

Filmes de BaCeO₃ com alta condutividade protônica para
aplicação como eletrólito de PaCOS-TI

Claudia Boechat Seufitelli

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

Filmes de BaCeO₃ com alta condutividade protônica para aplicação
como eletrólito de PaCOS-TI

Claudia Boechat Seufitelli

"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: Professor Herval Ramos Paes Junior

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
DEZEMBRO – 2018

Filmes de BaCeO₃ com alta condutividade protônica para aplicação
como eletrólito de PaCOS-TI

Claudia Boechat Seufitelli

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

Aprovado em 14 de Dezembro de 2018.

Comissão examinadora:

Prof. Eduardo Shimoda (DSc. Ciência Animal) – Universidade Candido Mendes – UCAM

Prof. Suzana da Hora Macedo (DSc. Informática na Educação) – Instituto Federal Fluminense – IFF

Prof. Márcia Giardinieri (DSc. Engenharia Química) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF

Prof. Herval Ramos Paes Jr. (DSc. Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF (Orientador)

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
Dezembro – 2018

Dedico esta tese à minha família, em especial meus pais Cristiane e José Antônio, irmãos e amigos que me apoiaram a todo instante me dando força e suporte nos momentos em que mais precisei.

Agradecimentos

Agradeço a Deus, em primeiro lugar, por me dar saúde e sabedoria para concluir a longa jornada do doutorado. A minha mãe Cristiane, ao meu pai José Antônio, meus irmãos Bruno e Danilo, minhas cunhadas Micheli e Elaine e meus sobrinhos Bruna, Mateus e Antônio, por acreditarem e confiarem em mim, pelo amor, dedicação e motivação que sempre me proporcionaram.

Aos meus colegas de laboratório pela disponibilidade, suporte e apoio em cada etapa deste trabalho, em especial os colegas Rafael Lugon, Sandro Sanches, João Marcos Rangel, Daniele Fontes, Evanildo Leite, Slavson Motta, Elisângela Pimentel e Layzza Tardin.

Ao professor Herval Ramos Paes Júnior, pela dedicação, paciência e orientação no desenvolver deste trabalho.

A equipe técnica do LAMAV, pelo suporte recebido durante os experimentos realizados, principalmente ao professor Marcelo Filgueira.

Ao Instituto Federal Fluminense (IFF) pelo incentivo.

A Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF).

Ao IFES *campus* Vitória, em especial a Yandiará Larissa N. de Barros do “Laboratório de Caracterização de Materiais”, pelo suporte na realização de análises.

Aos meus amigos que, direta ou indiretamente, me ajudaram e apoiaram no decorrer dos estudos.

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

FILMES DE BaCeO₃ COM ALTA CONDUTIVIDADE PROTÔNICA PARA APLICAÇÃO COMO ELETRÓLITO DE PaCOS-TI

Claudia Boechat Seufitelli

14 de Dezembro de 2018

Orientador: Prof. Dr. Herval Ramos Paes Júnior

Este trabalho teve como principal objetivo a deposição de filmes de cerato de bário (BaCeO₃) intrínsecos e dopados com ítrio e zircônio utilizando-se a técnica de deposição spray-pirólise automática sobre substratos de Manganita de Lantânio dopado com Estrôncio (LSM), material utilizado como catodo em pilhas do tipo PACOS-TI. Estes substratos de LSM foram produzidos por prensagem na *Spark Plasma Sintering* (SPS), com temperatura de sinterização de 900 °C, pressão de 30 Mpa durante 15 minutos. Nos filmes de BaCeO₃ foi investigada a influência da temperatura de deposição (350, 400 e 450 °C), do tempo de deposição (10 e 20 minutos) e do fluxo da solução precursora (0,5 e 1,0 mL/min), em suas propriedades morfológica, elétrica e estrutural. Nos filmes de BaCeO₃ dopados e codopados com ítrio e zircônio foi investigada a influência da temperatura de deposição (400 e 450 °C), do tempo de deposição (10 e 20 minutos) e do fluxo da solução precursora (0,5 mL/min), em suas propriedades morfológica, elétrica e estrutural. Os resultados indicam que a melhor condição de deposição para os filmes de BaCeO₃ é com T_S= 450°C, φ= 0,5mL/min e tempo de 10 minutos. O filme de BaCeO₃ depositado com T_S= 400°C, φ= 0,5mL/min e tempo de 20 minutos apresentou densidade relativa de 98,22% e tamanho de cristalito de 56nm. Entre os resultados dos filmes dopados e codopados, os filmes de BaCeO₃ dopados com zircônio indicou como melhor condição de deposição os filmes depositados com T_S= 450°C, φ= 0,5mL/min e tempo de 10 minutos, porém, no universo de estudo realizado os filmes intrínsecos obtiveram melhores resultados. Os filmes de BaCeO₃ e derivados depositados sobre substrato de LSM apresentaram característica de semicondutor, variando a energia de ativação de 0,21 a 2,03 eV e condutividade elétrica na temperatura de 600°C de 0,11 a 90,90 S/cm.

Palavras-chave: PaCOS; Filmes Cerâmicos; Eletrólito; Condutor Protônico.

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

BaCeO₃ FILM WITH HIGH PROTONIC CONDUCTIVITY FOR APPLICATION AS SOFC-IT ELECTROLYTE

Claudia Boechat Seufitelli

December 14th, 2018

Advisor: Prof. Dr. Herval Ramos Paes Júnior

The main objective of this work was the deposition of intrinsic and doped zirconium doped (BaCeO₃) barium cerate (BaCeO₃) films using the automatic spray-pyrolysis deposition technique on substrates of Lanthanum Manganite doped with Strontium (LSM), material used such as cathode in SOFC-IT. These LSM substrates were produced by pressing in Spark Plasma Sintering (SPS), sintering temperature 900°C, pressure 30 MPa for 15 min. In the BaCeO₃ films, the influence of deposition temperature (350, 400 and 450°C), deposition time (10 and 20 min) and flow of the precursor solution (0.5 and 1.0mL/min), in its morphological, electrical and structural properties were investigated. The influence of the deposition temperature (400 and 450°C), the deposition time (10 and 20 min) and the flow of the precursor solution (0.5mL/min) were investigated in doped and codoped yttrium and zirconium BaCeO₃ films, in its morphological, electrical and structural properties. The results indicate that the best deposition condition for BaCeO₃ films is with T_S= 450°C, φ= 0.5mL/min and time of 10 min. The deposited BaCeO₃ film with T_S= 400°C, φ = 0.5mL/min and time of 20 min had a relative density of 98.22% and a crystallite size of 56nm. Among the results of the doped and codoped films, the films of BaCeO₃ doped with zirconium indicated the deposited films with T_S= 450°C, φ = 0.5mL/min and time of 10 min as the best deposition condition but in the universe of study the intrinsic films obtained better results. The films of BaCeO₃ and derivatives deposited on LSM substrate presented semiconductor behavior, varying the activation energy from 0.21 to 2.03 eV and electrical conductivity at a temperature of 600°C from 0.11 to 90.9 S/cm.

Keywords: SOFC; Ceramic Films; Electrolyte; Protonic Conductor.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE GERAL.....	I
ÍNDICE DE FIGURAS.....	IV
ÍNDICE DE TABELAS.....	XII
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 PILHAS A COMBUSTÍVEL.....	4
2.1.1 Pilhas a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS).....	4
2.2 ELETRODOS PARA PaCOS DE BaCeO ₃	6
2.2.1 Catodo.....	6
2.2.2 Anodo.....	8
2.2.3 Eletrólito	9
2.3 ESTADO DA ARTE DE ELETRÓLITOS PARA PACOS.....	11
2.3.1 Estado da Arte de Eletrólitos para PaCOS de Cerato de Bário (BaCeO ₃).....	11
2.4 TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO PARA PRODUÇÃO DE FILMES DO MATERIAL BaCeO ₃	14
2.4.1 Pulverização Catódica (<i>Sputtering</i>).....	14
2.4.2 Deposição por sol-gel.....	15
2.4.3 Spray-pirólise	21
2.5 – PROPRIEDADES DE FILMES DE BaCeO ₃	26
2.5.1 – PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS.....	26
2.5.2 – PROPRIEDADES ELÉTRICAS.....	28
2.5.3 – PROPRIEDADES ESTRUTURAIIS.....	30
2.5.4 – PROPRIEDADES TÉRMICAS	32
2.6 SINTERIZAÇÃO POR PLASMA PULSADO	33
3 METODOLOGIA.....	35
3.1 – SUBSTRATOS PARA DEPOSIÇÃO.....	35

3.1.1 – Preparação da amostra para sinterização.....	38
3.1.2 – Remoção do carbono	39
3.1.3 – Lixamento.....	39
3.1.4 – Determinação da densidade aparente das pastilhas usando o método de Arquimedes	40
3.2 – PREPARAÇÃO E LIMPEZA DOS SUBSTRATOS	41
3.3 – PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PRECURSORA	42
3.4 – DEPOSIÇÃO DOS FILMES.....	42
3.5 – TRATAMENTO TÉRMICO.....	45
3.6 – CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS E DOS FILMES.....	45
3.6.1 Caracterização Morfológica.....	45
3.6.2 Caracterização Elétrica	47
3.6.3 Caracterização Estrutural.....	50
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
4.1 Caracterização dos substratos de LSM	53
4.1.1- Caracterização morfológica por microscopia confocal	53
4.1.2 Caracterização elétrica.....	55
4.1.3 Medida de Densidade dos substratos	56
4.1.4 Caracterização estrutural dos pós precursores e do substrato	57
4.2 Caracterização morfológica dos filmes	59
4.2.1- Caracterização morfológica por microscopia confocal dos filmes de BaCeO ₃ intrínsecos como depositados	60
4.2.2- Caracterização morfológica por microscopia confocal dos filmes de BaCeO ₃ intrínsecos após Tratamento Térmico	67
4.2.3- Caracterização morfológica por microscopia confocal dos filmes de BaCeO ₃ dopados com ítrio após Tratamento Térmico.....	73
4.2.4- Caracterização morfológica por microscopia confocal dos filmes de BaCeO ₃ dopados com zircônio após Tratamento Térmico	76

4.2.5- Caracterização morfológica por microscopia confocal dos filmes de BaCeO ₃ codopados com ítrio e zircônio após Tratamento Térmico.....	79
4.2.6 Medida de densidade dos filmes de BaCeO ₃ e seus derivados	81
4.3 Caracterização Elétrica dos filmes.....	82
4.3.1 Caracterização Elétrica dos filmes de BaCeO ₃ intrínsecos.....	82
4.3.2 Caracterização Elétrica dos filmes de BaCeO ₃ dopados com ítrio... ..	88
4.3.3 Caracterização Elétrica dos filmes de BaCeO ₃ dopados com zircônio	90
4.3.4 Caracterização Elétrica dos filmes de BaCeO ₃ codopados com ítrio e zircônio.....	93
4.4 Caracterização Estrutural dos filmes	95
5 CONCLUSÃO.....	102
5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros.....	104
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105
7 ANEXOS	113

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1- Esquema de uma PaCOS operando com hidrogênio como Combustível	4
Figura 2- Representação do funcionamento de uma condução protônica em pilhas do tipo PaCOS	5
Figura 3- Representação da condução protônica pelo mecanismo de Grotthus.....	6
Figura 4- Sistema de deposição por Pulverização Catódica (Sputtering)	14
Figura 5- Representação esquemática do processo para obtenção de filmes por “spin-coating”	15
Figura 6- Etapas do processo de spin-coating	16
Figura 7- Representação esquemática do processo para obtenção de filmes por dip-coating	16
Figura 8- Aparelho usado para obtenção de filmes por dip-coating	17
Figura 9- Etapas do processo de dip-coating	17
Figura 10- Características da pilha 1 (□, □, ▼) e pilha 2 (□, ○, ▽) à 900 °C ..	18
Figura 11- Imagens MEV da secção transversal (a) e da superfície (b) do dispositivo CBY/FLDS	19
Figura 12- Difrátogramas de raios X para (a) CBY/FLDS (1573K, 3), (b) CBY/FLDS (1573K, 7), e (c) 50/50vol% CBY/FLDS pó misturado recozido em 1573 K	19
Figura 13- Condutividade elétrica de (□) CBY/FLDS (1573, 3) (▲) CBDY/FLDS (1573, 7) e (■) CBY em função da temperatura recíproca	20
Figura 14- Micrografia eletrônica de varredura dos filmes de BCY20 a partir de (a) 0,05M, (b) 0,1M, (c) 0,15M e (d) 0,2M de concentração e recozidos a 900°C	26

Figura 15- Micrografia eletrônica de varredura dos filmes de BCY20 a partir da concentração de 0,1M e recozidos a (a) 700°C, (b) 800°C, (c) 900°C e (d) 1000°C	27
Figura 16- Condutividade DC de filme de CBY20: (a) ar, (b) atmosfera de argônio	28
Figura 17- Difractogramas de raios X para filmes de BaCeO ₃ :Y depositados com diferentes concentrações de solução e tratados termicamente a 900°C.....	30
Figura 18- Difractogramas de raios X para filmes de BaCeO ₃ :Y depositados com concentrações de 0,1M e tratados termicamente em diferentes temperaturas.....	31
Figura 19- TG–DTA do pó do filme de BaCeO ₃ dopado com ítrio depositado com spray de solução 0,1M.....	32
Figura 20- Configuração de um sistema SPS.....	33
Figura 21- Matriz e pistões de grafite posicionados na câmara de vácuo, onde: (a) Câmara à vácuo de um equipamento SPS com matriz de grafite entre pistões (b) matriz e pistões aquecidos	34
Figura 22- Equipamento de Sinterização por Plasma Pulsado (SPS) – Disponível no setor de Materiais de Alta Dureza (LAMAV – UENF).....	35
Figura 23- Curvas dos principais parâmetros aplicados na produção dos substratos de LSM via SPS definidos pelo procedimento 1.....	36
Figura 24- Curvas dos principais parâmetros aplicados na produção dos substratos de LSM via SPS definidos pelo procedimento 2.....	37
Figura 25- Esquema das dimensões da matriz e pistões de grafite densificados, utilizados na produção de substratos de LSM por SPS.....	38

Figura 26- Fotografia da Politriz disponível no laboratório de Metalografia/LAMAV.....	39
Figura 27- Fotografia do Aparato utilizado para obtenção do valor da massa imersa da amostra de LSM para o teste de densidade.....	41
Figura 28- Esquema do controle de fluxo acionado por seringa.....	43
Figura 29- Fotografia da parte eletromecânica do sistema spray-pirólise automático (SPA): (1),(2) e (3): motores de passo para deslocamento do atomizador nos eixos X,Y e Z, respectivamente; (4): Atomizador; (5): Chapa aquecedora; (6) válvula controladora de pressão para o gás de arraste; (7) suporte para instalação de pirômetro óptico e laser apontador.....	44
Figura 30- Fotografia do interior do sistema de medida elétrica.....	48
Figura 31- Esquema simplificado do sistema de caracterização elétrica.....	49
Figura 32- Micrografias obtidas por microscopia confocal nos aumentos: (a) 216X e (b) 1075X do substrato de LSM produzidos por SPS (Procedimento 1).....	53
Figura 33- Micrografias obtidas por microscopia confocal nos aumentos: (a) 216X e (b) 1075X do substrato de LSM produzidos por SPS (Procedimento 2).....	54
Figura 34- Variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para substrato de LSM produzido por SPS com temperatura de 900 °C e 30MPa.....	55
Figura 35- Difratomogramas de raios X do substrato LSM sinterizado (a) e do pó de LSM (b).....	58
Figura 36- Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal do filme de BaCeO ₃ sobre o substrato de LSM como depositado com TS= 350°C, ϕ = 1mL/min e td= 20 min nos aumentos: (a) 216X e (b) 1075X.....	61

Figura 37- Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal do filme de BaCeO ₃ sobre o substrato de LSM como depositado com TS= 350°C, φ= 0,5mL/min e td= 20 min nos aumentos: (a) 216X e (b) 1075X.....	62
Figura 38- Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal do filme de BaCeO ₃ sobre substrato de LSM como depositado com TS= 400°C, φ= 1mL/min e td= 20 min nos aumentos: (a) 216X e (b) 1075X.....	63
Figura 39- Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal do filme de BaCeO ₃ sobre substrato de LSM como depositado com TS= 400°C, φ= 0,5mL/min e td= 20 min nos aumentos: (a) 216X e (b) 1075X.....	64
Figura 40- Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal do filme de BaCeO ₃ sobre substrato de LSM como depositado com TS= 450°C, φ= 1,0mL/min e td= 20 min nos aumentos: (a) 216X e (b) 1075X.....	64
Figura 41- Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal do filme de BaCeO ₃ sobre substrato de LSM como depositado com TS= 450°C, φ= 0,5mL/min e td= 20 min nos aumentos: (a) 216X e (b) 1075X.....	65
Figura 42- Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal do filme de BaCeO ₃ sobre substrato de LSM como depositado com TS= 400°C, φ= 0,5mL/min e td= 10 min nos aumentos: (a) 216X e (b) 1075X.....	66
Figura 43- Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal do filme de BaCeO ₃ sobre substrato de LSM como depositado com TS= 450°C, φ= 0,5mL/min e td= 10 min nos aumentos: (a) 216X e (b) 1075X.....	67
Figura 44- Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal do filme de BaCeO ₃ sobre substrato de LSM após tratamento térmico depositado com TS= 350°C, φ= 1mL/min e td= 20 min nos aumentos: (a) 216X; (b) 1075X.....	68
Figura 45- Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal do filme de BaCeO ₃ sobre substrato de LSM após tratamento térmico depositado com TS= 400°C, φ= 1mL/min e td= 20 min nos aumentos: (a) 216X; (b) 1075X.....	69

Figura 46- Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal do filme de BaCeO ₃ sobre substrato de LSM após tratamento térmico depositado com TS= 400°C, φ= 0,5mL/min e td= 20 min nos aumentos: (a) 216X; (b) 1075X.....	70
Figura 47- Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal do filme de BaCeO ₃ sobre substrato de LSM após tratamento térmico depositado com TS= 450°C, φ= 0,5mL/min e td= 20 min nos aumentos: (a) 216X; (b) 1075X.....	71
Figura 48- Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal do filme de BaCeO ₃ sobre substrato de LSM após tratamento térmico depositado com TS= 400°C, φ= 0,5mL/min e td= 10 min nos aumentos: (a) 216X e (b) 1075X.....	72
Figura 49- Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal do filme de BaCeO ₃ sobre substrato de LSM após tratamento térmico depositado com TS= 450°C, φ= 0,5mL/min e td= 10 min nos aumentos: (a) 216X e (b) 1075X.....	72
Figura 50- Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal do filme de BaCeO ₃ dopado com ítrio sobre substrato de LSM após tratamento térmico depositado com TS= 400°C, φ= 0,5mL/min e td= 20 min nos aumentos: (a) 216X; (b) 1075X.....	74
Figura 51- Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal do filme de BaCeO ₃ dopado com ítrio sobre substrato de LSM após tratamento térmico depositado com TS= 450°C, φ= 0,5mL/min e td= 20 min nos aumentos: (a) 216X; (b) 1075X.....	75
Figura 52- Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal do filme de BaCeO ₃ dopado com ítrio sobre substrato de LSM após tratamento térmico depositado com TS= 450°C, φ= 0,5mL/min e td= 10 min nos aumentos: (a) 216X; (b) 1075X.....	76
Figura 53- Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal do filme de BaCeO ₃ dopados com zircônio sobre substrato de LSM após tratamento térmico depositado com TS= 400°C, φ= 0,5mL/min e td= 20 min nos aumentos: (a) 216X; (b) 1075X.....	77

Figura 54- Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal do filme de BaCeO ₃ dopados com zircônio sobre substrato de LSM após tratamento térmico depositado com TS= 450°C, ϕ = 0,5mL/min e td= 20 min nos aumentos: (a) 216X; (b) 1075X.....	78
Figura 55- Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal do filme de BaCeO ₃ dopados com zircônio sobre substrato de LSM após tratamento térmico depositado com TS= 450°C, ϕ = 0,5mL/min e td= 10 min nos aumentos: (a) 216X; (b) 1075X.....	78
Figura 56- Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal do filme de BaCeO ₃ codopado com ítrio e zircônio sobre substrato de LSM após tratamento térmico depositado com TS= 400°C, ϕ = 0,5mL/min e td= 20 min nos aumentos: (a) 216X; (b) 1075X.....	80
Figura 57- Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal do filme de BaCeO ₃ codopado com ítrio e zircônio sobre substrato de LSM após tratamento térmico depositado com TS= 450°C, ϕ = 0,5mL/min e td= 20 min nos aumentos: (a) 216X; (b) 1075X.....	80
Figura 58- Curvas da variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida em função do fluxo da solução precursora para filmes de BaCeO ₃ depositados por spray-pirólise automatizado sobre substratos de LSM com TS= 350°C por 20 min.....	83
Figura 59- Curvas da variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida em função do fluxo da solução precursora para filmes de BaCeO ₃ depositados por spray-pirólise automatizado sobre substratos de LSM com TS= 400°C por 20 min.....	84
Figura 60- Curvas da variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida em função do fluxo da solução precursora para filmes de BaCeO ₃ depositados por spray-pirólise automatizado sobre substratos de LSM com TS= 450°C por 20 min.....	85
Figura 61- Curvas da variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida em função da temperatura de substrato para filmes de BaCeO ₃	

depositados por spray-pirólise automatizado sobre substratos de LSM com $\phi=0,5\text{mL/min}$ por 10 min.....	86
Figura 62- Curvas da variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida em função da temperatura de substrato para filmes de BaCeO_3 dopados com ítrio depositado por spray-pirólise automatizado sobre substrato de LSM com $\phi=0,5\text{mL/min}$ por 20 min.....	88
Figura 63- Curvas da variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida em função da temperatura de substrato para filmes de BaCeO_3 dopados com ítrio depositados por spray-pirólise automatizado sobre substratos de LSM com $\phi=0,5\text{mL/min}$ por 10 min.....	90
Figura 64- Curvas da variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida em função da temperatura de substrato para filmes de BaCeO_3 dopados com zircônio depositado por spray-pirólise automatizado sobre substratos de LSM com $\phi=0,5\text{mL/min}$ por 20 min.....	91
Figura 65- Curvas da variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida em função da temperatura de substrato para filmes de BaCeO_3 dopados com zircônio depositados por spray-pirólise automatizado sobre substratos de LSM com $\phi=0,5\text{mL/min}$ por 10 min.....	92
Figura 66- Curvas da variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida em função da temperatura de substrato para filmes de BaCeO_3 codopados com ítrio e zircônio depositado por spray-pirólise automatizado sobre substrato de LSM com $\phi=0,5\text{mL/min}$ por 20 min.....	93
Figura 67- Difratoograma de raios X do filme de BaCeO_3 intrínseco depositados sobre o substrato de catodo LSM com $T_S=400^\circ\text{C}$, $\phi=0,5\text{ mL/min}$ e $t_d=20$ minutos.....	96
Figura 68- Difratoograma de raios X do filme de BaCeO_3 dopado com ítrio depositado sobre o substrato de catodo LSM com $T_S=400^\circ\text{C}$, $\phi=0,5\text{ mL/min}$ e $t_d=20\text{ min}$	97

Figura 69- Difratoograma de raios X do filme de BaCeO₃ dopado com zircônio depositado sobre o substrato de catodo LSM com T_S= 400°C, φ= 0,5 mL/min e t_d= 20 min..... 98

Figura 70- Difratoograma de raios X do filme de BaCeO₃ codopado com ítrio e zircônio depositado sobre o substrato de catodo LSM com T_S= 400°C, φ= 0,5 mL/min e t_d= 20 min.....

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1- Alguns dos materiais utilizados na fabricação do catodo	
Tabela 2- Materiais usados na fabricação do anodo	9
Tabela 3- Materiais comumente empregados na fabricação de eletrólitos usados em PaCOS	10
Tabela 4- Condutividades elétricas e energia de ativação obtidas por diversos autores	29
Tabela 5- Parâmetros utilizados para produção dos substratos produzidos por SPS.....	37
Tabela 6- Parâmetros para deposição dos filmes de BaCeO ₃ intrínsecos, dopados e codopados (Y e Zr) por spray-pirólise automatizado.....	45
Tabela 7 - Densidades relativas de substratos de LSM a partir de pós por diferentes autores.....	56
Tabela 8- Parâmetros para deposição de filmes de BaCeO ₃ sobre substrato de LSM.....	59
Tabela 9- Parâmetros para deposição de filmes de BaCeO ₃ dopados e codopados com ítrio e zircônio sobre substrato de LSM.....	60
Tabela 10- Medidas de densidade dos filmes de BaCeO ₃ e derivados.....	82
Tabela 11- Energia de ativação e condutividade elétrica a 600°C dos filmes de BaCeO ₃ depositados sobre LSM.....	87
Tabela 12- Comparação dos valores obtidos de energia de ativação e condutividade elétrica dos filmes depositados sobre substratos de LSM.....	94
Tabela 13- Tamanho de cristalito dos filmes de BaCeO ₃ e derivados depositados sobre substrato LSM e tratados termicamente à 800°C por 4h.	100

ABREVIATURAS E UNIDADES DE MEDIDAS

A - Amper

CBY- Cerato de Bário dopado com Ítrio

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

CET - Coeficiente de expansão térmica

CVD - Deposição química em fase de vapor

DC - *Direct current* (Corrente contínua)

DRX - difração de raios X

Ea - Energia de ativação

eV - eletrovolt.

FLDE- Ferrita de Lantânio dopado com Estrôncio

°C - Grau centígrado

H₂ - Molécula de hidrogênio

H₂O - Molécula de água

JCPDS - *Joint Commitee on Difrraction Standards*

KN - Kilonewton = 10³ Newtons.

µm - Micrometro = 10⁻⁶ metros

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

M Pa - Megapascal = 10⁶ Pascal

mL/min - mililitros por minutos

mm - Milímetro = 10⁻³ metros

NiO - Óxido de níquel

nm – Nanômetro = 10⁻⁹ metros

O₂ - Molécula de oxigênio

Pa - Pascal

PaCOS - Pilhas a Combustível de Óxido Sólido

PVD - Deposição física em fase de vapor

RTF - Região de Tripla Fase

SPS - *Spark Plasma Sintering*

S/cm - Siemens por centímetros

Y - Ítrio

ZEI – Zircônia estabilizada com ítria

Zr - Zircônio

1 INTRODUÇÃO

A pilha a combustível de óxido sólido (PaCOS) é uma fonte alternativa de energia capaz de gerar energia elétrica com alta eficiência e baixa emissão de poluentes. São consideradas altamente promissoras como fonte de “energia limpa”, visto que as emissões de CO₂ são extremamente baixas quando em comparação com fontes que utilizam combustíveis que possuam carbono em sua composição química (NASCIMENTO e MOHALLEN, 2009).

Entretanto, no sentido de viabilizar sua aplicação na área de geração de energia elétrica, deve-se reduzir a temperatura de operação para temperaturas intermediárias. Nesse contexto, buscam-se materiais que possuem elevada estabilidade química e térmica para fabricação de eletrólitos em pilhas a combustível, e a zircônia estabilizada com ítria (ZEI) é o material que mais se tem utilizado para fabricação desses eletrólitos em pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS). Por outro lado, este tipo de pilha opera na faixa de temperatura de 900 – 1000 °C. Estas elevadas temperaturas impõem uma série de restrições quanto à seleção dos materiais empregados nestes dispositivos. A redução da temperatura de operação para uma temperatura intermediária (TI) de 500 – 700 °C é o principal desafio das atividades de pesquisa em pilhas do tipo PaCOS. Sendo assim, uma redução na temperatura de operação pode melhorar significativamente a estabilidade e desempenho da pilha por um longo período, além de ampliar a seleção de materiais, permitindo, por exemplo, o uso de interconectores metálicos, os quais apresentam menor custo que os interconectores cerâmicos (NASCIMENTO e MOHALLEN, 2009; ZHANG *et al.*, 2005).

Esforços consideráveis têm sido devotados ao desenvolvimento de pilhas do tipo PaCOS com eletrólitos preparados na forma de filmes de cerato de bário (BaCeO₃) com alta condutividade protônica. Isso também se deve ao fato da condutividade iônica da céria dopada ser muito maior que a da zircônia estabilizada com Ítria mesmo em temperaturas inferiores a 600 °C

(NASCIMENTO e MOHALLEN, 2009; MEDVEDEV *et al.*, 2013; ZHEN *et al.*, 2008).

Materiais com a estrutura da perovskita como cerato de bário (BaCeO_3), cerato de estrôncio (SrCeO_3) e zirconato de bário (BaZrO_3), têm sido amplamente estudados, nos últimos anos, como condutores de prótons em eletrólitos para PaCOS. O BaCeO_3 dopado com Ítrio, embora demonstrando maior condutividade de prótons, não apresenta estabilidade química sob atmosfera de CO_2 e H_2O (MEDVEDEV *et al.*, 2013; KIM *et al.*, 2011).

Os problemas de estabilidade química em atmosferas contendo água (H_2O) e dióxido de carbono (CO_2) em materiais como o BaCeO_3 , geralmente surgem devido à típica instabilidade dos óxidos de Ba para esses gases (KIM *et al.*, 2011).

A busca por materiais para obtenção de eletrólitos com alta condutividade protônica e também com uma estrutura estável em diferentes atmosferas são requisitos considerados como um dos principais problemas relativos aos materiais condutores de prótons para aplicações em pilhas PaCOS (MEDVEDEV *et al.*, 2013). Pilhas baseadas nos eletrólitos protônicos possuem maior força eletromotriz e eficiência elétrica, considerando que a água é gerada no lado do catodo, evitando diluição de combustível no anodo (gestão mais fácil de combustível do que na PaCOS baseada em eletrólitos condutores de íons de oxigênio).

Os condutores protônicos além de apresentarem maior eficiência de utilização do hidrogênio nos compostos de prótons, esses condutores devem economizar energia e reduzir a poluição (MEDVEDEV *et al.*, 2013).

Gomez e Liu (2013) afirmam que a condução protônica permite a condução dos íons a longo alcance, ou seja, podem ultrapassar a barreira de ativação, sendo esta uma das vantagens em comparação com a condução aniônica.

Além disso, a pilha com condutor protônico pode ter potência mais elevada do que a com condutor de íons oxigênio, devido à sua condutividade

iônica superior até em temperaturas inferiores a 600 ° C (MEDVEDEV *et al.*, 2013).

Produzir filmes de BaCeO₃ intrínsecos e dopados com terras raras como o Ítrio (Y) e zircônio (Zr), pois os dopantes se mostram promissores para obtenção de condutores protônicos.

Entre as técnicas utilizadas para a produção destes materiais na forma de filmes estão: pulverização catódica (sputtering), deposição eletroforética (DEF), deposição por laser pulsado (DLP) e deposição por spray eletrostático (DSE). A técnica de deposição por spray-pirólise tem atraído a atenção de diversos pesquisadores uma vez que esta é simples, de baixo custo / benefício e de alta eficiência e flexibilidade na preparação da solução precursora (LIU *at al.*, 2011; GOMES, 2012).

A produção e caracterização de filmes de cerato de bário intrínsecos, bem como dopados e codopados com as terras raras Ítrio (Y) e Zircônio (Zr) como eletrólitos com alta condutividade protônica para aplicação em pilhas a combustível de óxido sólido para operação em temperaturas intermediárias (PaCOS-TI) utilizando a técnica de deposição spray-pirólise automatizado ainda não foi estudada.

Deve-se ressaltar que o sistema de deposição spray-pirólise automatizado a ser utilizado foi desenvolvido por Rocha (2017) na oficina de Filmes do LAMAV/CCT/UENF em sua tese de doutorado.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PILHAS A COMBUSTÍVEL

2.1.1 Pilhas a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS)

Pilhas a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS) são pilhas que operam em temperaturas entre 600 e 1.000°C que empregam um eletrólito sólido condutor de íons. Os componentes básicos de uma PaCOS são: eletrólito, anodo, catodo, interconexões e um circuito elétrico ligado a uma carga externa. O eletrólito está em contato com os eletrodos porosos, onde as reações eletroquímicas são realizadas. No catodo de uma pilha com eletrólito condutor aniônico, os íons de oxigênio (O^{2-}) são formados pela redução do oxigênio. Os íons de oxigênio migram para o anodo através do eletrólito, onde ocorre a oxidação das moléculas do combustível, produzindo elétrons que, por sua vez fluem para o catodo através do circuito externo (VENANCIO, 2011).

PaCOS operam de acordo com o princípio mostrado na Figura 1. Esta ilustra o esquema de uma PaCOS operando com hidrogênio como combustível.

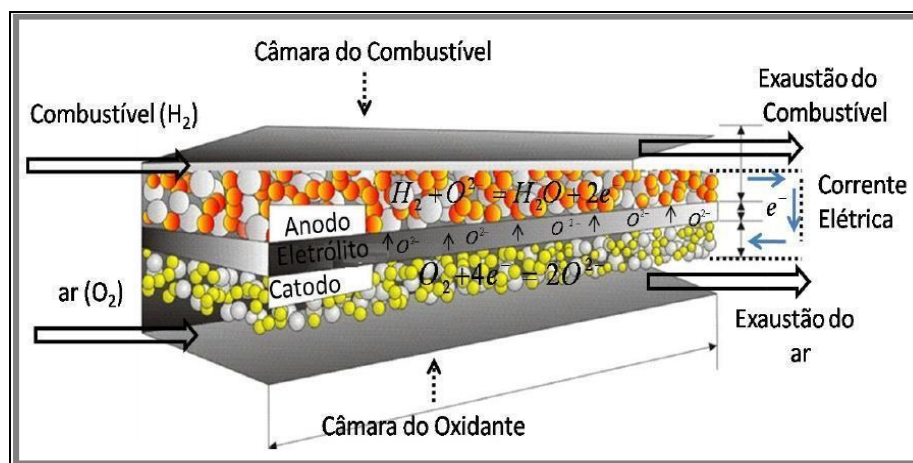


Figura 1 - Esquema de uma PaCOS operando com hidrogênio como combustível (VENANCIO, 2011)

Venancio (2011) destaca que os materiais constituintes de uma PaCOS devem possuir características químicas e físicas excepcionais para trabalhar sob ambientes severos.

Em uma pilha a combustível com eletrólito condutor protônico, a água se formará no catodo, pois o gás hidrogênio é oxidado no anodo, os prótons entram no eletrólito e são transportados para o catodo onde se combinam com os íons óxido (AMADO *et al.*, 2007).

Na Figura 2, pode ser vista a representação de um condutor protônico de uma PaCOS.

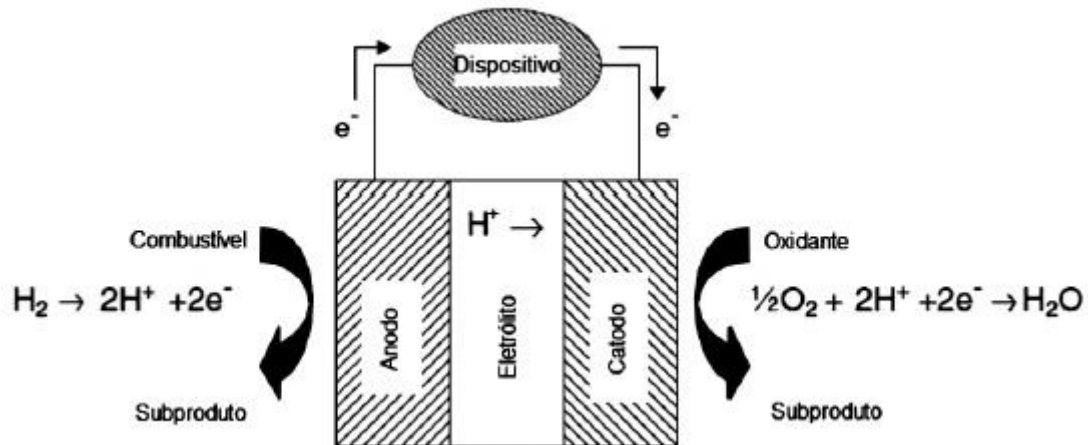


Figura 2 – Representação do funcionamento de uma condução protônica em pilhas do tipo PaCOS (ANDRADE e MUCCILLO, 2011)

De acordo com Andrade e Muccillo (2011) um dos materiais cerâmicos que apresentam condução protônica são os óxidos com estrutura cristalina do tipo perovskita (ABO_3) dopados com cátions de menor valência. Estes substituem parcialmente os cátions do sítio B, gerando vacâncias de oxigênio. Quando em atmosferas contendo hidrogênio, os defeitos protônicos são formados e este reage com as vacâncias para formar íons hidroxila. A condução protônica é feita através destes grupos hidroxila incluídos na rede cristalina do material, fazendo com que o próton viaje de uma hidroxila para a subsequente, gerando uma corrente protônica, sendo este mecanismo o mais aceito de condução protônica, conhecido como Grotthus (HRENECHEN, 2011). A condução protônica está relacionada com a transferência de prótons e a reorientação da hidroxila, como foi verificado para compostos à base de cerato de bário (ANDRADE e MUCCILLO, 2011).

Na Figura 3 pode ser observada a representação da condução protônica.

