+CDG sobre o substrato de CDG e do filme de CFLE sobre o filme compósito de CFLE+CDG como camada de transição sobre o substrato de CDG. A Figura 1 ilustra estes quatro focos de desenvolvimento e análise feitos neste trabalho.

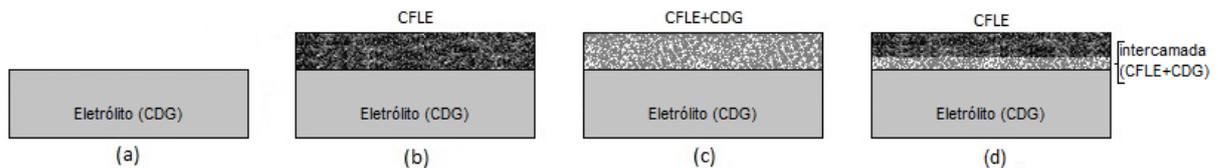


Figura 1 – Estruturas desenvolvidas e analisadas neste trabalho: (a) Substrato de CDG; (b) filme de CFLE sobre CDG; (c) filme compósito de CFLE+CDG sobre CDG e (d) filme de CFLE sobre filme compósito de CFLE+CDG como camada de transição sobre CDG.

Sendo assim, até onde pôde alcançar os estudos sobre o assunto, torna-se original o emprego do CFLE sobre CDG com o recurso da intercamada de material compósito oferecendo uma interface mais apropriada entre eletrodo e eletrólito quanto ao CET e depositados na forma de filmes pela técnica de spray-pirólise. Esta técnica é simples e versátil sendo adequada ao objetivo podendo impactar positivamente sob o ponto de vista de custos de produção.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. PILHAS A COMBUSTÍVEL

2.1.1. Considerações Iniciais

A utilização da energia sempre representou um fator determinante para o desenvolvimento da sociedade ao longo da história. Avanços em relação a novos insumos, meios de geração e utilização eficientes de energia trouxeram grandes benefícios sociais e econômicos. Com o passar dos anos o aumento das demandas por energia no mundo criou outros fatores de destaque, como por exemplo, a necessidade de diversificação dos insumos geradores de energia (de modo que recursos naturais escassos não represente domínio político por parte dos que os possuem) e a necessidade de novas alternativas de geração que representem menos impactos ambientais. Nas últimas décadas o aquecimento global tem assolado nosso planeta, resultado principalmente da elevada queima de combustíveis fósseis (Hansen, 2013).

Muitas pesquisas têm sido desenvolvidas atualmente procurando meios de mitigar estes problemas, em especial quanto à questão ambiental que atinge a todos. Existe um grande interesse em pesquisas relacionadas a formas alternativas de produção de eletricidade a fim de promover o aumento da quantidade e qualidade dos sistemas de energia bem como manter e melhorar a sustentabilidade ambiental (Reolon *et al.*, 2014; Perednis e Gauckler, 2004).

Nos últimos anos as pilhas a combustível têm sido amplamente estudadas, sendo considerada uma tecnologia promissora para geração elétrica eficiente e limpa (Guimarães *et al.*, 2013). As razões que tornam esta tecnologia mais atraente são: alta eficiência na conversão eletroquímica, baixo impacto ambiental, estabilidade a longo prazo, flexibilidade na utilização de diferentes combustíveis e o seu custo consideravelmente baixo (Reolon *et al.*, 2014; Lee *et al.*, 2008; Ding *et al.*, 2008). As pilhas a combustível, de modo geral, apresentam vantagens em relação às outras tecnologias utilizadas atualmente na geração de grande parte da matriz energética mundial. Pode-se destacar comparativamente (Trindade, 2008): maior eficiência energética, maior eficiência em carga parcial, impacto ambiental reduzido, menor poluição sonora, modularidade, flexibilidade quanto ao uso de combustíveis, possibilidade de co-geração de energia e calor e versatilidade quanto às aplicações.

2.1.2. Estrutura Básica

Cada pilha unitária (ou célula unitária) gera, a partir de fenômenos eletroquímicos, valores específicos de tensão e de corrente unitários. Porém, para se obter um valor considerável de potência se faz necessária a associação de várias pilhas unitárias. Desta forma, a pilha a combustível é formada pelo “empilhamento” de uma determinada quantidade de pilhas unitárias.

Conforme citado anteriormente, pilha a combustível é um dispositivo que realiza, através de uma reação eletroquímica, a conversão em energia elétrica. Os combustíveis mais utilizados são hidrogênio ou outras substâncias que através de processo químico gerem hidrogênio, como por exemplo, gás natural, hidrocarbonetos, metanol e biogás. Usando hidrogênio puro como combustível em reação eletroquímica com o oxigênio (oxidante) temos como resultado:

- A geração de eletricidade, devido à liberação de elétrons livres, que podem gerar trabalho elétrico; e
- A produção de água como descarte no processo, eliminando assim todas as outras possíveis emissões.

Embora haja vários tipos de pilhas a combustível que se baseiam em diferentes tecnologias, cada pilha unitária é formada por quatro componentes: Eletrólito, Anodo, Catodo e Interconector (a estrutura básica de uma pilha a combustível pode ser observada na Figura 2).

De modo geral, independentemente do tipo de pilha, a alimentação de combustível se dá continuamente. Graças a alimentação constante de um combustível (Kordesch *et al.*, 1996). Do lado do anodo enquanto que o oxidante, da mesma forma, do lado do catodo. As reações eletroquímicas irão acontecer nos eletrodos perto da interface entre eles e o eletrólito respectivamente, o portador de carga irá se dissociar através do eletrólito e a energia elétrica produzida será conduzida por um circuito externo podendo assim alimentar uma carga (O’Hayre *et al.*, 2005).

2.1.3. Classificação e Principais Tipos

As pilhas a combustível em geral são classificadas de três formas:

- de acordo com o eletrólito utilizado,
- a temperatura de operação, ou
- o tipo de combustível utilizado.

A classificação mais usual é a partir do eletrólito utilizado, pois indiretamente determina a temperatura de operação e o tipo de configuração da pilha. Sob o aspecto do eletrólito utilizado, existem seis tipos principais de pilhas a combustível (Amado *et al.*, 2007; Bocchi *et al.*, 2000 e Souza, 2012):

- pilha a combustível alcalina (PaCA), 60 a 90°C;
- pilha a combustível de membrana polimérica (PaCMP) 60 a 120°C;
- pilha combustível de metanol direto (PaCMD) 60 a 120°C;
- pilha a combustível de ácido fosfórico (PaCAF) 160 a 220°C;
- pilha a combustível de carbonato fundido (PaCCF) 600 a 800°C; e
- pilha a combustível de óxido sólido (PaCOS) 800 a 1000°C.

As tecnologias desenvolvidas para cada tipo de pilha a combustível se baseiam no eletrólito empregado e na temperatura de operação (entre outros) objetivando diferentes aplicações e potência.

A classificação quanto à temperatura de operação se dá como:

- Baixa temperatura ($T < 500^\circ$);
- Temperatura intermediária ($500^\circ < T < 800^\circ$); e
- Alta temperatura ($800^\circ < T < 1000^\circ$).

Quanto à comparação de vantagens/desvantagens, sob o critério da temperatura, as pilhas que operam em baixas temperaturas apresentam vantagens onde se pode destacar (Marrero-López *et al.*, 2014; Reolon *et al.*, 2014):

- Melhor estabilidade no desempenho a longo prazo;
- Custos operacionais;
- Maior variedade de materiais a serem utilizados;
- Possibilidade de “*start-up*” mais rápido.

Por outro lado estas mesmas pilhas que operam com baixo valor de temperatura apresentam, de modo geral, menor eficiência de conversão e baixa resistência química à corrosão (De Jonghe *et al.*, 2003; Stone e Morrison, 2002).

Pilhas que operam em altas temperaturas e em temperaturas intermediárias podem realizar a reforma interna do combustível justamente por trabalhar com valores mais elevados de temperatura. Outra vantagem é que apresentam maiores rendimentos considerando a possibilidade de co-geração de energia (energia elétrica mais energia térmica). Como desvantagem, apresentam menor vida útil de operação e *start-up* mais lento.

A escolha dos materiais adequados para os componentes das pilhas a combustível vem sendo estudada ao longo dos anos uma vez que cada componente tem a sua função específica e atua em condições distintas a partir de cada tecnologia desenvolvida.

2.2. PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO – PaCOS

2.2.1. Características dos Componentes e Princípio de Funcionamento

As Pilhas a Combustível de Óxido Sólido – PaCOS se destacam das demais por possuírem eletrólito sólido e eletrodo cerâmico também no estado sólido, o que permite processos de fabricação em camadas finas não necessitando de materiais de valores elevados para catalisadores (Ma e Tietz, 2012). São consideradas pilhas a combustível de alto valor de eficiência e são operadas em altas temperaturas (500°C a 1000°C) (Singhal e Kendall, 2003). Em sistemas projetados para utilizar o calor residual na forma de co-geração a eficiência global pode chegar a 70% - 90% (Weber e Ivers-Tiffée, 2004). Ao operar em alta temperatura elimina a necessidade de catalisador de metal nobre, reduzindo assim o seu custo.

Outra vantagem da PaCOS é que ela possibilita reformar combustíveis internamente o que permite uma utilização bastante flexível de combustíveis comparada com outros tipos de pilha, e com isto reduz o custo associado com a adição de um reformador para o sistema.

Por outro lado a operação em alta temperatura tem desvantagens como um elevado tempo de partida e requer blindagem térmica para reter o calor e proteger seu entorno. Operar em alta temperatura também exige requisitos mais rigorosos de durabilidade dos materiais (Singhal e Kendall, 2003).

Quanto à estrutura, uma pilha unitária de óxido sólido consiste essencialmente de dois eletrodos porosos (catodo e anodo) separados por um eletrólito cerâmico denso com comportamento de um condutor iônico. Além destes componentes, são necessários interconectores e selantes. Segundo Hajimolana, (2011) as principais configurações de pilhas são: a tubular e a planar. A Figura 2 ilustra esquematicamente os componentes de uma PaCOS nestas configurações.

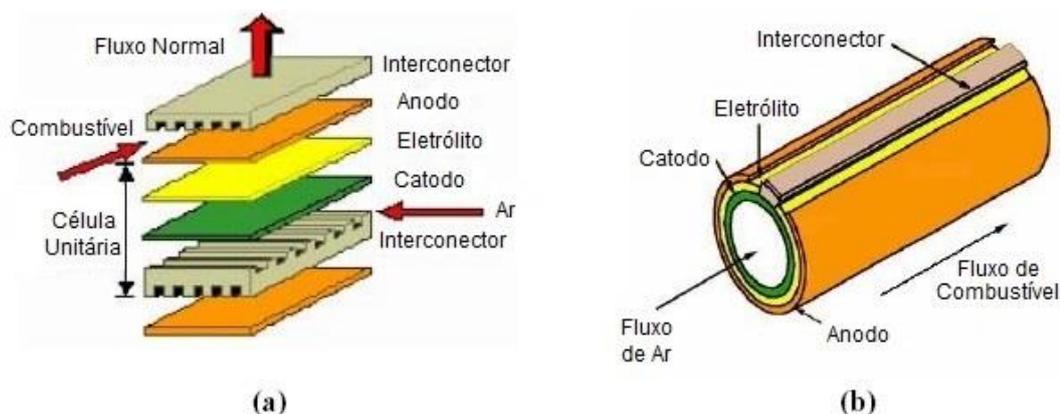


Figura 2 – Componentes de uma PaCOS nas configurações: (a) planar e (b) tubular (Vargas *et al.*, 2007).

Quanto ao princípio de funcionamento e seu ciclo de produção de corrente elétrica, no anodo, cada átomo do combustível (hidrogênio ou gás natural) é oxidado reagindo com os íons de oxigênio provenientes do eletrólito. Então, cada átomo do combustível perde um elétron adquirindo assim a forma catiônica H^+ . Nesta reação há a liberação de elétrons e formação de água (H_2O) e/ou dióxido de carbono (CO_2) dependendo do combustível utilizado (Venâncio, 2011). Os elétrons que são liberados no anodo migram por um circuito externo (interconector), gerando, através de um movimento ordenado, uma corrente elétrica retornando à pilha pelo catodo. No catodo há uma recombinação de elétrons com o oxigênio. O oxigênio é reduzido e assim, cada átomo de oxigênio ganha 2 elétrons, assumindo a forma aniônica O^{2-} . Os ânions de oxigênio migram pelo eletrólito até o anodo para encontrar a molécula de hidrogênio fechando o ciclo conforme ilustrado na Figura 3. Em outros tipos de pilhas o íon H^+ é que migra pelo eletrólito até o catodo para reagir com o O^{2-} . O trabalho elétrico é realizado pelos elétrons através do circuito externo (de Florio *et al.*, 2007). As reações no catodo e no anodo da pilha a combustível de óxido sólido também são apresentadas na referida figura.

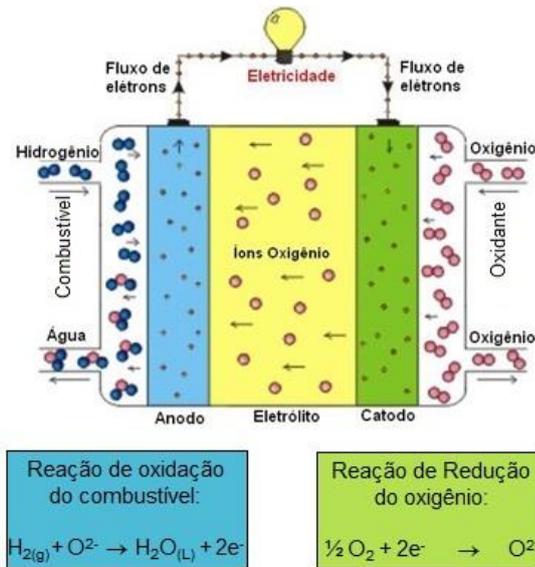


Figura 3 – Princípio de funcionamento de uma pilha a combustível de óxido sólido. (Adaptado de Larminie, 2003 e de Souza, 2012).

Apesar de significativos progressos a pilha PaCOS ainda apresenta dificuldades quanto a sua viabilidade comercial. Os fatores que atuam diretamente nisto são: custo, desempenho e durabilidade (Lim *et al.*, 2012). Uma das principais razões que interferem nestes fatores é a alta temperatura de operação que resulta em problemas de compatibilidade química e mecânica (Liu *et al.*, 2011). Portanto, um dos maiores objetivos para o desenvolvimento da PaCOS é a redução da temperatura de operação para valores na faixa de 500° a 800°C.

Quanto aos componentes de uma PaCOS, a Figura 4 apresenta uma imagem de microscopia eletrônica de varredura com a morfologia de um conjugado eletrólito-eletródos. A parte escura da imagem representa poros existentes nos eletrodos.

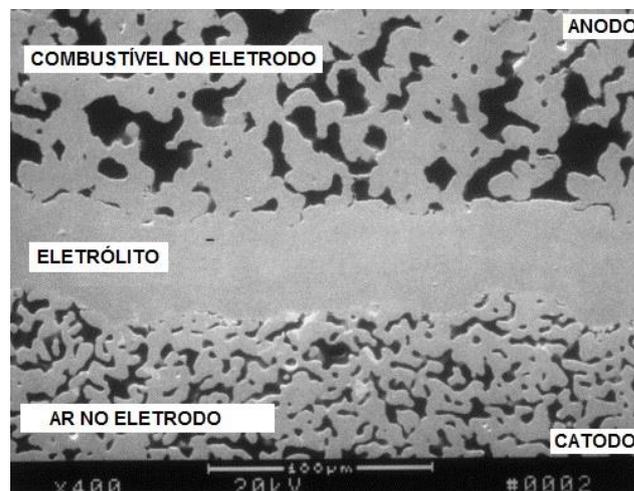


Figura 4. Microestrutura de uma secção transversal de uma célula de combustível de óxido sólido Siemens-Westinghouse. (Singhal, 2000).

As principais propriedades destes componentes são descritos a seguir (Leite, 2017; Amado *et al.*, 2007; Brandon *et al.*, 2003).

Anodo e Catodo

- Porosidade suficiente para permitir o transporte de gás (fase gasosa na interface eletrodo-eletrólito), respectivamente, hidrogênio para o anodo e oxigênio para o catodo. O anodo é fabricado com uma porosidade de ordem de 20 a 40%;
- Deve possuir a menor espessura possível para evitar a perda de transferência de massa e ter área suficiente para garantir maior densidade de corrente;
- Condutividade predominantemente eletrônica e elevada;
- Estabilidade química e eletroquímica em atmosfera redutora para o anodo e em atmosfera oxidante para o catodo;
- Estabilidade cristalográfica na temperatura de operação;
- Expansão térmica compatível e mínima reatividade com o eletrólito e o interconector.
- Deve ser economicamente processável.

Interconector

- Alta condutividade eletrônica e térmica;
- Baixa permeabilidade para oxigênio e hidrogênio a fim de minimizar a combinação direta do oxidante e do combustível durante a operação da pilha;
- Estabilidade química e eletroquímica nas atmosferas oxidante e redutora na faixa de temperaturas ambiente até a de operação;
- Estabilidade cristalográfica na temperatura de operação;
- Deve ser economicamente processável.

Eletrólito

- Densidade suficientemente alta (96 a 98% da teórica – $7,22\text{g/cm}^3$) e elevada estanqueidade de modo a não permitir o transporte de gases entre eletrodos;
- Estabilidade química e eletroquímica mesmo em altas temperaturas tanto em relação às atmosferas redutora quanto oxidante;
- Estabilidade cristalográfica na temperatura de operação;
- Condutividade predominantemente iônica e elevada (maior que 10^{-2} S/cm);
- Deve possuir a menor espessura possível para diminuir a resistência iônica;
- Compatibilidade para com os coeficientes de expansão térmica dos eletrodos;
- Deve ser economicamente processável.

O eletrólito deve ter estanqueidade para com os gases de modo a não permitir que haja reação entre o material do eletrólito e os gases que chegam dos eletrodos. O material mais usado como eletrólito atualmente para a PaCOS é a Zircônia estabilizada com Ítrio – ZEI. Se por um lado a ZEI oferece todas estas características para a fabricação/operação da PaCOS, por outro lado ela necessita de operar na faixa entre 800°C a 1000°C.

O papel dos selantes é vedar a pilha unitária impedindo que os gases (combustível e oxigênio) entrem em contato direto durante o seu funcionamento. Além disso, os selantes efetuam a ligação entre os interconectores e a pilha (Hwang *et al.*, 2005).

2.2.2. Eletrodo Catódico de uma PaCOS

A função principal do eletrodo catódico é catalisar as reações de redução do oxigênio, formando íons O^{2-} e conduzir os elétrons do circuito externo até o sítio da reação de redução (Beckel *et al.*, 2007a; Vargas *et al.*, 2007). Conforme já citado, para o eletrodo catódico desempenhar bem esta função ele deve ter, portanto, adequada condutividade eletrônica e iônica, alta atividade catalítica para a redução do oxigênio, estabilidade química, alta compatibilidade com outros componentes da pilha o que inclui oferecer expansão térmica compatível com o eletrólito e com o interconector uma vez que ficam em contato físico na PaCOS (Li *et al.*, 2010). Outra importante característica é que a microestrutura deve apresentar considerável área superficial e porosidade suficiente para a difusão do oxigênio até a interface eletrodo/eletrólito na fase gasosa (Marrero-López *et al.*, 2014).

O material mais utilizado como catodo em PaCOS é a Manganita de Lantânio dopada com Estrôncio (MLE) na forma $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3-\delta}$ (Weber e Ivers-Tiffée, 2004). No entanto, a utilização deste material exige uma temperatura de operação elevada para exercer sua atividade eletrocatalítica. Em temperaturas intermediárias/baixas a resistência de polarização catódica (que se dá na interface catodo/eletrólito) torna-se predominante em relação à resistência de polarização anódica e à resistência ôhmica (no eletrólito). Sendo assim, torna-se essencial o desenvolvimento de um eletrodo catódico que apresente alto desempenho, porém em temperaturas intermediárias/baixas.

Neste contexto, os materiais cerâmicos com estrutura cristalina, geralmente descrita pela fórmula geral “ ABO_3 ”, denominada Perovskita (Figura 5-a) têm sido alvo de muitas pesquisas (Lakshminarayanan *et al.*, 2010). Na Figura 5, “A” representa um cátion divalente ou trivalente com raio iônico comparativamente grande, e “B” representa um cátion trivalente ou tetravalente com raio iônico pequeno. A Figura 5-a ilustra uma estrutura perovskita com tipos de materiais contextualizados para aplicação em eletrodo catódico.

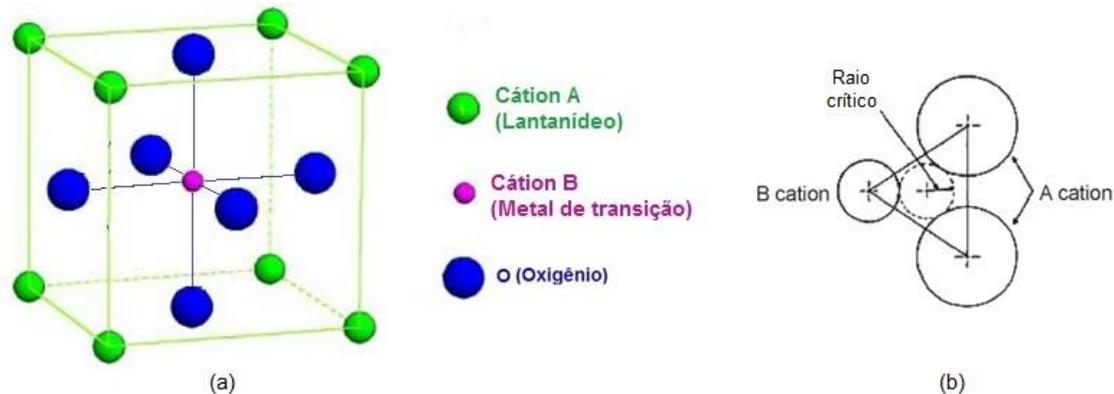


Figura 5 – (a) Representação esquemática da célula unitária de uma estrutura perovskita típica ABO_3 (Adaptado de Suntivich *et al.*, 2011) e (b) Esquema da configuração de ponto de cela mostrando o raio crítico formado pelos cátions A e B (Muccillo, 2008).

Na estrutura perovskita a migração do íon oxigênio segue a trajetória de menor energia através do triângulo imaginário formado por dois cátions nos sítios A e um cátion pequeno no sítio B, como mostrado na Figura 5-b. O círculo definido por esse triângulo tem um raio crítico que define a trajetória do íon oxigênio. Tanto os sítios A quanto os sítios B podem ser substituídos por cátions de valências diferentes criando vacâncias de oxigênio na rede que facilitam a condução de O^{2-} . A condutividade iônica nos condutores de íon oxigênio é diretamente proporcional à concentração de vacâncias de oxigênio, sendo também função da difusividade do oxigênio (Muccillo, 2008).

Os óxidos de perovskita oferecem uma excelente estabilidade térmica e mecânica tanto em atmosfera de redução quanto de oxidação a temperaturas elevadas (Liu *et al.*, 2006).

Em particular, a Cobaltita Férrica de Lantânio dopada com Estrôncio (CFLE) na forma $La_{1-x}Sr_xFe_yCo_{1-y}O_{3-\delta}$ tem apresentado bons resultados como eletrodo catódico para PaCOS (Santillán *et al.*, 2009) isto porque as substituições dos íons dos sítios “A” por Sr e dos sítios “B” por Fe apresentam características e

comportamento funcional bastante satisfatórios quando utilizados como eletrodos de PaCOS. Segundo Hou *et al.* (2010), isto se dá porque:

- Dependendo da escolha de x e y na utilização, oferece maior faixa de temperatura de operação compatível com o equivalente coeficiente de expansão térmica (CET) do eletrólito; e
- Oferece maior condutividade iônica e eletrônica.

A CFLE possui estrutura cristalina ortorrômbica denominada perovskita. A Figura 5-a representa uma célula unitária deste tipo de estrutura onde as esferas maiores (O) representam átomos de oxigênio, a esfera menor (B) o cátion menor (Metais de transição) e as esferas intermediárias (A) os cátions maiores (Lantanídeos). Para Holtappels e Bagger (2002) o design microestrutural é um importante fator na otimização do desempenho do filme catódico. Segundo Guimarães (2013) uma combinação de microestrutura porosa e de pequenos tamanhos de partículas melhora as propriedades catalíticas através de uma melhor difusão do gás, ampliando assim as áreas de superfície reativa no eletrodo catódico. Estes conceitos apontam para um estudo sistemático que relacione a produção de microestruturas com morfologia apropriada e com propriedades eletroquímicas que atendam tais desempenhos. Para tanto, são utilizadas técnicas de síntese de materiais (Marinha *et al.*, 2009).

Para haver as reações eletroquímicas a partir da oxidação do combustível e da redução do oxidante, torna-se necessária a região de tripla fase ou também chamada tripla fase reacional. No contorno de tripla fase se encontram as interfaces entre eletrólito, eletrodo e poros (Trindade, 2008):

- a interface gás (combustível ou oxidante) nos poros;
- a condução eletrônica nos eletrodos; e
- a condução iônica no eletrólito.

A interface catodo/eletrólito constitui, portanto, uma região de grande importância funcional. A Figura 6 ilustra esquematicamente a interface eletrolítica representando o contato de tripla fase.

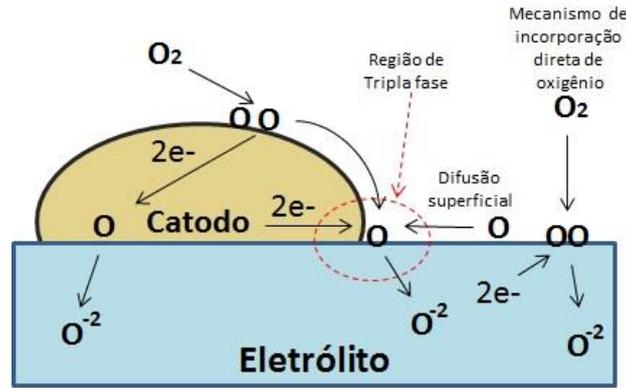


Figura 6 – Esquema de uma interface eletrolítica representando a região de tripla fase. (Adaptado de Fernandes, 2012).

De acordo com Svensson *et al.* (1996), as primeiras etapas da redução do oxigênio são a adsorção e a dessorção de oxigênio monoatômico neutro nas interfaces gás/catodo e gás/eletrólito. Em seguida, o átomo de oxigênio adsorvido combina-se com uma vacância para formar íons oxigênio. A Figura 7 ilustra as principais etapas que ocorrem no eletrodo catódico.

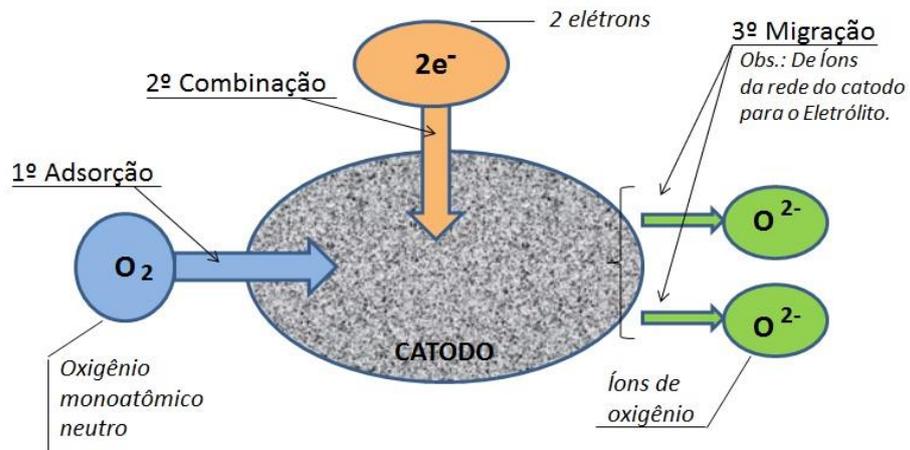


Figura 7 – Principais processos eletroquímicos que ocorrem no catodo.

Para Hou *et al.* (2010) um bom eletrodo catódico requer ser um condutor iônico-eletrônico misto com mobilidade de vacâncias de oxigênio e com coeficiente de expansão térmica correspondente com o do material do eletrólito.

Sob o aspecto térmico os materiais mais comumente utilizados em catodo de PaCOS, com as devidas propriedades eletroquímicas necessárias para desempenhar sua função catódica, necessitam que sejam operadas em altas temperaturas, em torno de 800 °C. Por outro lado, o funcionamento de pilhas PaCOS a temperaturas intermediárias – TI provoca um aumento nas perdas de polarização interfacial devido ao aumento da resistência de polarização dos

eletrodos acarretando uma degradação do rendimento da pilha (Santillán *et al.*, 2009). De acordo com Amado *et al.* (2007) e Zhen *et al.* (2008), os mecanismos responsáveis por estas perdas são:

- A polarização química, associada com a energia de ativação (E_a) das etapas dos processos eletroquímicos, que estão vinculadas à velocidade das reações eletroquímicas que ocorrem no eletrodo;
- A polarização de concentração, associada ao consumo de reagentes nos eletrodos pelas reações eletroquímicas que acarreta a perda de potencial devido à formação de um gradiente associado à difusão dos reagentes e de produtos no entorno do eletrodo; e
- A polarização ôhmica devido à resistência elétrica do eletrodo que gera oposição ao fluxo de elétrons.

Com base nestas considerações pesquisas têm sido realizadas em busca de materiais alternativos para eletrodos catódicos. Estes devem ter, além das características citadas anteriormente, condutividade iônica-eletrônica em temperaturas intermediárias com a mínima resistência de polarização nos eletrodos, otimizando assim a interface eletrodo/eletrólito.

2.2.3. Eletrodo Catódico de Cobaltita Férrica de Lantânio dopada com Estrôncio – CFLE

Quanto às propriedades físicas, segundo Marrero-López *et al.* (2014), o material de catódico, $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$ (MLE), apresenta condutividade iônica desprezível e uma energia de ativação alta para a reação de redução do oxigênio em temperaturas menores que 800°C , levando a uma significativa redução da eficácia eletroquímica. Para superar esta limitação, diferentes condutores iônicos-eletrônicos mistos - CIEM, como por exemplo, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (CFLE), $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (CFBE) e $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5-\delta}$, (COGB) têm sido pesquisados como catodos alternativos para o MLE, possuindo melhor desempenho na temperatura intermediária na faixa de 500 a 800°C . O catodo de CFLE está entre os mais estudados para aplicações em temperaturas intermediárias por apresentar melhor estabilidade de fase comparado a outros materiais catódicos (Švarcová *et al.*, 2008).

Trabalhos recentes apontam para a CFLE como um candidato apropriado para o catodo de PaCOS comparando com outros materiais convencionais baseados em manganitas de lantânio (MLE). A utilização de catodos de CFLE permitem a redução da temperatura de operação mantendo os mesmos níveis de desempenhos da MLE (Steinberger-Wilckens *et al.*, 2003). Outros autores afirmam que a CFLE se destaca como um dos mais promissores materiais catódicos para PaCOS em operação em temperaturas inferiores a 800°C (Xi *et al.*, 2016; Beckel *et al.*, 2008; Vargas *et al.*, 2007). Para Dumaisnil *et. al.* (2014) a MLE foi amplamente utilizada como material catódico mas atualmente a CFLE é considerada por sua condutividade eletrônica superior na faixa de temperatura de 600 a 800°C.

Também para (Santillán *et al.*, (2009), um candidato conveniente para ser utilizado como catodo é o material perovskita $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (CFLE). Ele também observa que esta composição apresenta muito boa condutividade mista iônica-eletrônica. Assim, composições de CFLE com teores mais altos de estrôncio e cobalto podem apresentar maior permeabilidade do oxigênio. Isto porque o estrôncio no sítio A da rede do CFLE age como receptor, favorecendo a formação de vacâncias de oxigênio. Por outro lado, os íons de cobalto no sítio B parecem ter uma menor energia de ligação com o oxigênio do que com os íons ferro. Assim, é esperado um maior grau de deficiência de oxigênio em composições de CFLE com um teor mais elevado de cobalto (Guimarães, 2013; Tai *et al.*, 1995).

A eficiência do CFLE como catodo de PaCOS-TI já é comprovada comparada à utilização da manganita de latânio dopada com estrôncio (MLE) utilizando o hidrogênio como combustível gasoso (Mai *et al.*, 2006; Haanappel *et al.*, 2006). Os valores de densidade de potência vêm permitindo a redução da temperatura de operação mantendo o desempenho a níveis dos catodos de MLE (Blum, *et al.*, 2013; Simrick *et al.*, 2011). A Figura 8 apresenta uma visão geral do desenvolvimento da PaCOS segundo Blum *et al.* (2013), de 1995 a 2009 mencionando alguns dos mais importantes resultados de pesquisa neste segmento.

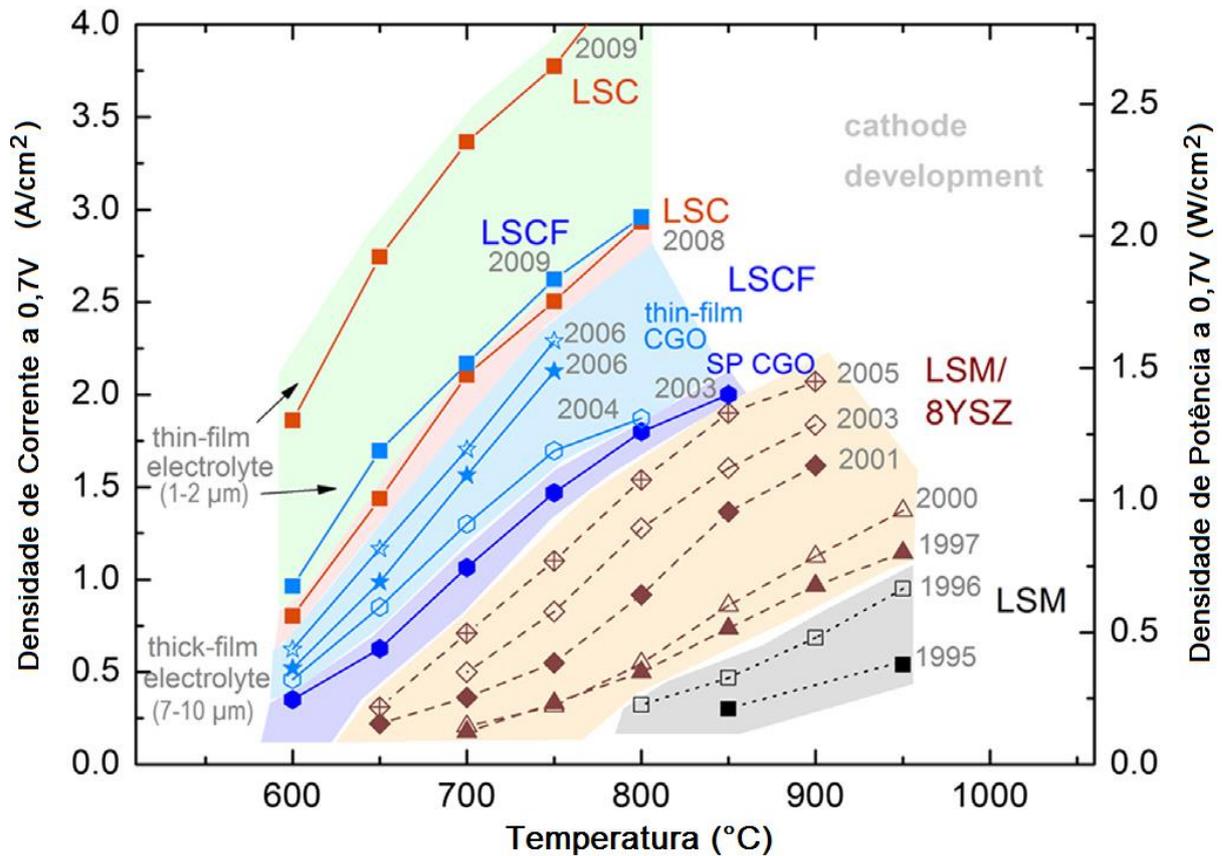


Figura 8 – Densidade de corrente e de potência em função da temperatura de operação para ensaios de célula única em substrato cerâmico de 1995 a 2009 (Blum *et al.* 2013).

Para Tietz *et al.* (2006), o desempenho das pilhas PaCOS com catodos CFLE é muito dependente:

- da microestrutura do eletrodo;
- das propriedades físicas básicas do material $(\text{La, Sr}), (\text{Co, Fe})\text{O}_{3-\delta}$ que proporcionam a troca de oxigênio entre o volume e a atmosfera circulante;
- da concentração de vacâncias de íons de oxigênio;
- das propriedades de transporte; e
- da condutividade elétrica.

A Tabela 1 apresenta as composições de perovskitas mais utilizadas como catodo em PaCOS, seus respectivos coeficientes de expansão térmica – CET (α_T), condutividade iônica (σ_i) e condutividade eletrônica (σ_e) (Sun *et al.*, 2010). Pode-se observar que a σ_i do CFLE é mais elevada que a σ_i da MLE, e que dependendo da composição, a CFLE chega a ser melhor condutor iônico que a ZEI.

Tabela 1 – Composições de Perovskitas utilizadas como catodo e respectivos CET (α_T), condutividade eletrônica (σ_e) e condutividade iônica (σ_i).

Composição	$\alpha_T (\times 10^{-6} K^{-1})$	T (°C)	σ_e (S/cm)	σ_i (S/cm)
La _{0,8} Sr _{0,2} MnO ₃	11,8	900	300	5,93×10 ⁻⁷
La _{0,7} Sr _{0,3} MnO ₃	11,7	800	240	–
La _{0,6} Sr _{0,4} MnO ₃	13,0	800	130	–
Pr _{0,6} Sr _{0,4} MnO ₃	12,0	950	220	–
La _{0,8} Sr _{0,2} CoO ₃	19,1	800	1220	–
La _{0,6} Sr _{0,4} CoO ₃	20,5	800	1600	0,220
La _{0,8} Sr _{0,2} FeO ₃	12,2	750	155	–
La _{0,5} Sr _{0,5} FeO ₃	–	550	352	–
	–	800	369	0,205
La _{0,6} Sr _{0,4} FeO ₃	16,3	800	129	5,6×10 ⁻³
Pr _{0,5} Sr _{0,5} FeO ₃	13,2	550	300	–
Pr _{0,8} Sr _{0,2} FeO ₃	12,1	800	78	–
La _{0,7} Sr _{0,3} Fe _{0,8} Ni _{0,2} O ₃	13,7	750	290	–
La _{0,8} Sr _{0,2} Co _{0,8} Fe _{0,2} O ₃	20,1	600	1050	–
La _{0,8} Sr _{0,2} Co _{0,2} Fe _{0,8} O ₃	15,4	600	125	–
La _{0,6} Sr _{0,4} Co _{0,8} Mn _{0,2} O ₃	18,1	500	1400	–
La _{0,6} Sr _{0,4} Co _{0,8} Fe _{0,2} O ₃	21,4	800	269	0,058
La _{0,6} Sr _{0,4} Co _{0,2} Fe _{0,8} O ₃	15,3	600	330	8×10 ⁻³
La _{0,4} Sr _{0,6} Co _{0,2} Fe _{0,8} O ₃	16,8	600	–	–
La _{0,8} Sr _{0,2} Co _{0,2} Fe _{0,8} O ₃	14,8	800	87	2,2×10 ⁻³
La _{0,8} Sr _{0,2} Co _{0,8} Fe _{0,2} O ₃	19,3	800	1000	4×10 ⁻²
La _{0,6} Sr _{0,4} Co _{0,9} Cu _{0,1} O ₃	19,2	700	1400	–
Pr _{0,8} Sr _{0,2} Co _{0,2} Fe _{0,8} O ₃	12,8	800	76	1,5×10 ⁻³
Pr _{0,7} Sr _{0,3} Co _{0,2} Mn _{0,8} O ₃	11,1	800	200	4,4×10 ⁻⁵
Pr _{0,6} Sr _{0,4} Co _{0,8} Fe _{0,2} O ₃	19,7	550	950	–
Pr _{0,4} Sr _{0,6} Co _{0,8} Fe _{0,2} O ₃	21,3	550	600	–
Pr _{0,7} Sr _{0,3} Co _{0,9} Cu _{0,1} O ₃	–	700	1236	–
Ba _{0,5} Sr _{0,5} Co _{0,8} Fe _{0,2} O ₃	20,0	500	30	–
Sm _{0,5} Sr _{0,5} CoO ₃	20,5	700~900	>1,000	–
LaNi _{0,6} Fe _{0,4} O ₃	11,4	800	580	–
Sr _{0,9} Ce _{0,1} Fe _{0,8} Ni _{0,2} O ₃	18,9	800	87	0,040

Fonte: Sun *et al.*, 2010.

onde: (α_T) Coeficiente de Expansão Térmica.

(σ_e) Condutividade eletrônica no ar.

(σ_i) Condutividade iônica no ar.

Quanto à microestrutura, para um melhor desempenho de um eletrodo catódico de CFLE, estudos sugerem a existência de um gradiente de composição e um gradiente de porosidade (Liu *et al.*, 2007). Neste gradiente de porosidade os grãos pequenos, e, portanto, maior área superficial, ficam próximos da interface com o eletrólito e grãos grandes, e portanto, tamanho de poros grandes, ficam no lado oposto ao eletrólito onde possa ser melhor permeado pelo ar/oxigênio. A Figura 9 ilustra este gradiente de porosidade e a região de tripla fase.

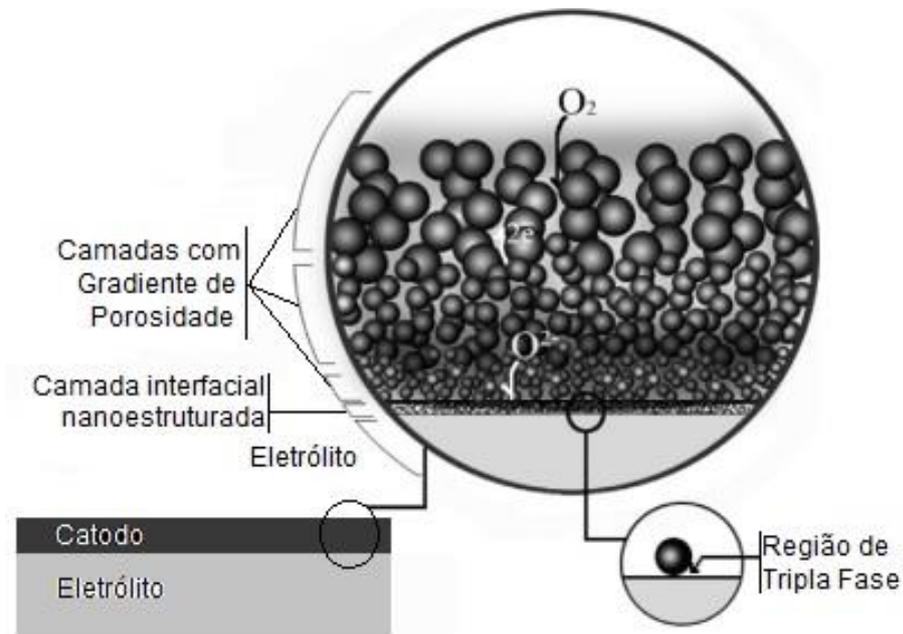


Figura 9 – Catodo com gradiente de porosidade depositado no substrato. Em destaque a camada interfacial nanoestruturada e a região de tripla fase. (Adaptado de Hamedani *et al.*, 2008).

Beckel *et al.* (2008) constatou que a quantidade de “defeitos” nos filmes provavelmente controla a nucleação de poros, e que o número de defeitos é determinado pelo processo de deposição dos filmes. Neste caso, a técnica utilizada na deposição dos filmes também influencia no desempenho do eletrodo catódico. Segundo Santillán *et al.*, (2009), otimizar operação em pilha PaCOS-TI implica num controle adequado da microestrutura do catodo que depende da técnica de deposição utilizada para a sua fabricação.

Os tipos de técnicas de deposição serão abordados no item 2.3.

2.2.4. Eletrólito de Céria dopada com Gadolínio – CDG

A redução da temperatura de operação em PaCOS para faixas intermediárias (< 800°C) reduz, por consequência, a condutividade do eletrólito e a cinética do eletrodo, resultando assim em uma rápida deterioração do desempenho da pilha. As alternativas empregadas para minimizar este problema são ((Santillán *et al.*, 2009; Leng *et al.*, 2008):

- Utilizar eletrólitos com espessura mais fina e/ou
- Utilizar materiais com condutividade iônica elevada.

Quanto à espessura do eletrólito esta deve ser da ordem de 100 a 150µm quando utilizados em altas temperaturas. Embora seja bastante razoável sua diminuição, através de técnicas de filmes finos para atuar em temperaturas intermediárias, por outro lado representa pouca resistência mecânica caso seja utilizado como suporte para o catodo. Tu e Stimiming (2004) demonstraram que em pilhas planares o eletrólito pode ser utilizado como suporte para eletrodos menos espessos em ambos os lados, limitando assim a espessura mínima em torno de 150µm. Porém, ao se empregar um anodo estrutural espesso como substrato a estabilidade mecânica da pilha é transferida do eletrólito para o anodo. Se eletrodos com microestrutura otimizada são utilizados, experimentos eletroquímicos mostraram que entre 600 e 800°C é fácil obter um requisito mínimo de 0,2W/cm² a uma tensão de funcionamento de 0,7V, com anodo como suporte.

A Figura 10 mostra estas duas formas de suporte mecânico em pilhas citadas por Tu e Stimming (2004).

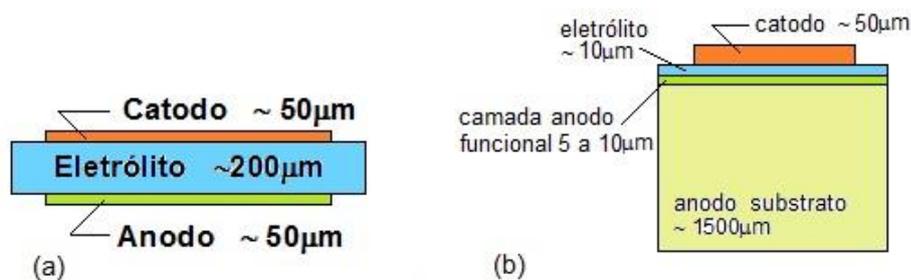


Figura 10 – Formas de suporte mecânico para pilha de estrutura planar convencional.
 (a) Forma planar suportada pelo eletrólito; (b) Forma planar suportada pelo anodo.
 (Adaptada de Tu e Stimming, 2004).

Quanto aos materiais com condutividade iônica elevada, o mais utilizado comercialmente é a zircônia pois tem um comportamento mais estável em relação a outros materiais. Por outro lado requer aplicação de materiais mais sofisticados devido à necessidade de alta temperatura de operação. Segundo Guimarães (2013), a céria dopada e o galato de lantânio têm se destacado por também apresentam condutividade iônica elevada e, nos últimos anos, diversos pesquisadores vêm buscando alternativas para o seu desenvolvimento utilizando como base a céria (CDG, CDS, CDI), o lantânio (GLDEM), o bismuto (BiO, BiVCuO), etc. (Chen *et al.*, 2015; Reolon *et al.*, 2014; de Florio *et al.*, 2004). Para Reolon *et al.* (2014) a baixa resistência interna de filmes à base de óxido de cério conduz a uma densidade de corrente mais elevada quando comparada com eletrólitos à base de zircônia.

O eletrólito deve possuir características em prol do bom desempenho de uma pilha a combustível conforme verificado no item 2.2.1. Em particular, em relação ao material utilizado no eletrodo catódico dois fatores devem ser minimizados (Guimarães, 2013; Hamedani *et al.*, 2003; Amado *et al.*, 2007).

- a reatividade; e
- a incompatibilidade entre os coeficientes de expansão térmica (CET).

Segundo Santillán *et al.*, (2009), o desempenho de uma PaCOS-TI é fortemente dependente da interface do catodo e o catodo eletrólito. Em sua pesquisa a técnica de deposição eletroforética foi utilizada para depositar CFLE ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$) sobre CDG ($\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$) como eletrólito apresentando coeficientes de expansão térmica – CET semelhantes. Os fatores que envolvem a interface entre o eletrodo catódico e o eletrólito serão abordados no item 2.2.5.

A CDG também foi utilizada como eletrólito para pilhas PaCOS por Reolon *et al.* (2014) depositada em ciclos pela técnica de spray-pirólise na forma de filmes finos. Seu objetivo era diminuir o custo da PaCOS utilizando aço inoxidável como interconector. Os resultados mostraram que a pressão do gás de arraste no processo de deposição influenciou o tamanho de grão e, conseqüentemente, a qualidade do filme. A Figura 11 apresenta a micrografia obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos filmes de CDG depositados com diferentes pressões de gás de arraste. Observou-se que com uma taxa mais elevada de fluxo de ar de arraste (Figura 11-b) ocorre um resfriamento rápido do substrato. Ao mesmo tempo o tamanho das gotículas diminui conduzindo a um tamanho de grão menor e a não existência de trincas.

