

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e  
de Materiais - PPGE3M

**DEPOSIÇÃO POR *SPRAY* PIRÓLISE DE FILMES DE FERRITA DE  
LANTÂNIO DOPADA COM ESTRÔNCIO E COBALTO E SUA  
CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E DE PROPRIEDADES  
ELÉTRICAS**

**Paula Luciana Bezerra da Silva**

Tese para obtenção do título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre

2015

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e  
de Materiais - PPGE3M

**DEPOSIÇÃO POR *SPRAY* PIRÓLISE DE FILMES DE FERRITA DE  
LANTÂNIO DOPADA COM ESTRÔNCIO E COBALTO E SUA  
CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E DE PROPRIEDADES  
ELÉTRICAS**

**Paula Luciana Bezerra da Silva**

Mestre em Engenharia

Trabalho desenvolvido no Laboratório de Materiais Cerâmicos da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para obtenção do título Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre – RS

2015

Tese apresentada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M).

**BANCA EXAMINADORA:**

Prof. Dr. José Ramon Jurado Egea

Prof. Dr. Antônio S. Takimi

Profa. Dra. Annelise Kopp Alves

**PROFESSOR ORIENTADOR:**

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGE3M

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por todas as conquistas obtidas durante a execução deste trabalho.

Ao Professor Carlos Pérez Bergmann por todo apoio oferecido e pela atuação como orientador durante a execução desta pesquisa.

A professora Vânia Caldas do Laboratório de Cerâmicas Avançadas (UFRGS) por me ajudar durante a execução dos ensaios em seu laboratório.

Aos meus colegas do Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER-UFRGS) por toda ajuda. Em especial ao Ramaugusto P. Vieira, Arianne Oliveira de Araújo, Luana Oliveira, MSc. Matheus A. Cunha, Gustavo da Rosa Cunha, Luiz H. Acauan, MSc. Lucas B. Gomes e MSc. Lauren A. Carus.

Aos professores Antônio Takimi e Alice Osório pela ajuda e amizade.

A minha família por todo apoio e principalmente ao meu companheiro de laboratório e de vida, meu esposo Felipe Fernandes de Oliveira, obrigada por ser paciente em todos os momentos.

Aos laboratórios de Fotoquímica e Superfícies (LAFOS – UFRGS), Laboratório de Cerâmica Avançadas (LACAV) e Laboratório de Design (UFRGS) e ao Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e a própria universidade pelo apoio e investimento durante todo esse período.

Ao CNPQ por todo o apoio financeiro.

# SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>VII</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>X</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS</b> .....	<b>XI</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>4</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	4
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	4
<b>3 LIMITAÇÕES DO TRABALHO</b> .....	<b>5</b>
<b>4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>6</b>
4.1 PEROVSKITAS.....	6
4.1.1 Ferritas de lantânio.....	7
4.2 TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS.....	9
4.3 <i>SPRAY</i> PIRÓLISE.....	11
4.3.1 Aplicação da técnica de <i>Spray</i> Pirólise na área de energias renováveis.....	15
4.3.2 Parâmetros de deposição por <i>spray</i> pirólise.....	17
4.3.3 Atomização da Solução.....	18
4.3.4 Efeitos da temperatura no substrato .....	20
4.3.5 Efeito do Tratamento Térmico .....	26
4.3.6 Influência da natureza dos precursores e solventes da solução .....	27
<b>5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>30</b>
5.1 MATERIAIS .....	30
5.1.1 Preparação das soluções precursoras.....	30
5.1.2 Substratos.....	31
5.1.3 Equipamento <i>Spray Pirólise</i> .....	31
5.2 MÉTODOS.....	32

5.2.1	Parâmetros Operacionais.....	32
5.2.2	Caracterização tecnológica dos filmes.....	33
5.2.3	Caracterização Elétrica.....	36
5.2.4	Caracterização ótica do sistema de atomização .....	36
5.2.5	Tensão superficial .....	37
5.2.6	Viscosimetria aparente .....	38
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>40</b>
6.1	Influência do solvente na formação do <i>spray</i> .....	40
6.2	Caracterização dos filmes.....	46
6.3	Filmes de LSCF com diferentes teores de etanol .....	49
6.4	Efeito da temperatura e distância de deposição .....	53
6.5	Tratamento térmico .....	55
6.6	Efeito da variação de composição da ferrita .....	62
6.6.1	Tamanho de cristalito.....	65
6.6.2	Propriedades elétricas .....	66
<b>7</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>71</b>
<b>8</b>	<b>SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>73</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>74</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1- Número de publicações apresentadas no <i>site Science Direct</i> referente à aplicação da técnica <i>spray pyrolysis</i> em células a combustível entre 2004 e 2015(pesquisa realizada em agosto de 2015).....	2
Figura 4.1-Estrutura <i>perovskita</i> : (A): íons de oxigênio (B): cátion (O).....	6
Figura 4.2 - Relação da condutividade elétrica e temperatura para diferentes composições de LSCF (MUKHOPADHYAY <i>et al.</i> , 2014). .....	8
Figura 4.3 - Filmes formados sobre diferentes condições por <i>Spray</i> pirólise via deposição eletrostático (Adaptado de HALMENSHLAGER, 2013). .....	13
Figura 4.4- <i>Spray</i> pirólise ultrassônico (YAKINCI <i>et al.</i> , 2012). .....	13
Figura 4.5 - Técnica de <i>spray</i> pirólise convencional (Adaptado de FILIPOVIC <i>et al.</i> , 2013). .....	15
Figura 4.6 - Relação do ângulo de cone do <i>spray</i> nas diferentes viscosidades das misturas de soluções com água e glicerol (Adaptado de Yao <i>et al.</i> , 2012). .....	19
Figura 4.7 - Formação do cone de <i>spray</i> para misturas de 0 a 90% de glicerol (Adaptado de YAO <i>et al.</i> , 2012). .....	20
Figura 4.8-Fases de deposição da solução sobre substrato (FILIPOVIC <i>et al.</i> , 2013). .....	21
Figura 4.9 - Imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície e <i>cross-section</i> de cátodo LSCF depositado por <i>spray</i> pirólise sobre eletrólito de CGO (Ce <sub>0.8</sub> Gd <sub>0.2</sub> O <sub>1.9</sub> ) (LÓPEZ <i>et al.</i> , 2014). .....	22
Figura 4.10 – Desenho esquemático do transporte de gotas até o substrato aquecido: (A) redução do tamanho de gota e (B) comportamento da gota ao chegar ao substrato (Adaptado, PEREDNIS <i>et al.</i> , 2008; FILIPOVIC <i>et al.</i> , 2013). .....	24
Figura 4.11 – Imagens por MEV da superfície (a) L200, (b) L250, (c) L300 e (d) <i>cross-section</i> do filme 300 tratado a 800°C/4h respectivamente (JAMALE <i>et al.</i> , 2013). .....	25
Figura 4. 12 – Imagens por MEV da superfície (A) a (C): Filmes depositados na temperatura de deposição (T <sub>dep</sub> ) e do ponto de ebulição do solvente (T <sub>eb</sub> ) =1.16. (A) Deposição a 255°C composição de solvente 1/3 etanol, 2/3 de DGME; (B) 225°C 1/2 de etanol, 1/2 DGME; C)195°C, 2/3 etanol,1/3 DGME. D) deposição a 195°C, T <sub>dep</sub> /T <sub>eb</sub> =1.02, E) deposição a 320°C com T <sub>dep</sub> /T <sub>eb</sub> =1.31. (BECKEL <i>et al.</i> , 2006). .....	28
Figura 5.1- Fluxograma da metodologia empregada neste trabalho. ....	30
Figura 5. 2 - Equipamento de <i>spray</i> pirólise desenvolvido para este trabalho. Fonte: Elaborado pelo autor.....	32
Figura 5.3 – Aparato do sistema de captura de imagem durante a atomização das soluções precursoras. ....	37
Figura 6.1 - Relação entre tensão superficial e o diâmetro das gotas com diferentes proporções de etanol. ....	41
Figura 6.2 - Imagem dos cones de aspersão produzidos a 120 mm de distância do substrato durante a atomização das soluções com diferentes proporções de solventes: A (água 100%), B (3:1) etanol/água, C(1:1) etanol/água e D (100% etanol). .....	43

Figura 6.3 - Imagem dos cones de aspersão produzidos a 120 mm de altura, sem etanol da solução $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ : (A) Imagem obtida pela câmera rápida e (B) Imagem tratada. ....	45
Figura 6.4 - Relação entre a formação do ângulo do cone de aspersão com diferentes proporções de etanol. ....	46
Figura 6.5 - Análise termogravimétrica (ATG) e análise termodiferencial (DTG) das amostras depositadas com etanol/água (3:1) como solvente com distancia de deposição de 120mm e temperatura de 200 °C. ....	47
Figura 6.6 - Difração de raios X dos filmes de $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}$ (3:1), depositados a 200°C e tratados a 750°C/2h na distância de 120mm. ....	49
Figura 6.7 - Imagem por MEV da superfície do filme tratado termicamente a 750 °C depositado por <i>spray</i> pirólise sem etanol, na temperatura de 200°C com 120 mm de distância do substrato. ....	50
Figura 6.8 - Imagem por MEV da superfície dos filmes depositados por <i>spray</i> pirólise com diferentes solventes a 120 mm de distância do substrato a 200°C: 50% etanol (A) como-depositada e (B) tratada a 750°C; 75% etanol (C) como-depositada e (D) tratada a 750°C; 100% etanol (E) como-depositada e (F) tratada a 750°C. ....	52
Figura 6.9 – Imagem por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrando a superfície dos filmes como-depositados por <i>spray</i> pirólise com teor de 75% etanol: 120 mm nas temperaturas de 130°C (A), 150°C (B), 170°C (C) e 200°C (D); a 150 mm nas temperaturas de 130°C (E), 150°C (F), 170°C (G) e 200°C (H); a 170 mm nas temperaturas de 130°C(I), 150°C (J), 170°C (K) e 200°C (L), em magnificação de 500X. ....	54
Figura 6.10 - Imagem por microscopia eletrônica de varredura da superfície dos filmes tratados termicamente e depositados a 120 mm, nas temperaturas de (A) 130°C, (B) 150°C, 170°C (C), e (D) 200°C; a 150 mm nas temperaturas de 130°C (E), 150°C (F), 170°C (G), e 200°C (H); a 170 mm nas temperaturas de 130°C (I), (J) 150°C, (K) 170°C, e (L) 200°C. ....	56
Figura 6.11 – Imagem por microscopia eletrônica de varredura da secção transversal do filme LSCF depositados a 120 mm na temperatura de 200°C e tratado termicamente a 750°C. ....	57
Figura 6. 12 – Imagem de mapeamento químico por <i>EDS</i> dos filmes LSCF depositados a 120 mm na temperatura de 200°C tratado termicamente a 750°C. ....	58
Figura 6.13 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura mostrando a presença de poros submicrométricos na imagem de secção transversal do filme LSCF tratado depositados a 120 mm na temperatura de 200°C. ....	59
Figura 6.14- Número de trincas em função da temperatura para as diferentes distâncias de deposição dos filmes (como-depositados). ....	60
Figura 6.15 - Número de trincas em função da temperatura de deposição para as diferentes distâncias de deposição filmes (tratados). ....	61
Figura 6.16 - Imagem de MEV mostrando a superfície dos filmes como-depositados e tratados termicamente em diferentes composições a 200°C e 120 mm: $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ (A) e (B) tratado; $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ (C) e (D) tratado; $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ (E) e (F) tratado; $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ (G) e (H) tratado (magnificação de 500X). ....	63

Figura 6.17 Rugosidade média ( $R_a$ ) em função do número de trincas para os diferentes teores de estrôncio.....	65
Figura 6.18 – Curva de Arrhenius para a condutividade elétrica das diferentes composições de LSCF em função da temperatura.....	67
Figura 6.19 – Difratoograma dos filmes de LSCF com diferentes composições depositadas a 200°C e tratados a 750°C por 2 horas. ....	69

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Energia de ativação das composições de LSCF via <i>spray</i> pirólise (Adaptado de MUKHOPADHYAY <i>et al.</i> , 2014).....	9
Tabela 4.2 - Relação do tamanho de grão das amostras e parâmetro de rede (JAMALE <i>et al.</i> , 2013).....	26
Tabela 5.1 - Variáveis analisadas na deposição dos filmes de LSCF.....	32
Tabela 6.1 - Viscosidade das misturas de água – etanol a 25°C.....	40
Tabela 6.2 - Valores de tamanho de cristalito obtidos com diferentes composições após o tratamento térmico a 750°C por 2 horas.....	65
Tabela 6.3- Valores de energia de ativação para as diferentes composições de LSCF. ...	70