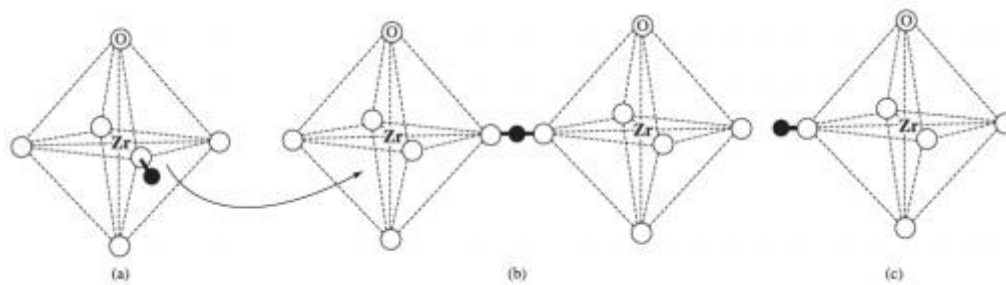


Figura 3 – Representação da condução protônica pelo mecanismo de Grotthuss (HRENECHEN, 2011)

Na rede do material condutor protônico, quanto maior a quantidade do dopante inserido, mais vacâncias de oxigênio são obtidas assim como mais grupos hidroxila ocupam o lugar das vacâncias, isso em atmosfera de vapor de água. Como relatado na literatura, materiais com estrutura do tipo perovskita, como o BaCeO_3 e o BaZrO_3 possuem condutividade protônica, porém, dependente da temperatura, visto que o deslocamento dos prótons é termicamente ativado (HRENECHEN, 2011).

2.2 ELETRODOS PARA PaCOS DE BaCeO_3

2.2.1 Catodo

O catodo em uma pilha PaCOS deve ter características como: condutividade eletrônica, expansão térmica e estabilidade química e estrutural compatíveis com o eletrólito e o interconector, nos quais o eletrodo fica em contato, além de porosidade suficiente, de maneira que facilite o transporte do oxigênio para a fase gasosa na interface entre o eletrólito e o eletrodo (AMADO *et al.*, 2007; GUIMARÃES, 2013).

Os eletrodos são feitos com materiais cerâmicos e com estrutura cristalina do tipo perovskita, uma vez que esses materiais apresentam alta condutividade eletrônica e alta atividade catalítica para redução do oxigênio. Dessa classe de materiais destacam-se as manganitas, cobaltitas e ferritas de latânio dopadas. A dopagem nesses materiais é feita com o objetivo de otimizar as propriedades de condução eletrônica e iônica, minimizar a reatividade com o

eletrólito e melhorar a compatibilidade do coeficiente de expansão térmica (CET) (AMADO *et al.*, 2007).

A escolha do material apropriado depende principalmente do material cerâmico do eletrólito e da temperatura de operação da pilha, lembrando que esse eletrodo é uma estrutura porosa que deve viabilizar uma rápida transferência de massa tanto para reagentes quanto para produtos gasosos (NASCIMENTO e MOHALLEM, 2009).

Os principais materiais usados na constituição do catodo podem ser vistos na Tabela 1.

Tabela 1- Alguns dos materiais utilizados na fabricação do catodo.

Materiais baseados no lantânio	Fórmula química representativa	Materiais baseados no estrôncio	Fórmula química representativa	Materiais baseados no gadolínio	Fórmula química representativa	Materiais baseados no ítrio	Fórmula química representativa
LSM	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \sim 0,2$)	SSC	$\text{Sm}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_3$ ($x \sim 0,5$)	GSC	$\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($x \sim 0,2$)	YSCF	$\text{Y}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ ($y = 0,7 / x \sim 0,3-0,8$)
LSF	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($x \sim 0,2$)	NSC	$\text{Nd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_3$ ($x \sim 0,8$)	GSM	$\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \sim 0,3-0,6$)	YCCF	$\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ ($x = 0,2 / y \sim 0,1-0,7$)
LSCF	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($x \sim 0,4 / y \sim 0,2$)	BSCCu	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$			YBCu	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Fonte: Nascimento e Mohallen, 2009.

A Tabela 1 apresenta os materiais a partir dos quais o catodo pode ser produzido, bem como suas fórmulas químicas. O comportamento desses materiais que constituem o catodo depende da temperatura, da forma dos grãos, da microestrutura e dos processos de deposição (NASCIMENTO e MOHALLEN, 2009).

Dentre os materiais apresentados, a manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM) é mais comumente empregada na fabricação do catodo. Isso porque há uma compatibilidade entre o coeficiente de expansão térmica desse material e o coeficiente de expansão térmica do eletrólito (material de BaCeO_3 e BaZrO_3 , por exemplo) (NASCIMENTO e MOHALLEN, 2009).

A manganita de lantânio não dopada tem o coeficiente de expansão térmica de $11,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ aproximadamente. Entretanto, ao se dopar a manganita de lantânio com estrôncio ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, onde x varia de 0,05 a 0,30) o coeficiente de expansão térmica aumenta para $12,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Deste modo, o coeficiente de expansão térmica do LSM se torna maior que o do eletrólito de zircônia estabilizada com ítria (ZEI), por exemplo. Na tentativa de compensar este efeito pode se realizar a substituição de parte dos íons lantânio por cátions menores, como cálcio, o que gera uma diminuição no coeficiente de expansão térmica da manganita de lantânio (AMADO *et al.*, 2007).

2.2.2 Anodo

A função do anodo é fornecer os sítios para que ocorra as reações eletroquímicas de oxidação catalítica do gás combustível com os prótons H^+ . Ele também é responsável por transportar os elétrons da interface anodo/eletrólito para os interconectores da PaCOS (NASCIMENTO e MOHALLEN, 2009).

Ainda de acordo com Nascimento e Mohallen (2009), o anodo produzido a partir do óxido de níquel com zircônia estabilizada com ítria (a 8% em mol) é o mais comumente usado, pois apresenta baixo custo, estabilidade em atmosfera redutora mesmo em temperaturas altas, além de seu coeficiente de expansão térmica ser bem próximo daqueles componentes da PaCOS.

Os eletrodos anódicos precisam ter estabilidade em ambientes redutores; ter condutores eletrônicos e, ter porosidade suficiente para permitir o transporte do combustível até a interface eletrólito/eletrodo, além do transporte dos produtos da oxidação do combustível para fora do eletrodo (AMADO *et al.*, 2007).

Alguns materiais mais usados na constituição do anodo podem ser vistos na Tabela 2.

Tabela 2 – Materiais usados na fabricação do anodo.

Materiais à base de níquel	Fórmulas químicas representativas	Materiais à base de cobre	Materiais à base de lantânio	Outros tipos de materiais
NiO/YSZ	YSZ $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ ($x \sim 0,08-0,1$)	CuO ₂ /CeO ₂ /YSZ	La _{1-x} Sr _x CrO ₃	CeO ₂ /GDC
NiO/SSZ	SSZ $(ZrO_2)_x(Sc_2O_3)_{1-x}$ ($x \sim 0,8$)	CuO ₂ /YSZ	La _{1-x} Sr _x Cr _{1-y} M [*] _y O ₃	TiO ₂ /YSZ
NiO/GDC	GDC $Ce_xGd_{1-x}O_y$ ($x \sim 0,8/ y \sim 1,8$)	CuO ₂ /CeO ₂ /SDC		
NiO/SDC	SDC $Ce_xSm_{1-x}O_y$ ($x \sim 0,8/ y \sim 1,9$)			
NiO/YDC	YDC $Ce_xY_{1-x}O_y$ ($x \sim 0,8/ y \sim 1,96$)			

M* = Mn, Fe, Co, Ni.

Fonte: Nascimento e Mohallen, 2009.

A Tabela 2 mostra uma lista de materiais que podem ser usados na produção do anodo. Alguns requisitos devem ser atendidos para que o anodo permaneça estável, entre eles pode-se citar: a condutividade elétrica, a alta atividade eletrocatalítica, ser estável em atmosfera redutora, ser fino suficientemente para evitar perdas por transferência de massa, ter porosidade, ter coeficiente de expansão térmica compatível aos demais componentes e por fim, ser capaz de realizar reações internas dependendo do combustível utilizado (NASCIMENTO e MOHALLEN, 2009).

Nascimento e Mohallen (2009) destacam que dentre os materiais estudados, com o objetivo de serem empregados como anodo de pilhas a combustível de óxido sólido, o composto de níquel com zircônia estabilizada com ítria é o que tem sido mais amplamente utilizado por apresentar os melhores resultados. Em se tratando de anodo para BaCeO₃ e BaZrO₃, devido a melhor condutividade eletrônica, o NiO tem se mostrado promissor (TRINDADE, 2008).

2.2.3 Eletrólito

O eletrólito é o componente que permite a condução do íon hidrogênio (H⁺) que migra do anodo para o catodo, onde reage com o gás oxidante gerando corrente elétrica. Os materiais de eletrólito utilizados em PaCOS devem apresentar entre suas principais propriedades: elevada condutividade

iônica permitindo a migração externa de elétrons do anodo para o catodo, estabilidade química mesmo a altas temperaturas e em atmosfera oxidante e redutora, impermeabilidade gasosa e o coeficiente de expansão térmica próximo ao dos eletrodos (NASCIMENTO e MOHALLEM, 2009).

De acordo com Trindade (2008), os eletrólitos de PaCOS são fabricados com óxidos cerâmicos sólidos, normalmente perovskitas ou fluoritas, e devem ser estáveis em ambientes tanto redutores quanto oxidantes, além de apresentar alta condutividade iônica associada à insignificante condutividade iônica na temperatura de operação da pilha a combustível e compatibilidade mecânica e química com outros componentes da pilha.

Os eletrólitos baseados em céria (CeO_2) vêm sendo investigados com o objetivo de substituir a zircônia estabilizada. Esses materiais têm se mostrado promissores, visto que seria possível reduzir a temperatura de operação da pilha (de 1000 °C) para temperaturas intermediárias (em torno de 500 – 700 °C), o que permitiria maior flexibilidade na escolha dos materiais tanto para eletrodos quanto para interconectores, resultando na diminuição no custo total das pilhas tipo PaCOS (AMADO *et al.*, 2007).

Os principais materiais empregados na preparação do eletrólito podem ser observados na Tabela 3.

Tabela 3- Materiais comumente empregados na fabricação de eletrólitos usados em PaCOS.

Materiais baseados no zircônio	Fórmula química representativa	Materiais baseados no cério	Fórmula química representativa	Materiais baseados no lantânio	Fórmula química representativa
YSZ	$(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ (x~0,08 – 0,1)	GDC	$\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$	LSGM	$\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_y\text{Mg}_{1-y}\text{O}_3$ (x~0,9/ y~0,8)
SSZ	$(\text{ZrO}_2)_x(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{1-x}$ (x~0,8)	SDC	$\text{Ce}_x\text{Sm}_{1-x}\text{O}_y$ (x~0,8/ y~1,9)	LSGMC	$\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_y\text{Mg}_{1-y-z}\text{Co}_z\text{O}_3$ (x~0,8/ y~0,8/ z~0,085)
CaSZ	$\text{Zr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{O}_{1,85}$	YDC	$\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x}\text{O}_y$ (x~0,8/ y~1,96)	LSGMF	$\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_y\text{Mg}_{1-y-z}\text{Fe}_z\text{O}_3$ (x~0,8/ y~0,5/ z~0,4)
		CDC	$\text{Ce}_x\text{Ca}_{1-x}\text{O}_y$ (x~0,9/ y~1,8)	LSGMCF	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,32}\text{Mg}_{0,08}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$

Fonte: Nascimento e Mohallen, 2009.

Entre os materiais mais utilizados na produção do eletrólito pode se citar: a zircônia estabilizada com ítria, a céria dopada com gadolínio e o galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio, como apresentado na Tabela 3. Nascimento e Mohallen (2009) afirmam ainda que materiais eletrólitos a base de cério desenvolvem maior condutividade eletrônica em atmosfera redutora, como a céria dopada com gadolínio e a céria dopada com samário.

Andrade e Muccillo (2011) destacam que zirconato de bário e cerato de bário dopados com ítrio ou gadolínio têm sido bastante pesquisados devido à sua possível aplicação como eletrólito sólido condutor protônico em pilhas a combustível de óxido sólido em temperaturas intermediárias (500 – 700 °C). Esses materiais tem se destacado pela alta condutividade protônica.

2.3 ESTADO DA ARTE DE ELETRÓLITOS PARA PACOS

2.3.1 Estado da Arte de Eletrólitos para PaCOS de Cerato de Bário (BaCeO_3)

A utilização de céria dopada em pilhas a combustível apresenta uma dificuldade. Esta se relaciona à redução do íon cério do seu estado de valência IV para valência III, na atmosfera redutora do anodo, dentro da faixa de temperatura de operação da pilha. A presença de uma mistura de íons, do tipo $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, na rede cristalina, proporciona uma apreciável condutividade eletrônica, gerando uma auto descarga elétrica diminuindo a eficiência do dispositivo (AMADO *et al.*, 2007).

Os eletrólitos sólidos condutores protônicos são considerados promissores para a tecnologia do hidrogênio (H^+) e para a produção de energia limpa. Esses eletrólitos sólidos são utilizados em pilhas a combustível que operam em temperaturas intermediárias (500 – 700 °C) e elevadas (> 700 °C), conhecidas como pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS) (ANDRADE e MUCCILLO, 2011).

A utilização dos eletrólitos sólidos condutores protônicos em pilhas a combustível de óxido sólido, se destaca, pois permite a redução da temperatura de operação da pilha e também pela formação da água, produto

da reação final, no catodo, evitando assim a diluição do combustível. Os óxidos com a estrutura perovskita normalmente utilizados como eletrólitos sólidos para PaCOS são aqueles baseados em cerato de bário e zirconato de bário, devido às suas altas condutividades protônicas (ANDRADE e MUCCILLO, 2011).

O zirconato de bário sinterizado apresenta maior estabilidade química e mecânica, porém, menor valor de condutividade protônica quando comparado com o cerato de bário. As cerâmicas de zirconato dopadas, na qual os cátions trivalentes Y^{3+} ou Gd^{3+} substituem Zr^{4+} , são condutores protônicos puros em atmosfera de hidrogênio a altas temperaturas (700 °C - 1000 °C). Já os eletrólitos de cerato de bário sinterizados apresentaram ser quimicamente instáveis na presença de dióxido de carbono (CO_2), ou em atmosferas contendo dióxido de enxofre (SO_2) a temperaturas menores que 600 °C, e apresentam também, baixa resistência mecânica para aplicações práticas. Ao mesmo tempo, a condutividade eletrônica em ceratos de bário é relativamente elevada sob condições redutoras, enquanto que é insignificante nos zirconatos de bário (ANDRADE e MUCCILLO, 2011).

Kim *et al.* (2011) comparam os eletrólitos cerâmicos a base de Ce e Zr, e afirmam, o cerato de bário ($BaCeO_3$) tem alta condutividade protônica, ao passo que apresenta uma estabilidade química bastante pobre em atmosferas contendo CO_2 . Já o zirconato de bário é relativamente estável quimicamente, mas com uma condutividade iônica menor.

Andrade e Muccillo (2011) destacam a importância de se obter um condutor protônico sólido que combine a maior estabilidade química do zirconato e a melhor condutividade iônica do cerato. Uma tentativa de solução para esta situação seria a gradual substituição do Zr^{4+} por Ce^{4+} no zirconato de bário. E uma outra forma de tentar melhorar as propriedades elétricas do zirconato de bário seria com a redução da resistividade elétrica do contorno de grão através da sinterização dos grãos a altas temperaturas.

Os materiais condutores de prótons são potencialmente úteis para muitos dispositivos eletroquímicos, como as pilhas a combustível. O cerato de bário tem recebido considerável atenção por possuir maior condutividade

protônica. A incorporação de dopantes trivalentes na estrutura BaCeO_3 resulta na vacância de oxigênio. Em atmosferas úmidas, esses defeitos constituem os locais para incorporação de água (PRINCIVALLE *et al.*, 2011).

Eletrólitos sólidos de cerato de bário sinterizados mostraram ser quimicamente instáveis na presença de CO_2 , ou em atmosferas contendo SO_2 a temperaturas menores que 600°C , e mostram baixa resistência mecânica para aplicações práticas. Ao mesmo tempo, a condutividade eletrônica em cerato de bário é relativamente elevada sob condições redutoras (ANDRADE e MUCCILLO, 2011).

Zhang *et al.* (2013) afirmam que a maioria dos ceratos de bário dopados não são estáveis na presença de CO_2 e a estabilidade foi melhorada quando alguns íons de cério foram substituídos por íons de zircônio.

De acordo com Medvedev *et al.* (2013) dentre os óxidos condutores de prótons, o cerato de bário é o considerado um dos que tem a maior condutividade iônica. Destacam ainda que, para aumentar a eficiência da PaCOS e para reduzir a resistência ôhmica, é necessário a redução da espessura tanto do eletrólito quanto da resistência de contato da interface eletrodo/eletrólito. Os autores também afirmam que obter uma alta condutividade protônica em uma estrutura estável em diferentes atmosferas é considerado a chave do problema para materiais condutores protônicos para aplicações PaCOS.

Materiais baseados no BaCeO_3 podem apresentar condução mista iônica (íons O^{2-} e prótons). Estes condutores de prótons de altas temperaturas podem ser usados em aplicações eletroquímicas como eletrólise de vapor para produção de hidrogênio, sensores de gás hidrogênio, bombas de hidrogênio e filmes, e como materiais eletrólitos para temperatura intermediária ($500 - 700^\circ\text{C}$) de pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS-TI) (MEDVEDEV *et al.*, 2013).

Segundo Medvedev *et al.* (2013), a fraca estabilidade química do condutor protônico de materiais que compõem o gás combustível tem dificultado o desenvolvimento da tecnologia. Os autores destacam ainda que o

desenvolvimento de condutores protônicos quimicamente estáveis para PaCOS-TI vai resolver a durabilidade a longo prazo e especialmente as questões associadas ao custo.

Como afirmam Dubal *et. al.* (2014), o cerato de bário dopado com ítrio (CBY) tem sido usado como eletrólito em pilhas PaCOS como um condutor de estado sólido que exibe melhor condutividade protônica sob condições atmosféricas adequadas.

2.4 TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO PARA PRODUÇÃO DE FILMES DO MATERIAL BaCeO₃

2.4.1 Pulverização Catódica (*Sputtering*)

Esta técnica consiste na deposição física a partir da fase de vapor (PVD), onde a deposição do filme consiste na transferência controlada de átomos de uma fonte (alvo) para o substrato onde o filme é formado.

A Figura 4 ilustra um sistema de deposição que utiliza a técnica denominada Pulverização Catódica.

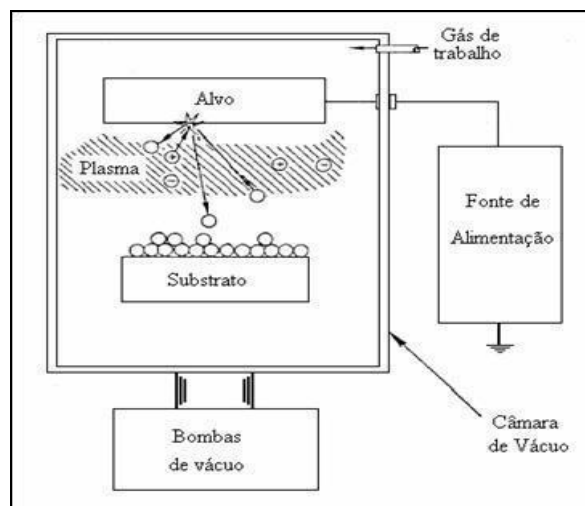


Figura 4 – Sistema de deposição por Pulverização Catódica (*Sputtering*).

(Adaptado de BUNSHAH, 1982).

Quando os íons são acelerados em direção à superfície dos materiais, três fenômenos básicos podem ocorrer dependendo da energia com que atinge

o alvo. Um destes ocorre quando a energia dos íons acelerados é da ordem de quatro vezes o valor da energia de sublimação do material. O resultado é a ejeção, por transferência de momento, de átomos ou aglomerados de átomos do alvo. Sendo esta a base do processo *sputtering*.

He *et al.* (1996) utilizaram o método de deposição *sputtering* para preparar filmes de BaCeO_3 dopados com ítrio e perceberam que a microestrutura e pureza de fase do filme dependem fortemente da temperatura do substrato. Existe uma procura de processos alternativos para produção de filmes de BaCeO_3 .

2.4.2 Deposição por sol-gel

Nesta técnica, a deposição se dá a partir de precursores líquidos. A técnica Sol-gel se divide em dois grupos:

- *Spin-coating* - resume-se em depositar gotas da solução inicial sobre um substrato que apresenta um movimento de rotação (NASSAR *et al.*, 2003);
- *Dip-coating* - consiste na imersão do substrato em uma solução precursora (NASSAR *et al.*, 2003).

A Figura 5 ilustra o processo de obtenção de filmes por *spin-coating*. Neste processo, gotas da solução precursora são depositadas sobre um substrato, o que caracteriza etapa de deposição. Após esta etapa, o substrato é rotacionado em alta velocidade, etapa de *spin-up*, onde o excesso de líquido flui para fora do substrato, caracterizando a etapa de *spin-off*. O processo é concluído na etapa de evaporação e conseqüente formação do filme sobre o substrato (MELO, 2001).

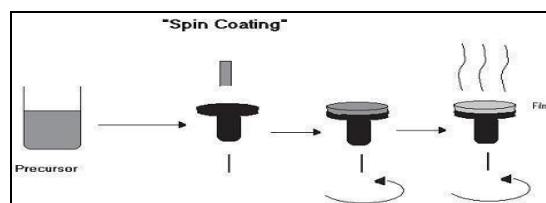


Figura 5 – Representação esquemática do processo para obtenção de filmes por “spin-coating” (NASSAR *et al.*, 2003).

O detalhamento do processo de *spin-coating* é ilustrado pela Figura 6. Observam-se as etapas do processo, que são deposição da solução precursora, *spin-up*, *spin-off* e evaporação.

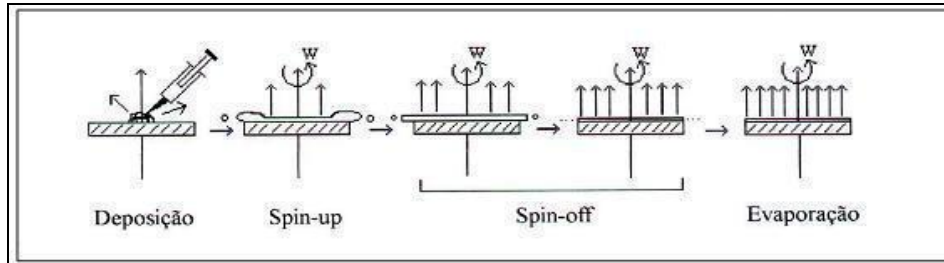


Figura 6 - Etapas do processo de spin-coating.
(MELO, 2001)

O processo de obtenção de filmes por *dip-coating* e suas respectivas etapas é mostrado na Figura 7. Em (A) tem-se a seleção da solução precursora que irá depositar no substrato o material que formará o filme. A deposição acontece por imersão (B) e após transcorrido um tempo conveniente (C) o substrato é retirado da solução precursora por emersão (D), inicia-se o processo de drenagem e secagem com a conseqüente formação do filme sobre o substrato (NASSAR *et al.*, 2003).

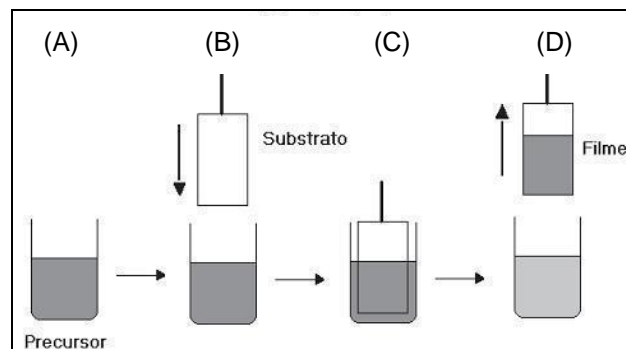


Figura 7 – Representação esquemática do processo para obtenção de filmes por dip-coating.
(NASSAR *et al.*, 2003)

A Figura 8 ilustra um equipamento utilizado para fabricação de filmes pelo processo de *dip-coating*.

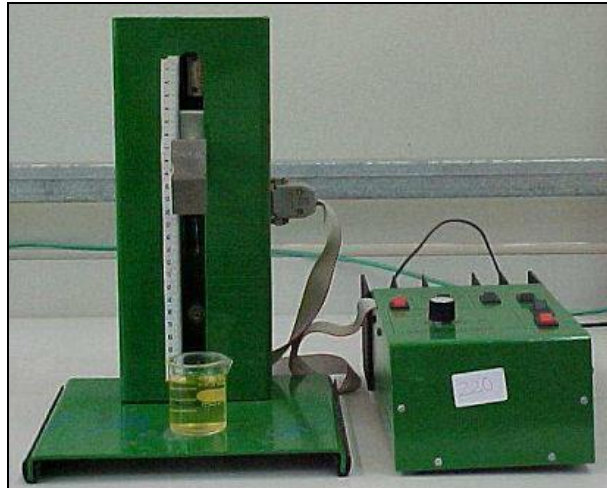


Figura 8 – Aparelho usado para obtenção de filmes por dip-coating. (MELO, 2001)

A Figura 9 ilustra o detalhamento das etapas do *dip-coating*, onde se observam as etapas de imersão, emersão, deposição e drenagem, drenagem e evaporação.

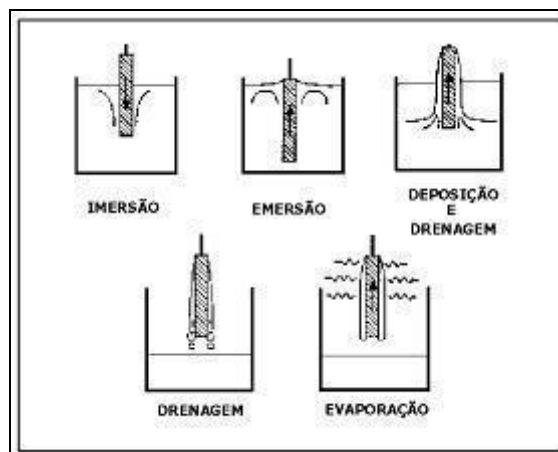


Figura 9 - Etapas do processo de dip-coating. (MELO, 2001)

Asamoto *et al.* (2007) em seu experimento prepararam pela técnica de deposição sol-gel (*spin-coating*) filmes de cerato de bário dopados com ítrio ($\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_3$). O substrato utilizado para deposição foi a ferrita de lantânio dopado com estrôncio (LaSrFeO_3 – FLDE). Materiais do catodo ($\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{FeO}_3$, $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_3$) e eletrólitos (cerato de estrôncio dopado com ítrio e cerato de bário dopado com ítrio) foram preparados por reação sólida. A análise por difração de raios X demonstrou que as amostras obtidas exibiram padrões monofásicos.

A Figura 10 apresenta os dados eletroquímicos de duas pilhas, conforme legenda. Em ambos os casos, como substrato foi usado o catodo e uma grande densidade de corrente foi obtida em 773K (500°C). Estes resultados mostram que entre os vários óxidos do tipo perovskita, o substrato de ferrita de lantânio dopado com estrôncio é o candidato com potencial mais adequado para o material do catodo em uma pilha a combustível com condutor de prótons.

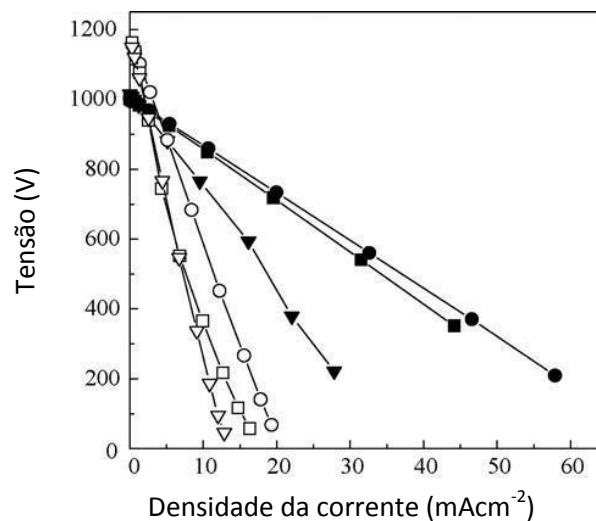


Figura 10 - Características da pilha 1 (■ ● ▼) e pilha 2 (□, ○ ▽) à 900 °C.
 Catodo (■ □) $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$; (● ○) $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{FeO}_3$; (▼ ▽) $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_3$
 (Adaptado de ASAMOTO *et al.*, 2007)

A Figura 11 apresenta micrografias MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura da seção transversal e da superfície do dispositivo CBY/FLDE. Como pode ser visto na Figura 11 (a), obteve-se filme denso e isento de trincas com espessura de cerca de 1,7 μm . Este resultado indica que a espessura do filme de cerato de bário dopado com ítrio é proporcional ao número de ciclos de *spin-coating*. A Figura 11 (b) mostra uma micrografia de MEV da morfologia superficial do dispositivo CBY/FLDE. O tamanho de grão é relativamente grande, sugerindo que os filmes de CBY cresceram com orientação cristalográfica preferencial sobre a superfície do substrato FLDE.

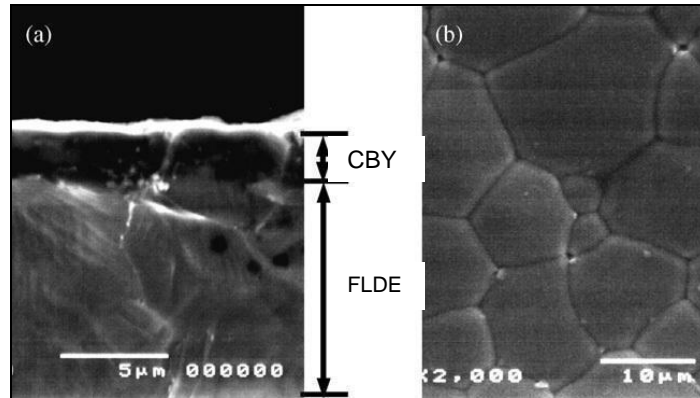


Figura 11 - Imagens MEV da secção transversal (a) e da superfície (b) do dispositivo CBY/FLDE. (Adaptado de ASAMOTO *et al.*, 2007)

A Figura 12 (a) mostra o padrão do difratograma de raios X de CBY/FLDE. Um pico pouco intenso atribuído a CBY foi observado em $2\theta = 28,7^\circ$ juntamente com um conjunto de picos atribuído ao substrato FLDE. Este resultado demonstrou a preparação bem sucedida do filme de CBY em substrato de eletrodo FLDE. O aumento do número de ciclos resultou em ambos em um incremento da intensidade do pico DRX do CBY e o surgimento de novos picos, conforme a Figura 12 (b).

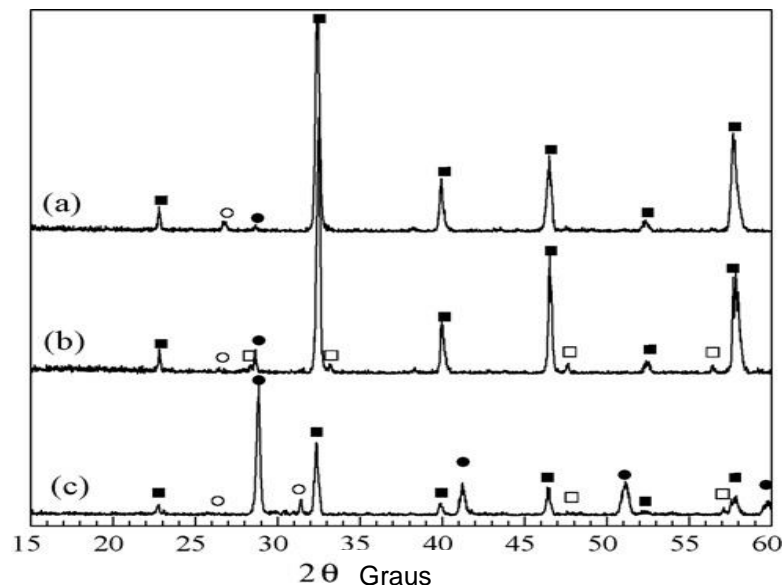


Figura 12 – Difratogramas de raios X para (a) CBY/FLDE (1573K, 3), (b) CBY/FLDS (1573K, 7), e (c) 50/50vol% CBY/FLDE pó misturado recozido em 1573 K (1300°C).

(●) CBY, (□) FLDE, (○) BaFeO₃, e (◻) CeO₂. (Adaptado de ASAMOTO *et al.*, 2007)

Na Figura 13, a condutividade elétrica do CBY é na ordem de 1 a 2 vezes maior do que as do CBY/FLDE (1573K, 3 ciclos) e CBY/FLDE (1573K, 7 ciclos), respectivamente. Isto sugere que há a grande resistência interfacial entre o filme de CBY e o substrato de eletrodo FLDE devido à formação de fase secundária com baixa condutividade elétrica, porque a condutividade elétrica de FLDE é muito maior do que de CBY.

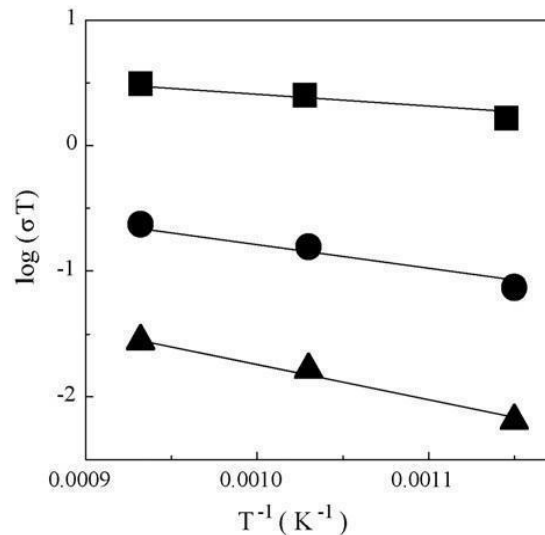


Figura 13 - Condutividade elétrica de (●) CBY/FLDE (1573, 3) (▲) CBY/FLDE (1573, 7) e (■) CBY em função da temperatura recíproca. (ASAMOTO *et al.*, 2007)

A difusão de íons metálicos leva a uma reação química na interface entre eletrodo e eletrólito que também provoca a degradação das propriedades elétricas.

Com isso, presume-se a formação da fase secundária na interface de eletrodo/eletrólito, pela a medição do DRX feito para o vol. 50/50% CBY/FLDE misturados em pó recozido a 1573K (1300°C) por 12h. O padrão DRX é mostrado na Figura 12 (c). Além dos conjuntos de picos, atribuídos a CBY e FLDE, observaram-se novos picos na 26,3°; 31,5°; 47,5° e 56,3°. Os picos em 26,3° e 31,5° poderiam ser atribuídos a BaFeO₃, enquanto os picos em 47,5° e 56,3° podem ser atribuídos ao CeO₂. Essas fases secundárias podem ser formadas na interface de substrato de eletrodo/eletrólito, resultando em diminuição da condutividade elétrica (ASAMOTO, *et. al.*, 2007).

As energias de ativação foram determinadas pela inclinação de cada linha sendo 0,27eV, 0,47eV e 0,59eV para “bulk” do CBY, CBY/FLDE (1573K,

3) e CBY/FLDE (1573K, 7), respectivamente. O fato das energias de ativação do CBY/FLDE serem maiores do que a CBY também sugere a presença do efeito interfacial. Mais estudos para inibir a reação química entre o filme denso e o substrato de óxido estão em andamento (ASAMOTO, *et. al.*, 2007).

2.4.3 Spray-pirólise

Este método, consiste na atomização de uma solução precursora (acetatos, nitratos, cloretos, acetilacetanoatos, etc.) de um material desejado que viaja até um substrato previamente aquecido por uma resistência elétrica, ou seja, consiste em um método de deposição química a partir da fase vapor. A atomização do precursor acontece pelo transporte através de um gás pressurizado, também conhecido como gás de arraste. A vaporização dos compostos voláteis ocorre quando o spray incide sobre o substrato aquecido e conseqüentemente gera uma decomposição térmica na superfície do substrato formando o filme fino (Ohring, 1991).

A deposição por spray-pirólise utilizando gás pressurizado consiste de três passos associados: 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), e apresenta algumas vantagens por ter uma estrutura simples e de baixo custo, como: a facilidade de adição de materiais dopantes, facilidade de reprodução e repetição, alta taxa de crescimento dos filmes, homogeneidade química no produto final, facilidade de implementação em série e grande potencial para a deposição em áreas maiores (Halmenschlager *et al.*, 2008).

Os principais parâmetros envolvidos nesta técnica são temperatura do substrato (T_s), concentração da solução (C), fluxo da solução (F_s), pressão do gás de arraste (P_G), tempo de deposição (t_d) e distância do bico atomizador/substrato (d).

Os efeitos de alguns desses parâmetros para deposição em filmes por spray-pirólise são apresentados a seguir (Perednis *et al.*, 2005; Santos-Gómes *et al.*, 2016):

- Efeito da temperatura de substrato – é o mais importante parâmetro para esta técnica de deposição. À medida que a temperatura do substrato aumenta, a taxa de evaporação do solvente também aumenta, levando as 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 da solução – seu valor depende do tipo de atomizador; da temperatura de substrato; e da distância entre o bico atomizador e o substrato. Ao utilizar uma taxa de fluxo baixa deve se usar pequenas distâncias entre o substrato e o bico atomizador, e com o aumento desta distância o fluxo da solução também deve ser aumentado, pois quando o fluxo é muito grande, os filmes formados são úmidos, o que causa tensão levando a uma probabilidade muito grande de trincas ao longo do filme.
- Efeito do tempo de deposição – ao se manter o fluxo de solução, o efeito do tempo de deposição influenciará no crescimento do filme. O tempo de deposição juntamente com a variável “fluxo de solução” é que influenciarão na espessura e na porosidade desejada do filme.
- Efeito da distância entre o bico atomizador e o substrato - essa variação da distância modifica o fluxo de matéria que alcança o substrato, pois a distância está diretamente relacionada com o tempo de transporte. Se a distância do bico ao substrato é maior, maior será a área pulverizada. No entanto, quanto mais tempo a solução levar para atingir o substrato, mais chance de evaporar o solvente durante o transporte das gotículas entre bico e substrato. 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.