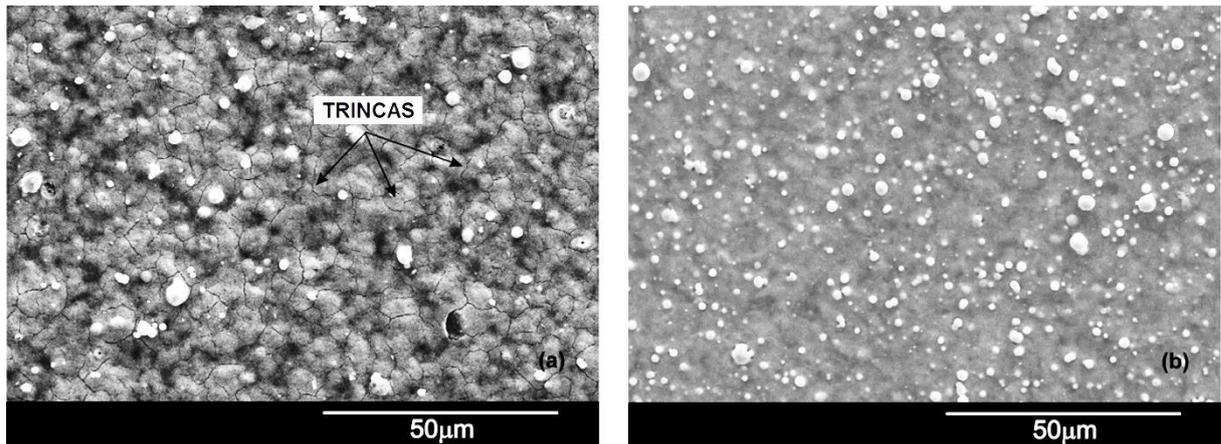


Figura 11 – Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de filmes de CDG depositados em substrato de vidro por um período de 2h utilizando fluxo de solução de 0,6mL/min com: (a) fluxo de ar de 60L/h e (b) fluxo de ar de 105L/h (Reolon *et al.*, 2014).

Por outro lado, o filme depositado com fluxo de ar menor apresentou trincas, conforme pode-se observar na Figura 11-a. Para Reolon *et al.*, (2014) estes resultados podem indicar que as gotículas formadas utilizando fluxo de ar de 60L/h são demasiadas grandes e atingem o substrato com grande quantidade de solvente e com isto pode gerar trincas na camada do filme.

Quanto a isto Muecke *et al.* (2009) descobriram que o processo de atomização e o volume de filme depositado dependem da pressão do gás de arraste e do tipo de solução precursora. No processo de deposição o impacto e o espalhamento de gotículas sobre um substrato aquecido conduzem à evaporação do solvente. Quando o limite de saturação é atingido os sais do metal ou sais de decomposição podem se precipitar no interior do grão resultando em resíduo na superfície após a evaporação do solvente. A decomposição do sal pode iniciar-se em qualquer ponto durante a deposição se a temperatura for suficiente para isso. Uma vez que o material depositado adere ao substrato e esse é incapaz de diminuir seu diâmetro, a retração associada à decomposição do sal faz com que haja tensões de tração nos elementos depositados o que pode acarretar trincas (Muecke *et al.*, 2009).

Sob o ponto de vista da propriedade elétrica Martínez (2013) produziu substratos de CDG a partir de pó por prensagem uniaxial a frio e sinterizado a 1500°C. Ele observou que a condutividade iônica dos substratos é altamente influenciada pela morfologia do contorno de grão que por sua vez é condicionada

para cada um dos processos utilizados na produção das mesmas (síntese, temperatura de tratamento térmico e sinterização).

A Figura 12 apresenta um gráfico Arrhenius da condutividade específica dos principais tipos de eletrólitos sólidos. Admitindo que um eletrólito sólido não deve contribuir com mais de $0,15\Omega/\text{cm}^2$ para a resistividade específica total por unidade de área, então, conforme pode ser observado na referida figura, para um filme de espessura igual a $15\mu\text{m}$, a condutividade iônica específica associada deve ser superior a $10^{-2}\text{S}/\text{cm}$. Isto ocorre para a ZEI a 700°C , enquanto que para a CDG a temperatura mínima é de 500°C (de Florio *et al.*, 2004).

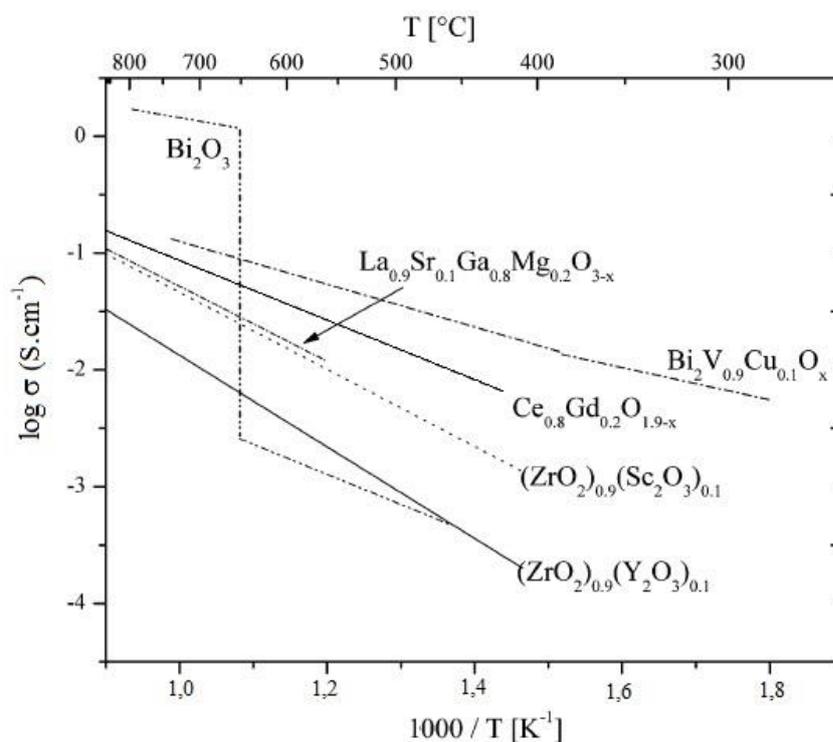


Figura 12 – Gráficos de Arrhenius da condutividade iônica de alguns materiais de eletrólitos sólidos. (Beckel *et al.* 2007a).

Neste trabalho os estudos serão realizados com eletrólitos a base de céria dopada com gadolínio – CDG pois apresenta maior condutividade iônica que boa parte dos eletrólitos alternativos, melhor compatibilidade com a CFLE comparada com o eletrólito de ZEI, além de boa estabilidade química em temperaturas consideradas intermediárias ($500^\circ - 800^\circ\text{C}$) para uma PaCOS (Dumaisnil *et al.*, 2014; Souza, 2012; Zhen *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2005).

2.2.5. Interface eletrodo catódico/eletrólito

A interface entre o eletrodo catódico e o eletrólito é importante para o desempenho de uma PaCOS-TI. Pesquisas têm apresentado pilhas com camada de transição entre os componentes (anodo, catodo e eletrólito) oferecendo um gradiente de porosidade (sob o aspecto morfológico) e/ou um gradiente referente a uma propriedade específica de materiais que se deseje (sob o aspecto composicional) (Guimarães, 2013; Tietz *et al.*, 2002). Para Haanappel *et al.* (2005), catodos compósitos (catodo + ZEI) apontaram o aumento do número de sítios eletroquimicamente ativos para a redução do oxigênio (região de tripla fase eletrólito/catodo/ar). A Figura 13 ilustra a camada funcional entre o eletrólito e um eletrodo anódico.

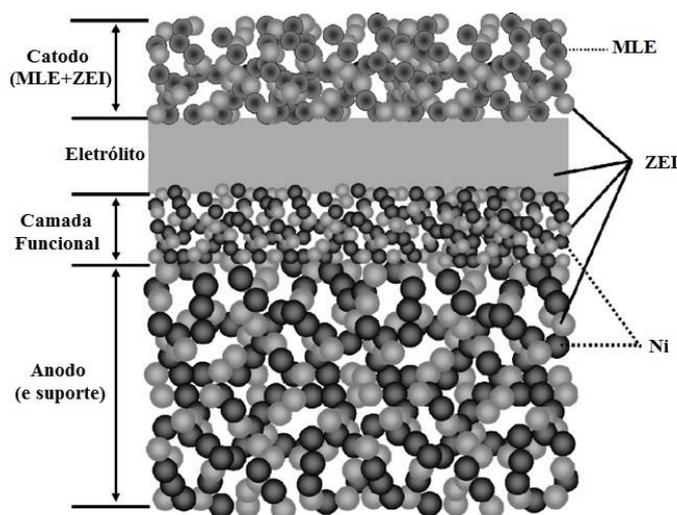


Figura 13 – Esquema de PaCOS anodo suportada com camada funcional (Kim *et al.*, 2007).

Em camada de transição onde existe composição gradual entre eletrodo e eletrólito a camada mais externa (ao eletrodo) é rica em material eletrônico para facilitar a coleta de corrente e a camada mais interna (próxima do eletrólito) é rica em material iônico para favorecer o transporte de íons. Hamedani *et al.* (2008) também destaca uma melhoria nas propriedades mecânicas da pilha devido à redução do descasamento do coeficiente de expansão térmica entre os materiais do eletrodo e do eletrólito.

A utilização de uma camada interfacial oferecendo uma transição gradual entre catodo e eletrólito também foi estudada por Liu *et al.* (2007) para o casamento dos coeficientes de expansão térmicos entre estes componentes. Liu *et al.* (2007)

otimizaram um catodo funcional de CFLE com a utilização de uma camada gradual na interface com eletrólito de ZEI. A camada gradual em porosidade foi obtida pela preparação de pós do material catódico por diferentes métodos. Foi constatada a redução da polarização de ativação e melhoria no processo de transferência de carga na região de tripla fase, o que beneficia a transferência gasosa e a redução da polarização por concentração. A Figura 14 apresenta MEV obtidas por Liu *et al.* 2007.

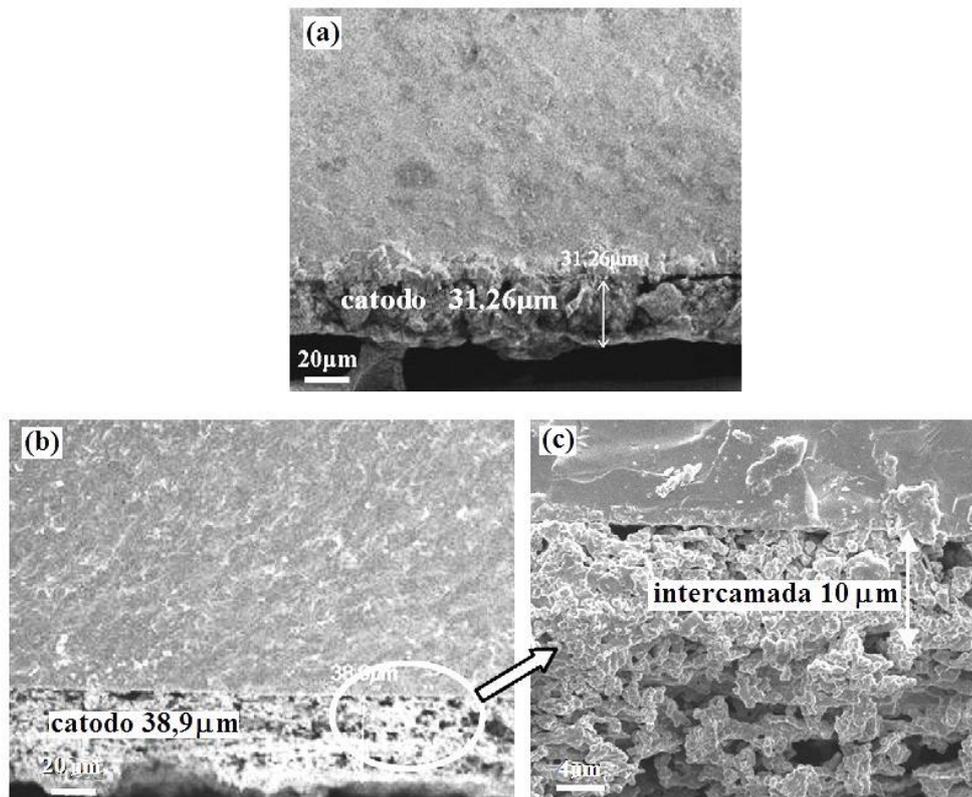


Figura 14 – Micrografias obtidas por MEV de pilhas suportadas por eletrólito com: (a) catodo de CFLE simples com espessura de 31,26 μm ; (b) Catodo gradual com espessura de 38,90 μm ; e (c) Camada interna gradual em destaque com espessura de 10,00 μm (Liu *et al.*, 2007).

Guimarães (2013) comparou filmes puros de CFLE; filmes compósitos de CFLE+ZEI e filmes compósitos de CFLE+ZEI como camada interfacial ambos depositados pela técnica de spray-pirólise sobre substrato comercial de ZEI. Os processamentos térmicos dos filmes foram realizados em atmosfera ambiente por 4 horas com temperatura de tratamento entre 600 e 1000°C. Foi verificada a influência do material compósito na condutividade elétrica dos filmes. A análise da microestrutura evidenciou que a etapa de tratamento térmico tem forte influência na morfologia dos filmes. Detalhes deste trabalho de Guimarães (2013) serão apresentados no item 2.5.

Filmes de CFLE ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$) puros e filmes compósitos de CFLE+CDG ($\text{Gd}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{1,95}$) também foram pesquisados por Leng *et al.* (2008) para pilhas PaCOS-TI com filme de CDG como eletrólito. Suas propriedades eletroquímicas foram avaliadas em temperaturas intermediárias de 500° a 700°C por espectroscopia de impedância. Neste trabalho a CFLE em pó foi preparada pelo método de combustão glicina-nitrato. Os filmes de CFLE foram produzidos a partir do pó da CFLE desenvolvido pelo próprio grupo enquanto filmes compósitos CFLE+CDG foram produzidos a partir da mistura de CFLE em pó com a CDG em pó comercial.

A pilha PaCOS suportada pelo anodo foi preparada utilizando o compósito CFLE+CDG (40:60% em peso) como catodo; um filme de CDG (49 μm de espessura) como eletrólito e Ni+CDG (65:35% em peso) como anodo. A resistência total de polarização do eletrodo foi de 0,27 Ωcm^2 . A Figura 15 ilustra a seção transversal desta pilha. A resistência de polarização do filme de CFLE puro sinterizado a 975°C por 2h foi de 1,20 Ωcm^2 a 600°C. O bom desempenho deste filme de CFLE puro é atribuído à sua microestrutura – tamanho de grão pequeno, alta porosidade e grande área de superfície. A adição de CDG no filme compósito (CFLE+CDG) reduziu ainda mais a resistência de polarização. A menor resistência de polarização, de 0,17 Ωcm^2 , foi obtida em 600°C para o filme compósito de CFLE+GDC (40:60% em peso).

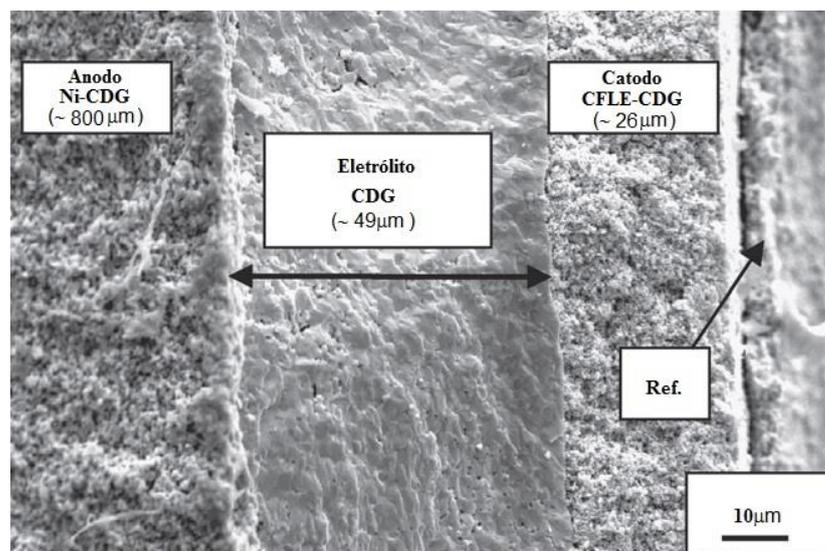


Figura 15 – Micrografia de seção transversal obtida por MEV de uma pilha unitária contendo anodo composto de Ni-CDG (65:35% em peso), eletrólito de CDG e catodo composto de CFLE+CDG (40:60% em peso) (Adaptado de Leng *et al.*, 2008).

Segundo Leng *et al.* (2008) estes resultados sugerem que o CFLE em pó preparado pelo processo glicina-nitrato e o catodo composto de CFLE+CDG são materiais promissores para PaCOs-TI.

Neste trabalho uma camada de transição de material composto (CFLE+CDG) foi produzida e analisada onde foi possível verificar sua influência na camada superior de CFLE. Uma revisão quanto às técnicas de deposição serão abordadas no item 2.3 a seguir.

2.3. TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES

A qualidade e as propriedades físicas dos filmes dependem dos parâmetros de deposição tais como a temperatura de substrato, a concentração molar da solução de partida, o tratamento de pós, materiais dopados, taxa e tempo de deposição, tipo e taxa de gás de transporte e as características geométricas do sistema de pulverização (Reolon *et al.*, 2014; Benzarouk *et al.*, 2012).

Para Fernandes (2012), as técnicas de deposição se diferenciam também pelos aspectos relacionados ao rendimento, precursores, custo e desempenho em grande escala. As vantagens ou desvantagens de uma técnica em relação à outra estão diretamente associadas aos objetivos que se propõe e aos custos.

As etapas na formação de um filme são: a síntese das espécies a depositar; o transporte da fonte de material até o substrato; e a deposição no substrato. O crescimento dos filmes é decorrente do processo de deposição. Segundo Charojrochkul *et al.* (2004) as técnicas de deposição mais utilizadas para a produção de filmes utilizam métodos que podem ser agrupadas em três tipos: Métodos físicos, Métodos químicos e Método Eletroquímico. Além destes existem os métodos de processamento de pós cerâmicos. Cada método possui diferentes técnicas de deposição, informações podem ser obtidas em Beckel *et al.*, 2007a; Charojrochkul *et al.*, 2004; e Rabelo, 2009.

Objetivando a pesquisa em eletrodo catódico serão abordadas apenas as técnicas utilizadas para este fim.

Dentre as técnicas utilizadas para a produção de filmes catódicos para pilhas PaCOS tem-se deposição: por Serigrafia (DS); por pulverização catódica (ou *sputtering*); por deposição eletroforética (DEF); por laser pulsado (DLP); por spray eletrostático (DSE); por spray-pirólise (DSP). Algumas dessas técnicas serão abordadas a seguir apresentando trabalhos desenvolvidos com CFLE e com CDG.

2.3.1. Deposição de Filmes Catódicos por Serigrafia (DS)

A Serigrafia, também conhecida como impressão sobre tela ou *screen printing* é uma técnica muito comum de fabricação de filmes. Em geral a espessura típica de filmes obtidos por esta técnica varia na faixa de 10 a 100 μ m.

Nesta técnica de serigrafia uma pasta altamente viscosa contendo a mistura do pó cerâmico, da pasta orgânica e do plastificante é impulsionada por uma lâmina sobre “aberturas” em uma tela (*stencil*). Os parâmetros tais como forma de grão, propriedades da superfície e densidade do pó devem ser otimizados. Os filmes obtidos são secos e sinterizados em altas temperaturas. O tempo, a temperatura e a atmosfera de sinterização são também importantes para a boa qualidade dos filmes. A Figura 16 ilustra esquematicamente o processo de serigrafia.

A técnica de serigrafia para deposição de filmes catódicos de PaCOS foi utilizada por Fernandes (2012). Em seu trabalho o pó de CFLE, sinterizado pela rota Citrato na composição $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, foi utilizado para a obtenção de diferentes filmes a partir da variação dos parâmetros do equipamento de serigrafia buscando uma combinação de parâmetros que possibilitasse a obtenção de filmes catódicos semelhantes aos das células comerciais. Foram produzidas pilhas utilizando CDG e ZEI como eletrólito. Em ambos os casos com anodo de platina.

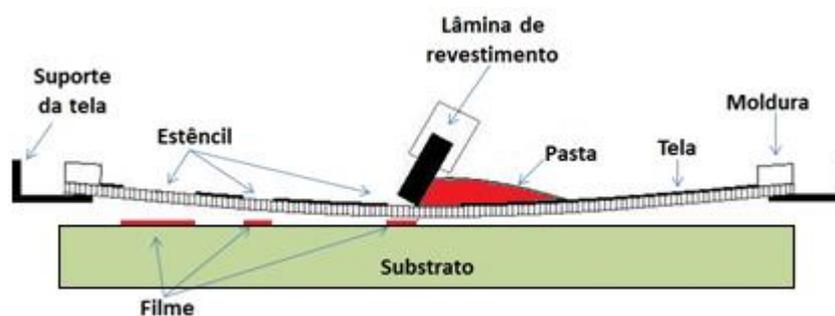


Figura 16 - Representação esquemática do sistema de deposição de filmes por serigrafia (DS). (Adaptado de Fernandes, 2012.)

2.3.2. Deposição de Filmes Catódicos por Laser Pulsado (DLP)

A técnica de deposição por Laser Pulsado (DLP), também conhecida como *Laser ablation*, consiste basicamente em um feixe de laser pulsado, normalmente no comprimento de onda do ultravioleta (UV), que é empregado sobre um material sólido denominado “alvo” no processo sob uma atmosfera de vácuo. O material, na estequiometria desejada para o filme, é removido da superfície do alvo pela irradiação do laser formando uma “névoa” que é coletada na superfície do substrato conforme ilustrado na Figura 17.

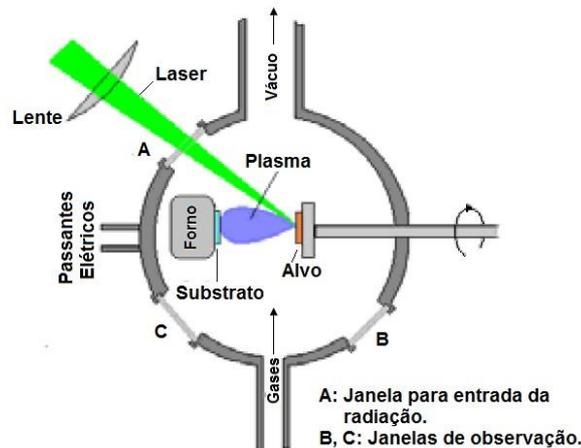


Figura 17 – Representação esquemática do sistema de deposição por laser pulsado (DLP) (González, 2002).

O processo se dá numa câmara de vácuo contendo o alvo e o substrato equipada com uma janela transparente à radiação UV através da qual o laser entra na câmara. Dependendo da complexidade do processo recursos adicionais são utilizados como espelhos e lentes objetivando manter a intensidade do feixe. O poder de evaporação da fonte precursora, que neste caso está no alvo, depende da potência do laser, independente do sistema de vácuo, tornando a técnica muito flexível.

Tipicamente, pulsos de $\approx 30\text{ns}$ com energia entre 0,01 e 0,3J/pulso e comprimentos de onda entre 200nm e 400nm originados de um laser são empregados para a maioria dos materiais. Uma pressão parcial de oxigênio de $\approx 1 \times 10^{-4}$ Torr é mantida no interior da câmara de deposição. Na deposição de materiais empregados em pilhas a combustível, o substrato é comumente aquecido a 700°C ou mais (Rabelo, 2009; Beckel *et al.* 2007a; Koep *et al.*, 2006). Uma vez absorvidas por uma superfície sólida, a energia eletromagnética do laser é convertida primeiro para uma excitação eletrônica e então para uma térmica, química e mecânica, causando evaporação.

Uma vantagem intrínseca da DLP na síntese de óxidos policatiônicos é a habilidade de transferir para o filme a estequiometria do alvo. Isto ocorre, segundo González (2002), precisamente para muitos óxidos, no entanto, para óxidos que envolvem elementos voláteis à temperatura de substrato os alvos devem ser enriquecidos com esses elementos para compensar a volatilização que ocorre durante a deposição. Outra característica dessa técnica é a possibilidade de montagem de alvos múltiplos num suporte rotativo no interior da câmara de deposição, que pode ser utilizado para diferentes alvos (Beckel *et al.*, 2007b).

Alguns problemas desta técnica em relação à espessura, composição e microestrutura é a dificuldade de recobrimento uniforme em grandes áreas para muitos sistemas, o recobrimento de degraus presentes em alguns dispositivos, a obtenção de filmes sem particulados (aglomerados) provenientes dos alvos, e também a necessidade da tecnologia de vácuo (Guimarães, 2013; Beckel *et al.*, 2007a).

2.3.3. Deposição de filmes catódicos por Spray Eletrostático (DSE)

A técnica de deposição por spray eletrostático (DSE), consiste basicamente em formar um campo elétrico entre o aplicador e o substrato eletricamente carregado. O objetivo é aumentar a força de impacto entre as gotículas da solução e o substrato. A ionização por DSE envolve a formação de um spray eletrostático, a partir do qual são geradas pequenas gotas carregadas e destas são liberados os íons.

A estrutura necessária para o processo de DSE envolve a solução precursora contida em um reservatório que é bombeada a uma baixa velocidade através de um tubo flexível para o extremo de um bico com sessão capilar feito de aço inoxidável com a ponta em corte inclinada. Uma intensidade do campo elétrico é imposta por uma fonte DC entre o bico e o substrato. A solução na extremidade do bico é rompida pela força eletrostática para formar gotas finas de aerossol. As gotas são atraídas para a base do substrato aquecido onde molhamento, evaporação, secagem e decomposição acontecem para formar camadas de óxido desejado. Segundo Neagu *et al.* (2006), os processos mais importantes que ocorrem numa DSE são: geração e transporte dos aerossóis; evaporação solvente; impacto das gotas com propagação consecutiva; e decomposição do precursor. A Figura 18 ilustra um sistema de DSE.

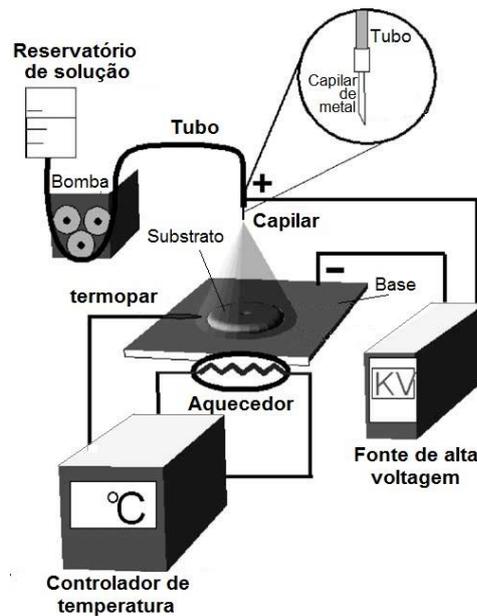


Figura 18 - Representação esquemática do sistema de deposição por spray eletrostático (DSE). (Fu *et al.*, 2005).

Em trabalho realizado sobre a deposição de filmes de ZEI, Perednis *et al.* (2005) comparam as técnicas de DSE e DSP, no qual relataram quatro tipos de morfologias de filmes: denso, denso com partículas incorporadas, camada porosa com camada inferior densa; e fractal poroso. A Figura 19 ilustra esquematicamente estes quatro tipos de morfologia. Neste trabalho eles concluíram que o principal parâmetro que determina a morfologia do filme é a temperatura de substrato, tendo a concentração da solução precursora um efeito menor; e que em altas concentrações a precipitação de sal tornou-se mais significativa, levando a dificuldades de conseguir filmes homogêneos.

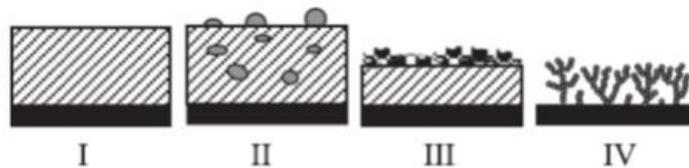


Figura 19 - Tipos de morfologias obtidas por deposição por Spray Eletrostático: I, filme denso; II, filme denso com partículas incorporadas; III, poroso com camada inferior densa; IV, estrutura fractal porosa (Perednis *et al.*, 2005).

Para Guimarães (2013), os parâmetros considerados mais importantes num processo de DSE são a temperatura de substrato e o tamanho das gotas que, por sua vez, depende do gás de arraste.

Segundo Marinha *et al.* (2009) se a gota estiver relativamente seca no momento da deposição sobre o substrato, irá ocorrer pouca exposição e a microestrutura final será semelhante ao estágio ilustrado pela Figura 20-a. Por outro lado, se a gota mantém bastante solvente, a força do impacto faz com que ela se espalhe na superfície antes de secar e solidificar-se a partir de qualquer uma das configurações mostradas na Figura 20(a-h), de acordo com a secagem e/ou taxas de ebulição. Assim, a reticulação de gotículas pode reter bastante líquido após o impacto com o substrato e pode ser associada à solidificação ilustrada no estágio (f) da Figura 20.

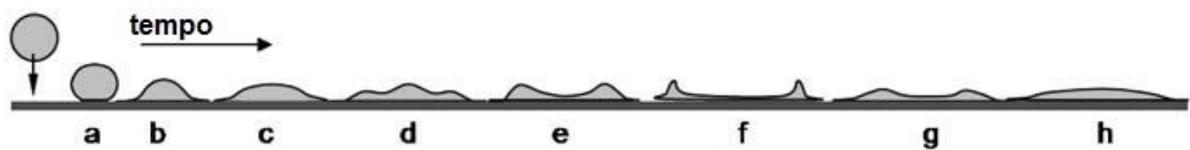


Figura 20 - Estágios iniciais da propagação de uma gota líquida em uma superfície plana e lisa (Marinha *et al.*, 2009).

Marinha, D. et al. (2009) estudou a fabricação de filmes de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (CFLE) em substratos $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ (CDG) por deposição por spray eletrostático (DSE) através da caracterização da dependência da microestrutura com as condições de deposição. Uma grande variedade de microestruturas que variam de densas para porosas, com características específicas, tais como reticulação e microporosidade, foram obtidas através da variação dos parâmetros de deposição: distância bico-substrato (15, 30, 43, 45, e 58 mm), fluxo de solução (0,34 e 1,50 mL/h) e temperatura de substrato (300, 350, 400 e 450°C). A correlação entre os parâmetros de deposição e microestruturas resultantes foram estudadas e evidenciadas nas Figuras 21 e 22.

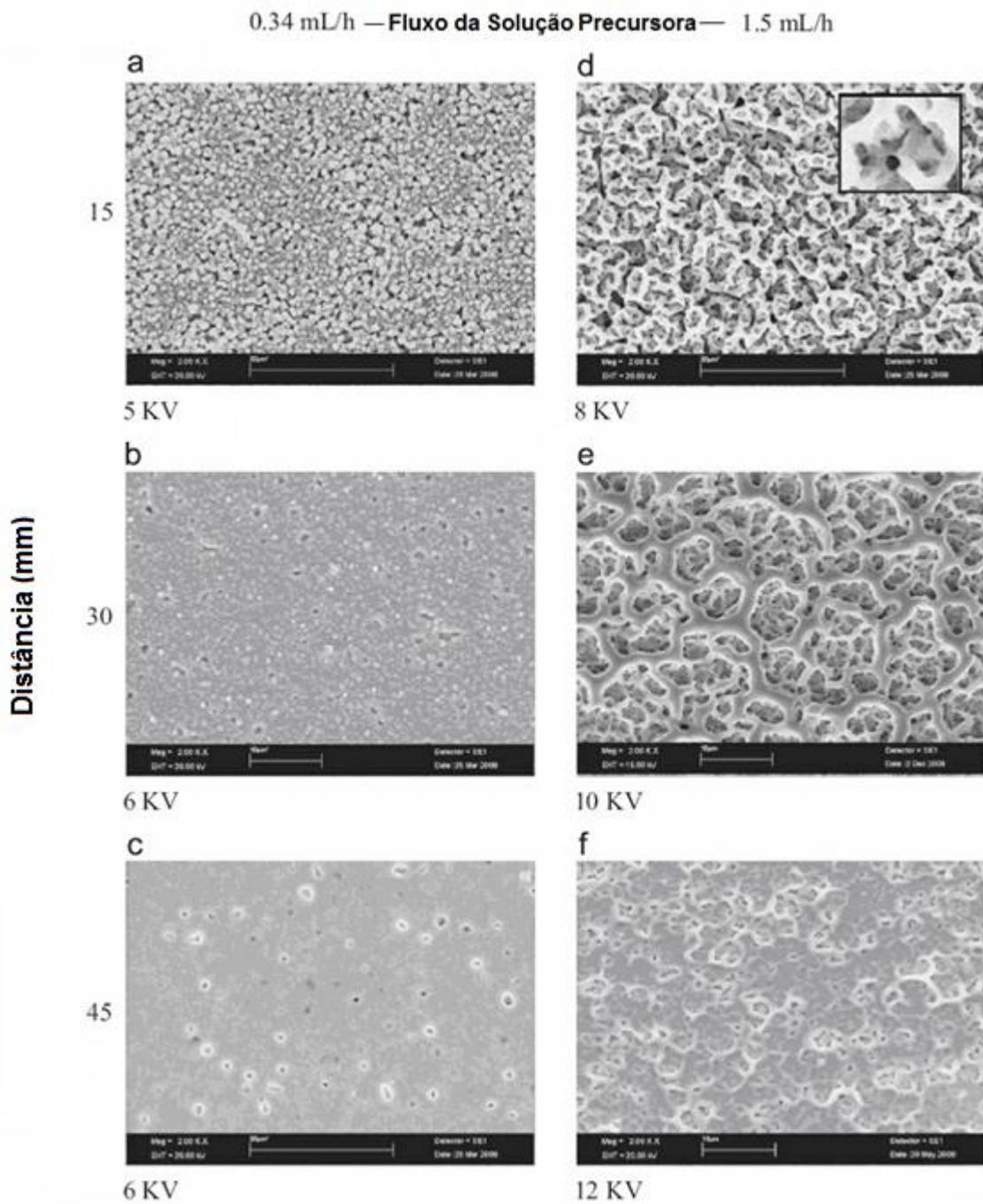


Figura 21 – Micrografias obtidas por MEV de filmes de CFLE depositados sobre substratos de CDG por 1h com aumento gradual das distâncias bico-substrato para dois diferentes fluxos da solução precursora (Marinha *et al.*, 2009).

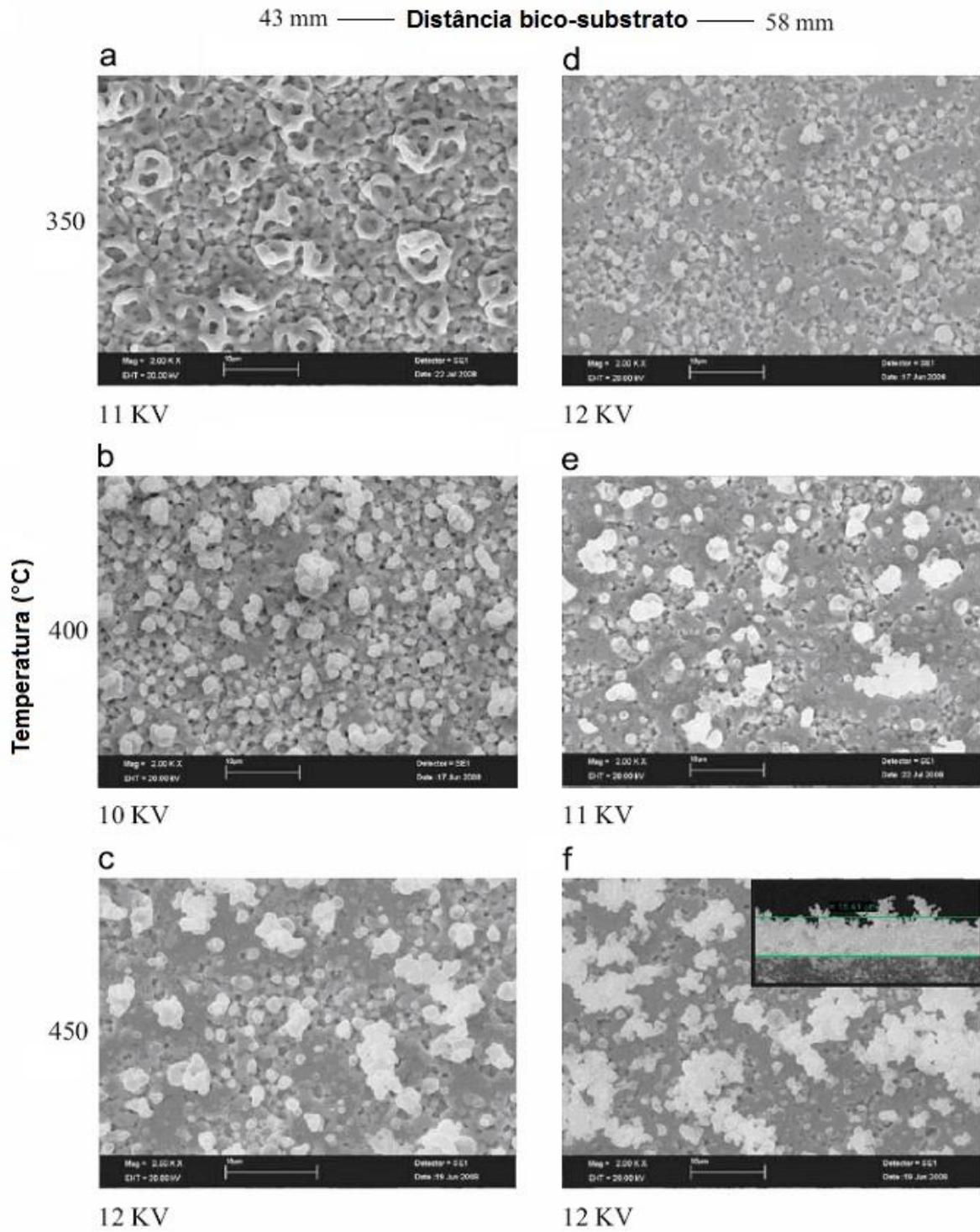


Figura 22 – Micrografias obtidas por MEV de filmes de CFLE depositados sobre substratos de CDG usando o fluxo da solução de 1,5 mL/h e aumento gradual da temperatura para duas diferentes distâncias bico-substrato (Marinha *et al.*, 2009).

2.3.4. Deposição de Filmes Catódicos por Spray-Pirólise (DSP)

O método de deposição de filmes por spray-pirólise (DSP) envolve a pulverização de uma solução aquosa de compostos apropriados (acetatos, nitratos, cloretos, acetilacetanoatos, etc.), contendo os cátions de interesse, de um atomizador até um substrato aquecido por uma resistência elétrica. A atomização do precursor é alcançada por um transporte de gás pressurizado, também denominado gás de arraste. Quando o spray incide sobre o substrato aquecido ocorre a vaporização dos compostos voláteis e conseqüentemente uma decomposição térmica na superfície do substrato formando o filme fino (Ohring, 1991). A deposição de spray-pirólise por gás pressurizado consiste de três passos consecutivos: atomização do líquido na forma de gotículas; viagem das gotas até o substrato; e deposição das gotas para a reforma tridimensional. (Beckel *et al.*, 2007a).

Esta técnica tem um arranjo simples e de baixo custo, tendo como vantagens a facilidade de adição de materiais dopantes, boa reprodutividade, alta taxa de crescimento dos filmes, homogeneidade química no produto final, facilidade de implementação em série e grande potencial para a deposição em grandes áreas (Halmenschlager *et al.*, 2008).

O processo de deposição pode variar em função de alguns fatores. Segundo Filipovic *et al.* (2013) dependendo do tamanho das gotas e da temperatura de substrato quatro processos podem ser previstos, conforme ilustrados na Figura 23.

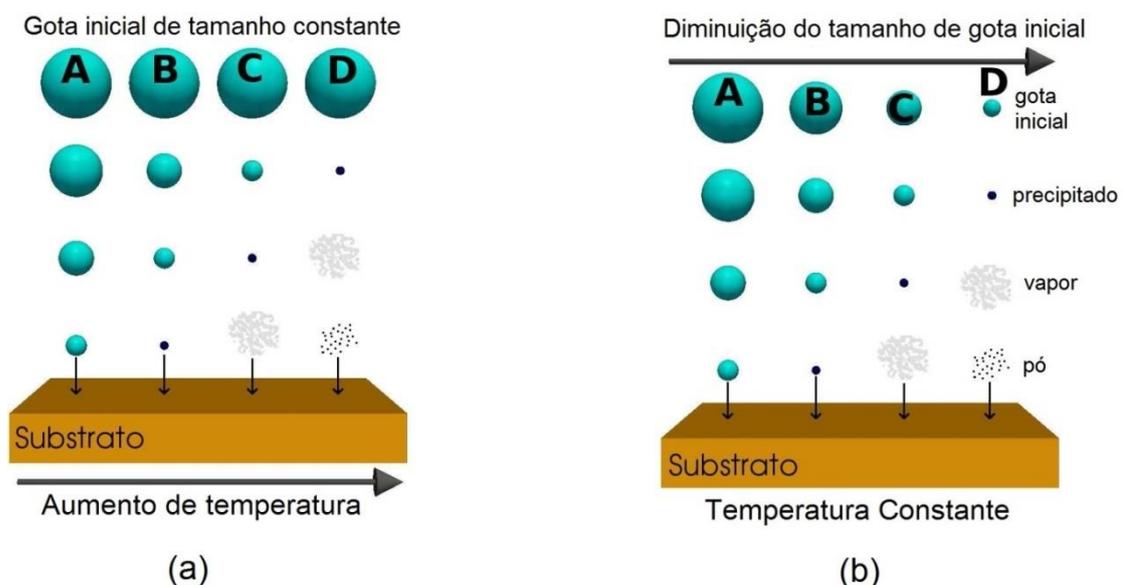


Figura 23 – Possíveis processos de deposição por spray-pirólise em função: (a) do aumento da temperatura de substrato e (b) em função do tamanho da gota (Filipovic *et al.*, 2013).

Considerando a Figura 23-b as descrições dos processos são:

- Processo A: Se as gotas forem muito grandes, o solvente não é totalmente vaporizado durante o trajeto até o substrato. As gotas líquidas caem sobre o substrato e a temperatura na superfície diminui devido a vaporização do solvente. Após a vaporização ocorre a reação da fase condensada, onde as gotas coalescem para formar o filme. Os filmes resultantes deste processo A são repletos de trincas e rugosidade além de baixa aderência ao substrato.
- Processo B: Os solventes são vaporizados quando as gotas estão bastante próximas ao substrato. Este processo B leva a formação de depósitos rugosos que se formam após a reação química.
- Processo C: Este é o típico processo de deposição química em fase vapor (CVD) onde somente o precursor, sem o solvente, alcança o substrato na fase gasosa originando filmes densos e lisos.
- Processo D: Se as gotas forem muito pequenas são vaporizadas ainda longe do substrato e a reação química ocorre na fase gasosa antes do precursor alcançar o substrato. Os filmes resultantes são formados pela precipitação de um pó com baixa aderência ao substrato. Este processo é utilizado geralmente para preparar pó de dimensões nanométricas.

Os principais parâmetros envolvidos nesta técnica são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros de deposição para spray-pirólise e respectivas representações e unidade.

Parâmetros	Representação	Unidade
Temperatura de substrato	T_s	°C
Concentração da solução	C	mol/L
Fluxo da solução	F_s	mL/min
Pressão do gás de arraste	P_G	Kgf/cm ²
Tempo de deposição	td	min
Distância bico atomizador/substrato	d	cm

Os efeitos destes parâmetros de deposição em filmes por spray-pirólise serão apresentados a seguir.

2.3.4.1. Efeitos dos parâmetros de deposição nos filmes depositados por spray-pirólise

Efeito da temperatura de substrato

Conforme citado anteriormente, é o mais importante parâmetro da técnica de spray-pirólise segundo Parednis *et al.* (2005) que utilizou esta técnica para deposição de filmes de ZEI onde foram obtidos os seguintes efeitos, ilustrados pela Figura 24:

- < 200°C: Camada fina e úmida se deposita na superfície do filme e sua rápida secagem resulta em trincas (Figura 24-a).
- 230°C a 330°C: Resulta em filmes densos (Figuras 24-b e c).
- 350°C: é depositado um spray quase seco. Isoladas partículas são formadas na superfície o que aumenta sua rugosidade (Figura 24-d).

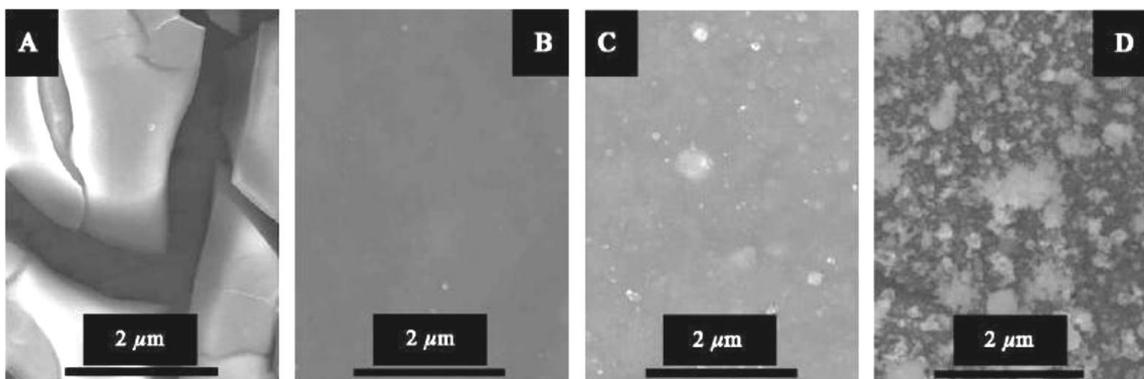


Figura 24 – Morfologia da superfície de filmes de ZEI depositados pela técnica de spray-pirólise (DSE) em diferentes temperaturas por 1h a: (a) 200°C; (b) 250°C; (c) 300°C e (d) 350°C. (Perednis *et al.*, 2005).

Filmes de CFLE depositados sobre eletrólito de CDG foram produzidos por Jamale *et al.* (2013) com a técnica de spray-pirólise para investigarem a influência da variação da temperatura de substrato na condutividade elétrica e na energia de ativação. Os filmes foram depositados a 200, 250 e 300°C e foram tratados termicamente a 800°C por 4h.

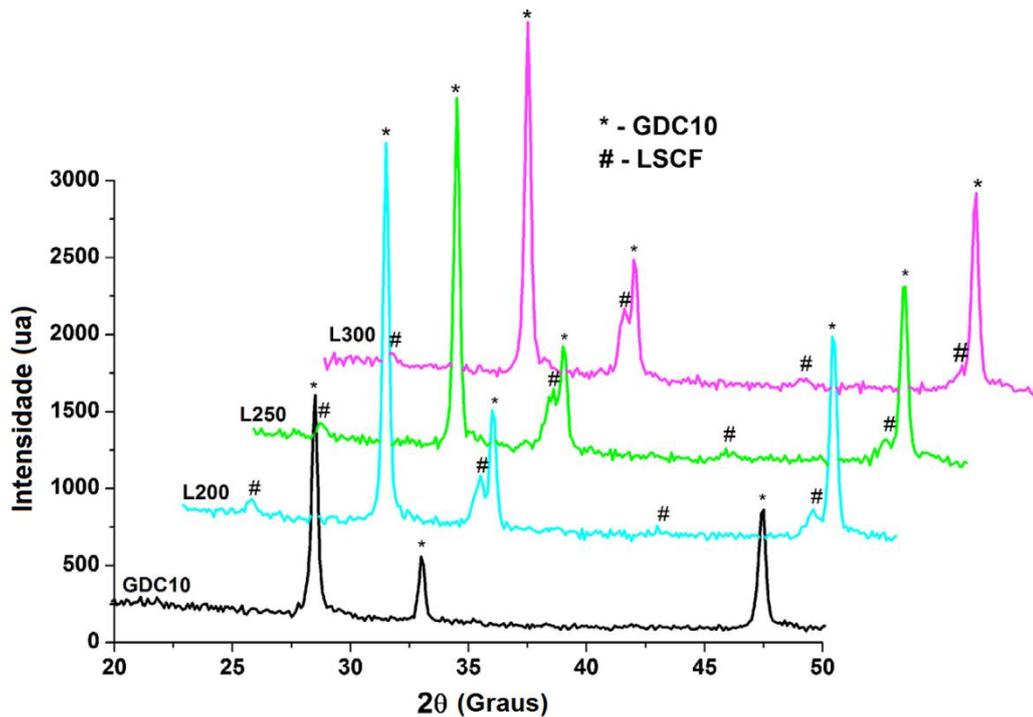


Figura 25 – Difratoogramas de raios X de substrato de CDG (GDC10) e filmes de CFLE depositados sobre CDG a 200, 250 e 300°C e tratados termicamente a 800°C por 4h. (Jamale *et al.*, 2013).

A Figura 25, no entanto, apresenta difratogramas obtidos por DRX dos referidos filmes e do substrato de CDG identificados por GDC10, L200, L250 e L300. O pico (104) observado em $2\theta = 32,5^\circ$ referente à fase CFLE aparece como o pico associado ao pico (111) originado do substrato (CDG). Segundo Jamale *et al.* (2013), a intensidade relativa do pico ressaltado (104) implica que os filmes depositados em temperaturas de substrato mais altas são mais cristalinos do que os demais filmes. Isto implica que a temperatura de substrato afeta a uniformidade na microestrutura final, onde, quanto maior a temperatura de substrato, maior a taxa de evaporação e, portanto, menores tamanhos de gotículas no instante de impacto no substrato, enquanto que temperaturas menores leva ao tamanho das gotas maiores e à distribuição não uniforme sobre os substratos. Além disso, o aumento da temperatura de substrato leva ao aumento da força termoforética que impede que as partículas de precipitado secas atinjam o substrato e, portanto, reduz a espessura do filme.

Segundo Santos-Gómez *et al.* (2016) a temperatura de deposição tem influência significativa na microestrutura. À medida que a temperatura do substrato aumenta, a taxa de evaporação do solvente também aumenta, levando a camadas superficiais mais finas e densas do catalisador. Assim, é possível controlar a espessura da camada superficial variando a temperatura e o tempo de deposição.

Efeito do fluxo de solução

O fluxo de solução acima de um determinado valor pode causar trincas no filme. Este valor depende:

- do tipo de atomizador;
- da temperatura de substrato; e
- da distância entre o bico atomizador e o substrato.