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

LSCF- ferrita de lantânio dopado com estrôncio e cobalto

DTG – análise termodiferencial

ATG – análise termogravimétrica

DRX - difração de raios-X

MEV – microscopia eletrônica de varredura

*ESD - Electric Spray Deposition* (deposição por *spray* eletrostático)

SDC – céria dopada com samário

*SOFC - Solid Oxide Fuel Cell* (Célula a combustível óxido sólido)

*CVD – Chemical vapour deposition* (Deposição Química de Vapor)

SP – *Spray* pirólise (convencional)

YSZ – zircônia dopada com ítria

GDC - céria dopada com gadolínio

*PLD – Pulsed Laser Deposition* (Deposição com laser pulsado)

EASUP - *spray* pirólise ultrassônico eletrostático

*USP - Ultrasonic spray pyrolysis*

EI – Espectroscopia de impedância

LFO - ferrita de lantânio

DQV- deposição química a vapor

$\sigma$  - condutividade

$\sigma_0$  - fator pré-exponencial

$k$  - constante de *Boltzman*

$T$  - a temperatura de operação

$D_c$  – tamanho de cristalito

$\lambda$  - comprimento de onda dos raios X

$\beta$  – largura do pico de difração medida a meia altura

$\theta$  - ângulo de difração correspondente ao pico

$r$  - raio da circunferência da gota

$m$  - massa da gota

$g$  – aceleração da gravidade

$\gamma$  – tensão superficial

$V$  - volume da gota

$\rho$  - densidade do líquido

$f$  - fator de correção

$\eta$  – viscosidade

$M$  – torque

$\omega$  - velocidade angular

$R_a$  - Rugosidade média

## RESUMO

Este trabalho investigou a deposição dos filmes finos de ferritas de lantânio dopado com estrôncio e cobalto  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF) através da técnica de *spray* pirólise empregando precursores inorgânicos e silício como substrato. Foram utilizados água e etanol na proporção de (3:1) como solvente na preparação da solução a ser aspergida. As deposições foram realizadas em diferentes temperaturas: 130°C, 150°C, 170°C e 200°C. Os filmes de LSCF antes e após o tratamento térmico foram analisados por difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O *spray* de deposição dos filmes em função das soluções com diferentes proporções de etanol (0%, 50%, 75% e 100%) foi investigado utilizando uma câmera rápida de alta resolução e um *laser* com comprimento de onda 532 nm. Os resultados evidenciaram que a temperatura de ebulição do solvente e de deposição são parâmetros importantes na determinação da morfologia dos filmes. Maiores teores de etanol promovem um aumento nos valores do ângulo de cone e que a propriedade da tensão superficial exerce significativamente maior influência nos aspectos que envolvem a estrutura do *spray*, a atomização do líquido, formação de gotas e no ponto de ruptura das soluções. Os resultados de DRX apresentaram a fase cristalina majoritária de LSCF após o tratamento térmico a 750°C por 2 horas e a fase secundária de  $\text{La}_2\text{O}_3$ . As imagens de MEV evidenciaram a formação de filmes para as distâncias de deposição de 120 mm, embora apenas na temperatura de 200°C apresentasse uma estrutura porosa antes e após o tratamento térmico. A presença de interdifusão e microporosidade foi observada para esse filme. Para as diferentes composições de LSCF nas condições de 120 mm e a 200°C, apenas as composições de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}$  com  $x = 0,6, 0,9$  e  $0,7$  apresentaram estrutura porosa após o tratamento térmico. O filme de  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}$  apresentou maior condutividade iônica/elétrica e energia de ativação. A presença de fases secundárias ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrO}_2$  e  $\text{La}_2\text{CoO}_3$ ) contribuiu para a redução da condutividade elétrica e iônica e a energia de ativação.

**Palavras-chave:** Filmes por *spray* pirólise, LSCF, atomização, microestruturas, propriedades elétricas.

## ABSTRACT

This work investigated the deposition conditions of thin lanthanum ferrite films doped with strontium and cobalt –  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF) through the *spray* pyrolysis technique using inorganic precursors and silicon as a substrate. Water and ethanol were used in the proportion (3:1) as solvent in the preparation of the solution to be sprinkled. The depositions were carried out at different temperatures: 130°C, 150°C, 170°C and 200°C. The films of LSCF were analyzed by X-ray diffraction and scanning electron microscopy before and after thermal treatment. The XRD results showed the obtainment of crystalline phase of LSCF after thermal treatment at 750°C/2hours and secondary phase of  $\text{La}_2\text{O}_3$ . The sprays of solutions with different proportions of ethanol (0%, 50%, 75% and 100%) were analyzed using a fast high-resolution camera and a laser with a wavelength of 532nm. The results showed those deposition temperature and solvent boiling points are important parameters to determine the thin morphology.

Higher ethanol levels promote an increase in the cone angle values and that the property of the surface tension exerts significantly greater influence on issues involving the structure of the spray, the atomization of the liquid, the droplets formation and the breaking point of the solutions. The XRD results showed the obtainment of majority crystalline phase of LSCF after thermal treatment at 750°C/2 hours with the presence of secondary phase of  $\text{La}_2\text{O}_3$ . The SEM images showed formation of films for the distance of 120 mm, although only at the temperature of 200°C it presents porous morphology before and after thermal treatment. The presence of interdiffusion and microporosity was observed for this film. For different LSCF compositions under the conditions of 120 mm and 200°C, the films of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}$  with  $x = 0,6; 0,9$  and  $0,7$  presented porous morphology after thermal treatment. Otherwise, the film of  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}$  showed the highest ionic/electrical conductivity. The presence of secondary phase ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrO}_2$  and  $\text{La}_2\text{CoO}_3$ ) evidenced by XRD promoted a decrease in ionic/electrical conductivity and in the activation energy.

**Keywords:** spray pyrolysis, LSCF, atomization, LSCF, morphology, electrical properties.

# 1 INTRODUÇÃO

Os filmes finos obtidos por métodos de deposição em fase de vapor são formados pela condensação de átomos ou moléculas de vapor sobre o substrato. A condensação se inicia pela formação de pequenos aglomerados de material, denominados núcleos, espalhados aleatoriamente sobre a superfície do substrato. Forças de atração eletrostáticas são responsáveis pela fixação dos átomos na superfície. O mecanismo de fixação é denominado de adsorção química, quando ocorre a transferência de elétrons entre o material do substrato e a partícula depositada e adsorção física, quando isto não ocorre. Os átomos adsorvidos migram sobre a superfície do substrato, interagindo com outros átomos para formar núcleos, cujo processo é denominado nucleação. Na medida em que os átomos interagem, os núcleos crescem e ocorre a coalescência resultando em estruturas maiores até a formação de um filme contínuo (OHRING *et al.*, 2001).

Entre as inúmeras aplicações tecnológicas dos filmes finos pode-se citar as aplicações como nanosensores (SIVALIGAM *et al.*, 2014), células solares (SWAPNA *et al.*, 2013), revestimentos antirreflexos, atuando como barreira de dopagem, em células a combustível (HAGIWARA *et al.*, 2007) e isoladores de camadas condutoras (STMBOLOVA *et al.*, 1997).

A técnica de *spray* pirólise tem sido uma alternativa viável, sendo amplamente aplicada para a obtenção de filmes finos, por apresentar características de interesse como simplicidade, baixo custo, versatilidade, capacidade de preparar pós e/ou filmes finos nanoestruturados, fatores que tem contribuído para um incremento em sua aplicação para fins tecnológicos (AYOUCHI *et al.*, 2003; LOUARDI *et al.*, 2011).

Por essas vantagens, a técnica de *spray* pirólise tem sido bastante utilizada em áreas de muito interesse investigativo como no estudo de células a combustíveis. De fato ao pesquisar no *Science Direct* “*spray pyrolysis fuel cell*” no período de janeiro de 2004 até 2015, é possível observar um elevado crescimento de aplicação da técnica no desenvolvimento de vários componentes estruturais os eletrólitos, cátodo e o anodo, apresentando um

total de 2.748 trabalhos conforme apresenta ao gráfico da Figura 1.1.

Diversos estudos têm analisado a produção deste filme com as seguintes vertentes: diferentes temperaturas de deposição (JAMALE *et al.*, 2013), composição química (MUKHOPADHYAY *et al.*, 2012; MAI *et al.*, 2005), comparação entre diferentes técnicas de deposição (BECKEL *et al.*, 2008), adição de fases secundárias e comportamento elétrico (BECKEL *et al.*, 2007; KIM *et al.*, 2012).

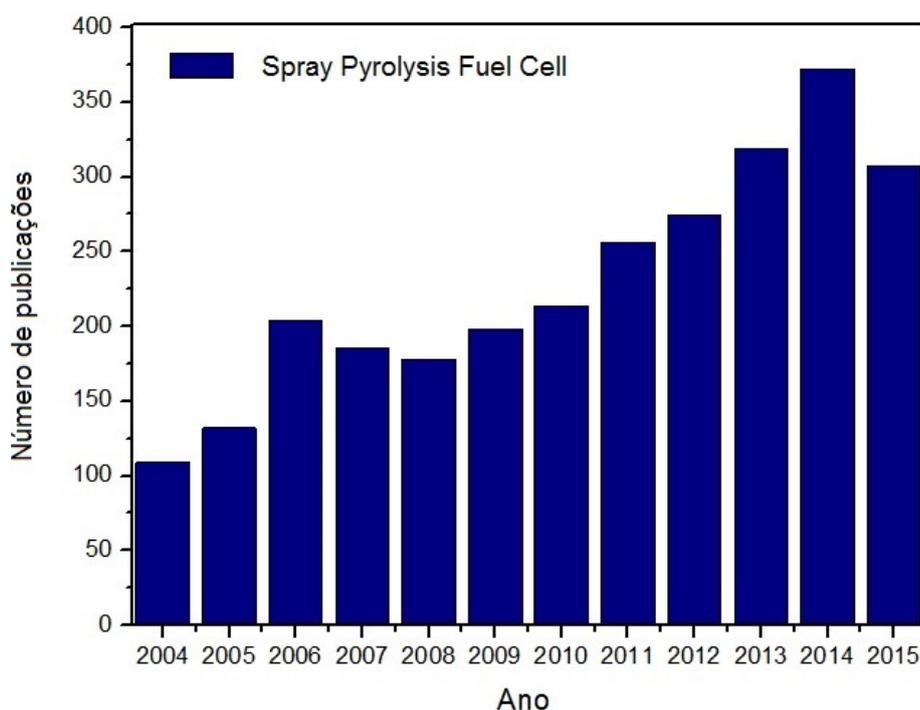


Figura 1.1- Número de publicações apresentadas no *site Science Direct* referente à aplicação da técnica *spray pyrolysis* em células a combustível entre 2004 e 2015(pesquisa realizada em agosto de 2015).

Entre os compostos obtidos por *spray* pirólise, no âmbito das células a combustível, um composto conhecido por LSCF (ferrita de lantânio dopado com estrôncio e cobalto) vem sendo bastante pesquisado para a obtenção de filmes catódicos para células a combustível do tipo óxido sólido (SOFC's - *Solid Oxide Fuel Cell*) por proporcionar maior condutividade elétrica e iônica, assim como uma boa compatibilidade com outros materiais utilizados na construção das

SOFC's (NEWBY *et al.*, 2015).

Contudo, observa-se ainda uma carência na literatura sobre o efeito da aspersão do jato (atomizador) e a distribuição do tamanho de gotas, assim como as propriedades dos líquidos durante a formação dos filmes de LSCF depositados através de spray pirólise.

Novamente com base nas informações do *site Science Direct* agora com as palavras *atomization* e *spray pyrolysis* foram encontrados 962 trabalhos no período de 2004 a 2015. No entanto, utilizando as palavras *atomization* e LSCF encontrou-se um número de 17 trabalhos de 2005 até 2015.

Na análise dos trabalhos envolvendo a obtenção de estruturas de LSCF, não se observa uma ênfase no estudo da influência da atomização quando a técnica escolhida é a de *spray* pirólise, no que diz respeito, a influência de propriedades físicas da solução nos jatos de aspersão e como esse define fatores como distribuição do tamanho de gotas e formação do filme sobre o substrato e, por via de consequência, na microestrutura do filme formado. Nesse sentido, o estudo de deposição com a utilização de diferentes solventes seria também de interesse, sendo, porém pouco explorada.