2.4.3.1 Deposição por spray-pirólise pressurizado ou mecânico (DSP)

A técnica de spray-pirólise envolve muitos processos que ocorrem simultaneamente ou sequencialmente. Isto inclui a geração e transporte de aerossol, evaporação do solvente, impacto das gotículas da solução com respectivo espalhamento e decomposição de precursor. Exceto a geração do aerossol, todos os processos são dependentes de temperatura.

Dubal *et al.* (2014) em seu experimento prepararam pela técnica de deposição spray-pirólise um filme com cerato de bário dopado com ítrio. A deposição foi realizada em substratos de alumina utilizando solução aquosa. Os filmes foram caracterizados por diferentes técnicas físico-químicas e o efeito da concentração e tratamento térmico em suas propriedades estruturais e morfológicas também foi investigado.

Antes da deposição, a solução precursora de nitrato de cério ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99,9%), nitrato de bário ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 99,9%) e nitrato de ítrio ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99,9%) em água bidestilada foi preparada de acordo com a fase de $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ desejada. A concentração da solução variou de 0,05 a 0,2 M. A solução foi pulverizada usando o bico atomizador de vidro com taxa de spray 1mL/min e ar como gás de transporte, e o filme foi depositado em substrato de alumina pré-aquecido. A cristalização do material foi conseguida pelo tratamento térmico subsequente na faixa de 700–1000 °C.

A temperatura do substrato é o principal parâmetro que determina a morfologia do filme e suas propriedades. Com um aumento de temperatura a morfologia do filme pode mudar de filmes com trinca para filmes com microestrutura porosa. No entanto, para uma temperatura do substrato adequada é possível encontrar filmes bem aderentes e livres de porosidade. Outro parâmetro de spray, que é muito importante e afeta a morfologia do filme, é a concentração da solução. Sendo assim ela também precisa ser otimizada. A mudança de uma morfologia porosa para densa é observada na mudança de concentração da solução de alta para baixa. A concentração da solução foi variada entre os valores de 0,05M a 0,2M, mantendo a temperatura do substrato fixada em 250 °C (DUBAL, *et al.* 2014).

O substrato utilizado por Dubal *et al.* (2014) foi a alumina, porém este material não apresentou características favoráveis para um filme de condução protônica, devido ao surgimento de trincas e a espessura do filme demasiadamente grossa, por exemplo.

2.4.3.2 Deposição por spray eletrostático (DSE)

Na deposição por spray eletrostático uma voltagem é aplicada através do tubo metálico capilar por onde a solução precursora é injetada. Um campo elétrico carrega a superfície gerando uma pressão eletrostática exterior à solução. Esta pressão é oposta à pressão interna do tubo capilar, que é causada pela tensão superficial do líquido, originando a atomização da solução precursora. A partir daí, a solução precursora pode ser atomizada dependendo da voltagem aplicada, do fluxo da solução e das propriedades físicas do líquido (TANIGUCHI *et al.*, 2003).

Marinha *et al.* (2009) apresentaram trabalho sobre filmes de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ depositados em substrato ZEI por deposição por spray mecânico ou pressurizado (DSE). Foi observada uma grande variedade de microestruturas que variaram de densas para porosas, e apresentaram características, tais como reticulação e microporosidade, que são influenciadas pela variação dos parâmetros de deposição: distância bico-substrato (15, 30, 43, 45, e 58 mm), fluxo da solução (0,34 e 1,50 mL/h) e temperatura do substrato (300, 350, 400 e 450 °C).

Park *et al.* (2013) utilizaram a técnica de spray eletrostático (DSE) na fabricação de eletrólitos e catodos na forma de filmes. O BaCeO_3 e o CBS (cerato de bário dopado com samário) foram depositados sobre o anodo de NiO-CBS sem pré sinterização. Segundo os autores, os filmes foram produzidos com sucesso utilizando a técnica (DSE), obtendo filmes com alta condutividade protônica com eletrólito bicamadas, que é uma interface entre catodo/eletrólito com um gradiente composicional para melhorar a fronteira de tripla fase, melhorando a reação de redução do oxigênio, e para tornar menor o impacto entre os Coeficientes de Expansão Térmica (CET). Destacam ainda, que de acordo com os resultados experimentais, a inserção da camada

BaCeO₃ foi efetivamente isenta da formação da fase de impureza do BaSm₂NiO₅ na superfície do eletrólito CBS.

2.4.3.3 Deposição por spray ultrassônico (DSU)

A técnica de spray-pirólise ultrassônico foi utilizada para a preparação do pó do cerato de bário dopado com ítrio a partir de solução de nitratos. Esta solução foi pulverizada por um dispersor ultrassônico em fornos tubulares a fim de produzir os componentes dos óxidos (MEDVEDEV *et al.*, 2013).

Foi verificado que os pós dos óxidos mais dispersos (10 a 70 nm de espessura) puderam ser obtidos sob as seguintes condições: temperatura do forno – 800 °C, concentração do cátion na solução – $2,5 \times 10^{-3}$ M e a frequência de pulverização – 2,5 MHz (MEDVEDEV *et al.*, 2013).

Medvedev *et al.* (2013) ainda descreveram a preparação em nanoescala (50 nm) dos pós de BaCe_{0,8}Y_{0,1}Zr_{0,1}O₃. Para produzir os pós dos nitratos de bário, cério, ítrio e zircônio, foram misturados na proporção 1,1:0,8:0,1:0,1. O excesso de 10% mol. de nitrato de bário foi adicionado para compensar a evaporação do bário na temperatura de sinterização que é elevada. A mistura resultante foi cuidadosamente misturada e moída. Em seguida, KCl e NaCl foram adicionados à mistura, na proporção 1:2. A mistura final foi feita a 990 °C por 2h, com lavagem subsequente a partir de componentes solúveis em água de sais (cloretos) e finalmente secado.

A análise por DRX do pó detectou formação da fase do tipo perovskita com pequenas quantidades de carbonato de bário e óxido de cério. Os pós foram aglomerados com um tamanho médio em cerca de 50 nm (MEDVEDEV *et al.*, 2013).

A escolha de uma determinada técnica, ou até mesmo de um processo, está diretamente ligada à aplicação desejada para o filme. Uma avaliação entre as técnicas permite escolher a que propiciará maior benefício em relação ao custo, uniformidade, pureza, homogeneidade ou o atendimento às necessidades requeridas pelo material ou pelo processo produtivo.

2.5 – PROPRIEDADES DE FILMES DE BaCeO₃

2.5.1 – PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS

Dubal *et al.* (2014) apresentaram o efeito da concentração da solução e temperatura de recozimento na morfologia dos filmes de cerato de bário dopado com ítrio (BaCe_{0,8}Y_{0,2}O₃), como são demonstrados respectivamente nas Figuras 14 e 15. As micrografias mostram uma morfologia densa e aglomerada.

Uma morfologia ligeiramente porosa é observada para 0,05M e uma morfologia mais compacta e mais densa é observada para a concentração de 0,1M.

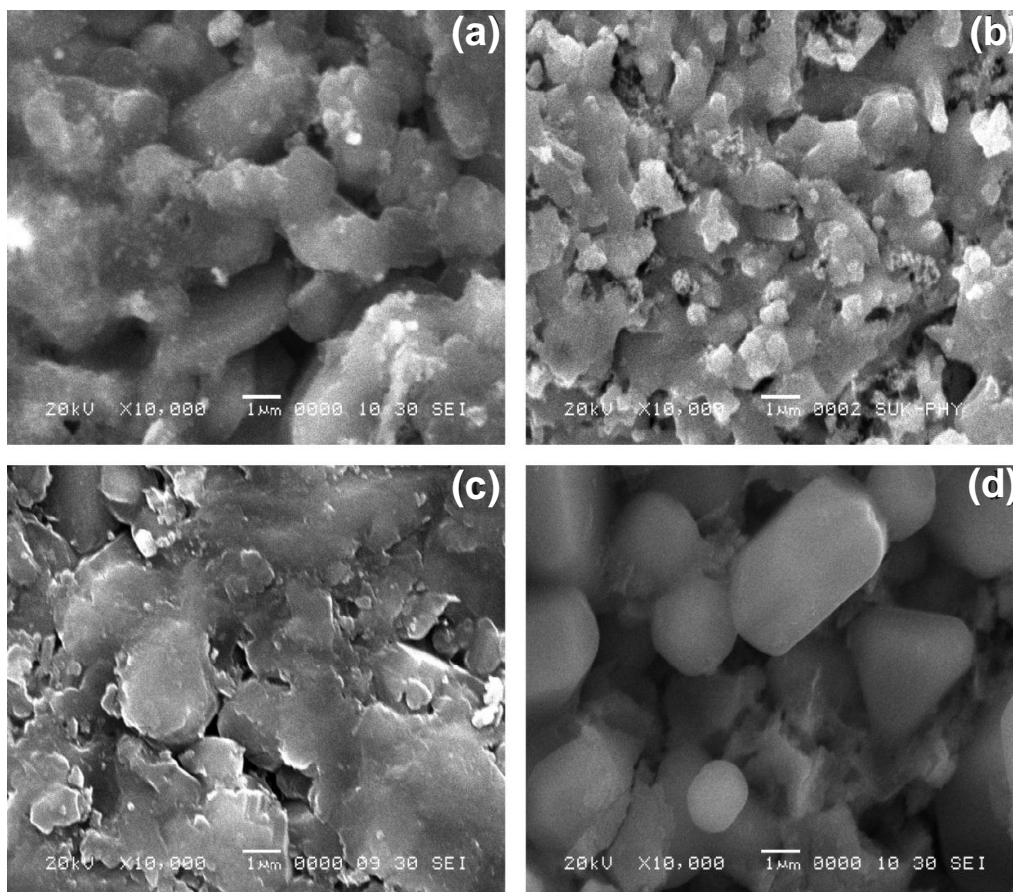


Figura 14 - Micrografia eletrônica de varredura dos filmes de BCY20 a partir de (a) 0,05M, (b) 0,1M, (c) 0,15M e (d) 0,2M de concentração e recozidos a 900°C.

(Dubal *et al.*, 2014)

Quanto mais alta a concentração, menor a porosidade. A Figura 15 mostra o efeito da temperatura de sinterização na morfologia com concentração de 0,1 M. A 700°C e 800°C, o filme é poroso, enquanto a 900°C é denso e com morfologia compacta como pode ser observada. Em alta temperatura ainda, a evaporação do bário leva à estrutura porosa.

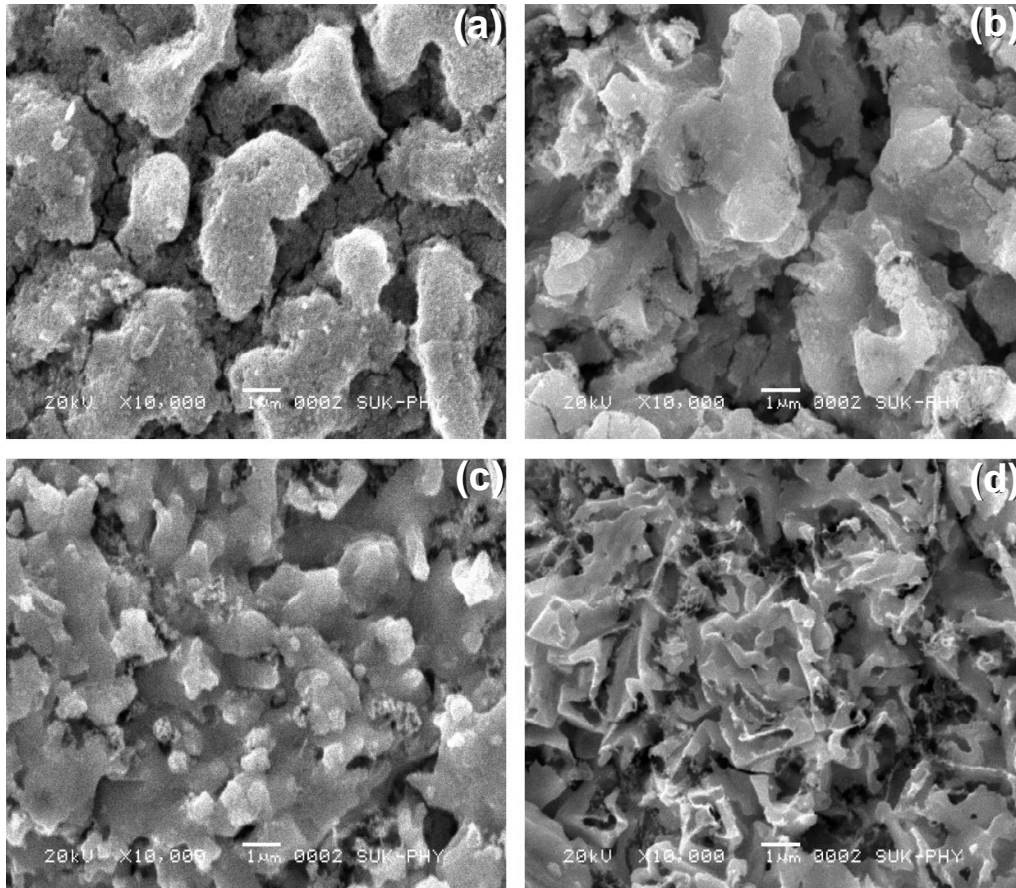


Figura 15 - Micrografia eletrônica de varredura dos filmes de BCY20 a partir da concentração de 0,1M e recozidos a (a) 700°C, (b) 800°C, (c) 900°C e (d) 1000°C.

(Dubal *et al.*, 2014)

Em spray pirólise, geralmente as gotículas vão se aproximando do substrato e o molham seguido de subsequentes processos de nucleação e de crescimento. Todo o processo foi relatado como em função de temperatura do substrato e também concentração da solução.

Para baixa concentração de solução, as gotículas atingem o substrato antes da evaporação completa causando mais "umidade" do substrato. Além disso, para baixa concentração de solução, o material depositado retém o solvente, enquanto a evaporação durante o recozimento deixa para trás

alguma porosidade ou desenvolve rachaduras sobre a superfície. A concentração da solução ótima resulta em uma estrutura densa.

Entretanto, para concentrações ainda maiores, gotículas resultam em formação de vapores antes de molhar o substrato e parte dos pós são coletados sobre o substrato resultando em uma estrutura altamente porosa e menos aderente. Porém, esta não é uma regra geral, ela depende fortemente do tipo de solução, solvente, substrato e das configurações dos experimentos.

2.5.2 – PROPRIEDADES ELÉTRICAS

No trabalho de Dubal *et al.* (2014), cada átomo de dopante ítrio (Y) é compensado por uma vacância de oxigênio, fato que o tornou fundamental para a condução protônica.

A Figura 16 mostra a condutividade de $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ em atmosfera de argônio e de oxigênio na faixa de temperatura de 400–600°C. A condutividade é significativamente maior em atmosfera de argônio do que no ar. Os valores são $1,7 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ no ar e $4,25 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ em atmosfera de argônio a 600°C. A energia de ativação obtida em ar na faixa de temperatura de 400 a 600°C foi de 0,97 eV, enquanto que em atmosfera de argônio foi de 1,5 eV e 0,83 eV respectivamente, em regiões de baixa e alta temperatura. Isso porque, em argônio, condução tipo p é aumentada com a temperatura.

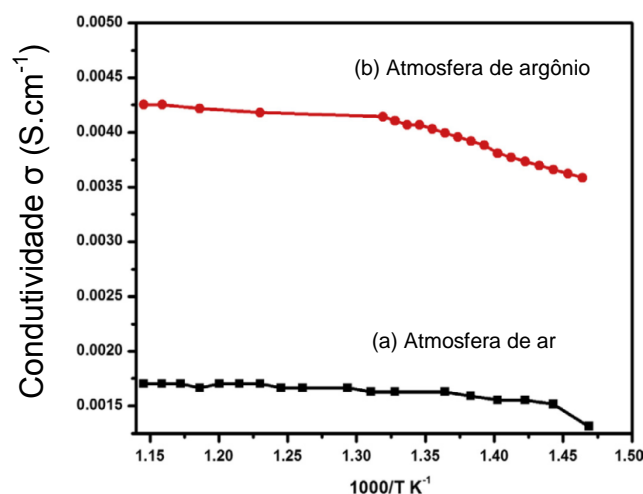


Figura 16 - Condutividade DC para filmes de CBY20: (a) ar, (b) atmosfera de argônio. (Adaptado de Dubal *et al.*, 2014)

Andrade e Muccillo (2011) afirmam que analisar o comportamento elétrico é importante para avaliar a presença de dopantes e seus efeitos na sinterização, seja na formação de novas fases ou na sua segregação nos contornos de grão. As novas fases estruturais podem vir a comprometer a condutividade protônica intragranular enquanto que a segregação nos contornos de grão pode vir a comprometer a condutividade intergranular. A primeira é mais relevante porque a segunda deve ser desprezível na temperatura de operação de uma pilha a combustível.

Hrenechen (2011), em seu trabalho, sinterizou a 1550°C durante 3 h o cerato de bário dopado com gadolínio ($\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$) obtendo uma condutividade elétrica de 0,02 S/cm na temperatura de medida de 600°C. Segundo o autor, com o aumento da temperatura a resistência do material diminui, aumentando conseqüentemente a condutividade, fenômeno que possivelmente acontece devido ao aumento do número de defeitos presentes na amostra gerados pela agitação térmica, resultado da mudança de temperatura, além de o aumento da temperatura fazer com que a mobilidade dos íons dentro do eletrólito aumente.

Zhang *et al.* (2009) apresentaram a influência do ZnO nas propriedades elétricas do $\text{Ba}_{1.03}\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$ sinterizados via método citrato-nitrato, onde os valores correspondentes a energia de ativação (E_a) em diferentes faixas de temperatura na forma mássica foram na faixa de temperatura de 200–600°C $E_a = 0,52$ eV, e para 600–800°C foi muito menor, cerca de 0,21 eV. Não apresentando valores de condutividades elétricas.

Tabela 4- Condutividades elétricas e energia de ativação obtidas por diversos autores

Autor	Material	σ (S/cm)	E_a (eV)	Faixa de temperatura (°C)
Dubal <i>et al</i> (2014)*	$\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	0,97	400 - 600
Hrenechen (2011)	$\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$	0,02	-----	600
Zhang <i>et al</i> (2009)**	$\text{Ba}_{1.03}\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$	-----	0,52	200 - 600
			0,21	600 - 800

*Condutividade em atmosfera de ar

**Pó sinterizado com adição de ZnO

2.5.3 – PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

A Figura 17 mostra os difratogramas de raios X para filmes de BaCeO_3 dopados com ítrio a 20%at, depositados com diferentes concentrações de solução e tratados termicamente a 900°C . A Figura 18 mostra os difratogramas de raios X para filmes depositados em concentração de 0,1M e tratados termicamente em diferentes temperaturas. Os filmes são policristalinos com estrutura ortorrômbica. Os difratogramas de raios X indicam forte orientação ao longo dos planos (002), (022), (213) e (040), e reflexões pouco intensas presentes nos planos (021), (311), (113), (313) e (241). As reflexões referentes ao substrato de alumina são observadas em todos os padrões.

Como mostrado na Figura 17, com o aumento da concentração da solução a intensidade de picos de reflexão do BaCeO_3 dopado com ítrio aumenta enquanto as do substrato de alumina diminuem e são muito fracas para 0,2M, indicando a formação de um filme espesso. Além disso, o difratograma para 0,2M mostra reflexões adicionais (510) e (502) de BaCeO_3 dopado com ítrio e as demais reflexões são devidas ao óxido de cério-ítrio ($\text{Ce}_{0.5}\text{O}_3\text{Y}_{0.497}\text{O}_{1.751}$) (DUBAL *et al.*, 2014).

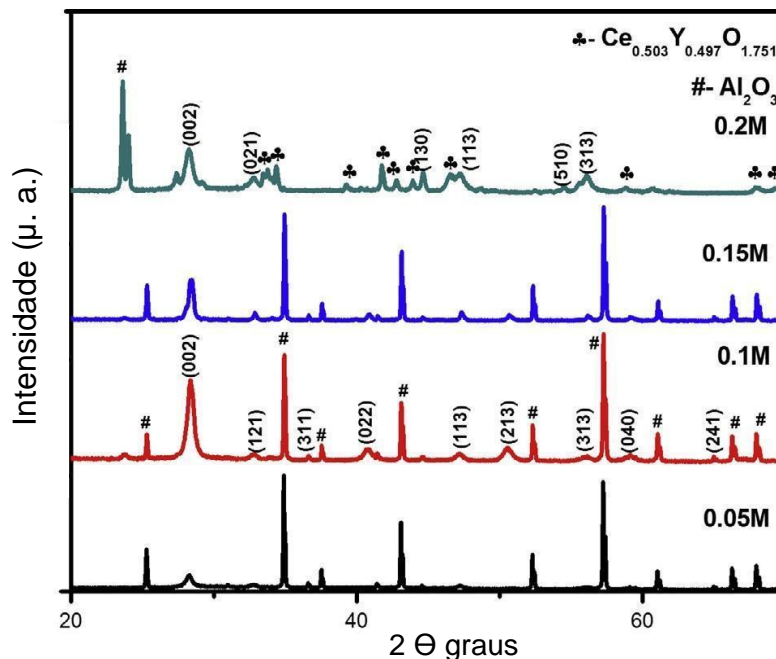


Figura 17 – Difratogramas de raios X para filmes de BaCeO_3 :Y depositados com diferentes concentrações de solução e tratados termicamente a 900°C . (Adaptado de Dubal *et al.*, 2014)

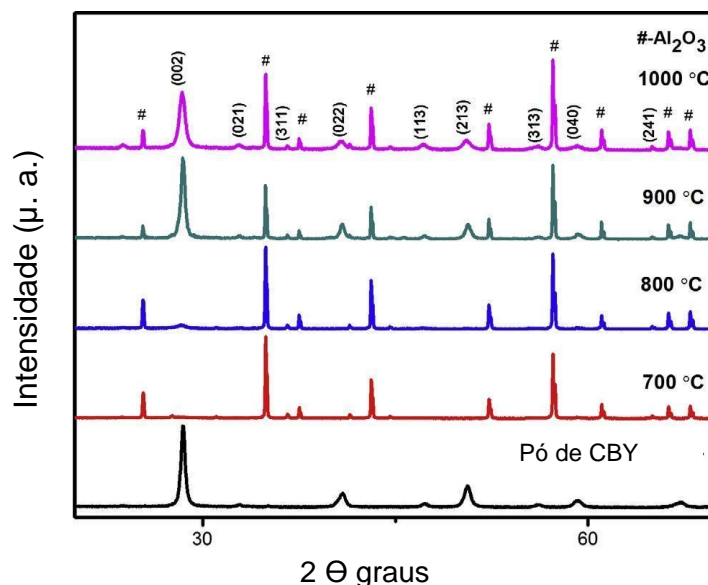


Figura 18 - Difratoformas de raios X para filmes de BaCeO₃:Y depositados com concentrações de 0,1M e tratados termicamente em diferentes temperaturas. (Adaptado de Dubal *et al.*, 2014)

Figura 18 revela o efeito da temperatura de sinterização sobre as propriedades estruturais dos filmes de BaCeO₃ dopados com ítrio preparado a partir de solução 0,1M. Como revelado na análise termogravimétrica e análise térmica diferencial (TG–DTA), a fase foi formada durante a deposição e o recozimento também propiciou a melhoria da cristalização. Os filmes foram recozidos em 700, 800, 900 e 1000 °C. O melhor grau de cristalinidade pode ser observado quando o tamanho do cristalito cresceu de 15,68nm (700°C) para 35,11nm (900°C). No entanto, observa-se uma pequena reflexão correspondente ao CeO₂ a 1000 °C e a intensidade da reflexão (002) do BaCeO₃ dopado com ítrio é diminuída.

A Figura 18 também mostra o difratograma de raios X do pó depositado pelo spray tratado a 900 °C do BaCeO₃ dopado com ítrio. Este revela fase pura do BaCeO₃ dopado com ítrio com parâmetros de rede $a = 8.8735 \text{ \AA}$, $b = 6.246 \text{ \AA}$ e $c = 6.216 \text{ \AA}$ (DUBAL *et al.*, 2014).

De acordo com as propriedades apresentadas, apesar de ter obtido um filme de BaCeO₃ dopado com ítrio, este não obteve características ideais por se apresentar fino (1,4μm), a intensidade dos picos dos filmes depositados sobre substrato de alumina foram fracos e somente após recozimento houve

uma melhoria na cristalização. Com este trabalho, busca se melhorar essas características obtendo assim um filme mais fino e livre de trincas.

2.5.4 – PROPRIEDADES TÉRMICAS

Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial (TG–DTA) são importantes no estudo das transformações de uma amostra sólida em um processo térmico. A Figura 19 mostra a TG–DTA do pó do filme de BaCeO_3 dopado com ítrio preparado com spray de solução 0,1M. A fim de predeterminar a temperatura de formação apropriada da fase de BaCeO_3 dopado com ítrio, o TG–DTA foi realizado. O DTA mostra a perda de massa total de 19.71% na faixa de temperatura de 650°C .

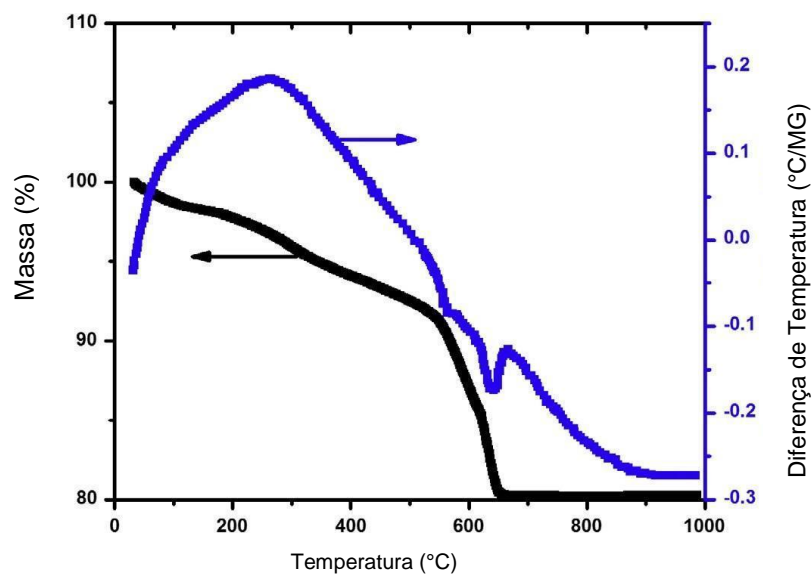


Figura 19 - TG–DTA do pó do filme de BaCeO_3 dopado com ítrio depositado com spray de solução 0,1M. (Adaptado de Dubal *et al.*, 2014)

Com base no que foi apresentado, reforça-se a necessidade da produção e caracterização de filmes de eletrólitos com alta condutividade protônica para aplicação em pilhas a combustível de óxido sólido para operação em temperaturas intermediárias (PaCOS-TI) e que apresente estabilidade química, a fim de obter pilhas com durabilidade a longo prazo, econômica e principalmente, reduzir emissões de gases poluentes.

O filme produzido por Dubal *et al.* (2014) apresentou falhas, dentre elas, a deposição do filme no substrato de alumina, no qual o filme apresentou baixa aderência. Neste trabalho os filmes de BaCeO₃ dopado com ítrio, bem como dopado com zircônio e codopado com ítrio e zircônio são depositados sobre um substrato catódico utilizado em pilhas PaCOS – TI.

2.6 SINTERIZAÇÃO POR PLASMA PULSADO

A Sinterização por Plasma Pulsado (SPS - *Spark Plasma Sintering*), é uma técnica de sinterização rápida com prensagem a quente caracterizada pela aplicação de uma pressão uniaxial e corrente contínua pulsada (*on-off*) simultaneamente através de uma amostra comprimida em matriz de grafite, o que permite sinterizações a temperaturas relativamente baixas e num intervalo de tempo curto (Groza *et al.*, 2001; Munir *et al.*, 2006; Guillon *et al.*, 2014; Leite, 2017). O princípio da transferência de massa utilizado neste processo possibilita a aplicação de altas taxas de aquecimento e de resfriamento, gerando elevada densificação com menor crescimento de grãos. (Munir *et al.*, 2006).

A configuração típica de um sistema SPS é mostrada na Figura 20.

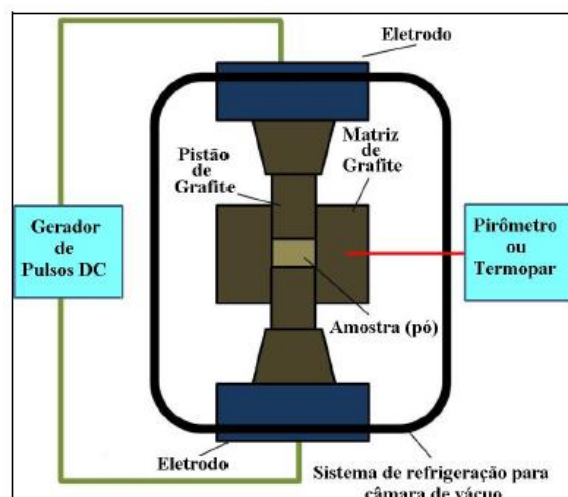


Figura 20 – Configuração de um sistema SPS (Adaptado de Guillon *et al.*, 2014)

Neste mecanismo de sinterização, entre os dois pistões no interior de uma matriz cilíndrica (normalmente de grafite) é colocado o pó a ser sinterizado. Os pistões, também de grafite, são conectados aos eletrodos e estabelecem a corrente elétrica fornecida pelo gerador de pulsos DC através do cilindro de grafite (matriz) e/ou através da amostra (ROCHA, 2017).

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

Um campo magnético é iniciado pelo impulso de corrente no equipamento SPS e a interação do campo com a corrente elétrica é acompanhado com compressão radial do pó. As amostras condutoras são aquecidas devido o efeito eletroresistivo. Já nos pós não condutores, o fluxo de calor vem da matriz e pistões de grafite por condutividade térmica. Neste caso, a matriz e os pistões (Figura 21) são aquecidos por conta de sua própria resistência elétrica. Esta possibilidade torna a técnica de sinterização por plasma pulsado eficiente tanto para materiais condutores quanto para materiais não condutores (Ragulya, 2010).

O aquecimento do material pode ser realizado em uma ou mais etapas, como a utilização de patamares isotérmicos e diferentes taxas de aquecimento para atingir a temperatura máxima de sinterização (Ragulya, 2010).

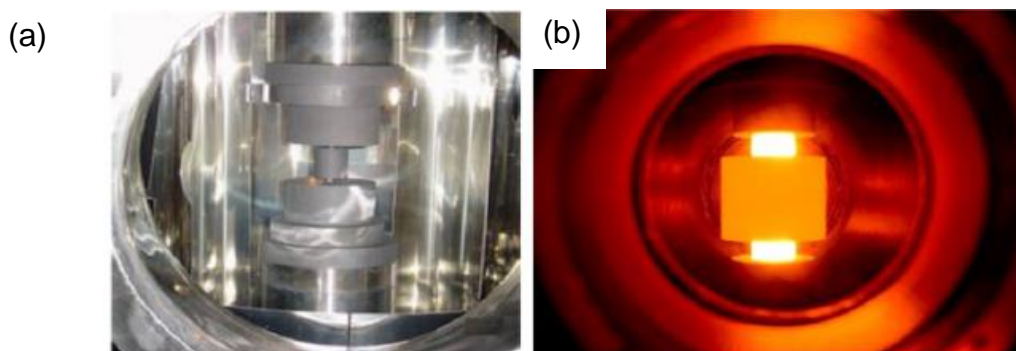


Figura 21 – Matriz e pistões de grafite posicionados na câmara de vácuo, onde: (a) Câmara à vácuo de um equipamento SPS com matriz de grafite entre pistões (b) matriz e pistões aquecidos (RAGULYA, 2010).

3 METODOLOGIA

Os filmes de cerato de bário (BaCeO_3) intrínsecos, dopados e codopados com Y e Zr foram depositados pelo método de spray-pirólise automatizado sobre substratos de catodo (Manganita de Lantânio dopada com Estrôncio - LSM), material utilizado como eletrodo em pilhas PaCOS-TI. Estes filmes foram caracterizados morfológica, elétrica e estruturalmente.

Os filmes de BaCeO_3 foram depositados em diferentes condições de deposição, como por exemplo, variando-se os parâmetros de deposição como temperatura de substrato, tempo de deposição, fluxo da solução precursora e concentração de dopagem.

A sequência da metodologia empregada para a produção dos filmes de BaCeO_3 e derivados depositados por spray-pirólise automatizada, bem como a metodologia empregada para realizar as caracterizações destes filmes, será apresentada a seguir.

3.1 – SUBSTRATOS PARA DEPOSIÇÃO

Os substratos foram produzidos por sinterização na prensa SPS (*Spark Plasma Sintering*), modelo SPS-211Lx- DR. SINTER LAB Jr (fabricada pela *Fuji Electronic Industrial Co. Ltd.*), disponível no setor de Materiais Super Duros (UENF-CCT-LAMAV), ver Figura 22.



Figura 22 - Equipamento de Sinterização por Plasma Pulsado (SPS) – Disponível no setor de Materiais de Alta Dureza (LAMAV – UENF).

Os parâmetros utilizados inicialmente (Procedimento 1) para a produção dos substratos foram os seguintes: 0,8g do pó de LSM, pressão de 40 MPa e a temperatura foi dividida em passos, sendo a inicial 37°C, no passo 1 – levando 8 min para atingir 600°C, no passo 2 – mais 8 min para atingir 900°C (que foi definido como pré sinterização) e por último, o passo 3 – permanecendo a 900°C por 3 min (que é a sinterização efetivamente), como pode ser observado pela Figura 23.



Figura 23 - Curvas dos principais parâmetros aplicados na produção dos substratos de LSM via SPS definidos pelo procedimento 1.

Visando melhorar a qualidade dos substratos produzidos, alguns parâmetros foram modificados.

Uma das modificações foi o tempo de subida da temperatura para sinterização em 29 min, o que até o momento estava sendo feito em patamares (8 min para subir a uma determinada temperatura, mais 8 min para chegar na temperatura de sinterização, mais o tempo de permanência na sinterização).

A produção efetiva dos substratos (Procedimento 2) foi realizada com os seguintes parâmetros: 0,8g do pó de LSM, pressão de 30 MPa e a temperatura dividida em dois momentos, 29 min para subir a 900°C e 15 min na permanência para sinterização, como apresenta a Figura 24.



Figura 24 - Curvas dos principais parâmetros aplicados na produção dos substratos de LSM via SPS definidos pelo procedimento 2.

Dentre as diversas tentativas de se obter um substrato de qualidade, os parâmetros que melhor apresentaram resultados podem ser vistos na Tabela 5, destacando a condição que ficou definida para esta tese.

Tabela 5 - Parâmetros utilizados para produção dos substratos produzidos por SPS.

SUBSTRATO DE LSM-20					
Procedimentos	Temperaturas			Pressão (MPa)	Massa (g)
	Temp. Inicial (°C)	Tempo de subida	Tempo de Permanência		
1	37	16	3	40	0,8
2	573	29	15	30	0,8

Como apresentado na Tabela 5, vale ressaltar que a temperatura inicial do Procedimento 2 também parte da temperatura ambiente, porém, como foi utilizado o pirômetro óptico o registro mínimo é de 573°C.

Além dos parâmetros acima descritos, foram realizadas várias sinterizações que não foram bem sucedidas, não se obtendo amostras para análises, pois não densificaram corretamente.

3.1.1 – Preparação da amostra para sinterização

Cada pastilha foi confeccionada utilizando 0,8 gramas de pó de manganita de lantânio e estrôncio (LSM – $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$), fornecido por Sigma-Aldrich. Os pós foram pesados em uma balança analítica da marca Gehaka modelo AG 200 com precisão de 0,0001g. Foram utilizados matriz e pistões de grafite densificados (Figura 25).

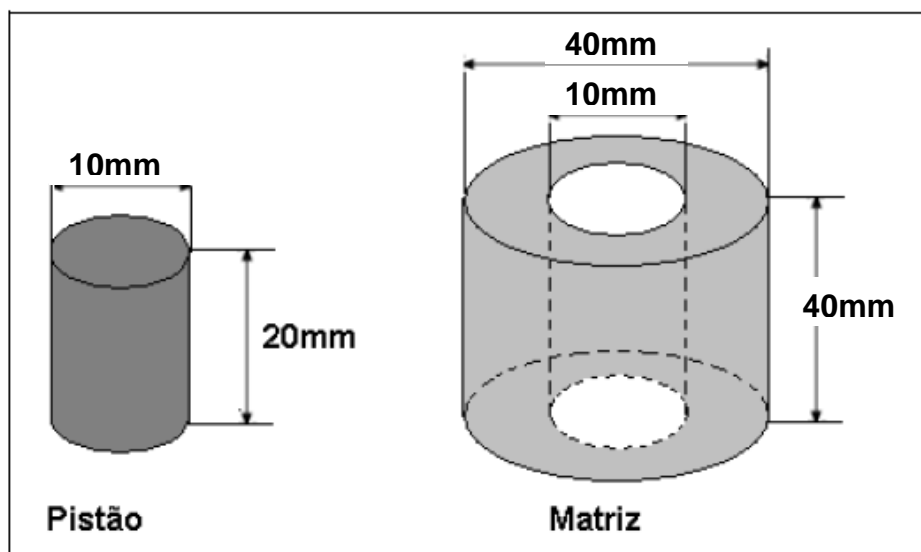


Figura 25 - Esquema das dimensões da matriz e pistões de grafite densificados, utilizados na produção de substratos de LSM por SPS (ROCHA,2017).