É preferível trabalhar com uma taxa de fluxo baixa e deve ser usada em pequenas distâncias entre o substrato e o bico. Com o aumento desta distância o fluxo da solução também deve ser aumentado. Quando o fluxo é muito grande, por exemplo, 2mL/min, os filmes formados são úmidos, o que causa tensão levando a uma probabilidade muito grande de trincas ao longo do filme. O tamanho dos poros também tende a aumentar com o aumento do fluxo da solução precursora. Filmes depositados com menor fluxo de solução contêm menos aglomerações e são mais densos que os depositados com alto fluxo.

Efeito do tipo de sal

A variabilidade de precursores é uma das grandes vantagens da técnica de spray-pirólise. Os principais requisitos para o sal precursor são:

- Deve ser solúvel em solvente ou água e
- Deve se decompor na temperatura de substrato adotado.

O tamanho das partículas após a secagem aumenta com o aumento da concentração da solução precursora. A taxa de espalhamento do líquido influencia na rugosidade. Este espalhamento diminui com o aumento da concentração da solução precursora. Por exemplo, as gotículas contendo 0,2mol/L de cloreto são mais viscosas e, conseqüentemente, se espalham mais lentamente que aquelas contendo 0,1mol/L de cloreto. Uma alta concentração não é aconselhável para a deposição de filmes densos e homogêneos, por outro lado, a alta concentração de sal proporciona altas taxas de deposição. Os cloretos e os nitratos são os mais usados como precursores.

Efeito do tempo de deposição

Mantendo o mesmo fluxo de solução, o efeito do tempo de deposição se dará no crescimento do filme. A taxa de crescimento do filme varia comparando do início da deposição até o recobrimento de todo o substrato e o pós recobrimento. Isto

ocorre porque inicialmente a reação ocorre entre a solução precursora com o material do substrato. Após o recobrimento do substrato a reação ocorre entre a solução precursora e o material similar já depositado.

O tempo de deposição juntamente com a variável “fluxo de solução” é que influenciarão na espessura e na porosidade desejada do filme.

Segundo Perednis *et al.* (2005), quanto maior for o tempo de deposição mais tempo o material depositado sofrerá a ação térmica do substrato, que é diferente da do tratamento térmico. As Figuras 26 e 27 ilustram a influência do tempo de deposição na morfologia de filmes de ZEI obtidos por DSE (com fluxo de solução de 5,6mL/h e temperatura de substrato de 260°C na Figura 26) e por DSP (com fluxo de solução de 30mL/h e temperatura de substrato de 280°C na Figura 27). Na Figura 26-a o tempo de deposição é de 45 minutos enquanto que na Figura 26-b é de 300 minutos. A solução precursora é a mesma nos dois casos sendo 0,085 mol/L $Zr(C_5H_7O_2)_4$ + 0,015 mol/L $YCl_3 \cdot 6H_2O$ (Perednis *et al.*, 2005).

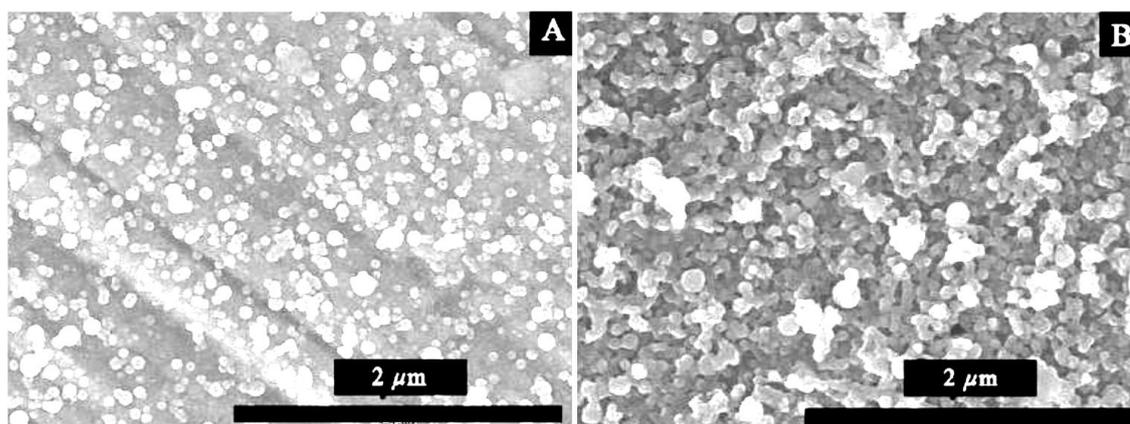


Figura 26 – Micrografias obtidas por MEV em filme de ZEI obtido por DSE depositados a 260°C, fluxo de solução de 5,6mL/h depositados por: (a) 45 min e (b) 300 min (Perednis *et al.*, 2005).

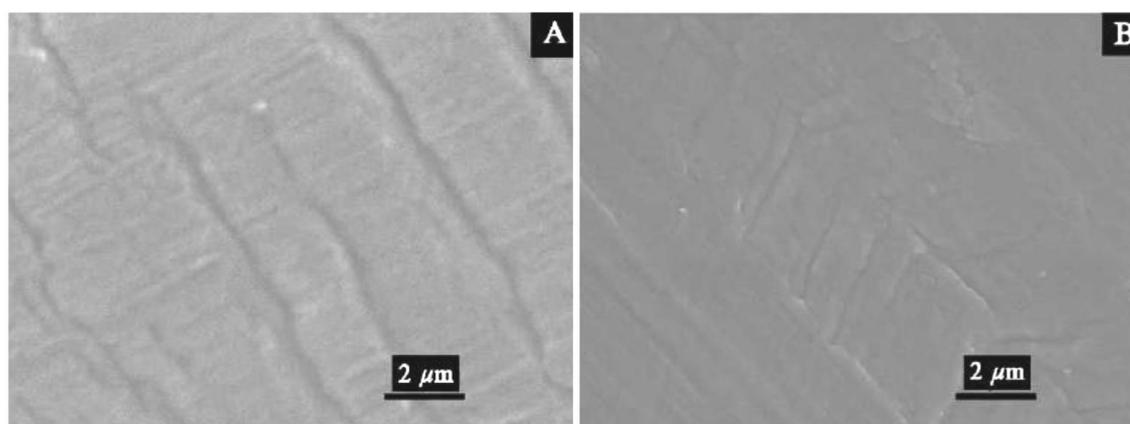


Figura 27 – Micrografias obtidas por MEV em filme de ZEI obtido por DSP depositados a 280°C, fluxo de solução de 30,0mL/h depositados por: (a) 60 min e (b) 300 min (Perednis *et al.*, 2005).

Efeito da distância entre o bico atomizador e o substrato

A variação da distância entre o bico atomizador e o substrato modifica o fluxo de matéria que alcança o substrato, pois uma mesma quantidade de solução é pulverizada sobre uma área maior do substrato se a distância é aumentada. Além disso, o tempo maior que a solução leva até atingir o substrato permite uma maior evaporação do solvente durante o transporte das gotículas do bico ao substrato. A distância está intimamente relacionada com este tempo de transporte mantendo-se o mesmo fluxo. Neagu *et al.* (2006) depositaram filmes de ZEI pela técnica de spray eletrostático - DSE em substratos de vidro a 450°C com um fluxo de 1,17 ml/h durante 60 min. A concentração total de sais na solução foi de 0,1 mol/L. A distância entre bico e substrato foi variada de 37 a 57mm. A morfologia dos filmes foi analisada usando microscópio eletrônico de varredura. A Figura 28 confirma a hipótese de que uma pequena distância resulta severamente em trincas (Figura 28-a) e uma distância intermediária mostra apenas finas trincas (Figura 28-b) enquanto que distâncias maiores resultam em filmes densos e livre de trincas (Figura 28-c) apresentando-se como uma melhor opção.

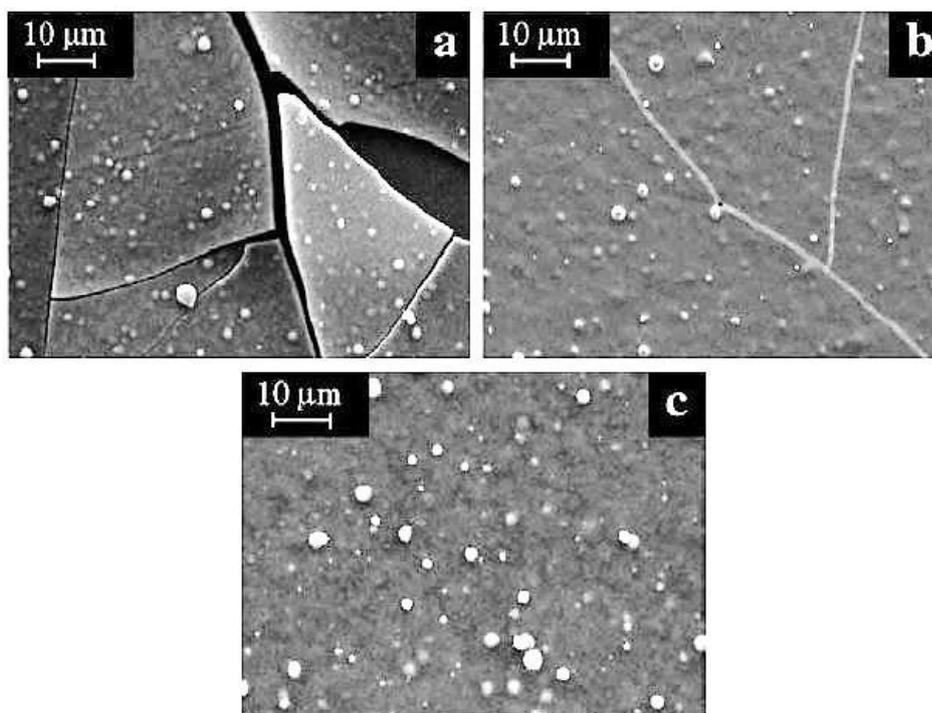


Figura 28 – Micrografias obtidas por MEV em filme de ZEI obtido por DSE em substratos de vidro à temperatura de 450°C com fluxo de 1,17 mL/h durante 60min em distâncias de: (a) 37mm; (b) 47mm; e (c) 57mm (Neagu *et al.*, 2006).

Influência do tratamento térmico

Além destes parâmetros merecem destaque o Pré-tratamento térmico e o Tratamento térmico quando necessários, incluindo o valor da temperatura, taxa de variação da temperatura e o tempo de tratamento térmico.

A temperatura de tratamento térmico é uma importante etapa no processo de produção de filmes, pois define suas propriedades básicas (Rabelo, 2009). O processo de tratamento térmico consiste em submeter o material depositado a uma determinada temperatura durante um tempo determinado e em seguida proporcionar o seu resfriamento em condições pré-estabelecidas. Podem-se utilizar diferentes atmosferas neste processo, tais como argônio, hidrogênio, vácuo ou atmosfera ambiente.

O tratamento térmico de filmes deve ser realizado logo após sua deposição. Segundo Lim *et al.* (2005), o tratamento térmico realizado cinco dias após a sua deposição causa um efeito de degradação na condutividade elétrica. Além disso, a temperatura de tratamento influencia consideravelmente na formação de fase cristalina do filme.

Em particular, a técnica de deposição por spray-pirólise tem atraído à atenção de diversos pesquisadores uma vez que se trata de uma técnica simples, de baixo custo, alta eficiência e boa flexibilidade na preparação da solução precursora (Liu *et al.*, 2011; Gomes, 2012). Para Beckel *et al.* (2008) a técnica de spray-pirólise conduz a maior porosidade do que outras, como por exemplo, deposição por laser pulsado (DLP), sob mesmas condições de tratamento térmico. As desvantagens são a não uniformidade no cone formado pelo spray o que pode gerar irregularidades e filmes com áreas heterogêneas e mínimas variações de controle do operador pode interferir fortemente nas propriedades dos filmes produzidos.

2.4. Propriedades de Substratos de CDG

Estudos têm sido desenvolvidos em substratos eletrolíticos com objetivo melhorar seu desempenho em PaCOS. A contribuição de alguns desses estudos, em particular quanto a substratos de CDG, são bastante pertinentes para este trabalho e alguns resultados serão apresentados a seguir.

Substratos produzidos a partir de pó de CDG pelo método de colagem por fita em diferentes dopagens (CDG10 e CDG20) foram analisadas por Sun *et al.* (2015). A densidade relativa das amostras sinterizadas a 1450°C em forno tipo mufla foi de

93,8% e 95,8% respectivamente. A caracterização elétrica também foi realizada e a Tabela 3 apresenta os valores de condutividade iônica estimada a 800°C e energia de ativação dos mesmos.

Tabela 3 – Condutividade iônica a 600°C e energia de ativação de substratos de CDG dopados a 10% e 20% prensados e tratados termicamente a 1450°C.

Amostra	Caracterização Elétrica	
	Cond. Elétrica a 600°C (S/cm)	Energia de Ativ. (eV)
CDG10	$0,8 \times 10^{-2}$	0,92
CDG20	$1,1 \times 10^{-2}$	0,90

Fonte: Sun *et al.*, 2015.

Çelikbilek *et al.* (2017) estudou a influência da temperatura de sinterização na morfologia e no desempenho eletroquímico de filmes compósitos de CFLE/CDG como catodo para PaCOS. Em seus substratos de CDG, produzidos a partir de pó comercial prensado e sinterizado a 1200°C por 4h, a condutividade elétrica a 600°C apresentou $1,7 \times 10^{-2}$ S/cm. Tal medida foi obtida por meio de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Análises estruturais também foram feitas por Sun *et al.* (2015) através de difratogramas de DRX conforme ilustrados na Figura 29 que inclui também amostra de SDC10 e SDC20 (céria dopada com samária) que não são alvo deste trabalho. Os picos obtidos são basicamente idênticos e consistente com a literatura, conforme citado por Sun *et al.*, 2015. Os tamanhos de cristalitos encontrados para CDG10 e CDG20 foram 54 nm e 45 nm respectivamente.

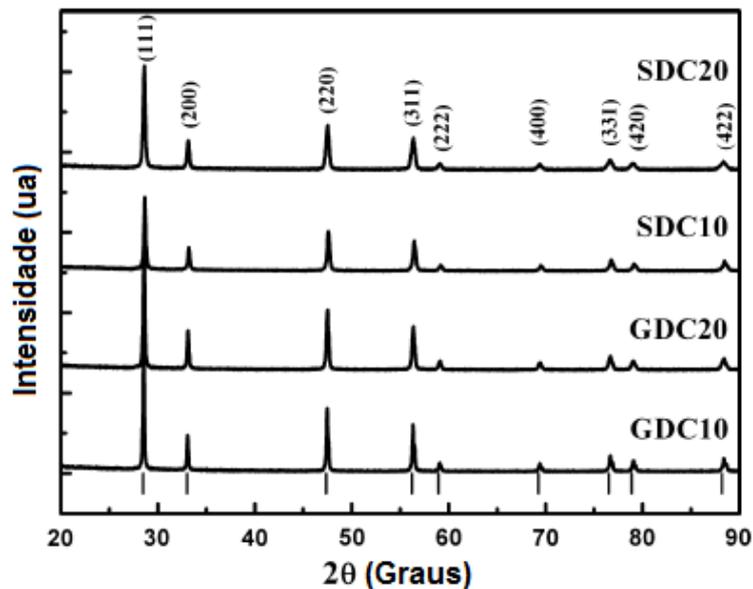


Figura 29 – Difratomogramas de raios X de filmes de substratos de CDG e CDS em diferentes dopagens sinterizados a 950°C por 5h (Sun *et al.*, 2015).

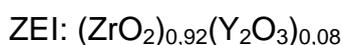
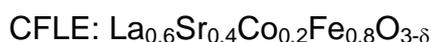
Leng *et al.* (2008) também investigaram as propriedades de eletrólito de CDG como substrato preparado a partir de pó prensado de modo uniaxial com 100MPa e sinterizado a 1300°C por 5 horas. Neste caso o substrato apresentou uma densidade relativa de 97%.

Substratos de CDG produzidos a partir de pó e prensados de modo uniaxial com 75MPa também foram analisados por Marrero-López *et al.* (2014). Neste caso a temperatura de sinterização foi de 1400°C por 4 horas e a densidade relativa obtida foi de 95%.

2.5. Propriedades de Filmes de CFLE Depositados por Spray-Pirólise

Estudos têm sido desenvolvidos quanto a materiais catódicos para PaCOS. Sun, C. 2010 apresenta uma revisão desses materiais com base em pesquisas recentes. A contribuição de alguns desses estudos, em particular quanto a propriedades de eletrodos catódicos de CFLE serão apresentados a seguir.

Guimarães (2013) estudou os efeitos das condições de deposição, estequiometria e processamento térmico de filmes de CFLE e de filmes compósitos de CFLE+ZEI depositados pela técnica de spray-pirólise sobre substratos comerciais do eletrólito de Zircônia Estabilizada com Ítria (ZEI) a 8% em mol. Neste estudo foram realizadas análises de filmes de CFLE sobre o ZEI (CFLE); filmes compósitos de CFLE+ZEI sobre ZEI (CFLE+ZEI); e filmes de CFLE depositado sobre filmes compósitos de CFLE+ZEI sobre ZEI (CFLE / CFLE+ZEI). As estequiometrias do CFLE e do ZEI utilizadas por Guimarães (2013) foram:



Os parâmetros utilizados por Guimarães (2013) para a deposição dos filmes são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros de deposição por spray-pirólise utilizados por Guimarães, 2013.

Parâmetros	Representação	Valores
Temperatura de substrato	T_s	400°C
Concentração da solução	C	0,03 mol/L
Fluxo da solução	F_s	1,0 a 2,0 mL/min
Pressão do gás de arraste	P_G	1,5 Kgf/cm ²
Tempo de deposição	td	10 a 40 min
Distância bico atomizador/substrato	d	≈30 cm

Fonte: Guimarães, 2013.

As caracterizações morfológica, elétrica e estrutural do trabalho de Guimarães (2013) e de outros trabalhos serão apresentadas a seguir.

2.5.1. Caracterização Morfológica de Filmes de CFLE

A caracterização morfológica consiste da observação de imagens topográficas das amostras avaliando a uniformidade da superfície, morfologia, presença de defeitos e impureza, porosidades, rugosidades e possíveis heterogeneidades dos filmes causadas durante o processo de deposição e/ou tratamento térmico.

Todos os tipos de filmes estudados por Guimarães (2013) foram depositados com temperatura de substrato igual a 400°C e tratados termicamente a 800°C por 4 horas. As análises foram feitas com base em micrografia confocal - MC e micrografia eletrônica de varredura - MEV. A Figura 30 apresenta a MC em diferentes aumentos das superfícies destes filmes depositados durante 20 minutos com fluxo da solução precursora de 2mL/min. Os mesmos apresentaram ausência significativa de porosidade. É possível observar uma superfície não homogênea e presente de “ilhas” de precipitados salinos.

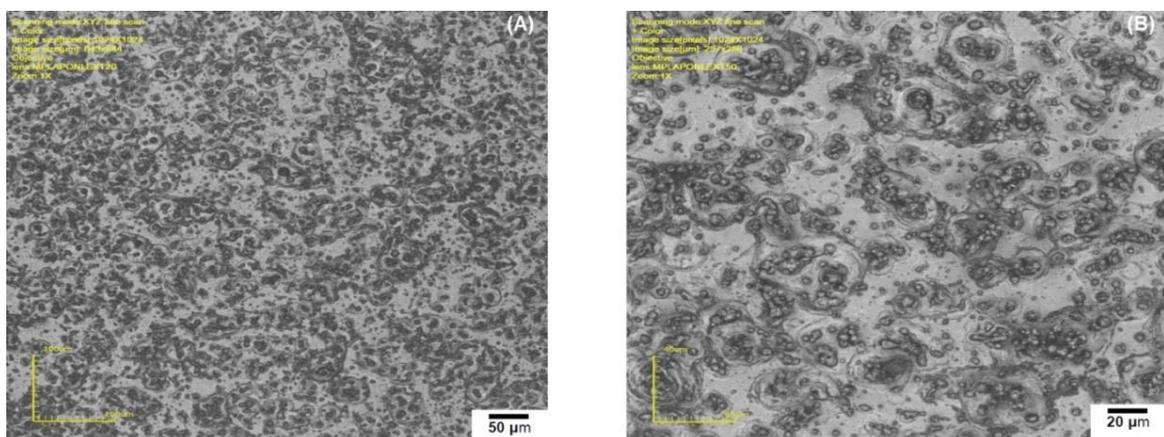


Figura 30 - Microscopia confocal da microestrutura da superfície de filme de CFLE em diferentes aumentos, depositado a 400°C com fluxo de 2mL/min, tratados termicamente a 800°C por 4h com aumento de: (a) 430x e (b) 1075x (Guimarães, 2013).

A Figura 31 mostra as micrografias (MC) das superfícies dos filmes compósitos de CFLE+ZEI depositados sobre ZEI por 15, 20 e 30min respectivamente (A, B e C) com fluxo da solução precursora de 2mL/min em aumento de 1075x. As morfologias superficiais apresentaram trincas. O aumento do tempo de deposição permitiu maior porosidade superficial.

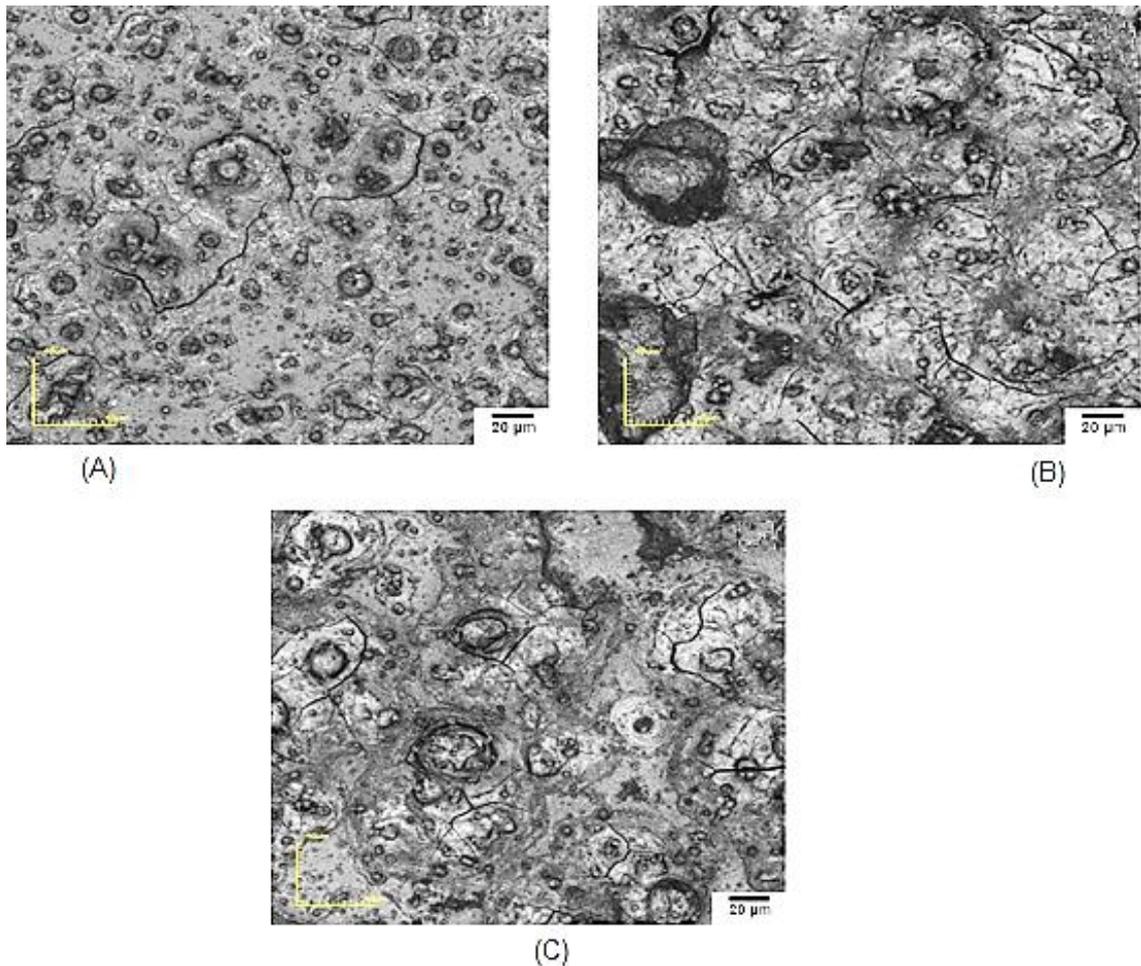


Figura 32 - Microscopia confocal da microestrutura da superfície de filme composto CFLE+ZEI depositado a 400°C por: (A) 15; (B) 20 e (C) 30min (Guimarães, 2013).

A Figura 32 apresenta as MC obtidas dos filmes de CFLE depositados sobre intercamada de material composto (CFLE+ZEI) sobre ZEI. Os filmes da intercamada foram depositados por um tempo igual à metade do tempo total de deposição dos dois filmes. As micrografias confirmaram a presença de precipitados salinos nos filmes e superfície não homogênea muito semelhante às encontradas nos filmes compostos sem a intercamada (Figura 31). É possível observar a presença de grãos pequenos na superfície dos filmes (Figura 32) exibindo maior porosidade superficial e trinca.

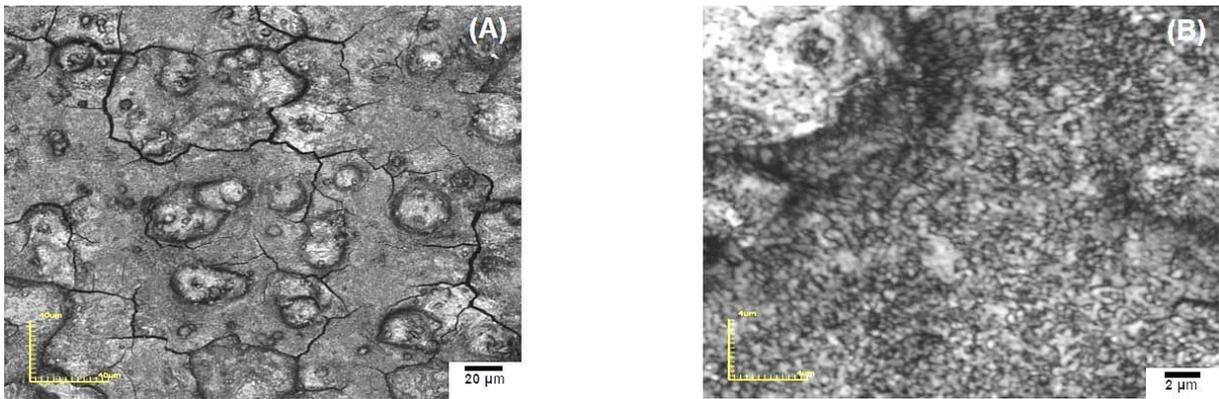


Figura 32 - Microscopia confocal da microestrutura da superfície de filme composto CFLE+ZEI como material composto de transição com aumento de: (A) 1075x e (B) 10682x (Guimarães, 2013).

O filme de CFLE com a intercamada composta de CFLE+ZEI apresentou grãos pequenos na superfície dos mesmos exibindo mais porosidade superficial. Além disso, se mostraram uniformes com uma estrutura porosa sobre o eletrólito denso de ZEI.

Uma análise similar foi realizada para este trabalho com os filmes de CFLE depositados diretamente sobre o substrato de CDG e depositados sobre o material composto de CFLE+CDG.

2.5.2. Caracterização Elétrica de Filmes de CFLE

A caracterização elétrica de um material tem por objetivo analisar o comportamento da sua condutividade elétrica (ρ) em função da variação da temperatura do mesmo. Este processo também permite determinar o valor da energia de ativação do filme catódico no processo de condução elétrica. Nos estudos que tratam de filmes catódicos para atuarem em temperatura intermediária (entre 500 e 800°C) tem-se como referência uma determinada temperatura de acordo com o tipo de eletrólito utilizado.

Os valores de condutividade elétrica para algumas composições de CFLE são apresentados na Tabela 5 em função da temperatura de operação geralmente definida pelo tipo de eletrólito utilizado, conforme citado na revisão bibliográfica.

Além da temperatura de operação, segundo Angoua *et al.* (2011), o comportamento elétrico dos filmes é influenciado pela temperatura de tratamento térmico.

Tabela 5 – Valores de condutividade elétrica a 600°C e a 800°C para CFLE com diferentes em diferentes estequiometrias.

Eletrodo Catódico	Temp. (°C)	Condut. Elétrica (S/cm)
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$	600	1050
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$	600	125
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$	800	269
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$	600	330
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$	800	87
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$	800	1000

Fonte: Sun *et al.*, 2010.

Filmes catódicos de CFLE puro e filmes compósitos de CFLE+CDG foram analisados por Beckel *et al.* (2007b). Os substratos utilizados foram de CDG prensados de modo uniaxial e sinterizados a 1600°C por 4 horas. Os filmes foram depositados por spray-pirólise. Nos filmes de CFLE tratados a 650°C por 4h Beckel *et al.* (2007b) obtiveram de 1,55 eV e para os filmes compósitos de CFLE+CDG tratados termicamente a 800°C por 4h obtiveram 1,27 eV.

Jamale *et al.* (2013) utilizou a técnica de spray-pirólise para a deposição de filmes catódicos de CFLE sobre eletrólito de CDG. Neste estudo eles investigaram a influência da variação da temperatura de substrato na condutividade elétrica e na energia de ativação. Os filmes foram depositados a 200, 250 e 300°C e foram tratados termicamente a 800°C por 4h. A Tabela 6 apresenta os valores obtidos sendo a condutividade estimada a 700°C. Segundo Jamale *et al.* (2013) esta diferença de condutividade por ser explicada pela maior cristalinidade, uniformidade e microestrutura fina e densa com crescimento de grão ordenado que beneficia a condução de portadores de carga elétrica em filmes finos.

Tabela 6 – Valores de condutividade elétrica estimada a 700°C e energia de ativação para filmes de CFLE depositados sobre CDG em diferentes temperaturas de deposição.

Ts (°C)	Condut. Elétrica a 700°C (S/cm)	Energia de ativação (eV)
200	14,50	0,37
250	10,10	0,42
300	26,60	0,23

Fonte: Jamale *et al.*, 2013

Santos-Gómez *et al.* (2016) desenvolveu um método baseado na deposição por spray-pirólise para obter catodos para PaCOS. Neste método foi utilizado uma estrutura porosa (como um esqueleto) de CDG preenchida filme de CFLE depositado pela técnica de spray-pirólise para camada de transição entre o eletrólito

de CDG (denso) e eletrodo catódico de CFLE também na forma de filme depositado por spray-pirólise conforme ilustrado na Figura 33. O material catódico utilizado foi $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}$. Na camada de transição a solução precursora utilizada foi uma mistura 0,5:1 deste com o CDG depositado sobre a estrutura de CDG. Neste estudo a condutividade elétrica a 600°C foi de $5,21\text{ S/cm}$ e a energia de ativação $0,098\text{ eV}$ medidos por espectroscopia de impedância eletroquímica.

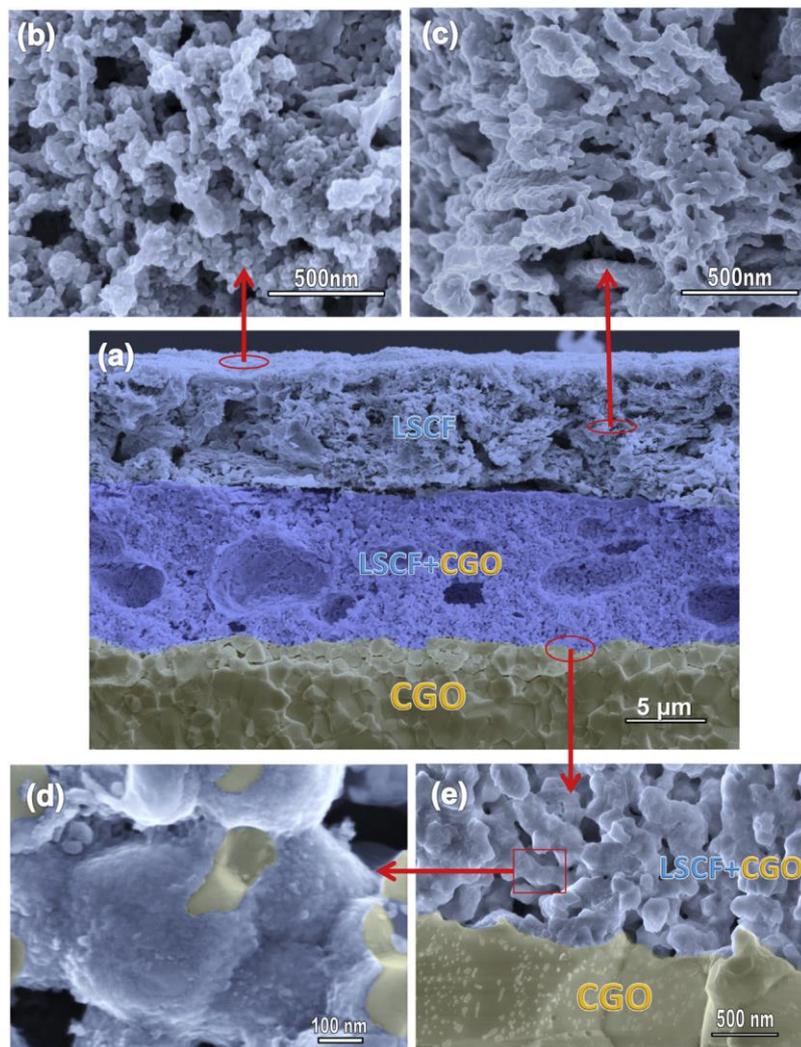


Figura 33 – (a) Microscopia SEM transversal do cátodo CFLE depositado a 200°C em diferentes regiões: (b) na superfície da camada LSCF, (c) dentro da camada superficial da LSCF, (d) dentro da estrutura de CDG e (e) interface eletrólito/eletrodo (Santos-Gómez *et al.*, 2016).

Filmes puros e compósitos de CFLE também foram analisados eletricamente por Guimarães (2013). Os filmes de CFLE puros foram tratados termicamente em diferentes temperaturas (600 a 1000°C) para efeito de comparação. Todos estes filmes foram depositados a 400°C a $2,0\text{ mL/min}$. O melhor desempenho obtido foi com tratamento térmico a 800°C por 4 horas.

A Tabela 7 apresentam os valores de condutividade elétrica estimada a 800°C e a energia de ativação obtidos por Guimarães (2013). Para efeito de comparação é apresentada também a energia de ativação obtida com base na curva de condutividade do eletrólito de ZEI.

Tabela 7 – Condutividade elétrica estimada a 800°C e energia de ativação de filme de CFLE, CFLE+ZEI e de filme de CFLE/CFLE+ZEI, depositados a 400°C sobre substratos de ZEI comerciais com diferentes fluxos e tempos de deposição tratados termicamente por 4 horas a 800°C.

Filme analisado	Fluxo da solução (mL/min.)	Tempo de deposição (min.)	Caracterização Elétrica	
			Cond. Elétr. a 800°C (S/cm)	Energia de Ativação (eV)
CFLE sobre ZEI	2	20	24,0	0,139
	1	30	91,60	0,248
CFLE+ZEI sobre ZEI	2	30	0,50	0,542
	1	20	0,15	0,199
	2	20	0,70	0,244
CFLE / CFLE+ZEI	1	20	155,00	0,301
	2	20	42,00	0,201

Fonte: Guimarães, 2013.

Conclui-se que filmes catódicos com camada intermediária de CFLE+ZEI apresentaram condutividade elétrica superior aos filmes de CFLE e filmes compósitos, para a faixa de temperatura de medida adotada. Isto pode estar associado aos tamanhos de cristalitos e à microestrutura dos filmes. De forma geral, os valores de energia de ativação dos filmes com bicamada são menores que os demais. Assim, filmes com material compósito de transição entre o cátodo de CFLE e o eletrólito de ZEI mostram-se mais indicados para aplicação como catodo em pilhas a combustível do tipo óxido sólido (PaCOS) por apresentar mais elevada condutividade elétrica em toda faixa de temperatura investigada, com adoção da temperatura de tratamento térmico de 800 °C.

2.5.3. Caracterização Estrutural de Filmes de CFLE

A caracterização estrutural se baseia na técnica de difração de raios X (DRX) sendo utilizada para a determinação de fases cristalinas presentes nos sólidos cristalinos. De acordo com dados da literatura, o CFLE tem uma transição de fase do romboédrico para o cúbico ocorrendo em torno de 500°C. Os pós de CFLE sinterizados a 700°C oferece tamanho de cristalito em torno de 29nm. No entanto, com sinterização a 1000°C observa-se reflexos típicos da fase romboédrica apresentando tamanho de cristalito da ordem de 110nm (Wang *et al.*, 2003).

Filmes de CFLE depositados por spray-pirólise sobre substratos de CDG produzidos a partir de pó e prensados de modo uniaxial foram analisados por Marrero-López *et al.* (2014).

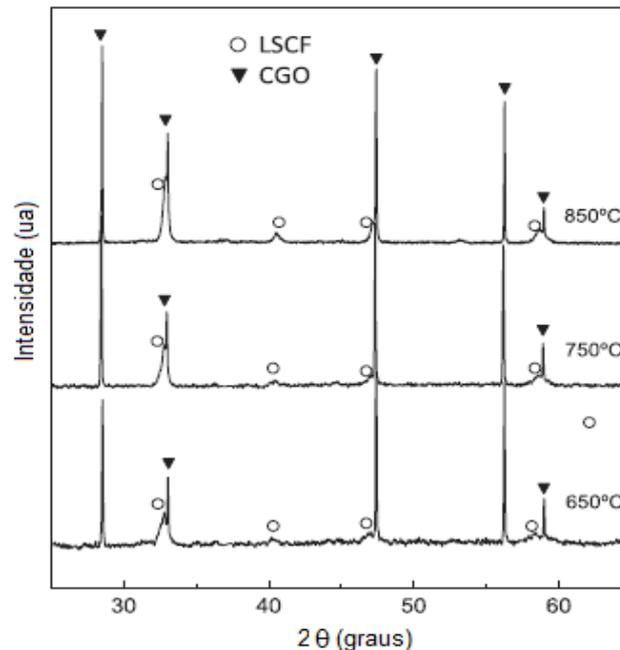


Figura 34 – Difrátogramas de raios X de filmes de CFLE depositados sobre CDG a 450°C com fluxo de solução de 0,33mL/min por 1 hora tratados termicamente por 5h a 850; 750 e 650°C. (Marrero-López *et al.*, 2014).

Nesta deposição foi utilizada uma temperatura de substrato de 450°C, um fluxo de solução igual a 0,33mL/min durante 1 hora. A Figura 34 ilustra o difratograma de raios X de 3 filmes depositados com tratamento térmico de 850, 750 e 650°C por 5 horas. O tamanho de cristalito obtido por Marrero-López *et al.* (2014) 24nm e 35nm para as temperaturas de 650 e 850°C respectivamente.

Para a caracterização estrutural dos filmes de CFLE, Guimarães (2013) utilizou difração de raios X dos mesmos depositados por 20 min sobre substrato comercial de ZEI com temperatura deste de 400°C, fluxo de solução precursora de 2mL/min tratados termicamente por 4h nas temperaturas de 600, 700, 800, 900 e 1000°C sob atmosfera ambiente. A partir dos difratogramas de raios X, Guimarães (2013) obteve filmes com tamanho de cristalito que variou de 19,32 a 32,06 nm. Observa-se o crescimento consistente estes valores na medida em que a temperatura de tratamento térmico é elevada.

Para caracterização estrutural dos filmes compósitos de CFLE+ZEI e dos filmes de CFLE sobre filme de material compósito (CFLE+ZEI), os parâmetros de

deposição utilizados foram os mesmos da análise do filme puro de CFLE com exceção de tempos de deposição que foram:

- filmes compósitos de CFLE+ZEI: 20 e 30 minutos e
- filmes compósitos de CFLE / CFLE+ZEI (contendo a camada de transição): 10 e 15 minutos por camada.

De acordo com os difratogramas de raios X obtidos por Guimarães (2013) (Figura 35) os filmes apresentaram o comportamento de cristalização e da formação de fase da estrutura perovskita durante a etapa de tratamento térmico.

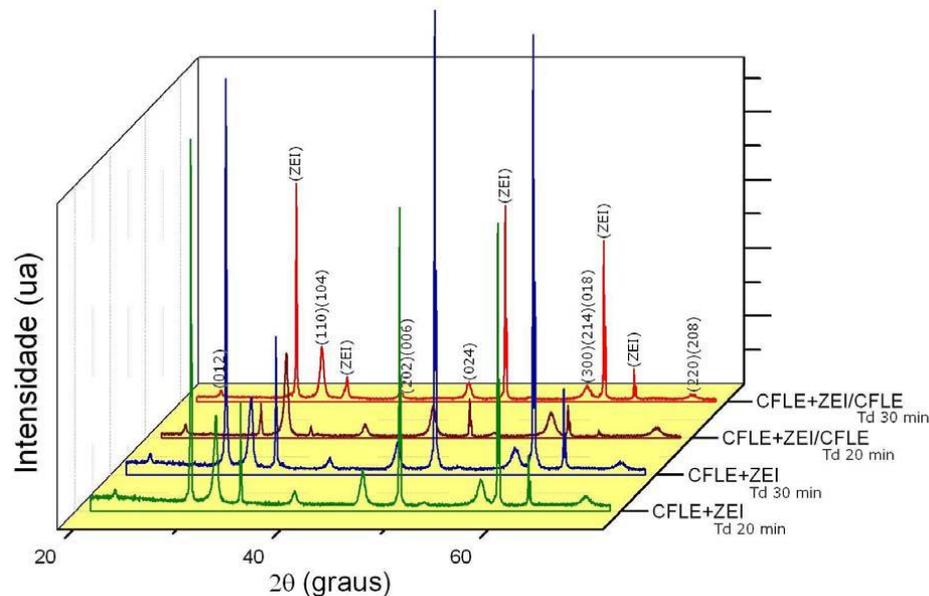


Figura 35 – Difratogramas de raios X de filmes compósitos de CFLE+ZEI e de CFLE / CFLE+ZEI depositados sobre ZEI comercial por diferentes tempos na temperatura de substrato de 400°C e fluxo de solução precursora de 2mL/min tratados termicamente por 4 horas na temperatura de 800°C. (Guimarães, 2013).

Pelos difratogramas apresentados na Figura 35 é possível observar que o maior tempo de deposição adotado por Guimarães (2013) neste estudo acarretou em picos com maior intensidade entre os filmes idênticos, o que está relacionado às maiores espessuras dos filmes obtidos no tempo de 30 min. Este fato pode ser resultado do aumento da intensidade da radiação difratada pelos cristais, o que está de acordo com Souza e Paes Jr. (2007).

Foi constatado o crescimento do tamanho de cristalito para os filmes compósitos CFLE+ZEI de 16,92 para 22,26 nm e filmes de CFLE sobre a intercamada do compósito CFLE+ZEI, de 14,01 para 17,57 nm, em função do tempo de deposição. O tamanho de cristalito dos filmes obtidos com maior tempo de deposição apresentaram valores superiores que seus semelhantes obtidos em menor tempo.

Comparando os tamanhos de cristalito dos filmes de CFLE com filmes compósitos de CFLE+ZEI e com os filmes com de CFLE sobre a intercamada de CFLE+ZEI apresentados com a mesma temperatura de tratamento (800 °C) (ver Tabela 8), pode-se perceber que a presença do compósito parece ter inibido o crescimento do tamanho de cristalito dos filmes. Essa alteração estrutural nos filmes catódicos pode estar relacionada com as mudanças de fase, ou de cristalografia e alterações microestruturais.

A Tabela 8 também apresenta valores de tamanho de cristalito obtidos em diferentes trabalhos onde o CFLE foi utilizado como material em eletrodo catódico.

Tabela 8 – Valores de Tamanho de cristalito obtidos em diferentes trabalhos utilizando CFLE como material em eletrodo catódico.

Autor	Materiais Utilizados	Técnica de Deposição	Tamanho de Cristalito (nm)
Rocha, 2016	CFLE sobre CFLE+ZEI	Spray-pirólise	15,60 a 20,05
Marrero-López <i>et al.</i> , 2014	CFLE sobre CDG	Spray-pirólise	24 a 35
Guimarães, 2013	CFLE sobre ZEI	Spray-pirólise	19,32 a 32,06
	CFLE+ZEI sobre ZEI		16,92 a 22,26
Lui <i>et al.</i> , 2004	CFLE sobre ZEI	Sol gel	14,01 a 17,57
	CFLE+ZEI sobre ZEI		10 a 30
Angoua <i>et al.</i> , 2011	CFLE/CDG sobre ZEI	Spray-pirólise	15 a 50

Os trabalhos de Lui *et al.* (2004) e Guimarães (2013) indicaram que a adição de CDG ou ZEI, respectivamente nos filmes compósitos, suprimiu o crescimento de grãos de CFLE.

O aumento no tamanho de cristalito para os filmes analisados é coerente com a elevação da cristalinidade dos filmes em função da temperatura de tratamento térmico e diminuição da largura dos picos de difração. Este resultado pode interferir nos valores da energia de ativação do processo de condução, uma vez que filmes com maior temperatura de tratamento térmico tendem a ter grãos maiores (Guimarães, 2013).

2.6. Propriedades de Filmes de CDG depositados por Spray-Pirólise

Souza (2012) em seu trabalho visou a produção e a caracterização de substratos anódicos de NiO-CDG preparados por prensagem uniaxial e de filmes a base de céria dopados com gadolínio (CDG) utilizando a técnica de spray-pirólise. Em seu trabalho Souza (2012) também investigou:

- as propriedades estruturais, morfológicas e elétricas dos anodos de NiO-CDG e filmes de CDG;
- o efeito da adição de amido e da temperatura de tratamento térmico na porosidade, retração linear e perda de massa dos anodos NiO-CDG;
- a influência de alguns dos parâmetros de deposição existentes na técnica de spray-pirólise.

A Tabela 9 apresenta alguns parâmetros de deposição por spray-pirólise para a deposição de filmes de CDG utilizados por Souza (2012).

Tabela 9 – Alguns parâmetros de deposição por spray-pirólise utilizados por Souza, 2012.

Parâmetros	Representação	Valores
Temperatura de substrato	T_s	400°C
Concentração da solução	C	0,025 M
Fluxo da solução	F_s	2 mL/min
Pressão do gás de arraste	P_G	1,5 Kgf/cm ²
Tempo de deposição	td	10min p/ Quartzo e 20 min p/ NiO-CDG
Distância bico atomizador/substrato	d	30 cm
Proporção álcool/água		70/30%

Fonte: Souza, 2012.

Quanto à caracterização morfológica Souza (2012) verificou a influência do fluxo da solução precursora e a influência da proporção (álcool/água) de solvente utilizada nas soluções precursora na morfologia dos filmes de CDG. Investigou também a influência da temperatura de tratamento térmico no tamanho de grão. Os filmes apresentaram-se policristalinos, densos, livres de trincas e com boa distribuição dos elementos cério e gadolínio.

A Figura 36 apresenta imagens obtidas por Microscopia de Força Atômica (MFA) para os filmes de CDG (20%at de Gd) depositados a uma temperatura de substrato de 400°C durante 10 min com um fluxo de solução de 2mL/min. Os filmes foram tratados termicamente a 800°C (Figura 36-a) e a 1000°C (Figura 36-b). Os tamanhos médios de grão encontrados pelo método da interseção (Callister Jr. e Rethwisch, 2013) foram de 30nm e 78nm para os filmes tratados termicamente a 800°C e 1000°C, respectivamente.

Sob o aspecto da caracterização elétrica, segundo Souza (2012), a dopagem de gadolínio propiciou uma condutividade elétrica maior dos filmes de CDG depositados sobre quartzo, sendo obtido o valor de até $1,14 \times 10^{-2}$ S/cm a 600°C. Os

valores de energia de ativação encontrados para os filmes de CDG variaram entre 0,74 e 0,93 eV para diferentes concentrações de dopagens.

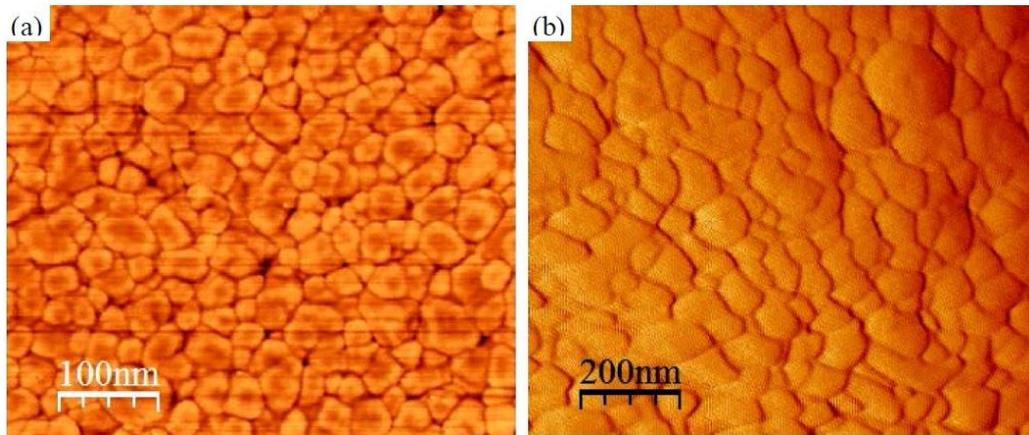


Figura 36 – Micrografias obtidas por MFA de filmes de CDG (20% at de Gd) depositados sobre quartzo, tratados termicamente a: (a) 800°C e (b) 1000°C por 6h (Souza, 2012).

Os filmes de CDG depositados sobre os anodos de NiO-CDG apresentaram-se densos, policristalinos, porém com trincas foram observadas na microestrutura dos mesmos. A dopagem de gadolínio também propiciou uma condutividade elétrica maior na comparação com filmes intrínsecos, atingindo valores de até $1,60 \times 10^{-2}$ S/cm a 600°C. Os valores de energia de ativação encontrados para diferentes concentrações de dopagem dos filmes variaram entre 0,74 e 0,81 eV.

Souza (2012) investigou também a influência do tratamento térmico e da concentração do dopante (Gd) nas propriedades estruturais dos filmes de CDG depositados sobre quartzo. A Figura 37 mostra os difratogramas de filmes a base de CDG para concentrações variando entre 0 e 30% at. de Gd.