Assim, o controle da técnica de *spray* pirólise, investigada a partir da relação entre parâmetros de deposição de filmes finos de LSCF e a microestrutura resultante, bem a relação desta com as propriedades dos filmes formados, é fundamental para que se possam desenvolver estruturas com um conjunto de características que os potencialize para aplicações tecnológicas. É nesse contexto que se insere este trabalho.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é investigar por meio da técnica de *spray* pirólise a produção de filmes de ferrita de lantânio dopado com estrôncio e cobalto (LSCF), a influência da atomização e das propriedades físicas das soluções na distribuição do tamanho das gotas, na microestrutura dos filmes e propriedades elétricas a essas associadas.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos são:

- Montagem de um aparato de baixo custo compatível quimicamente e que permita a aspersão de uma solução e posterior coleta do pó e filme obtido;
- Desenvolvimento, através do uso de sais precursores específicos e solventes, de uma solução precursora que possa dissolver estes sais e ser atomizada;
- Caracterizar influência da atomização na formação de gotas por meio de análise ótica com auxílio de *softwares*.
- Avaliar a influência de diferentes razões água/etanol sobre a formação dos jatos de aspersão;
- Caracterizar os filmes de LSCF através da análise difração de raios-X, análise termogravimétrica, perfilometria, MEV (Microscopia eletrônica de varredura) e tamanho de cristalito;
- Investigar a influência da distância de aspersão sobre a morfologia dos filmes obtidos, através de microscopia eletrônica de varredura e com auxílio de *softwares Image J*<sup>®</sup>;
- Avaliar as microestruturas dos filmes de LSCF nas diferentes composições e caracterizar sua condutividade e a energia de ativação.

### 3 LIMITAÇÕES DO TRABALHO

Este trabalho apresentou algumas limitações em relação à reprodutibilidade de seus resultados:

- O ar comprimido utilizado nas deposições pode sofrer pequenas variações de pressão durante a deposição devida este equipamento ser de uso comum do laboratório.

- Fixou-se um valor de pressão de 0,4 bar.

- Os tratamentos térmicos foram realizados em forno do tipo mufla. A mudança no tipo de forno devido às aspectos construtivos, dimensões e formas de aquecimento em relação ao utilizado podem proporcionar transferências de calor levemente diferentes no tratamento térmico aplicado aos materiais investigados.

- Buscou-se apenas estimar o número de trincas antes e após o tratamento térmico com o auxílio do *software Image J<sup>®</sup>* e da microscopia eletrônica de varredura com o magnificação de 500X.

- A estimativa do diâmetro das gotículas aspergidas durante a formação dos jatos foi realizada com auxílio do *software Image J<sup>®</sup>* relacionando os pixels das imagens com a altura de uma régua de referência de 10 mm. O estudo do diâmetro de gotas está baseado no tratamento de imagens capturadas e que existe uma limitação para tamanho de gotas menores que a resolução da câmera possa capturar.

- Foram utilizados substratos de silício que apresentam baixa rugosidade e uma estrutura plana para deposição que proporcionasse uma melhor análise das características microscópicas dos filmes. Outros substratos não foram estudados neste trabalho.

## 4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 PEROVSKITAS

As perovskitas são óxidos cerâmicos cuja estrutura básica possui composição  $ABO_3$ . Os cátions maiores (A) formam uma rede cúbica de corpo centrado (CFC) com o oxigênio, enquanto os cátions menores (B) ocupam sítios octaédricos no centro de uma célula unitária, como pode ser visto na Figura 4.1.

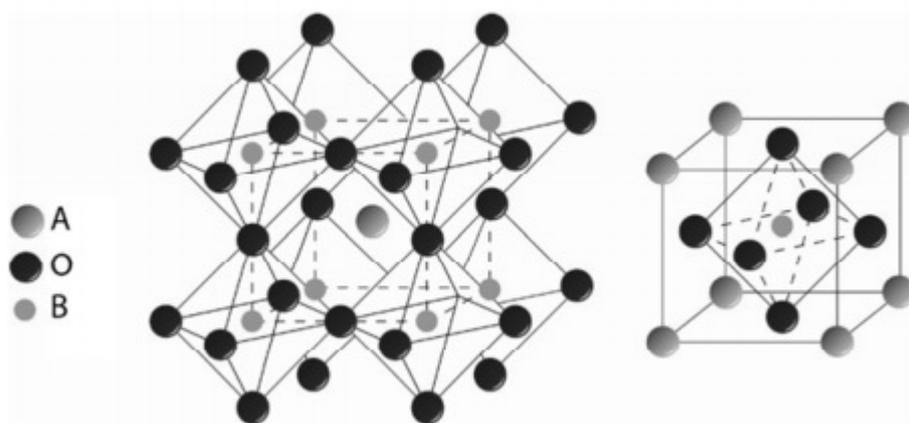


Figura 4.1-Estrutura *perovskita*: (A): íons de oxigênio (B): cátion (O) (HALMENSCHLAGER *et al.*, 2011).

Nesta estrutura os oxigênios ficam organizados de forma diferente dos cátions, uma vez que estes possuem número de coordenação 12 enquanto os cátions B possuem número de coordenação 6. A formação da estrutura octaédrica formada pelos oxigênios provenientes do cátion A é maior que os cátions B, tornando estáveis e mais susceptíveis a serem deslocados da posição central da estrutura, ocasionando uma mudança na simetria do cristal que pode resultar em um dipolo elétrico permanente que se estende por toda a rede cristalina (CHIANG *et al.*, 1997).

O potencial de Madelung exerce forte influência nas propriedades das perovskitas, já que a força eletrostática relacionada com este potencial é proveniente das energias de ionização dos íons envolvidos nas ligações químicas. O caráter das ligações químicas entre o oxigênio e os cátions

envolvidos possui influência direta sobre as sobreposições da banda. Desta forma, alterações no potencial de Madelung através do diferente caráter iônico covalente das ligações químicas devido à presença de diferentes átomos na estrutura causam significativas modificações na sobreposição das bandas de energia do composto cristalizado que determinam uma série de diferentes propriedades que a perovskitas podem possuir (ZOOK *et al.*, 1973; BUCHANAN *et al.*, 1986).

Sendo assim, a composição química da perovskita é o principal fator que define suas propriedades de estado sólido, podendo conferir a esses materiais, uma grande variedade de características como: fotoluminescente, capacitiva, transparência, piezoelectricidade, atividade catalítica, condutividade eletrônica e iônica (TARRAGÓ, 2012).

#### **4.1.1 Ferritas de lantânio**

A ferrita de lantânio  $\text{LaFeO}_3$  (LFO) é um óxido que pode ser usado em altas temperaturas e apresenta um potencial para ser aplicado como eletrodo em células a combustível (HUNG *et al.*, 2007), sensor para detecção de umidade (BERENOV *et al.*, 2008) e como material para catálise na oxidação completa de hidrocarbonetos (CIAMBELLI *et al.*, 2001).

As adições de dopantes neste óxido podem ocasionar pequenas variações estequiométricas no sítio A ou B promovendo o desenvolvimento de novas propriedades dos materiais e até mesmo a intensificação de uma propriedade já existente, como a condutividade (ANDOUSSI *et al.*, 2012).

Entre os óxidos do tipo perovskitas mais utilizados encontra-se as ferritas de lantânio dopadas com estrôncio e cobalto  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF) que tem atraído bastante atenção devido a sua alta condutividade iônica e eletrônica. Dopantes como Sr, Co, Gd, Ag, Pt, Pd têm sido utilizados a fim de melhorar o desempenho deste óxido (LIU *et al.*, 2012).

Sahibzada *et al.* (1998) adicionaram ou pequenas partículas de Pd no filme de LSCF ( $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ ) a fim de verificar sua influência nas propriedades elétricas. Os resultados mostraram que houve uma redução da resistência elétrica da célula de 15 a 40% nas temperaturas de 650°C e 550°C

respectivamente, sugerindo que a adição deste elemento proporciona um aumento no desempenho do cátodo.

Um melhor desempenho eletroquímico do filme de LSCF foi obtido com adição de partículas microcristalinas de platina (Pt) devido o elemento proporcionar o efeito de despolarização pela dissociação do oxigênio absorvido ou a troca de reações com a vacância do oxigênio promovendo a redução da temperatura e aumentando a densidade de corrente (CHRISTIE *et al.*, 1996).

Mukhopadhyay *et al.* (2014), via técnica *spray* pirólise, investigaram os efeitos da dopagem na condutividade elétrica e temperatura com diferentes composições do sistema LSCF de acordo com a Figura 4.2. As composições de LSCF ricas em Co, LSCF-3 ( $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ ) e LSCF-5 ( $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ ) apresentaram uma condutividade do tipo metálica, exceto a LSCF-1 ( $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ ).

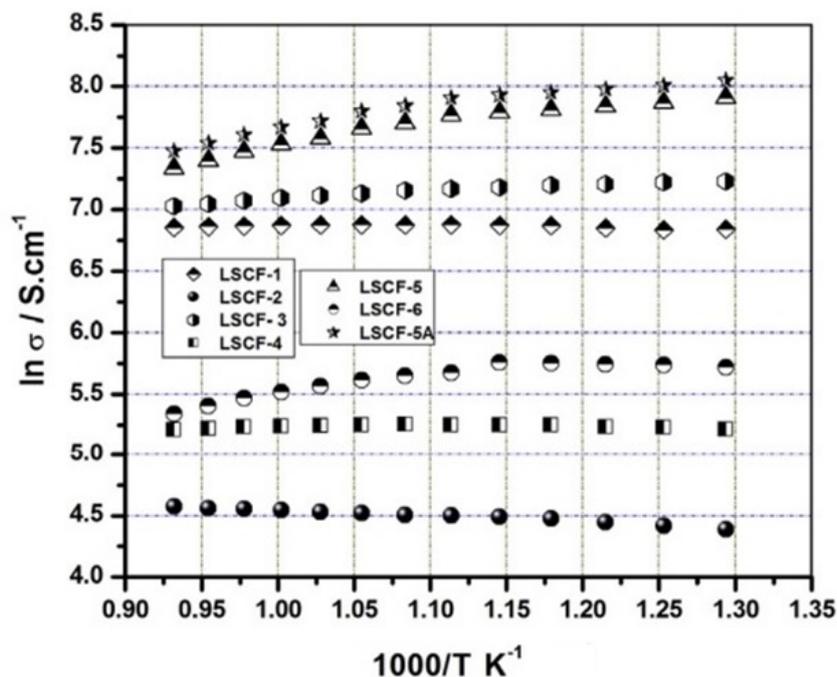


Figura 4.2 - Relação da condutividade elétrica e temperatura para diferentes composições de LSCF (MUKHOPADHYAY *et al.*, 2014).

A composição LSCF-6 ( $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ ) demonstrou a transição de um comportamento semicondutor para um comportamento metálico com

aumento da temperatura. Enquanto as composições de LSCF-2 ( $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ ) e LSCF- 4 ( $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ ) são semicondutoras. Este fato ocorre quando há a substituição de um percentual  $\geq 40$  mol de Sr no sítio de lantânio.

As composições LSCF-5 e LSCF -5 sinterizadas a  $1100^\circ\text{C}$  apresentaram valores muito próximos de condutividade elétrica ( $\sim 1500 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Entretanto, a energia de ativação calculada por Arrhenius indicou que a composição LSCF- 5 A apresentou a maior energia de ativação ( $\sim 12,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) tendo, portanto a maior condutividade, conforme a Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Energia de ativação das composições de LSCF via *spray* pirólise (Adaptado de MUKHOPADHYAY *et al.*, 2014).

Amostras	Energia de Ativação ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) a $1100^\circ\text{C}$
LSCF-1	0,52
LSCF-2	3,96
LSCF-3	4,68
LSCF-4	0,05
LSCF-5	12,89
LSCF-6	Região semicondutora 1,97 Região metálica 15,39
LSCF-5A	12,87

## 4.2 TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS

Os principais métodos de deposição de filmes finos são classificados em: métodos físicos e métodos químicos de deposição.

Os métodos físicos de deposição consistem em uma câmara de alto

vácuo em que é produzido um plasma do material de interesse, e este se condensa sobre o substrato formando o filme desejado. Este plasma normalmente é produzido pela evaporação de um alvo denso induzido por estímulos físicos como bombardeamento com feixes íons de alta energia ou laser pulsado. São exemplos as técnicas *sputtering*, deposição por laser pulsado e epitaxia por feixe molecular.

A vantagem do método físico é o processamento a seco dos filmes, obtendo-se filmes com alta pureza e limpeza, além disso, há uma facilidade no controle da espessura do filme, já que a cristalização dos filmes sempre ocorre no sentido interface filme/substrato para a superfície do filme, o qual tende a crescer na orientação do substrato. Em geral, tais métodos apresentam elevados custos já que são necessários a aquisição de reatores sofisticados, laser ou canhões de íons e sistemas a vácuo (MANBRINI *et al.*, 2004; HSU *et al.*, 2006).

Os métodos químicos compreendem a deposição por fase gasosa e deposição de soluções. Os métodos de fase gasosa compreendem as técnicas de CVD (*Chemical Vapour deposition*) e epitaxia de camada atômica (HENINI *et al.*, 2012; GARBAYO *et al.*, 2014).