Ao redor da matriz interna foi inserida folha de grafite bem como discos de grafite na parte superior e inferior na separação do pó com os pistões para proteção da ferramenta, a fim de melhorar os contatos entre pistão e matriz.

Um feltro de grafite foi colocado em torno do corpo da matriz para diminuir as perdas de calor e reduzir o desgaste das ferramentas por oxidação.

3.1.2 – Remoção do carbono

Após o processo de sinterização, a superfície das amostras fica com uma quantidade considerável de carbono em função do contato com as folhas de grafite. Seguindo a orientação encontrada em (Chen et al., 2003; Rocha, 2017 e Leite, 2017), as amostras produzidas foram tratadas termicamente em temperatura de 900 °C em presença de ar por 2 horas, no interior de um forno tipo mufla marca EDG modelo 3000L. As taxas de aquecimento e resfriamento foram iguais a 3 °C/min.

3.1.3 – Lixamento

Após o tratamento para a remoção do carbono, as pastilhas apresentaram um elevado grau de rugosidade. Com isso, foi necessário realizar o procedimento de lixamento.

Inicialmente, o lixamento foi realizado com auxílio da Politriz DPU-10 Panambra da Struers, disponível na oficina de Metalografia – LAMAV (Figura 26). Porém, com a sensibilidade do material precursor dos substratos (LSM) a utilização da politriz se tornou inviável, pois quebrava a pastilha na medida em que girava o disco. Com isso, o lixamento passou a ser feito manualmente.



Figura 26 – Fotografia da Politriz disponível no laboratório de Metalografia/LAMAV.

Na preparação da superfície para a deposição do filme foram utilizadas lixas com granulações de 220, 320, 400, 600 e 1200 *mesh* e polimento com alumina 0,05 μ . No lado oposto, somente a lixa 220 foi utilizada para melhorar o contato com a chapa aquecedora e retirar possíveis rebarbas existentes. As pastilhas a serem lixadas foram presas a suportes de baquelite com fita dupla face.

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

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

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

O aparato utilizado para obtenção do valor da massa imersa foi adaptado pela equipe técnica do LAMAV e encontra-se disponível no setor de Materiais Superduros no CCT-LAMAV-UENF e está mostrado na Figura 27.

A densidade aparente foi calculada pela Equação 1:

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

Onde:

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

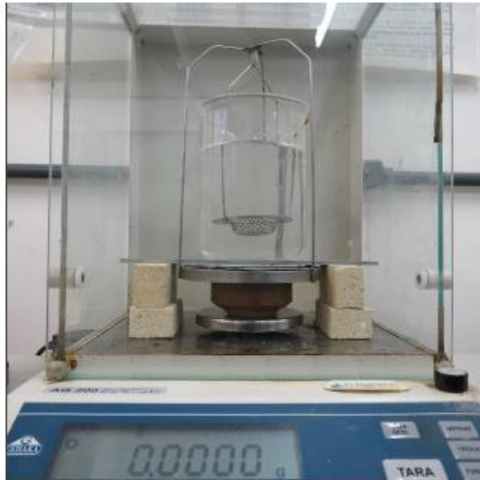


Figura 27 – Fotografia do Aparato utilizado para obtenção do valor da massa imersa da amostra de LSM para o teste de densidade.

A densidade teórica de pastilhas de LSM, segundo literatura, é $d_{T(LSM)} = 6,24\text{g/cm}^3$ conforme padrão JCPDS nº 89-0786.

Já a densidade relativa das pastilhas sinterizadas foi calculada pela Equação 2:

$$d_{\%} = \frac{d_c}{d_T} \quad \text{Eq 2}$$

Onde:

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

3.2 – PREPARAÇÃO E LIMPEZA DOS SUBSTRATOS

Os substratos passaram por uma limpeza antes da deposição para que elimine as impurezas das pastilhas.

Os substratos foram preparados de acordo com os seguintes procedimentos:

- 1- Lavagem com água corrente deionizada e detergente neutro;
- 2- Fervura em água deionizada;

- 3- Limpeza com ultrassom em água deionizada e álcool isopropílico, por 15 minutos cada;
- 4- Secagem com sopro de ar comprimido filtrado.

3.3 – PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PRECURSORA

Na preparação da solução precursora para a produção de filmes de BaCeO_3 , foram misturados com álcool etílico e água deionizada, na proporção de três partes de álcool para uma parte de água (3:1), a concentração da solução será de 0,05M, os seguintes sais fornecidos pela Sigma Aldrich do Brasil:

- Nitrato de cério $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, com 99,9% de pureza;
- Nitrato de bário $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, com 99,9% de pureza;
- Nitrato de ítrio $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, com 99,9% de pureza;
- Nitrato de zircônio $\text{Zr}(\text{NO}_3)_3$, com 99,9% de pureza.

Nos filmes dopados e codopados foram adicionados os sais correspondentes com variação do nível de dopagem em 10 – 20% at. do ítrio (Y) e do zircônio (Zr), como $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_3$, $\text{BaCe}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3$ e $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,1}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$ (DUBAL *et al.*, 2014 e MEDVEDEV *et al.*, 2013).

3.4 – DEPOSIÇÃO DOS FILMES

Foi utilizado o sistema de deposição por spray-pirólise automatizado (SPA) desenvolvido por Rocha (2017) na Oficina de Filmes do LAMAV/CCT/UENF em seu trabalho de doutorado, para a produção dos filmes de cerato de bário (BaCeO_3) e seus derivados (dopagem e codopagem com Ítrio e Zircônio). A Figura 28 ilustra de forma esquemática os componentes do sistema de deposição por spray-pirólise utilizado.

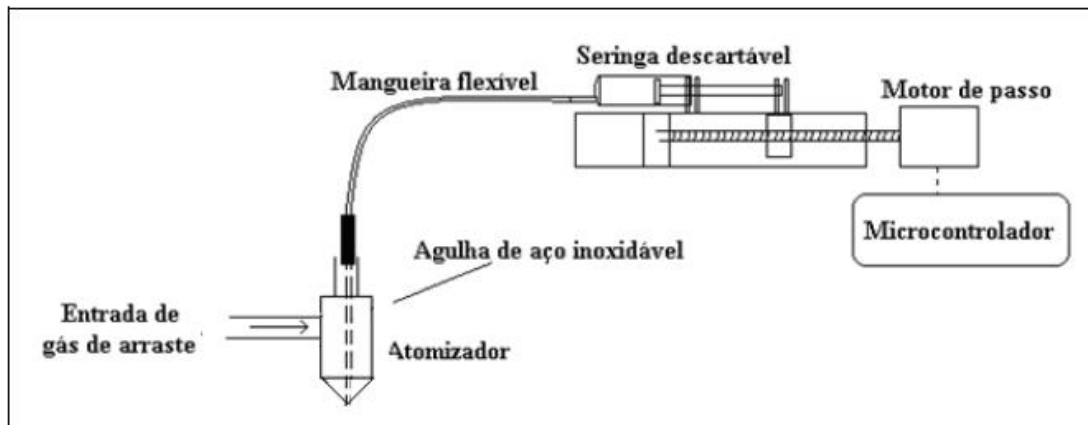


Figura 28 – Esquema do controle de fluxo acionado por seringa (ROCHA, 2017).

Para deposição de filmes por spray-pirólise no sistema tradicional o controle dos principais parâmetros de deposição é realizado manualmente, o que pode gerar incertezas nos resultados. A fim de obter maior confiabilidade na manutenção dos principais parâmetros de deposição durante o processo, principalmente no que diz respeito ao controle do fluxo da solução precursora e de temperatura da chapa aquecedora do substrato (ROCHA, 2017), foi desenvolvido no laboratório de filmes o sistema automático de deposição por spray-pirólise, sistema este é o que foi utilizado neste trabalho.

A solução precursora é colocada em uma seringa de solução (Figura 28). O controle do fluxo de solução é feito através de um microcontrolador onde é informado na interface gráfica do PC, o qual controla a velocidade do motor para obter o fluxo desejado. Uma agulha tipo cateter intravenoso atravessa todo o atomizador, direcionando o fluxo, além de que este recurso permite que todo percurso da solução precursora seja removido sem a necessidade de retirar o atomizador. Uma grande vantagem deste recurso é manter o alinhamento do cone do spray.

A distância entre o bico atomizador e o substrato é fixa, com aproximadamente 30 cm.

Um aquecedor especialmente projetado é usado para aquecer e controlar a temperatura do substrato. Ele é formado de uma base de aço inoxidável de 1,2 mm de espessura que é aquecida por uma resistência de

20 Ω , alimentada em 220 V, o que resulta numa potência máxima de 2420 W, como mostra a Figura 29.

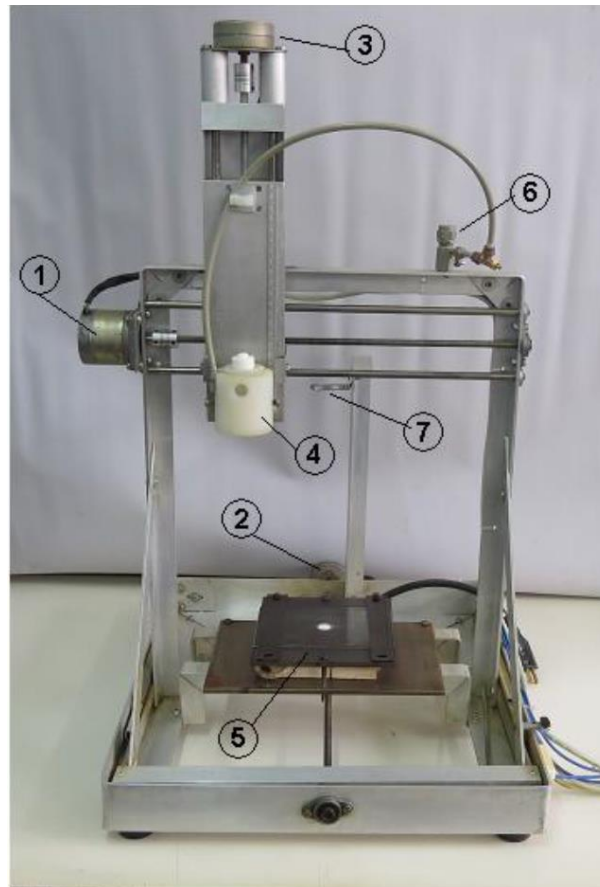


Figura 29 - Fotografia da parte eletromecânica do sistema spray-pirólise automático (SPA): (1),(2) e (3): motores de passo para deslocamento do atomizador nos eixos X,Y e Z, respectivamente; (4): Atomizador; (5): Chapa aquecedora; (6) válvula controladora de pressão para o gás de arraste; (7) suporte para instalação de pirômetro óptico e laser apontador (ROCHA, 2017).

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

Na tabela 6 podem ser observados os parâmetros para deposição por spray-pirólise para o filme de BaCeO₃ e derivados.

Tabela 6- Parâmetros para deposição dos filmes de BaCeO₃ intrínsecos, dopados e codopados (Y e Zr) por spray-pirólise automatizado.

Parâmetro	Faixa de valores
Fluxo da solução (Φ_s)	0,5 - 1,0 mL/min
Pressão do gás de arraste (P_g)	0,5 Kgf/cm ²
Tempo de deposição (t_d)	10 - 20 min
Distância entre bico e substrato (d)	≈ 30 cm
Temperatura do substrato (T_s)	350 - 450 °C
Concentração da Solução (C)	0,05 M

3.5 – TRATAMENTO TÉRMICO

O tratamento térmico tem como objetivo alcançar as fases presentes dos filmes de BaCeO₃ assim como nos filmes dopados e codopados (com Y e Zr).

O tratamento térmico foi realizado em forno modelo EDG tipo Mufla, disponível no LAMAV/CCT/UENF a uma temperatura de 800 °C com uma taxa de aquecimento e resfriamento de 3°C/min com tempo de permanência de 4 horas, conforme sugerido por Guimarães (2013).

3.6 – CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS E DOS FILMES

3.6.1 Caracterização Morfológica

Em relação à análise morfológica foi utilizado o Microscópio de Varredura a Laser (Confocal), marca OLYMPUS, modelo LEXT OLS4000 3D, operando com um laser de 405 nm e um conjunto ótico, gerando aumentos da ordem de até 17091 vezes. O microscópio se encontra disponível no Setor de Materiais Superduros do LAMAV/CCT/UENF, com o objetivo de se obter imagens com maiores resoluções para ser possível identificar, por exemplo, micro-rugosidades, micro-defeitos, medida da espessura entre outras características dos filmes de BaCeO₃, dopados e codopados, assim como dos substratos.

As micrografias obtidas da seção transversal dos filmes foram utilizadas para medida da espessura e verificar a estanqueidade dos filmes a serem aplicados como eletrólito.

3.6.1.1 Medida de densidade dos filmes de BaCeO₃ e derivados depositados sobre substratos de LSM

A densidade do filme de BaCeO₃, assim como dos derivados, foi obtida através da pesagem em uma balança de precisão Sartorius BP 211D com resolução de 0,00001 g (LAMAV/CCT/UENF). Inicialmente, o substrato foi pesado e foi depositado um filme sobre este substrato. O conjunto substrato - filme foi também pesado. A massa do filme foi calculada através da diferença entre as massas do conjunto substrato-filme e do substrato. O volume geométrico aparente do filme foi calculado através da Equação 3.

$$V_f = \pi r^2 \cdot t \quad \text{Eq. 3}$$

Onde:

V_f= Volume geométrico aparente do filme

r= Raio da pastilha

t= Espessura do filme

A densidade aparente do filme foi calculada pela Equação 4.

$$d_f = \frac{m_f}{v_f} \quad \text{Eq. 4}$$

Onde:

d_f=Densidade aparente do filme

m_f= Massa do filme

v_f=Volume geométrico aparente do filme

Em seguida a densidade relativa do filme foi calculada pela Equação 5.

$$d_{rf} = d_f / d_{BaCeO_3} \quad \text{Eq. 5}$$

d_{rf} = Densidade relativa do filme

d_{BaCeO_3} = Densidade teórica do $BaCeO_3$

A mesma equação (Eq.5) utilizada para calcular a densidade teórica dos filmes de $BaCeO_3$ foi utilizada para calcular a dos demais filmes, dopados e codopados com ítrio e zircônio.

3.6.2 Caracterização Elétrica

Através da análise da variação da condutividade elétrica em função da variação da temperatura foi realizada a caracterização elétrica dos substratos, dos filmes de $BaCeO_3$, e dos filmes dopados e codopados. O objetivo desta análise é determinar a resistividade dos filmes, utilizando-se um sistema de 2 pontas para verificar a influência da temperatura de deposição, do fluxo da solução precursora e da dopagem sobre as propriedades elétricas dos filmes de $BaCeO_3$.

Os resultados obtidos permitem determinar a energia de ativação do processo de condução elétrica dessas amostras.

Para realizar as medições foi utilizado equipamento construído por Rocha, (2017) em sua tese e disponibilizado na Oficina de Filmes Finos do LAMAV/CCT/UENF.

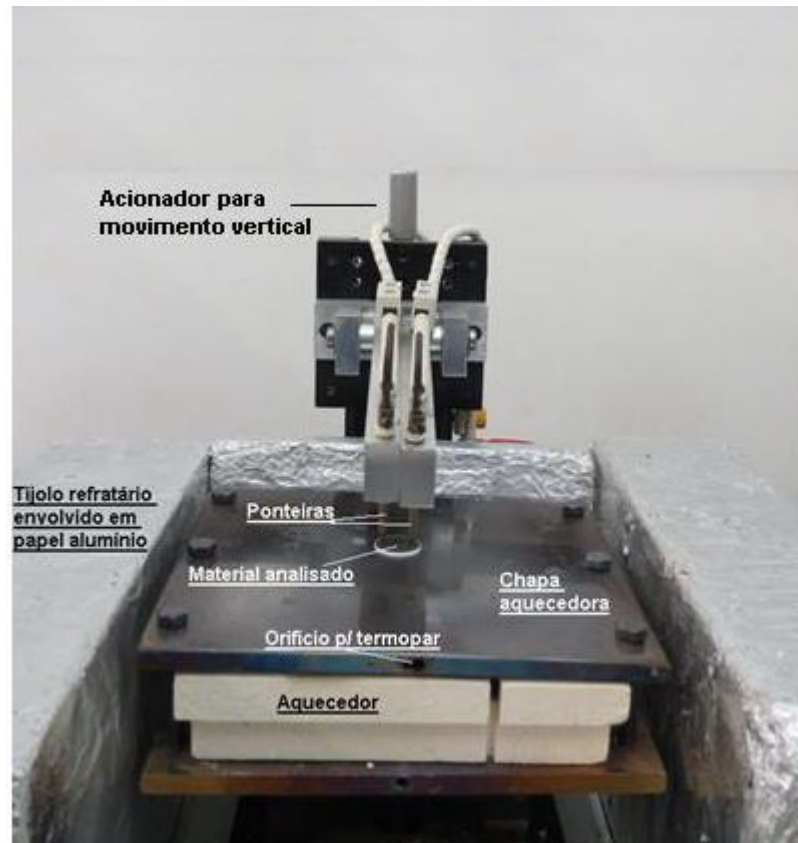


Figura 30 – Fotografia do interior do sistema de medida elétrica (ROCHA, 2017).

A amostra então foi colocada sobre a chapa aquecedora no interior de uma câmara térmica (Figura 30), cuja temperatura deverá ser monitorada por um termopar tipo k ligado ao multímetro na escala de temperatura. Uma sonda de duas pontas conecta a superfície da amostra a um multímetro digital marca Aligent modelo 3458A operando na função de resistência que possui alta impedância de entrada (maior que $10G\Omega$). A temperatura da chapa aquecedora que é controlada através do termopar que por sua vez envia para um controlador Contemp 504 que gerencia eletricamente uma resistência de aquecimento que fica sob à referida chapa.

A Figura 31 mostra as conexões utilizadas no sistema de caracterização elétrica.

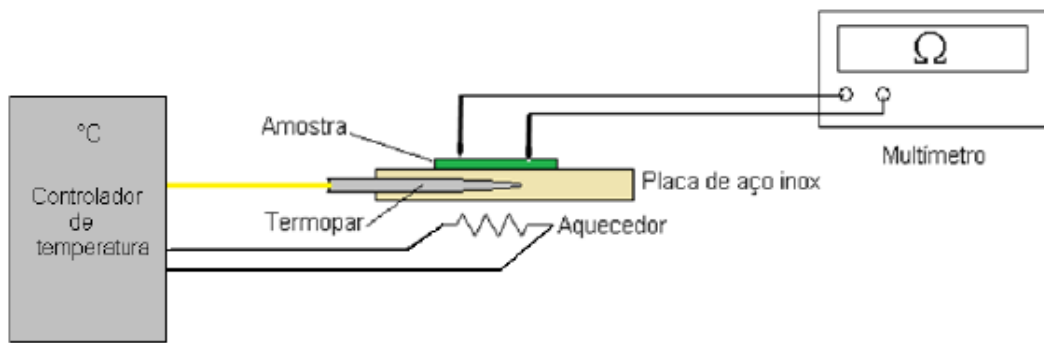


Figura 31 – Esquema simplificado do sistema de caracterização elétrica (ROCHA, 2016).

A medida de resistência elétrica tanto do substrato quanto do filme foi realizada num intervalo de temperatura entre 700 e 500 °C. A temperatura foi elevada até 700 °C, e aguardou-se 10 minutos para estabilizar, e então realizou-se a leitura da resistência. O procedimento foi repetido com a diminuição de 25 °C no valor da temperatura e 10 minutos de estabilização para realizar a próxima leitura, foram feitos 3 ciclos de medições e obtidas curvas médias representativas para cada amostra.

Para obter o valor da condutividade elétrica utilizou-se o valor da resistência em cada temperatura medida e da espessura da amostra. A condutividade foi calculada pela Equação 6:

$$\sigma_T = \frac{1}{R_T \cdot t} \times \frac{L}{d} \quad \text{Eq. 6}$$

Onde:

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

Devido ao fato dos valores de L e d permanecerem constantes, em função da estrutura física do sistema, com L =1 e d =0,1, a equação 6 pode ser escrita pela Equação 7.

$$\sigma_{(T)} = \frac{1}{R_T \cdot t} \times 10 \quad \text{Eq. 7}$$

O comportamento da condutividade em função da temperatura foi analisado graficamente e, a energia de ativação do processo de condução foi calculada utilizando a Equação 8:

$$\sigma(T) = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{KT}\right) \quad \text{Eq. 8}$$

Onde:

- $\sigma_{(T)}$ é a condutividade em função da temperatura;
- σ_0 é o fator pré-exponencial;
- E_a é a energia de ativação para transporte de carga;
- K = é a Constante de Boltzmann;
- T é a temperatura em Kelvin;

3.6.3 Caracterização Estrutural

Para a caracterização estrutural foi utilizada a técnica de difração de raios X, onde a radiação incidente é monocromática e o ângulo de incidência é variável. Com isso, pode-se identificar a estrutura cristalina e as fases presentes nos filmes de BaCeO₃ assim como nos filmes dopados e codopados.

O difratômetro de raios X (DRX) utilizado nesta tese foi o Bruker modelo D2 Phaser do Laboratório de Caracterização de Materiais/PROPEMM/IFES, que possibilitou que as estruturas cristalinas das amostras dos filmes de BaCeO₃ e derivados fossem analisadas utilizando radiação CuK α .

Os parâmetros utilizados na análise por difração de raios X para os filmes de BaCeO₃ e derivados foram:

- Comprimento de onda: 1,54 Å
- Faixa de varredura (2θ): 20 – 80°;
- Velocidade de varredura: 1,0°/min;
- Passo: 0,05°;
- Tempo contagem em cada passo: 2 segundos.

As identificações das amostras foram obtidas por comparação com arquivos do padrão JCPDS (Joint Committee on Diffraction Standards). O padrão do BaCeO₃ utilizado foi o JCPDS n° 075-0431, o padrão do BaCe_{0,8}Y_{0,2}O₃ foi o JCPDS n° 070-6753, o padrão do BaCe_{0,8}Zr_{0,2}O₃ foi o JCPDS n° 070-3670 e o padrão do LSM foi o JCPDS n° 89-0786, que constam nos ANEXOS I, II, III e IV. Para a composição BaCe_{0,8}Y_{0,1}Zr_{0,1}O₃ não foi encontrado cartão JCPDS correspondente.

3.6.3.1 Análise do tamanho de cristalitos

Para a análise quantitativa do tamanho de grãos que formam o cristal foi realizado um tratamento matemático dos dados obtidos pelo difratograma de raios X com o auxílio de um software específico, explorando a característica da largura de pico a meia altura. De acordo com a equação de Scherrer (equação 9), quanto maior for esta largura menor o tamanho dos grãos.

Segundo Cullity (1956), aplicando a Lei de Scherrer é possível determinar o comprimento de correlação para espalhamento, sendo este considerado o tamanho de grãos, num primeiro momento.

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

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, de acordo com Cullity, 1956).

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

B_{hkl} : Largura de pico de meia onda.

θ : Ângulo de Bragg do pico (hkl).

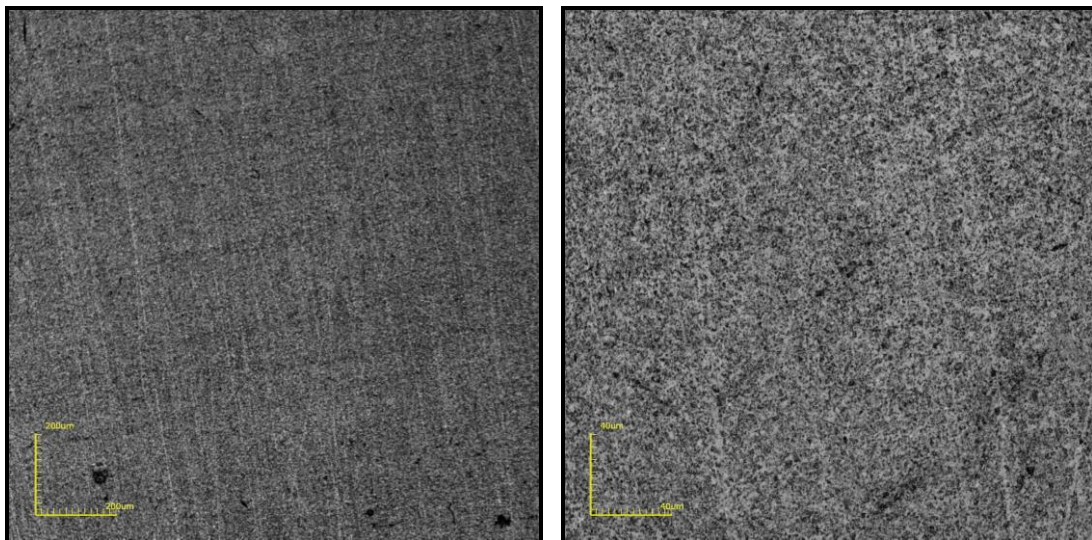
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nas caracterizações realizadas para os substratos de LSM, bem como para os filmes de cerato de bário intrínsecos, dopados e codopados com ítrio (Y) e zircônio (Zr) depositados por spray-pirólise automatizado sobre substratos de LSM produzidos por SPS. Foram realizadas caracterizações morfológica, elétrica e estrutural dos substratos e dos filmes depositados.

4.1 Caracterização dos substratos de LSM

4.1.1- Caracterização morfológica por microscopia confocal

A caracterização morfológica dos substratos de LSM foi realizada para verificar os aspectos gerais da superfície. Para as imagens de topo dos substratos analisados por microscopia confocal foram empregados aumentos de 216 e 1075X. A Figura 32 mostra as micrografias referentes aos substratos de LSM preparados de acordo com o Procedimento 1 (Tabela 4), no item 3.1.



(a)

(b)

Figura 32 – Micrografias obtidas por microscopia confocal nos aumentos: (a) 216X e (b) 1075X do substrato de LSM produzidos por SPS (Procedimento 1).

Pode se observar, pela Figura 32, que não há trincas no substrato, porém, com os parâmetros utilizados por este procedimento não se obteve

número representativo de amostras íntegras em condições de serem utilizadas como substratos.

Já na Figura 33, são apresentadas as micrografias referentes aos substratos produzidos pelo Procedimento 2, conforme Tabela 4 no item 3.1, e como pode se observar, também não há trincas.

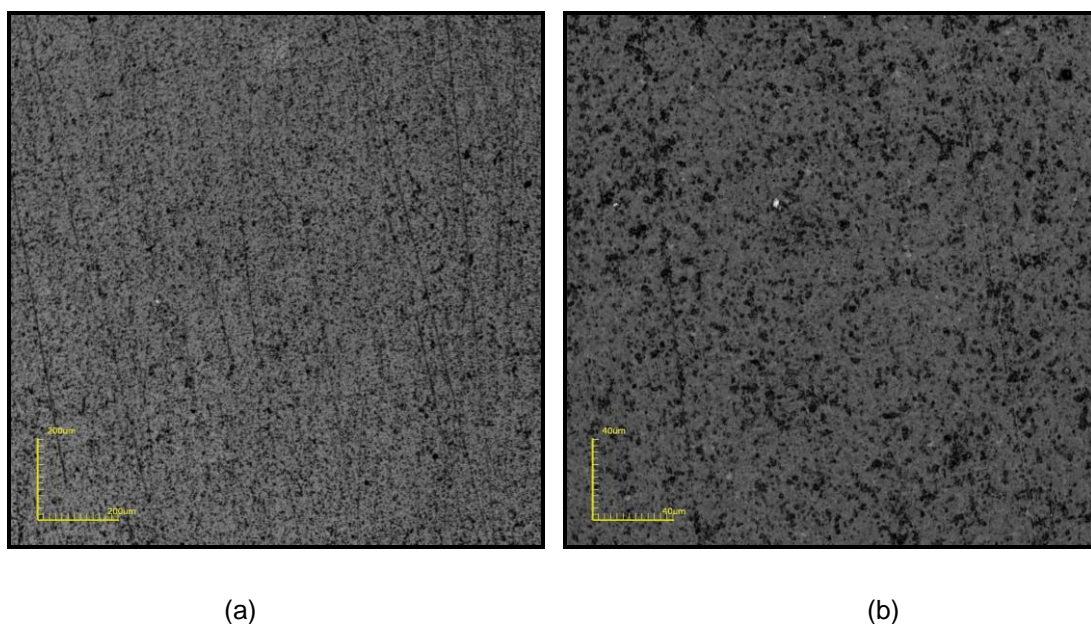


Figura 33 – Micrografias obtidas por microscopia confocal nos aumentos: (a) 216X e (b) 1075X do substrato de LSM produzidos por SPS (Procedimento 2).

A mudança de procedimento na produção dos substratos se deu, principalmente, devido à melhoria de qualidade dos mesmos, que com o aumento do tempo de permanência na sinterização obteve-se maior número de pastilhas utilizáveis com aspecto morfológico sem trincas. É importante destacar que todos os filmes produzidos foram depositados sobre os substratos de LSM obtidos através do procedimento 2. Também vale ressaltar que não foram encontrados na literatura trabalhos onde pastilhas de LSM tenham sido sinterizadas por SPS.

A fim de comparação, Rocha (2017) sinterizou por SPS pastilhas de ZEI a 1100, 1200 e 1300 °C com pressão de 23MPa para utilização como substrato em deposição de filmes por spray-pirólise, assim como Leite (2017) sinterizou pastilhas de NiO-CDS a 1000 °C e 40 MPa por SPS. Neste trabalho foi feita

sinterização por SPS a 900°C e pressão de 30MPa definidas depois de várias tentativas com outras temperaturas e pressões.

4.1.2 Caracterização elétrica

Com o objetivo de avaliar a variação da condutividade elétrica do substrato de LSM em função da temperatura foi realizada a sua caracterização elétrica, conforme descrito no ítem 3.6.2 deste trabalho. Na Figura 34 tem-se a curva da variação da condutividade em função da variação da temperatura de medida para uma pastilha típica preparada pelo procedimento 2.

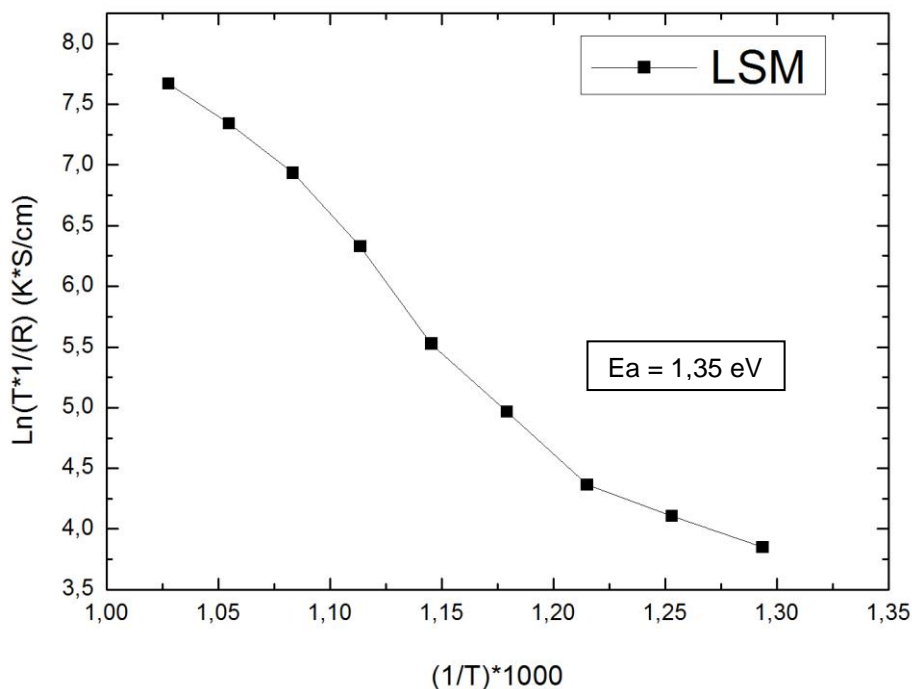


Figura 34 - Variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para substrato de LSM produzido por SPS com temperatura de 900 °C e 30MPa.

O valor de condutividade elétrica medido a 600°C encontrado para este substrato de LSM foi de 0,29 S/cm. No entanto, para comparação foi feita a extrapolação da curva apresentada para a temperatura de medida estimada a 900 °C e seu valor obtido foi de 27,46 S/cm e com energia de ativação de $E_a = 1,35 \text{ eV}$. Paydar, Shariat e Javadpour (2016) apresentaram valor de energia de

ativação do LSM sinterizado a 1450°C por 5h em ar de $E_a = 0,098$ eV e condutividade elétrica de 235 S/cm na temperatura de 900°C, apresentando comportamento semicondutor, indicando percolação dos grãos LSM. É muito importante ressaltar que a técnica de sinterização (via SPS) para produzir pastilhas de LSM não foi encontrada na literatura.

4.1.3 Medida de Densidade dos substratos

Com base nas informações de preparação do substrato citadas no item 3.1.4, a medida de densidade aparente (d_c) dos substratos foi obtida através do método de Arquimedes (Equação 1), obtendo como resultado 6,13 g/cm³.

A equação 2 foi utilizada para calcular a densidade relativa (d_r) do LSM, que foi de 98,2%, visto que seu valor de densidade teórica é de 6,24 g/cm³ (padrão JCPDS - anexo IV).

A Tabela 7 apresenta os resultados de densidade relativa de substratos de LSM produzidos também a partir de pós em diferentes trabalhos e utilizando o método de sinterização ao ar no forno tipo mufla. Vale ressaltar que não foram encontrados na literatura trabalhos que tenham utilizado a SPS para sinterização das pastilhas de LSM.

Tabela 7 - Densidades relativas de substratos de LSM a partir de pós por diferentes autores.

Autor	Pressão (MPa)	Temperatura de sinterização (°C)	Tempo de sinterização (h)	Densidade relativa (%)
Vargas <i>et al.</i> , 2008 *	-----	1100	4	99
Bonifácio, 2013	110	1300 / 1400	3	93
Itikawa; Mineiro; Nono, 2014	200	1250 / 1350 / 1500	3	80 / 97 / 99
Mineiro <i>et al.</i> , 2016	160	1250 / 1350	6	90,5 / 95
Paydar; Shariat; Javadpour, 2016	200	1450	5	95,2
Este trabalho	30	900	0,25	98,2

*Densidade obtida pela picnometria

Conforme pode ser observado na Tabela 7, a densidade relativa dos substratos produzidos neste trabalho (98,2%) via SPS com temperatura de

sinterização mais baixa está próxima dos valores de densidade para substratos de mesmo material produzidos por outros pesquisadores.

4.1.4 Caracterização estrutural dos pós precursores e do substrato

A partir da técnica de difração de raios X foi realizada uma comparação entre os dados obtidos do substrato de LSM e o respectivo material pelos dados do arquivo JCPDS 89-0786 (Anexo IV). Os picos se mostraram coincidentes indicando que não ocorreu contaminação por parte de outros materiais no processo de sinterização por SPS. Foi analisada a caracterização estrutural do pó de LSM e do substrato produzido de LSM para avaliar se são compatíveis. A Figura 35 ilustra os difratogramas de raios X do substrato sinterizado via SPS a 900°C e pressão de 30 MPa (a) e do pó de LSM (b).

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 42nm no caso do pó do LSM aumentando para 55,9nm para o substrato de LSM. Moreira *et al.* (2006) avaliaram o efeito da temperatura no tamanho do cristalito de pastilhas de LSM, a calcinação em temperaturas de 600° a 1000°C tiveram grande influência no tamanho, variando de 20,2 a 95,4nm. Conceição (2008), pelo método de combustão, obteve resultado inferior (16nm) comparado ao deste trabalho (55,9nm).

Não foi detectada a formação de fase secundária na pastilha sinterizada por SPS. Estes resultados estão de acordo com a literatura (Moreira *et al.*, 2006; Pingbo *et al.*, 2000) que utilizaram LSM como catodo de PaCOS, porém estes autores utilizaram sinterização convencional com temperaturas mais altas que a utilizada neste trabalho para produção de substrato por SPS.