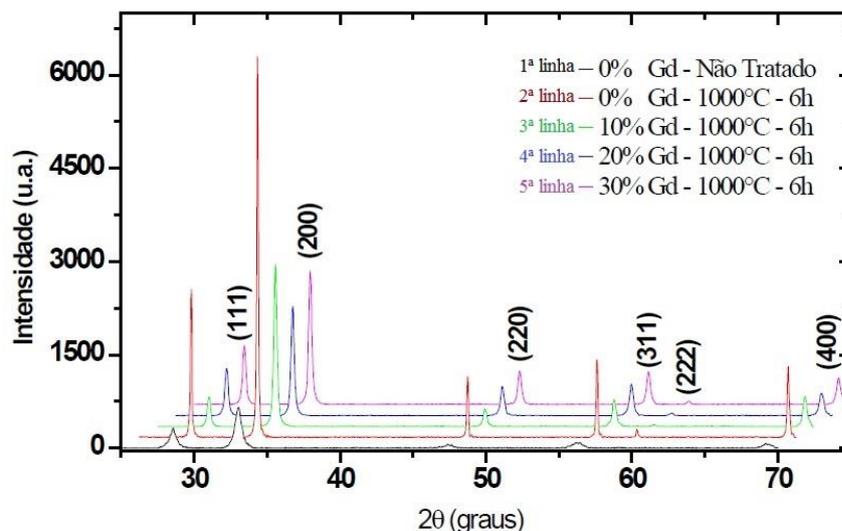


Figura 37 – Difratogramas de raios X para filmes de CDG depositados com diferentes concentrações de dopantes (Gd) na condição de como depositados e tratados termicamente a 1000°C por 6h (Souza, 2012).

Os difratogramas mostram que os filmes obtidos, inclusive os filmes como depositados, apresentam-se policristalinos com uma estrutura cúbica do tipo fluorita, tendo como orientação preferencial o plano (200). Pode-se observar que a cristalinidade dos filmes sofre uma significativa melhora com o tratamento térmico realizado a 1000°C por 6h quando comparada com os filmes em condições de como depositados. Por outro lado, os filmes dopados tendem a ter uma redução em seu grau de cristalinidade. Essa redução é percebida pela redução da intensidade dos picos, diminuição do tamanho de cristalito e aumento da largura de pico a meia altura. Segundo Seo *et al.* 2006, isto se justifica provavelmente devido às distorções na estrutura cristalina causadas pela adição do dopante (teor de Gadolínio). Os filmes dopados não apresentam diferenças significativas quando tratados termicamente em função da concentração de gadolínio (Souza, 2012).

A influência do fluxo de solução e do solvente nas propriedades estruturais dos filmes de CDG depositados sobre quartzo também foi investigado por Souza (2012). Filmes dopados com 20% (Gd) foram depositados em diferentes condições.

Para filmes depositados a 400°C durante 10 min, Souza (2012) variou o fluxo de solução e das proporções dos solventes (álcool e água) utilizados. Foi obtida a amostra A (Figura 38-a) utilizando fluxo de 2mL/min e proporção 70%:30%. A amostra B (Figura 38-b) foi obtida com fluxo de 1mL/min e proporção de 75%:25%. As amostras foram tratadas termicamente a 1000°C por 6h.

Segundo Souza (2012), a amostra B apresentou um crescimento cristalográfico preferencial com orientação (200), perpendicular à superfície do substrato, conforme ilustra a Figura 38-b. A amostra A apresentou-se policristalino. Para Souza (2012), a orientação preferencial de crescimento do filme é dependente da taxa com que os mesmos são depositados, no qual filmes policristalinos são produzidos com taxas de crescimento mais elevadas. Reduzindo a taxa de deposição torna-se possível produzir filmes com uma forte orientação preferencial.

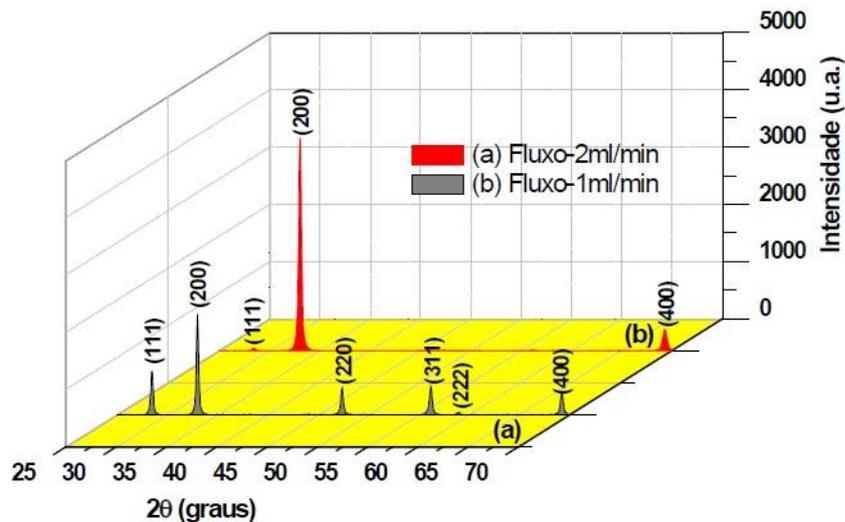


Figura 38 – Difratoogramas de raios X para filmes de CDG depositados com diferentes fluxos de solução e proporção entre solventes (álcool e água). Amostra A com fluxo de 2mL/min e proporção de 70%/30% (a). Amostra B com fluxo de 1mL/min e proporção de 75%/25% (b) (Souza, 2012).

Para Souza (2012) a técnica de spray-pirólise, de um modo geral, se mostrou eficiente na produção de filmes de CDG permitindo produzir filmes policristalinos, em alguns casos livres de trincas, com elevada condutividade elétrica e baixa energia de ativação, os quais apresentaram propriedade apropriadas para serem aplicados como eletrólitos em PaCOS-TI.

Conforme relatado nesta revisão bibliográfica, a obtenção de um eletrodo catódico para pilhas PaCOS-TI com potencial que atenda à perspectivas tecnológicas ainda é alvo de pesquisas. Esta revisão aponta um conjunto de variáveis baseadas em composição de materiais promissores; técnicas viáveis e tratamentos específicos para a produção de eletrodos catódicos na forma de filmes que buscam otimizar este componente da pilha à combustível. Além disso, relata propriedades que caracterizam filmes obtidos em diversos estudos que servem como referência para este trabalho. Desta forma, no capítulo 3 a seguir, serão apresentados materiais e métodos que foram empregados na produção e caracterização de filmes de CFLE e a influência de uma camada de transição de material compósito (CFLE+CDG) entre o filme catódico e um substrato de CDG como eletrólito, conforme os objetivos propostos neste trabalho.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Filmes de Cobaltita Férrica de Lantânio dopados com Estrôncio (CFLE); filmes de material compósito (CFLE+CDG) na proporção 50:50% em volume como intercamada de transição e filmes de CFLE sobre o material compósito (CFLE+CDG) foram depositados pela técnica de spray-pirólise em substratos de CDG produzidos por prensagem uniaxial a partir de nanopó.

Os parâmetros de deposição foram definidos em função das características exigidas pelos filmes catódicos conforme apresentado no item 2.2.2. De modo geral, foram ajustados os parâmetros de deposição objetivando a obtenção de filmes com boa aderência ao substrato, homogeneidade, não existência de trincas e espessura adequada.

A sequência da metodologia empregada na produção e caracterização dos substratos de CDG é representada pela Figura 39.

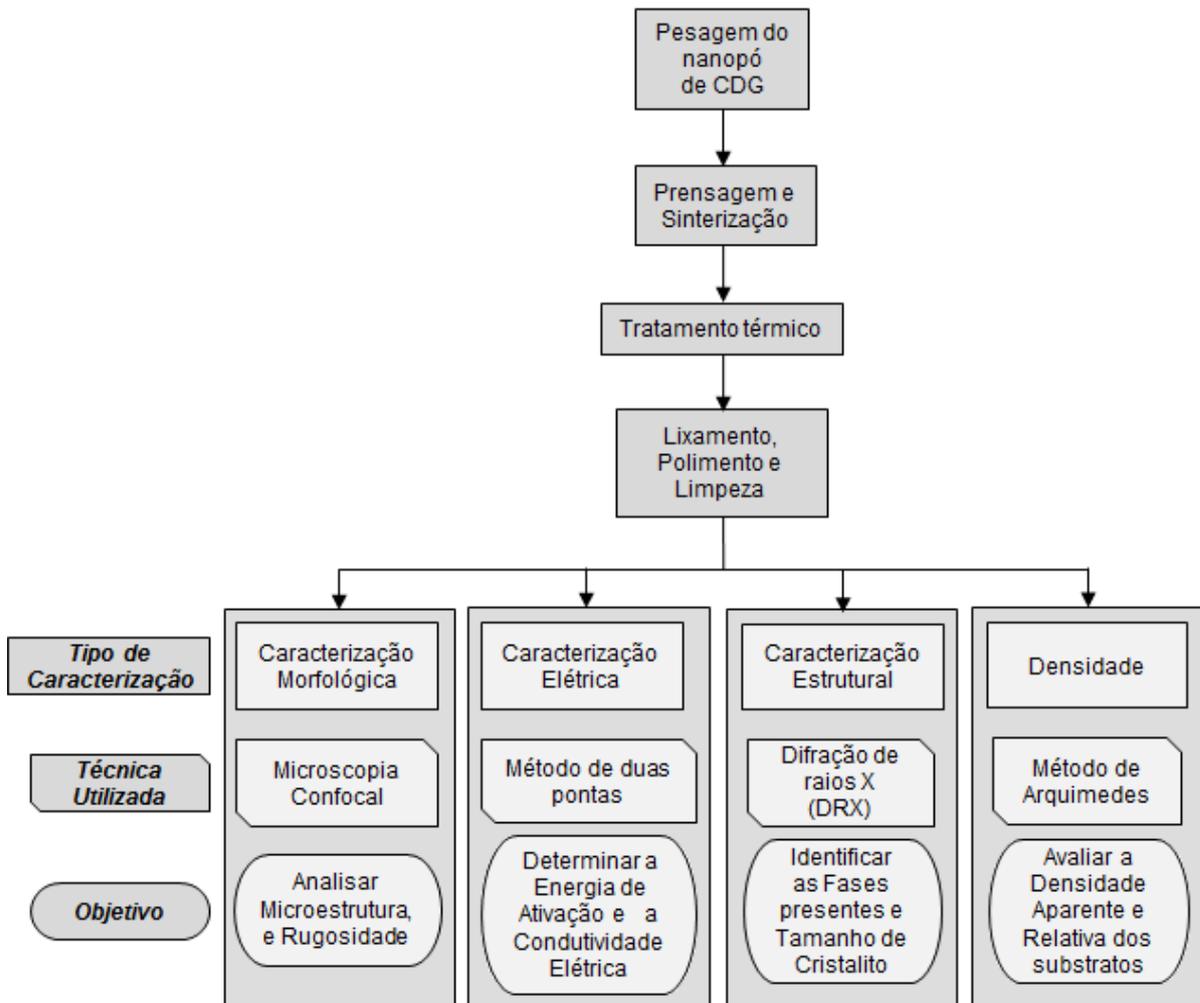


Figura 39 – Fluxograma da metodologia empregada na produção e caracterização dos substratos de CDG.

A sequência da metodologia empregada na produção e caracterização dos filmes de CFLE e dos filmes de material compósito (CFLE+CDG) depositados por spray-pirólise é representada pela Figura 40.

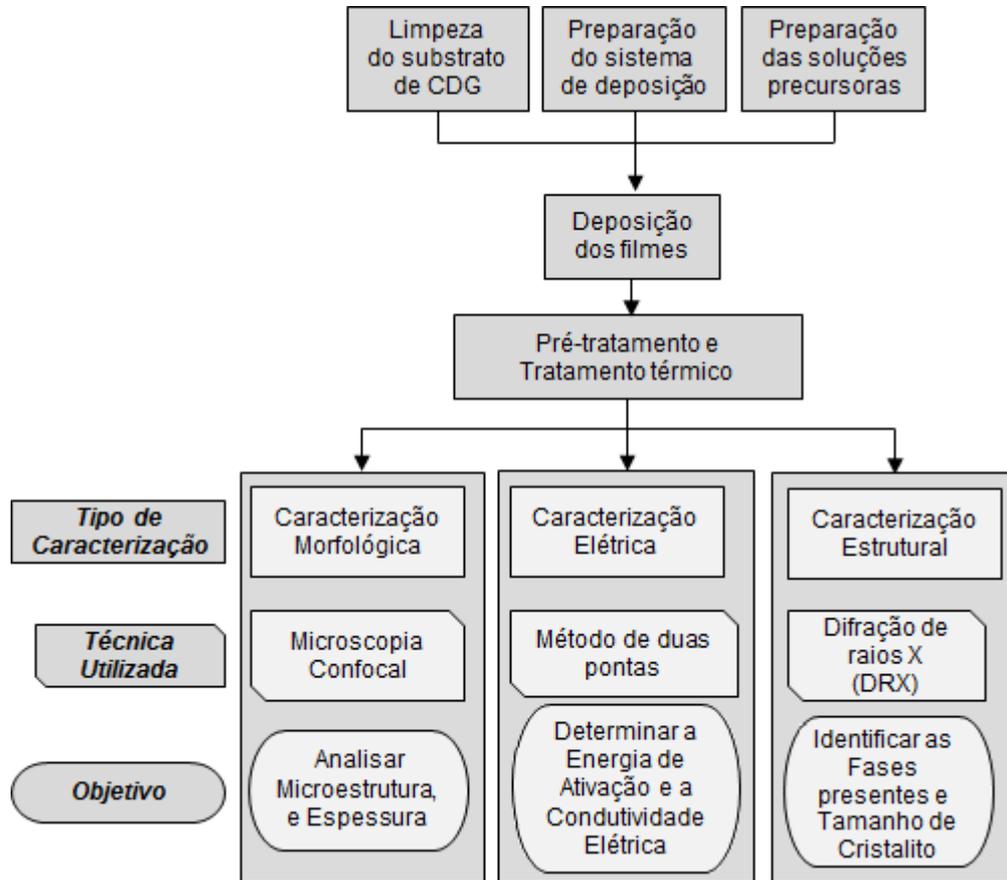


Figura 40 – Fluxograma da metodologia empregada na produção e caracterização dos filmes de CFLE e dos filmes de material compósito (CFLE+CDG).

A seguir serão detalhadas cada uma das etapas da metodologia empregada.

3.1. Preparação dos Substratos de CDG

Os substratos foram preparados a partir de nanopó de CDG com composição $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_2$, contendo 20%mol de gadolínio como dopante e granulometria $<100nm$ adquiridos comercialmente da Sigma Aldrich. Este nanopó foi prensado de forma uniaxial com 100MPa a seco, conforme Souza (2012), com prensa modelo SKAY de 10 toneladas. Foi utilizado um molde cilíndrico com diâmetro interno de 13,0mm. Para a pesagem do nanopó, foi utilizada uma balança analítica da marca Gehaka modelo AG200 com resolução de 0,0001g. Inicialmente os substratos foram produzidos utilizando 0,35g de nanopó. Em muitos casos amostras se quebraram ao serem lixadas e polidas. Devido a isto, os substratos passaram a ser produzidos

utilizando 0,50 g por amostras de nanopó de CDG. Todas as amostras apresentadas neste trabalho foram produzidas com este valor de nanopó em peso.

Depois de prensados os substratos foram tratados termicamente na temperatura de 1000°C por 6 horas com taxas de aquecimento e resfriamento de 3°C/min. Estes parâmetros de sinterização tem como referência Souza (2012). Para este processo foi utilizado um forno tipo mufla da EDG modelo F-3000 L 3P disponível na oficina de Filmes Finos/LAMAV/CCT/UENF.

3.1.1. Lixamento e Polimento dos Substratos de CDG

Embora os pistões utilizados na prensagem tenham sido devidamente lixados e polidos, foi feita uma avaliação qualitativa do grau de rugosidade dos substratos após o processo de sinterização. Os substratos apresentaram um considerável grau de rugosidade. Devido a isto foram realizados procedimentos ceramográficos através de uma politriz Arotec modelo Aropol 2V, disponível na Oficina de Metalografia do CCT-LAMAV-UENF. Na preparação da superfície dos substratos foram utilizadas lixas com granulações de 320, 400, 600, 1200 *mesh*. Após o lixamento foi realizado um polimento com alumina de 1µm utilizando também a politriz. Devido à dificuldade de embutimento em resina para este procedimento, foi preparado um suporte de baquelite através do qual a pastilha era fixada por uma fita adesiva de dupla face durante o lixamento e o polimento.

3.1.2. Determinação da Retração Linear de Sinterização e da Densidade Aparente dos Substratos

A retração linear diametral de sinterização (RL_s) foi determinada segundo a norma MB-305 (ABNT), de acordo com a Equação 1.

$$RL_s = \frac{L_p - L_s}{L_p} * 100\% \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde:

- RL_s representa a retração linear de sinterização da amostra;
- L_p representa o diâmetro da amostra prensada (corpo cerâmico “verde”); e
- L_s representa o diâmetro da amostra sinterizada (corpo cerâmico “queimado”)

A medida de densidade dos substratos foi realizada de acordo com a metodologia descrita pela norma ASTM C373 para determinação das massas: seca e imersa. A densidade aparente foi calculada pela Equação 2.

$$D_A = \frac{m_s}{m_s - m_i} \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde:

- D_A é a densidade aparente da amostra;
- m_s é a massa da amostra seca; e
- m_i é a massa da amostra imersa

A medida de densidade relativa (D_R) foi calculada pela Equação 3. Cabe ressaltar que a densidade teórica (D_T) do CDG é $7,22\text{g/cm}^3$, conforme padrão JCPDS 01-075-0161 (Anexo I).

$$D_R = \frac{D_A}{D_T} \quad (\text{Eq. 3})$$

O aparato utilizado para obtenção do valor da massa imersa produzido pela equipe técnica do LAMAV encontra-se disponível no setor de Materiais Superduros no CCT-LAMAV-UENF e é ilustrado pela Figura 41.

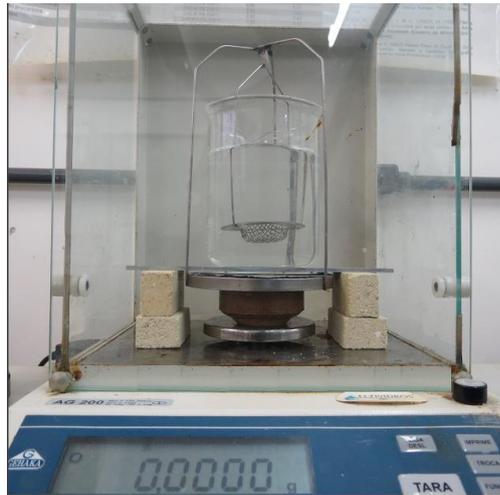


Figura 41 – Aparato utilizado para obtenção do valor da massa imersa da amostra de CDG para a medida de densidade (Rocha, 2016).

3.1.3. Limpeza dos Substratos para Deposição

O processo de limpeza dos substratos para a deposição do filme foi realizado em três etapas:

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

3.2. Soluções Precursoras dos Filmes de CFLE e dos Filmes de Material Compósito (CFLE+CDG)

3.2.1. Solução Precursora de CFLE

A solução precursora CFLE foi preparada a partir de uma mistura de sais adquiridos comercialmente da Sigma Aldrich do Brasil, sendo estes diluídos em água deionizada e álcool etílico numa relação 1:3. Foram utilizados 200 mL de solução em cada deposição. A estequiometria da solução utilizada foi $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ com concentração de 0,03 mol/L. Esta estequiometria foi a mesma utilizada por Santos-Gómez (2018), Szymczewska *et al.* (2016), Guimarães (2013); e Wang e Mogensen (2005) que comprovaram sua eficiência.

Os reagentes utilizados para a preparação da solução a ser utilizada, além do teor de pureza, são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Precursores utilizados na preparação da solução de CFLE.

Substância	Fórmula	Peso Molecular	Pureza
Nitrato de lantânio hexahidratado	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	433,01 g/mol	99,0%
Cloreto de estrôncio hexahidratado	$\text{Cl}_2\text{Sr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	266,62 g/mol	99,9%
Nitrato de cobalto hexahidratado	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	291,03 g/mol	99,9%
Nitrato férrico nonahidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	404,00 g/mol	99,9%

3.2.2. Solução Precursora de CFLE+CDG

A solução precursora de CDG foi preparada a partir de uma mistura de sais adquiridos comercialmente também da Sigma Aldrich do Brasil, sendo estes diluídos em água deionizada e álcool etílico numa relação 1:4. A estequiometria utilizada para esta solução foi $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ com uma concentração de 0,03 mol/L. Estes valores de estequiometria foram utilizados por Souza (2012) em seu trabalho com filmes de CDG depositados em quartzo e NiO-CDG onde foram obtidos bons resultados conforme apresentado no item 2.5.

As substâncias usadas como reagentes para preparação da solução a ser utilizada além do teor de pureza, são apresentados na Tabela 12.

Esta solução de CDG foi utilizada apenas para a deposição de filmes compósitos CFLE+CDG na proporção 50:50% em volume utilizados como intercamada de transição entre o substrato de CDG (eletrólito) e a camada de CFLE (eletrodo catódico).

Tabela 12 – Precursores utilizados na preparação da solução de CDG.

Substância	Fórmula	Peso Molecular	Pureza
Cloreto de cério heptahidratado	$CeCl_3 \cdot 7H_2O$	372,58 g/mol	99,0%
Nitrato de gadolínio hexahidratado	$Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	451,36 g/mol	99,9%

3.3. Deposição dos Filmes

O sistema de deposição de filmes por spray-pirólise convencional da Oficina de Filmes Finos do LAMAV/CCT/UENF foi utilizado para a produção dos filmes de CFLE e dos filmes do material compósito de CFLE+CDG. A Figura 42 ilustra de forma esquemática os componentes do sistema de deposição por spray-pirólise. A descrição de cada componente é feita a seguir.

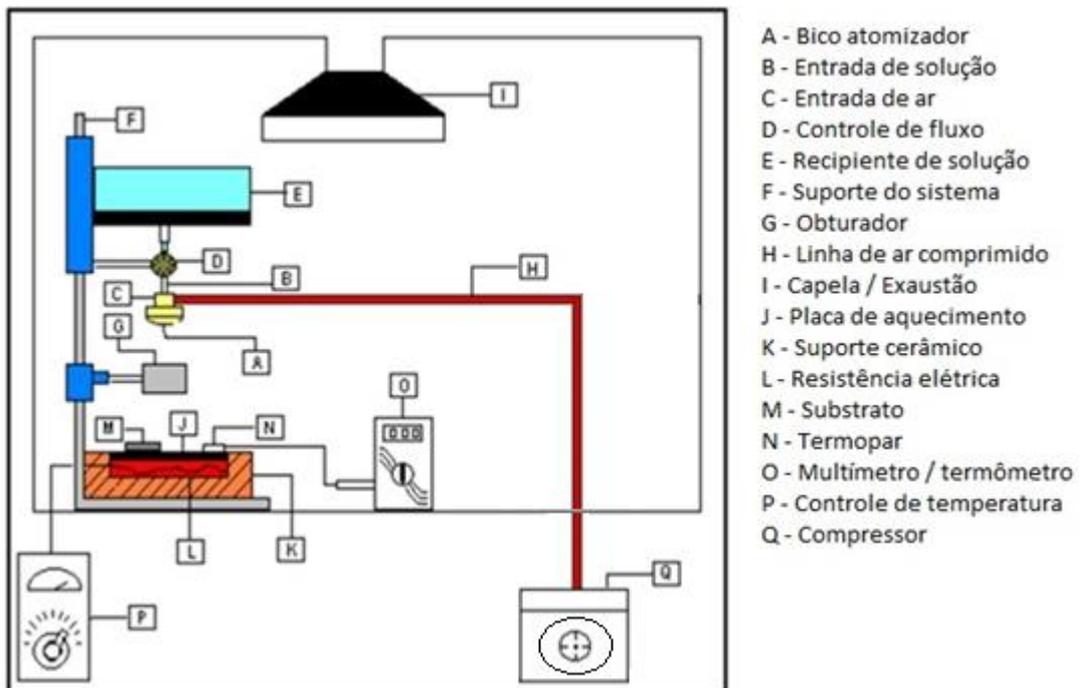


Figura 42 – Diagrama esquemático do sistema de deposição por spray-pirólise convencional disponível na Oficina de Filmes Finos do LAMAV/CCT/UENF (Adaptado de Souza, 2012).

No recipiente (E) é colocada a solução precursora contendo o cátion de interesse. A válvula (D) controla o fluxo de solução que é admitido pelo bico atomizador (A) através de uma entrada superior (B). Através da entrada de ar (C) o bico atomizador recebe o fluxo do gás de arraste que flui por uma linha de ar comprimido (H) obtido pelo compressor que é isento de lubrificação e possui um filtro de ar. O fluxo de solução ao sair da extremidade do bico atomizador recebe um impacto do fluxo do gás de arraste em alta velocidade formando um spray que sai de forma cônica pela extremidade inferior do bico atomizador. Este spray desce e incide sobre um substrato (M) aquecido sobre a base (J). A distância entre o bico atomizador e o substrato é controlada pelo deslocamento vertical do conjunto recipiente/válvula/bico atomizador ao longo do suporte (F). A interrupção e a liberação da passagem do spray para o substrato é feita por uma movimentação horizontal adequada do obturador (G). O aquecimento do substrato é realizado por um sistema que é constituído pela base aquecedora (J), resistor (L), tijolos refratários (K) lateral e inferior para isolamento térmico da base e do resistor. Todo o sistema é revestido lateral e inferiormente por uma caixa de alumínio. O controle da temperatura de substrato é realizado através de ajustes na fonte AC (Q) regulável. O monitoramento da temperatura é feita por um termopar (N) tipo cromel-alumel, ligado a um multímetro digital (O).

Todo o processo de deposição de filmes ocorre no interior de uma capela química provida de um sistema de exaustão por onde os materiais voláteis serão eliminados.

3.3.1. Deposição de Filmes de CFLE sobre Substrato de CDG

O conjunto inicial de parâmetros utilizados para a deposição por spray-pirólise para os filmes de CFLE são apresentados na Tabela 13. Estes valores buscam produzir catodos com características adequadas para um sistema PaCOS-TI e tem por base estudos desenvolvidos por Guimarães (2013) em seu trabalho com filmes de CFLE depositados sobre ZEI conforme apresentado no item 2.4.

Tabela 13 – Conjunto inicial de parâmetros de deposição por spray-pirólise para filmes de CFLE em substratos eletrólitos de CDG.

Parâmetros de Deposição	Valores
Fluxo de solução (Fs)	0,5 a 3,0 mL/min
Pressão do gás de arraste (Pg)	1,5 Kgf/cm ²
Tempo de deposição (td)	10 a 40 min
Distância entre bico e substrato (d)	≈25 cm
Temperatura de substrato (Ts)	400 e 450 °C
Concentração das soluções (C)	0,03 mol/L

Os filmes de CFLE produzidos foram avaliados objetivando identificar os melhores parâmetros quanto aos desempenhos morfológico e elétrico. Desta forma, quanto à morfologia foi adotado um julgamento de valor baseado no aspecto geral, quantidade e espessura de trincas identificados por comparações visuais entre as micrografias dos filmes, sendo a estes atribuídos os comentários:

- “sem trincas”;
- “algumas trincas”; ou
- “muitas trincas”;

Também sob o aspecto morfológico, através da medida da seção transversal, filmes com espessura menor que 2,5µm foram identificados como “pouco filme”.

Quanto à caracterização elétrica, foram identificados valores de condutividade elétrica a 600°C e energia de ativação do processo de condução dos filmes. Estes foram avaliados entre seus pares, ou seja, considerando o mesmo fluxo de solução e mesmo tempo de deposição nas temperaturas de substrato de 400 e 450°C.

Estas avaliações permitiram identificar a temperatura de substrato que proporcionou amostras com melhores desempenhos.

A partir desta triagem dos filmes de CFLE, cujos resultados são apresentados no item 4.2, foram identificados os parâmetros para cada fluxo de solução na temperatura de substrato identificada como os de melhores desempenhos. Foram realizadas caracterizações estruturais destes filmes e os resultados obtidos foram discutidos e comparados com a literatura.

Estas mesmas configurações de parâmetros também foram utilizadas na deposição do filme CFLE sobre o material compósito de CFLE+CDG utilizado como intercamada de transição. Desta forma foi possível verificar a influência da intercamada no desempenho dos filmes de CFLE.

3.3.2. Deposição de Filmes de Material Compósito (CFLE+CDG) como intercamada de transição sobre substrato de CDG

Os parâmetros utilizados para a deposição por spray-pirólise para os filmes do material compósito de CFLE+CDG (50:50% vol) sobre o substrato de CDG foram os mesmos utilizados para a deposição dos filmes de CFLE exceto os parâmetros de temperatura de substrato, do fluxo de solução e do tempo de deposição. A determinação da temperatura de substrato se deu a partir da identificação dos melhores desempenhos dos filmes de CFLE sobre o substrato (conforme item 3.3.1).

O tempo de deposição (td) adotado para o filme de material compósito da intercamada foi o mesmo tempo da deposição do filme de CFLE sobre a intercamada. Este critério segue o conceito utilizado por Guimarães (2013).

Quanto ao fluxo de solução, foram utilizados inicialmente os valores deste parâmetro que apresentaram os resultados mais satisfatórios nos filmes de CFLE sobre o substrato de CDG.

Os filmes de intercamada foram depositados e analisados a partir da caracterização morfológica e elétrica. Nesta etapa buscou-se verificar o fluxo de solução que pudesse propiciar uma melhor contribuição aos filmes de CFLE que posteriormente seriam depositados sobre as intercamadas com estes parâmetros.

Cabe ressaltar que a influência da intercamada busca oferecer melhor compatibilidade entre os coeficientes de expansão térmica do substrato (CDG) e do filme de CFLE (Guimarães, 2013; Tucker, 2010).

3.3.3. Deposição de Filmes de CFLE sobre filme de Material Compósito (CFLE+CDG) depositado sobre Substrato de CDG

A partir da identificação em separado dos melhores parâmetros dos filmes de CFLE sobre substratos de CDG e dos filmes do material compósito de CFLE+CDG sobre os substratos de CDG, foram produzidos os filmes de CFLE sobre os filmes de CFLE+CDG. Para tanto foi utilizado o mesmo sistema de deposição por spray-pirólise. Cabe ressaltar que neste processo são realizadas 2 deposições de modo contínuo:

- 1ª Deposição (Intercamada): Filme do material compósito de CFLE+CDG sobre o substrato de CDG;
- 2ª Deposição (Camada Superior): Filme de CFLE sobre a intercamada de CFLE+CDG.

Entre a 1ª e a 2ª deposição foi realizada a troca das soluções precursoras e o reajuste do fluxo de solução quando necessário. O tempo necessário para isto foi de 5 minutos e neste período as amostras permaneciam sobre a chapa aquecida na mesma temperatura utilizada nas deposições. Neste caso o pré-tratamento e o tratamento térmico não foram realizados entre a 1ª e a 2ª deposição, apenas após a 2ª deposição.

3.4. Pré-tratamento Térmico e Tratamento Térmico dos Filmes

As propriedades dos filmes de CFLE apresentam grande dependência das temperaturas de substrato e de tratamento térmico, conforme citado no item 2.3.4.1. Para auxiliar na secagem e remoção dos solventes residuais os filmes (exceto os filmes de intercamada conforme citado no item anterior) passaram por um pré-tratamento térmico de 500°C por 30 minutos imediatamente após a deposição. Conforme sugerido por Leite (2017) em filmes de GLDEM sobre substrato de NiO-CDS, Guimarães (2013) em filmes de CFLE e CFLE+ZEI sobre substrato de ZEI e Venâncio (2005), em filme de manganita de lantânio dopado com estrôncio em substrato de ZEI. Segundo Guimarães (2013), o pré-tratamento térmico realizado imediatamente após a sua deposição evita o efeito de envelhecimento dos filmes, o que pode resultar em modificação de suas propriedades elétricas. O pré-tratamento térmico foi realizado na placa aquecedora no próprio sistema de deposição.

Num procedimento posterior foi realizado o tratamento térmico que, segundo Souza (2012) aumenta o grau de cristalinidade dos filmes e proporciona maior densificação dos mesmos podendo melhorar com isto as propriedades elétricas, estruturais e morfológicas. O tratamento térmico foi realizado em forno mufla da marca EDG modelo F-3000 L 3P disponível na Oficina de Filmes Finos/LAMAV/CCT/UENF. A temperatura de tratamento térmico foi 800° por 4 horas sob atmosfera ambiente e as taxas de aquecimento e resfriamento das amostras foram de 3°C/min conforme utilizado também por Souza (2012) e Guimarães (2013).

3.5. Caracterização dos Filmes de CFLE, dos Filmes do Material Compósito e dos Filmes de CFLE sobre o Material Compósito

3.5.1. Caracterização Morfológica

Conforme citado no item 2.5.1 a caracterização morfológica consiste da observação de imagens topográficas das amostras avaliando a uniformidade da superfície, morfologia, presença de defeitos e impureza, rugosidades e possíveis heterogeneidades dos filmes causadas durante o processo de deposição e/ou tratamento térmico. Para esta etapa foram utilizadas as técnicas de Microscopia Confocal (MC) através do microscópio Olympus modelo LEXT OLS4000 que se encontra disponível no setor de Materiais Superduros LAMAV/CCT/UENF.

A MC possibilitou a análise e detecção de possíveis imperfeições nas superfícies dos filmes com vista de superfície. As medidas de espessura dos filmes também foram obtidas por MC através de micrografias de seção transversal.

A medida da rugosidade foi obtida a partir da técnica de estereologia aplicada sobre a imagem do MC. A estereologia é a ciência das relações geométricas entre uma estrutura que existe em três dimensões e as imagens desta estrutura que são fundamentalmente bidimensionais (Russ e Dehoff, 2000). A análise da rugosidade foi realizada utilizando *software* específico do microscópio confocal com a micrografia em 430x. Foram utilizadas 10 linhas distribuídas horizontalmente sobre a micrografia. A média das rugosidades das 10 linhas (fator Ram) foi calculada a partir do valor da rugosidade média de cada linha (fator Ra).

As micrografias de seção transversal dos filmes também foram utilizadas para a determinação da porosidade dos filmes. Foi utilizada uma técnica de estereologia onde, a partir da micrografia de seção transversal, foi considerado que no espaço preenchido por duas fases uma delas é a porosidade. Assim, com o uso do *software* ImageJ2 e ferramentas associadas que permitem análise por tonalidade de cor, binarização e estatística da quantidade de pixels, foi obtida a porosidade do filme (Souza, 2017).

3.5.2. Caracterização Elétrica

A caracterização elétrica de um material consiste em analisar o comportamento sua condutividade elétrica (ρ) em função da variação da temperatura do mesmo. Os resultados também permitem determinar o valor da energia de ativação do filme catódico no processo de condução elétrica.

As medições foram feitas no substrato e nos filmes depositados utilizando-se um sistema de medição apropriado. Neste sistema a amostra é colocada sobre uma chapa aquecedora no interior de uma câmara térmica. Uma sonda de duas pontas conecta a superfície da amostra a um multímetro digital marca Aligent modelo 3458A operando na função de ohmímetro que possui alta impedância de entrada (maior que $10G\Omega$). A temperatura da chapa aquecedora é controlada através de um termopar tipo k que envia para um controlador Contemp 504 que gerencia eletricamente uma resistência de aquecimento que fica sob a referida chapa. A Figura 43 ilustra esquematicamente este sistema de medição da condutividade elétrica utilizado.

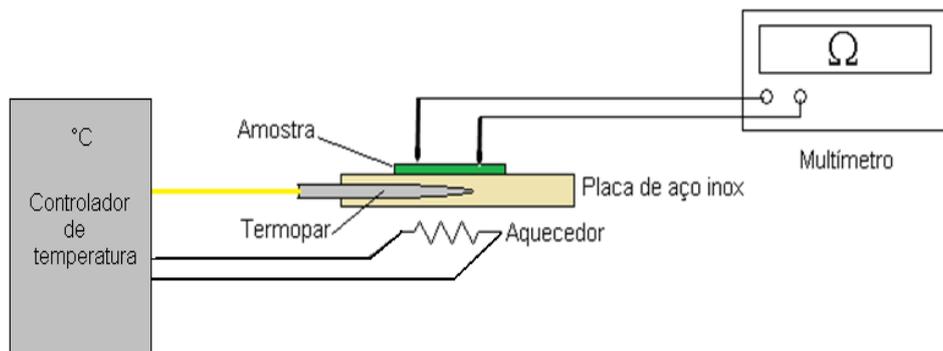


Figura 43 – Diagrama esquemático simplificado do sistema utilizado para caracterização elétrica disponível na Oficina de Filmes Finos do LAMAV/CCT/UENF (Rocha, 2016).

Foram realizadas 3 sequências de medidas de resistência elétrica, tanto para o substrato quanto para os filmes (de CFLE sobre substrato; do material compósito de CFLE+CDG sobre substrato; e de CFLE sobre material compósito (CFLE+CDG) sobre o substrato), com a temperatura das amostras variando entre 700 e 200°C com intervalos decrescentes de 25 em 25°C. Para cada temperatura medida foi utilizado um tempo de 10 minutos de estabilização da temperatura.

Para obter o valor da condutividade elétrica do substrato e dos filmes depositados utilizou-se o valor da resistência elétrica em cada temperatura medida e da espessura da amostra. A condutividade elétrica foi calculada pela Equação 4.

$$\sigma_t = \frac{1}{R_T \times t} \times \frac{L}{d} \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde:

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

Considerando que os valores de L e d permanecerem constantes, tendo em vista a estrutura física do sistema, com L=0,7cm e d=0,1cm, a equação pode ser escrita como apresentada na Equação 5:

$$\sigma_t = \frac{1}{R_T \times t} \times 7 \quad (\text{Eq. 5})$$

O comportamento da condutividade elétrica em função da temperatura foi analisado graficamente. Os dados obtidos foram transferidos para o *software Origin* construindo-se então o gráfico de Arrhenius ($\ln\sigma \cdot T$ em função de $10^3/T$), conforme Equação 8. Sendo realizadas 3 sequências de medidas, para cada temperatura foi utilizado um valor médio de resistência elétrica obtida, portanto, foi utilizada uma curva média da variação da condutividade elétrica em função da temperatura. A partir dela, foi obtida a energia de ativação (coeficiente angular pela inclinação da reta) do processo. A condutividade elétrica a 600°C foi obtida pela equação 6.

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{kT}\right)} \quad (\text{Eq. 6})$$

Onde:

σ : condutividade elétrica

σ_0 : Fator pré-exponencial de Arrhenius, constante que depende da reação e que tem as mesmas unidades de σ . Modelado para pequenos polarons¹ tem-se σ_0 / T .

E_a : Energia de ativação da condução elétrica (em kJ/mol, kcal/mol ou outra unidade de energia por mol).

T: Temperatura absoluta (em Kelvin).

k: Constante de Boltzmann que relaciona temperatura e energia de moléculas. ($1,38 \times 10^{-23}$ J/átomo-K ou $8,62 \times 10^{-5}$ eV/átomo-K).

¹ A polaron é um “elétron quasipartícula” usado na física da matéria condensada para compreender as interações entre os elétrons e os átomos em um material sólido. O conceito polaron foi proposto por Lev Landau para descrever cristais polares, onde o movimento de um elétron distorce a estrutura dos íons positivos e negativos em seu entorno. Pelo fato do seu movimento ser acoplado ao movimento dos íons, o polaron diminui a mobilidade dos elétrons e aumenta a massa efetiva do elétron (Kaxiras, 2003).

Para linearizar a equação e construir o gráfico realizou-se a transformação a seguir que resultou nas Equações 7 e 8 partir da Equação 6:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \cdot e^{(-E_a/kT)} \quad \dots \quad \sigma \cdot T = \sigma_0 \cdot e^{(-E_a/kT)} \quad (\text{Eq. 7})$$

$$\ln(\sigma \cdot T) = \ln\sigma_0 - \left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad \dots \quad \ln(\sigma \cdot T) = \ln\sigma_0 - \frac{E_a}{K} \cdot \frac{1}{T} \quad (\text{Eq. 8})$$

O gráfico é construído com $\ln(\sigma \cdot T)$ em função de $(1/T)$.

3.5.3. Caracterização Estrutural

A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada na determinação das fases cristalinas presentes nos sólidos cristalinos. Esta técnica fundamenta-se na produção de raios X pelos fenômenos físicos da difração e interferência. Esta técnica foi empregada na caracterização da estrutura dos substratos e dos filmes depositados.

Foi utilizado um difratômetro Shimadzu modelo XRD 7000 que se encontra disponível no Laboratório de Materiais Avançados/CCT/UENF e também um difratômetro Bruker modelo D8 Advance do Laboratório de Caracterização de Materiais/PROPEMM/IFES. Os parâmetros de medida utilizados são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 – Parâmetros que serão utilizados para análise por difração de raios X.

Parâmetro de medida	Valor utilizado
Radiação	Cu-K α
Comprimento de onda	1,54 Å
Faixa de varredura (2 θ)	20° a 80°
Passo da varredura	0,05°
Velocidade de varredura	1°/min
Tempo de contagem	3,0 s

A partir dos resultados obtidos, a identificação das fases presentes nas amostras analisadas foi realizada por comparação com arquivos do padrão JCPDS (*Joint Committee on Diffraction Standards*) (Anexo I e II).

Para a análise do tamanho de cristalito, foi realizado um tratamento matemático dos dados obtidos pelo difratograma de raios X com o auxílio de um *software* específico. Utilizando a Equação de Scherrer (Cullity, 2001) foi possível explorar a característica da largura de meia altura, onde, quanto maior for esta largura menor o tamanho de cristalito.

$$D_{hkl} = k \cdot \frac{\lambda}{B_{hkl} \cdot \cos(\theta_{hkl})} \quad (\text{Eq. 9})$$

Onde:

D_{hkl} : Tamanho do cristalito obtido a partir do pico de maior intensidade (hkl) na direção de raios X. (Sendo hkl os índices de Miller).

k : Constante relacionada ao tipo de cristalito apresentado pelo material. Também denominado Fator de Forma (usualmente 0,9, conforme Cullity (2001)).

λ : Comprimento de onda dos raios X incidentes. (no caso do $\lambda_{Cu} = 1,54056\text{\AA}$).

B_{hkl} : Largura de pico à meia altura.

θ : Ângulo de Bragg do pico (hkl).

Nos difratogramas onde foram obtidos picos próximos que tenham causado interferência mútua na largura dos mesmos foi aplicado um estudo de deconvolução dos mesmos. Trata-se de um algoritmo baseado em processo utilizado para inverter os efeitos da convolução sobre dados. Este estudo foi feito com o auxílio de um *software* comercial específico, em que foram traçadas curvas gaussianas e assim determinada a largura de pico a meia altura para a obtenção de tamanho de cristalito.

Foram analisados os substratos prensados de CDG utilizados nas deposições com o respectivo material pela base de dados do JCPDS (ver Anexo I). A finalidade foi analisar a possibilidade de formação de fases secundárias por contaminação durante o processo de sinterização.

A caracterização estrutural dos filmes de CFLE sobre o substrato de CDG teve como objetivo a verificação da formação da fase perovskita e a existência de possíveis fases secundárias formadas durante a deposição. Para fins de comparação foram utilizados os respectivos materiais pela base de dados do JCPDS, fichas 01-075-0161 (CDG) e 00-048-0124 (CFLE) (ver Anexo I e II).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na produção e caracterização dos filmes de CFLE sobre o substrato de CDG; dos filmes do material compósito (CFLE+CDG) como intercamada de transição sobre o substrato de CDG e dos filmes de CFLE sobre o material compósito (CFLE+CDG) (e este sobre o substrato de CDG) conforme ilustrado na Figura 1 Serão analisados e discutidos também os resultados obtidos na produção e caracterização dos eletrólitos de CDG obtidos por prensagem uniaxial a seco utilizados como substrato.

A Figura 44 apresenta um fluxograma que descreve uma sequência de procedimentos que, a partir de parâmetros de deposição inicialmente apontados na literatura (conforme citado no item 3.3), e com base na análise de alguns critérios, foi possível variar e identificar os melhores parâmetros para o desenvolvimento deste trabalho.

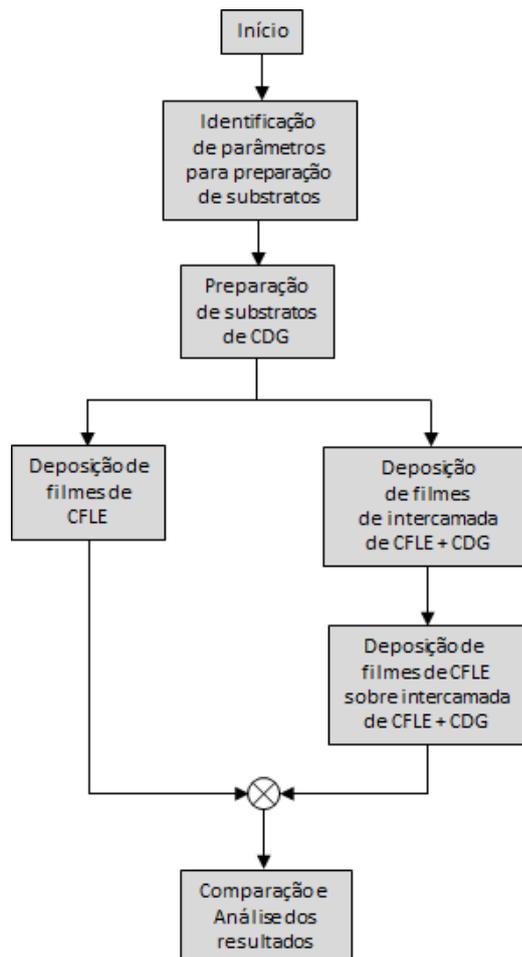


Figura 44 – Sequência de procedimentos de deposição e análise de filmes de CFLE sobre substrato; filmes de CFLE+CDG sobre substrato de CDG (intercamada) e filmes de CFLE sobre intercamada.

4.1. Caracterização dos Substratos de CDG

4.1.1. Medida de Densidade dos Substratos de CDG

Com base nas informações de preparação do substrato citadas no item 3.1, a Tabela 15 apresenta os dados de massa, diâmetro e espessura do mesmo antes e após a sinterização e lixamento. A Figura 45 ilustra os diâmetros dos mesmos.

Tabela 15 – Informações de massa, diâmetro e espessura dos substratos após a prensagem e após a sinterização e lixamento.

	Pós prensagem	Pós sinterização e lixamento
Massa (g)	0,48	0,42
Diâmetro (mm)	13,00	9,10
Espessura (mm)	1,18	1,04

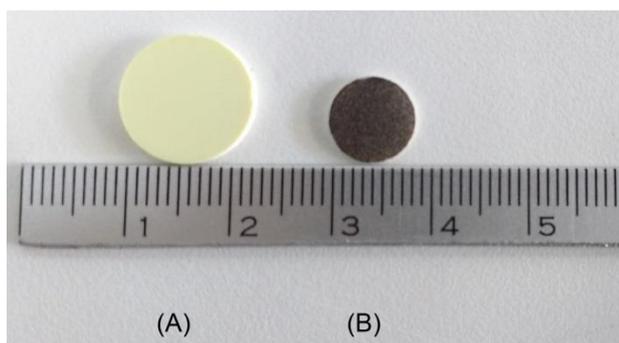


Figura 45 – Substratos de CDG (a) apenas prensado (verde) e (b) prensado, sinterizado e com filmes de CFLE depositado.

O valor da retração linear do diâmetro do substrato, apresentado após o processo de sinterização e calculado através da Equação 1, foi de 30%. Este valor está dentro do esperado em se tratando de CDG. Souza (2012) obteve 19,7%, de retração, porém com substratos de NiO-CDG tratados termicamente a 1000°C por 6h. Em seus estudos, envolvendo adição de amido, Souza (2012) observa que os substratos não contendo amido apresentaram a maior retração linear.

A densidade relativa pelo método de Arquimedes obtidas através da Equação 3 nos substratos de CDG foi de 90,1%. A Tabela 16 apresenta os resultados de densidade relativa de substratos de CDG para aplicação como eletrólito produzidos também a partir de nanopó por diferentes métodos em diferentes trabalhos, ambos utilizando método convencional de sinterização.

Tabela 16 – Densidades relativas de substratos de CDG para aplicação como eletrólito obtidos a partir de nanopó por diferentes autores utilizando prensagem uniaxial.

Autor	Pressão (MPa)	Temperatura de sinterização (°C)	Tempo de Sinterização (h)	Densidade Relativa (%)
Martínez, 2013	150	1500	2	92,2
Marrero-López <i>et al.</i> , 2014	75	1400	4	95,0
Sun <i>et al.</i> , 2015	*	1450	5	95,8
Jamale <i>et al.</i> , 2015	110	1300	8	95,0
Este trabalho	100	1000	6	90,1

* Pelo método Colagem de Fita.

Conforme pode ser observado na Tabela 16, a densidade relativa dos substratos produzidos neste trabalho (90,1%) está próxima dos valores de substratos de mesmo material produzidos por outros pesquisadores. É importante ressaltar que, embora este trabalho tenha apresentado o menor valor de densidade relativa na comparação, a temperatura de sinterização utilizada também foi a menor (1000°C) em relação às outras apresentadas na Tabela 16.

4.1.2. Caracterização Morfológica dos Substratos de CDG

As micrografias da Figura 46 apresentam os aspectos morfológicos dos substratos de CDG sinterizados antes (a) e após (b) o lixamento/polimento. Pela Figura 46-a é possível observar certo grau rugosidade superficial o que poderia provocar um filme pouco uniforme.