O método CVD (*Chemical Vapour deposition*) pode ser definido como um método de síntese de filmes finos sólidos em que uma espécie química proveniente de um gás é depositada sobre um substrato por meio de reações químicas ativadas por altas temperaturas. Esta técnica possibilita a obtenção de filmes com elevada pureza, densidade, alta homogeneidade e adesão ao substrato. Apresenta ainda como desvantagens, a necessidade de altas temperaturas para deposição, o que pode influenciar negativamente os substratos, ocasionando eventuais mudanças de estrutura e difusão de espécies, como também a possibilidade de formação de resíduos químicos de difícil descarte (DIAS, 2014).

A epitaxia de camada atômica (ALE- *Atomic Layer Epitaxy*) é uma técnica interessante para o crescimento epitaxial de filmes finos. Trata-se de um processo de crescimento auto – limitante em que as reações da superfície são controladas pelos números dos ciclos de crescimento e do parâmetro de rede do material. Esta técnica tem muitas vantagens, incluindo o controle de

espessura precisa, a cobertura de substratos de grande área e excelente conformidade. Além disso, a ALE é benéfico para o crescimento dos filmes a temperaturas mais baixas do que as técnicas CVD convencionais (LEE et al., 2004). Esses processos por deposição a vapor são bastante onerosos, pois a técnica precisa de vácuo e reagente bastante puro (HALMENSCHLAGER et al., 2009).

Outras técnicas tais como *spray* pirólise (MUKHOPADHYAY et al., 2014), *spin coating* (NATZUME et al., 2000), sol-gel (ZNAIDI et al., 2010) *dip-coating* (GHOUSE et al., 2010) são técnicas baseadas na deposição de soluções.

O processo Sol-Gel é um método aplicado para a obtenção de filmes finos já que possibilita seu processamento a baixas temperaturas e baixo custo de instalações. O método de deposição é dividido em dois estágios conforme a deposição do filme no substrato. Podendo ser chamado de *dip-coating* em que ocorre a imersão e emersão na solução coloidal e em seguida é aquecido a fim de promover a evaporação do solvente para a formação do filme. Para a realização desta técnica devem ser realizadas as seguintes etapas: imersão, emersão, deposição, drenagem e evaporação. Já a técnica *spin-coating* consiste em após a preparação da solução coloidal, a mesma a ser depositada sobre um substrato com rotação de 2500 a 3000 RPM em 30s a 1 minuto, em seguida os filmes são secos em forno para evaporação do solvente e remoção dos resíduos. Esta técnica tem como vantagem a economia já que não é preciso utilizar uma grande variedade de equipamentos, além disso, é possível obter filmes com grandes dimensões (10 -12 m<sup>2</sup>) (QUEIROZ, 2015; MELO 2001).

### **4.3 SPRAYPIRÓLISE**

Dentre as técnicas utilizadas para a produção de filmes finos a técnica de *spray* pirólise comparada com as demais é bastante atrativa devido às características como simplicidade da técnica, baixo custo, versatilidade, capacidade de preparar pós e filmes finos nanoestruturados e uma extensa área de alcance para realizar a deposição (AYOUCHI et al., 2003; LOUARDI et al., 2011).

A deposição por *spray* pirólise ocorre por meio de uma solução precursora líquida que será aspergida por um atomizador, gerando um *spray* formado por gotículas ricas em precursores que transportado para a superfície de um substrato aquecido a fim de obter filmes ou para o interior de um reator visando à obtenção de pós (GUILD *et al.*, 2014). Durante a formação do filme várias etapas ocorrem seqüencialmente ou simultaneamente, podendo ser dividida em três fases: atomização da solução precursora, o transporte de aerossol e a decomposição da solução precursora sobre o substrato (KANAN *et al.*, 2010) conforme o diagrama apresentado na Figura 4.3.

A estrutura do filme a ser depositado e sua morfologia, seja ela densa ou porosa, sofre forte influência dos parâmetros de deposição. Caso as reações intermediárias da deposição via *spray* pirólise ocorram a certa distância do substrato, esse filme será poroso e com algumas rachaduras. Se as mesmas reações ocorrerem próximo ao substrato, mas não o tocando, esse filme será denso. Mas, se essas reações intermediárias ocorrerem muito antes de tocar o substrato, terá um filme pulverulento (HALMENSHALGER *et al.*, 2010).

Além disso, a técnica pode ser classificada de acordo com o tipo de atomizador e da energia de funcionamento podendo ser baseado na energia dos gases, onde é possível incluir diferença de potencial elétrico (*spray* pirólise eletrostático), vibracional (*spray* pirólise ultrassônico), e pelo jato de ar ou por pressão (NAVID KHATAMI *et al.*, 2013; GUILD *et al.*, 2014).

Na deposição via *spray* ultrassônico (*ultrasonic spray deposition - USP*) o aerossol é obtido a partir da atomização ultrassônica de uma solução precursora, que é transportada por um gás e depositado diretamente sobre um substrato aquecido para formar filmes através da pirólise, conforme esquema apresentado na Figura 4.4.

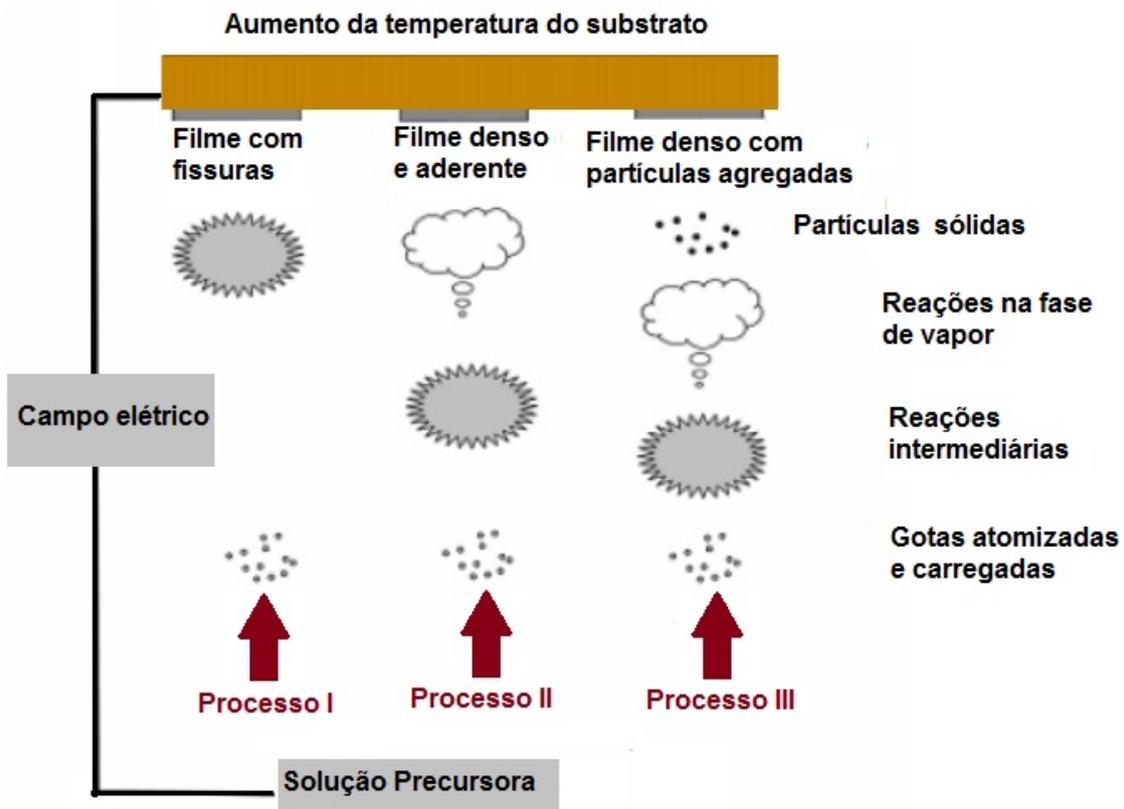


Figura 4.3 - Filmes formados sobre diferentes condições por *Spray* pirólise via deposição eletrostática (Adaptado de HALMENSBLAGER, 2013).

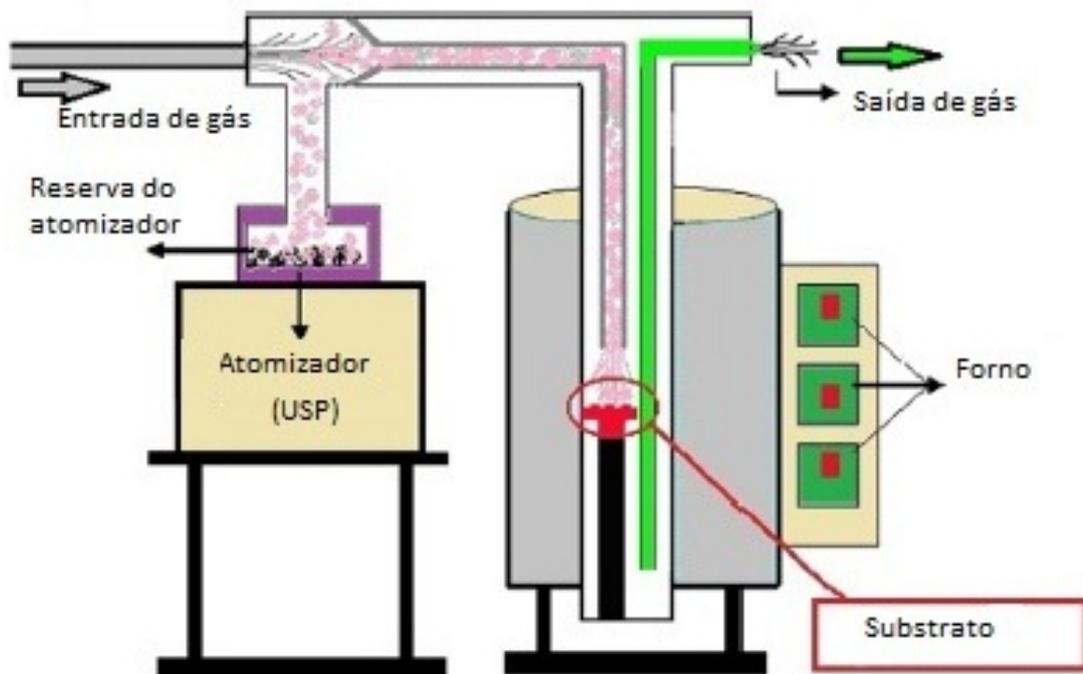


Figura 4.4-*Spray* pirólise ultrassônico (YAKINCI *et al.*, 2012).

A etapa de deposição é bem simples, sendo realizada em ambiente aberto e com baixo custo. Além disso, a dopagem pode ser facilmente obtida pela dissolução de precursores de interesse na solução inicial, assegurando uma composição homogênea na obtenção dos filmes.

Embora exista um transporte de gás guiado no tubo e expandindo o ar quente sobre o substrato, uma porção significativa de gotas do aerossol é perdida na turbulência, o que tende a reduzir a vantagem de baixo custo especialmente para o uso de precursores mais caros (HSU, 2006).

A estrutura funcional deste equipamento normalmente é composta por: um atomizador, uma solução precursora, um substrato e um controlador de temperatura.

A técnica de *spray* pirólise convencional (SP) utilizada neste trabalho é aplicável tanto para obtenção de revestimentos cerâmicos, pós e filmes finos de óxidos sejam eles densos ou porosos. É caracterizada como uma técnica simples e de baixo custo, além de ser bastante eficiente na produção de uma variedade de pós-cerâmicos com tamanhos que variam de nano a micrômetros (ASHGRIZ *et al.*, 2006; HALMENSCHALAGER, 2013).

Esta técnica não se limita em gerar apenas materiais nanocristalinos, ela também permite controlar a morfologia das partículas por meio dos parâmetros do processo. Suas principais vantagens são produzir pós com alta pureza, melhor uniformidade, maior controle estequiométrico, melhor homogeneidade na composição química, capacidade de produzir pequenas partículas esféricas com baixa distribuição de tamanho e capacidade de sintetizar uma variedade de materiais multicomponentes (MUKHOPADHYAY *et al.*, 2014; SUDA *et al.*, 2006; BRENDON *et al.*, 2010).

O uso desta técnica para a fabricação de filmes pode ser aplicada em superfície de maior área, em estruturas não planas em condições ambiente, característica inviável para técnicas como *dip/spin coating*.

Conforme apresentada a Figura 4.5, o funcionamento deste método está relacionado à aspersão de uma solução precursora utilizando um gás de atomização, que pode ser ar comprimido ou até mesmo gases inertes. (Adaptado de FILIPOVIC *et al.*, 2013).