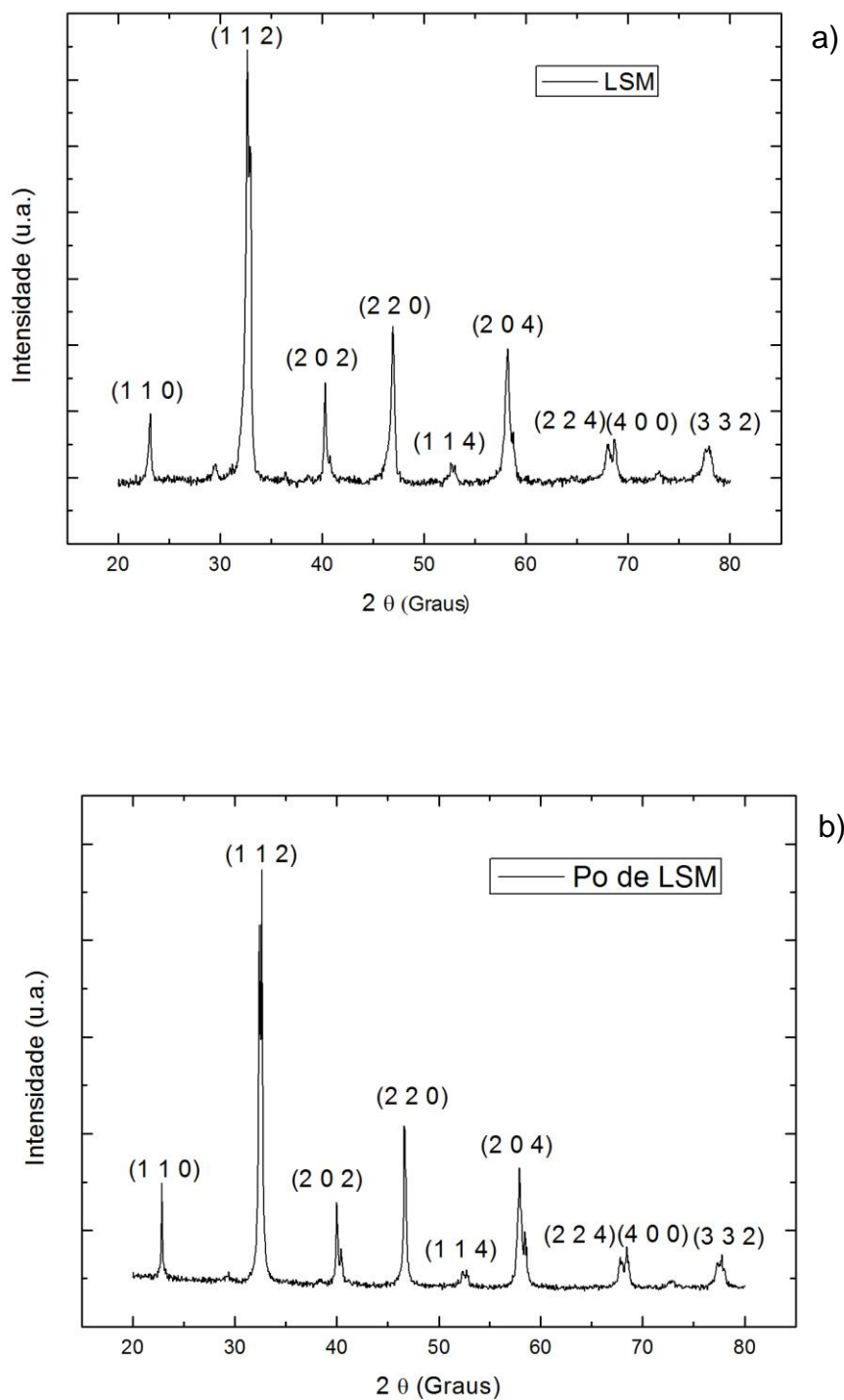


Figura 35 - Difratoogramas de raios X do substrato LSM sinterizado (a) e do pó de LSM (b).

Ambos os difratogramas apresentados na Figura 35 apresentam picos em ângulos similares. Os picos e seus respectivos planos de crescimento apresentados pela Figura 35 (a) indicam uma estrutura cristalina da perovskita.

Com base nas caracterizações morfológica, estrutural e elétrica realizadas, os substratos apresentaram densidade de 98,2%, bom acabamento superficial após o lixamento e o polimento, livre de trincas, condutividade elétrica a 900°C de 27,46 S/cm, energia de ativação de $E_a = 1,35$ eV e tamanho de cristalito de 55,9nm. Assim, pode-se considerar que os substratos de LSM produzidos, conforme descrição no item 3.1, são apropriados para serem utilizados como substratos de filmes eletrólitos a serem depositados neste trabalho.

4.2 Caracterização morfológica dos filmes

Conforme descrito na metodologia (item 3.4), este trabalho aborda a influência da temperatura de substrato, do fluxo de solução e do tempo de deposição nas propriedades dos filmes de $BaCeO_3$ intrínsecos, dos filmes dopados com ítrio e zircônio a 20%at. e codopados com ítrio a 10%at. e zircônio a 10%at. Os demais parâmetros não sofreram variação nas deposições realizadas conforme Tabela 6.

A Tabela 8 apresenta os parâmetros de deposição que foram alvo dos estudos associados à amostra específica de cada filme de cerato de bário intrínseco produzido.

Tabela 8- Parâmetros para deposição de filmes de $BaCeO_3$ sobre substratos de LSM.

BaCeO₃ intrínseco		
Fluxo da solução (mL/min)	Temperatura de deposição (°C)	Tempo de deposição (min)
0,5	350	20
	400	10 e 20
	450	10 e 20
1,0	350	
	400	20
	450	

A variação dos parâmetros da Tabela 8 se baseia em justificativas teóricas apresentadas no item 2.4.3, nas quais a temperatura de deposição e o fluxo da solução são os parâmetros mais importantes na técnica de deposição por spray-pirólise.

A Tabela 9 apresenta os parâmetros de deposição que foram utilizados para produzir os filmes dopados e codopados. Para estes, não foram considerados o fluxo da solução de 1,0 mL/min e temperatura de substrato de 350°C porque estas condições geraram muitas trincas nos filmes de BaCeO₃ intrínsecos.

Tabela 9- Parâmetros para deposição de filmes de BaCeO₃ dopados e codopados com ítrio e zircônio sobre substrato de LSM.

BaCeO₃ dopado e codopado com Y e Zr		
Fluxo da solução (mL/min)	Temperatura de deposição (°C)	Tempo de deposição (min)
0,5	400	20
	450	10 e 20

Os resultados das deposições realizadas de acordo com o descrito na Tabela 8 e 9 são apresentados a seguir.

4.2.1- Caracterização morfológica por microscopia confocal dos filmes de BaCeO₃ intrínsecos como depositados

Para verificar os aspectos gerais da superfície dos filmes de BaCeO₃ depositados sobre substratos de LSM segundo as configurações apresentadas na Tabela 7 foram analisados sua morfologia através da microscopia confocal.

A Figura 36 mostra as imagens de topo do filme de BaCeO₃ sobre o substrato de LSM na condição de como depositado. O filme foi depositado a uma temperatura de 350°C por 20 min, com fluxo da solução de 1,0 mL/min e concentração da solução de 0,05M.

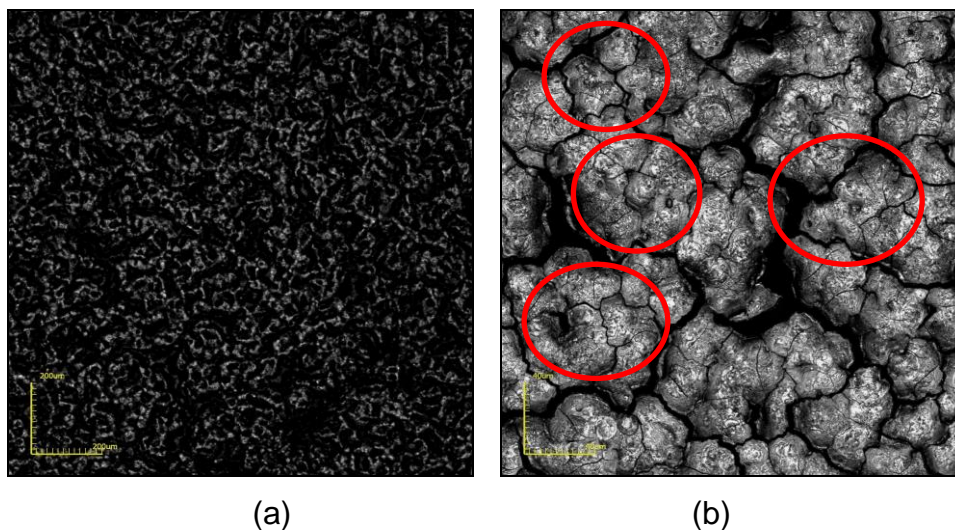


Figura 36 – Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal do filme de BaCeO₃ sobre o substrato de LSM como depositado com $T_S = 350^\circ\text{C}$, $\phi = 1\text{ mL/min}$ e $t_d = 20\text{ min}$ nos aumentos: (a) 216X e (b) 1075X.

Como pode ser observado, na Figura 36, o filme está presente no substrato, porém, é evidente a presença de trincas, destacada na Figura 36 (b) com círculos vermelhos. O que se busca são filmes bem aderentes ao substrato e sem trincas.

Com a redução do fluxo da solução para 0,5 mL/min, um dos parâmetros utilizados para deposição, obteve-se uma melhora vista nas imagens de topo do filme de BaCeO₃ sobre substrato de LSM, como pode ser visto na Figura 37.

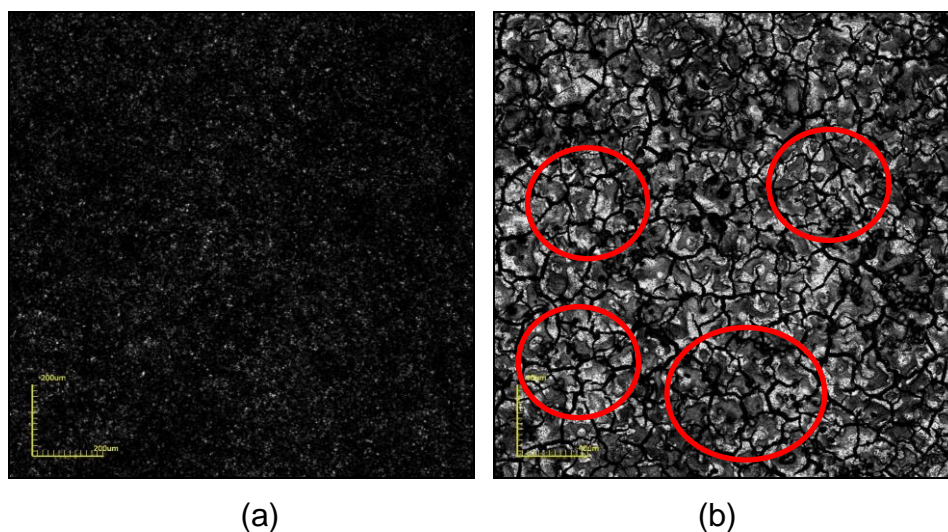


Figura 37 – Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal do filme de BaCeO_3 sobre o substrato de LSM como depositado com $T_s = 350^\circ\text{C}$, $\phi = 0,5\text{mL/min}$ e $t_d = 20$ min nos aumentos: (a) 216X e (b) 1075X.

Analisando as imagens das Figuras 36 e 37, com a redução do fluxo da solução de 1,0 para 0,5 mL/min, houve uma redução relativa de áreas sem trincas. Portanto, a presença de trincas, destacada na Figura 37 (b) com círculos vermelhos, indica a necessidade de elevação da temperatura de deposição dos filmes e/ou a redução do tempo de deposição.

Continuando a variação dos parâmetros de deposição para a busca do filme ideal, foi feita uma nova análise, no filme de BaCeO_3 sobre substrato de LSM, ver Figura 38. Os parâmetros utilizados para este filme foram: temperatura de 400°C por 20 min, com fluxo da solução de 1,0 mL/min e concentração da solução de 0,05M.

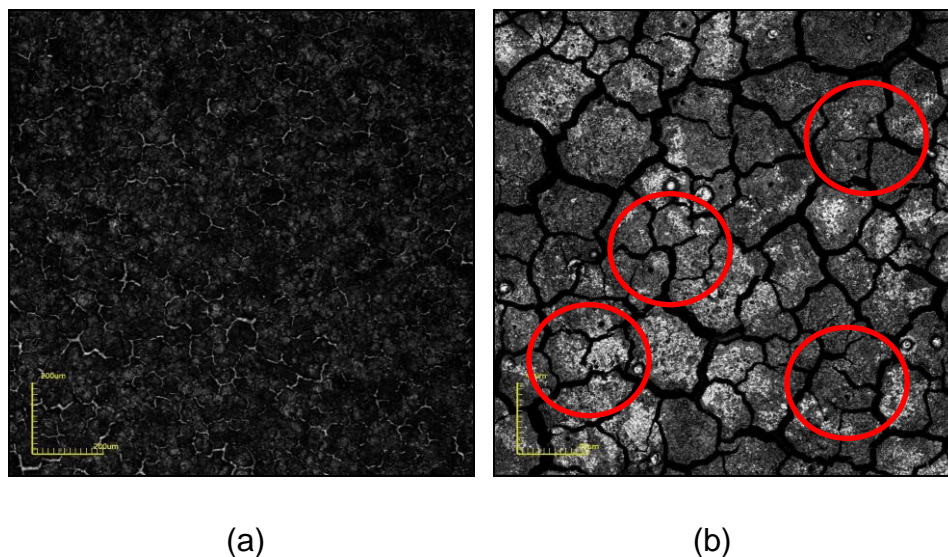


Figura 38 – Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal do filme de BaCeO₃ sobre substrato de LSM como depositado com $T_s = 400^\circ\text{C}$, $\phi = 1\text{mL/min}$ e $t_d = 20\text{ min}$ nos aumentos: (a) 216X e (b) 1075X.

Como pode ser observado, na Figura 38 (a), no aumento 216X, o filme aparenta ter poucas trincas, porém, ao aumentar a magnificação, Figura 38 (b), é possível identificar trincas bem afastadas, com algumas regiões livres de trincas.

No sentido de eliminar as trincas, o filme de BaCeO₃ sobre substrato de LSM foi depositado a uma temperatura de 400°C por 20 min, com fluxo da solução de 0,5 mL/min e mantendo a concentração da solução em 0,05M, ver Figura 39. Como pode ser observado nesta Figura, o filme depositado apresenta poucas trincas, destacadas com círculos vermelhos.

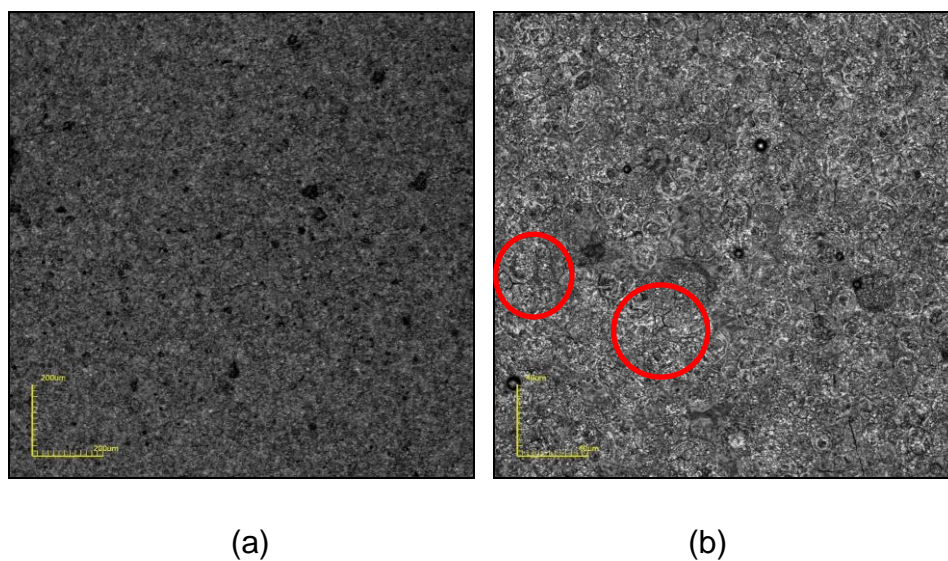


Figura 39 – Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal do filme de BaCeO_3 sobre substrato de LSM como depositado com $T_s = 400^\circ\text{C}$, $\phi = 0,5\text{mL/min}$ e $t_d = 20$ min nos aumentos: (a) 216X e (b) 1075X.

Ainda na busca de filmes livres de trincas, novas deposições foram realizadas, agora aumentando a temperatura de deposição dos substratos em 450°C , ver Figura 40.

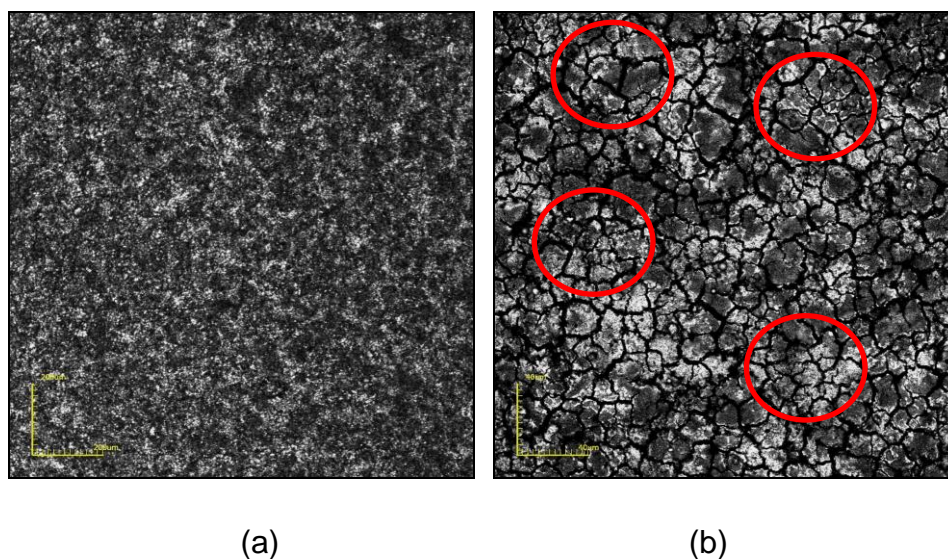


Figura 40 – Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal do filme de BaCeO_3 sobre substrato de LSM como depositado com $T_s = 450^\circ\text{C}$, $\phi = 1,0\text{mL/min}$ e $t_d = 20$ min nos aumentos: (a) 216X e (b) 1075X.

Como pode ser observado, na Figura 40, o filme apresenta trincas conforme destacado na Figura 40 (b) com círculos vermelhos, devido ao

aumento da espessura e conseqüentemente um maior acúmulo de material sobre a superfície do substrato.

Com a redução do fluxo da solução de 1,0 para 0,5 mL/min, obteve-se uma pequena melhora nas imagens de topo do filme de BaCeO₃ sobre substrato de LSM, ver Figura 41.

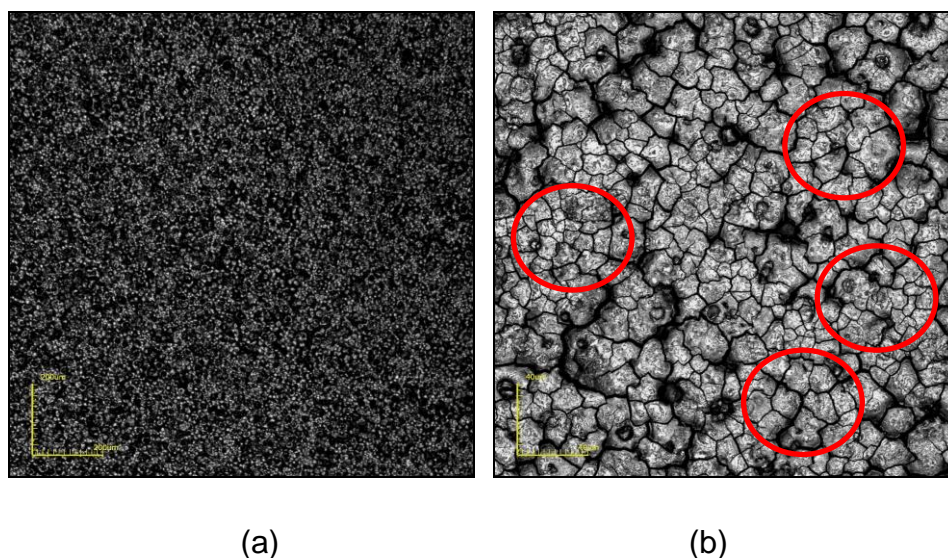


Figura 41 – Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal do filme de BaCeO₃ sobre substrato de LSM como depositado com $T_s = 450^\circ\text{C}$, $\phi = 0,5\text{mL/min}$ e $t_d = 20$ min nos aumentos: (a) 216X e (b) 1075X.

Como pode ser observado, na Figura 41, com o aumento da temperatura do substrato de 400°C para 450°C houve o surgimento de trincas, destacados com círculos vermelhos, quando considerando as características da técnica spray-pirólise com o aumento da temperatura estas trincas deveriam ser reduzidas ou desaparecerem (Figuras 40 e 41).

Com objetivo de eliminar trincas e produzir o melhor filme, foi feita uma nova análise no filme de BaCeO₃ sobre substrato de LSM reduzindo o tempo de deposição, ver Figura 42. Os parâmetros utilizados para este filme foram: temperatura de 400°C por 10 min, com fluxo da solução de 0,5 mL/min e concentração da solução de 0,05M. Vale ressaltar que a temperatura de substrato de 350°C e o fluxo da solução de 1,0 mL/min foram descartados por apresentarem muitas trincas.

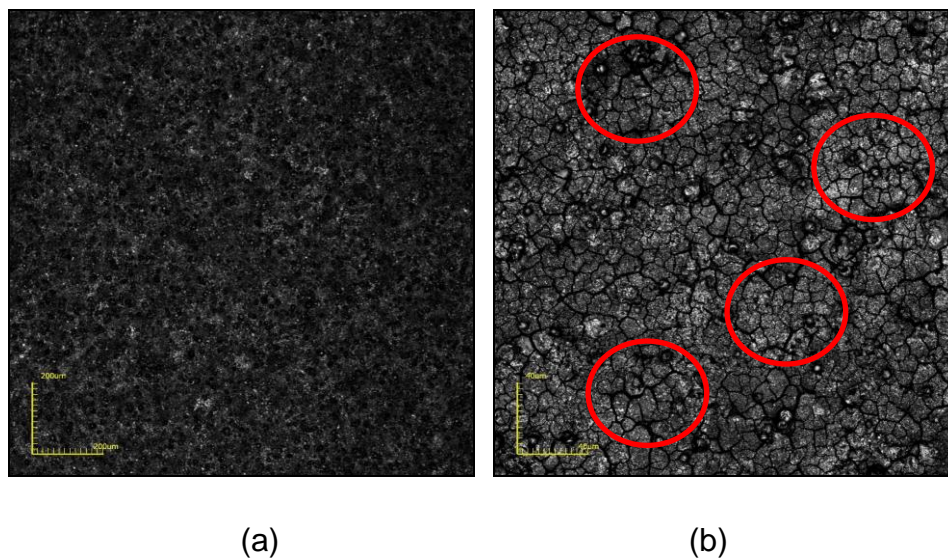


Figura 42 – Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal do filme de BaCeO_3 sobre substrato de LSM como depositado com $T_s = 400^\circ\text{C}$, $\phi = 0,5\text{mL/min}$ e $t_d = 10$ min nos aumentos: (a) 216X e (b) 1075X.

Como pode ser visto na Figura 42, é possível notar a presença de trincas, destacadas com círculos vermelhos, com a redução do tempo de deposição para 10 min, o que não ocorreu quando esse tempo de deposição foi de 20 min, mantendo os demais parâmetros, visto na Figura 39, em que o filme apresentou poucas trincas.

Com o aumento da temperatura de substrato de 400°C para 450°C , obteve-se uma melhora nas imagens de topo do filme de BaCeO_3 sobre substrato de LSM, ver Figura 43, o que vai de acordo com as características da técnica de spray-pirólise apresentada no item 2.4.3.

Analisando as imagens das Figuras 42 e 43, com o aumento da temperatura de substrato a micrografia de topo do filme melhorou significativamente em relação à redução de trincas e a uniformidade.

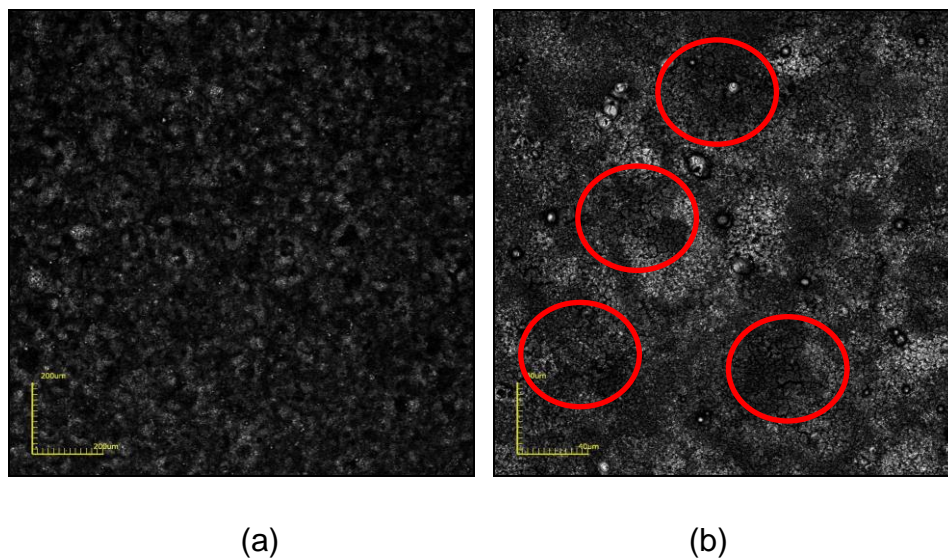


Figura 43 – Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal do filme de BaCeO_3 sobre substrato de LSM como depositado com $T_s = 450^\circ\text{C}$, $\phi = 0,5\text{mL/min}$ e $t_d = 10$ min nos aumentos: (a) 216X e (b) 1075X.

A fim de verificar a influência do tratamento térmico nos filmes, será apresentada a seguir, a caracterização morfológica por microscopia confocal dos filmes intrínsecos de BaCeO_3 após tratados termicamente a 800°C por 4 horas.

4.2.2- Caracterização morfológica por microscopia confocal dos filmes de BaCeO_3 intrínsecos após Tratamento Térmico

Para verificar os aspectos gerais da superfície dos filmes de BaCeO_3 depositados sobre substratos de LSM após o tratamento térmico foi realizada a caracterização morfológica.

A Figura 44 mostra as imagens de topo do filme de BaCeO_3 sobre substrato de LSM depositado com $T_s = 350^\circ\text{C}$ após tratamento térmico a 800°C durante 4 horas.

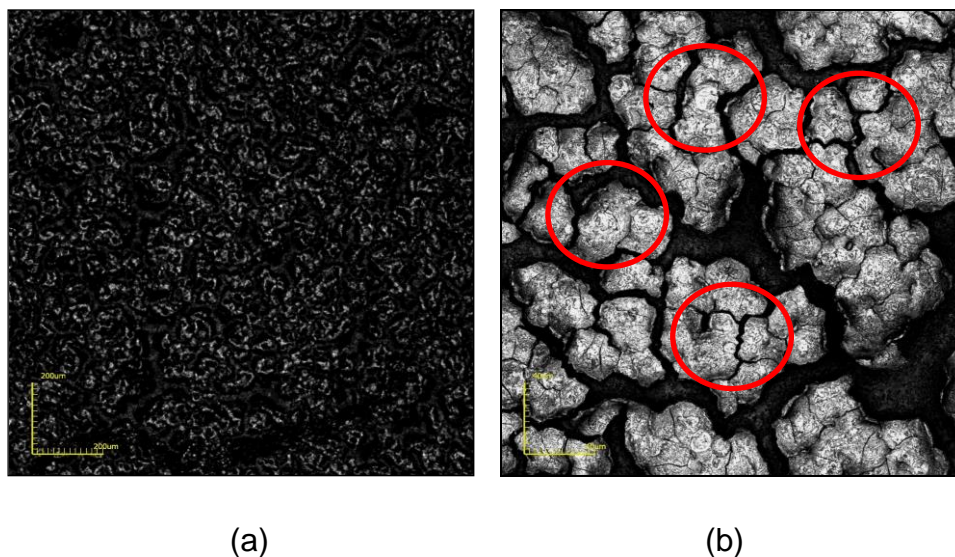


Figura 44 – Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal do filme de BaCeO_3 sobre substrato de LSM após tratamento térmico depositado com $T_s = 350^\circ\text{C}$, $\phi = 1\text{mL/min}$ e $t_d = 20$ min nos aumentos: (a) 216X; (b) 1075X.

Como pode ser observado na Figura 44, após tratar termicamente, etapa em que ocorre a formação das fases, o filme de cerato de bário apresentou trincas e que são evidenciadas nas micrografias obtidas com aumento de x1075 (b), com este resultado, e ainda levando em consideração a espessura do filme de $36,06\ \mu\text{m}$, foram descartados os filmes intrínsecos depositados na temperatura de 350°C , os demais filmes dopados e codopados não foram depositados nesta temperatura.

Na Figura 45 são apresentadas as imagens de topo do filme de BaCeO_3 sobre substrato de LSM depositado com $T_s = 400^\circ\text{C}$ após tratamento térmico a 800°C durante 4 horas.

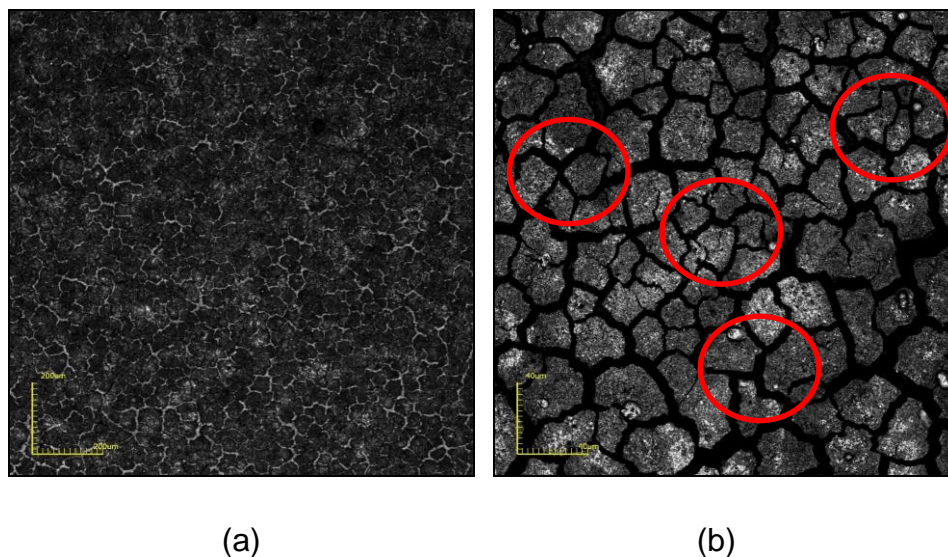


Figura 45 – Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal do filme de BaCeO_3 sobre substrato de LSM após tratamento térmico depositado com $T_S = 400^\circ\text{C}$, $\phi = 1\text{mL/min}$ e $t_d = 20$ min nos aumentos: (a) 216X; (b) 1075X.

Observando a Figura 45, tem-se indicações para uma melhora do filme depositado ao aumentar a temperatura do substrato para $T_S = 400^\circ\text{C}$, comparando ao filme depositado na temperatura de $T_S = 350^\circ\text{C}$ (Figura 41) e ambos com fluxo da solução de $\phi = 1\text{mL/min}$ e tempo de deposição $t = 20\text{min}$, o que gerou uma espessura média de $43,20\ \mu\text{m}$, ou seja, um filme muito espesso.

As imagens de topo do filme de BaCeO_3 sobre substrato de LSM depositado com $T_S = 400^\circ\text{C}$ e fluxo da solução $\phi = 0,5\text{mL/min}$ de após tratamento térmico a 800°C durante 4 horas são apresentadas na Figura 46. Com estes parâmetros de deposição, o filme apresentou uma espessura de $17,52\ \mu\text{m}$.

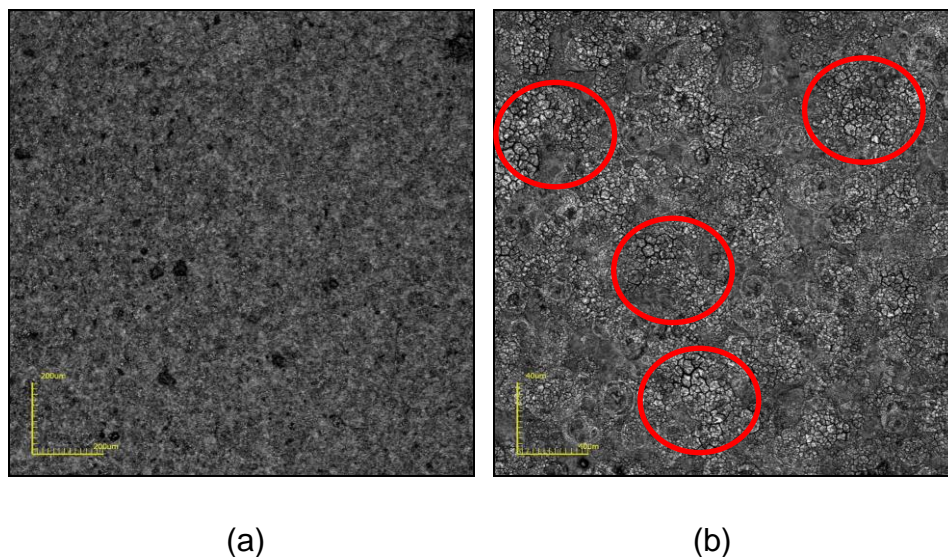


Figura 46 – Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal do filme de BaCeO₃ sobre substrato de LSM após tratamento térmico depositado com $T_S= 400^\circ\text{C}$, $\phi= 0,5\text{mL/min}$ e $t_d= 20$ min nos aumentos: (a) 216X; (b) 1075X.

Analisando a Figura 46, nota-se que o filme apresentou poucas trincas e maior homogeneidade, resultando em um filme de melhor morfologia.

Considerando o aspecto morfológico, é possível afirmar que os parâmetros de deposição utilizados no filme ($T_S= 400^\circ\text{C}$, $\phi= 0,5\text{mL/min}$ e $t= 20\text{min}$) são quase ideais, visto a melhora significativa mostrada na micrografia obtida por microscopia confocal, Figura 46 (b), onde o filme apresenta boa uniformidade.

Na Figura 47 são apresentadas as imagens de topo do filme de BaCeO₃ sobre substrato de LSM após tratamento térmico a 800°C durante 4 horas com o aumento da temperatura de deposição para $T_S= 450^\circ\text{C}$, mantendo fluxo de deposição $\phi= 0,5\text{mL/min}$ e tempo de deposição $t= 20\text{min}$.

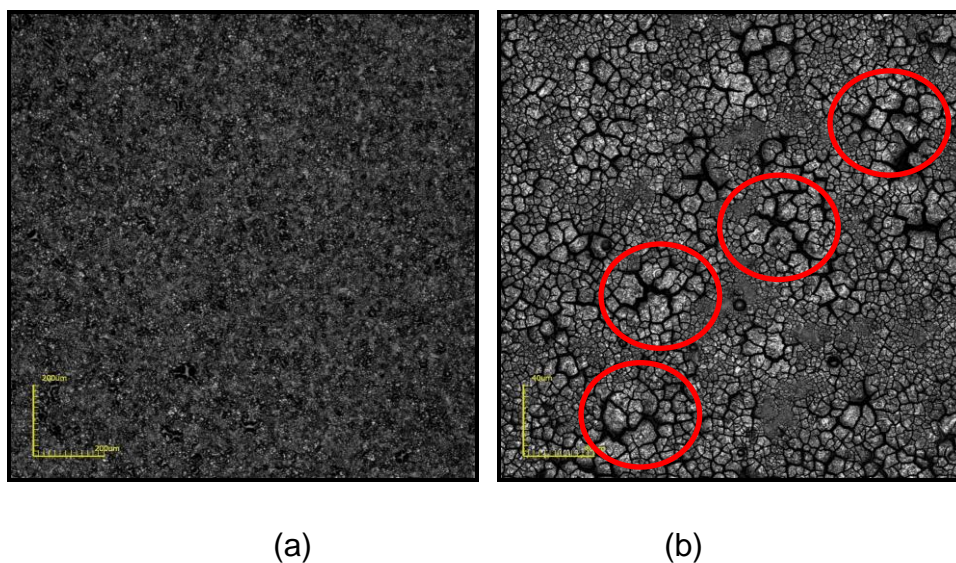


Figura 47 – Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal do filme de BaCeO_3 sobre substrato de LSM após tratamento térmico depositado com $T_S = 450^\circ\text{C}$, $\phi = 0,5\text{mL/min}$ e $t_d = 20$ min nos aumentos: (a) 216X; (b) 1075X.

Aumentando a temperatura do substrato em $T_S = 450^\circ\text{C}$ e mantendo o fluxo da solução $\phi = 0,5$ mL/min e com espessura média de $14,30\ \mu\text{m}$, houve uma piora no aspecto morfológico do filme de BaCeO_3 sobre substrato de LSM, como mostra a Figura 47, quando se comparado ao filme depositado alterando a T_S para 400°C (Figura 46). Este resultado foi verificado, pois considerando as características da técnica de deposição de filmes por spray-pirólise, como apresentado no item 2.4.3, este filme deveria apresentar menos trincas e ser mais uniforme que os depositados a 350 e 400°C , mantendo-se os demais parâmetros de deposição.

Com isso, foi feita uma nova análise nos filmes de BaCeO_3 sobre substrato de LSM reduzindo o tempo de deposição. Na Figura 48 são apresentadas as micrografias para filmes após o tratamento térmico.

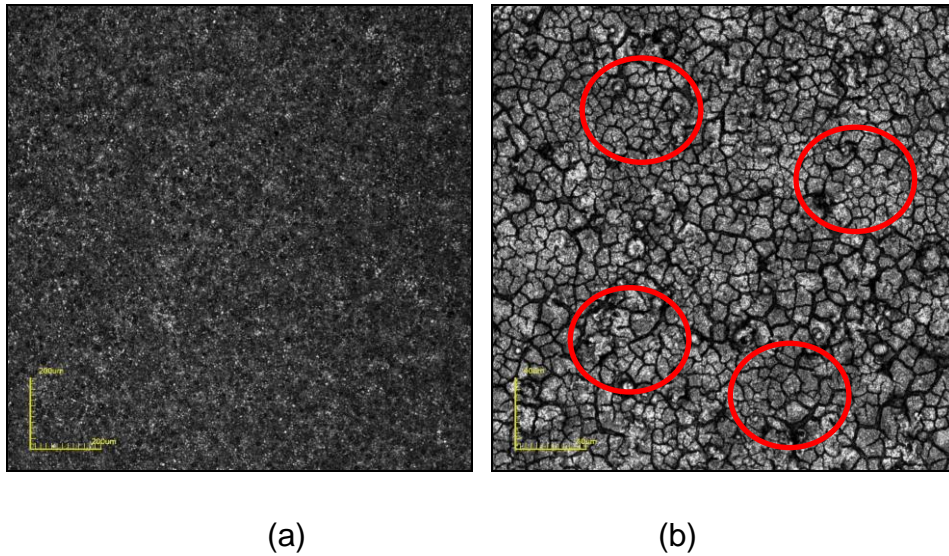


Figura 48 – Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal do filme de BaCeO_3 sobre substrato de LSM após tratamento térmico depositado com $T_s = 400^\circ\text{C}$, $\phi = 0,5\text{mL/min}$ e $t_d = 10$ min nos aumentos: (a) 216X e (b) 1075X.