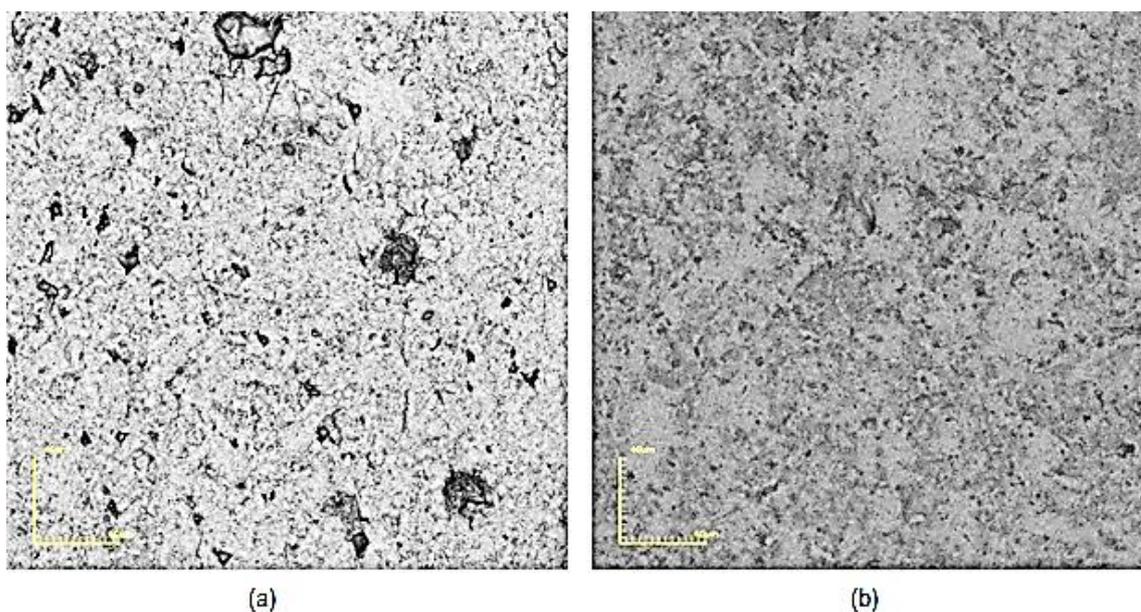


Figura 46 – Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de 1075x da microestrutura da superfície do substrato de CDG: (a) antes e (b) após o lixamento/polimento.

Foi realizada uma análise da rugosidade utilizando dez linhas distribuídas horizontalmente conforme apresentado na Figura 47 com aumento de 430x, conforme o procedimento descrito no item 3.5.1.

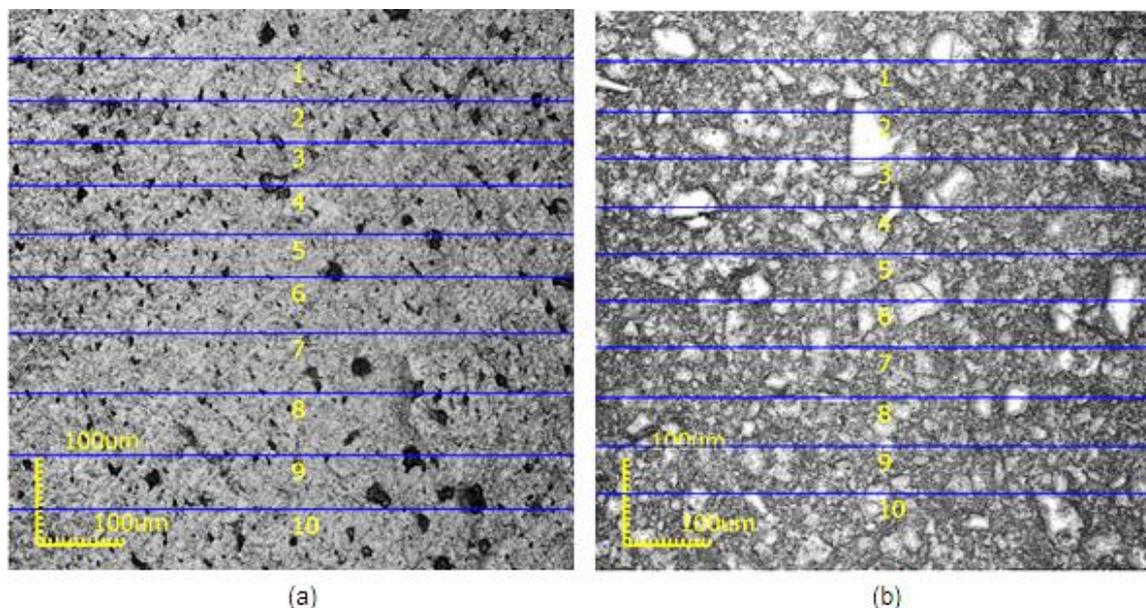


Figura 47 – Micrografias obtidas por microscopia confocal em 430x da microestrutura da superfície do substrato de CDG indicando as linhas sobre as quais foram realizadas medidas de rugosidade: (a) antes do lixamento e (b) após o lixamento/polimento.

A Tabela 17 apresenta resultados da rugosidade média por linha (R_a) e a média das rugosidades (R_{am}) obtidas antes do processo (lixamento/polimento) e após o processo.

Tabela 17 – Medidas da rugosidade média por linha (R_a) e média das rugosidades (R_{am}) do substrato de CDG antes e após o processo de lixamento / polimento realizado em micrografia confocal com aumento de 430x.

Linha Analisada	R_{aA} antes do processo (μm)	R_{aP} após o processo (μm)
1	0,224	0,172
2	0,228	0,210
3	0,250	0,190
4	0,278	0,204
5	0,208	0,139
6	0,250	0,205
7	0,184	0,156
8	0,224	0,173
9	0,283	0,131
10	0,237	0,185
Média (R_{am})	$0,2366 \pm 0,030$	$0,1765 \pm 0,027$

Observa-se uma homogeneidade na rugosidade da amostra considerando pequenos valores de desvio padrão de R_{am} ($0,030\mu\text{m}$ e $0,027\mu\text{m}$) obtidos tanto antes quanto depois do processo de lixamento/polimento.

Com valores de média das rugosidades (R_a) $0,2366\mu\text{m}$ e $0,1765\mu\text{m}$ obtidos respectivamente, antes e após o processo, a redução da rugosidade da amostra foi da ordem de 1,4 vezes.

Observa-se, portanto, um bom acabamento superficial na morfologia de superfície do substrato de CDG apresentando-se livres de trincas e uma homogeneidade na rugosidade da amostra.

4.1.3. Caracterização Elétrica dos Substratos de CDG

A caracterização elétrica dos substratos de CDG foi realizada conforme procedimentos e equipamentos previstos no item 3.5.2. A Figura 48 ilustra a curva média de variação da condutividade elétrica em função da variação da temperatura de medida para o substrato de CDG.

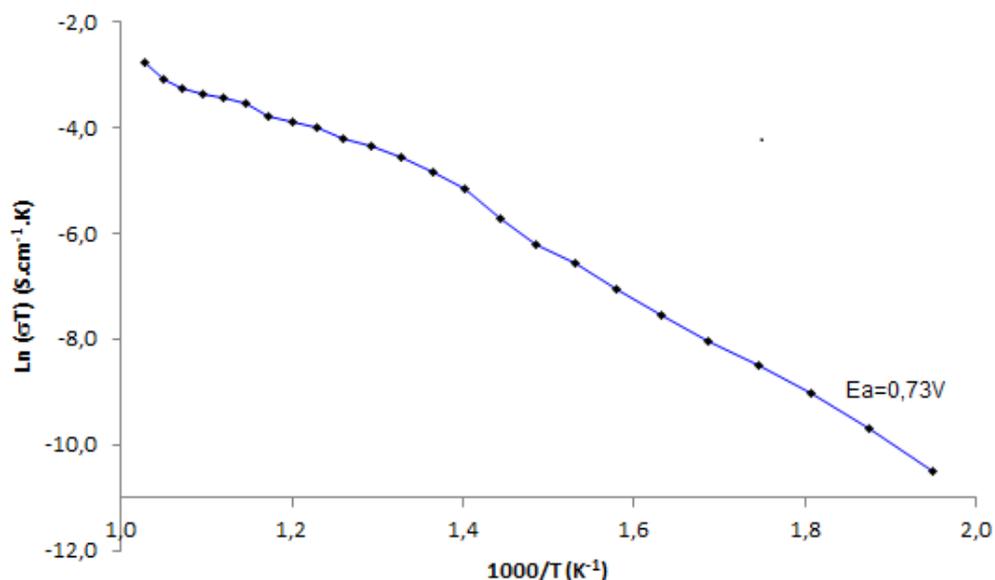


Figura 48. – Variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para o substrato de CDG.

Os valores de condutividade elétrica estimados a 600°C obtidos para os substratos foi de $0,2 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$. Embora este valor obtido esteja dentro da ordem de grandeza prevista para eletrólitos, conforme citado no item 2.2.1, ele é menos favorável do que o valor obtido por Sun *et al.* (2015) para eletrólito de CDG (contendo 20% mol de gadolínio) que foi de $1,1 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ obtido à 600°C . Neste trabalho, Sun *et al.* (2015) utilizaram o método de colagem por fita e obtiveram este valor de condutividade elétrica em substratos com espessura de $250 \mu\text{m}$. Também citado na revisão bibliográfica (item 2.4), Çelikkilek *et al.* (2017) obtiveram $1,7 \times 10^{-2}$

S/cm como condutividade elétrica a 600°C em seus substratos de CDG utilizando como técnica de medida a espectroscopia de impedância eletroquímica.

O valor da energia de ativação obtido para os substratos de CDG neste trabalho foi de 0,73 eV, enquanto Sun *et al.* (2015) obtiveram 0,90 eV em medidas com variação de temperatura de 800 a 400°C.

4.1.4. Caracterização Estrutural do Substrato de CDG

A partir da técnica de difração de raios X foi realizada uma comparação entre os dados obtidos do substrato de CDG e o respectivo material pelos dados JCPDS arquivo 075-0161 (Anexo I). Os picos se mostraram coincidentes indicando que não ocorreu contaminação por parte de outros materiais nos processos de prensagem e de sinterização. Foi analisada a caracterização estrutural do pó de CDG e do substrato produzido de CDG para avaliar se são compatíveis. A Figura 49 ilustra os difratogramas de raios X do substrato prensado a 100MPa e sinterizado a 1000°C (a) e do pó de CDG (b).

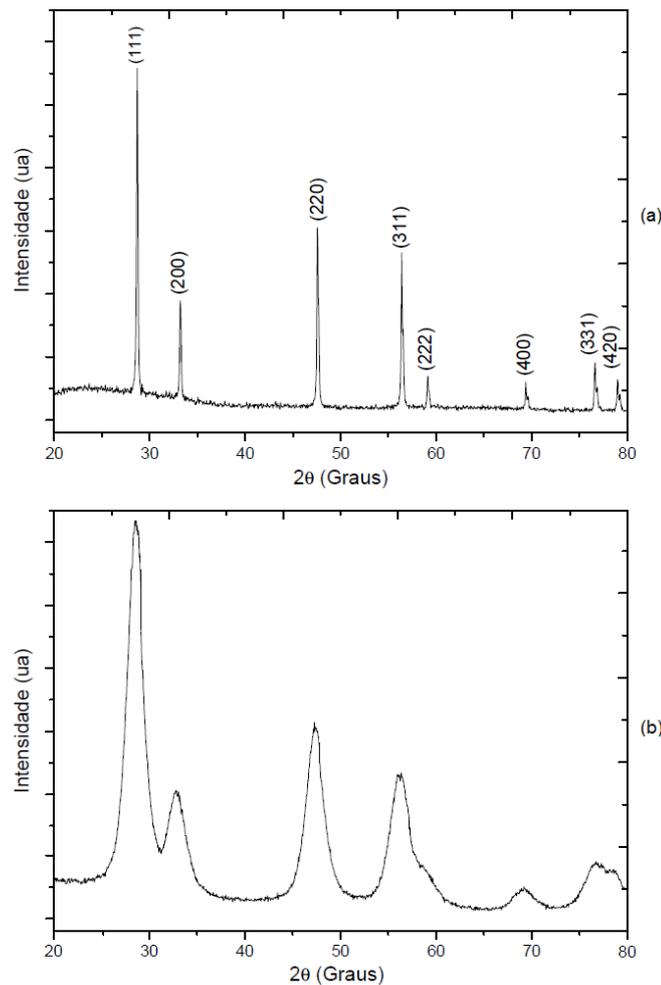


Figura 49 – Difratogramas de raios X do substrato CDG prensado/sinterizado (a) e do pó de CDG (b).

Ambos os difratogramas da Figura 49 apresentam picos em ângulos similares. Os picos e seus respectivos planos de crescimento apresentados pela Figura 49-a indicam estrutura cristalina. O estreitamento dos picos ocorridos na Figura 49-a em relação à Figura 49-b sugerem um aumento no tamanho dos cristalitos em decorrência do processo de sinterização.

Os tamanhos de cristalito foram obtidos utilizando a Equação 9 e um *software* específico, onde foi possível extrair a largura de pico a meia altura (FWHM) e o ângulo de difração de Bragg do pico mais intenso. Os tamanhos de cristalito encontrados foram 33,3nm no caso do pó do CDG aumentando para 41,7nm para o substrato de CDG.

Não foi detectada a formação de fase secundária no substrato sinterizado de forma convencional indicando uma boa compatibilidade. Estes resultados estão de acordo com Sun *et al.* (2015) e Santos-Gómez *et al.* (2016) que obtiveram tamanhos de cristalito de 45,0 e 40nm, respectivamente, para substratos de CDG.

Com base nas caracterizações morfológica, estrutural e elétrica realizadas, os substratos apresentaram densidade de 90,01%, bom acabamento superficial após o lixamento e o polimento, livre de trincas, com planicidade, rugosidade média de 0,177 μm após o processo de lixamento/polimento, aspecto superficial homogêneo, condutividade elétrica a 600°C de $0,2 \times 10^{-2}\text{S/cm}$, energia de ativação de 0,73eV e tamanho de cristalito de 41,7nm. Assim, pode-se considerar que os substratos de CDG confeccionados, conforme descrição no item 3.1, são apropriados para serem utilizados como substratos de filmes catódicos a serem depositados neste trabalho.

4.2. Caracterização dos Filmes de CFLE sobre substrato de CDG

Conforme descrito na metodologia (ver item 3.1.1), este trabalho aborda a influência da temperatura de substrato, do fluxo de solução, e do tempo de deposição nas propriedades dos filmes de CFLE. Os demais parâmetros não sofreram variação nas deposições realizadas conforme Tabela 13.

A Tabela 18 apresenta, de um modo mais específico, os parâmetros de deposição, que foram alvo de estudos, associados à amostra específica. A denominação dada às amostras se refere à temperatura de substrato, fluxo de solução e tempo de deposição de modo sequenciado conforme: Ts-Fs-td

Tabela 18 – Parâmetros para deposição de filmes de CFLE sobre substrato de CDG e suas respectivas identificações.

Fs (mL/min.)	Ts (°C)	td (min.)	Amostra
0,5	400	30	400-0,5-30
		40	400-0,5-40
1	400	15	400-1-15
		20	400-1-20
		30	400-1-30
	450	20	450-1-20
		30	450-1-30
		400	10
2	400	20	400-2-20
		450	10
	450	15	450-2-15
		20	450-2-20
		30	450-2-30
		450	10
3	450	20	450-3-20
		30	450-3-30

Os limites de variação dos parâmetros da Tabela 18 se baseiam em justificativas teóricas relatadas no item 2.3.4.1 que apontam para resultados de pouco filme, associando baixo fluxo de solução e/ou pouco tempo de deposição (por exemplo $F_s=0,5$ mL/min / $t_d=20$ min ou menos) assim como de filmes com trinca, associando muito fluxo de solução e/ou muito tempo de deposição (por exemplo $F_s=3,0$ mL/min / $t_d=40$ min).

4.2.1. Caracterização Morfológica dos Filmes de CFLE sobre Substrato de CDG

As morfologias da superfície de filmes de CFLE depositados sobre substratos de CDG segundo as configurações apresentadas na Tabela 18 foram analisados por microscopia confocal. Os resultados são apresentados por fluxo de solução.

- **Deposições com Fluxo de Solução = 0,5 mL/min**

A Figura 50 apresenta imagens por microscopia confocal com aumento de 1075x de filmes de CFLE depositados na temperatura de 400°C com fluxo de solução de 0,5 mL/min e tempo de deposição de 30min (amostra 400-0,5-30) e tempo de deposição de 40 min (amostra 400-0,5-40).

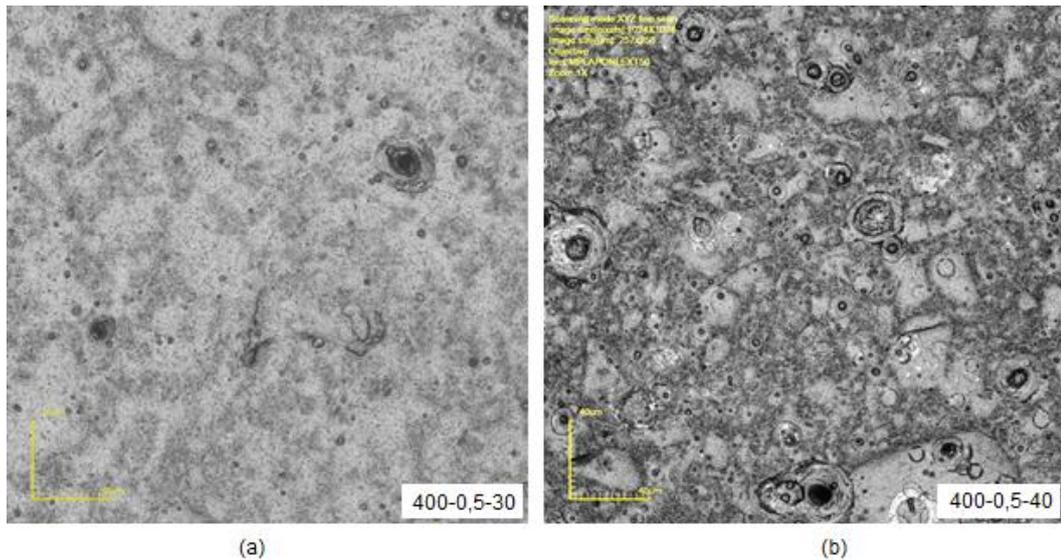


Figura 50 – Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de 1075x da microestrutura da superfície de filmes de CFLE amostras: (a) 400-0,5-30 e (b) 400-0,5-40.

A Figura 51 apresenta a micrografia de seção transversal da amostra 400-0,5-40.

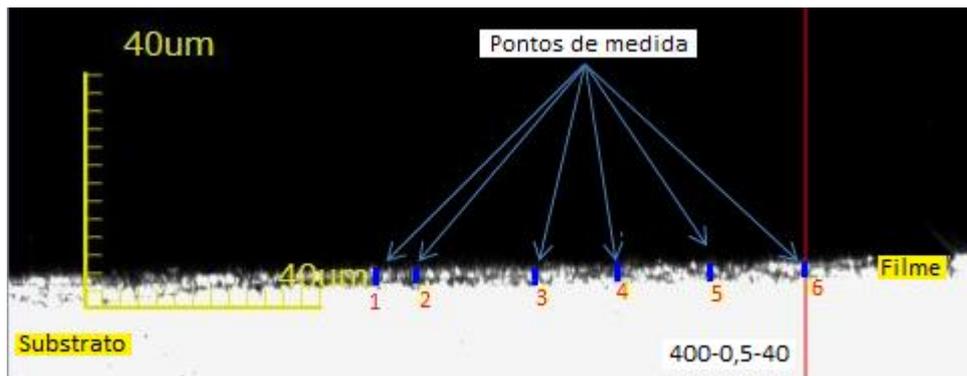


Figura 51 – Micrografia obtida por microscopia confocal da seção transversal de filmes de CFLE, amostra 400-0,5-40.

A partir da Figura 50 observa-se a não existência de trincas e homogeneidade dos filmes. A micrografia de seção transversal da amostra 400-0,5-40 revelou uma espessura média de 2,39 μm . A espessura da amostra 400-0,5-30 seria, respectivamente, ainda menos espessa considerando o tempo de deposição menor.

- **Deposições com Fluxo de Solução = 1,0 mL/min**

A Figura 52 apresenta imagens obtidas por microscopia confocal com aumento de 1075x de filmes de CFLE depositados com fluxo de solução de 1,0 mL/min nas temperaturas de substrato de 400°C e 450°C para diversos tempo de deposição especificados para as amostras 400-1-15 (Figura 52-a), 400-1-20 (Figura 52-b), 400-1-30 (Figura 52-c), 450-1-20 (Figura 52-d) e 450-1-30 (Figura 52-e).

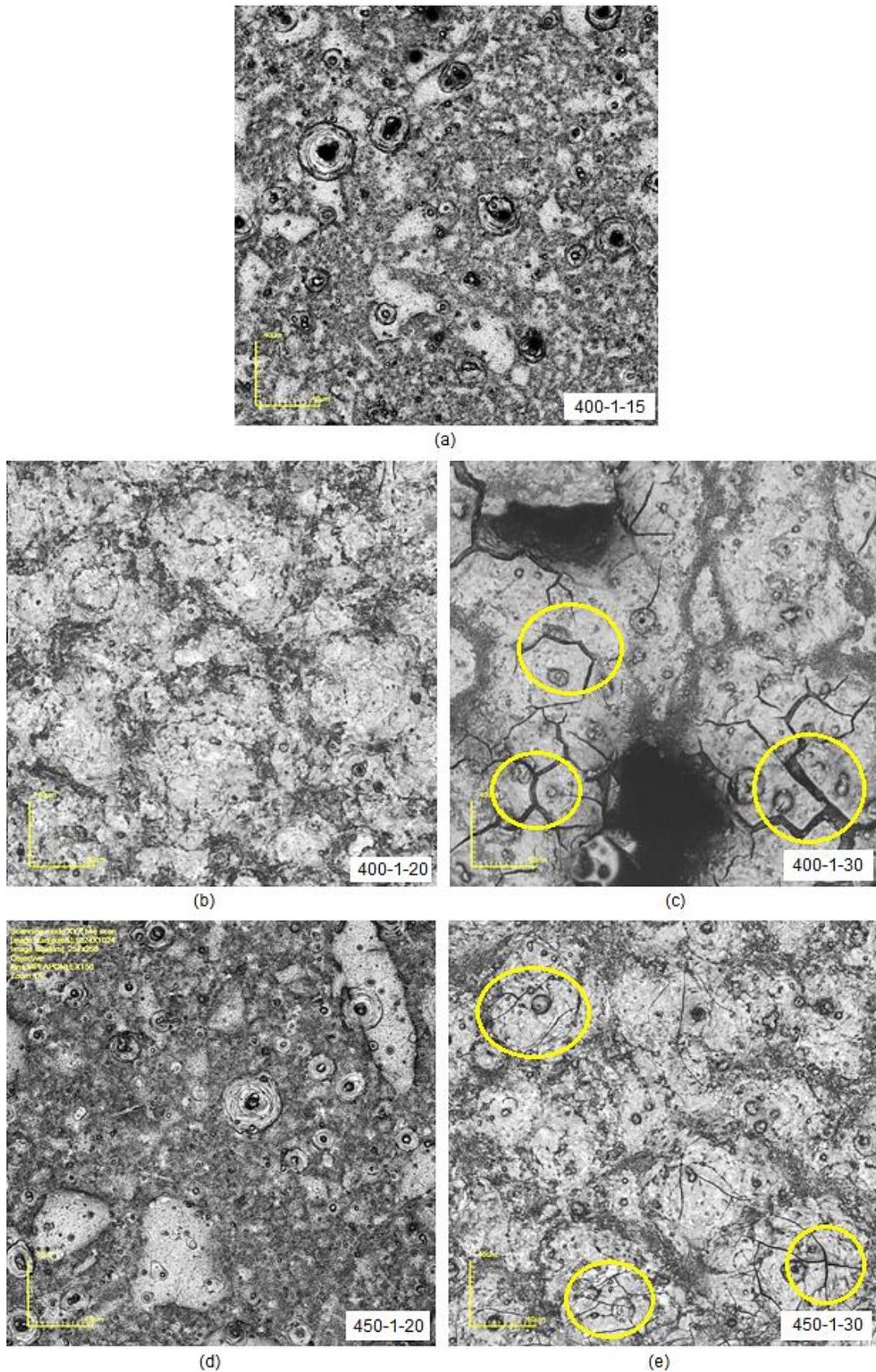


Figura 52 – Micrografias obtidas por microscopia confocal de superfície com aumento de 1075x da microestrutura da superfície de filmes de CFLE amostras: (a) 400-1-15; (b) 400-1-20; (c) 400-1-30; (d) 450-1-20; e (e) 450-1-30.

A Figura 53 apresenta imagens obtidas por microscopia confocal com aumento de 1075x de seção transversal de filmes de CFLE depositados com fluxo de solução de 1,0 mL/min nas Temperaturas de Substrato de 400°C e 450°C para as amostras 400-1-15 (Figura 53-a), 400-1-20 (Figura 53-b), 400-1-30 (Figura 53-c), 450-1-20 (Figura 53-d) e 450-1-30 (Figura 53-e).

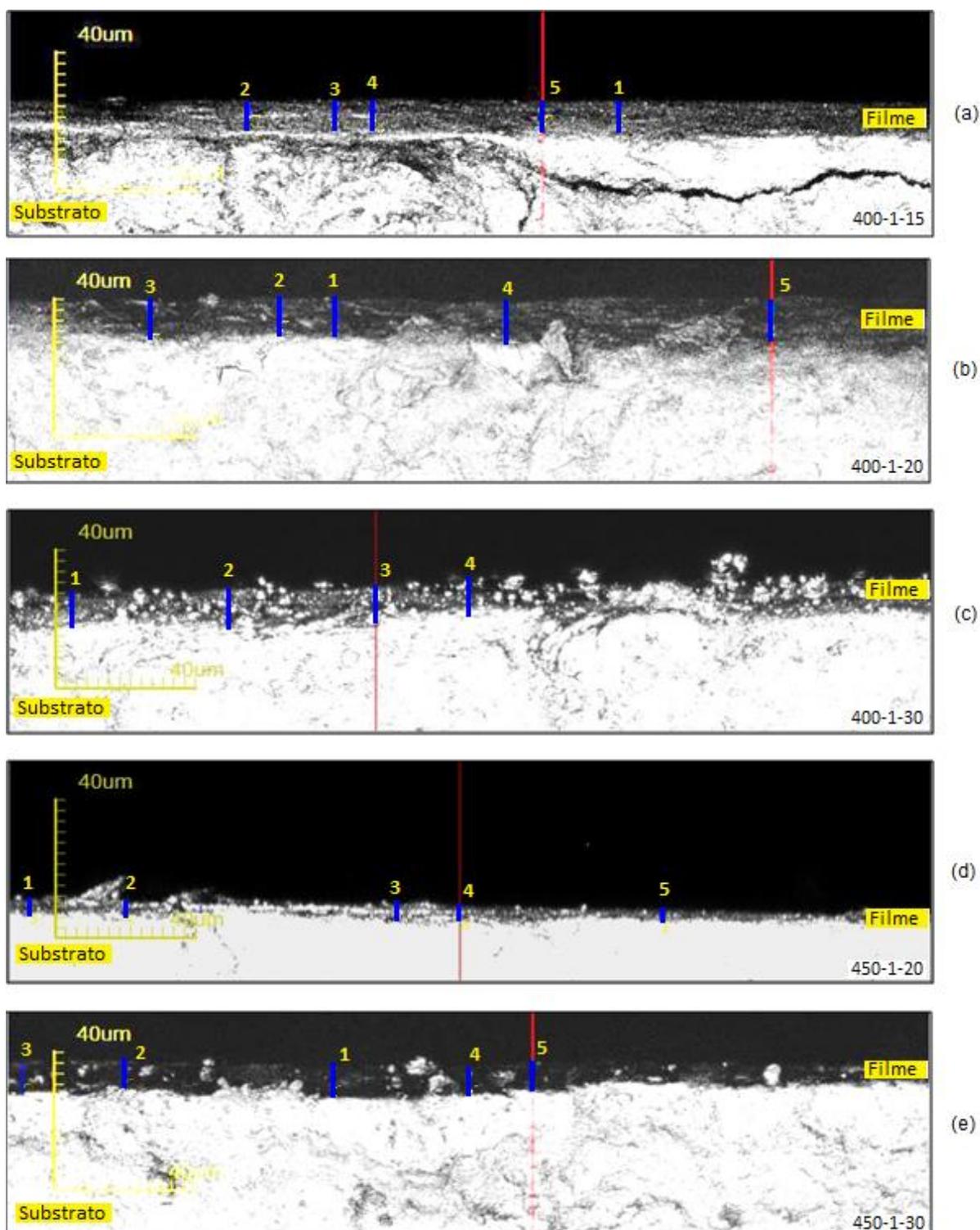


Figura 53 – Micrografia obtidas por microscopia confocal de seção transversal com aumento de 1075x de filmes de CFLE amostras: (a) 400-1-15; (b) 400-1-20; (c) 400-1-30; (d) 450-1-20; e (e) 450-1-30.

A Tabela 19 apresenta as espessuras médias e desvio padrão obtidos através de análise da micrografia de seção transversal das amostras 400-1-15, 400-1-20, 400-1-30, 450-1-20 e 450-1-30. Percebe-se uma coerência destes valores com o tempo de deposição nas respectivas temperaturas de substrato de cada filme, onde quanto maior o tempo de deposição maior a espessura.

Tabela 19 – Valor médio de espessura e desvio padrão dos filmes de CFLE depositados com $F_s=1,0\text{mL/min}$ sobre substrato de CDG.

Amostras	Valor médio de espessura e Desvio Padrão (μm)
400-1-15	$4,07 \pm 0,28$
400-1-20	$7,04 \pm 0,68$
400-1-30	$10,56 \pm 0,25$
450-1-20	$3,19 \pm 0,65$
450-1-30	$8,75 \pm 0,37$

A partir das micrografias de superfície apresentadas na Figura 52 é possível perceber que as amostras 400-1-15, 400-1-20 e 450-1-20 se apresentam “sem trincas” e homogêneas. A amostra 450-1-30 apresentou “algumas trincas” enquanto a amostra 400-1-30 apresentou “muitas trincas”. Neste caso em particular, a temperatura de substrato foi o único parâmetro que permitiu tal variação. Este julgamento de valor adotado para cada amostra, conforme descrito na metodologia, e respectivos valores de espessura estão reapresentados na Tabela 22 (página 89).

- **Deposições com Fluxo de Solução = 2,0 mL/min**

A Figura 54 apresenta imagens obtidas por microscopia confocal com aumento de 1075x de filmes de CFLE depositados na temperatura de substrato de 400°C durante 10 min para a amostra 400-2-10 (Figura 54-a) e 20 min para a amostra 400-2-20 (Figura 54-b).

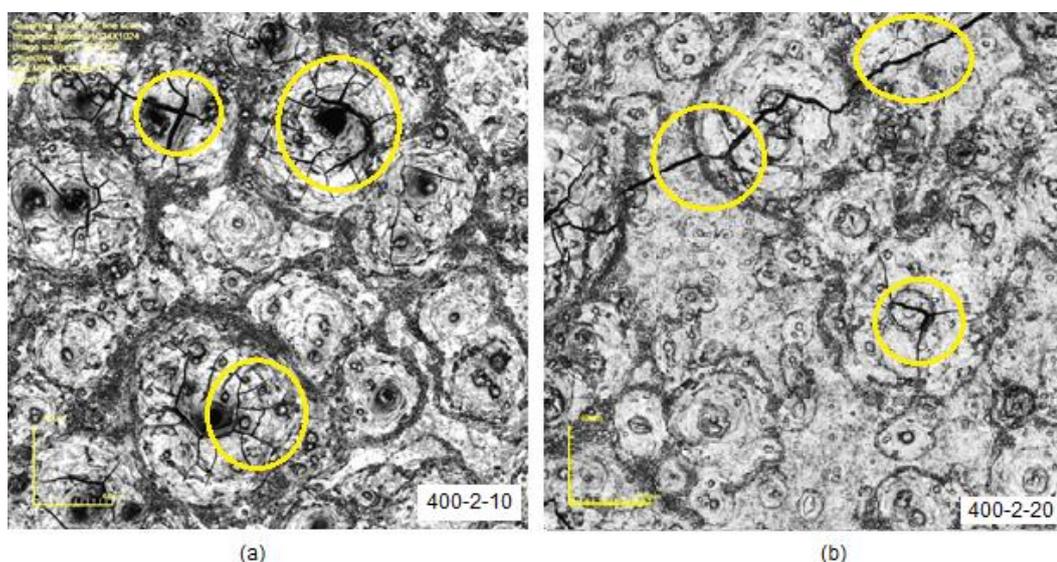


Figura 54 – Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de 1075x da microestrutura da superfície de filmes de CFLE amostras: (a) 400-2-10 e (b) 400-2-20.

A Figura 55 apresenta imagens obtidas por microscopia confocal com aumento de 1075x de filmes de CFLE depositados na temperatura de substrato de 450°C em diferentes tempos de deposição para as amostras 450-2-10 (Figura 55-a), 450-2-15 (Figura 55-b), 450-2-20 (Figura 55-c) e 450-2-30 (Figura 55-d).

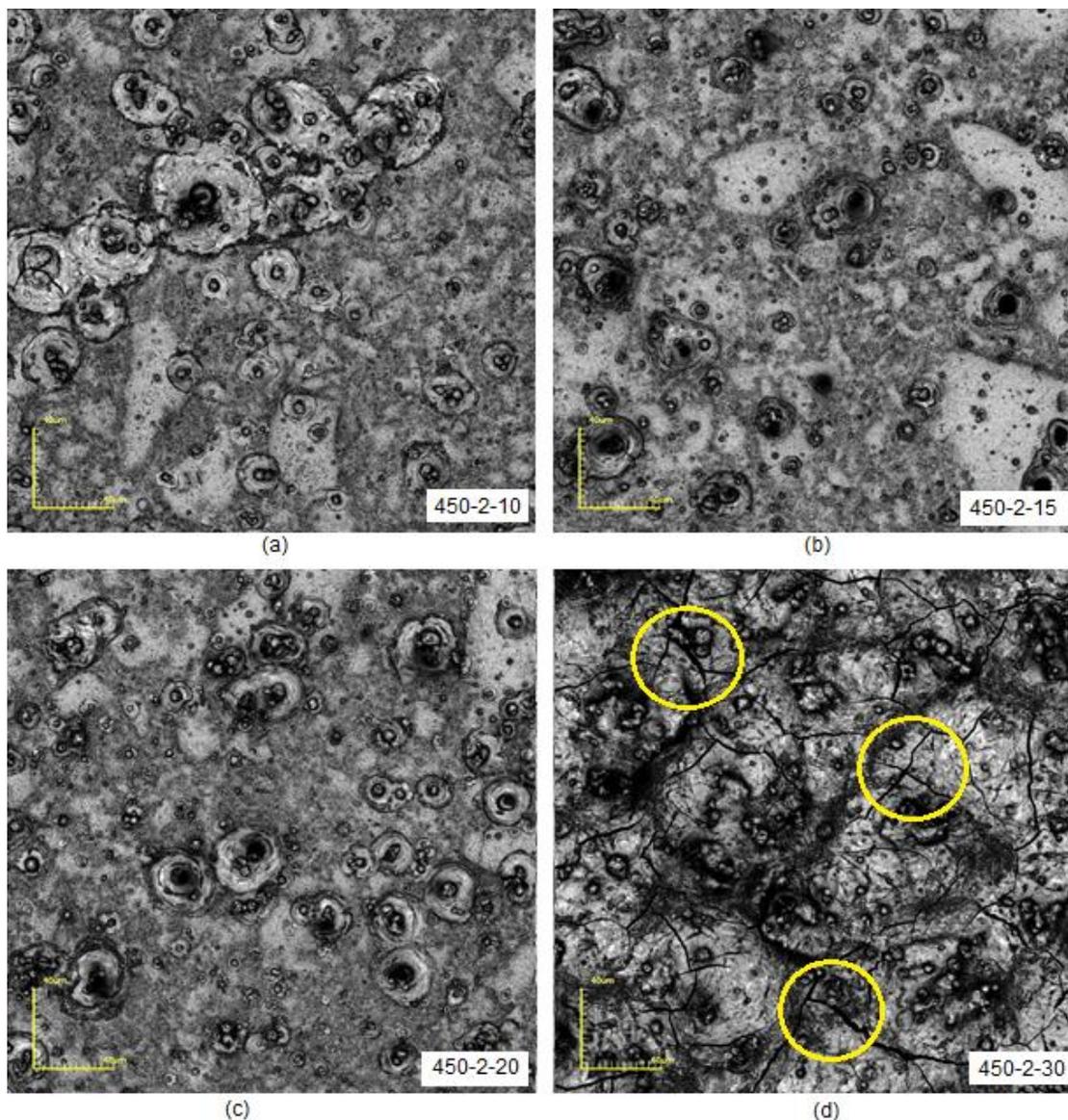


Figura 55 – Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de 1075x da microestrutura da superfície de filmes de CFLE amostras: (a) 450-2-10; (b) 450-2-15; (c) 450-2-20; e (d) 450-2-30.

A Figura de 4.13 apresenta imagens obtidas por microscopia confocal com aumento de 1075x da seção transversal de filmes de CFLE depositados com fluxo de solução de 2,0mL/min. Estes filmes foram depositados a 450°C para as amostras 450-2-10 (Figura 56-a), 450-2-15 (Figura 56-b) e 450-2-20 (Figura 56-c). Cabe ressaltar que para as demais amostras (400-2-10, 400-2-20 e 450-2-30) não foram apresentadas as imagens de microscopia confocal de seção transversal por apresentarem trincas conforme observadas nas Figuras 54 e 55-d.

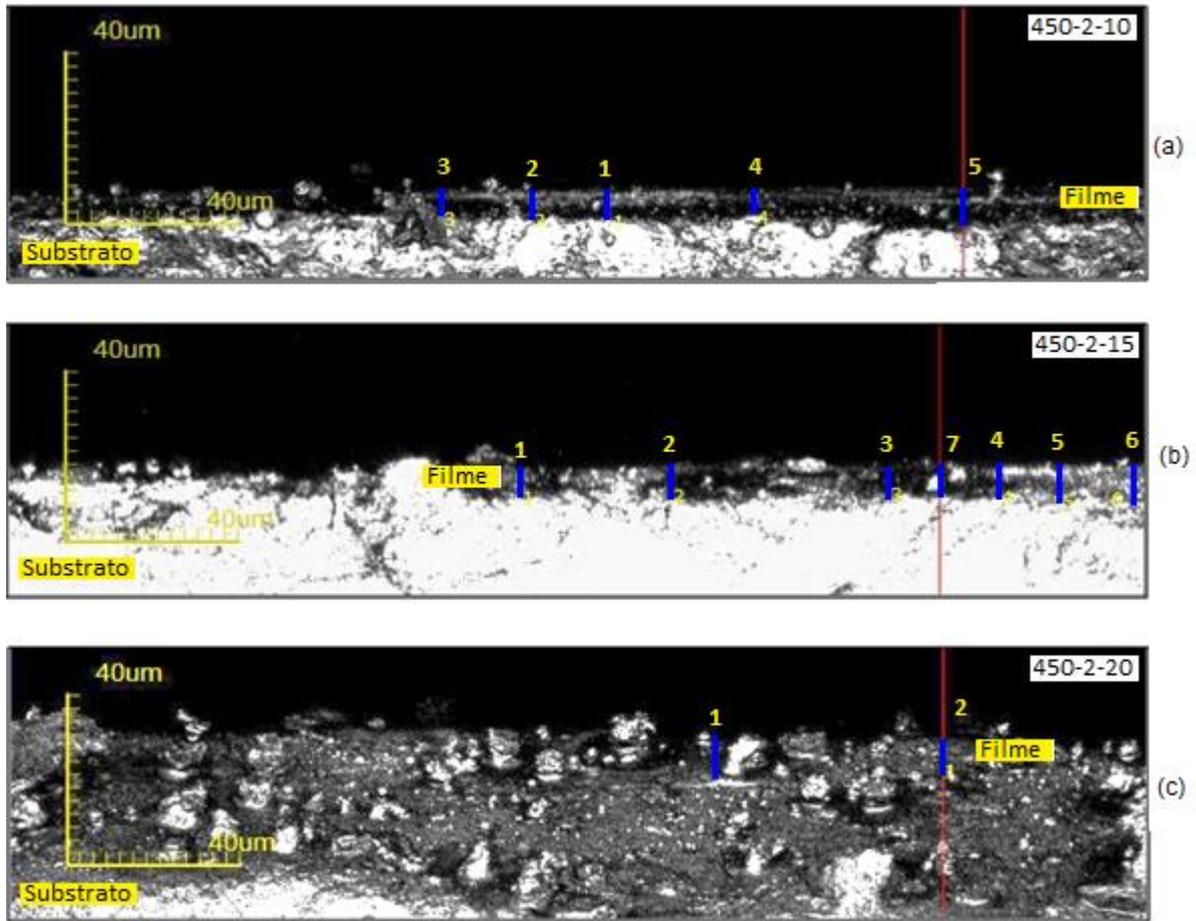


Figura 56 – Micrografias obtidas por microscopia confocal de seção transversal com aumento de 1075x de filmes de CFLE amostras: (a) 450-2-10; (b) 450-2-15; e (c) 450-2-20.

A Tabela 20 apresenta as espessuras médias com respectivo desvio padrão obtidos através de análise da micrografia de seção transversal das amostras 450-2-10, 450-2-15 e 450-2-20. Percebe-se através destes valores que também há uma coerência entre o tempo de deposição e a espessura, pois quanto maior o tempo de deposição maior a espessura.

Tabela 20 – Valor médio de espessura e desvio padrão dos filmes de CFLE depositados com $F_s=2,0\text{mL/min}$ sobre substrato de CDG.

Amostras	Valor médio de espessura e Desvio Padrão (μm)
450-2-10	$5,50 \pm 0,56$
450-2-15	$6,43 \pm 0,29$
450-2-20	$7,40 \pm 0,32$

A partir das micrografias de superfície apresentadas nas Figuras 54 e 55 é possível perceber que as amostras 450-2-10, 450-2-15, 450-2-20 se apresentaram “sem trincas”. As amostras 400-2-10 e 400-2-20 apresentaram “algumas trincas” enquanto que a amostra 450-2-30 apresentou “muitas trincas”. Este julgamento de valor adotado para cada amostra, conforme descrito na metodologia, e respectivos valores de espessura estão apresentados na Tabela 22 (ver página 89).

Deposições com Fluxo de Solução = 3,0 mL/min

A Figura 57 apresenta imagens obtidas por microscopia confocal com aumento de 1075x de filmes de CFLE depositados na temperatura de substrato de 450°C para as amostras 450-3-10 (Figura 57-a), 450-3-20 (Figura 57-b) e 450-3-30 (Figura 57-c).

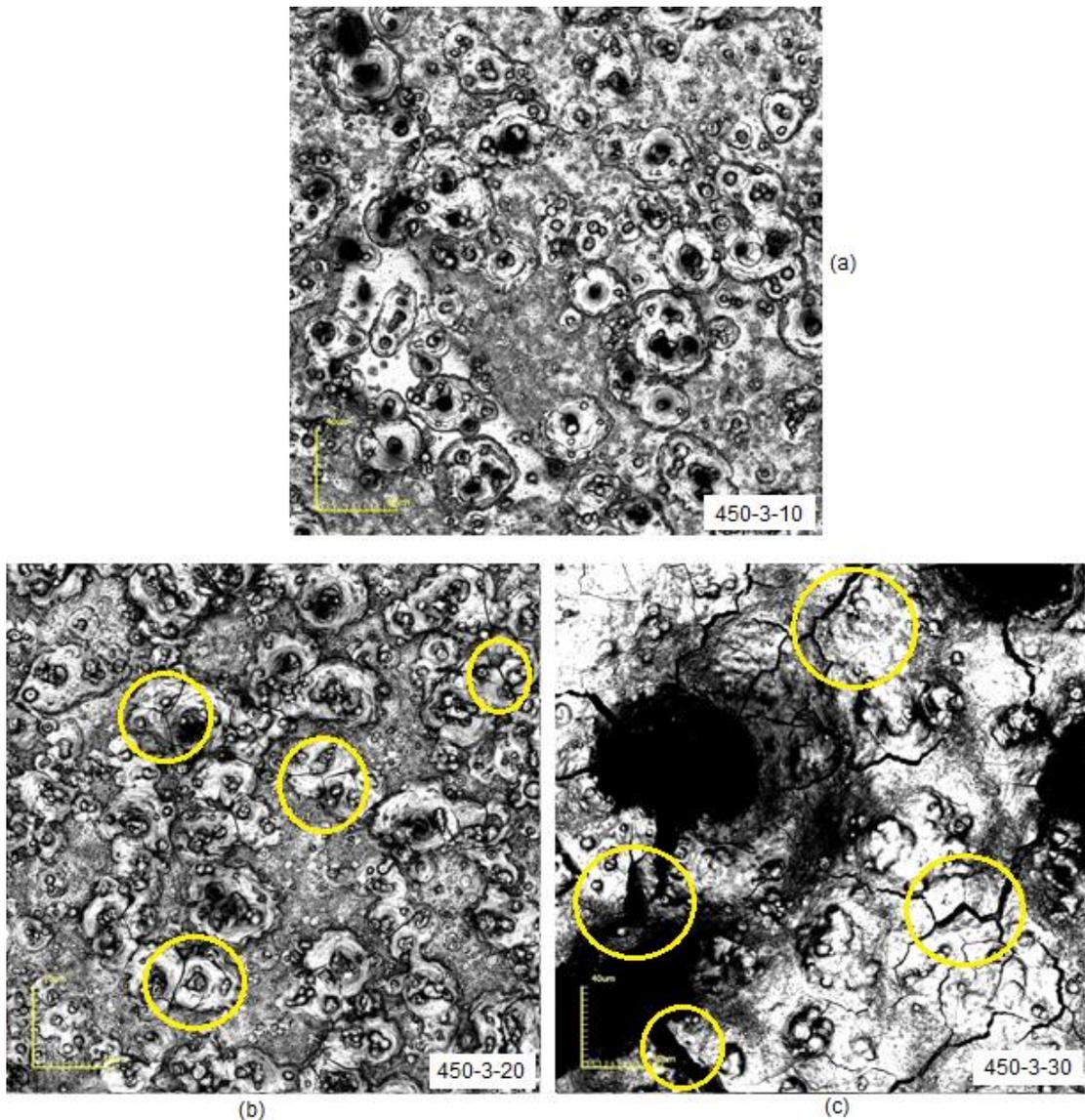


Figura 57 – Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de 1075x da microestrutura da superfície de filmes de CFLE amostras: (a) 450-3-10; (b) 450-3-20; e (c) 450-3-30.

A Figura 58 apresenta imagens obtidas por microscopia confocal com aumento de 1075x de seção transversal de filmes de CFLE depositados na temperatura de substrato de 450°C para as amostras 450-3-10 (Figura 58-a), 450-3-20 (Figura 58-b) e 450-3-30 (Figura 58-c).

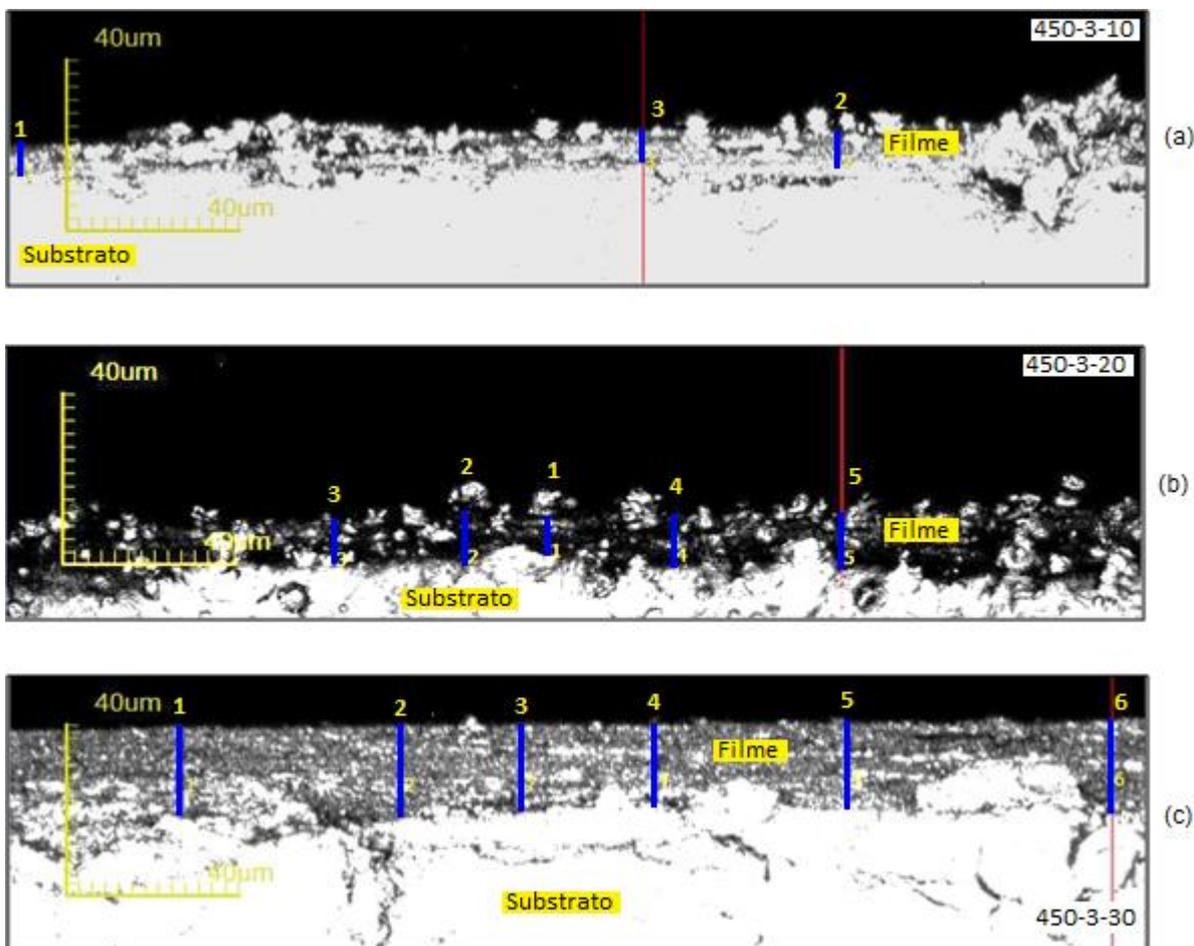


Figura 58 – Micrografia obtidas por microscopia confocal de seção transversal com aumento de 1075x de filmes de CFLE amostras: (a) 450-3-10; (b) 450-3-20; e (c) 450-3-30.