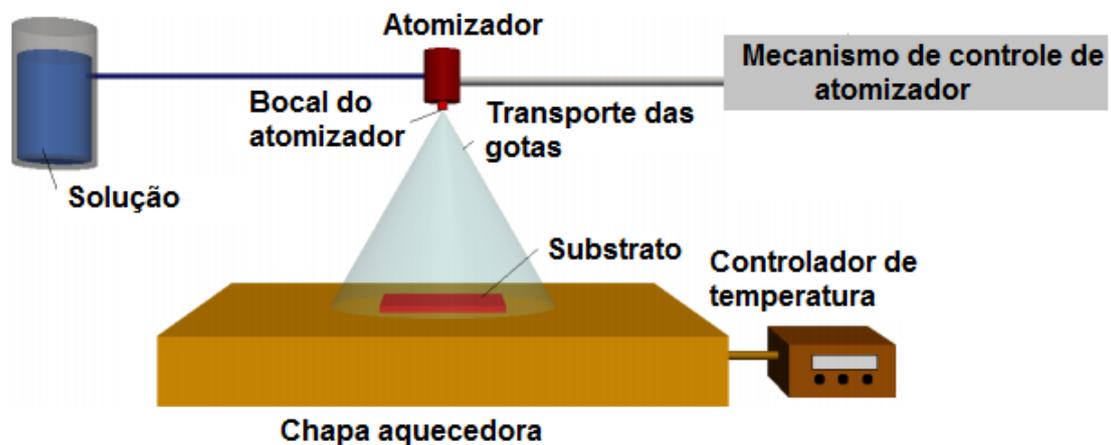


Figura 4.5 - Técnica de *spray* pirólise convencional (Adaptado de FILIPOVIC *et al.*, 2013).

#### 4.3.1 Aplicação da técnica de *Spray* Pirólise na área de energias renováveis.

A busca em desenvolver fontes alternativas de energia, fez com que diversas técnicas fossem exploradas a fim de tentar produzir os componentes estruturais a baixo custo e principalmente em larga escala sem gerar mais danos ao meio ambiente. Desta forma, a técnica de *spray* pirólise tem se classificado como uma alternativa interessante na aplicação das seguintes tecnologias:

- Células Solares

Ayouchi *et al.* (2003) fabricou pelo método de *spray* pirólise filmes finos de ZnO, um material aplicado para células solares como um revestimento anti-reflexo e um condutor transparente. Os filmes produzidos apresentaram alta resistividade elétrica e uma transmitância óptica de 90%, além de uma característica anti-reflexiva similar ao filme fino de TiO<sub>2</sub> em células solares comerciais.

A técnica de *spray* pirólise tem sido aplicada na produção de células solares policristalinas CdS (sulfeto de cádmio)/CdTe (telureto de cádmio) devido a sua ampla área de cobertura durante a deposição e por ser de baixo custo. (RAVICHADRAN *et al.*, 2008).

Silva *et al.* (2012), depositaram filmes finos de SnO<sub>2</sub> por *spray* pirólise e a utilização da técnica permitiu obter filmes com boa homogeneidade e com características de transmitância entre 60 e 80%, apontando uma característica de boa transmissão da luz no espectro visível, resultado satisfatório uma vez que é aplicado como condutor transparente em células solares fotovoltaicas.

- Células a combustível

As células a combustível do tipo óxido sólido representam uma fonte alternativa de energia que permite aplicações peculiares como sistemas estacionários de energia, permitindo maior capacidade de distribuição energética o qual o mercado convencional de motores a combustão terá dificuldades em competir (HUANG *et al.*, 2013).

Os principais componentes deste tipo de célula são o anodo, cátodo, eletrólito, interconectores e selantes (GUIMARÃES *et al.*, 2009). Diferentes rotas de preparação dessas estruturas foram estudadas na literatura e a técnica de *spray* pirólise tem sido bastante aplicada.

Jamale *et al.* (2013) avaliaram a influência da temperatura do substrato na morfologia e nas propriedades elétricas do LSCF. Os resultados mostraram que é possível obter um filme denso e cristalino, com boa condutividade e baixa energia de ativação nas temperaturas de 200, 250 e 300°C.

Reolon *et al.* (2014) depositaram filme de gadolínia dopada com céria via *spray* pirólise. Observaram que a taxa de fluxo de ar influencia o tamanho de gotas e, conseqüentemente, a qualidade do filme. A densidade de potencial eletroquímico dos filmes foram de 510 mW cm<sup>-2</sup> a 650 °C, evidenciando um potencial para a aplicação como eletrólito.

Suda *et al.* (2006) obtiveram partículas compósitas de NiO–Ce<sub>0,8</sub>Sn<sub>0,2</sub>O<sub>1,9</sub> (SDC) via *spray* pirólise empregadas como anodo, sinterizadas a partir de soluções com diferentes concentrações de ácido nítrico. Os resultados indicaram que a célula que apresentava a maior concentração de ácido nítrico revelou maior desempenho funcional, e que as diferentes morfologias superficiais das partículas dependiam do pH das soluções.

- Dispositivos eletroquímicos

Abrutis *et al.* (2007) depositaram filmes de  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$  para aplicações eletroquímicas com a técnica de *spray* pirólise. E obtiveram resultados das propriedades eletroquímicas superiores ao estanho de cádmio produzidos de forma similar utilizando o método sol gel. A resistividade dos filmes depositados sobre substrato de silício foi de aproximadamente  $2 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ , valor comparável aos obtidos por outros autores.

Louardi *et al.* (2011) utilizaram a técnica de *spray* pirólise para depositar filmes de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) e obteve filmes com morfologia micro porosa, cujo diâmetro dos poros são inferiores a 50 nm. Estrutura bastante desejada para melhorar as propriedades eletroquímicas dos materiais eletrocromáticos.

Khatami *et al.* (2013) obtiveram filmes finos para aplicações como sensores químicos e observou que a qualidade dos filmes produzidos depende das características das gotas, como diâmetro, tensão superficial, podendo desempenhar um papel importante na microestrutura e propriedades dos filmes.

- Produção de Hidrogênio

Reolon (2013) utilizou a técnica de *spray* pirólise para obtenção de filmes de óxido de cobalto empregados como eletrocatalisador na geração de  $\text{H}_2$ . Os resultados indicaram que os filmes eletrocatalisadores mostraram-se capazes de catalisar a eletrólise, baixando seu sobrepotencial necessário para as águas analisadas.

#### **4.3.2 Parâmetros de deposição por *spray* pirólise**

As propriedades dos filmes obtidos durante o processo de deposição por *spray* pirólise dependem dos parâmetros de deposição e das variáveis (pressão do ar, temperatura do substrato, altura de deposição entre substrato e atomizador e fluxo da solução precursora) esses podem interferir na formação de filmes finos causando alterações em sua microestrutura bem como nas propriedades. Portanto, sua compreensão pode viabilizar o controle na morfologia e sua reprodutibilidade durante a aplicação da técnica. Os fatores

que mais exercem influência são a temperatura de deposição, evaporação do solvente, temperatura do substrato e o tratamento térmico.

### 4.3.3 Atomização da Solução

O processo de atomização consiste na desintegração do líquido em gotas realizado por meio de um atomizador, estes que muitas vezes recebem o nome de injetores ou bocais (EJIM *et al.*, 2010).

De acordo com Nasr *et al.* (2002), a atomização consiste na ruptura da superfície do líquido contra as tensões superficiais e a dissipação de energia através das forças viscosas, transformando a corrente líquida em filmes e ligamentos instáveis em gotas e finalmente gotículas, sendo o *spray* um amplo espectro de tamanhos de gotas.

As principais forças responsáveis pela atomização do líquido são: a hidrodinâmica, aerodinâmica, viscosidade e a tensão superficial (EJIM *et al.*, 2010).

Lund *et al.* (1993), por meio da utilização da técnica *effervescent atomization*, observaram que a viscosidade do líquido não exerce forte influência sobre o diâmetro das gotas na faixa de viscosidade analisada (20 - 80 cP). Porém, constataram que o aumento da tensão superficial do líquido reduz o diâmetro das gotas nas tensões superficiais entre 30- 67 mN/ m, sendo esta a propriedade que mais interfere na formação de gotas durante a atomização.

Reolon *et al.* (2014) depositaram por *spray* pirólise filme de gadolína dopada com céria. Observaram que o fluxo de ar influencia o tamanho de gotas e, conseqüentemente, a qualidade do filme. As densidades de potencial eletroquímico dos filmes foram de 510 mW cm<sup>-2</sup> a 650 °C, evidenciando um potencial para a aplicação como eletrólito.

Yao *et al.* (2012) analisaram a formação do ângulo de cone do *spray* para diferentes misturas de água e glicerol com percentuais entre 0 a 80%, conforme apresentado na Figura 4.6. Os resultados mostraram que o ângulo do cone do *spray* reduz quando a viscosidade do líquido aumenta de 0 a 50% da

mistura de água e glicerol. Para fluidos com 60 e 80% de glicerol o cone de *spray* reduz drasticamente se compararmos com os líquidos menos viscosos.

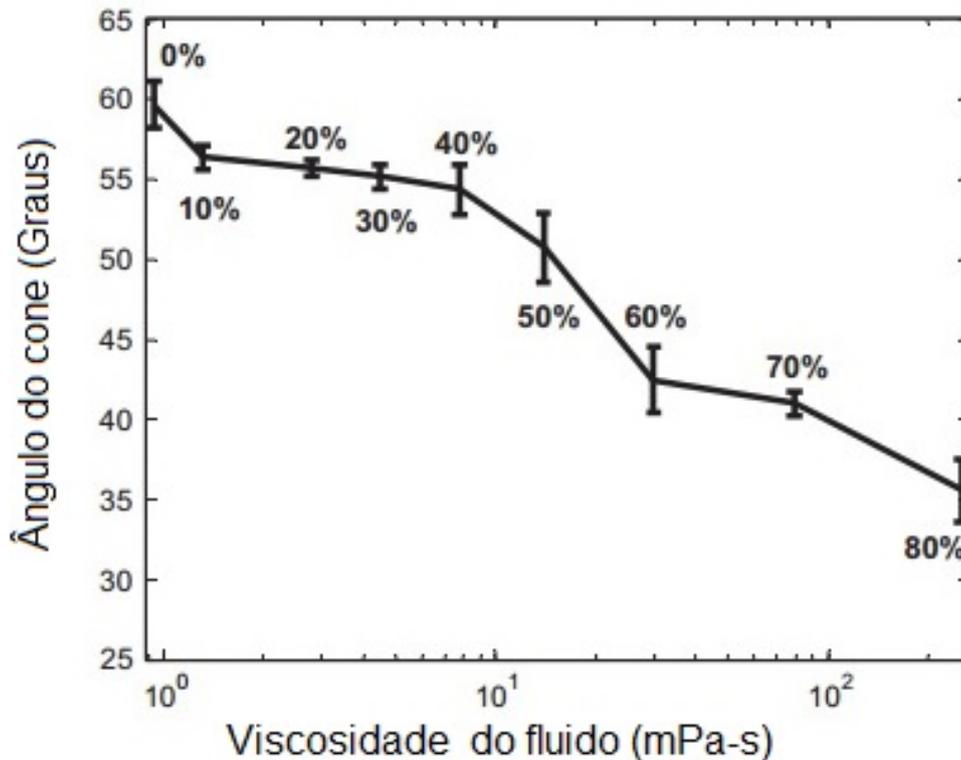


Figura 4.6 - Relação do ângulo de cone do *spray* nas diferentes viscosidades das misturas de soluções com água e glicerol (Adaptado de Yao *et al.*, 2012).

As propriedades dos fluidos também têm sido bastante estudadas em função da instabilidade dos *sprays*.

De acordo com Yao *et al.* (2012), quando o fluido deixa o atomizador forma-se um cone devido ao movimento proveniente da atomização, este cone se propaga espacialmente e temporariamente. À medida que a lâmina do líquido torna-se mais fina e ondas de oscilação são mais fortes e intensas na superfície, essa lâmina tende a romper-se dando origem às gotas.

A distância do bico atomizador ao ponto de rompimento do líquido, conhecido como ponto de ruptura da lâmina, torna-se mais difícil à medida que a viscosidade dos fluidos aumenta como apresenta a Figura 4.7.