Como pode ser observado na Figura 48, reduzindo o tempo de deposição de 20 para 10 minutos com temperatura de substrato de 400°C , o filme apresentou muitas trincas e sua espessura média é de $14,78\ \mu\text{m}$. Aumentando a temperatura de substrato para 450°C , é percebida uma melhora no aspecto morfológico do filme, como mostra a Figura 49.

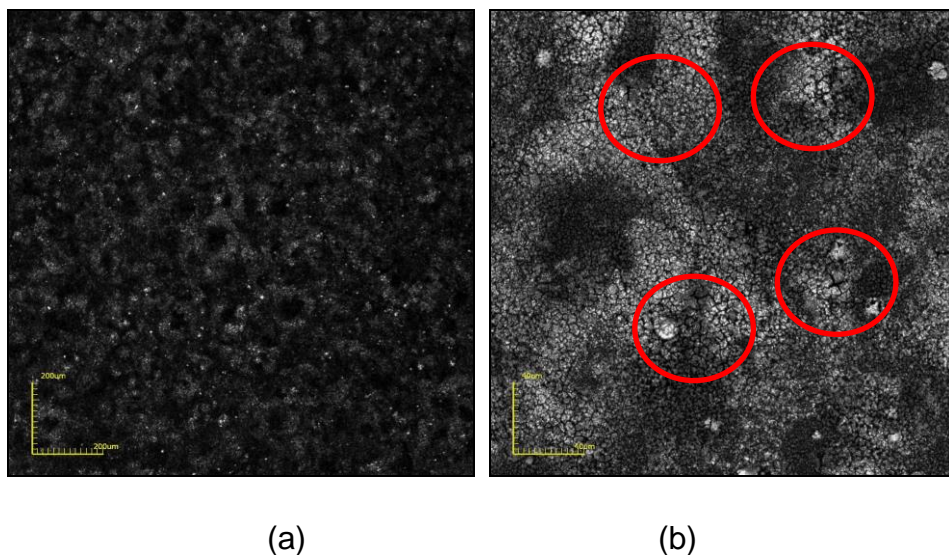


Figura 49 – Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal do filme de BaCeO_3 sobre substrato de LSM após tratamento térmico depositado com $T_s = 450^\circ\text{C}$, $\phi = 0,5\text{mL/min}$ e $t_d = 10$ min nos aumentos: (a) 216X e (b) 1075X.

O filme apresentado na Figura 49 evidencia uma melhora na sua morfologia, sendo possível observar a presença de poucas trincas, destacadas por círculos vermelhos. A espessura média deste filme é de 9,96 μm . Gomes (2012) relata que o aumento na temperatura de substrato provocou um decréscimo na espessura dos filmes. Isto porque talvez este fenômeno esteja relacionado com a dessorção de espécies da solução precursora na superfície de crescimento dos filmes.

De acordo com o que foi apresentado sobre os filmes intrínsecos de BaCeO_3 , pode se afirmar que o tratamento térmico só contribuiu para o surgimento das trincas, pois como mostrado nas micrografias dos filmes na condição de como depositado, estes já apresentavam trincas. Com isso, os filmes dopados e codopados com ítrio (Y) e zircônio (Zr) serão apresentados somente na condição de após tratamento térmico. E o filme de BaCeO_3 intrínseco que apresentou a melhor condição foi o depositado com fluxo de solução de 0,5 mL/min, temperatura de substrato $T_S = 450^\circ\text{C}$ durante 10 minutos.

4.2.3- Caracterização morfológica por microscopia confocal dos filmes de BaCeO_3 dopados com ítrio após Tratamento Térmico

Para verificar os aspectos gerais da superfície dos filmes de BaCeO_3 dopados com ítrio na concentração de dopagem de 20%at. após o tratamento térmico foi realizada a caracterização morfológica segundo as configurações apresentadas na Tabela 8.

A Figura 50 mostra as imagens de topo e do filme de BaCeO_3 dopados com ítrio sobre substrato de LSM depositado com $T_S = 400^\circ\text{C}$ após tratamento térmico a 800°C durante 4 horas.

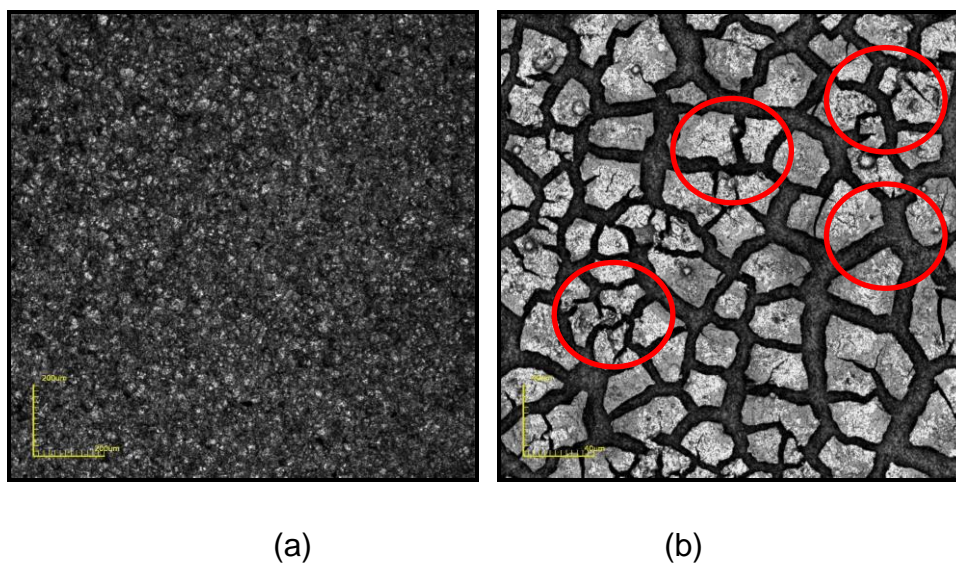


Figura 50 – Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal do filme de BaCeO_3 dopado com ítrio sobre substrato de LSM após tratamento térmico depositado com $T_S = 400^\circ\text{C}$, $\phi = 0,5\text{mL/min}$ e $t_d = 20\text{ min}$ nos aumentos: (a) 216X; (b) 1075X.

Analisando a Figura 50, nota-se que o filme apresentou trincas, porém, estas são bem afastadas. Foi obtido, nesta condição de deposição, um filme com espessura igual $12,20\ \mu\text{m}$.

Aumentando a temperatura do substrato em $T_S = 450^\circ\text{C}$ e mantendo o fluxo da solução $\phi = 0,5\ \text{mL/min}$, houve uma alteração na morfologia do filme de BaCeO_3 dopados com ítrio sobre substrato de LSM, como mostra a Figura 51, na qual é possível observar maior número de trincas, destacadas com círculos vermelhos.

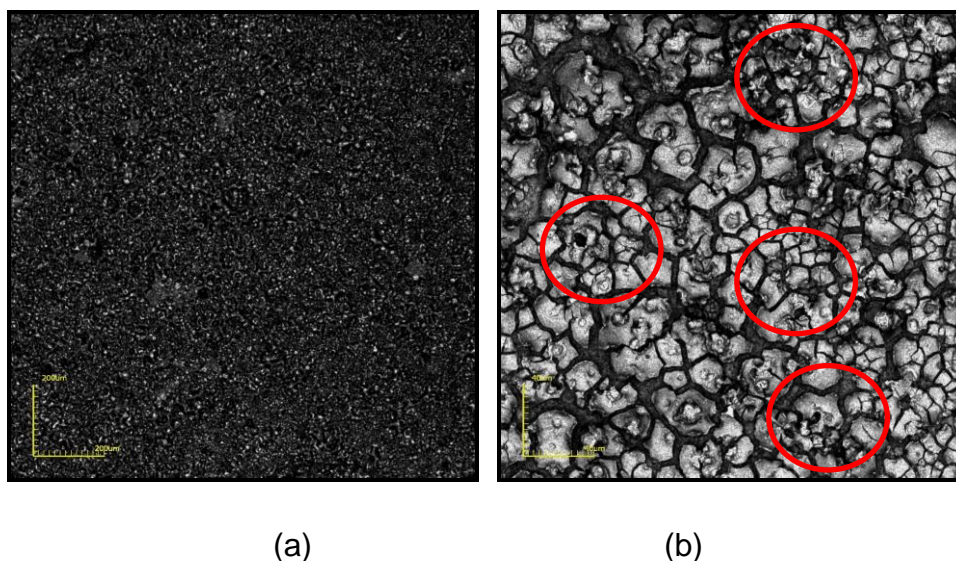


Figura 51 – Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal do filme de BaCeO_3 dopado com ítrio sobre substrato de LSM após tratamento térmico depositado com $T_S = 450^\circ\text{C}$, $\phi = 0,5\text{mL/min}$ e $t_d = 20\text{ min}$ nos aumentos: (a) 216X; (b) 1075X.

Como mostra a Figura 51, o filme depositado a $T_S = 450^\circ\text{C}$ apresenta mais trincas com menor espaçamento entre elas, quando deveria apresentar menos trincas ao se comparar com o filme depositado a $T_S = 400^\circ\text{C}$ (Figura 49). Houve uma pequena redução na espessura do filme para $11,30\ \mu\text{m}$ na temperatura de 450°C .

Dubal *et al.* (2014) apresentaram, pela técnica de deposição por spray-pirólise, a morfologia dos filmes de cerato de bário dopado com ítrio ($\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_3$) na mesma concentração de solução (0,05M) e mesma concentração de dopagem (20%at.) deste trabalho e a uma concentração de solução mais alta (0,1M), como apresentado no item 2.5.1 (Figura 14). O que se observou, é que este filme apresenta uma maior porosidade. Dubal e colaboradores observaram o efeito da temperatura de sinterização na morfologia dos filmes. Filmes sinterizados em temperaturas mais baixas são porosos, enquanto que os sinterizados a 900°C são densos e com morfologia compacta, como pode ser observado no item 2.5.1 na Figura 15.

Com o objetivo de obter resultados melhores, no que diz respeito à morfologia dos filmes, foi feita uma nova análise no filme de BaCeO_3 dopado com ítrio sobre substrato de LSM reduzindo o tempo de deposição de 20 para

10 minutos e mantendo a temperatura do substrato (450°C) e o fluxo da solução ($0,5\text{ mL/min}$), ver Figura 52.

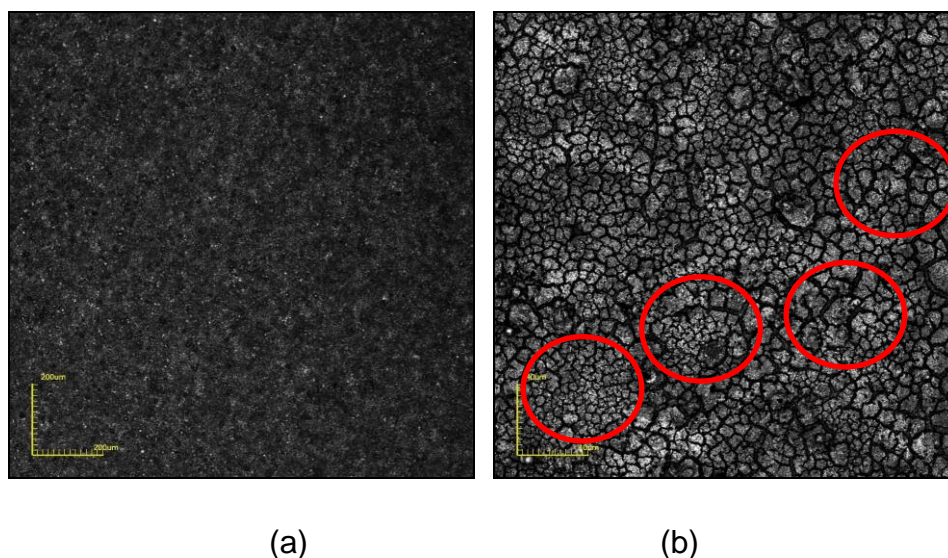


Figura 52 – Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal do filme de BaCeO_3 dopado com ítrio sobre substrato de LSM após tratamento térmico depositado com $T_s = 450^{\circ}\text{C}$, $\phi = 0,5\text{ mL/min}$ e $t_d = 10\text{ min}$ nos aumentos: (a) 216X; (b) 1075X.

Analisando a Figura 52, com a redução do tempo de deposição, o filme apresentou mais trincas, destacadas em círculos vermelhos, o que leva a concluir que o parâmetro tempo de deposição não foi fator determinante no surgimento dessas trincas. Uma possível explicação para esses resultados seja o descasamento do coeficiente de expansão térmica do catodo com o eletrólito, conforme apresentado no item 2.2.

4.2.4- Caracterização morfológica por microscopia confocal dos filmes de BaCeO_3 dopados com zircônio após Tratamento Térmico

Para verificar os aspectos gerais da superfície dos filmes de BaCeO_3 dopados com zircônio na concentração de dopagem de 20%at. após o tratamento térmico foi realizada a caracterização morfológica segundo as configurações apresentadas na Tabela 8.

A Figura 53 mostra as imagens de topo do filme de BaCeO_3 dopados com zircônio sobre substrato de LSM depositado com $T_S = 400^\circ\text{C}$ e tempo de deposição 20 min após tratamento térmico a 800°C durante 4 horas.

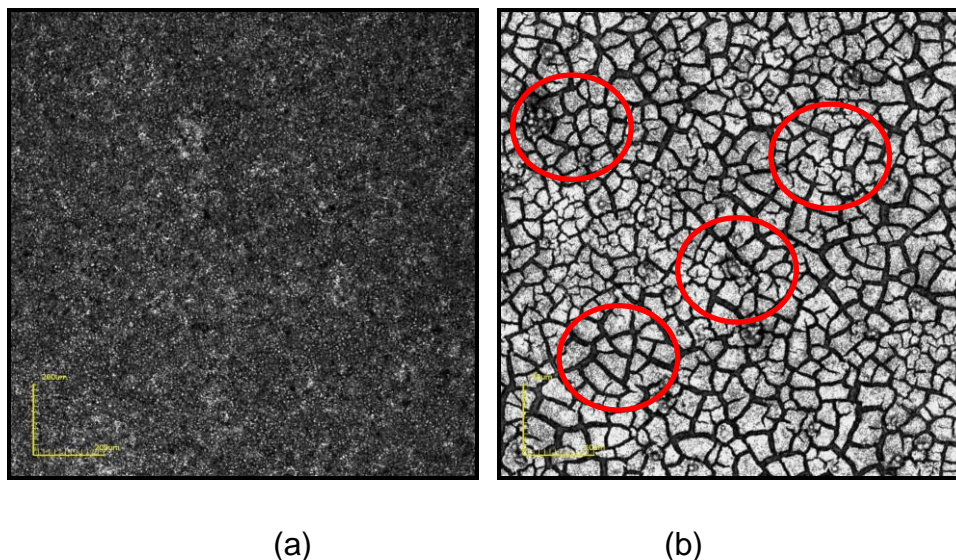


Figura 53 – Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal do filme de BaCeO_3 dopado com zircônio sobre substrato de LSM após tratamento térmico depositado com $T_S = 400^\circ\text{C}$, $\phi = 0,5\text{mL/min}$ e $t_d = 20$ min nos aumentos: (a) 216X; (b) 1075X.

Ao analisar a Figura 53, é possível notar que o filme apresentou muitas trincas. A espessura obtida foi de $15,19\ \mu\text{m}$. Aumentando a temperatura do substrato em $T_S = 450^\circ\text{C}$ e mantendo o fluxo da solução $\phi = 0,5\text{mL/min}$, houve uma melhora no aspecto do filme de BaCeO_3 dopados com zircônio sobre substrato de LSM, como mostra a Figura 53. E o valor da espessura obtido foi $13,17\ \mu\text{m}$.

Ao contrário do que vem se apresentando, tanto em filmes intrínsecos de BaCeO_3 quanto os dopados com ítrio, o filme dopado com zircônio apresentou uma melhora no aspecto morfológico com o aumento da temperatura para $T_S = 450^\circ\text{C}$, ver Figura 54, ou seja, menos trincas quando se comparado ao filme depositado a $T_S = 400^\circ\text{C}$ (Figura 53).

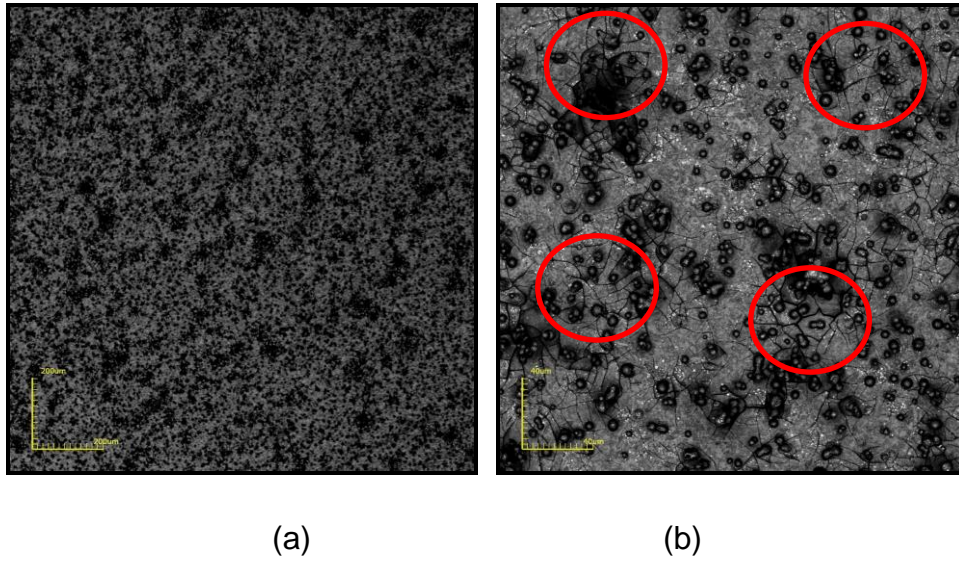


Figura 54 – Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal do filme de BaCeO_3 dopado com zircônio sobre substrato de LSM após tratamento térmico depositado com $T_S = 450^\circ\text{C}$, $\phi = 0,5\text{mL/min}$ e $t_d = 20$ min nos aumentos: (a) 216X; (b) 1075X.

Na tentativa de obter melhores resultados na morfologia dos filmes, foi feita uma nova análise no filme de BaCeO_3 dopado com zircônio sobre substrato de LSM reduzindo o tempo de deposição de 20 para 10 minutos e mantendo a temperatura do substrato (450°C) e o fluxo da solução ($0,5\text{mL/min}$), ver Figura 55.

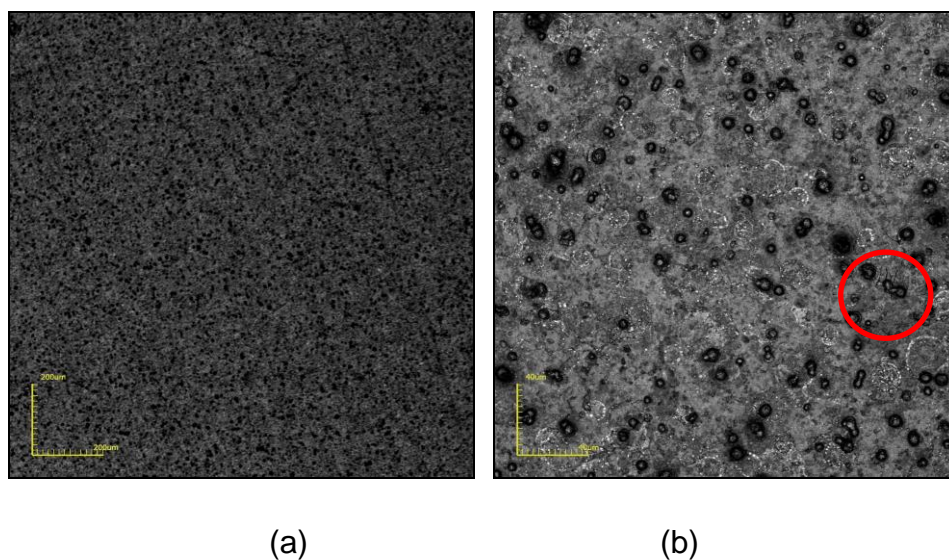


Figura 55 – Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal do filme de BaCeO_3 dopado com zircônio sobre substrato de LSM após tratamento térmico depositado com $T_S = 450^\circ\text{C}$, $\phi = 0,5\text{mL/min}$ e $t_d = 10$ min nos aumentos: (a) 216X; (b) 1075X.

O filme apresentado na Figura 55 evidencia uma melhora na sua morfologia, sendo possível observar a presença de pouquíssimas trincas, destacadas por círculo vermelho. É possível perceber também que o filme é bastante homogêneo.

Leite (2017) relata que um dos comportamentos típicos da deposição de filmes por spray-pirólise, é que com o aumento da temperatura de substrato os filmes são aparentemente mais densos e homogêneos. Já com o aumento do tempo de deposição dos filmes é possível o surgimento de trincas em sua superfície. O que pode ser comprovado, nestas condições de deposição ($T_S= 450^\circ\text{C}$, $\phi= 0,5\text{mL/min}$ e $t_d= 10\text{ min}$), que com a redução do tempo de deposição o filme de BaCeO_3 dopados com zircônio quase não obteve trincas (Figura 55).

4.2.5- Caracterização morfológica por microscopia confocal dos filmes de BaCeO_3 codopados com ítrio e zircônio após Tratamento Térmico

A fim de verificar os aspectos gerais da superfície dos filmes de BaCeO_3 codopados com ítrio 10%at. e zircônio 10% at. após o tratamento térmico foi realizada a caracterização morfológica segundo as configurações apresentadas na Tabela 8.

A Figura 56 mostra as imagens de topo do filme de BaCeO_3 codopados com ítrio e zircônio sobre substrato de LSM depositado com $T_S= 400^\circ\text{C}$ após tratamento térmico a 800°C durante 4 horas. O filme apresentou trincas que são destacadas com círculos vermelhos. De acordo com os parâmetros de deposição $T_S= 400^\circ\text{C}$ e $\phi= 0,5\text{mL/min}$ do filme depositado foi obtido uma espessura de $17,86\ \mu\text{m}$.

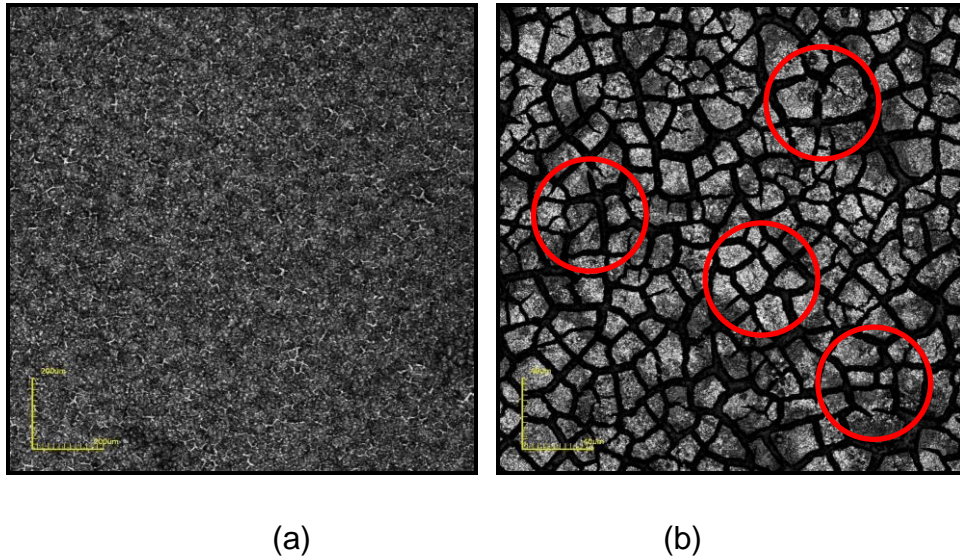


Figura 56 – Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal do filme de BaCeO_3 codopado com ítrio e zircônio sobre substrato de LSM após tratamento térmico depositado com $T_S= 400^\circ\text{C}$, $\phi= 0,5\text{mL/min}$ e $t_d= 20$ min nos aumentos: (a) 216X; (b) 1075X.

Aumentando a temperatura do substrato em $T_S= 450^\circ\text{C}$ e mantendo o fluxo da solução $\phi= 0,5\text{mL/min}$, houve uma alteração no aspecto morfológico do filme de BaCeO_3 codopado com ítrio e zircônio sobre substrato de LSM, apresentando mais trincas, como mostra a Figura 57.

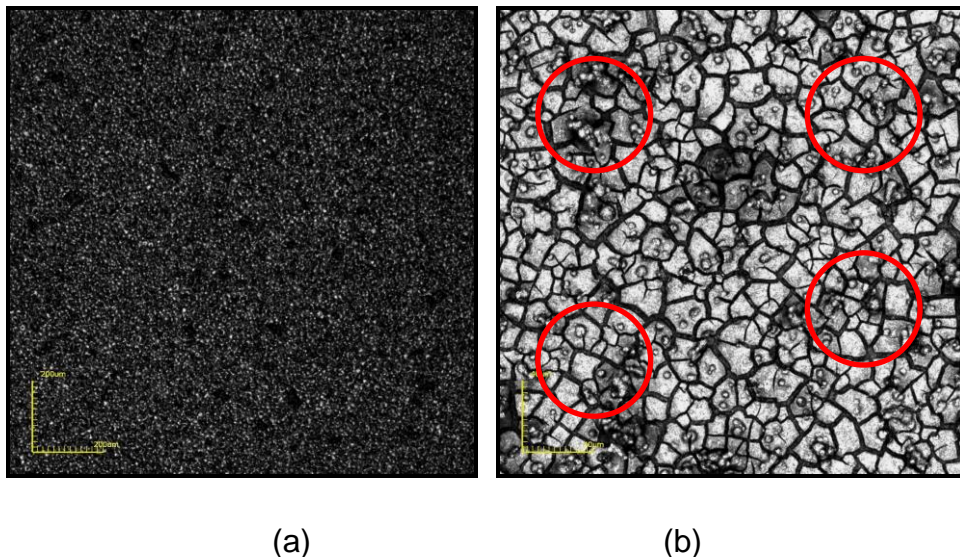


Figura 57 – Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal do filme de BaCeO_3 codopado com ítrio e zircônio sobre substrato de LSM após tratamento térmico depositado com $T_S= 450^\circ\text{C}$, $\phi= 0,5\text{mL/min}$ e $t_d= 20$ min nos aumentos: (a) 216X; (b) 1075X.

Observando a Figura 57, tem-se indicações para uma piora no aspecto morfológico do filme depositado, com o surgimento de mais trincas ao aumentar a temperatura do substrato para $T_S = 450^\circ\text{C}$, comparando ao filme depositado na temperatura de $T_S = 400^\circ\text{C}$ (Figura 56) e ambos com fluxo da solução de $\phi = 0,5\text{mL/min}$ e tempo de deposição $t = 20\text{min}$. A espessura medida para a deposição feita a $T_S = 450^\circ\text{C}$, $\phi = 0,5\text{mL/min}$ por 20 minutos foi $12,74\ \mu\text{m}$.

Não foram produzidos filmes codopados com tempo de deposição de 10 minutos, pois os resultados obtidos na concentração de codopagem estudada não foram bem sucedidos.

4.2.6 Medida de densidade dos filmes de BaCeO_3 e seus derivados

É comum encontrar na literatura medidas de densidade de pastilhas cujos valores dependem consideravelmente do método de produção utilizado. Estas são de grande importância para aplicação como eletrólito em PaCOS para que os mesmos sejam impermeáveis aos gases presentes nos eletrodos, conforme mencionado na revisão bibliográfica deste trabalho no item 2.2.3.

A densidade dos filmes foi calculada de acordo com o item 3.6.1.1 deste trabalho, onde inicialmente o substrato foi pesado e em seguida foi depositado um filme intrínseco ou dopado com temperaturas de substrato de 400 e 450°C durante 20 minutos. Após as deposições o conjunto substrato / filme foi então pesado. Desta forma foi obtida a massa do filme através da diferença entre as massas. A Equação 5 foi então utilizada para obtenção da densidade do filme.

A densidade teórica do BaCeO_3 necessária para o cálculo da densidade relativa foi obtida na ficha cristalográfica JCPDS n° 075-0431 (anexo I). Para os filmes dopados foram utilizados os mesmos cálculos realizados para os filmes intrínsecos. A densidade teórica do BaCeO_3 dopado com ítrio foi obtida na ficha cristalográfica JCPDS n° 070-6753 (anexo II) e a densidade teórica do BaCeO_3 dopado com zircônio obtida na ficha cristalográfica JCPDS n° 070-3670 (anexo III).

Os resultados da medida de densidade dos filmes de BaCeO₃ e derivados são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Medidas de densidade dos filmes de BaCeO₃ e derivados

Amostra	m _p (g)	m _{pf} (g)	m _f (g)	BaCeO ₃ (g/cm ³)	d _f (g/cm ³)	d _{rf} (%)
Intrínseco a 400°C	0,7155	0,7242	0,0087	6,44	6,32	98,22
Intrínseco a 450°C	0,7250	0,7310	0,006	6,44	5,34	82,92
Dopado com Y a 400°C	0,6912	0,6970	0,0058	6,14	6,05	98,64
Dopado com Y a 450°C	0,6620	0,6673	0,0053	6,14	5,97	97,23
Dopado com Zr a 400°C	0,6893	0,6965	0,0072	6,34	6,04	95,24
Dopado com Zr a 450°C	0,6978	0,7040	0,0062	6,34	5,99	94,6

Obs: mp= massa da pastilha / mpf=massa da pastilha + filme / mf=massa do filme / BaCeO₃ = densidade teórica do BaCeO₃ / df=densidade do filme / drf= densidade relativa do filme.

A densidade relativa dos filmes está em acordo com as densidades produzidas por diversos métodos e com diversas composições. Zhong (2007) obteve densidades de 80 a 90%, assim como Andrade *et al.* (2011). Vale ressaltar que neste trabalho somente a densidade do filme intrínseco depositado a T_S= 450°C foi obtida no valor de 82,92%, as demais densidades foram obtidas acima de 90%, como observado na Tabela 9.

4.3 Caracterização Elétrica dos filmes

4.3.1 Caracterização Elétrica dos filmes de BaCeO₃ intrínsecos

Com o objetivo de avaliar a variação da condutividade elétrica dos filmes de BaCeO₃ tratados termicamente em função da temperatura de medida foi realizada a sua caracterização elétrica, conforme descrito no item 3.6.2 deste trabalho.

Foram realizadas medidas de condutividade elétrica dos filmes depositados com temperatura de substrato de 350 °C, com fluxo de 0,5 mL/min e 1,0 mL/min, durante 20 minutos. Portanto, foi avaliada a influência do fluxo de solução na condutividade elétrica destes filmes, ver Figura 58. Adicionalmente, foram calculadas as energias de ativação do processo de condução, sendo a $E_a = 1,36$ eV para o filme de BaCeO₃ depositado sobre substrato com $\phi = 1,0$ mL/min e para o filme depositado sobre o substrato com $\phi = 0,5$ mL/min, $E_a = 1,35$ eV. Portanto, para filmes depositados a 350°C a energia de ativação para o processo de condução elétrica ficou aproximadamente constante para variação adotada no fluxo da solução precursora. As condutividades elétricas na temperatura de 600°C foram de 0,06 S/cm e 0,02 S/cm, respectivamente.

Em toda faixa de temperatura de medida investigada a condutividade elétrica dos filmes depositados com fluxo de 0,5 mL/min foi superior a dos depositados com fluxo de 1,0 mL/min.

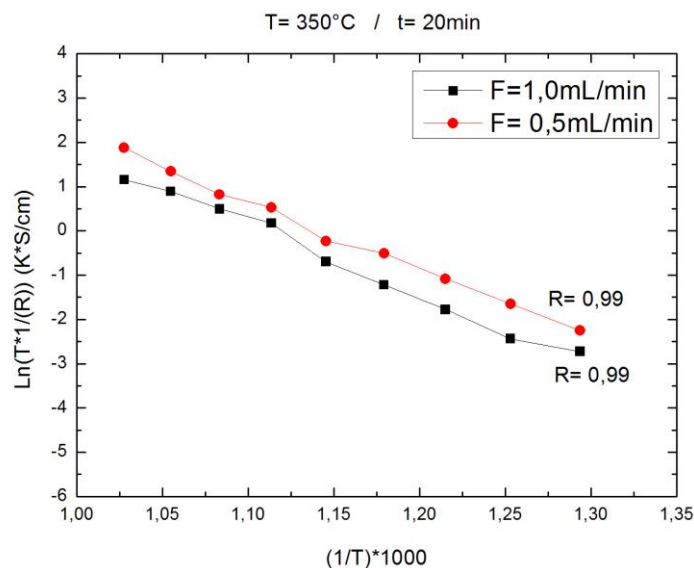


Figura 58- Curvas da variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida em função do fluxo da solução precursora para filmes de BaCeO₃ depositados por spray-pirólise automatizado sobre substratos de LSM com $T_S = 350^\circ\text{C}$ por 20 min.

Na Figura 59, têm-se as curvas da variação da condutividade elétrica dos filmes de BaCeO₃ depositados sobre substratos de LSM com $T_S = 400^\circ\text{C}$ e fluxos da solução de $\phi = 0,5$ e 1,0 mL/min, durante 20 minutos. Adicionalmente,

foram calculadas as energias de ativação do processo de condução, sendo a $E_a = 1,43$ eV para o filme de $BaCeO_3$ depositado sobre substrato com $\phi = 1,0$ mL/min e para o filme depositado sobre o substrato com $\phi = 0,5$ mL/min, $E_a = 1,40$ eV. As condutividades elétricas obtidas foram de $5,19 \cdot 10^{-5}$ S/cm e 0,54 S/cm, respectivamente, ambas na temperatura de 600°C .

A condutividade elétrica dos filmes depositados com fluxo de 0,5 mL/min foi superior a dos depositados com fluxo de 1,0 mL/min em toda faixa de temperatura de medida investigada.

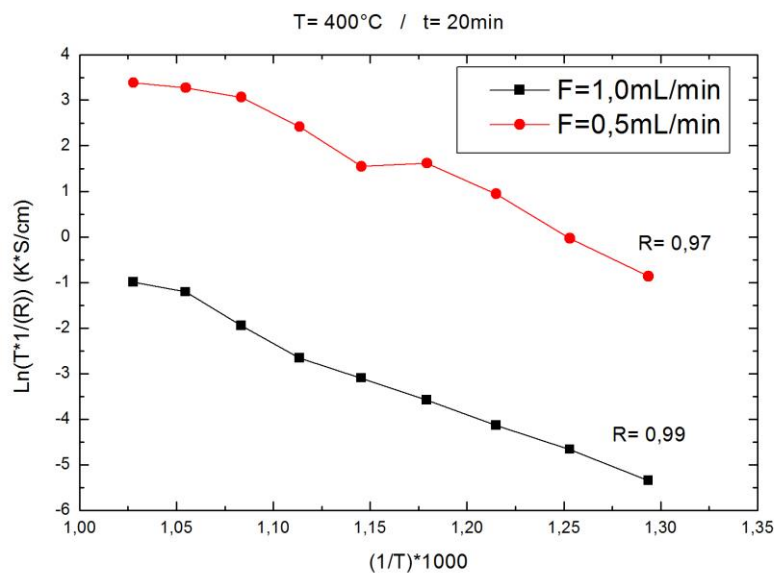


Figura 59- Curvas da variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida em função do fluxo da solução precursora para filmes de $BaCeO_3$ depositados por spray-pirólise automatizado sobre substratos de LSM com $T_S = 400^\circ\text{C}$ por 20 min.

Na Figura 60, têm-se as curvas da variação da condutividade elétrica do filmes de $BaCeO_3$ depositados sobre substratos de LSM com $T_S = 450^\circ\text{C}$ e fluxos da solução de $\phi = 0,5$ e 1,0 mL/min, durante 20 minutos.

As energias de ativação do processo de condução foi calculada, sendo a $E_a = 1,60$ eV para o filme de $BaCeO_3$ depositado sobre substrato com $\phi = 1,0$ mL/min e para o filme depositado sobre o substrato com $\phi = 0,5$ mL/min, $E_a = 1,26$ eV. As condutividades elétricas obtidas foram de 0,04 S/cm e 0,11 S/cm, respectivamente, ambas na temperatura de 600°C .

Com a variação da temperatura de substrato de 350°C (Figura 58) para 400°C (Figura 59), houve um aumento na energia de ativação, tanto no $\phi = 1,0$ mL/min de 1,36 para 1,43 eV quanto para o $\phi = 0,5$ mL/min de 1,35 para 1,40 eV. Já com o aumento da temperatura de substrato para 450°C (ver Figura 60), houve um aumento na energia de ativação para o fluxo de 1,0 mL/min (1,60 eV), porém, no fluxo de solução de 0,5 mL/min a energia de ativação foi reduzida para 1,26 eV.