A Tabela 21 apresenta as espessuras médias e desvio padrão obtidos através de análise da micrografia de seção transversal das amostras 450-3-10, 450-3-20 e 450-3-30. Percebe-se através destes valores que também há uma coerência entre o tempo de deposição e a espessura, pois quanto maior o tempo de deposição maior a espessura.

Tabela 21 – Valor médio de espessura e desvio padrão dos filmes de CFLE depositados com $F_s=3,0\text{mL/min}$ sobre substrato de CDG.

Amostras	Valor médio de espessura e Desvio Padrão (μm)
450-3-10	$6,04 \pm 0,50$
450-3-20	$10,26 \pm 1,07$
450-3-30	$19,70 \pm 1,30$

A partir das micrografias de superfície apresentadas pela Figura 57 é possível perceber que apenas a amostra 450-3-10 se apresentou “sem trincas”. A amostra 450-3-20 apresentou “algumas trincas” enquanto a amostra 450-3-30 apresentou “muitas trincas”. Este julgamento de valor adotado para cada amostra, conforme descrito na metodologia, e respectivos valores de espessura estão rerepresentados na Tabela 22.

Tabela 22 – Aspecto morfológico e medidas de espessura das amostras de filmes de CFLE depositados sobre substrato de CDG.

Fs (mL/min.)	Ts (°C)	td (min.)	Amostra	Aspecto Morfológico	Espessura (μm)
0,5	400	30	400-0,5-30	sem trincas / pouco filme	NR*
		40	400-0,5-40	sem trincas / pouco filme	2,39
1	400	15	400-1-15	sem trincas	4,07
		20	400-1-20	sem trincas	7,04
		30	400-1-30	muitas trincas	10,56
	450	20	450-1-20	sem trincas	3,19
		30	450-1-30	algumas trincas	8,75
2	400	10	400-2-10	algumas trincas	4,52
		20	400-2-20	algumas trincas	5,78
	450	10	450-2-10	sem trincas	5,50
		15	450-2-15	sem trincas	6,43
		20	450-2-20	sem trincas	7,40
		30	450-2-30	muitas trincas	14,03
3	450	10	450-3-10	sem trincas	6,04
		20	450-3-20	algumas trincas	10,26
		30	450-3-30	muitas trincas	19,70

* Não realizado

Analisando a Tabela 22, amostras depositadas com fluxo de solução reduzido e/ou pouco tempo de deposição justificam morfologias com “pouco filme”, conforme ocorreu com as amostras de 0,5mL/min. Por outro lado, amostras depositadas com fluxo de solução demasiadamente grande e/ou muito tempo de deposição justificam morfologias com “muitas trincas”.

Verificando a influência da temperatura de substrato, numa comparação entre as amostras 400-1-30 e 450-1-30, a amostra depositada a 400°C apresentou “muitas trincas” enquanto que com Ts=450°C apenas “algumas trincas”.

Pode-se observar também pela Tabela 22 que existe uma correlação diretamente proporcional entre espessura e tempo de deposição quando a temperatura de substrato e o fluxo de solução estão fixados, conforme ilustrado na Figura 59.

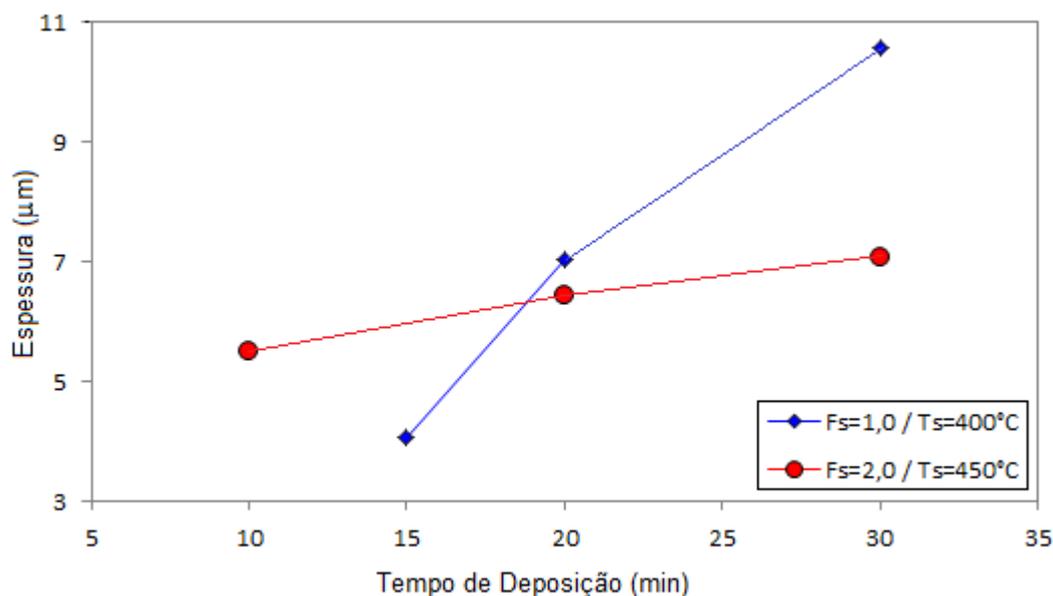


Figura 59 – Variação da espessura de filmes de CFLE depositados sobre substrato de CDG a 400 e 450°C com fluxo de solução de 1,0 e 2,0mL/min respectivamente em diversos tempos de deposição.

Esta constatação atesta o que afirma Guimarães (2013), onde cita que os diferentes tempos de deposição interferem consistentemente nas espessuras dos filmes. Em seu trabalho Guimarães (2013) obteve filmes depositados sobre ZEI a 400°C com 2,0 mL/min por 10, 20 e 30min as espessuras de 1,84; 3,06 e 8,46μm, respectivamente.

Para fins de comparação da morfologia de superfície, a Figura 60 apresenta imagens obtidas por micrografia confocal com aumento de 1075x de filmes de CFLE com a mesma estequiometria e concentração depositados por spray-pirólise sobre ZEI com fluxo de solução de 2,0 mL/min durante 20min a 400°C sobre substrato de ZEI do trabalho de Guimarães (2013) (Figura 60-a) e sobre substrato de CDG com fluxo de solução de 2,0 mL/min durante 20min a 450°C (Figura 60-b) referente a este trabalho. As imagens se apresentam homogêneas e com aspectos similares sem presença de trincas. Destaca-se também que, entre os parâmetros utilizados a única diferença é a temperatura de substrato.

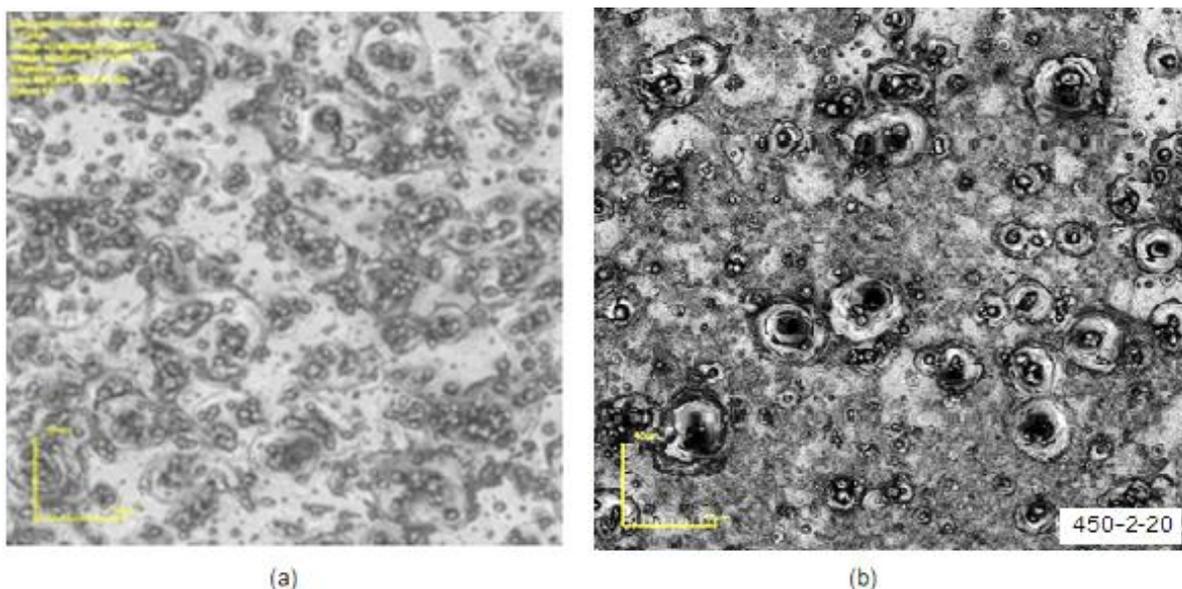


Figura 60 – Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de 1075x da estrutura da superfície de filmes de CFLE depositados: (a) com $F_s=2,0\text{mL/min}$, $T_s=400^\circ\text{C}$ e $t_d=20\text{min}$ sobre ZEI (Guimarães, V.F.2013) e (b) com $F_s=2,0\text{mL/min}$, $T_s=450^\circ\text{C}$ e $t_d=20\text{min}$ sobre CDG deste trabalho.

Os filmes de CFLE depositados sobre substrato de CDG apresentaram uma porosidade satisfatória em torno de 23,4%, valor este obtido do filme depositado a 450°C com fluxo de solução de $2,0\text{ mL/min}$ durante 20 min (amostra 450-2-20), conforme estudo apresentado no Apêndice I.

4.2.2. Caracterização Elétrica dos Filmes de CFLE sobre substrato de CDG

Foram realizadas medidas da variação da condutividade elétrica em função da temperatura dos filmes de CFLE depositados sobre substratos de CDG segundo as configurações apresentadas na Tabela 18. Os resultados também são apresentados por fluxo de solução.

- **Deposições com Fluxos de Solução = 0,5 e 1,0 mL/min**

A Figura 61 ilustra as curvas médias da variação da condutividade elétrica em função da temperatura (700 a 200°C) dos filmes depositados com temperatura de substrato igual a 400 e 450°C , fluxo de solução igual a $0,5$ e $1,0\text{mL/min}$. em diferentes tempos de deposição numa comparação com o substrato de CDG.

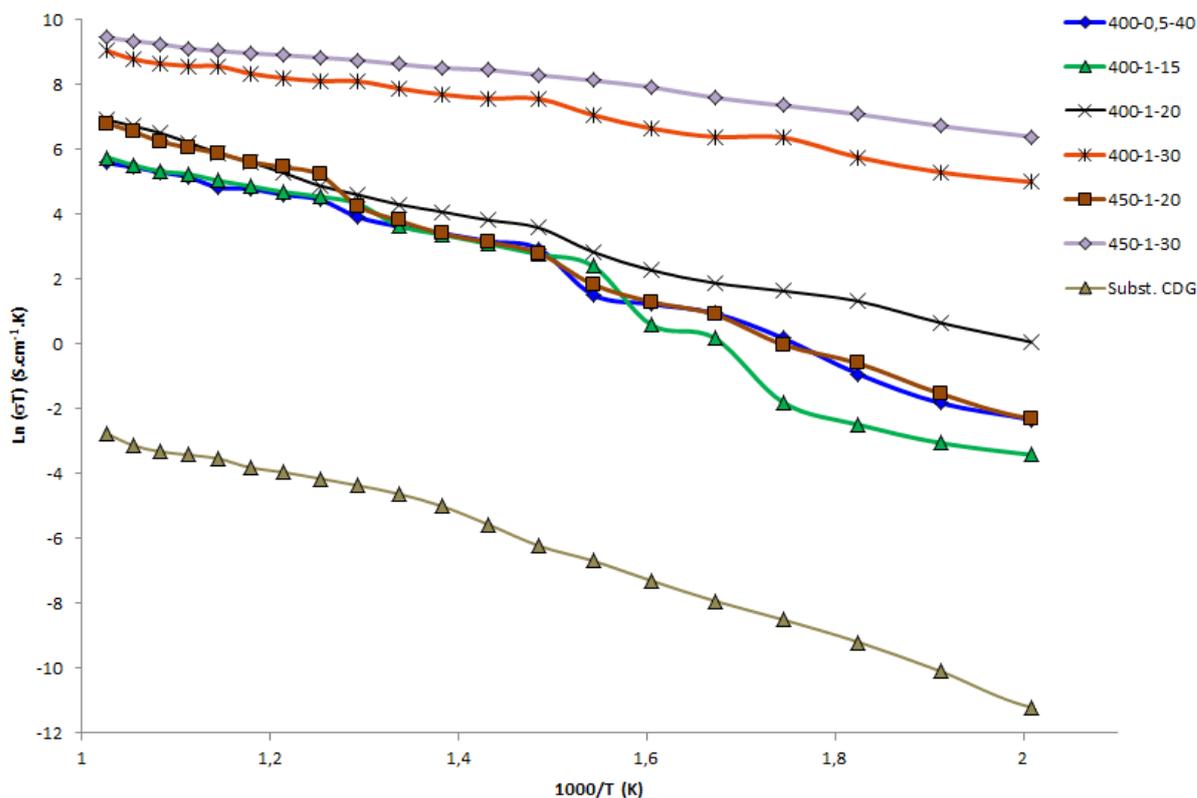


Figura 61 – Variação da condutividade elétrica em função da temperatura de medida do substrato de CDG e de filmes de CFLE depositados a 400 e 450°C com $F_s = 0,5$ e $1,0$ mL/min em diferentes tempos de deposição por spray-pirólise sobre substrato de CDG.

A Tabela 23 apresenta os valores de condutividade elétrica a 600°C e de energia de ativação destas amostras referenciadas na Figura 61.

Tabela 23 – Condutividade elétrica a 600°C e energia de ativação dos filmes de CFLE depositados sobre CDG com $F_s = 0,5$ e $1,0$ mL/min e $T_s = 400$ e 450 °C com tempos de deposição diferentes.

Amostra	Condutividade Elétrica a 600°C (S/cm)	Energia de Ativação (eV)
400-0,5-40	0,14	0,72
400-1-15	0,38	0,85
400-1-20	0,42	0,61
400-1-30	6,02	0,32
450-1-20	0,71	0,79
450-1-30	9,65	0,36

Com base na Tabela 23 percebe-se que a amostra depositada com $F_s = 0,5$ mL/min oferece uma condutividade elétrica muito baixa. Isto possivelmente está relacionado à condição “pouco filme” verificada através da micrografia de seção transversal no referido filme.

Numa comparação entre tempos de deposição, as amostras 400-1-15 e 400-1-20, que possuem temperatura de substrato e fluxo de solução iguais, os valores de

condutividade elétrica na temperatura de 600°C se apresentam similares (0,38S/cm comparado a 0,42S/cm).

Numa comparação entre temperaturas de substrato as amostras 400-1-20 e 450-1-20, ambos depositados com mesmo valor de fluxo de solução e tempo de deposição, a amostra depositada à 450°C apresenta uma condutividade elétrica à 600°C maior (0,71S/cm comparada a 0,42S/cm). Entre as amostras 400-1-30 e 450-1-30 a condutividade elétrica à 600°C também é maior na amostra depositada a 450°C (9,65S/cm comparada a 6,02S/cm). Além disso, na comparação entre essas amostras o filme depositado a 400°C apresenta “muitas trincas” sob o ponto de vista morfológico enquanto que a amostra depositada a 450°C apresenta uma morfologia melhor (ver Tabela 22), mas ainda apresenta algumas trincas.

• **Deposições com Fluxos de Solução = 2,0 mL/min**

A Figura 62 ilustra as curvas médias da variação da condutividade elétrica em função da temperatura (700 a 200°C) dos filmes depositados com temperatura de substrato igual a 400 e 450°C, fluxo de solução igual a 2,0mL/min. em diferentes tempos de deposição numa comparação com o substrato de CDG.

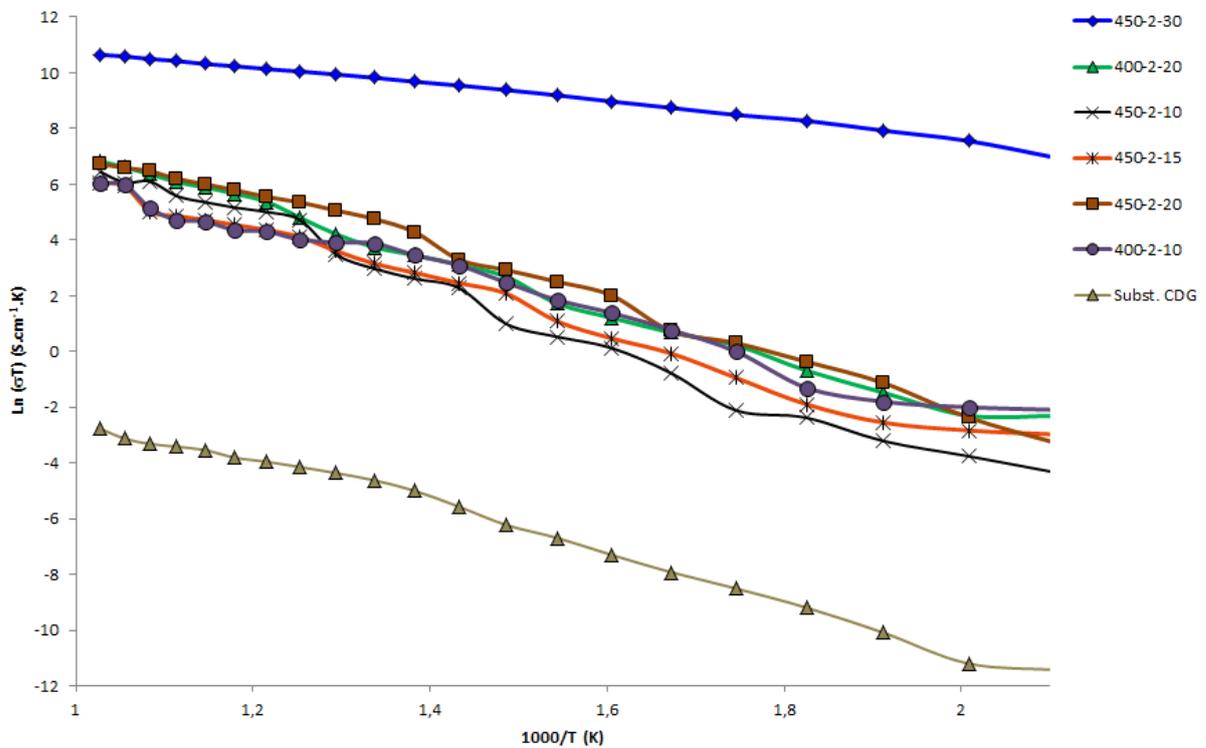


Figura 62 – Variação da condutividade elétrica em função da temperatura de medida do substrato de CDG e de filmes de CFLE depositados a 400 e 450°C com $F_s = 2,0$ mL/min em diferentes tempos de deposição por spray-pirólise sobre CDG.

A Tabela 24 apresenta os valores de condutividade elétrica a 600°C e de energia de ativação destas amostras referenciadas na Figura 62.

Tabela 24 – Condutividade elétrica a 600°C e energia de ativação dos filmes de CFLE depositados sobre CDG com $F_s=2,0$ mL/min e $T_s=400$ e 450°C com tempo de deposição diferentes.

Amostra	Condutividade Elétrica a 600°C (S/cm)	Energia de Ativação (eV)
400-2-10	0,38	0,90
400-2-20	0,42	0,82
450-2-10	0,49	0,94
450-2-15	0,54	0,78
450-2-20	1,22	0,82
450-2-30	34,68	0,28

Com base na Tabela 24 percebe-se que numa comparação entre as amostras 400-2-10 e 450-2-10, ambos depositados com mesmo valor de fluxo de solução e tempo de deposição, a amostra depositada a 450°C apresenta uma condutividade elétrica a 600°C maior (0,49S/cm comparada a 0,38S/cm). O mesmo ocorre entre as amostras 400-2-20 e 450-2-20 onde a condutividade elétrica a 600°C também é maior na amostra depositada a 450° (1,22S/cm comparada a 0,42S/cm).

Quanto à amostra 450-2-30, que apresentou a maior condutividade elétrica a 600°C entre essas amostras (34,68S/cm), deve ser ressaltado este valor tão expressivo mesmo com a existência de muitas trincas. Possivelmente, a profundidade das trincas não seja tão grande o que favorece a condutividade considerando a camada apresentar uma espessura de 14,03 μ m. Por outro lado, considerando a influência negativa que a existência de trincas pode acarretar para a vida útil do filme, esta configuração foi descartada neste trabalho para fins de estudo com o material compósito como intercamada.

- **Deposições com Fluxos de Solução = 3,0 mL/min**

A Figura 63 ilustra as curvas médias da variação da condutividade elétrica em função da temperatura (700 a 200°C) dos filmes depositados com temperatura de substrato igual a 400 e 450°C, fluxo de solução igual a 3,0mL/min. em diferentes tempo de deposição numa comparação com o substrato de CDG.

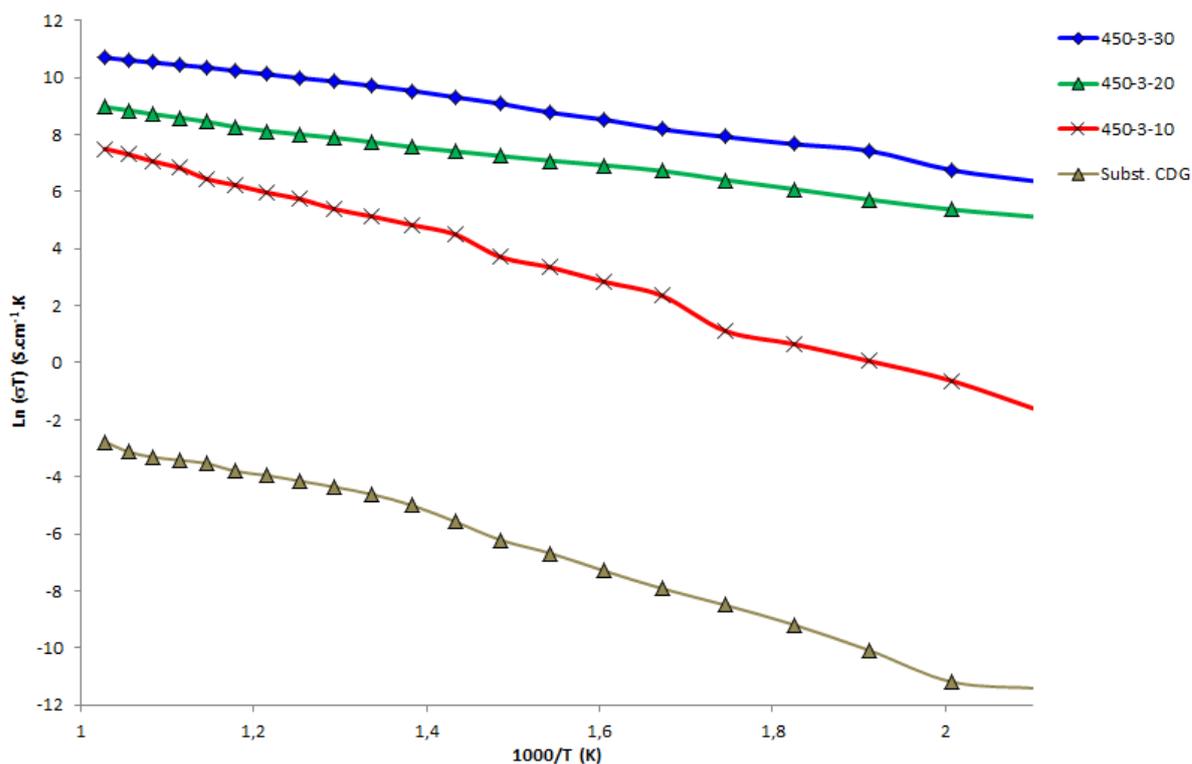


Figura 63 – Variação da condutividade elétrica em função da temperatura de medida do substrato de CDG e de filmes de CFLE depositados a 400 e 450°C com $F_s = 3,0$ mL/min em diferentes tempos de deposição por spray-pirólise sobre substrato de CDG.

A Tabela 25 apresenta os valores de condutividade elétrica a 600°C e de energia de ativação destas amostras referenciadas na Figura 63.

Tabela 25 – Condutividade elétrica a 600°C e energia de ativação dos filmes de CFLE depositados sobre CDG com $F_s = 3,0$ mL/min e $T_s = 400$ e 450°C com tempo de deposição diferentes.

Amostra	Condutividade Elétrica a 600°C (S/cm)	Energia de Ativação (eV)
450-3-10	0,78	0,73
450-3-20	5,39	0,30
450-3-30	39,08	0,35

Com base na Tabela 25 percebe-se que, dos parâmetros de deposição utilizados onde apenas variou o tempo de deposição, a condutividade elétrica a 600°C também variou de modo similar. A Tabela 22 apresenta a espessura destas amostras (450-3-10, 450-3-20 e 450-3-30).

Quanto à amostra 450-3-30, que apresentou a maior condutividade elétrica a 600°C entre essas amostras (39,08S/cm), deve ser ressaltado também este valor tão expressivo mesmo com a existência de muitas trincas, da mesma maneira que se deu em relação a amostra 450-2-30. A razão que justifica tal valor possivelmente está associada a essas trincas não serem profundas comparada à sua espessura de 19,70µm, conforme citado anteriormente. Da mesma forma, considerando a influência negativa que a existência de trincas pode acarretar para a vida útil do filme, esta configuração também foi descartada neste trabalho para fins de estudo com o material compósito como intercamada.

De modo geral, quanto aos valores obtidos de condutividade elétrica e de energia de ativação estes se apresentam coerentes entre si baseados na variação do tempo de deposição, onde, um tempo maior resulta numa condutividade elétrica maior e numa energia de ativação que tende a ser menor.

Os valores energia de ativação apresentam bons resultados quando comparados a alguns trabalhos citados no item 2.5.2. Quanto à condutividade elétrica, os valores obtidos estão abaixo do adequado para aplicação numa comparação com alguns trabalhos também citados no item 2.5.2. De forma comparativa a Tabela 26 apresenta estes valores.

Tabela 26 – Comparação entre condutividade elétrica e energia de ativação em diferentes temperaturas de medida de filmes de CFLE depositados pela técnica de spray-pirólise segundo alguns autores.

Referência	Substrato	Condut. elétrica (S/cm)	Energia de Ativação (eV)
Beckel <i>et al.</i> , 2007B	CDG	***	1,55
Angoua <i>et al.</i> , 2011	ZEI	***	1,45
Marrero-López <i>et al.</i> , 2014	CDG	***	1,10 a 1,20
Guimarães, 2013	ZEI	1,60 e 24,00 ^C	0,14 a 0,61
Jamale <i>et al.</i> , 2013	CDG	10,10 a 26,60 ^B	0,23 a 0,42
Santos-Gómez, 2016	CDG	5,20 ^A	0,10
		0,20 a 5,30 ^{A,D}	0,30 a 0,82
Este trabalho	CDG	0,40 a 39,10 ^{A,E} (0,70 a 45,80) ^{B,E}	0,28 a 0,94

^A Valores a 600°C.

^B Valores a 700°C.

^C Valores a 800°C.

^D Considerando filmes sem trincas.

^E Considerando filmes com trincas.

4.2.3. Caracterização Estrutural dos Filmes de CFLE sobre substrato de CDG

Foram realizadas análises de DRX nos filmes de CFLE depositados sobre substratos de CDG. A Figura 64 ilustra os difratogramas de raios X referentes às amostras 450-3-20, 450-2-20, 450-1-20 e 450-1-30 depositadas a 450°C e a amostra 400-1-20 depositada a 400°C todas tratadas termicamente a 800°C por 4h.

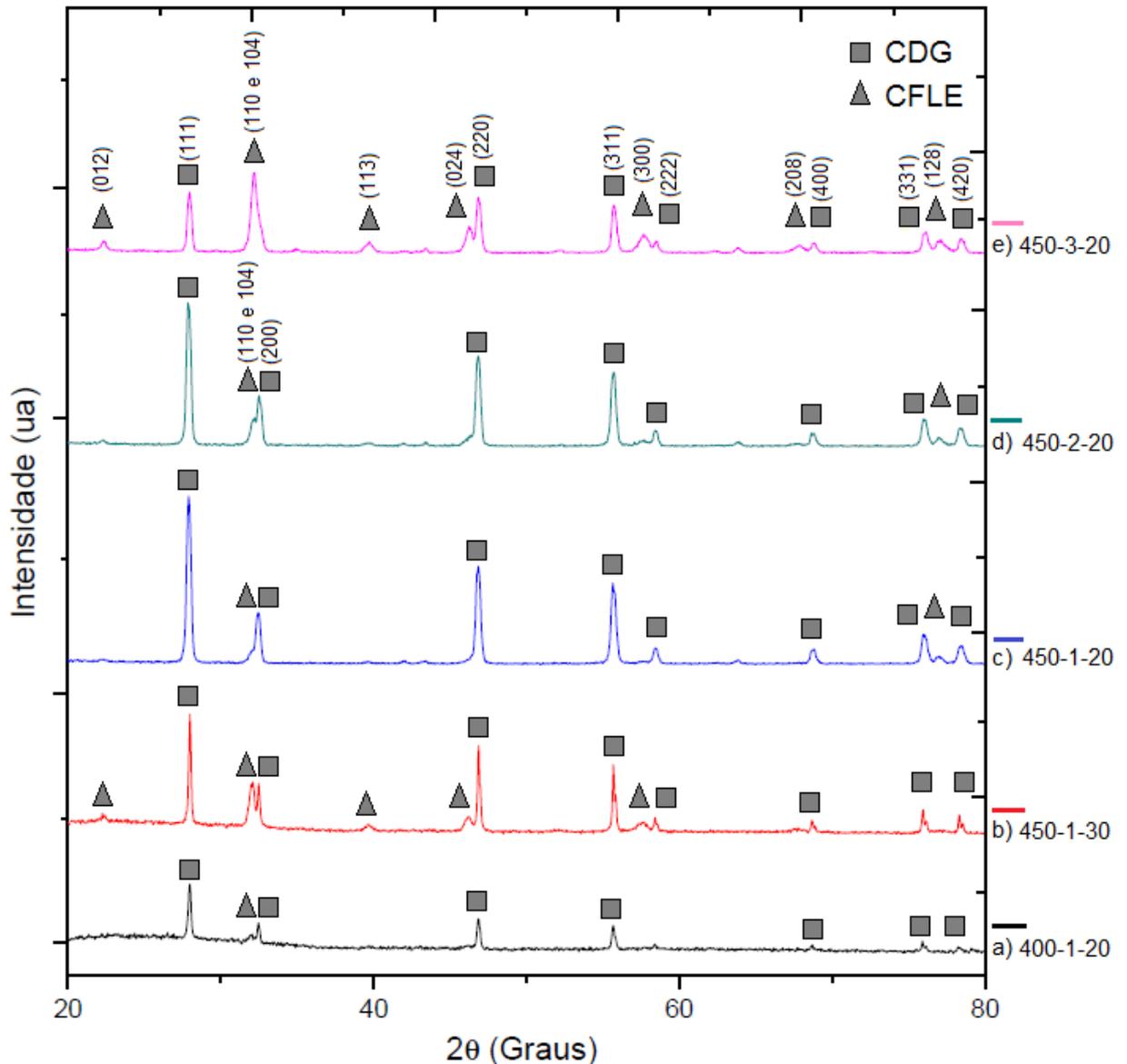


Figura 64 – Difratogramas de raios X dos filmes de CFLE depositados sobre substratos de CDG com: (a) $F_s = 1$ mL/min, $t_d = 20$ min, $T_s = 400$ °C (400-1-20); (b) $F_s = 1$ mL/min, $t_d = 30$ min, $T_s = 450$ °C (450-1-30); (c) $F_s = 1$ mL/min, $t_d = 20$ min, $T_s = 450$ °C (450-1-20); (d) $F_s = 2$ mL/min, $t_d = 20$ min, $T_s = 450$ °C (450-2-20); e (e) $F_s = 3$ mL/min, $t_d = 20$ min, $T_s = 450$ °C (450-3-20) comparados aos padrões JCPDS 48-0124 (CFLE) e 75-0161.

Os picos dos filmes foram identificados através das fichas 75-0161 (CDG) e JCPDS 48-0124 (CFLE) (ver Anexos I e II) e se apresentam relacionados apenas a estes materiais indicando que não foram introduzidos outros materiais após o processo de prensagem, sinterização e deposição.

Os picos dos filmes de CFLE apresentados na Figura 64 mostraram-se menos intensos que os picos referentes ao material do substrato igualmente relatado por Liu *et al.* (2012), Li *et al.* (2013) e Guimarães (2013). Este fato possivelmente está relacionado à pouca espessura dos filmes depositados. De modo geral picos referentes à fase CFLE são mais evidentes na amostra 450-3-20 (Figura 64-e).

Destaca-se também que o difratograma referente a amostra 450-1-20 (Figura 64-c) apresenta picos referentes à fase CFLE menores do que os picos de mesma fase da amostra 450-3-20 (Figura 64-e). Isto pode refletir a variação da espessura do filme de CFLE resultado de tempo de deposição diferentes mesmo sendo com fluxo de solução e temperatura de substrato iguais.

O pico de reflexão de maior intensidade relatado ao filme de CFLE identificado no difratograma referente a amostra 450-3-20 (Figura 64-e) correspondem às orientações (104) e (110). Estes não puderam ser diferenciados diretamente pelos difratogramas obtidos devido ao passo de varredura utilizados (ver item 3.53). De acordo com a ficha JCPDS 48-0124 (CFLE) (Anexo I), o pico (110) posiciona-se em $2\theta = 32,8692^\circ$ e o pico (104) em $2\theta = 33,0089^\circ$.

Quanto aos difratogramas apresentados pelas Figuras 64-a a 64-d, o pico referente à fase CFLE aparece muito próximo ao pico (200) originado do substrato (CDG) e posicionado em $2\theta = 33,0400^\circ$ (Anexo II). Esta mesma situação foi relatada por Jamale *et al.* (2013) conforme citado na revisão bibliográfica (item 2.3.4.1). Para tanto foi argumentado que filme depositado em temperatura mais alta é mais cristalino comparado a outros filmes e isso pode se dar devido a cinética de crescimento de grãos aumentada e à limitação de espessura.

Conforme citado na metodologia, utilizando um *software* específico foi possível extrair a largura de pico a meia altura (B_{hkl}) e o ângulo de difração de Bragg (θ) dos picos mais intensos. Com base nestes dados foi possível calcular o tamanho de cristalito dos filmes de CFLE. A Tabela 27 apresenta o tamanho de cristalito dos filmes de CFLE. O Apêndice II apresenta um estudo de deconvolução com o auxílio de um *software* específico aplicado nas amostras da Figura 64 necessário para a identificação adequada do tamanho de cristalito.

Tabela 27– Tamanho de cristalito dos filmes de CFLE depositados sobre substrato CDG a 450°C com 1,0; 2,0; e 3,0 mL/min durante 20 e 30min referente às amostras 450-1-30, 450-1-20, 450-2-20, 450-3-20 e 400-1-20 respectivamente tratados termicamente à 800°C por 4h.

Amostra	Tamanho de Cristalito (nm)
450-3-20	18,1
450-2-20	21,3
450-1-20	17,8
450-1-30	19,8
400-1-20	16,2

O valor médio de tamanho de cristalito encontrado dos filmes depositados a 450°C e tratados termicamente à 800°C por 4 horas foi de 19,25nm, estando de acordo Marrero-López *et al.* (2014) que obteve valores entre 24 e 35nm e Guimarães (2013) que obteve valores entre 19 e 32nm, entre outros trabalhos citados no item 2.5.3 e apresentados na Tabela 2.7.

4.2.4. Avaliação Parcial

Numa avaliação parcial em relação à caracterização dos filmes de CFLE depositados sobre o substrato de CDG apresentados na Tabela 18, verifica-se que os filmes depositados a 450°C oferecem melhores desempenhos comparados aos filmes depositados a 400°C. É possível perceber a influência da temperatura do substrato sob o aspecto morfológico numa comparação entre as amostras 400-1-30 e 450-1-30 e as amostras 400-2-10 e 450-2-10. Assim como sob o aspecto da condutividade elétrica a 600°C numa comparação entre as amostras 400-1-20 e 450-1-20 e as amostras 400-2-20 e 450-2-20.

Além do comportamento elétrico, a escolha pela temperatura de substrato mais elevada está de acordo com o que foi observado por Jamale *et al.* (2013) em seus estudos quanto a influência deste parâmetro no comportamento estrutural conforme citado anteriormente (ver item 2.3.4.1). Assim como relatado por Santos-Gómez *et al.* (2016) onde pôde verificar a influência da temperatura de deposição na microestrutura também citado no item 2.3.4.1.

Com base nestas considerações quanto à temperatura de substratos, os filmes com fluxo de solução de 3,0 mL/min foram produzidos apenas a 450°C.

Conforme apresentado na metodologia (item 3.3.1) e com base na avaliação parcial acima, identificados os filmes de melhor desempenho quanto à temperatura de substrato (450°C), é possível analisar também os melhores desempenhos em cada um dos Fluxos de Solução depositados nesta temperatura, assim:

- Entre as amostras depositadas com $F_s=1,0$ mL/min, a amostra 450-1-30 apresentou trincas o que não ocorreu com a amostra 450-1-20 conforme ilustra a Figura 52.
- Quanto às amostras 450-2-10, 450-2-15 e 450-2-20 depositadas com $F_s=2,0$ mL/min, embora ambas não tenham apresentado trincas (ver Figura 55), a amostra 450-2-15 apresenta a menor energia de ativação (ver Tabela 24), além disso apresenta um tempo de deposição intermediário entre as demais depositadas com 2,0 mL/min.
- Entre as amostras depositadas com $F_s=3,0$ mL/min, embora as amostras 450-3-20 e 450-3-30 tenham apresentado os melhores desempenhos sob o ponto de vista elétrico (ver Figura 63 e Tabela 25), estas apresentaram trincas, sendo portanto inapropriadas para a operação em PaCOS, o que não ocorreu com a 450-3-10 conforme ilustra a Figura 57.

Com base nestas considerações a Tabela 28 apresenta parâmetros de deposição para três filmes que serão utilizados neste trabalho para uma comparação de desempenho entre deposições de filmes de CFLE sobre o substrato de CDG e deposições de CFLE sobre o material compósito de CFLE+CDG como intercamada

Tabela 28 – Parâmetros de deposição de filmes de CFLE identificados como de melhores desempenhos em cada F_s para comparação com amostras com estes mesmos parâmetros e com camada interfacial.

Parâmetros		
Ts (°C)	Fs (mL/min)	td (min)
450	1,0	20
450	2,0	15
450	3,0	10

4.3. Caracterização dos Filmes de Material Compósito (CFLE+CDG) como Intercamada de Transição sobre Substrato de CDG

Conforme descrito no item 2.2.5 deste trabalho, a camada interfacial entre catodo e eletrólito tem por objetivo contribuir para um melhor casamento entre os coeficientes de expansão térmica – CET dos mesmos.

Considerando a temperatura de substrato já identificada no item 4.2 e conforme descrito na metodologia (ver item 3.3.2), neste item busca-se identificar o fluxo de solução que permite à intercamada propiciar o melhor desempenho quando utilizada sob a camada superior de CFLE.

Com base nestas justificativas, os parâmetros de deposição dos filmes de intercamada (CFLE+CDG) inicialmente utilizados para investigação e respectivas identificações de amostras são apresentados na Tabela 29.

Tabela 29 – Parâmetros para deposição de filmes compósitos (CFLE+CDG) sobre substratos de CDG e suas respectivas identificações.

Ts (°C)	Fs (mL/min.)	td (min.)	Amostra
450	1,0	20	i1-20
		10	i2-10
	2,0	15	i2-15
		20	i2-20
	3,0	10	i3-10

4.3.1. Caracterização Morfológica dos Filmes do Material Compósito (CFLE+CDG) como Intercamada de Transição sobre Substrato de CDG

As morfologias de superfície de filmes do material compósito (CFLE+CDG) como intercamada depositados sobre substratos de CDG segundo as configurações apresentadas na Tabela 29 foram analisados por microscopia confocal conforme ilustradas na Figura 65.

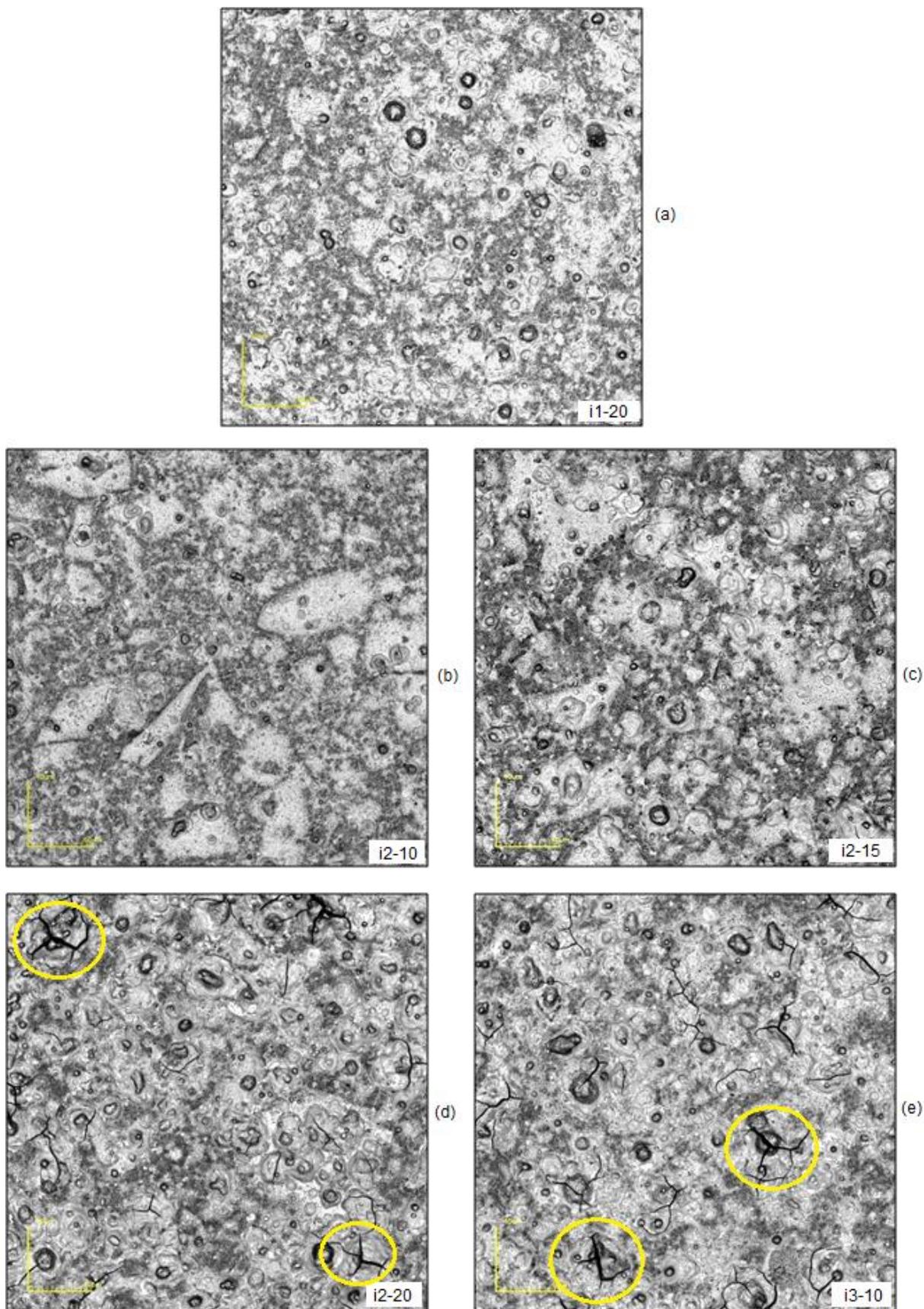


Figura 65 – Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de 1075x da microestrutura da superfície de filmes de intercâmara (CFLE+CDG) amostras: (a) i1-20; (b) i2-10; (c) i2-15; (d) i2-20; e (e) i3-10.

Através da Figura 65 é possível perceber algumas trincas em destaque nas amostras i2-20 e i3-10 o que não ocorre nas demais amostras. Assim, amostras com fluxo de solução de 3,0mL/min estão descartadas pois, conseqüentemente, depositadas com tempo maior (15 e 20 min) também apresentariam trincas. Logo, amostras i3-15 e i3-20 não foram produzidas. Semelhantemente, a amostra i2-20 pode ser descartada.

Nas demais amostras da Tabela 29 foram realizadas a microscopia confocal de seção transversal. A Figura 66 apresenta tais imagens com aumento de 1075x de filmes de material compósito de CFLE+CDG depositados sobre substratos de CDG.

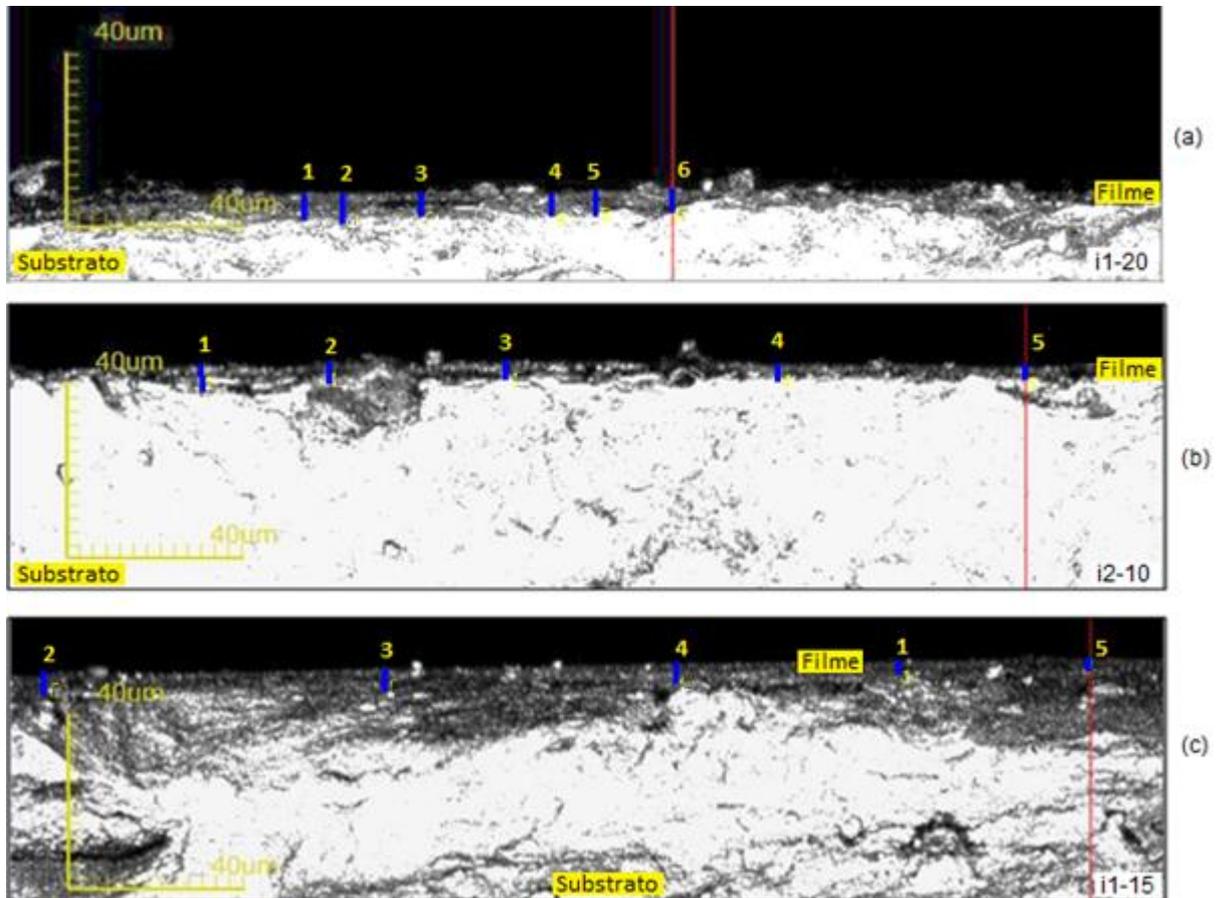


Figura 66 – Micrografias obtidas por microscopia confocal de seção transversal com aumento de 1075x de filmes de intercama (CFLE+CDG) amostras: (a) i1-20; (b) i2-10; e (c) i2-15.

A Tabela 30 apresenta as espessuras médias e desvio padrão obtidos através de análise da micrografia de seção transversal das amostras i1-20, i2-10 e i2-15. Percebe-se através destes valores que também há uma coerência entre o tempo de deposição e a espessura, que variam de forma diretamente proporcional.

Tabela 30 – Valor médio de espessura e desvio padrão dos filmes de CFLE depositados com $F_s=2,0\text{mL/min}$ sobre substrato de CDG obtidos por micrografia de seção transversal nas respectivas amostras.

Amostras	Valor médio de espessura e Desvio Padrão (μm)
i1-20	$3,52 \pm 0,45$
i2-10	$2,06 \pm 0,21$
i2-15	$2,26 \pm 0,18$

4.3.2. Caracterização Elétrica dos Filmes de Material Compósito (CFLE+CDG) como Intercamada de Transição sobre Substrato de CDG

Foram realizadas análises da condutividade elétrica dos filmes de material compósito (CFLE+CDG) depositados a uma temperatura de substrato de 450°C , fluxo de solução de 1,0 e 2,0mL/min durante 10, 15 e 20 min conforme amostras i1-20 (a); i2-10 (b) e i2-15 (c), referentes apenas as amostras i1-20, i2-10 e i2-15 uma vez que as demais apresentaram trincas (ver Figura 65) . A Figura 67 apresenta as curvas médias da variação da condutividade elétrica dos referidos filmes compósitos em função da temperatura medida (700 a 200°C). Foi intencionalmente inserido a curva média da condutividade elétrica obtida para o substrato de CDG para fins de comparação.