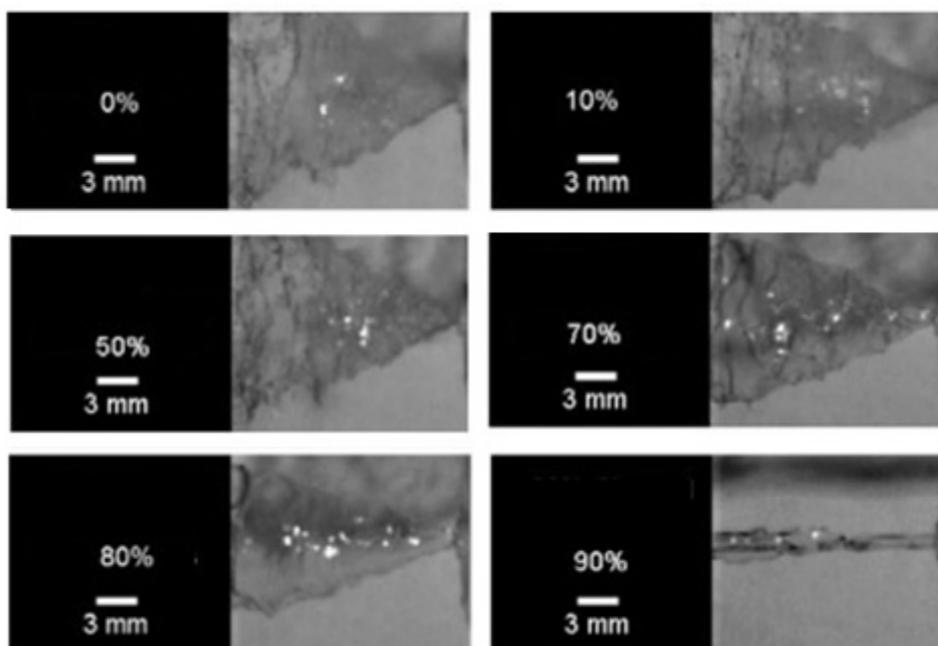


Figura 4.7 - Formação do cone de *spray* para misturas de 0 a 90% de glicerol (Adaptado de YAO *et al.*, 2012).

Lefebvre e Rizkalla (1975), a fim de determinar o comportamento da gota pela técnica de *airblast atomization*, verificaram que o diâmetro da gota é diretamente proporcional à tensão superficial e a densidade do líquido. Por outro lado, o diâmetro é reduzido se ocorrer um aumento da velocidade da densidade do ar e a razão ar – líquido.

Tais comportamentos são válidos se a viscosidade dos líquidos for baixa, como por exemplo, a água e querosene. Para líquidos com alta viscosidade, estas características não exercem influência significativa.

Suda *et al.* (2006) verificaram os efeitos da temperatura de atomização sobre a morfologia do anodo de Ni-O SDC (céria dopada com samário). Constatou que ocorreu uma alteração na temperatura de atomização com a variação das concentrações das soluções afetando diretamente na distribuição do tamanho de partículas, com o aumento da temperatura.

#### 4.3.4 Efeitos da temperatura no substrato

A temperatura do substrato exerce forte influência na deposição da

solução. De acordo com Facalde (2010) a temperatura deve ser alta para que ocorram reações de decomposição dos sais presentes visando à formação do óxido final desejado. A Figura 4.8 apresenta as diferentes mudanças que ocorrerão no transporte das gotas sob a influência da temperatura na formação de filmes.

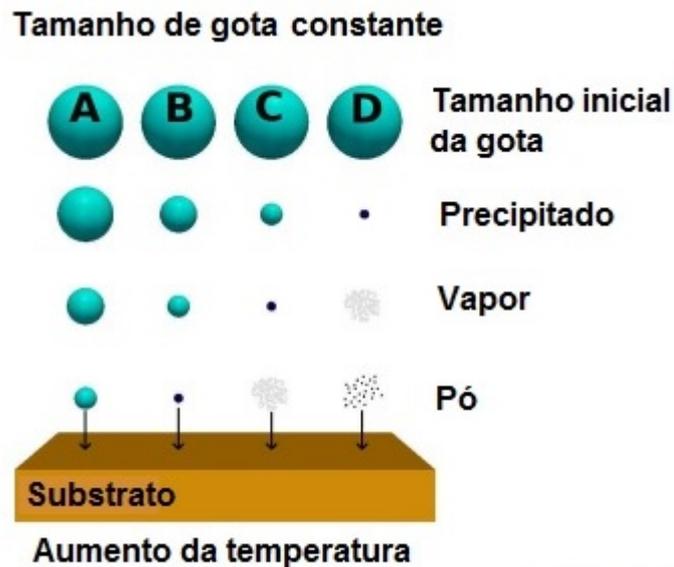


Figura 4.8-Fases de deposição da solução sobre substrato (FILIPOVIC *et al.*, 2013).

Observa-se que no processo A: Com a redução da temperatura a taxa de evaporação do solvente é baixa, promovendo a redução do tamanho de gota, possibilitando a chegada ao substrato na forma líquida

Em temperaturas mais elevadas o solvente evapora rapidamente durante o transporte, o tamanho das gotas diminui e ocorre a precipitação do sal precursor nas bordas da gota acarretando a decomposição de sais na superfície do substrato conforme o processo (B).

No processo C, em temperaturas intermediárias para altas pode ser observada a transição na redução do tamanho da gota para os três estágios: tamanho inicial, precipitado e vapor. A completa formação desta fase de vapor é desejável para uma adequada deposição via *CVD* (deposição química a vapor).

No processo D, para temperaturas elevadas, a taxa de evaporação do solvente torna-se bem maior, o precursor vaporiza antes de atingir o substrato e conseqüentemente partículas sólidas são formadas depois da reação química na fase de vapor.

A Figura 4.9 apresenta imagens de um estudo do efeito das temperaturas de deposição (200°C a 450°C) na morfologia dos filmes via *spray* pirólise realizado por López *et al.* (2014). A morfologia superficial dos filmes mudou significativamente com a temperatura de deposição, passando de poroso e áspero a 250°C (Figura 4.9 (a)) para denso e contínuo a 450°C (Figura 4.9 (b)).

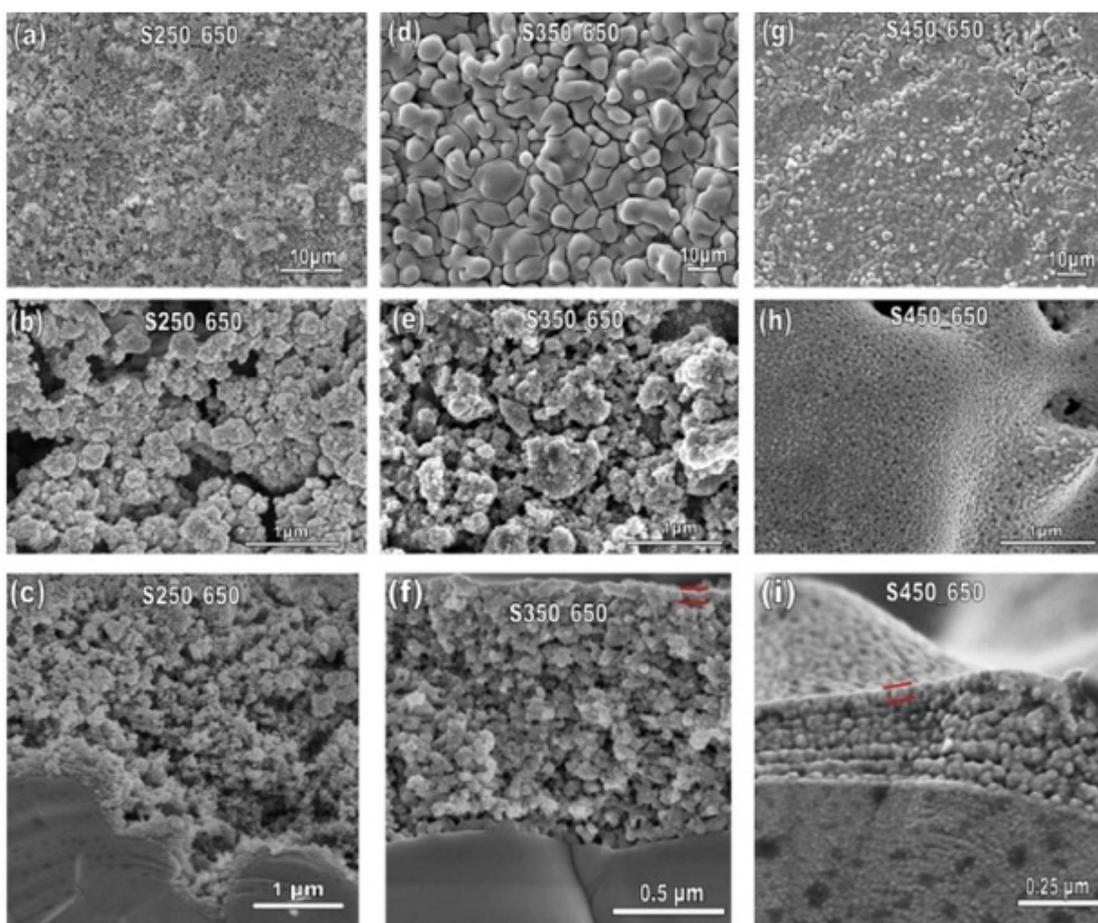


Figura 4.9 - Imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície e *cross-section* de cátodo LSCF depositado por *spray* pirólise sobre eletrólito de CGO ( $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ ) (LÓPEZ *et al.*, 2014).

Os filmes depositados a 250°C apresentaram microestrutura bastante porosa, esta que se estendeu ao longo de toda a espessura do filme, o que garante uma difusão efetiva do gás, Figura 4.9(a-c). Filmes com estrutura porosa e com presença de trincas foram obtidos a 350°C, Figura 4-7(d-f). A presença dessas porosidades e trincas é consequência da retração e sinterização do filme durante o tratamento térmico.

É importante observar que a superfície dos filmes, densificados por tratamento térmico (650°C), proporcionou uma redução gradual da porosidade sobre a espessura dos filmes. Na temperatura de 450°C, as gotas que chegam ao substrato contêm menor quantidade de solventes formando filmes com menor porosidade e mais finos (~25 µm) Figura 4.9 (i).

Durante a atomização as gotas percorrem uma distância até atingirem o substrato e durante este percurso uma alteração em seu tamanho pode ser observada. De acordo com Perednis *et al.* (2008) e Filipovic *et al.* (2013), os mecanismos de transporte que envolvem a atomização da solução precursora são os seguintes: a força gravitacional, elétrica, força de Stokes e termoforética.

**Força gravitacional:** Presente sobre as gotículas após a saída do atomizador, a intensidade da força aumenta com o aumento do tamanho da gotícula. Desta forma, a força gravitacional predomina no mecanismo de transporte das gotículas maiores. Entretanto, quando a gotícula se aproxima do substrato aquecido ocorre a evaporação e diminuição do seu tamanho, diminuindo a influência desta força ao longo do transporte entre atomizador e o substrato.

**Força elétrica:** Ocorre quando as gotículas estão carregadas eletricamente, gerando uma influência sobre o transporte das gotas. A técnica de deposição por *spray* eletrostático promove a formação de gotas carregadas pela diferença de potencial aplicada entre o atomizador e substrato.

**Força de Stokes:** Causada pela fricção entre o ar e a gotícula aspergida. A resistência oferecida pelo ar aumenta à medida que a velocidade relativa entre as gotículas e o ar aumenta. A versatilidade desta técnica na

obtenção de diferentes aspectos morfológicos depende das variáveis de deposição (temperatura de substrato, solventes, entre outros).

**Força termoforéticas:** Atuam sobre as gotas a partir da superfície aquecida devido as molécula de gás mais quente rebotam as gotículas com maior energia cinética do que as gotículas a partir do bico atomizador. Desta forma, pode-se concluir que o crescimento do filme se dá por meio do vapor das gotas que estão passando muito próximos do substrato aquecido, em uma forma de deposição química a vapor. Partículas que se agregam ao substrato formam uma deposição pulverulenta. De acordo com Perednis *et al.* (2008), ao forçar as gotas mais perto dos substratos aquecido, mas não encostando, seria a maneira mais eficiente desse tipo de crescimento de filme.

A Figura 4.10 apresenta o comportamento das gotas durante o processo de deposição. A atomização da solução propicia a formação de gotas com diferentes tamanhos proporcionando uma distribuição de tamanhos.

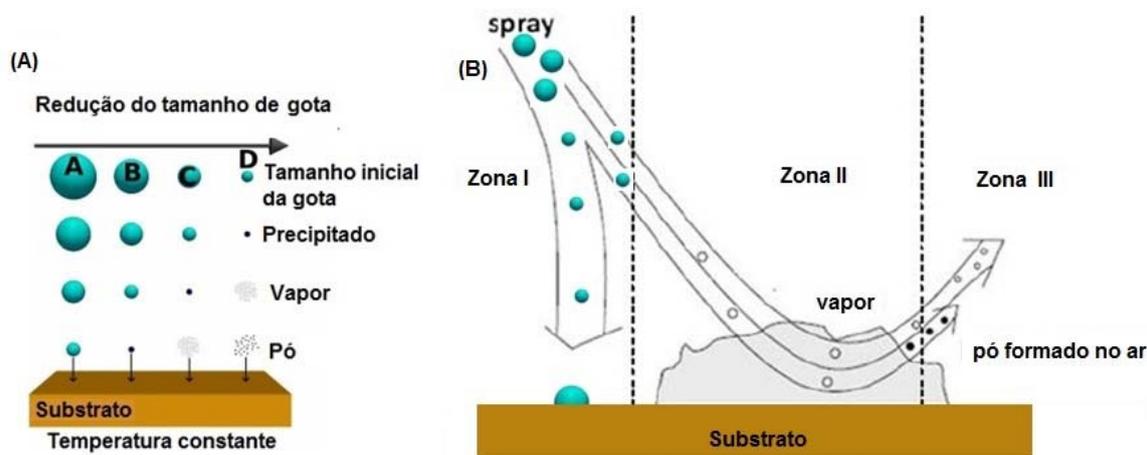


Figura 4.10 – Desenho esquemático do transporte de gotas até o substrato aquecido: (A) redução do tamanho de gota e (B) comportamento da gota ao chegar ao substrato (Adaptado, PEREDNIS *et al.*, 2008; FILIPOVIC *et al.*, 2013).