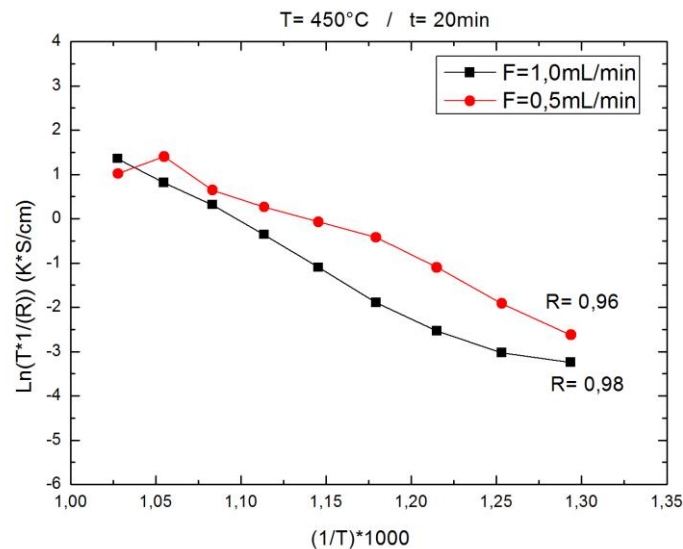


Figura 60- Curvas da variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida em função do fluxo da solução precursora para filmes de BaCeO₃ depositados por spray-pirólise automatizado sobre substratos de LSM com T_S= 450°C por 20 min.

De acordo com o que foi apresentado, pode-se perceber que com exceção da temperatura de medida mais elevada, a condutividade do filme com T_S= 400°C é superior à condutividade do filme com T_S= 450°C. Também é possível concluir que os filmes intrínsecos depositados com $\phi = 0,5$ mL/min obtiveram maiores condutividades elétricas que os filmes depositados com $\phi = 1,0$ mL/min. Neste cenário, o melhor resultado de condutividade elétrica para filmes de BaCeO₃ intrínseco é o depositado com $\phi = 0,5$ mL/min, T_S= 400°C durante 20 minutos.

Na tentativa de avaliar a influência do tempo de deposição na condutividade elétrica, foram realizadas novas análises. Na Figura 61, tem se a

variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida em função da temperatura de substrato do filme de BaCeO₃ depositado por spray-pirólise automatizado sobre substrato de LSM com $\phi=0,5\text{mL/min}$ por 10 min.

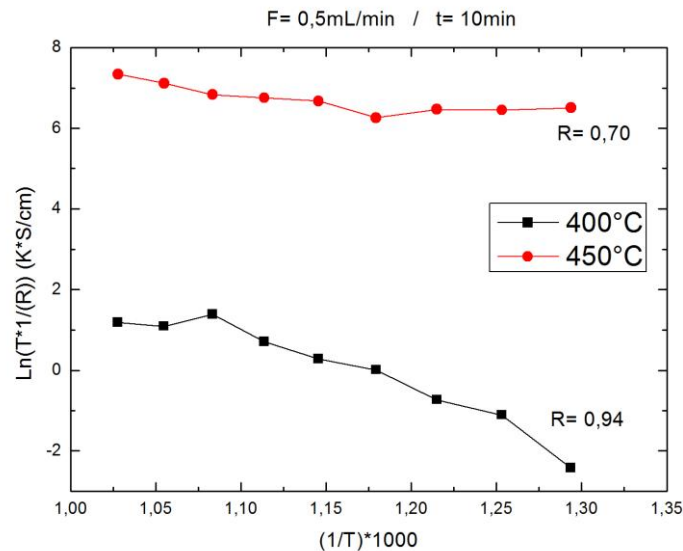


Figura 61- Curvas da variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida em função da temperatura de substrato para filmes de BaCeO₃ depositados por spray-pirólise automatizado sobre substratos de LSM com $\phi=0,5\text{mL/min}$ por 10 min.

As energias de ativação do processo de condução dos filmes de BaCeO₃ foram calculadas, sendo a $E_a=0,79\text{ eV}$ para $T_S=400^\circ\text{C}$ e $E_a=0,27\text{ eV}$ para $T_S=450^\circ\text{C}$. As condutividades elétricas obtidas foram de $0,15\text{ S/cm}$ e $90,9\text{ S/cm}$, respectivamente, ambas na temperatura de 600°C . Nota-se que a energia de ativação é bem baixa, o que é muito bom, pois significa que a energia gasta para que o processo de condução ocorra é mínima.

Ao analisar as curvas das Figuras 60 e 61, é possível verificar que o coeficiente de regressão (R) do filme depositado por 20 minutos é o mais próximo do ideal (1), porém, apresentam maiores energias de ativação e suas condutividades elétricas são mais baixas (Figura 60) enquanto se obteve maiores condutividades elétricas e menores energias de ativação nos filmes depositados por 10 minutos, como apresentam a Figura 61.

A Tabela 11 apresenta os resultados obtidos de condutividade elétrica e energia de ativação dos filmes intrínsecos facilitando sua comparação.

Tabela 11- Energia de ativação e condutividade elétrica a 600°C dos filmes de BaCeO₃ depositados sobre LSM.

Amostras		Energia de Ativação (eV)	Condutividade Elétrica a 600°C (S/cm)	Coefficiente de regressão (R ²)
350°C – 20min	$\phi=1,0\text{mL/min}$	1,36	0,06	0,99
	$\phi=0,5\text{mL/min}$	1,35	0,02	0,99
400°C – 20 min	$\phi=1,0\text{mL/min}$	1,43	$5,19 \cdot 10^{-5}$	0,99
	$\phi=0,5\text{mL/min}$	1,40	0,54	0,97
450°C – 20 min	$\phi=1,0\text{mL/min}$	1,60	0,03	0,98
	$\phi=0,5\text{mL/min}$	1,26	0,11	0,96
400°C – 10 min	$\phi=0,5\text{mL/min}$	0,78	0,15	0,94
450°C – 10 min	$\phi=0,5\text{mL/min}$	0,27	90,9	0,70

No trabalho de Ouzait *et al.* (2006), o cerato de bário intrínseco e sinterizado por sol-gel, apresentam condutividades elétricas totais iguais a $2,49 \cdot 10^{-7}$ S/cm na temperatura de 150°C e na temperatura de 950°C o valor de $1,55 \cdot 10^{-3}$ S/cm. Segundo os autores, seus valores de condutividades elétricas aumentam consideravelmente em alta temperatura, como esperado para um semicondutor. As energias de ativação foram obtidas em duas faixas de temperatura, uma de 150 a 450°C no valor de 0,21 eV e outra de 450 a 950°C no valor de 0,94 eV.

Ao comparar os resultados obtidos neste trabalho com outros autores e outras técnicas, pode se afirmar que, para a aplicação proposta, o objetivo foi alcançado, no qual se obteve maiores condutividades elétricas total para condução protônica, destacando a condição $T_S= 450^\circ\text{C}$, $\phi=0,5\text{mL/min}$ e $t_d= 10$ minutos onde se obteve $E_a= 0,27$ eV e $\sigma= 90,9$ S/cm, mesmo apresentando $R=0,70$, que talvez se justifique pela presença de algumas trincas, como apresentado no item 4.2.1.

A condutividade elétrica do substrato de LSM ($\sigma= 0,29$ S/cm) na temperatura de medida a 600°C é muito inferior à condutividade elétrica obtida do filme de BaCeO₃ intrínseco (melhor condição de deposição $T_S= 450^\circ\text{C}$, $\phi=0,5\text{mL/min}$ e $t_d= 10$ min), em que o valor obtido foi de $\sigma= 90,9$ S/cm, significando uma ótima combinação entre eletrodo/eletrólito no qual o eletrólito se mostra promissor na condução protônica.

4.3.2 Caracterização Elétrica dos filmes de BaCeO₃ dopados com ítrio

Com o objetivo de avaliar a variação da condutividade elétrica dos filmes de BaCeO₃ dopados com ítrio (20%at.) tratados termicamente em função da temperatura de medida foi realizada a sua caracterização elétrica, conforme descrito no item 3.6.2 deste trabalho. Não foram produzidos filmes dopados com ítrio com $T_S=350^\circ\text{C}$ e $\phi=1,0\text{mL/min}$, pois os resultados obtidos nos filmes intrínsecos não foram bem sucedidos, com isso, estes valores de parâmetros foram descartados.

Na Figura 62, têm-se as curvas da variação da condutividade elétrica dos filmes de BaCeO₃ dopados com ítrio depositados sobre substratos de LSM em relação a temperatura de deposição (400 e 450°C) mantendo fixos o fluxo da solução de $\phi=0,5\text{mL/min}$ e o tempo de deposição em 20 min.

As energias de ativação do processo de condução foram calculadas, sendo a $E_a=1,12\text{ eV}$ para o filme de BaCeO₃ dopado com ítrio depositado sobre substrato de LSM com $T_S=400^\circ\text{C}$ e $E_a=1,29\text{ eV}$ para $T_S=450^\circ\text{C}$. As condutividades elétricas obtidas na temperatura de 600°C foram de 2,29 S/cm e 14,9 S/cm, respectivamente.

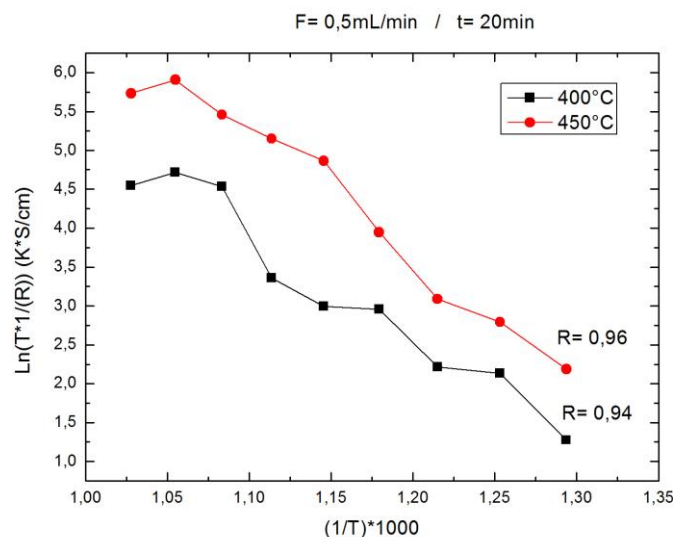


Figura 62- Curvas da variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida em função da temperatura de substrato para filmes de BaCeO₃ dopados com ítrio depositado por spray-pirólise automatizado sobre substrato de LSM com $\phi=0,5\text{mL/min}$ por 20 min.

Dubal *et al.* (2014) obtiveram condutividade elétrica do filme de $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_3$ produzidos por spray-pirólise em substrato de alumina e em atmosfera de oxigênio na temperatura de medida a 600°C no valor de $1,7 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ e a energia de ativação obtida foi de 0,97 eV.

Asamoto *et al.* (2007) apresentaram energias de ativação do cerato de bário dopado com ítrio ($\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_3$) iguais a $E_a = 0,27 \text{ eV}$, $0,47 \text{ eV}$ e $0,59 \text{ eV}$ para “bulk” do CBY, CBY/FLDE (1573K, 3) e CBY/FLDE (1573K, 7), respectivamente, produzidos por sol-gel.

Ao comparar os resultados obtidos neste trabalho ($T_s = 400^\circ\text{C}$ - $E_a = 1,12 \text{ eV}$ - $\sigma = 2,29 \text{ S/cm}$ e $T_s = 450^\circ\text{C}$ - $E_a = 1,29 \text{ eV}$ - $\sigma = 14,9 \text{ S/cm}$) com outros autores, pode se afirmar que, para a aplicação proposta, o objetivo foi alcançado, no qual se obteve maiores condutividades elétricas na temperatura de medida de 600°C .

Na tentativa de avaliar a influência do tempo de deposição na condutividade elétrica, foram realizadas novas análises. Na Figura 63, tem se a variação da condutividade elétrica com relação à influência da temperatura de substrato do filme de BaCeO_3 dopado com ítrio depositado por spray-pirólise automatizado sobre substrato de LSM com $T_s = 450^\circ\text{C}$ e $\phi = 0,5 \text{ mL/min}$ por 10 min.

A energia de ativação do processo de condução foi calculada, sendo a $E_a = 0,77 \text{ eV}$ para o filme de BaCeO_3 dopado com ítrio depositado sobre substrato de LSM com $T_s = 450^\circ\text{C}$. A condutividade elétrica obtida na temperatura de 600°C foi de $0,75 \text{ S/cm}$.

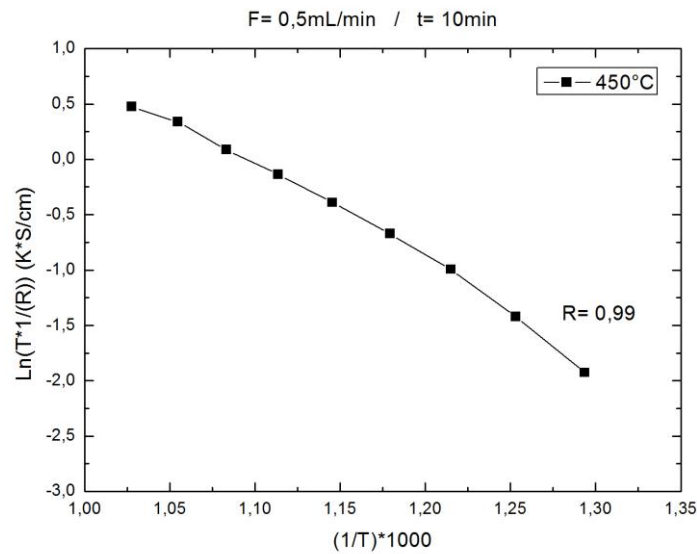


Figura 63- Curvas da variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida em função da temperatura de substrato para filmes de BaCeO₃ dopados com ítrio depositados por spray-pirólise automatizado sobre substratos de LSM com $\phi = 0,5\text{mL/min}$ por 10 min.

Ao analisar as curvas das Figuras 62 e 63, é possível verificar que o coeficiente de regressão (R) do filme depositado por 10 minutos é o mais próximo do ideal (1), porém, apesar de apresentar menor energia de ativação, sua condutividade elétrica é baixa (Figura 63) enquanto se obteve maiores condutividades elétricas nos filmes depositados por 20 minutos, como apresenta a Figura 62.

4.3.3 Caracterização Elétrica dos filmes de BaCeO₃ dopados com zircônio

Com o objetivo de avaliar a variação da condutividade elétrica dos filmes de BaCeO₃ dopados com zircônio (20%at.) tratados termicamente em função da temperatura de medida foi realizada a sua caracterização elétrica, conforme descrito no item 3.6.2 deste trabalho.

Na Figura 64, têm-se as curvas da variação da condutividade elétrica dos filmes de BaCeO₃ dopados com zircônio depositados sobre substratos de

LSM em relação a temperatura de deposição (400 e 450°C) mantendo fixos o fluxo da solução de $\phi = 0,5\text{mL/min}$ e o tempo de deposição em 20 min.

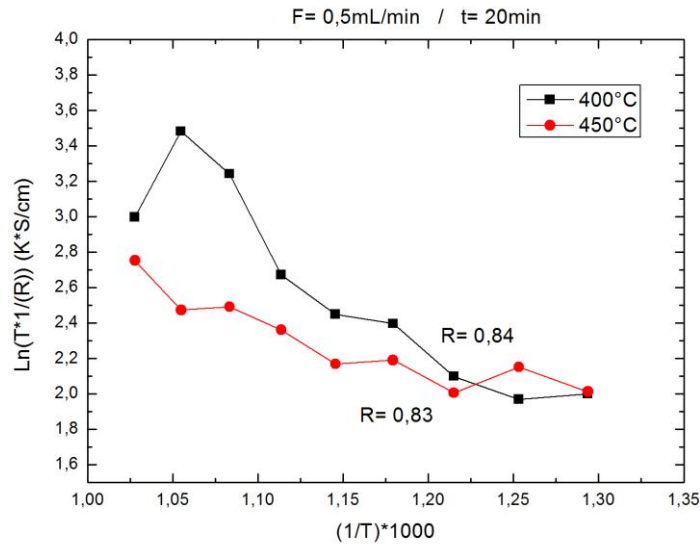


Figura 64- Curvas da variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida em função da temperatura de substrato para filmes de BaCeO₃ dopados com zircônio depositado por spray-pirólise automatizado sobre substratos de LSM com $\phi = 0,5\text{mL/min}$ por 20 min.

As energias de ativação do processo de condução dos filmes de BaCeO₃ dopado com zircônio 20% at. foram calculadas, sendo a $E_a = 0,49$ eV para $T_S = 400^\circ\text{C}$ e $E_a = 0,21$ eV para $T_S = 450^\circ\text{C}$. As condutividades elétricas obtidas foram de 12,1 S/cm e 7,5 S/cm, respectivamente, ambas na temperatura de 600°C.

Ao comparar os resultados deste trabalho ($T_S = 400^\circ\text{C}$ - $E_a = 0,49$ eV - $\sigma = 12,1$ S/cm e $T_S = 450^\circ\text{C}$ - $E_a = 0,21$ eV - $\sigma = 7,5$ S/cm) com outros autores (ver item 2.5.2) e por diferentes deposições e materiais, pode se afirmar que o objetivo foi alcançado, para a aplicação de um eletrólito com alta condutividade protônica, no qual se obteve maiores condutividades elétricas para este tipo de condução.

Na tentativa de avaliar a influência do tempo de deposição na condutividade elétrica, foram realizadas novas análises. Na Figura 65, tem se a variação da condutividade elétrica com relação à influência da temperatura de substrato do filme de BaCeO₃ dopado com zircônio depositado por spray-

pirólise automatizado sobre substrato de LSM com $T_S = 450^\circ\text{C}$ e $\phi = 0,5\text{mL/min}$ por 10 min.

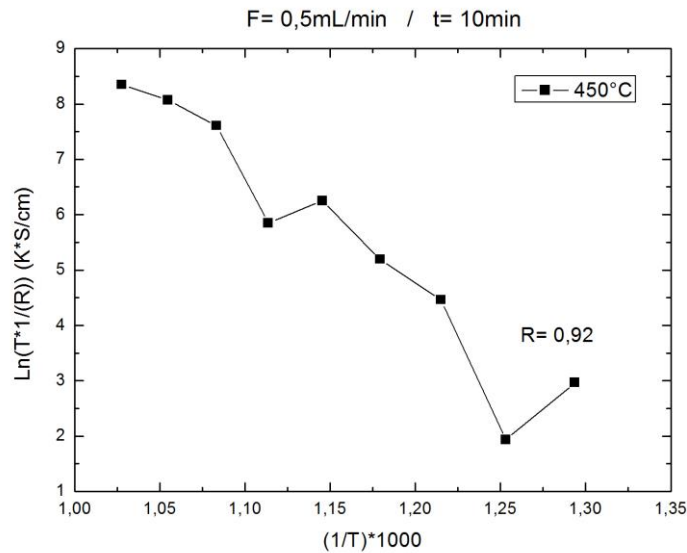


Figura 65- Curvas da variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida em função da temperatura de substrato para filmes de BaCeO_3 dopados com zircônio depositados por spray-pirólise automatizado sobre substratos de LSM com $\phi = 0,5\text{mL/min}$ por 10 min.

A energia de ativação do processo de condução foi calculada, sendo a $E_a = 2,03$ eV para o filme de BaCeO_3 dopado com zircônio depositado sobre substrato de LSM com $T_S = 450^\circ\text{C}$. A condutividade elétrica obtida na temperatura de 600°C foi de $59,2$ S/cm.

Ao analisar as curvas das Figuras 64 e 65, é possível verificar que o coeficiente de regressão (R) do filme depositado por 10 minutos é o mais próximo do ideal (1), porém, apesar de apresentar maior energia de ativação ($E_a = 2,03$ eV), sua condutividade elétrica é bastante alta ($59,2$ S/cm), ver Figura 65, enquanto se obteve menores condutividades elétricas nos filmes depositados por 20 minutos, como apresentam a Figura 64, embora ainda sejam altas em relação aos filmes intrínsecos.

4.3.4 Caracterização Elétrica dos filmes de BaCeO₃ codopados com ítrio e zircônio

Com o objetivo de avaliar a variação da condutividade elétrica dos filmes de BaCeO₃ codopados com ítrio (10%at.) e zircônio (10%at.) tratados termicamente em função da temperatura de medida foi realizada a sua caracterização elétrica, conforme descrito no item 3.6.2 deste trabalho.

A Figura 66 apresenta as curvas da variação da condutividade elétrica dos filmes de BaCeO₃ codopados com ítrio e zircônio depositados sobre substratos de LSM em relação a temperatura de deposição (400 e 450°C) mantendo fixos o fluxo da solução de $\phi = 0,5\text{mL/min}$ e o tempo de deposição em 20 min.

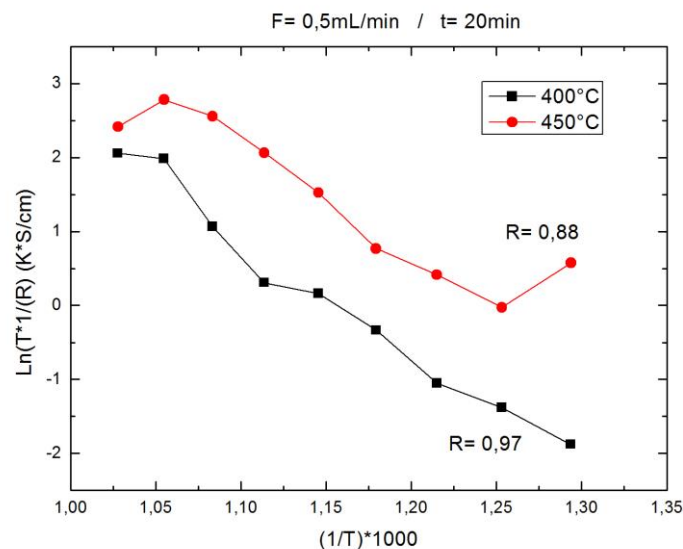


Figura 66- Curvas da variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida em função da temperatura de substrato dos filmes de BaCeO₃ codopados com ítrio e zircônio depositado por spray-pirólise automatizado sobre substrato de LSM com $\phi = 0,5\text{mL/min}$ por 20 min.

Foram calculadas as energias de ativação do processo de condução para os filmes de BaCeO₃ codopado com ítrio e zircônio, sendo a $E_a = 1,32\text{ eV}$ para $T_S = 400^\circ\text{C}$ e $E_a = 0,92\text{ eV}$ para $T_S = 450^\circ\text{C}$. As condutividades elétricas obtidas foram de $0,13\text{ S/cm}$ e $0,53\text{ S/cm}$, respectivamente, ambas na

temperatura de 600°C. Não foram encontrados, no universo de pesquisa, valores de condutividades elétricas para este material codopado.

Zhang *et al.* (2009) apresentaram somente valores de energias de ativação, conforme apresentado no item 2.5.2. Com base nas energias por eles apresentadas, este trabalho obteve maiores energias de ativação, em contrapartida, os valores de condutividades elétricas obtidas neste trabalho foram relativamente altas e os autores não apresentaram valores de condutividades elétricas.

A Tabela 12 apresenta os resultados obtidos de energia de ativação e condutividade comparando as deposições feitas sobre substrato de LSM para uma melhor análise.

Tabela 12- Comparação dos valores obtidos de energia de ativação e condutividade elétrica dos filmes depositados sobre substratos de LSM

Amostra	Temperatura (°C)	Energia de ativação (eV)	Condutividade a 600°C (S/cm)
LSM* - 20 min	400	1,40	0,54
LSM* - 10 min		0,78	0,15
LSM* - 20 min	450	1,26	0,11
LSM* - 10 min		0,27	90,9
LSM** - 20 min	400	1,12	2,29
LSM** - 20 min	450	1,29	14,9
LSM** - 10 min		0,77	0,75
LSM*** - 20 min	400	0,49	12,1
LSM*** - 20 min	450	0,21	7,5
LSM*** - 10 min		2,03	59,2
LSM**** - 20 min	400	1,32	0,13
LSM**** - 20 min	450	0,92	0,53

* Filme de BaCeO₃ intrínseco

** Filme de BaCeO₃ dopado com ítrio

*** Filme de BaCeO₃ dopado com zircônio

**** Filme de BaCeO₃ codopado com ítrio e zircônio

Com base nesses resultados apresentados na Tabela 11, pode-se considerar que os filmes em destaque na Tabela 11 produzidos neste trabalho podem ser considerados bons candidatos a eletrólito em PaCOS-TI, sendo o filme de BaCeO₃ intrínseco produzido com temperatura de deposição T_S= 450°C, φ= 0,5 mL/min e t_d= 10 minutos, o melhor condutor com σ= 90,9 S/cm e E_a= 0,27 eV.

4.4 Caracterização Estrutural dos filmes

A partir da técnica de difração de raios X foi realizada uma comparação entre os dados obtidos dos filmes e o respectivo material pelos dados JCPDS arquivo n° 75-0431 para BaCeO₃ e n°89-0786 para LSM. Os picos se mostraram coincidentes indicando que não ocorreu contaminação por parte de outros materiais nos processos de sinterização nem a formação de fases secundárias, ver Figura 67.

O filme intrínseco de BaCeO₃ utilizado para esta análise foi preparado com temperatura de substrato T_S= 400°C, fluxo da solução φ= 0,5 mL/min e tempo de deposição t_d= 20 minutos.

Vale ressaltar que por limitação de disponibilidade do equipamento Difratorômetro de raios X, mencionado no item 3.6.3, o critério adotado para a escolha dos filmes a serem analisados foi através das morfologias obtidas nas micrografias por microscopia confocal.

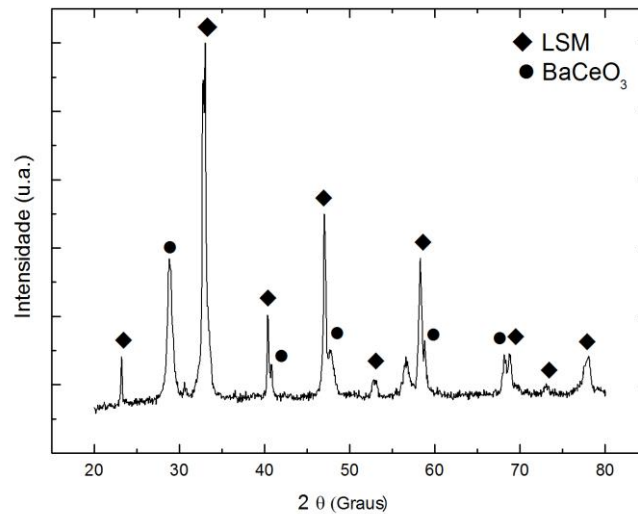


Figura 67 – Difratoograma de raios X do filme de BaCeO₃ intrínseco depositados sobre o substrato de catodo LSM com $T_S = 400^\circ\text{C}$, $\phi = 0,5 \text{ mL/min}$ e $t_d = 20 \text{ min}$.

Pode-se observar no difratograma apresentado na Figura 67 que os picos identificados como sendo do substrato são mais intensos que os picos relacionados aos filmes. Isso pode ter relação com a espessura do filme (17,52 μm) depositado sobre o substrato. Observa-se ainda que a fase BaCeO₃ se faz presente no difratograma. Os filmes são policristalinos com estrutura cúbica.

É possível identificar o pico com maior intensidade deste filme de BaCeO₃ que está localizado aproximadamente em 29° , conforme evidenciado no difratograma. Os valores da largura de pico a meia altura (Bhkl) e o ângulo de difração de Bragg (θ) foram encontrados com a utilização de software específico. Os cálculos foram realizados de acordo com o item 3.6.3 deste trabalho. O tamanho de cristalito para esse filme foi de 56 nm.

Para o filme de BaCeO₃ dopado com ítrio a 20%at. os parâmetros de deposição utilizados para esta análise foram temperatura de substrato $T_S = 400^\circ\text{C}$, fluxo da solução $\phi = 0,5 \text{ mL/min}$ e tempo de deposição $t_d = 20 \text{ minutos}$, ver Figura 68.

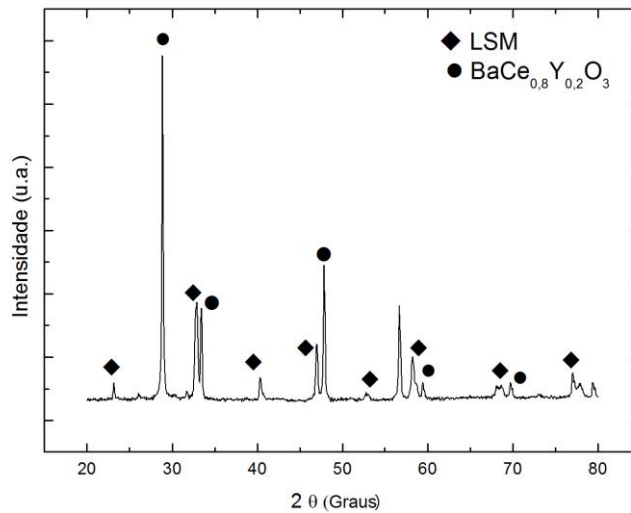


Figura 68 – Difratoograma de raios X do filme de BaCeO₃ dopado com ítrio depositado sobre o substrato de catodo LSM com $T_s = 400^\circ\text{C}$, $\phi = 0,5 \text{ mL/min}$ e $t_d = 20 \text{ min}$.

Pode-se observar no difratograma apresentado na Figura 66 que os picos identificados como sendo do filme BaCeO₃ dopado com ítrio são mais intensos que os picos relacionados ao substrato. A espessura obtida nesse filme foi de 12,20 μm .

É possível identificar o pico com maior intensidade do BaCe_{0.8}Y_{0.2}O₃ que está localizado aproximadamente em 28,6°, conforme evidenciado no difratograma da Figura 68. Os valores da largura de pico a meia altura (Bhkl) e o ângulo de difração de Bragg (θ) foram encontrados com a utilização de software específico. Os cálculos foram realizados de acordo com o item 3.6.3 deste trabalho. O tamanho de cristalito para esse filme foi de 41,6 nm.

Dubal *et al.* (2014) mostraram as propriedades estruturais dos filmes de BaCeO₃ dopados com ítrio a 20%at., mesma concentração de dopagem deste trabalho, como apresentado no item 2.5.3 (Figura 18). Segundo os autores, os filmes que obtiveram são policristalinos com estrutura ortorrômbica. E que com o aumento da concentração da solução a intensidade de picos de reflexão do BaCeO₃ dopado com ítrio aumenta enquanto as do substrato de alumina diminuem, como apresentado no item 2.5.3 (Figura 17).

Para o filme de BaCeO_3 dopado com zircônio a 20%at. os parâmetros de deposição utilizados para esta análise foram temperatura de substrato $T_S=400^\circ\text{C}$, fluxo da solução $\phi=0,5\text{ mL/min}$ e tempo de deposição $t_d=20$ minutos, ver Figura 69.

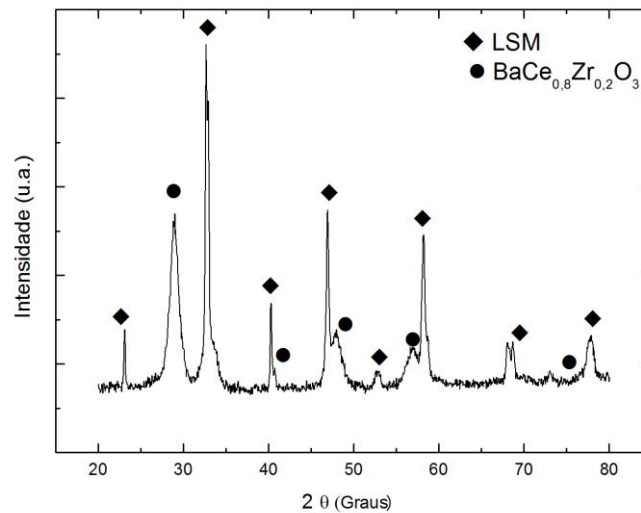


Figura 69 – Difratoograma de raios X do filme de BaCeO_3 dopado com zircônio depositado sobre o substrato de catodo LSM com $T_S=400^\circ\text{C}$, $\phi=0,5\text{ mL/min}$ e $t_d=20\text{ min}$.

Pode-se observar no difratograma apresentado, Figura 69, que os picos identificados como sendo do substrato são mais intensos que os picos relacionados aos filmes BaCeO_3 dopado com zircônio. A espessura obtida nesse filme foi de $15,19\ \mu\text{m}$.

É possível identificar o pico com maior intensidade do $\text{BaCe}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3$ que está localizado aproximadamente em 29° , conforme evidenciado no difratograma da Figura 68. Os valores da largura de pico a meia altura (Bhkl) e o ângulo de difração de Bragg (θ) foram encontrados com a utilização de software específico. Os cálculos foram realizados de acordo com o item 3.6.3 deste trabalho. O tamanho de cristalito para esse filme foi de $23,8\text{ nm}$.

A Figura 70 apresenta o difratograma do filme de BaCeO_3 codopado com ítrio (10%at.) e zircônio (10%at.) produzido com temperatura de substrato $T_S=400^\circ\text{C}$, fluxo da solução $\phi=0,5\text{ mL/min}$ e tempo de deposição $t_d=20$ minutos.

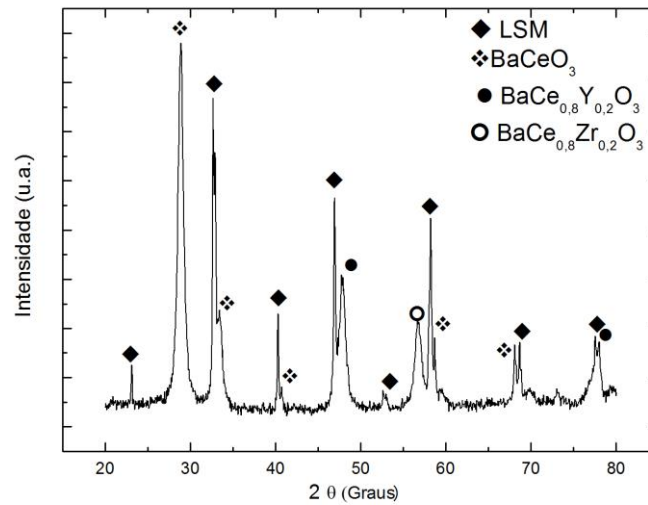


Figura 70 – Difratoograma de raios X do filme de BaCeO_3 codopado com ítrio e zircônio depositado sobre o substrato de catodo LSM com $T_S = 400^\circ\text{C}$, $\phi = 0,5 \text{ mL/min}$ e $t_d = 20 \text{ min}$.

Pode-se observar no difratograma apresentado na Figura 70 que alguns picos são identificados como sendo do filme BaCeO_3 , outros são referentes ao substrato e ainda outros como dopados com ítrio e zircônio. A espessura obtida nesse filme foi de $17,86 \mu\text{m}$.

Foi calculado o tamanho do cristalito para o pico de maior intensidade do filme de $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,1}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$. O tamanho de cristalito para esse filme foi de $13,9 \text{ nm}$.

Conforme evidenciado nos difratogramas e citado na metodologia, é possível identificar o pico com maior intensidade de cada filme produzido do BaCeO_3 e seus derivados. A Tabela 13 apresenta o tamanho de cristalito obtidos dos filmes de BaCeO_3 e derivados.

Tabela 13- Tamanho de cristalito dos filmes de BaCeO₃ e derivados depositados sobre substrato LSM e tratados termicamente à 800°C por 4h.

Amostra	Tamanho de cristalito (nm)
BaCeO ₃ -400-0,5-20	56
BaCe _{0,8} Y _{0,2} O ₃ -400-0,5-20	41,6
BaCe _{0,8} Zr _{0,2} O ₃ -400-0,5-20	23,8
BaCe _{0,8} Y _{0,1} Zr _{0,1} O ₃ -400-0,5-20	13,9

Com base nestes resultados pode-se considerar que os filmes produzidos neste trabalho podem ser considerados bons candidatos a eletrólito em PaCOS-TI, sendo o filme de BaCeO₃ intrínseco produzido com temperatura de deposição de 450°C durante 10 minutos e fluxo de solução de 0,5 mL/min o que apresentou os melhores resultados na caracterização elétrica, morfológica e estrutural, no qual o filme apresentou poucas trincas e livres de segunda fase. Já entre os resultados dos filmes dopados, o filme de BaCeO₃ dopado com ítrio produzido com temperatura de deposição de 450°C durante 20 minutos e fluxo de solução de 0,5 mL/min apresentou melhor resultado na caracterização elétrica, porém na morfológica apresentou muitas trincas. O filme de BaCeO₃ dopado com zircônio produzido com temperatura de deposição de 450°C durante 10 minutos e fluxo de solução de 0,5 mL/min apresentou melhor resultado na caracterização elétrica e na morfológica apresentou menos trincas quando comparado a temperatura de 400°C. E por último, o filme codopado que apresentou melhor resultado foi o depositado a 450°C durante 20 minutos e fluxo de solução 0,5 mL/min, onde na morfológica apresentou muitas trincas, porém, uma boa condutividade elétrica comparado ao filme intrínseco também depositado a 450°C por 20 minutos e fluxo 0,5 mL/min.

A partir das considerações apresentadas, pode-se concluir que a dopagem com zircônio (20%at.) contribuiu fortemente para a melhoria dos aspectos morfológicos e elétricos dos filmes de cerato de bário, no entanto, apesar da dopagem com ítrio (20%at.) não ter apresentado resultados tão

expressivos, também se mostrou relevante ao estudo indicando a necessidade de investigar outras concentrações de deposição. A codopagem não apresentou resultados significantes.

Sendo assim este trabalho apresenta uma contribuição para a literatura, já que foram produzidos filmes com as características apropriadas para aplicação como eletrólitos em PaCOS com bons resultados utilizando a técnica de spray-pirólise automatizado.