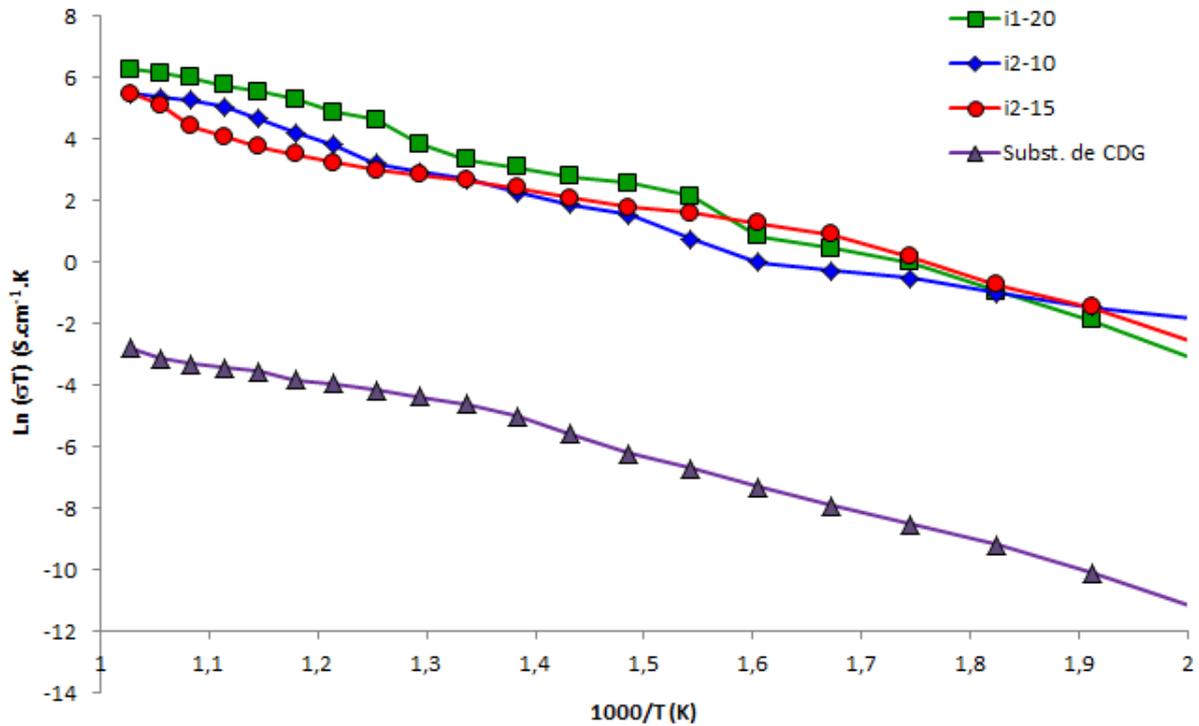


Figura 67 – Variação da condutividade elétrica em função da temperatura de medida no substrato de CDG e em filmes de material compósito (CFLE+CDG) depositados com temperatura de substrato de 450°C com Fs=1mL/min durante 20 min (i-1-20); Fs=2mL/min durante 10min (i2-10) e com Fs=2mL/min durante 15 min (i2-15).

Observa-se uma elevação contínua dos valores de condutividade elétrica em função da temperatura indicando um comportamento característico de um material semiconductor.

A Tabela 31 apresenta os valores de condutividade elétrica a 600°C e de energia de ativação dos filmes de material compósito (CFLE+CDG) ilustrados pela Figura 67. Destaca-se que quanto aos valores de energia de ativação as amostras i2-10 e i2-15 apresentam os menores valores.

Tabela 31 – Condutividade elétrica a 600°C e energia de ativação de filmes de material compósito (CFLE+CDG) depositados sobre substratos de CDG com Ts=450°C em diferentes fluxos de solução e de tempo de deposição.

Amostra	Condutividade Elétrica a 600°C (S/cm)	Energia de Ativação (eV)
i1-20	0,23	0,82
i2-10	0,14	0,69
i2-15	0,19	0,63

4.3.3. Caracterização Estrutural dos Filmes de Material Compósito (CFLE+CDG) como Intercamada de Transição sobre Substrato de CDG

Foram realizadas análises de DRX nos filmes de material compósito (CFLE+CDG) depositados sobre substratos de CDG. A Figura 68 ilustra os difratogramas de raios X referentes às amostras i1-20, i2-10 e i2-15 depositadas a 450°C todas tratadas termicamente a 800°C por 4h.

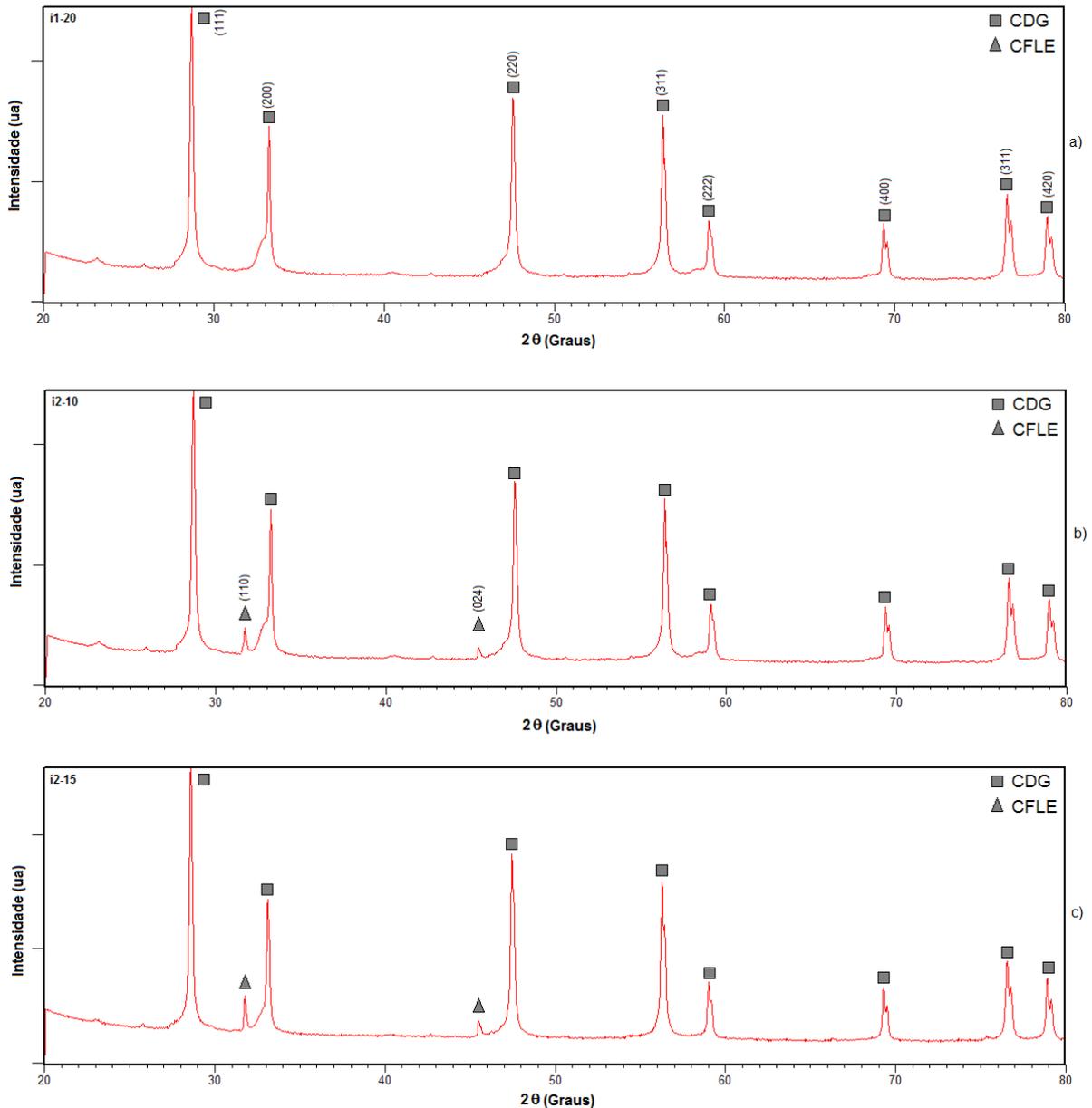


Figura 68 – Difratogramas de raios X de filmes de material compósito (CFLE+CDG) depositados a 450°C referentes às amostras: (a) i1-20; (b) i2-10; e (c) i2-15.

Os picos dos filmes foram identificados através das fichas 75-0161 (CDG) e JCPDS 48-0124 (CFLE) (ver Anexos I e II) e se apresentam relacionados apenas a estes materiais indicando que não foram introduzidos outros materiais após o processo de prensagem, sinterização e deposição. Apenas nos difratogramas referentes às amostras i2-10 e i2-15 (Figuras 68-b e 68-c) ficam evidenciados dois picos localizados em $2\theta = 31,74$ e $45,48^\circ$ referentes à fase CFLE o que não se apresenta no difratograma da amostra i1-20.

Os picos referentes à fase CDG nos difratogramas são provenientes do substrato e da parcela deste material no filme compósito.

Para fins de um direcionamento mais específico nos estudos, optou-se por utilizar o fluxo de solução de 2,0mL/min que apresentou 2 tempos de deposição (10 e 15min) a serem analisados. Desta forma, a intercamada com $F_s=1,0\text{mL/min}$ torna-se alvo de estudos em trabalhos futuros. Assim a Tabela 32 apresenta as duas configurações de parâmetros escolhidas a serem utilizadas nas deposições de filmes compósitos (CFLE+CDG) como intercamada de transição entre o substrato de CDG e o filme de CFLE.

Tabela 32 – Valores obtidos de espessura, condutividade elétrica a 600°C e energia de ativação de filmes de material compósito (CFLE+CDG) depositados sobre substratos de CDG com $T_s=450^\circ\text{C}$ nos respectivos fluxos de solução e de tempo de deposição.

Amostra	Fluxo de Solução (mL/min)	Tempo de deposição (min)	Caract. Morfológica		Caract. Elétrica	
			Aspecto	Espessura (μm)	Cond. Eléct. a 600°C (S/cm)	Energia de Ativ. (eV)
i2-10	2	10	sem trincas	2,06	0,14	0,69
i2-15	2	15	sem trincas	2,26	0,19	0,63

4.4. Caracterização dos Filmes de CFLE sobre filme de Material Compósito (CFLE+CDG) de Transição depositado sobre Substrato de CDG

Conforme citado no item 3.3.3, para fins de comparação, os parâmetros de deposição dos filmes de CFLE depositados sobre o material compósito de transição foram os mesmos parâmetros utilizados nos filmes de CFLE depositados diretamente sobre os substratos produzidos de CDG. A Tabela 33 apresenta estes parâmetros de deposição dos filmes de CFLE incluindo também os parâmetros de deposição dos filmes de material compósito de transição. Estes parâmetros globais definem uma configuração de deposição para cada amostra.

Tabela 33 – Parâmetros de deposição de filmes de CFLE e de filmes de material compósito de transição utilizados no processo de deposição sequenciada.

Parâmetros de Intercamada (Material compósito)			Parâmetros Filme (CFLE)			Amostra
Ts (°C)	Fs (mL/min)	td (min)	Ts (°C)	Fs (mL/min)	Td (min)	
450	2	10	450	1	20	i2-10//F1-20
				2	15	i2-10//F2-15
				3	10	i2-10//F3-10
		15		1	20	i2-15//F1-20
				2	15	i2-15//F2-15
				3	10	i2-15//F3-10

Os desempenhos dos filmes produzidos a partir dos parâmetros da Tabela 33 foram analisados a partir de caracterizações a serem apresentadas nos itens a seguir.

4.4.1. Caracterização Morfológica dos Filmes de CFLE sobre Camada de Transição sobre Substrato de CDG

As morfologias da superfície de filmes catódicos de CFLE depositados sobre material compósito de transição (CFLE+CDG 50:50% vol) e substrato de CDG foram analisados por microscopia confocal.

As comparações foram feitas entre os pares de mesmos parâmetros de deposição de filmes de CFLE sobre os diferentes filmes de material compósito (CFLE+CDG) depositados com tempo de deposição de 10min e 15min. Assim sendo, com base na Tabela 33, a morfologia da amostra i2-10//F1-20 será comparada à amostra i2-15//F1-20; a amostra i2-10//F2-15 com i2-15//F2-15; e amostra i2-10//F3-10 com i2-15//F3-10.

A Figura 69 apresenta imagens por microscopia confocal com aumento de 1075x das superfícies das amostras i2-10//F1-20 e i2-15//F1-20. Pode-se perceber que a amostra i2-15//F1-20 apresentou trincas, neste caso influenciado pela intercamada com td=15min, pois o mesmo não ocorre com a amostra i2-10//F1-20 que possui intercamada com td=10min. Isto se justifica, pois todos os demais parâmetros de deposição tanto da intercamada quanto da camada de CFLE são iguais.

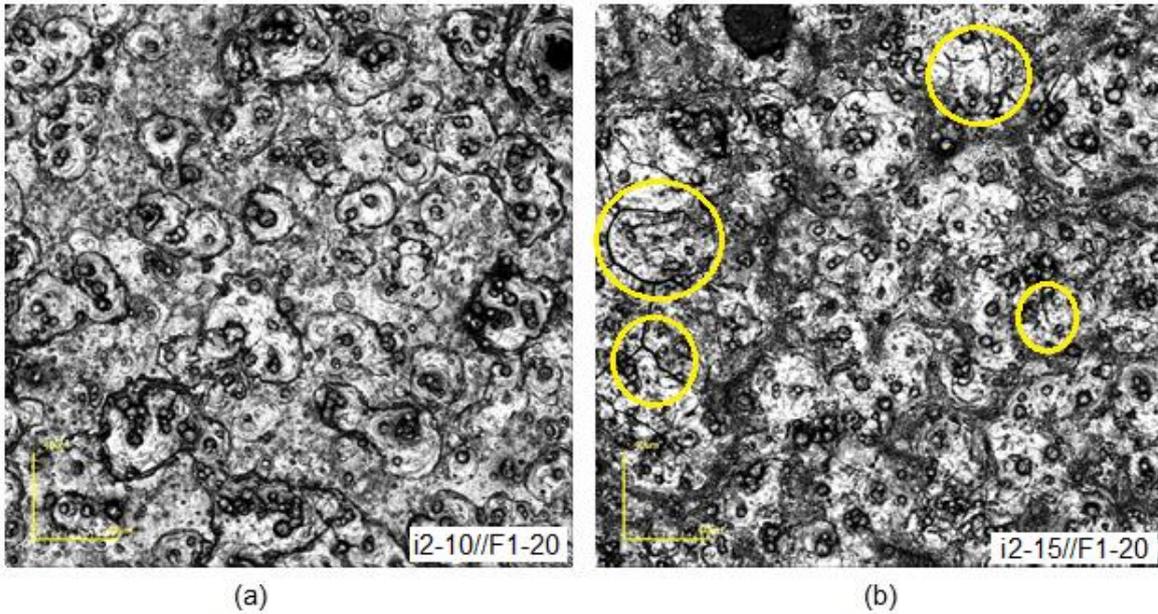


Figura 69 – Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de $\times 1075$ da microestrutura da superfície de filmes de CFLE depositados sobre material composto (CFLE+CDG) das amostras: (a) i2-10//F1-20 e (b) i2-15//F1-20.

A Figura 70 apresenta imagens por microscopia confocal com aumento de $1075\times$ das amostras i2-10//F2-15 e i2-15//F2-15. Pode-se perceber que a amostra i2-15//F2-15 apresentou trincas, neste caso também influenciado pela intercamada com $t_d=15\text{min}$, pois o mesmo não ocorre com a amostra i2-10//F2-15 que possui intercamada com $t_d=10\text{min}$. Da mesma forma todos os demais parâmetros de deposição tanto da intercamada quanto da camada de CFLE são iguais.

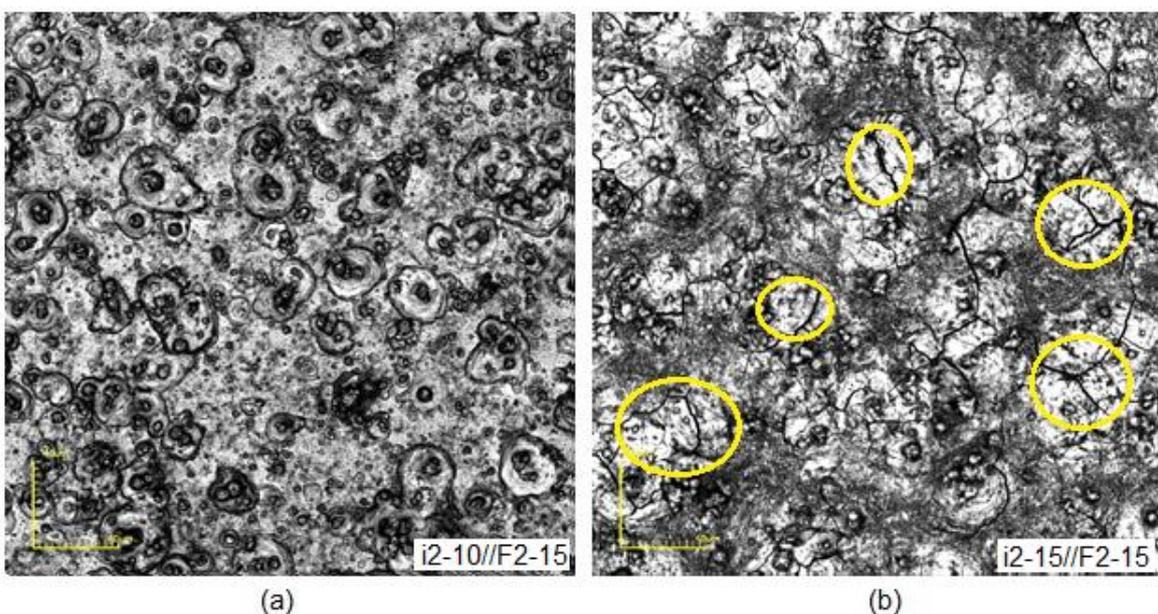


Figura 70 – Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de $\times 1075$ da microestrutura da superfície de filmes de CFLE depositados sobre material composto (CFLE+CDG) das amostras: (a) i2-10//F2-15 e (b) i2-15//F2-15.

Numa comparação entre as amostra i2-15//F1-20 (Figura 69-b) e a amostra i2-15//F2-15 (Figura 70-b), pode-se perceber que a quantidade de trincas apresentada pela amostra i2-15//F2-15 é maior. Muito possivelmente isto ocorreu devido à quantidade de fluxo de solução utilizada para a deposição da camada de CFLE na amostra i2-15//F2-15 ($F_s=2\text{mL/min}$) que foi maior do que a utilizada na amostra i2-15//F1-20 ($F_s=1\text{mL/min}$) e os demais parâmetros utilizados foram iguais.

A Figura 71 apresenta imagens por microscopia confocal com aumento de 1075x das amostras i2-10//F3-10 e i2-15//F3-10. Pode-se perceber que ambas apresentaram trincas e de modo mais evidente na amostra i2-15//F3-10. Isto se justifica pela influência do tempo de deposição da intercamada utilizado na amostra i2-15//F3-10 ($t_d=15\text{min}$) que foi maior do que o utilizado na amostra i2-10//F3-10 ($t_d=10\text{min}$).

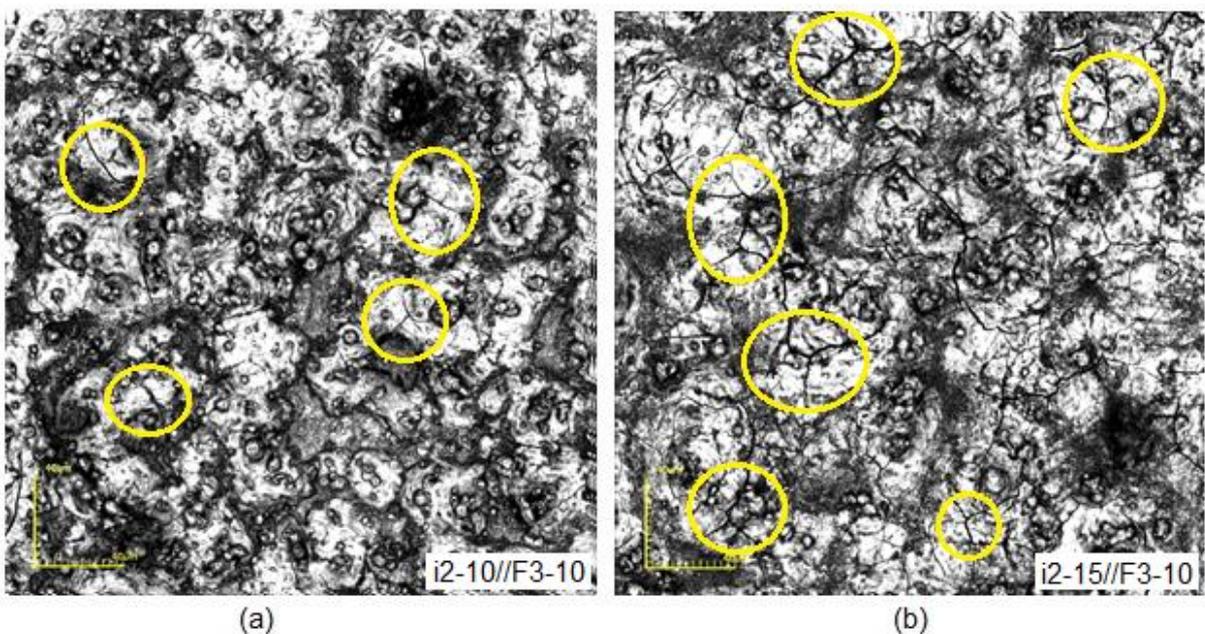


Figura 71 – Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de $\times 1075$ da microestrutura da superfície de filmes de CFLE depositados sobre material compósito (CFLE+CDG) das amostras: (a) i2-10//F3-10 e (b) i2-15//F3-10.

Numa comparação da amostra i2-10//F3-10 (Figura 71-a) com as amostras i2-10//F1-20 e i2-10//F2-15 nas quais não apresentam trincas (ver Figura 69-a e Figura 70-a), embora ambas tenham utilizado dos mesmos parâmetros de deposição nos respectivos filmes de intercamada (i2-10), o fluxo de solução da camada de CFLE da amostra i2-10//F3-10 foi superior às demais. Isto justifica a presença das trincas nesta comparação.

Através das micrografias apresentadas pelas Figuras 69, 70 e 71 pode-se perceber que apenas as amostras i2-10//F1-20 e i2-10//F2-15 não apresentaram trincas. Com base nas justificativas anteriormente citadas a comparações de rugosidade e caracterização elétrica foram realizadas apenas entre estas amostras.

A Figura 72 apresenta imagens por microscopia confocal com aumento de 1075x da seção transversal de filmes de CFLE da amostra i2-10//F1-20 depositado por 20 min na temperatura de substrato de 450°C com fluxo de solução de 1 mL/min (a) e da amostra i2-10//F2-15 depositado por 15 min na temperatura de substrato de 450°C com fluxo de solução de 2 mL/min (b), respectivamente.

A Tabela 34 apresenta as espessuras médias e desvio padrão obtidos através de análise da micrografia de seção transversal das amostras i2-10//F1-20 e i2-10//F2-15.

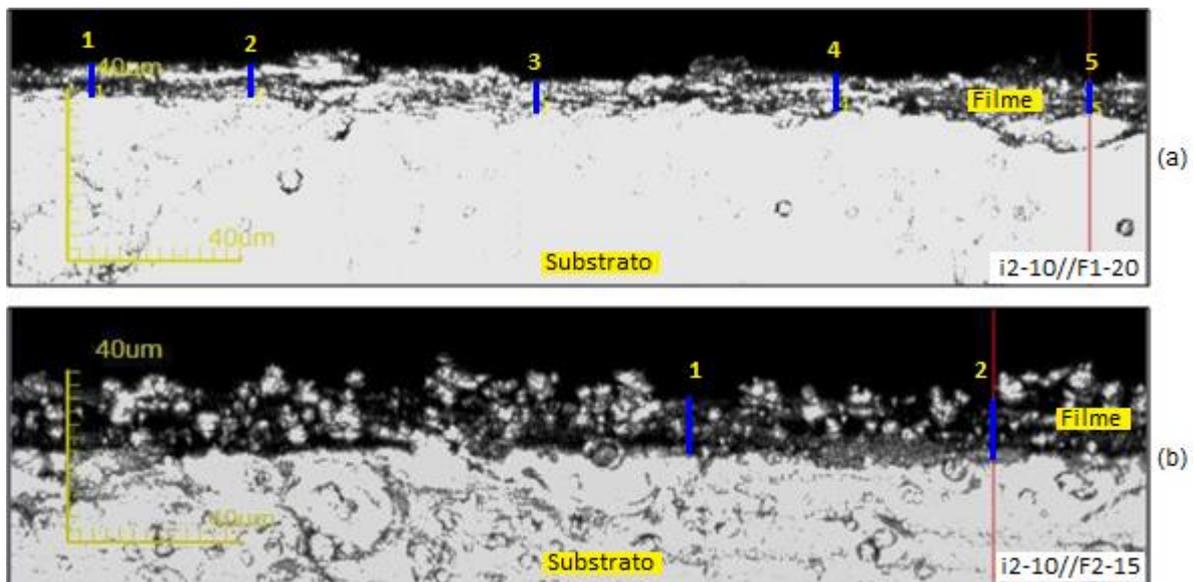


Figura 72 – Micrografias obtidas por microscopia confocal da seção transversal de filmes de CFLE amostras: (a) i2-10//F1-20 (depositada com $T_s=450^\circ\text{C}$, $F_s= 1 \text{ mL/min}$, $t_d=20 \text{ min}$) e (b) i2-10//F2-15 (depositada com $T_s=450^\circ\text{C}$, $F_s= 2 \text{ mL/min}$ e $t_d=15 \text{ min}$), ambas sobre material compósito de transição CFLE+CDG.

Tabela 34 – Valor médio de espessura e desvio padrão dos filmes de CFLE depositados sobre filme de material compósito (CFLE+CDG) e sobre substrato de CDG obtidos por micrografia de seção transversal nas respectivas amostras.

Amostras	Valor médio de espessura e Desvio Padrão (μm)
i2-10//F1-20	$7,14 \pm 0,68$
i2-10//F2-15	$11,27 \pm 1,29$

Também foram analisadas as rugosidades das amostras i2-10//F1-20 e i2-10//F2-15. As rugosidades foram calculadas por *software* específico do microscópio confocal utilizando dez linhas distribuídas horizontalmente conforme apresentado na Figura 73 com aumento de 430x. A amostra i2-10//F1-20 apresentou uma rugosidade de $0,171 \pm 0,075 \mu\text{m}$ (Figura 73-a) enquanto a amostra i2-10//F2-15 a rugosidade foi de $0,194 \pm 0,049 \mu\text{m}$ (Figura 73-b).

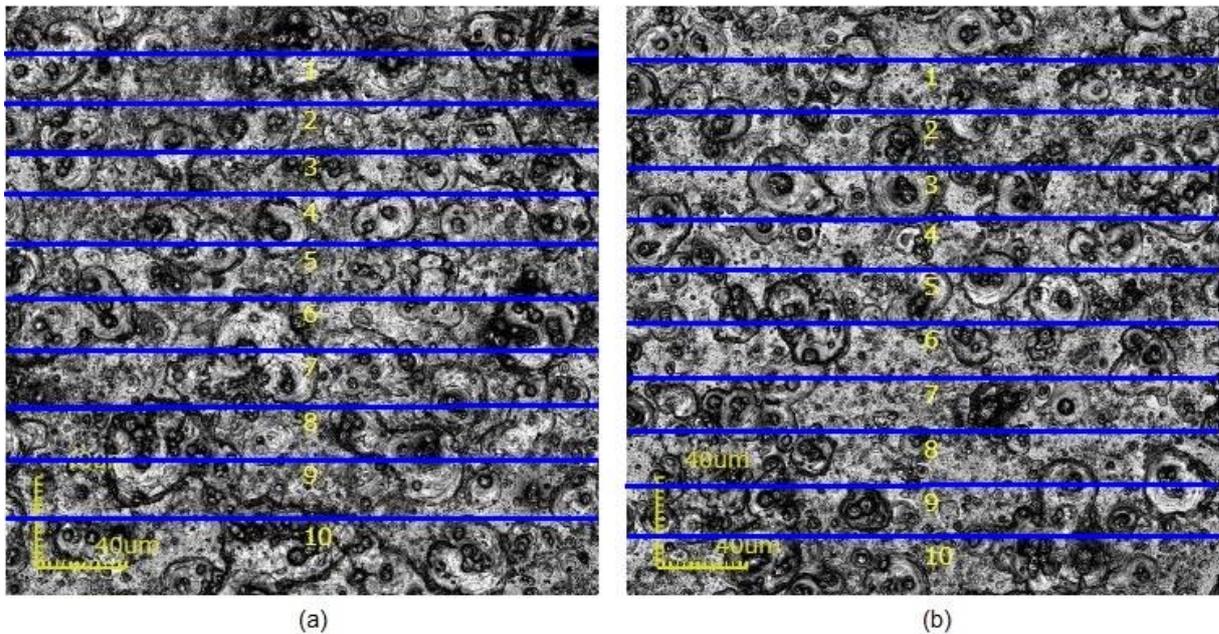


Figura 73 – Micrografias obtidas por microscopia confocal em 430x da microestrutura da superfície dos filmes de CFLE indicando as linhas utilizadas para medidas de rugosidade referente as amostras: (a) i2-10//F1-20 ($T_s=450^\circ\text{C}$, $F_s=1\text{mL/min}$, $t_d=20\text{min}$) e (b) i2-10//F2-15 ($T_s=450^\circ\text{C}$, $F_s=2\text{mL/min}$, $t_d=15\text{min}$), ambos depositados sobre material compósito de transição de CFLE+CDG.

Observa-se uma homogeneidade na superfície dos filmes uma vez que apresentam baixos valores de desvio padrão ($0,075\mu\text{m}$ para a amostra i2-10//F1-20 e $0,049 \mu\text{m}$ para a amostra i2-10//F2-15) nas medidas de rugosidade. Destaca-se que a amostra i2-10//F2-15 apresenta um valor maior de rugosidade em relação à amostra i2-10//F1-20. Isto indica uma influência maior do fluxo de solução comparado ao tempo de deposição na geração de rugosidades.

Para fins de comparação quanto à morfologia superficial, a Figura 74 apresenta imagens obtidas por micrografia confocal com aumento de 1075x de filmes de CFLE com a mesma estequiometria e concentração depositados por spray-pirólise sobre material compósito (CFLE+ZEI) com fluxo de solução de $2,0 \text{ mL/min}$ durante 20min a 400°C sobre substrato de ZEI do trabalho de Guimarães (2013)

(Figura 74-a) e sobre material compósito (CFLE+CDG) com o mesmo fluxo de solução durante 15min a 450°C sobre substrato de CDG referente a este trabalho (Figura 74-b). Observa-se que o filme desenvolvido por Guimarães (2013) apresenta trincas apesar de ser sido depositado com camada de transição sobre substrato de ZEI. Por outro lado, o filme desenvolvido neste trabalho não apresenta trincas.

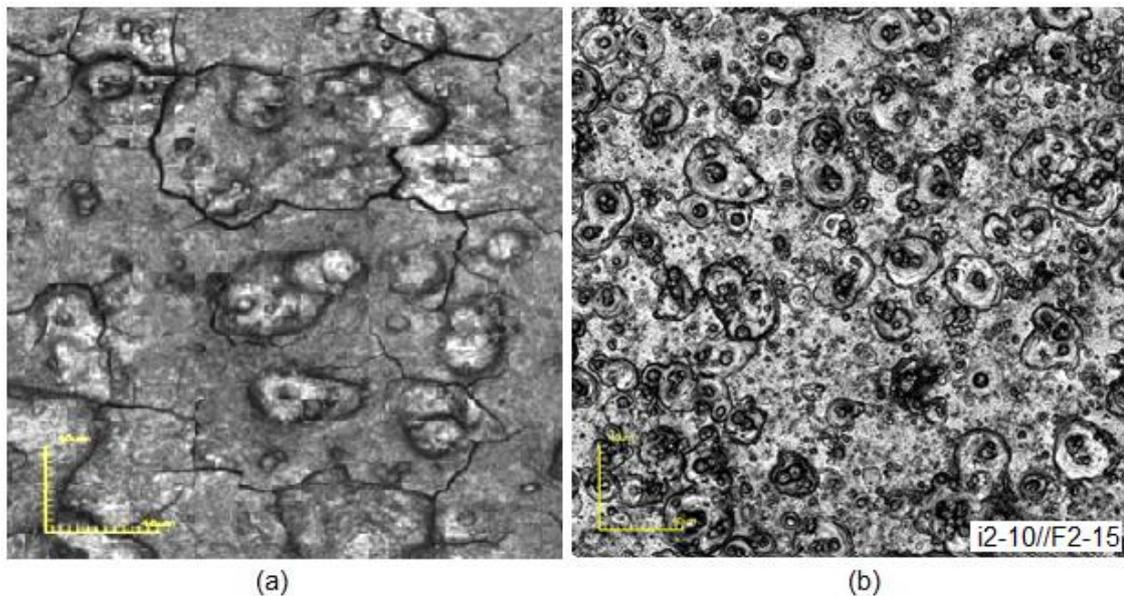


Figura 74 – Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de 1075x da estrutura da superfície de filmes de CFLE: (a) sobre filme compósito (CFLE+ZEI) depositado com $F_s=2,0\text{mL/min}$, $T_s=400^\circ\text{C}$ e $t_d=20\text{min}$ sobre ZEI (Guimarães, V.F. 2013) e (b) sobre filme compósito (CFLE+CDG) depositado com $F_s= 2,0\text{mL/min}$, $T_s=450^\circ\text{C}$ e $t_d=15\text{min}$ sobre CDG deste trabalho.

4.4.2. Caracterização Elétrica dos Filmes de CFLE sobre Camada de Transição sobre Substrato de CDG

A condutividade elétrica de filmes catódicos de CFLE depositados sobre a intercamada do material compósito (CFLE+CDG) foi estudada nas amostras i2-10//F1-20 e i2-10//F2-15 conforme citado anteriormente. As curvas médias para a variação da condutividade elétrica em função da temperatura para os filmes são apresentadas na Figura 75.

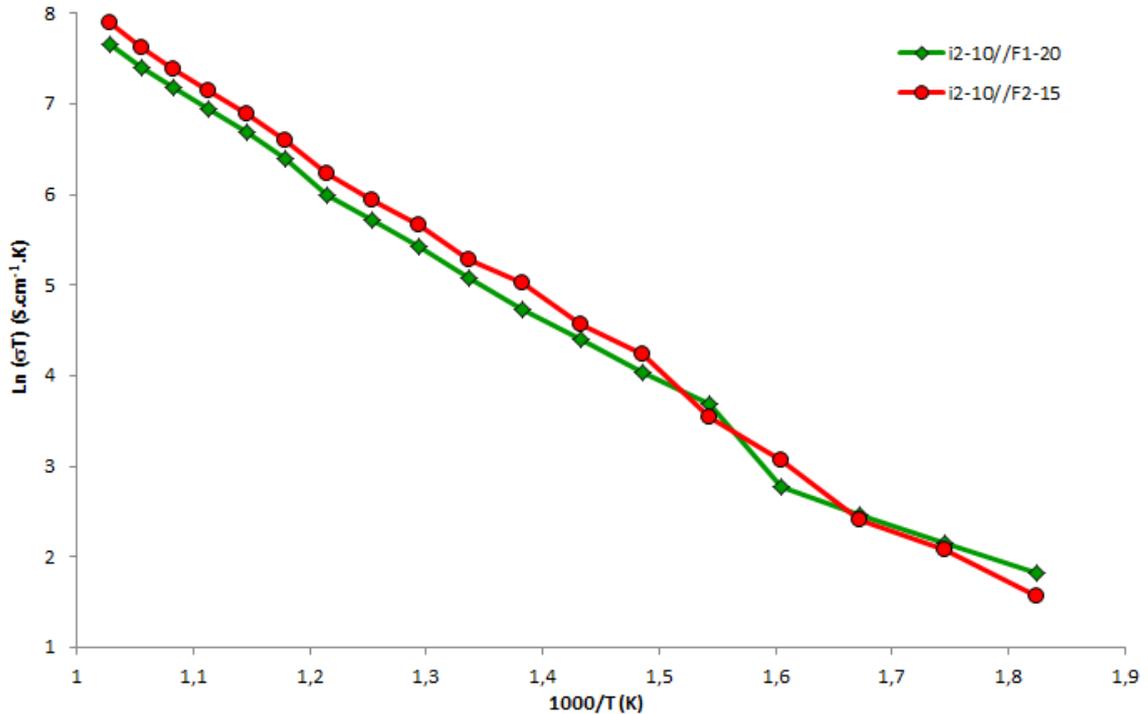


Figura 75 – Variação da condutividade elétrica em função da temperatura dos filmes de CFLE (amostras i2-10//F1-20 e i2-10//F2-15) sobre material composto sobre substrato de CDG.

Os valores de condutividade elétrica estimados a 600°C obtidos pelas amostras i2-10//F1-20 e i2-10//F2-15 foram 1,22 e 1,81S/cm, respectivamente. Estes valores são proporcionais à quantidade de material depositado considerando fluxo de solução e tempo de deposição utilizados. Numa comparação com a condutividade elétrica a 600°C da intercâmara utilizada (i2-10), a amostra i2-10//F1-20 apresentou um resultado 8,7 vezes maior enquanto que a amostra i2-10//F2-15 apresentou um valor de condutividade elétrica 9,2 vezes maior.

Quanto à energia de ativação os valores obtidos pelas amostras i2-10//F1-20 e i2-10//F2-15 foram 0,59 e 0,69 eV, respectivamente.

O valor da condutividade elétrica a 600°C obtido pela amostra i2-10//F2-15 ($\sigma_{600^{\circ}\text{C}}=1,81\text{S/cm}$) foi inferior ao relatado por Santos-Gómez *et al.* (2016) com 5,2 S/cm também com intercâmara estruturada. Numa comparação entre a condutividade elétrica a 700°C da amostra 450-3-30 sem intercâmara e com trinca ($\sigma_{700^{\circ}\text{C}}=45,8\text{S/cm}$) esta é maior que a condutividade elétrica também a 700°C obtido por Jamale *et al.* (2013) também sem intercâmara com 26,60 S/cm.

Quanto à energia de ativação, os valores obtidos nestes filmes com intercâmara de trabalho foram maiores que os obtidos por Guimarães (2013) com 0,30 eV e por Santos-Gómez *et al.* (2016) com 0,10 eV conforme citados na revisão bibliográfica ambos com intercâmara.

4.4.3. Caracterização Estrutural dos Filmes de CFLE sobre Camada de Transição sobre Substrato de CDG

Foi realizada análise de DRX no filme de CFLE sobre o material composto (CFLE+CDG) de transição sobre o substrato de CDG. A Figura 76 apresenta o difratograma das amostras i2-10//F1-20 e i2-10//F2-15.

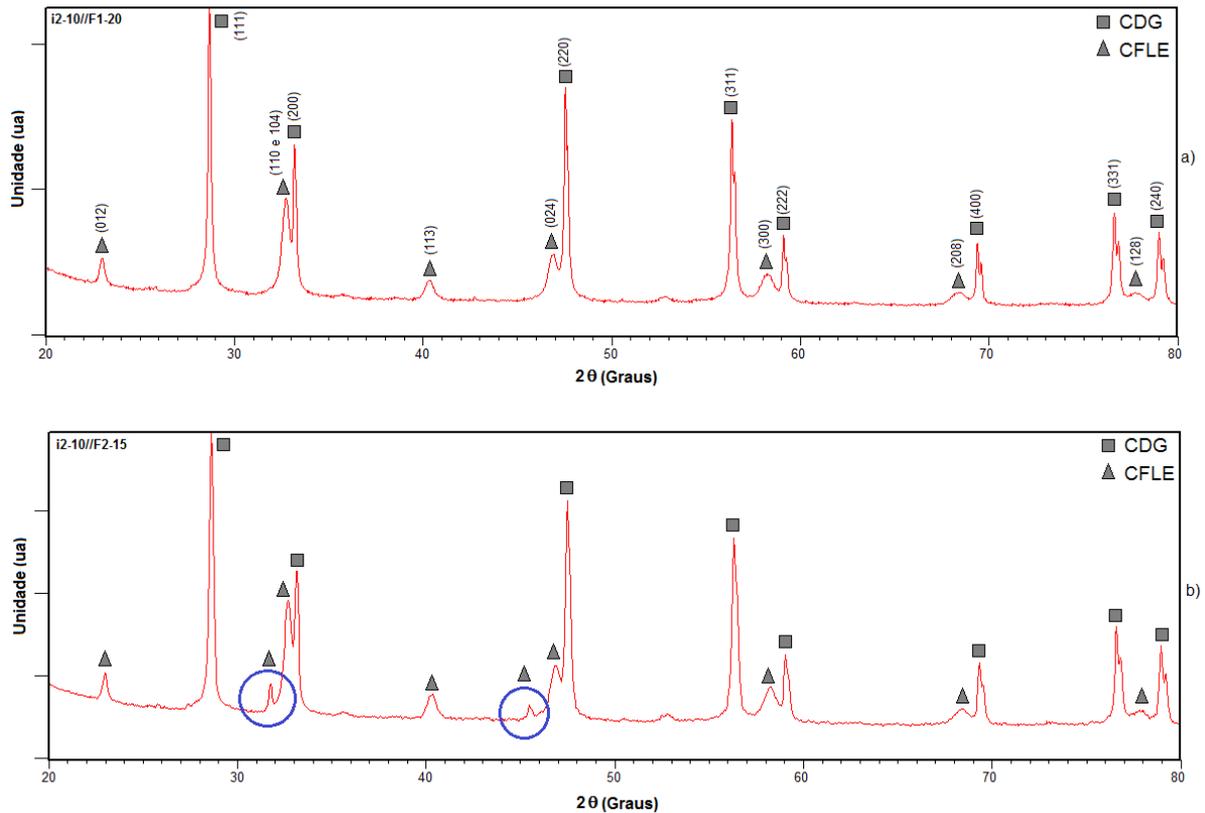


Figura 76 – Difratograma de raios X dos filmes de CFLE depositados sobre filme composto (CFLE+CDG) de transição referente às amostras: (a) i2-10//F1-20 e (b) i2-10//F2-15, sobre o substrato de CDG.

Os picos dos filmes foram identificados através dos arquivos JCPDS 48-0124 e 75-0161 e se apresentam relacionados à CFLE e a CDG indicando que não foram introduzidos outros materiais após o processo de prensagem, sinterização e deposição. Observa-se que a fase CFLE se faz presente com picos menos intensos que os do material do substrato (CDG). Similarmente, isto se justifica pela pouca espessura dos filmes depositados em comparação ao substrato. Ressalta-se ainda que o filme da camada intermediária também é composto por material de CDG.

O tamanho de cristalito obtido a partir da largura de pico a meia altura (FWHM) e o ângulo de difração de Bragg do pico de CFLE mais intenso foi de 33,7 nm tanto pela amostra i2-10//F1-20 quanto pela amostra i2-10//F2-15. Este valor está de acordo com a literatura que trata de pesquisas utilizando também a técnica de spray-pirólise como, por exemplo, Guimarães (2013) que obteve tamanho de cristalito variando entre 19,32 a 32,06nm para filmes de CFLE depositados sobre substrato de ZEI com temperaturas de tratamento térmico variando de 600 a 1000°C.

Destaca-se também os valores encontrados por Angoua *et al.* (2011) para filmes compósitos de CFLE+CDG depositados sobre substratos de ZEI por spray-pirólise. Neste caso, os tamanhos de cristalitos obtidos foram de 15 a 50nm com temperaturas de tratamento térmico variando de 700 a 900°C.

Os valores de tamanho de cristalito encontrados por Marrero-López *et al.* (2014) foram de 24 a 35nm. Estes valores foram obtidos de filmes de CFLE depositados em diferentes temperaturas (250 a 450°C) sobre substratos de quartzo por spray-pirólise com temperaturas de tratamento térmico variando de 650 a 850°C.

No difratograma referente à amostra i2-10//F2-15 (Figura 76-b) ficam evidenciados dois picos localizados em $2\theta = 31,74$ e $45,48^\circ$ referentes à fase CFLE o que não se apresenta no difratograma da amostra i2-10//F1-20. Possivelmente, a razão disto está relacionada ao tempo de deposição do filme CFLE que foi maior justamente para amostra onde os referidos picos foram evidenciados.

De forma resumida, a Tabela 35 apresenta as configurações de parâmetros utilizadas nas deposições dos filmes de material compósito (CFLE+CDG) como intercamada e dos filmes de CFLE sobre elas depositadas. Respectivamente são apresentados os aspectos e os valores obtidos de espessura total, condutividade elétrica a 600°C e energia de ativação.

Tabela 35 – Valores obtidos de espessura, condutividade elétrica a 600°C e energia de ativação de filmes CFLE depositados sobre material compósito (CFLE+CDG) com $T_s=450^\circ\text{C}$ nos respectivos Fluxos de Solução e Tempo de Deposição.

Amostra	Parâmetros de Deposição				Caracteriz. Morfológica	Caracteriz. Elétrica		
	Intercam.		Filme CFLE		Aspecto	Espessura total (μm)	Con. Elét. 600° C (S/cm)	Energia de Ativ. (eV)
	Fs (mL/min)	Td (min)	Fs (mL/min)	Td (min)				
i2-10//F1-20	2	10	1	20	sem trincas	7,143	1,22	0,59
i2-10//F2-15	2	10	2	15	sem trincas	11,268	1,81	0,69

4.5. Comparação entre os Filmes de CFLE sobre Substrato de CDG e os Filmes de CFLE sobre filme de Material Compósito (CFLE+CDG) depositado sobre Substrato de CDG

Em geral os filmes de CFLE depositados tanto sobre o substrato produzido de CDG quanto sobre o material compósito de CFLE+CDG como intercamada de transição sobre CDG apresentaram característica de semicondutor devido o aumento da condutividade elétrica com o aumento da temperatura de medida.

A Tabela 36 apresenta, de modo resumido, os resultados obtidos das amostras dos filmes de CFLE sobre o substrato de CDG que, conforme descrito na metodologia e a partir de considerações morfológicas e elétricas, apresentaram os melhores desempenhos para fins de comparação com amostras dos filmes de CFLE com intercamada em cada um dos fluxos de solução e na mesma Temperatura de Solução.

Tabela 36 - Resumo de parâmetros/caracterizações utilizados na produção de filmes de CFLE depositados sobre substrato produzido de CDG com os melhores desempenhos.

Fs (mL/min.)	Ts (°C)	td (min.)	Amostra	Caract. Morfológica		Caract. Elétrica		Carac. Estrut.
				Aspecto	Espessura (µm)	Cond. Elet. a 600°C (S/cm)	Energia de Ativ. (eV)	Tam. Cristal. (nm)
1	450	20	450-1-20	sem trincas	3,19	0,71	0,79	28,0
2		15	450-2-15	sem trincas	6,43	0,54	0,78	NR*

* Não realizado

A Tabela 37 apresenta, de modo resumido:

- Os resultados obtidos das amostras de melhor desempenho em cada fluxo de solução dos filmes de CFLE sobre CDG (ver Tabela 36);
- Os resultados obtidos dos filmes de CFLE depositados sobre os filmes compósitos (CFLE+CDG) como intercamada utilizados (ver Tabela 35).

Cabe ressaltar que na Tabela 37 as espessuras dos filmes de CFLE sobre o filme compósito como intercamada se refere ao valor total dos filmes depositados.

Tabela 37 – Resumo de parâmetros/caracterizações para comparação entre os filmes de CFLE selecionados e os filmes de CFLE sobre o material compósito como intercamada.

Tipo de Material	Fs (mL/min.)	td (min.)	Amostra	Caract. Morfológ.	Caract. Elétrica		Carac. Estrut.
				Espessura (µm)	Cond. Elet. a 600°C (S/cm)	Energia de Ativ. (eV)	Taman. de Cristalito (nm)
CFLE	1	20	450-1-20	3,19	0,71	0,79	28,0
	2	15	450-2-15	6,43	0,54	0,78	NR ^A
CFLE sobre intercamada	1	20	i2-10//F1-20	7,14 ^B	1,22	0,59	33,7
	2	15	i2-10//F2-15	11,27 ^B	1,81	0,69	33,7

^A NR – Não realizado

^B Inclui as espessuras dos filmes de CFLE e de intercamada.

A partir das considerações apresentadas, apenas os filmes de CFLE depositados sobre o substrato produzido de CDG, identificados como amostras 450-1-20 e 450-2-15, e os filmes de CFLE sobre o material compósito de transição de CFLE+CDG (50:50% vol.) identificados como amostras i2-10//F1-20 e i2-10//F2-15 foram analisados comparativamente.

Pode-se verificar pela Tabela 37 que todos os filmes catódicos com camada intermediária (CFLE+CDG) sobre substrato de CDG apresentaram condutividade elétrica superior aos filmes de CFLE depositados diretamente sobre CDG. De modo geral isto pode estar associado aos tamanhos de cristalitos e à microestrutura dos filmes. Além disso, os valores de energia de ativação dos filmes catódicos com intercamada também se apresentaram mais satisfatórios dos que os filmes depositados diretamente no substrato de CDG uma vez que apresentam menores valores.