Durante a aspersão as gotas de solução, são transportados pelo fluxo de ar e evaporados atingindo a superfície do substrato. Na zona I observa-se que quando o tamanho de gota é grande ocorre o impacto da gota com o substrato,

promovendo a formação de um filme quebradiço devido à precipitação e/ou decomposição dos sais precursores. Na Zona II, o solvente vai sendo evaporado durante o transporte levando a uma redução do tamanho da gota e a formação de vapor promovendo a formação desejada de deposição via CVD devido à sublimação dos precipitados e das soluções precursoras. E a Zona III apresenta pequenas gotas que irão proporcionar a formação de pós não aderentes que serão arrastados durante o processo de deposição.

Jamale *et al.* (2013) via *spray* pirólise convencional avaliou a influência da temperatura (200°C, 250°C e 300°C) do substrato, na deposição de filmes de LSCF permanecendo os demais parâmetros constantes. As Figuras 4.11(a–d) apresentam as imagens da superfície das amostras juntamente com a *cross-section* nas temperaturas analisadas.

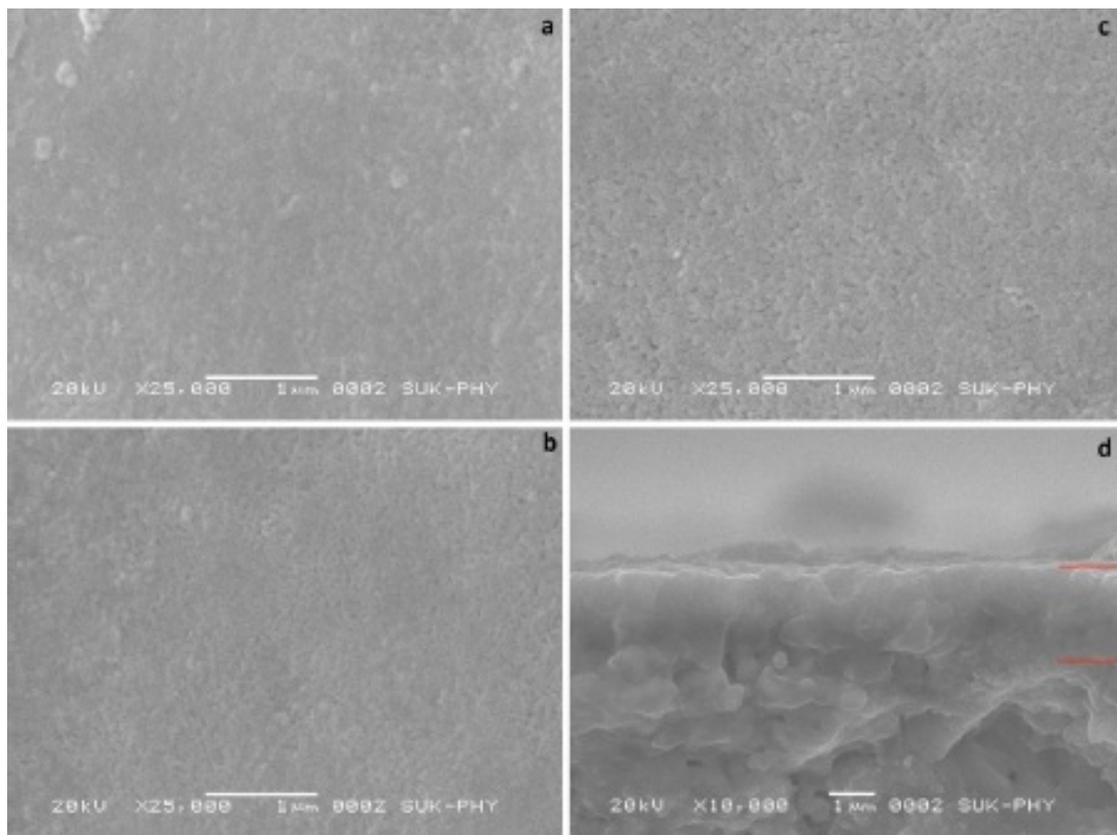


Figura 4.11 – Imagens por MEV da superfície (a) L200, (b) L250, (c) L300 e (d) *cross-section* do filme 300 tratado a 800°C/4h respectivamente (JAMALE *et al.*, 2013).

A Figura 4.11(a) e (b) apresenta a distribuição não uniforme das partículas na superfície do filme LSCF obtido via *spray* pirólise convencional, enquanto a Figura 4.11(c) apresenta uma microestrutura densa e uniforme devido ao mecanismo de crescimento de grão. A deposição em alta temperatura proporcionou a redução do número de particulados sobre o substrato, o que resultou na formação de um filme denso.

É possível também analisar a influência entre o tamanho médio de grão de filmes de LSCF e a temperatura de deposição. Jamale *et al.* (2013) observou que o aumento da temperatura promovia um aumento no tamanho de grãos conforme apresenta a Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Relação do tamanho de grão das amostras e parâmetro de rede (JAMALE *et al.*, 2013).

Amostra	Parâmetro de rede (Å)		Tamanho de grão (nm)
	A	c	
200°C	5,532	13,428	84
250°C	5,528	13,423	101
300°C	5,526	13,419	126

#### 4.3.5 Efeito do Tratamento Térmico

Os tratamentos térmicos são utilizados com objetivo de promover a decomposição total de orgânicos e outros derivados provenientes dos precursores. Geralmente os filmes depositados são amorfos inicialmente, desta forma os tratamentos térmicos são realizados para a obtenção de uma fase cristalina desejável.

Segundo Fu *et al.* (2005), filmes como-depositados de LSCF demonstraram amorfos, apresentando a estrutura cristalina perovskita apenas após o tratamento térmico a 750°C por 2h pela forma de deposição por *Spray* eletrostático. Comportamentos similares têm sido observados na técnica de *spray* pirólise pressurizado a ar com baixa temperatura de tratamento térmico (BECKEL *et al.*, 2006).

#### 4.3.6 Influência da natureza dos precursores e solventes da solução

A escolha da solução precursora a ser utilizada é bastante importante já que esta deve conter os cátions que farão parte do composto que constituirá o filme. Usualmente, utiliza-se um tipo de álcool misturado nas devidas proporções com água deionizada. A água tem como função dissociar as moléculas do precursor e o álcool deve facilitar a volatilização dos compostos que chegam do *spray* no substrato aquecido.

Na preparação de uma solução precursora, buscam-se as seguintes características:

- Conter os íons necessários para a formação do filme;
- Ser passível de atomização;
- Ser de fácil preparação e de baixo custo;
- Ser livre de precipitados que possam interromper o fluxo no sistema atomizador.

Os precursores geralmente empregados são compostos por nitratos, cloretos e sais orgânicos. A rota de utilização de precursores organometálicos e solventes orgânicos com temperaturas de decomposição mais baixas são vistos como favoráveis para melhorar a morfologia e a homogeneidade de sua composição.

A vantagem em utilizar este tipo de precursores está em controlar de maneira mais fácil o tamanho e as formas das partículas por meio da alteração dos parâmetros do *spray*. No entanto, este é um processo que requer altos custos, mas que pode ser resolvido por meio da substituição de compostos mais baratos, uma vez que os precursores só precisam ser solúveis no solvente e devem-se ser decompostos em óxidos na temperatura de deposição (HAMEDANI *et al.*, 2008).

Vários autores afirmam que a temperatura do substrato durante a deposição é um dos parâmetros mais críticos na deposição (CHEN, 1996; PEREDNIS, 2005; MORALES, 2005;). Entretanto, a temperatura ideal relatada para obtenção de filmes livres de trincas possui uma vasta faixa de temperatura de 80°C (DEVODA, 2005) a 500°C (SETOGUCHI, 1990).

O que sugere que a temperatura do substrato ao ser analisada isoladamente não é suficiente para determinar a qualidade do filme.

A influência dos solventes em diferentes proporções na deposição dos filmes finos LSCF por *Spray* pirólise foi analisada por Beckel *et al.*(2006) com o uso do etanol e Dietileno glicol mono butil eter (DGMBE) conforme apresenta a Figura 4.12.

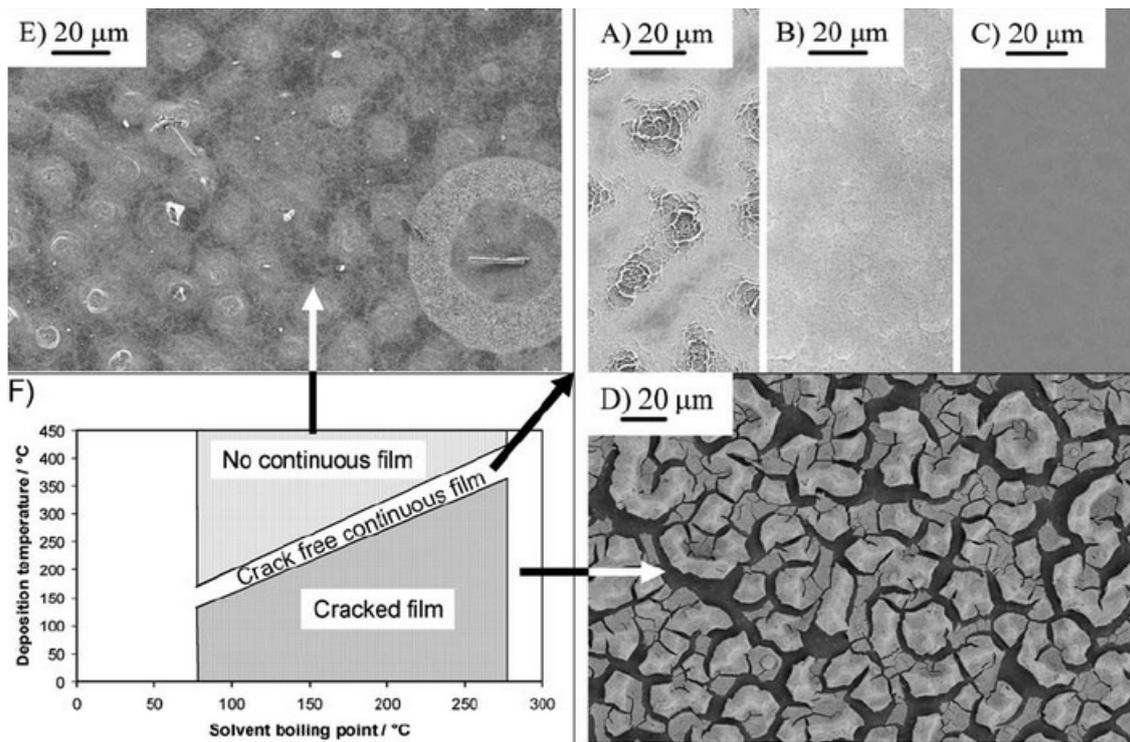


Figura 4. 12 – Imagens por MEV da superfície (A) a (C): Filmes depositados na temperatura de deposição ( $T_{dep}$ ) e do ponto de ebulição do solvente ( $T_{ebs}$ ) =1.16. (A) Deposição a 255°C composição de solvente 1/3 etanol, 2/3 de DGME; (B) 225°C 1/2 de etanol, 1/2 DGME; C)195°C, 2/3 etanol,1/3 DGME. D) deposição a 195°C,  $T_{dep}/T_{ebs}$ =1.02, E) deposição a 320°C com  $T_{dep}/T_{ebs}$ =1.31. (BECKEL *et al.*, 2006).

Beckel *et al.* (2006) relatou que nos filmes depositados a 225°C, ao aumentar o teor de etanol de 1/3 para 1/2 com a mesma razão da taxa de deposição e taxa de ebulição do solvente o filme apresenta-se livre de trincas. Quando a temperatura de deposição ( $T_{dep}$ ) e o ponto de ebulição ( $T_{ebs}$ ) apresentam razões entre  $1.15 < T_{dep}/T_{ebs} < 1.25$  filmes livres de trincas são

obtidos. Para filmes com razões menores de  $(T_{dep}) / (T_{ebs})$  ocorre deposições mais rápidas o que indica que algumas gotas já chegam secas e são aspergidas longe da superfície do substrato, o que não contribuem para a formação do filme. Chegando a conclusão que quando a razão da temperatura de deposição ( $T_{dep}$ ) e do ponto de ebulição do solvente ( $T_{ebs}$ ) é constante, filmes isentos de trincas eram obtidos, independentes da temperatura absoluta de deposição, embora as rugosidades dos filmes mudassem conforme a composição dos solventes.