5 CONCLUSÃO

5.1 Conclusão

A partir dos resultados apresentados neste trabalho, pode-se concluir de forma geral que os parâmetros de deposição, como temperatura de substrato, fluxo da solução precursora e tempo de deposição, assim como as condições de tratamento térmico, são fatores que influenciam significativamente nas propriedades dos filmes de BaCeO_3 e derivados depositados por spray-pirólise automatizado para aplicação em PaCOS. Desta forma, quando estes parâmetros são variados, pode-se obter filmes com características bem diferentes.

Pode se concluir de forma mais específica:

- As caracterizações morfológica, elétrica e estrutural realizadas nas pastilhas de LSM apontam para pastilhas com estrutura cristalina do tipo perovskita similar ao pó utilizado e livre de fases secundárias com aumento no tamanho de cristalito de 42 nm para 55,9 nm após a sinterização. As pastilhas se apresentaram com densidade de 98,2%, acabamento visual adequado após o lixamento e polimento, e energia de ativação de 1,35 eV. Pode-se considerar que a pastilha de LSM sinterizada por SPS é apropriada para ser utilizada como substrato para deposição de filmes de BaCeO_3 e derivados por spray-pirólise automatizado.
- O fluxo da solução precursora de 1,0 mL/min é excessivo para deposição de filmes de BaCeO_3 e derivados, pois os filmes apresentaram trincas, quando depositados durante 20 minutos com temperatura de deposição de 350, 400 e 450 °C.
- O fluxo da solução precursora de 0,5 mL/min é ideal para deposição de filmes em temperaturas de 400 e 450 °C durante 20 minutos, pois os mesmos apresentaram-se mais densos, porém, com algumas ou poucas trincas, enquanto os filmes depositados a 350 °C durante 20 minutos apresentaram muitas trincas.

- O tempo de deposição 10 minutos é o ideal deposição de filmes de BaCeO_3 intrínsecos produzidos com temperatura de deposição de 450°C e fluxo de solução de $0,5 \text{ mL/min}$, pois foi o que apresentou os melhores resultados na caracterização elétrica, morfológica e estrutural.
- O tratamento térmico contribuiu para o surgimento de trincas nos filmes, porém, a presença das trincas já era possível ser verificada desde a condição de como depositado dos filmes. O efeito da dopagem na concentração estudada ($20\%at$) não aumentou significativamente a condutividade elétrica comparada aos filmes intrínsecos, bem como a codopagem a $10\%at$ não foi satisfatória.
- Dentre os parâmetros investigados neste trabalho para deposição de filmes de BaCeO_3 intrínseco sobre substratos de LSM por spray-pirólise automatizado os melhores resultados foram obtidos para filmes depositados com fluxo de solução precursora de $0,5 \text{ mL/min}$, temperatura de deposição de 450°C durante 10 minutos. Estes filmes se apresentaram aparentemente densos, com poucas trincas, com boa aderência ao substrato, livres de fases secundárias e elevada condutividade elétrica ($90,9 \text{ S/cm}$ na temperatura de medida de 600°C), podendo ser considerados apropriados para uso como eletrólito em PaCOS-TI.
- Dentre os parâmetros investigados neste trabalho para deposição de filmes de BaCeO_3 dopado com ítrio sobre substratos de LSM por spray-pirólise automatizado os melhores resultados foram obtidos para filmes depositados com fluxo de solução precursora de $0,5 \text{ mL/min}$, temperatura de deposição de 450°C durante 20 minutos. Apesar destes filmes se apresentarem com trincas, se mostraram livres de fases secundárias e com boa condutividade elétrica ($14,9 \text{ S/cm}$ na temperatura de medida de 600°C).
- Dentre os parâmetros investigados neste trabalho para deposição de filmes de BaCeO_3 dopado com zircônio sobre substratos de LSM por spray-pirólise automatizado os melhores resultados foram obtidos para

filmes depositados com fluxo de solução precursora de 0,5 mL/min, temperatura de deposição de 450°C durante 10 minutos. Estes filmes se apresentaram aparentemente densos, livres de trincas, livres de fases secundárias e elevada condutividade elétrica (59,2 S/cm na temperatura de 600°C).

- Dentre os parâmetros investigados neste trabalho para deposição de filmes de BaCeO₃ codopado com ítrio e zircônio sobre substratos de LSM por spray-pirólise automatizado os melhores resultados foram obtidos para filmes depositados com fluxo de solução precursora de 0,5 mL/min, temperatura de deposição de 450°C durante 20 minutos. Estes filmes se apresentaram com trincas, livres de fases secundárias e com condutividade elétrica igual a 0,53 S/cm na temperatura de 600°C.
- Dos filmes produzidos e caracterizados, a condição mais adequada para a aplicação foi do BaCeO₃ intrínseco, com fluxo de solução precursora de 0,5 mL/min, temperatura de deposição de 450°C durante 10 minutos. Estes filmes depositados sobre substratos de LSM por spray-pirólise automatizado apresentaram os melhores resultados nas caracterizações morfológica, elétrica e estrutural, como apresentado.

5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

- Realizar medidas de estanqueidade dos eletrólitos;
- Realizar a medida por espectroscopia de impedância;
- Depositar e caracterizar filmes de BaCeO₃ e derivados com outras estequiometrias;
- Depositar e caracterizar filmes de BaCeO₃ e derivados sobre substratos que correspondam aos outros materiais utilizados como catodo, que não a LSM, bem como para anodo da pilha PaCOS-TI;
- Realizar a caracterização composicional dos filmes por FRX.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

Andrade T.F. – “Efeito da adição de óxido de zinco e de óxido de boro nas propriedades do zirconato de bário dopado com ítrio” – Dissertação de Mestrado do IPEN/Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

Andrade T. F. e Muccillo R. – “Efeito da adição de óxido de zinco e de óxido de boro nas propriedades do zirconato de bário dopado com ítrio”. Cerâmica [online], São Paulo, v.57, n.342 (2011) p.p. 244-253.

Asamoto M.; Shirai H.; Yamaura H.; Yahiro H. – “Fabrication of $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ dense film on perovskite-type oxide electrode substrates”. Journal of the European Ceramic Society, v. 27 (2007) p. p. 4229–4232.

Beckel D.; Bieberle-Hutter A.; Harvey A.; Infortuna A.; Muecke U. P.; Prestat M.; Rupp J. L. M.; Gauckler L. J. – “Thin films for micro solid oxide fuel cells”. Journal of Power Sources, v.173 (2007) p. p. 325-345.

Beckers L.; Sanchez F.; Schubert J.; Zander W.; Buchal Ch. – “Epitaxial growth of Y-doped SrZrO_3 films on MgO by pulsed laser deposition”. Journal of Applied Physics, Vol. 79, No. 6 (1995) p. p. 3337-3339.

Bonifácio, J. – “Estudo da influência dos parâmetros de sinterização na microestrutura e nas propriedades mecânicas de cerâmicas especiais para uso em controle térmico de satélites” – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2013, p. p. 1-39.

Bunshah, R.F. – “Deposition Technology For Films and Coatings”. Noyes Publications, p. 118, Park Ridge, New Jersey, 1982.

Callister Jr., W. D. e Rethwisch D. G. - Ciência e Engenharia de Materiais – Uma Introdução. Tradução: Sérgio M. S. Soares, 8ª ed., LTC, 2013.

Cullity B. D., - Elements of x-ray Diffraction. Addison-Wesley Publishing Company, 1956, 519p.

Conceição L. – “Catodos a base de manganita de lantânio dopada com estrôncio para célula a combustível de óxido sólido: Avaliação de metodologias de síntese e caracterização”. Dissertação de Mestrado, Ciências em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

Dubal S.U.; Jamale A.P.; Jadhav S.T.; Patil S.P.; Bhosale C.H.; Jadhav L.D. - “Yttrium doped BaCeO₃ thin films by spray pyrolysis technique for application in solid oxide fuel cell” - *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 587 (2014) p. p. 664-669.

Gomes L.– “Filmes de GLDEM depositados por spray-pirólise para aplicação como eletrólito em pilhas a combustível de óxido sólido” – Dissertação de Mestrado do PPGECEM/UENF – orientador: Herval Ramos Paes Jr. – agosto de 2012.

Gomez M. A., Liu FJ. - “Protons in Al doped BaZrO₃ escape dopant traps to access long range proton conduction highways”. *Solid State Ionics* 252, 2013, p. p. 40–47.

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

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

Guimarães V. F. - “Filmes de cobaltita férrica de lantânio dopados com estrôncio depositados sobre zircônia estabilizada com ítria (CFLE/ZEI) para aplicação em pilhas PaCOS-TI”. Tese de Doutorado, PPGECM/LAMAV/UENF, orientador: Herval Ramos Paes Jr., 2013.

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.

He T.; Jia C. L.; Ehrhart P.; Meuffels P. – “On the preparation and microstructure of Y- doped BaCeO₃ perovskite thin films”. Solid State Ionics, Vol. 89 (1996) p. p. 9-12.

Hermet J.; Bottin F.; Dezanneau G.; Geneste G. - “Kinetic Monte Carlo study of protonic diffusion and conduction in Gd-doped BaCeO₃” - Solid State Ionics (2013) p. p. 1-8.

Hrenechen J. M. – “Síntese, caracterização e propriedades elétricas de eletrólito sólido a base de cerato de bário dopado com gadolínio”. Dissertação de mestrado, PIPE/Setor de Tecnologia/UFPR, orientador: Marcos Antonio Coelho Berton, 2011.

Itikawa, G.H.; Mineiro, S.L.; Nono, M.C.A. – “Análise microestrutural de cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com estrôncio”. 5° *Workshop em Engenharia e Tecnologias Espaciais* (2014), São José dos Campos, p.p. 1-2.

Kim JH.; Kang YM.; Byun MS.; Hwang KT. - “Study on the chemical stability of Y-doped BaCeO_{3-δ} and BaZrO_{3-δ} films deposited by aerosol deposition”. Thin Solid Films 520 (2011) p. p. 1015–1021.

Leite, O. S. (2017) Eletrólitos para pilhas PaCOS-TI derivados de filmes de GLDEM. (Tese de Doutorado do PPGECEM/UENF) - Campos dos Goytacazes-RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, 153p.

Liu L.; Kim G. Y.; Hillier A. C.; Chandra A. - "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 (2011), pp 3026–3032.

Marinha, D., Rossignol, C., Djurado, E. - "Influence of electro spraying parameters on the microstructure of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}F_{0.8}O_{3-d} films for SOFCs." *Journal of Solid State Chemistry* 182 (2009), pp 1742 - 1748.

Medvedev D.; Murashkina A.; Pikalova E.; Demin A.; Podias A.; Tsiakaras P. – "BaCeO₃: Materials development, properties and application" - *Progress in Materials Science* 60 (2013), pp 72-129.

Melo L. O. – "Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb₂O₅ dopados com Li⁺ visando possível aplicação em arquitetura". Dissertação de Mestrado, Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

Mineiro, S.L.; Nono, M.C.A.; Assis, J.M.K.; Ferreira, H.B. – "Análise da formação da fase perovskita em manganita de lantânio dopada com óxido de cálcio obtida por reação no estado sólido" – *60º Congresso Brasileiro de Cerâmica* (2016), Águas de Lindóia, p.p. 1-12.

Moreira, M.L.; Soares, J.M.; Azevedo, W.M.; Rodrigues, A.R.; Machado, F.L.A.; Araújo, J.H. de. – "Structural and magnetic properties of nanoparticles of La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃" - *Physica B*, Vol. 384 (2006) 51-53.

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

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

Nassar E. J.; Ciuffi K. J.; Gonçalves R. R.; Messaddep Y.; Ribeiro S. J. L. "Filmes de titânio-silício preparados por "spin" e "dip-coating"". *Química Nova*, São Paulo, v. 26, n. 5, Outubro (2003) p. p. 674-677.

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

Ouzaouit, K.; Benhachemi, A.; Benyaich, H. – "Electrical conductivity of BaCeO₃ synthesized by new sol-gel method" - *Moroccan Journal Of Condensed Matter*, Marrocos, Vol. 7, N. 1, Janeiro (2006) p.p. 1-4.

Paydar, S.; Shariat, M.H.; Javadpour, S. – "Investigation on electrical conductivity of LSM/YSZ8, LSM/Ce_{0.84}Y_{0.16}O_{0.96} and LSM/Ce_{0.42}Zr_{0.42}Y_{0.16}O_{0.96} composite cathodes of SOFCs" - *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.41 (2016) p. p. 23145-23155.

Park I.; Kim J.; Lee H.; Park J.; Shin D. - "BaCeO₃-BaCe_{0.8}Sm_{0.2}O_{3-δ} bi-layer electrolyte-based protonic ceramic fuel cell". *Solid State Ionics*, Vol. 252 (2013) p. p. 152-156.

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.

Pingbo, X.; Weiping, Z.; Kuo, Y.; Long, J.; Weiwei, Z.; Shangda, X. – "Size-controllable gly-nitrate low temperature combustion synthesis (LCS) of

nanocrystalline $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ ". - *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 311 (2000) 90–92.

Princivalle A.; Martin G.; Viazzi C.; Guizard C.; Grunbaum N.; Dessemond L. – “Sintering and conductivity of $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{2,95}$ synthesized by the sol-gel method”. *Journal of Power Sources*, Vol. 196 (2011) p. p. 9238-9245.

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

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

Rocha, O.P. (2017) Implementação de um sistema de spray-pirólise automatizado para deposição de filmes cerâmicos com gradiente de funcionalidade e dispositivos multicamadas. (Tese de Doutorado do PPGECEM/UENF) - Campos dos Goytacazes- RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, 171p.

Rorvik P. M.; Haavik C.; Griesche D.; Schneller T.; Lenrick F.; Wallenberg L. R. – “Chemical solution deposition of thin films for protonic ceramic fuel cells”. *Solid State Ionics* (2013) p. p. 1-4.

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.

Shao Z.; Zhou W.; Zhu Z. – “Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells” - *Progress in Materials Science*, Vol. 57, (2012) p. p. 804-874.

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

Souza A.– "Sinterização de $Ce_{1-x}Eu_xO_{2-(x/2)}$ para aplicação como eletrólito sólido em células a combustível de temperaturas intermediárias" – Dissertação de mestrado do PPGCEM/UFRN – Orientador: Antonio Eduardo Martinelli – Dezembro de 2010.

Taniguchi, I., van Landschoot, R.C., Schoonman, J., - "Electrostatic spray deposition of $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$ and $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.87}$ thin films". *Solid State Ionics*, Vol.160 (2003) p. p. 271 – 279.

Trindade G. S. – "Fabricação e Caracterização de Pilhas a Combustível de Óxido Sólido Suportadas pelo Eletrólito com Anodo de Níquel / Zircônia Estabilizada com Ítria". Rio de Janeiro, Maio/2008, p.82, Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), COPPE/UFRJ.

Vargas R. A., Chiba R., Andreoli M., Seo E. S. M. – "Síntese e caracterização de $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$ e $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ utilizados como catodo em células a combustível de óxido sólido". *Cerâmica*, vol.54 (2008) p. p. 366 – 372.

Venancio S. A. - Desenvolvimento de Anodo Funcional para a Utilização Direta de Etanol em Pilha a Combustível de Óxido Sólido. Rio de Janeiro, Dezembro/2011, p.253, Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), COPPE/UFRJ.

Wang W. B.; Liu J. W.; Li Y. D.; Wang H. T.; Zhang F.; Ma G. L. - "Microstructures and proton conduction behaviors of Dy-doped $BaCeO_3$ ceramics at intermediate temperature" - *Solid State Ionics* 181(2010), pp 667-671.

Zhang L.; Lan R.; Tao S. - "An intermediate temperature fuel cell based on composite electrolyte of carbonate and doped barium cerate with $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ cathode" - *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.38 (2013) p. p. 16546-16551.

Zhang, C.; Zhao, H.; Xu, N., Li, X., Chen, N. – "Influence of ZnO addition on the properties of high temperature proton conductor $\text{Ba}_{1.03}\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ synthesized via citrate–nitrate method" - *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.34 (2009) p. p. 2739-2746.

Zhang T.S.; Ma J.; Chan S. H.; Kilner J. A. – "Grain boundary conduction of $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ ceramics derived from oxalate coprecipitation: effects of Fe loading and sintering temperature" – *Solid State Ionics*, Vol.176 (2005) p. p. 377-384.

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

Zhong, Z. – "Stability and conductivity study of the $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ systems" – *Solid State Ionics*, Vol.178 (2007) p.p. 213–220.

7 ANEXOS

7.1 Anexo I - Ficha padrão JCPDS para BaCeO₃

Name and formula

Reference code: 01-082-2425

Mineral name: Perovskite (Ba, Ce), syn
ICSD name: Barium Cerium Oxide

Empirical formula: BaCeO₃
Chemical formula: Ba (CeO₃)

Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic
Space group: Pmcn
Space group number: 62

a (Å): 8,7736
b (Å): 6,2343
c (Å): 6,2135
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 6,36
Volume of cell (10⁶ pm³): 339,86
Z: 4,00

RIR: 12,41

Subfiles and Quality

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

Comments

ICSD collection code: 079001

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)
Structure: Knight, K.S., Bonanos, N., *Mater. Res. Bull.*, **30**, 347, (1995)

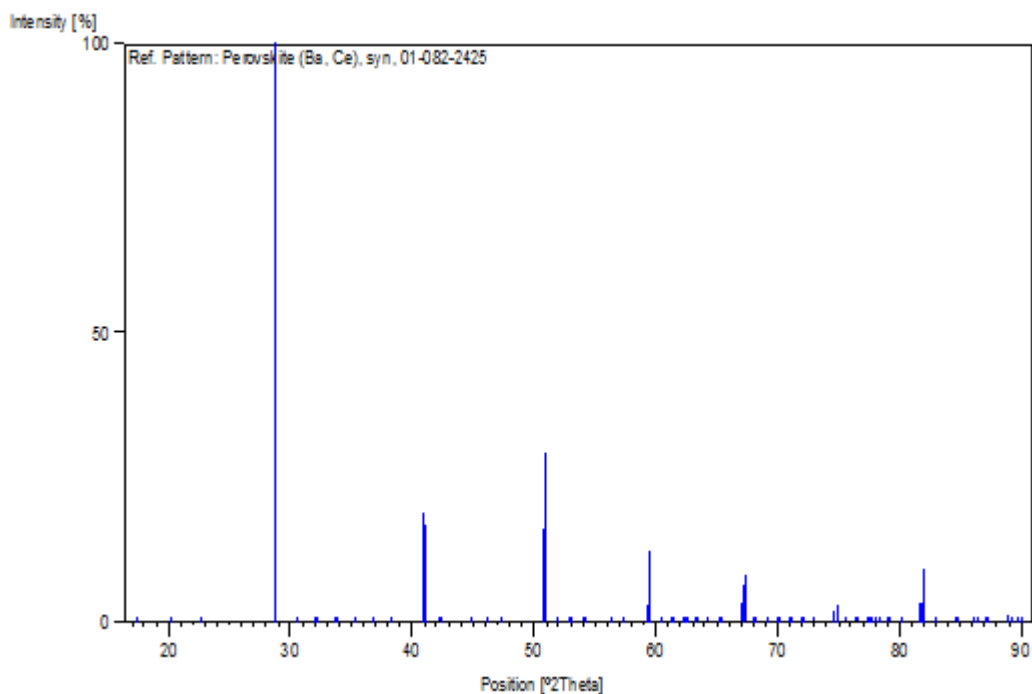
Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	5,08194	17,437	0,1
2	0	1	1	4,40091	20,161	0,7
3	1	1	1	3,93376	22,585	0,5
4	2	1	1	3,10692	28,710	100,0

5	1	0	2	2,92855	30,500	0,3
6	0	2	1	2,78617	32,100	0,1
7	0	1	2	2,78060	32,166	0,1
8	1	2	1	2,65549	33,725	0,4
9	1	1	2	2,64769	33,828	0,5
10	2	2	0	2,54097	35,294	0,4
11	2	0	2	2,53533	35,375	0,7
12	3	1	1	2,43576	36,872	0,2
13	2	2	1	2,34855	38,294	0,1
14	0	2	2	2,20046	40,982	19,0
15	4	0	0	2,19340	41,120	17,0
16	1	2	2	2,13435	42,312	0,4
17	3	0	2	2,12946	42,414	0,4
18	3	2	1	2,01727	44,897	0,2
19	2	2	2	1,96688	46,113	0,3
20	4	1	1	1,96310	46,207	0,2
21	1	3	1	1,92287	47,231	0,1
22	1	1	3	1,91798	47,359	0,6
23	2	3	1	1,79770	50,744	16,1
24	2	1	3	1,79371	50,865	29,1
25	3	2	2	1,75833	51,964	0,2
26	0	3	2	1,72729	52,969	0,1
27	0	2	3	1,72507	53,043	0,1
28	4	1	2	1,72211	53,141	0,1
29	3	3	0	1,69266	54,140	0,1
30	5	1	0	1,68909	54,264	0,1
31	3	1	3	1,63133	56,353	0,3
32	2	2	3	1,60540	57,347	0,1
33	0	4	0	1,55856	59,239	2,8
34	4	2	2	1,55346	59,453	12,3
35	1	0	4	1,52958	60,477	0,2
36	0	4	1	1,51173	61,268	0,1
37	0	1	4	1,50728	61,468	0,1
38	1	4	1	1,48978	62,270	0,1
39	3	2	3	1,48584	62,454	0,1
40	5	2	1	1,48395	62,542	0,1
41	2	4	0	1,46863	63,270	0,1
42	2	0	4	1,46379	63,503	0,1
43	1	3	3	1,44688	64,334	0,1
44	2	4	1	1,42925	65,225	0,1
45	2	1	4	1,42548	65,419	0,1
46	0	4	2	1,39309	67,138	3,2
47	2	3	3	1,39124	67,240	6,5
48	6	1	1	1,38768	67,435	8,2
49	1	4	2	1,37585	68,094	0,1
50	1	2	4	1,37316	68,246	0,3
51	4	3	2	1,35703	69,171	0,1
52	3	4	1	1,34293	70,003	0,1
53	5	3	0	1,34069	70,137	0,1
54	2	4	2	1,32775	70,923	0,1
55	2	2	4	1,32533	71,072	0,1
56	6	0	2	1,32304	71,214	0,1
57	3	3	3	1,31125	71,953	0,2
58	5	1	3	1,30898	72,098	0,2
59	6	2	1	1,29422	73,052	0,1
60	4	4	0	1,27048	74,646	2,0
61	4	0	4	1,26766	74,840	2,8
62	3	4	2	1,25769	75,537	0,1
63	3	2	4	1,25563	75,683	0,2

64	4	4	1	1,24473	76,464	0,1
65	4	1	4	1,24224	76,645	0,1
66	1	4	3	1,23299	77,326	0,1
67	5	3	2	1,23096	77,478	0,1
68	7	1	0	1,22879	77,640	0,1
69	0	5	1	1,22248	78,117	0,1
70	0	1	5	1,21872	78,404	0,1
71	1	5	1	1,21078	79,018	0,1
72	1	1	5	1,20713	79,304	0,2
73	2	3	4	1,19697	80,113	0,1
74	2	5	1	1,17761	81,706	3,3
75	4	4	2	1,17595	81,846	3,6
76	6	3	1	1,17432	81,984	9,1
77	5	0	4	1,16310	82,948	0,1
78	5	4	1	1,14531	84,531	0,1
79	7	2	1	1,14265	84,774	0,1
80	3	5	1	1,12790	86,149	0,1
81	5	3	3	1,12495	86,431	0,2
82	2	5	2	1,11887	87,017	0,1
83	2	2	5	1,11634	87,264	0,1
84	0	4	4	1,10023	88,874	1,1
85	8	0	0	1,09670	89,237	0,7
86	1	4	4	1,09168	89,758	0,1
87	5	2	4	1,08971	89,964	0,1

Stick Pattern



7.2 Anexo II - Ficha padrão JCPDS para BaCe_{0,8}Y_{0,2}O₃

Name and formula

Reference code: 01-082-2372
 ICSD name: Barium Cerium Yttrium Oxide
 Empirical formula: BaCe_{0,9}O_{2,95}Y_{0,1}
 Chemical formula: BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{2,95}

Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic
 Space group: Pmcn
 Space group number: 62

a (Å): 8,7704
 b (Å): 6,2386
 c (Å): 6,2232
 Alpha (°): 90,0000
 Beta (°): 90,0000
 Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 6,23
 Volume of cell (10⁶ pm³): 340,50
 Z: 4,00

RIR: 12,11

Subfiles and Quality

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

Comments

ICSD collection code: 078538

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)
 Structure: Knight, K.S., Bonanos, N., *J. Mater. Chem.*, **4**, 899, (1994)

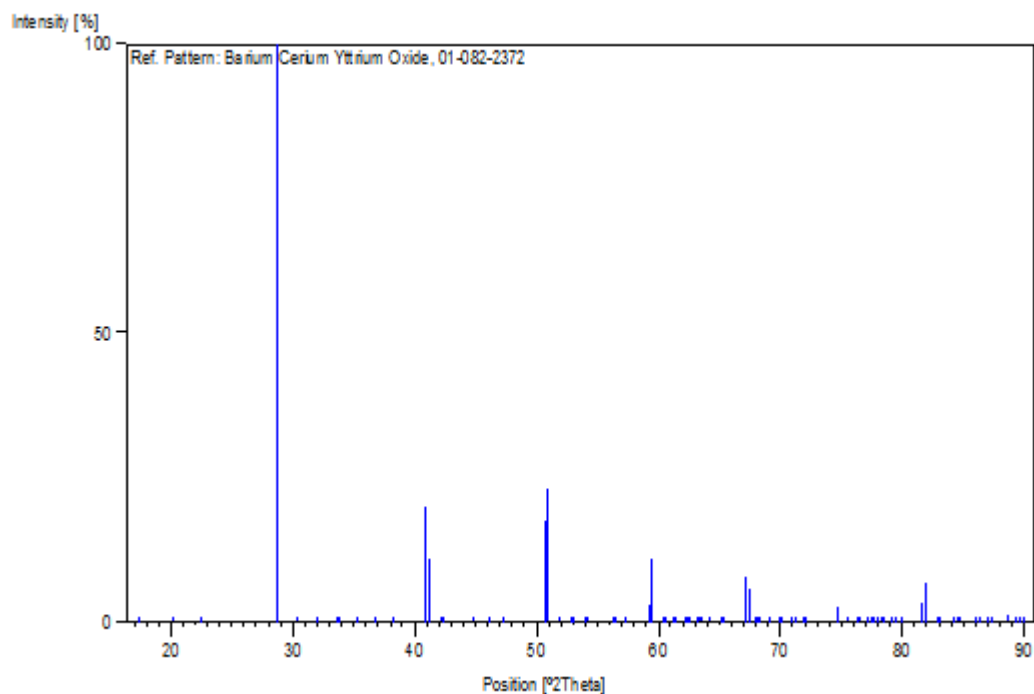
Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	5,08367	17,431	0,1
2	0	1	1	4,40590	20,138	0,5
3	1	1	1	3,93703	22,566	0,3
4	0	0	2	3,10810	28,699	100,0
5	1	0	2	2,93251	30,458	0,2
6	0	2	1	2,78860	32,071	0,1
7	1	2	1	2,65751	33,699	0,4

8	3	1	0	2,64722	33,834	0,5
9	2	2	0	2,53766	35,342	0,8
10	3	1	1	2,43599	36,869	0,1
11	2	2	1	2,35063	38,258	0,1
12	0	2	2	2,20295	40,934	20,0
13	4	0	0	2,19260	41,136	11,1
14	1	2	2	2,13658	42,265	0,2
15	3	0	2	2,13061	42,390	0,3
16	1	3	0	2,02343	44,753	0,1
17	3	2	1	2,01783	44,884	0,2
18	2	2	2	1,96852	46,072	0,2
19	4	1	1	1,96296	46,210	0,2
20	1	1	3	1,92065	47,289	0,4
21	2	3	1	1,79876	50,712	17,4
22	2	1	3	1,79581	50,801	23,0
23	3	2	2	1,75937	51,931	0,1
24	0	3	2	1,72896	52,914	0,1
25	4	2	1	1,72361	53,091	0,1
26	1	2	3	1,69476	54,068	0,1
27	5	1	0	1,68860	54,281	0,1
28	3	1	3	1,63280	56,298	0,2
29	5	1	1	1,62968	56,415	0,1
30	2	3	2	1,60713	57,280	0,1
31	0	4	0	1,55965	59,194	2,9
32	4	2	2	1,55405	59,428	10,9
33	1	0	4	1,53188	60,377	0,1
34	5	0	2	1,52801	60,546	0,1
35	0	4	1	1,51286	61,217	0,1
36	0	1	4	1,50957	61,365	0,1
37	1	4	1	1,49084	62,221	0,1
38	3	3	2	1,48818	62,344	0,1
39	5	2	1	1,48415	62,533	0,1
40	2	4	0	1,46948	63,229	0,1
41	2	0	4	1,46475	63,457	0,1
42	6	0	0	1,46173	63,603	0,1
43	1	3	3	1,44847	64,255	0,1
44	2	4	1	1,43015	65,179	0,1
45	2	1	4	1,42736	65,322	0,1
46	2	3	3	1,39261	67,165	7,8
47	6	1	1	1,38737	67,452	5,8
48	1	4	2	1,37701	68,029	0,1
49	1	2	4	1,37502	68,141	0,2
50	3	0	4	1,37342	68,231	0,1
51	5	2	2	1,37222	68,299	0,1
52	4	3	2	1,35764	69,136	0,1
53	3	4	1	1,34361	69,962	0,1
54	3	1	4	1,34080	70,130	0,1
55	2	4	2	1,32875	70,861	0,1
56	2	2	4	1,32696	70,971	0,1
57	6	2	0	1,32361	71,178	0,1
58	3	3	3	1,31234	71,884	0,1
59	5	1	3	1,30957	72,060	0,1
60	4	4	0	1,27092	74,616	2,1
61	4	0	4	1,26883	74,759	2,5
62	3	2	4	1,25698	75,587	0,1
63	0	4	3	1,24661	76,328	0,1
64	4	1	4	1,24338	76,562	0,1
65	1	4	3	1,23420	77,237	0,1
66	5	3	2	1,23134	77,449	0,1

67	7	1	0	1,22839	77,670	0,1
68	0	5	1	1,22337	78,049	0,1
69	0	1	5	1,22059	78,261	0,1
70	6	2	2	1,21799	78,460	0,1
71	1	1	5	1,20893	79,163	0,1
72	7	1	1	1,20513	79,462	0,1
73	2	4	3	1,19833	80,004	0,1
74	2	5	1	1,17838	81,641	3,3
75	2	1	5	1,17532	81,899	6,7
76	6	3	1	1,17437	81,980	5,8
77	5	0	4	1,16393	82,876	0,1
78	7	0	2	1,16223	83,024	0,1
79	1	5	2	1,14812	84,277	0,1
80	3	3	4	1,14562	84,503	0,1
81	5	1	4	1,14419	84,633	0,1
82	7	2	1	1,14257	84,781	0,1
83	3	5	1	1,12855	86,088	0,1
84	3	1	5	1,12636	86,296	0,1
85	2	5	2	1,11970	86,936	0,1
86	6	3	2	1,11626	87,272	0,1
87	0	4	4	1,10148	88,747	1,1
88	8	0	0	1,09630	89,278	0,6
89	1	4	4	1,09289	89,631	0,3
90	5	2	4	1,09049	89,882	0,1

Stick Pattern



7.3 Anexo III - Ficha padrão JCPDS para BaCe_{0,8}Zr_{0,2}O₃

Name and formula

Reference code: 01-089-2485
 ICSD name: Barium Cerium Zirconium Oxide
 Empirical formula: BaCe_{0.7}O₃Zr_{0.3}
 Chemical formula: Ba (Ce_{0.7}Zr_{0.3}) O₃

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
 Space group: Pm-3m
 Space group number: 221
 a (Å): 4.3436
 b (Å): 4.3436
 c (Å): 4.3436
 Alpha (°): 90.0000
 Beta (°): 90.0000
 Gamma (°): 90.0000

Calculated density (g/cm³): 6.30
 Volume of cell (10⁶ pm³): 81.95
 Z: 1.00

RIR: 17.10

Subfiles and Quality

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

Comments

ICSD collection code: 043135
 Test from ICSD: No R value given.
 At least one TF missing.

References

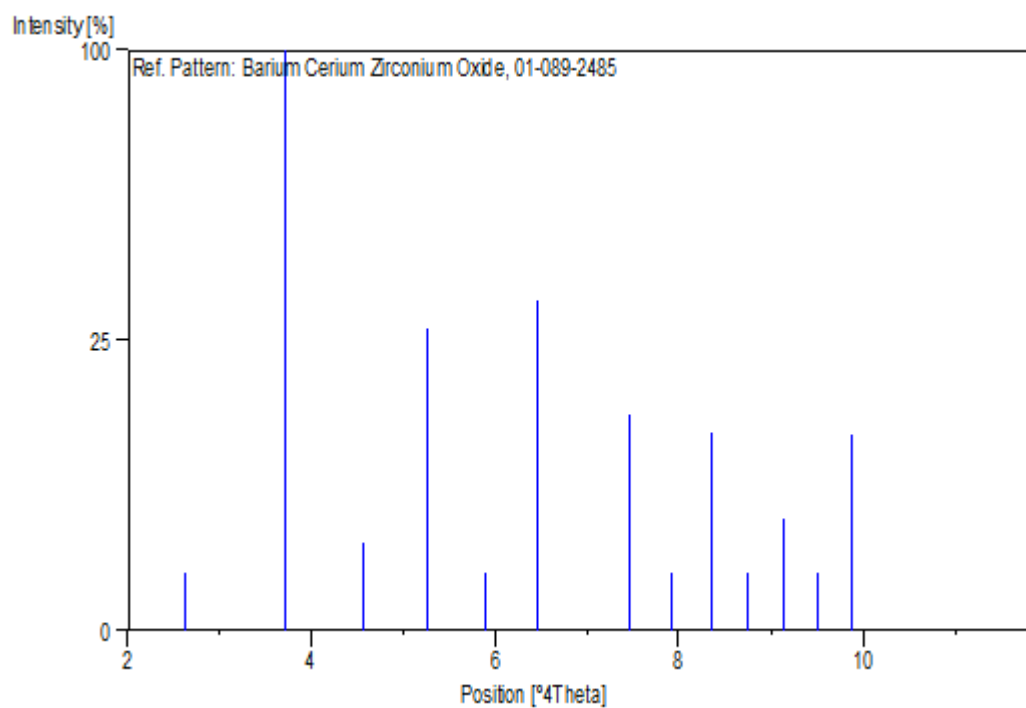
Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*
 Structure: Hinatsu, Y., *J. Solid State Chem.*, **122**, 384, (1996)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	4.34360	1.319	0.3
2	1	1	0	3.07139	1.866	100.0
3	1	1	1	2.50778	2.285	2.3
4	2	0	0	2.17180	2.638	27.0
5	2	1	0	1.94252	2.950	0.1

6	2	1	1	1.77327	3.232	32.2
7	2	2	0	1.53569	3.732	13.8
8	3	0	0	1.44787	3.958	0.1
9	3	1	0	1.37357	4.172	11.6
10	3	1	1	1.30964	4.376	0.4
11	2	2	2	1.25389	4.571	3.7
12	3	2	0	1.20470	4.757	0.1
13	3	2	1	1.16088	4.937	11.4

Stick Pattern



7.4 Anexo IV - Ficha padrão JCPDS para LSM

Name and formula

Reference code: 01-089-0786
 ICSD name: Lanthanum Strontium Manganese Oxide
 Empirical formula: $\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3\text{Sr}_{0.5}$
 Chemical formula: $(\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{MnO}_3)$

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal
 Space group: I4/mcm
 Space group number: 140
 a (Å): 5.4425
 b (Å): 5.4425
 c (Å): 7.7661
 Alpha (°): 90.0000
 Beta (°): 90.0000
 Gamma (°): 90.0000

Calculated density (g/cm³): 6.24
 Volume of cell (10⁶ pm³): 230.04
 Z: 4.00

RIR: 7.02

Subfiles and Quality

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

Comments

ICSD collection code: 085641
 Test from ICSD: At least one TF implausible.

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*
 Structure: Woodward, P.M., Vogt, T., Cox, D.E., Arulraj, A., Rao, C.N.R., Karen, P., Cheetham, A.K., *Chem. Mater.*, **10**, 3652, (1998)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	2	3.88307	1.476	3.8
2	1	1	0	3.84841	1.489	7.6
3	1	1	2	2.73341	2.096	100.0
4	2	0	0	2.72124	2.106	64.5
5	2	1	1	2.32255	2.467	0.6

6	2	0	2	2.22849	2.571	23.6
7	0	0	4	1.94153	2.951	16.5
8	2	2	0	1.92420	2.978	30.7
9	2	1	3	1.77325	3.232	0.2
10	1	1	4	1.73343	3.306	1.8
11	2	2	2	1.72413	3.324	2.1
12	3	1	0	1.72106	3.330	2.2
13	2	0	4	1.58050	3.626	16.5
14	3	1	2	1.57344	3.642	32.2
15	3	2	1	1.48174	3.868	0.1
16	2	2	4	1.36670	4.193	15.4
17	4	0	0	1.36062	4.212	7.9
18	2	1	5	1.30934	4.377	0.1
19	3	2	3	1.30398	4.395	0.1
20	4	1	1	1.30133	4.404	0.1
21	0	0	6	1.29436	4.428	0.2
22	3	1	4	1.28790	4.450	1.3
23	4	0	2	1.28407	4.463	1.3
24	1	1	6	1.22682	4.672	5.8
25	3	3	2	1.21806	4.705	6.8
26	4	2	0	1.21697	4.709	7.4
27	4	1	3	1.17594	4.874	0.1
28	2	0	6	1.16887	4.903	1.9
29	4	2	2	1.16128	4.935	3.3
30	4	0	4	1.11424	5.144	6.5

Stick Pattern