Numa comparação entre as amostras de filmes catódicos com intercamada (i2-10//F1-20 e i2-10//F2-15), o filme que apresentou melhor desempenho foi o filme i2-10//F2-15. Isto pode estar associado ao fluxo de solução maior desta amostra (2,0mL/min) combinado ao seu tempo de deposição (15min) que propiciou uma maior espessura.

Este trabalho, portanto, apresenta uma importante contribuição para a literatura uma vez que foram produzidos e analisados filmes com características apropriadas para aplicação como eletrodo catódico em PaCOS-TI e com resultados satisfatórios utilizando a técnica de spray-pirólise. Ressalta-se ainda que este trabalho também verificou a contribuição da intercamada de transição em favorecer a eliminação de trincas através de um melhor casamento entre coeficientes de expansão térmica. Neste aspecto destaca-se também que além da contribuição na morfologia a intercamada também contribuiu para um melhor desempenho nas características elétricas dos filmes de CFLE.

Embora a condutividade elétrica de filmes de CFLE a 600°C obtida pela amostra i2-10//F2-15 tenha sido inferior ao apresentado em alguns estudos já citados, a Tabela 38 apresenta uma comparação entre este e outros trabalhos onde se verifica a contribuição da intercamada quanto à condutividade elétrica. A Tabela 38 apresenta valores de condutividade elétrica a 600°C, a 700°C e estimada a 800°C além da energia de ativação, relatados na literatura.

Tabela 38 – Comparação entre melhorias de condutividade elétrica dos filmes de CFLE a 600°C, 700°C e estimada a 800°C e energia de ativação proveniente de intercamada de transição entre eletrólito/catodo de CFLE de diferentes trabalhos.

Referência	Substrato	Condutividade Elétrica / [Energ. Ativ.]		
		600°C	700°C	800°C ^A
Beckel <i>et al.</i> (2007b)	CDG ^B	**	** / [1,55]	**
	CDG ^D	**	** / [1,27]	**
Guimarães (2013)	ZEI ^B	**	**	24,0 / [0,14]
	ZEI ^{D,C}	**	**	155,0 / [0,30]
Jamale <i>et al.</i> (2013)	CDG ^B	**	26,6 / [0,23]	**
Santos-Gómez <i>et at.</i> (2016)	CDG ^D	5,2 / [0,10]	**	**
Este trabalho	CDG ^B	0,8 / [0,78]	1,8 / [0,78]	4,2 / [0,78]
	CDG ^D	1,8 / [0,69]	2,7 / [0,69]	5,1 / [0,69]
	CDG ^{B,C}	36,1 / [0,35]	45,8 / [0,35]	70,2 / [0,35]

^A Valores estimados.

^B Sem intercamada.

^C Com trincas.

^D Com intercamada.

5. CONCLUSÕES

5.1. Conclusões

A partir dos resultados apresentados, pode-se concluir de forma geral que os parâmetros de deposição, particularmente, temperatura de substrato, fluxo de solução precursora e tempo de deposição influenciam diretamente nas propriedades dos filmes de CFLE e dos filmes do material compósito (CFLE+CDG) depositados por spray-pirólise sobre substratos de CDG. De forma mais específica, pode-se concluir que:

- Os substratos de CDG produzidos apresentaram densidade de 90,01%, uniformes e livres de trincas. O tamanho de cristalito obtido foi de 41,7nm. Não foi detectada a formação de fase secundária após o processo de sinterização na forma convencional. Desta forma, o substrato produzido é considerado apropriado para uso como eletrólito em deposição de filmes catódicos de CFLE por spray-pirólise.
- O filme de CFLE depositado a 450°C com fluxo de solução de 2,0 mL/min por 20min (450-2-20) sobre o substrato de CDG apresentou porosidade de 23,4%, valor este satisfatório para eletrodos catódicos o que atesta, sob este aspecto, a adequação da técnica de spray-pirólise e os parâmetros de deposição utilizados.
- O fluxo de solução precursora de 1,0 e 2,0mL/min ofereceram aos filmes depositados os melhores desempenhos dentro da faixa de tempo de deposição abordada. O fluxo de solução de 3,0mL/min foi excessivo para a deposição dos mesmos pois apresentaram trincas quando depositados durante 20 e 30 min na temperatura de substrato de 450°C (Tabela 19). Por outro lado, o fluxo de solução precursora de 0,5mL/min ofereceu uma taxa de deposição considerada pequena nas temperaturas de substrato verificadas.
- A análise das micrografias mostrou a influência do tempo de deposição da intercâmara na superfície dos filmes de CFLE sobre o filme de material compósito (CFLE+CDG), onde, amostras com intercâmaras depositadas por 15min apresentaram trincas o que não ocorreu com as amostras com intercâmaras depositadas por 10min, considerando que os demais parâmetros foram mantidos fixos.

- A intercamada de transição (CFLE+CDG) favoreceu a uma menor quantidade de trincas para os filmes de CFLE sobre ela depositados através de um melhor casamento entre os CET. A maior espessura obtida para filme de CFLE sem trincas foi de $7,40\mu\text{m}$ (amostra 450-2-20, ver Tabela 22) enquanto que para filmes com intercamada a espessura foi de $11,27\mu\text{m}$ (amostra i2-10//F2-15, ver Tabela 35).
- Os filmes de CFLE sobre substrato de CDG depositados a 450°C por 30 min com fluxo de solução de $2\text{mL}/\text{min}$ e $3\text{mL}/\text{min}$ apresentaram, embora trincados, os melhores valores de condutividade elétrica e de energia de ativação. A condutividade elétrica a 600°C nestes casos foram de 34,68 e 39,08 S/cm, respectivamente. A energia de ativação obtidas foram de 0,28 e 0,35 eV, respectivamente.
- A caracterização elétrica mostrou que os valores de energia de ativação dos filmes de CFLE sobre CDG (0,79 e 0,78eV) formam maiores na comparação com os dos filmes de CFLE sobre a intercamada de material compósito (CFLE+CDG) (0,59 e 0,69eV), conforme apresenta a Tabela 37. Não apenas isto, mas quanto à condutividade elétrica estimada a 600°C , os filmes de CFLE depositados sobre CDG apresentaram valores menores (0,71 e 0,54S/cm) comparados aos filmes depositados sobre a intercamada (1,22 e 1,81S/cm). Isto comprova a contribuição da intercamada de transição entre os materiais utilizados.
- Todos os filmes catódicos apresentaram formação de fase única com estrutura perovskita após o tratamento térmico a 800°C por 4h. Os picos apresentados pelos difratogramas de raios X estão em consonância com arquivos padrões JCPDS. O valor médio de tamanho de cristalito obtido foi de 27nm e 33,7nm para os filmes de CFLE depositados sobre o substrato de CDG e sobre a intercamada respectivamente. Estes valores sendo coerentes com a literatura.
- O filme que apresentou o melhor desempenho foi a amostra i2-10//F2-15 que não apresentou trincas, baixa rugosidade ($0,194 \pm 0,049 \mu\text{m}$), condutividade elétrica a 600°C de 1,81S/cm, energia de ativação de 0,69eV e tamanho de cristalito 33,7nm. Estes resultados possibilitam concluir que estes filmes se mostram adequados para aplicação em pilhas do tipo PaCOS-TI.

5.2. Sugestões para Trabalhos Futuros

- Produzir substratos de CDG com as mesmas características utilizadas neste trabalho, porém sinterizando-as a 1400°C para fins de comparação de sua densidade e seu desempenho como substrato de filmes de CFLE.
- Medir a estanqueidade dos eletrólitos de CDG produzidos.
- Produzir filmes compósitos (CFLE+CDG) com gradiente de porosidade e gradiente de composição buscando confeccionar uma interface gradual sob estes dois aspectos entre o catodo e o eletrólito.
- Medir propriedades térmicas da estrutura CFLE / CFLE+CDG / CDG, como coeficiente de expansão térmica e condutividade térmica.
- Caracterizar os filmes produzidos por Espectroscopia de Impedância.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

Angoua, B.F., Cantwell, P.R., Stach, E.A., Slamovich, E.B. (2011) Crystallization and electrochemical performance of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}\text{-Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ thin film cathodes processed by single solution spray pyrolysis. *Solid State Ionics*. 203: 62-68.

Angoua, B.F., Slamovich, E.B. (2012) Single solution spray pyrolysis of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}\text{-Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (LSCF–CGO) thin film cathodes, *Solid State Ionics*. 212: 10-17.

American Society for Testing and Materials – ASTM (2014). Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products, Ceramic Tiles, and Glass Tiles: ASTM C373-14. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014, www.astm.org.

Badwal, S.P.S., Foger, K. (1996) Solid Oxide Electrolyte Fuel Cell Review. *Ceramics International*. 22: 257-265.

Beckel, D., Biebele-Hütter, A., Harvey, A., Infortuna, A., Muecke, U.P., Prestat, M., Rupp, J.L.M., Gauckler, L.J. (2007) Thin Films for Micro Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of Power Sources*. 173 (1): 325-345.

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*. 178: 407-415.

Beckel, D., Dubachb, A., Grundy, A.N., Infortuna, A., Gauckler, L.J. (2008) Solid-state dewetting of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3\pm\delta}$ thin films during annealing. *Journal of the European Ceramic Society*. 28: 49-60.

Benzarouk, H., Drici, A., Mekhnache, M., Amara, A., Guerioune, M., Bernède, J.C. (2012) Effect of different dopant elements (Al, Mg and Ni) on microstructural, optical and electrochemical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis (SP). *Superlattices and Microstructures*. 52: 594-604.

Bocchi, N., Ferracin, L.C., Biaggio, S.R., (2000) Pilhas e baterias: funcionamento e impacto ambiental. *Química Nova na Escola*. 11: 3-9.

Brandon, N.P., Skinner, S., Steele, B.C.H. (2003) Recent advances in materials for fuel cells, *Annual Review of Materials Research*. 33: 183-213.

Blum, L., de Harrat, L.G.J., Malzbender, J., Menzler, N.H., Rimmel, J., Steinberger-Wilckens, R. (2013) Recent results in Jülich solid oxide fuel cell technology development. *Journal of Power Sources*. 241: 477-485.

Callister Jr., W.D. e Rethwisch, D.G. (2013) *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 7ª ed., John Wiley & Sons, Inc., p. 665-720.

Chen, F., Lin, Y., Frang, S., Su, D. (2015) SOFC electrolyte with higher oxygen ionic conductivity, *Fuel Cells Bulletin*, Elsevier, 5. May. News Feature, p. 12.

Cullity, B.D. e Stock, S.R. (2001) "*Elements of x-ray Diffraction*". 3. ed., New Jersey: Prentice Hall, Inc. 696p.

de Florio, D.Z., Fonseca, F.C., Muccillo, E.N.S., Muccillo, R. (2004) Materiais Cerâmicos para Células a Combustível. *Cerâmica*. 50 (316): 275-290.

de Florio, D.Z., Varela, J.A., Fonseca, F.C., Muccillo, E.N.S., Muccillo, R. (2007) Direcionamentos da tecnologia industrial de células a combustível de óxidos sólidos. *Química Nova*. 30 (5): 1339-1346.

De Jonghe, L.C., Jacobson, C.P., Visco, S.J. (2003) Supported electrolyte thin film synthesis of solid oxide fuel cells. *Annual Review Material Research*. 33: 169-182.

Ding, J.; Liu, J. (2008) An anode-supported solid oxide fuel cell with spray-coated yttria-stabilized zirconia (YSZ) electrolyte film. *Solid State Ionics*. 179: 1246-1249.

Esquirol, A., Kilner, J. Brandon, N. (2004) Oxygen transport in $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ / $\text{Ce}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_{3-x}$ composite cathode for IT-SOFCs. *Solid State Ionics*. 175: 63-67.

Fernandes, A.P.L. (2012) *Uso da técnica de serigrafia para deposição de filmes de catodo de pilha a combustível de óxido sólido*. Dissertação (Mestrado em Físico-Química), Belo Horizonte – MG, Universidade Federal de Minas Gerais, 104p.

Filipovic, L., Selberherr, S., Mutinati, G., Brunet, E., Steinhauer, S., Koch, A., Teva, J., Kraft, J., Siegert, J., Schrank, F. (2013) Modeling Spray Pyrolysis Deposition, *Proceedings of the World Congress on Engineering & Computer*, London: WCE, v. 2.

Fu, C.-Y., Chang, C.-L., Hsu, C.-S., Hwang, B.-H. (2005) Electrostatic spray deposition of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ films. *Materials Chemistry and Physics*. 91: 28-35.

Fu, C., Sun, K., Zhang, N., Chen, X., Zhou, D. (2007) Electrochemical characteristics of LSCF–SDC composite cathode for intermediate temperature SOFC. *Electrochimica Acta*. 52: 4589–4594.

Gomes, L. (2012) *Filmes de GLDEM depositados por spray-pirólise 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, 76p.

González, A.C. (2002) *Caracterização de filmes de CDS preparados pela técnica de Deposição por Laser Pulsado (PLD)*. Dissertação (Mestrado em Física), Recife-PE. Universidade Federal do Pernambuco, Departamento de Física, 109p.

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 (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Campos dos Goytacazes-RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro CCT-LAMAV, 158p.

Guimarães, A.O., Mansanares, A.M., Guimarães, V.F., Paes Jr. H.R.; Vargas, H. (2013) Assessment of the thermal expansion mismatch in lanthanum strontium cobalt ferrite-yttria stabilized zirconia two-layers systems using photoacoustic methodology. *Applied Physics Letters*. vol. 102, doi: 10.1063/1.4800064; American Institute of Physics, p1.

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

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

Hamedania, H.A., Dahmena, K-H., Li, D., Peydaye-Sahelia, H., Garmestania, H., Khaleelb, M. (2008) Fabrication of gradient porous LSM cathode by optimizing deposition parameters in ultrasonic spray pyrolysis. *Materials Science and Engineering Bl*. 153: 1-9.

Hansen, K. (2013) "Amplified Greenhouse Effect Shifts North's Growing Seasons". NASA Headquarters Press Release, <http://www.nasa.gov/topics/earth/features/growth-shift.html> em 10/09/2015 página mantida pela NASA.

Holtappels, P., Bagger, C. (2002) Fabrication and performance of advanced multi-layer SOFC cathodes. *Journal of the European Ceramic Society*. 22: 41-48.

Hou, S-e., Alonso, J.A., Goodenough, J. B. (2010) Co-free, iron perovskites as cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*. 195: 280-284.

Hwang, H.J., Moon, J.W. Lee, S. Lee, E.A. (2005) Electrochemical performance of LSCF-based composite cathodes for intermediate temperature SOFCs. *Journal of Power Sources*. 145: 243-248.

Jamale, A.P., Dubal, S.U., Patil, S.P., Bhosale, C.H., Jadhav, L.D. (2013) Influence of substrate temperature on structural, morphological and electrical properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ thin films for IT-SOFCs. *Applied Surface Science*. 286:78-82. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.09.020>.

Jamale, A.P., Bhosale, C.H., Jadhav, L.D. (2015) Electrochemical behavior of LSCF/GDC interface in symmetric cell: An application in solid oxide fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 623: 136-139.

Kaxiras, E. (2003) *Atomic and Electronic Structure of Solis*, Cambridge University Press, 667p. ISBN 0-521-52339-7.

Kim, J.H., Kim, H. (2012) $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ supported $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ cathodes for solid oxide fuel cells. *Ceramics International*. 38: 4669-4675.

Kim, S-D., Lee, J-J. Moon, H., Hyun, S-H., Moon, J., Kim, J., Lee, H-E. (2007) Effects of anode and electrolyte microstructures on performance of solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*. 169: 265-270.

Koep, E., Jin, C., Haluska, M., Das, R., Narayan, R., Sandhage, K., Snyder, R., Liu, M. (2006) Microstructure and electrochemical properties of cathode materials for SOFCs prepared via pulsed laser deposition. *Journal of Power Sources*. 161: 250-255.

Lakshminarayanan, N., Kuhn, J. N., Rykov, S.A., Millet, J.M., Ozkan, U.S. (2010) Doped LaFeO₃ as SOFC catalysts: Control of oxygen mobility and oxidation activity. *Catalysis Today*. 157: 446-450.

Larminie, J. (2003) Fuel Cell Systems Explained. 2. ed. Chichester, UK: John Wiley and Sons, Inc., 418p.

Leite, O.S. (2017) *Eletrólitos para pilhas PaCOS-TI derivados de filmes de GLDEM*. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Campos dos Goytacazes-RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro CCT-LAMAV, 153p.

Leng, Y., Chan, S.H., Liu, Q. (2008) Development of LSCF-GDC composite cathodes for low-temperature solid oxide fuel cells with thin film CDG electrolyte. *International Journal of Hydrogen Energy*. 33: 3808-3817.

Li, N., Verma, A., Singh, P., Kim, J-H. (2013) Characterization of La_{0,58}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-δ}-Ce_{0,8}Gd_{0,2}O₂ composite cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Ceramics International*. 39: 529-538.

Lin, Y., Barnett, S.A. (2008). La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{3-δ}-La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-θ} composite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*. 179: 420-427.

Liu, L., Kim, G.-Y., Chandra, A., (2010) Fabrication of solid oxide fuel cell anode electrode by spray-pyrolysis. *Journal of Power Sources*. 195: 7046-7053.

Liu, L., Kim, G.-Y., Hillier, A.C., Chandra, A. (2011) Microstructural and electrochemical impedance study of nickel-Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95} anodes for solid oxide fuel cells fabricated by ultrasonic spray pyrolysis. *Journal of Power Sources*. 196: 3026-3032.

Liu, M.; Lynch, M.E., Blinn, K., Alamgir, F.M., Choi, Y. (2011) Rational SOFC material design: new advances and tools. *Materials Today*. 14 (11): 534-535.

Liu, Y., Zha, S., Liu, M. (2004) Nanocomposite electrodes fabricated by a particle-solution spraying process for low-temperature SOFCs. *Chemical Materials*. 16: 3502-3506.

Liu, Z., Han, M.-F., Miao, W.-T. (2007) Preparation and Characterization of Graded Cathode $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$. *Journal of Power Sources*. 173 (2): 837-841.

Ma, Q., Tietz, F. (2012) Comparison of Y and La-substituted SrTiO_3 as the anode materials for SOFCs. *Solid State Ionics*. 225: 108-112.

Marinha, D., Rossignol, C., Djurado, E. (2009) Influence of electrospraying parameters on the microstructure of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{F}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ films for SOFCs. *Journal of Solid State Chemistry*. 182: 1742-1748.

Marrero-López, D., Romero, R., Martín, F., Ramos-Barrado, J. R. (2014) Effect of the deposition temperature on the electrochemical properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ cathode prepared by conventional spray-pyrolysis. *Journal of Power Sources*. 255: 308-317.

Minh, N. Q. (1993) Ceramic Fuel Cells. *Journal of the American Ceramic Society*. 76 (3): 563-588.

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

Mota, L., Silva, M.G., Souza, V.P., Vargas, H., Guimarães, V.F., Paes Jr, H.R. (2010) On the use of photoacoustic technique for monitoring the thermal properties of lanthanum strontium cobalt ferrite-yttria stabilized zirconia two-layer systems. *Thin Solid Films*. 519: 938-942.

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

Muecke, U.P., Messing, G.L., Gauckler, L.J. (2009) The Leidenfrost effect during spray pyrolysis of nickel oxide-gadolinia doped ceria composite thin films. *Thin Solid Film*. 517: 1515-1521.

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

Neagu, R., Perednis, D., Princivalle, A., Djurado, E. (2006) Zirconia coatings deposited by electrostatic spray deposition. Influence of the process parameters". *Surface & Coatings Technology*. 200: 6815-6820.

Nesaraj, A.S. (2010) Recent developments in solid oxide fuel cell technology – a review. *Journal of Scientific & Industrial Reserch*. 69: 169-176.

O'Hayre, R., Cha, S., Colella, W., Prinz, F.B., (2005) *Fuel Cell Fundamentals*. 1. ed. New York: Wiley, 432p.

Ohring, M. (1991) The materials science of thin films: deposition & structure. *Academic Press, Inc.*, 794p.

Perednis, D., Wilhelm, O., Pratsinis, S.E., Gauckler, L.J. (2005) Morphology and deposition of thin yttria-stabilized zirconia films using spray pyrolysis. *Thin Solid Films*. 474: 84-95.

Perednis, D., Gauckler, L.J. (2004) Solid oxide fuel cells with electrolytes prepared via spray pyrolysis. *Solid State Ionics*. 166: 229-239.

Perondi, L.F., Miranda, L.C.M., (1987) Minimal volume photoacoustic cell measurement of thermal diffusivity: effect of the thermoelastic sample bending. *Journal of Applied Physics*. 62: 2955-2959.

Qiang, F., Sun, K.N., Zhang, N.Q., Zhu, X.D., Le, S.R., Zhou, D.R. (2007) Characterizations of electrical properties of CDG doped A-site deficient LSCF based composite cathode using impedance spectroscopy. *Journal of Power Sources*. 168: 338-345.

Rabelo, S.S. (2009). *Filmes de Manganita de Lantânio Dopados com Estrôncio para Utilização como Catodo em Pilhas a Combustível do tipo PaCOS-TI*. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Campos dos Goytacazes-RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro CCT-LAMAV, 128p.

Reolon, R.P., Halmenschlager, C.M., Neagu, R., Malfatti, C.F., Bergmann, C.P. (2014) Electrochemical performance of gadolinia-doped ceria (CGO) electrolyte thin films for ITSOFC deposited by spray pyrolysis. *Journal of Power Sources*. 261: 348-255.

Ricote, S., Bonanosa, N., Rørvikb, P.M, Haavikb, C. (2012) Microstructure and performance of $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ cathodes deposited on $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY) by infiltration and spray pyrolysis. *Journal of Power Sources*. 209: 172-179.

Rocha, O.P. (2016) *Implementação de um sistema de spray-pirólise automatizado para deposição de filmes cerâmicos com gradiente de funcionalidade e dispositivos multicamadas*. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Campos dos Goytacazes-RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro CCT-LAMAV, 171p.

Rueden, C.T.; Schindelin, J. & Hiner, M.C. (2017), ImageJ2: ImageJ for the next generation of scientific image data. *BMC Bioinformatics*. 18:529 doi:10.1186/s12859-017-1934-z.

Russ, J.C., Dehoff, R.T. (2000) *Practical Stereology*, 2. ed., New York: Plenum Press. 321p.

Santillán, M.J., Caneiro, A., Quaranta, N., Boccaccini, A.R. (2009) Electrophoretic deposition of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ cathodes on $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ substrates for intermediate temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC). *Journal of the European Ceramic Society*. 29: 1125-1132.

Santos-Gómez, L., Porrás-Vázquez, J.M., Martín, F., Ramos-Barrado, J.R., Losilla, E.R., Marrero-López, D. (2016). An easy and innovative method based on spray-pyrolysis deposition to obtain high efficiency cathodes for Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of Power Sources*. 319: 48-55.

Santos-Gómez, L., Porrás-Vázquez, J.M., Losilla, E.R., Martín, F., Ramos-Barrado, J.R., Marrero-López, D. (2018) LSCF-CGO nanocomposite cathodes deposited in a single step by spraypyrolysis. *Journal of the European Ceramic Society*. 38: 1647-1653.

Seo, D.J., Ryu, K.O., Parka, S.B., Kim, K.Y., Song, R.H. (2006) Synthesis and properties of $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-x/2}$ solid solution prepared by flame spray pyrolysis. *Materials Research Bulletin*. 41: 359-366.

Shao, Z.; Zhou Wei; Zhu Zhonghua (2012) Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Progress in Materials Science*. 57: 804-806.

Singh, B., Ghosh, S., Aich, S., Roy, B. (2017) Low temperature solid oxide electrolytes (LT-SOE): A review. *Journal of Power Sources*. 339: 103-135.

Singhal, S.C. (2000) Advances in solid oxide fuel cell technology. *Solid State Ionics*. 135: 305-313.

Singhal, S.C., Kendall, K. (2003) *High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*. 1. ed. New York: Elsevier Ltd., 406p. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-185617387-2/50018-0>.

Souza, F.D.; Silva, A.G.P.; Matias, Í. O. (2017) Uma nova proposta de ferramenta para processamento de análise de imagens de materiais baseada em assistentes de interface. *Anais do Encontro de Engenharia, Ciência de Materiais e Inovação do Estado do Rio de Janeiro - II EECMI 2017*, Campos dos Goytacazes: UENF.

Souza, J. (2012) *Produção e caracterização de filmes de CDG depositados sobre substratos de quartzo e NiO-CDG por spray-pirólise*. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Campos dos Goytacazes-RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro CCT-LAMAV, 97p.

Souza, J., Paes Jr., H.R. (2007) Filmes Finos de CeO₂ depositados por Spray-pirólise. *Revista Matéria*. 12 (1): 39-43.

Steinberger-Wilckens, R., Vinke, I.C., Blum, L., Remmel, J., Tietz, F., Quadackers, W.J., in: Mogensen M. (Ed.) (2004) Progress in SOFC Stack Development at Forschungszentrum Jülich. *Proceedings of the Sixth European SOFC Forum*. Oberrohrdorf, Switzerland: European Fuel Cell Forum, v. 1, p.11-19.

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

Suntivich, J., Gasteiger, H.A., Yabuuchi, N., Nakanishi, H., Goodenough, J.B. (2011) Design principles for oxygen-reduction activity on perovskite oxide catalysts for fuel cells and metal–air batteries. *Nature Chemistry*, doi:10.1038/NCHEM.1069.

Sun, C., Hui, R., Roller, J. (2010) Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review. *Journal Solid State Electrochem*. 14: 1125-1144.

Sun, J.L., Wang, J.X., He, C.R., Shen, P., Wang, Q., Miao, H., Wang, G.W. (2015) Synthesis and electrical properties of screen-printed doped ceria interlayer for IT-SOFC applications. *Journal of Alloys and Compounds*. 628: 450-457.

Svensson, A.M., Sunde, S., Nisancioglu, K. (1996) A mathematical model of the porous SOFC cathode. *Solid State Ionics*. (86-88): 1211-1216.

- Švarcová, S., Wiik, K., Tolchard, J., Bouwmeester, H.J.M., Grande, T. (2008) Structural instability of cubic perovskite $Ba_xSr_{1-x}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$. *Solid State Ionics*. 178: 1787-1791.
- Szymczewska, D., Karczewski, J., Chrzana, A., Jasinski, P. (2016) CGO as a barrier layer between LSCF electrodes and YSZ electrolyte fabricated by spray pyrolysis. *Solid State Ionics*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2016.11.008>.
- Tai, L.W., Nasrallah, M.M., Anderson, H.U., Sparlin, D.M., Sehlin, S.R. (1995) Structure and electrical properties of $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$. - Part 1. The system $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{1-y}Fe_yO_3$. *Solid State Ionics*. 76: 259-271.
- Trindade, G.S. (2008) *Fabricação e caracterização de pilhas a combustível de óxido sólido suportadas pelo eletrólito com anodo de níquel/zircônia estabilizada com ítria*. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) Rio de Janeiro-RJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro - COPPE, 82p.
- Tu, H., Stimming, U. (2004) Advances, aging mechanisms and lifetime in solid-oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*. 127: 284-293.
- Vargas, H., Miranda, L.C.M. (1988) Photoacoustic and related photothermal techniques. *Physics Reports*. 161: 43-101.
- Vargas, R.A., Chiba, R., Andreoli, M., Seo, E.S.M. (2007) Síntese e caracterização de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ e $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$ utilizados como catodo em células a combustível de óxido sólido. *Revista Matéria*. 12(1): 8-21.
- 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.

Venâncio, S.A. (2011). *Desenvolvimento de Anodo Funcional para a Utilização Direta de Etanol em Pilha A Combustível de Óxido Sólido*. Tese (Doutorado Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Rio de Janeiro-RJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro - COPPE, 253p.

Wang, S.; Katsuki, M.; Dokiya, M.; Hashimoto, T. (2003) High temperature properties of $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ phase structure and electrical conductivity. *Solid State Ionics*. 159: 71-78.

Weber, A., Ivers-Tiffée, E. (2004) Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications. *Journal of Power Sources*. 127: 273-283.

Wendt, H., Götz, M., Linardi, M. (2000) Tecnologia de Células a Combustível. *Química Nova*. 23(4): 538-546.

Wu, G. R., Sasaki, M., Isa, T., Negishi, H., Inoue, M., Gao, W. X., Xiong, G. C. (2001) Small polaron effect on carrier recombination in perovskite manganite thin films. *Solid State Communications*. 118: 419-424.

Xi, X., Kondo, A., Kozawa, T., Naito, M. (2016) LSCF–GDC composite particles for solid oxide fuel cells cathodes prepared by facile mechanical method. *Advanced Powder Technology*. 27: 646-651.

Zhang, T.S., Ma, J., Chan, S.H., Kilner, J.A. (2005) Grain boundary conduction of $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ ceramics derived from oxalate coprecipitation: effects of loading sintering temperature. *Solid State Ionics*. 176: 377-384.

Zhen, Y.D., Tok A.I.Y., Jiang, S.P., Boey, F.Y.C. (2008) Fabrication and performance of gadolinia-doped ceria-based intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*. 178: 69-74.

7. ANEXOS E APÊNDICES

7.1. ANEXO I – Ficha Padrão JCPDS para CDG

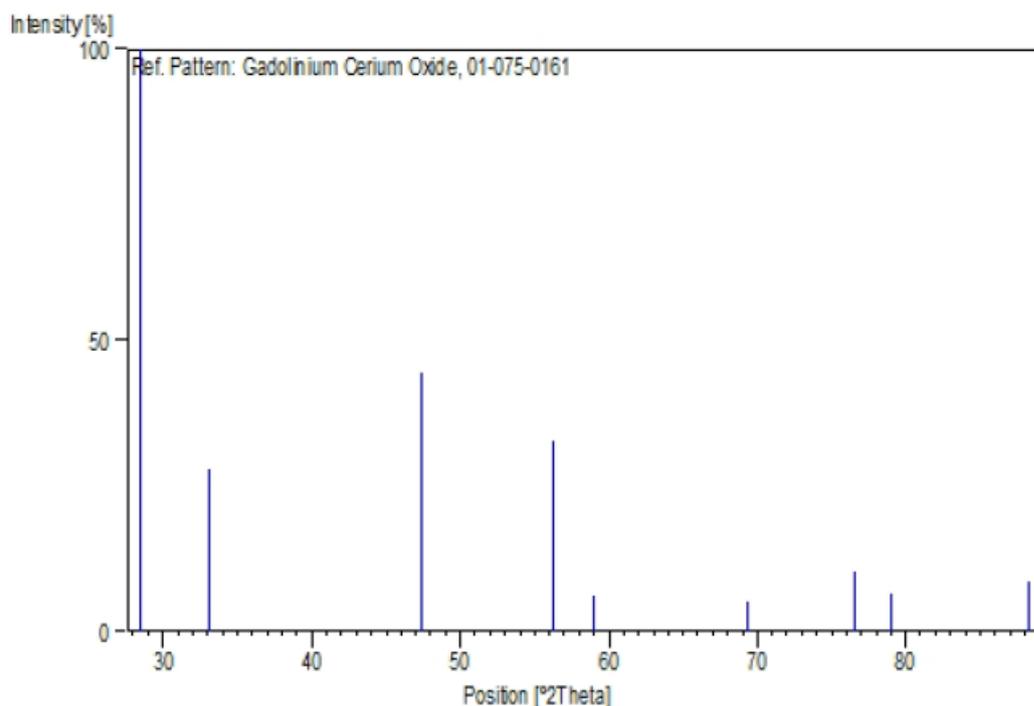
Name and formula

Reference code:	01-075-0161
ICSD name:	Gadolinium Cerium Oxide
Empirical formula:	Ce _{0,9} Gd _{0,1} O _{1,95}
Chemical formula:	Gd _{,10} Ce _{,90} O _{1,95}

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	3,12808	28,512	100,0
2	2	0	0	2,70900	33,040	27,9
3	2	2	0	1,91555	47,423	44,6
4	3	1	1	1,63359	56,268	32,8
5	2	2	2	1,56404	59,011	6,0
6	4	0	0	1,35450	69,319	5,2
7	3	3	1	1,24297	76,592	10,3
8	4	2	0	1,21150	78,962	6,5
9	4	2	2	1,10594	88,296	8,4

Stick Pattern



References

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

7.2. ANEXO II – Ficha Padrão JCPDS para CFLE

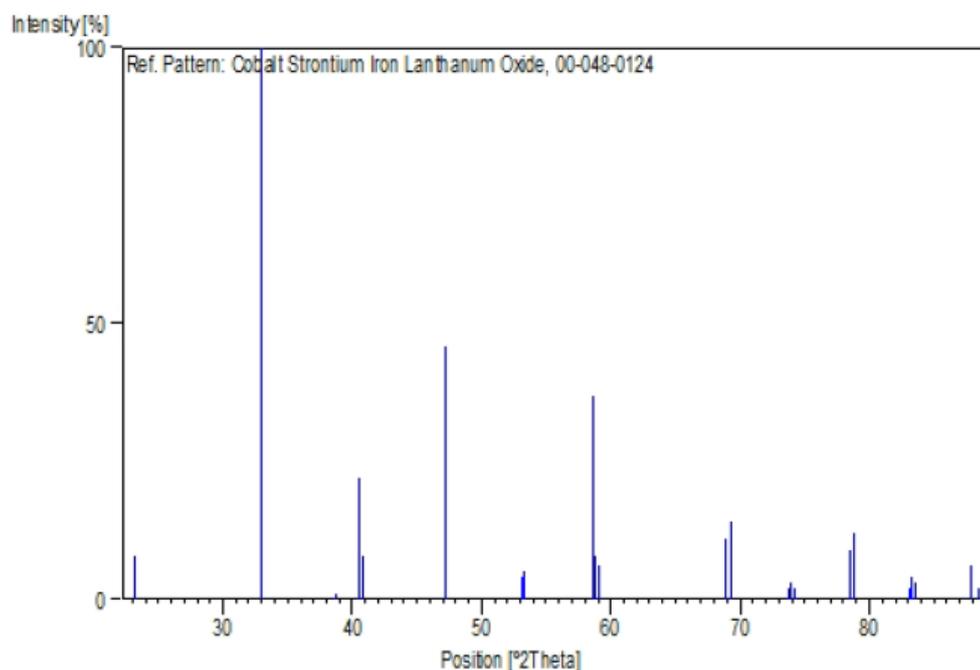
Name and formula

Reference code:	00-048-0124
PDF index name:	Cobalt Strontium Iron Lanthanum Oxide
Empirical formula:	$\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{La}_{0,6}\text{O}_3\text{Sr}_{0,4}$
Chemical formula:	$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	1	2	3,84200	23,132	8,0
2	1	1	0	2,72260	32,870	97,0
3	1	0	4	2,71140	33,010	100,0
4	1	1	3	2,31780	38,822	1,0
5	2	0	2	2,22170	40,573	22,0
6	0	0	6	2,20970	40,803	8,0
7	0	2	4	1,92150	47,267	46,0
8	1	2	2	1,72110	53,175	4,0
9	1	1	6	1,71580	53,352	5,0
10	3	0	0	1,57170	58,695	37,0
11	2	1	4	1,56960	58,781	8,0
12	0	1	8	1,56340	59,037	6,0
13	2	2	0	1,36130	68,924	11,0
14	2	0	8	1,35570	69,249	14,0
15	3	1	2	1,28310	73,789	2,0
16	3	0	6	1,28070	73,950	3,0
17	1	0	10	1,27610	74,262	2,0
18	1	3	4	1,21670	78,559	9,0
19	1	2	8	1,21350	78,807	12,0
20	0	4	2	1,16070	83,158	2,0
21	2	2	6	1,15890	83,316	4,0
22	0	2	10	1,15530	83,634	3,0
23	4	0	4	1,11070	87,820	6,0
24	0	0	12	1,10450	88,441	2,0

Stick Pattern



7.3. APÊNDICE I – Estudo da porosidade do filme de CFLE sobre substrato de CDG

A Figura 77 ilustra a micrografia de seção transversal obtida por microscopia confocal com aumento de 17091x do filme de CFLE depositado a 450°C com fluxo de solução de 2,0 mL/min por 20 min sobre substrato de CDG (Amostra 450-2-20). A partir desta Figura 77 foi possível desenvolver um estudo de porosidade nos filmes de CFLE.

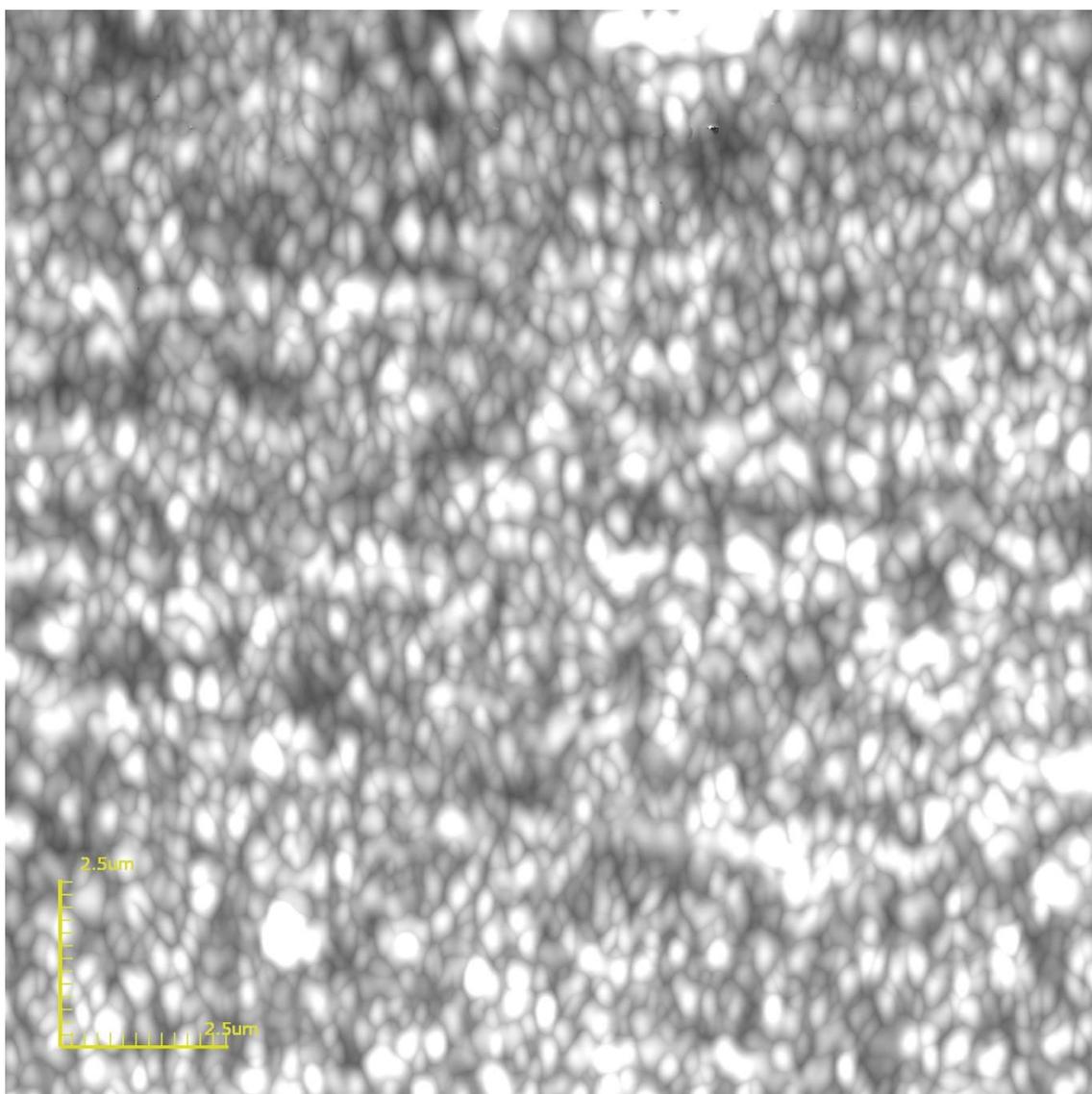


Figura 77 – Micrografia de seção transversal obtida por microscopia confocal com aumento de 17091x de filme de CFLE depositado a 450°C com fluxo de solução de 2,0 mL/min por 20 min sobre substrato de CDG.

A Figura 78 apresenta o resultado do processamento limiarização onde a parcela em preto se refere a poros e a parte branca fase de CFLE, ou seja, uma imagem binarizada. Este processamento de imagem foi feito pelo *software* ImageJ2 (Rueden, C. T. et al., 2017) com ferramental baseado em assistentes de interface desenvolvido pelo Lamav/CCT (Souza, F. D. et al., 2017).



Figura 78 – Imagem binarizada processada por *software* da micrografia de seção transversal obtida por microscopia confocal com aumento de 17091x de filme de CFLE depositado a 450°C com fluxo de solução de 2,0 mL/min por 20 min sobre substrato de CDG.

Pela análise da Figura 78 realizada pelo referido software, sendo a imagem de 570x571 pixels perfazendo um total de 325470 pixels, foram obtidos 76162 pixels referentes a poros representando 23,4% de porosidade. A Figura 79 apresenta a imagem original com contornos nas regiões de poros a partir do processamento de *overlay* nestas regiões. Percebe-se um gradiente de porosidade entre as extremidades superior e inferior, sendo, portanto, menos poroso nas proximidades com o substrato de CDG.

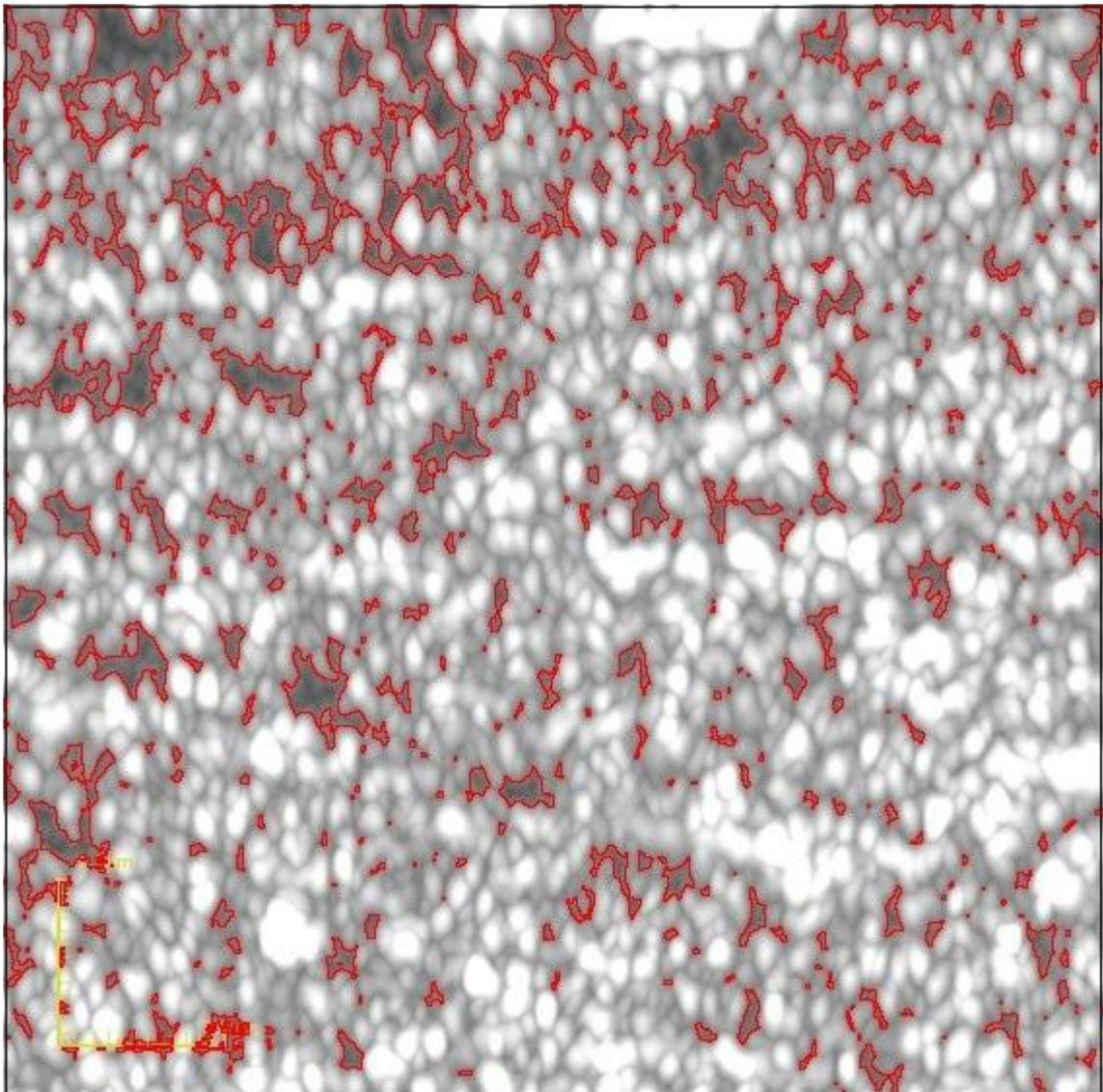


Figura 79 – Imagem de contorno de poro (*overlay*) processado por *software* da micrografia de seção transversal obtida por microscopia confocal com aumento de 17091x do filme de CFLE depositado a 450°C com fluxo de solução de 2,0 mL/min por 20 min sobre substrato de CDG.

7.4. APÊNDICE II – Deconvolução de picos de filme de CFLE sobre substrato de CDG para Análise de Tamanho de Cristalito

Na Figura 64 temos o difratograma das amostras 450-3-20; 450-2-20; 450-1-20; 450-1-30 e 400-1-20 onde pode ser observado picos muito próximos e, conforme citado na metodologia, a necessidade da deconvolução desses picos. A Figura 80 apresenta as curvas gaussianas traçadas na superposição dos trechos dos difratogramas, obtido a partir de um *software* específico, das referidas amostras. Com a deconvolução e a separação dos picos uma análise mais precisa pode ser feita para a obtenção do tamanho de cristalito. Nestes casos, busca-se identificar o tamanho de cristalito referente à fase CFLE. A Tabela 27 apresenta os resultados dos tamanhos de cristalito obtidos.

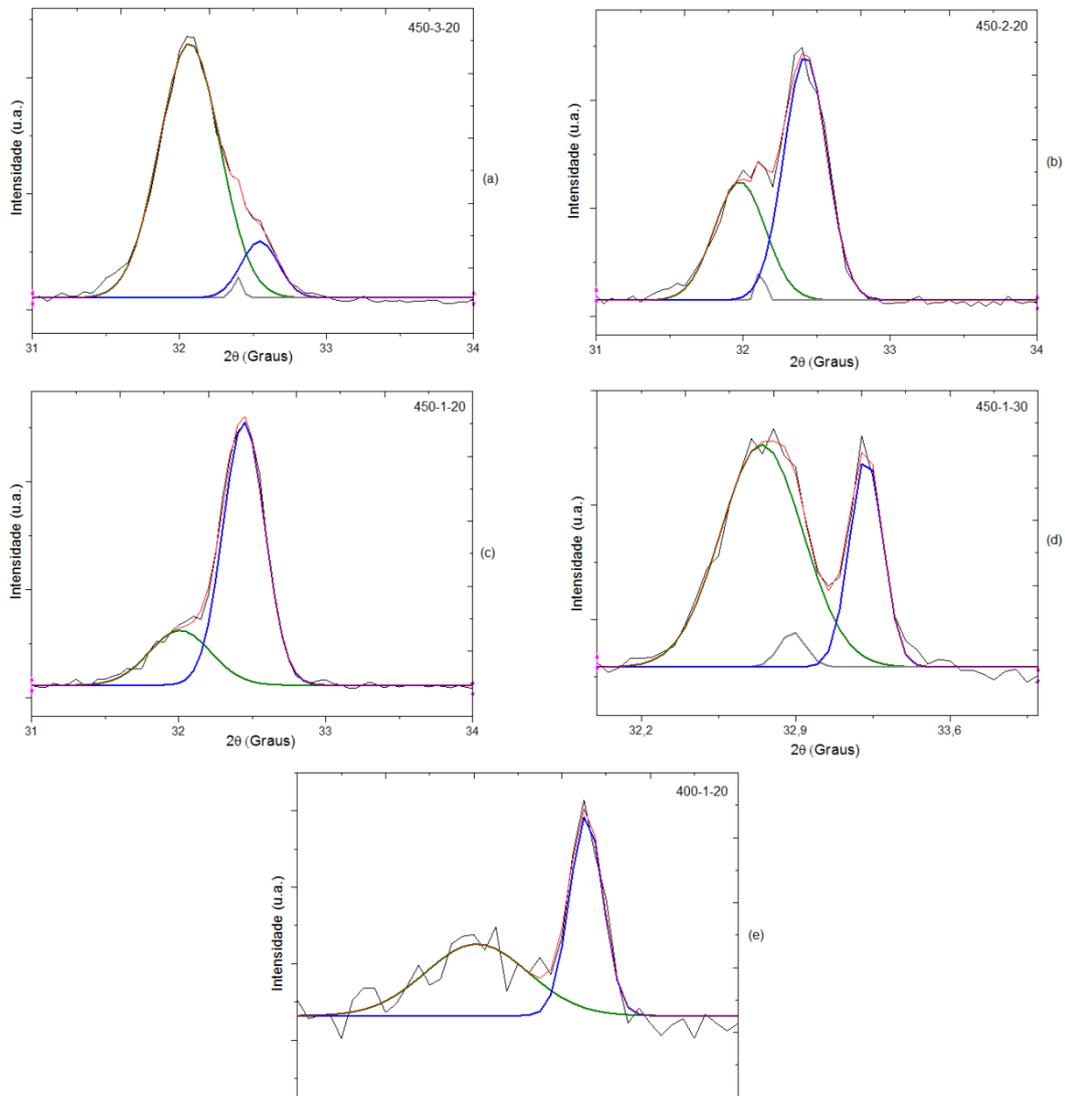


Figura 80 – Deconvolução dos picos dos filmes de CFLE referentes as amostras (a) 450-3-20; (b) 450-2-20; (c) 450-1-20; (d) 450-1-30; e (e) 400-1-20 depositados em substrato de CDG à temperatura de 450°C, tratado termicamente por a 800°C por 4h.