Jamale *et al.* (2013) utilizou os precursores  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  para a composição dos filmes finos de  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CO}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$  com proporção de 3:1 de etanol e água (concentração de 0,25 mol/L) e obteve filmes com morfologia uniforme e densa a 300°C e com baixa condutividade.

Bernidi *et al.* (2006) observaram que as propriedades dos filmes obtidos tinham forte influência da concentração da solução precursora ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Ao aumentar a concentração da solução de 0,2 mols/L para 0,3 mols/L a espessura dos filmes aumentava de 0,45  $\mu\text{m}$  para 3  $\mu\text{m}$  nas condições de temperatura, volume de solução e distância de aspersion constante.

Farid *et al.* (2005) verificaram uma variação na resistividade e espessura dos filmes de  $\text{MnO}_2$  ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ )<sub>2</sub> em função da concentração da solução que variou entre 0,3 a 1 mol/L. Os resultados indicaram um aumento da espessura do filme passando de 50nm na concentração de 0,3 mols/l para 200 nm na concentração de 1 mol/L. E um valor mínimo de resistividade (0,21  $\Omega\text{-m}$ ) na concentração de 0,8 M.

## 5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O fluxograma da Figura 5.1 apresenta a metodologia proposta neste trabalho para obter via *spray* pirólise o filme de ferrita de lantânio dopada com estrôncio e cobalto.

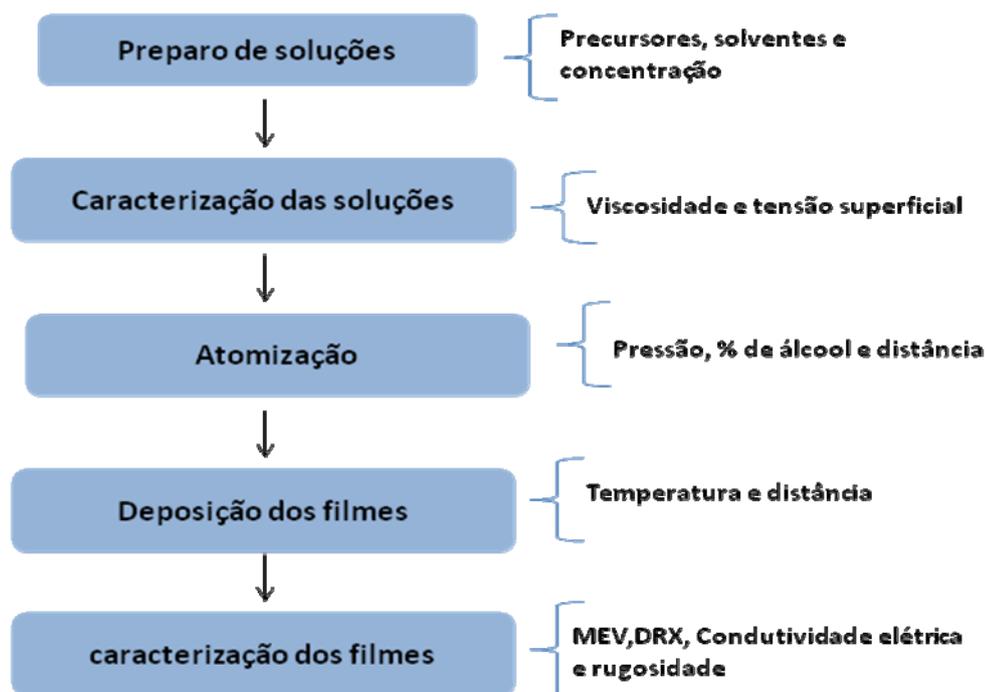


Figura 5.1- Fluxograma da metodologia empregada neste trabalho.

### 5.1 MATERIAIS

#### 5.1.1 Preparação das soluções precursoras

A primeira etapa deste trabalho consiste na preparação de uma solução precursora que será aspergida no substrato de silício. A concentração dos sais precursores foi fixada em  $10^{-2}$  mol/L, segundo modelos propostos na literatura (BECKEL, 2006). Os reagentes utilizados na preparação da solução precursora foram: nitrato de cobalto  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ , nitrato de lantânio  $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ , cloreto de estrôncio  $[\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ , nitrato de ferro nonahidratado  $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ , todos da marca VETEC e como solvente álcool etílico (99,3%) marca ZEPPELI e água destilada.

### 5.1.2 Substratos

Os *wafers* de silício (100) foram utilizados como substratos nas dimensões de 10x10 mm<sup>2</sup>. Para a limpeza dos substratos foi realizada a imersão em um béquer com álcool etílico e submetido à limpeza com auxílio de ultrassom durante 5 minutos em temperatura ambiente. A escolha do silício como substrato está relacionada à baixa rugosidade e a estabilidade da solução durante a aspersão.

### 5.1.3 Equipamento *Spray Pirólise*

O equipamento de deposição conforme a Figura 5.2 foi totalmente desenvolvido em laboratório buscando baixo custo e simplicidade, sendo formado basicamente pelos seguintes componentes:

- Um conjunto formado por uma chapa elétrica aquecida que consiste de uma resistência de forno elétrico (tipo mufla) coberta por uma chapa metálica envolvida por um isolante térmico;
- Um termopar utilizado para verificação da temperatura do substrato;
- Um aerógrafo (aspersor) responsável pela sucção da solução precursora do recipiente para a formação do *spray* conectado a uma bomba peristáltica e um controlador de temperatura.

Durante a deposição são utilizadas duas unidades do substrato, uma como referência localizada logo abaixo do termopar e a outra onde é realizada a deposição da solução aspergida. Na deposição, a aspersão das soluções ocorre de maneira automática, ao atingir a temperatura programada de deposição, ocorre o acionamento automático da bomba e da válvula solenóide que libera o ar comprimido promovendo desta forma a formação dos jatos.

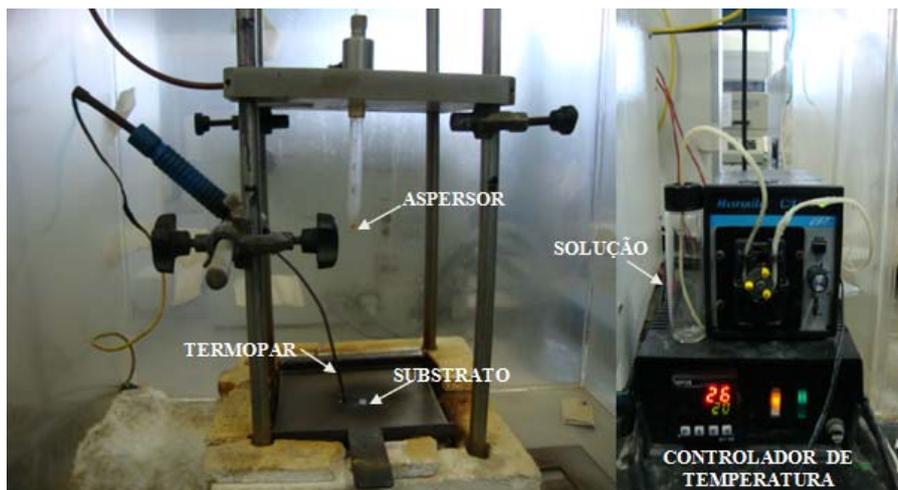


Figura 5. 2 - Equipamento de *spray* pirólise desenvolvido para este trabalho.  
Fonte: Elaborado pelo autor.

## 5.2 MÉTODOS

### 5.2.1 Parâmetros Operacionais

Durante a execução dos ensaios os parâmetros operacionais foram mantidos constantes, como: o volume da solução fixada em 40 ml/min por filme depositado e a pressão do ar comprimido em 0,4 bar. A escolha das composições está relacionada às formulações mais estudadas de acordo com a literatura (MUKHOPADHYAY *et al.*, 2014; LEE *et al.*, 2009; TAI *et al.*, 1995) exceto a composição de  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ , conforme apresenta Tabela 5.1.

Tabela 5. 1 - Variáveis analisadas na deposição dos filmes de LSCF.

Composições de LSCF	Temperatura (°C)	Distância (mm)
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$	130, 150, 170 e 200	120, 150 e 170
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$	200	120
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$	200	120
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$	200	120

As diferentes temperaturas analisadas neste trabalho estão relacionadas à investigação do filme  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$  em comparação com a menor

temperatura já aplicada aos demais filmes (200°C) e as menores distâncias de deposição, sendo assim, buscou-se analisar e comparar a estrutura formada com as demais composições, de acordo com os seguintes parâmetros apresentados na Tabela 5.1.

#### *5.2.1.1 Tratamento térmico*

A utilização do tratamento térmico tem como objetivo proporcionar uma reorganização estrutural dos filmes, com o eventual crescimento dos grãos cristalinos, objetivando a formação de um filme. O tratamento térmico foi realizado em forno elétrico tipo mufla (SANCHIS) na temperatura de 750°C com patamar de 2 horas e taxa de aquecimento de 2,5°/min.

### **5.2.2 Caracterização tecnológica dos filmes**

#### *5.2.2.1 Análise qualitativa das fases presentes*

Os pós e filmes cerâmicos obtidos a partir da aspersão da solução foram avaliados em relação às fases cristalinas presentes. Para tal, a técnica de difração de raios X (DRX) foi empregada como método de análise, utilizando um difratômetro PHILIPS (modelo X'Pert MPD), equipado com um tubo com ânodo de Cu e monocromador de grafite na ótica secundária, operando a 40 KV e 40 mA. A análise serão realizadas em uma faixa  $2\theta$  de 5 – 75°, com passo de 0,05° por 1 s. Todas as análises foram realizadas utilizando a radiação Cu K $\alpha$ .

#### *5.2.2.2 Análise microestrutural*

A microestrutura dos filmes foram analisados através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando-se o microscópio TM 3000 Top Microscope (HITACHI), operando em modo de elétrons retroespalhados, e um MEV JEOL modelo JSM 6060, operando em modo de elétrons secundários, sendo necessário neste último recobrir as amostras com uma fina camada de ouro, tornando-as condutivas. Através desta análise se deseja observar

possíveis porosidades, trincas e heterogeneidade e também a espessura dos filmes através da observação da secção transversal do filme sobre substrato.

As medições de tamanho de partículas foram realizadas com o auxílio do *software Image J*<sup>®</sup> com a utilização da ferramenta *Analyze particles counter* (analisador e contador de partícula), que possibilita a medição e contagem dos objetos dentro das micrografias utilizadas, neste caso, uma imagem de MEV com magnificação de 500X. A análise é realizada de acordo com os parâmetros configurados citados a seguir:

- *Set Scale*: Identificação e calibração da medida a ser feita na imagem e escolha da unidade de medida.
- *Set measurements*: Escolha das medidas a serem aplicadas na imagem (perímetro, área, centro de massa, entre outros).
- *Display Results*: Resulta nas medidas para cada partícula exibida na janela de resultados. Fornecendo resumos sobre: a quantidade de partículas, comprimento de partícula, média de tamanho, ângulo de medidas das imagens.

Para estimar o número de trincas presentes nos filmes foi realizada a contagem do número de trincas por unidade de comprimento por meio da aplicação direta sobre a imagem por meio das ferramentas do *Software Image J*<sup>®</sup>. A interseção das trincas com uma linha imaginária foram medidas usando uma imagem de MEV (500X).

### 5.2.2.3 Determinação do tamanho de cristalito

O tamanho de cristalito foi determinado a partir da orientação cristalográfica dos planos com orientação (100) pelo método *single line*, correspondente a um pico no espectro de difração de raios X localizados em aproximadamente  $2\theta$  igual a  $70^\circ\text{C}$ . O cálculo do tamanho de cristalito foi realizado utilizando a fórmula de Scherrer, apresentada na Equação 5.1. O *software Winfit* 1.2 foi empregado para a aproximação matemática.

$$D_c = \frac{0,89 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \text{Equação 5.1}$$

onde:

$D_c$  = tamanho de cristalito;

$\lambda$  = comprimento de ondas dos raios X;

$\beta$  = largura do pico de difração medida a meia altura;

$\theta$  = ângulo correspondente ao pico.

Os difratogramas utilizados para esta análise foram obtidos em um difratômetro de raios X da marca PHILIPS, modelo X' PERT, com incidência de radiação  $K_\alpha$  do cobre com  $\lambda$  médio e uma velocidade de varredura de  $0,01^\circ$  por segundo na região  $2\theta$  variando entre  $31$  a  $34^\circ$ , tendo em vista que nesta faixa ocorreu a presença de picos mais intensos do filme analisado.

#### 5.2.2.4 *Análise termogravimétrica e termodiferencial*

As análises térmicas serão realizadas em um equipamento *Mettler Toledo* (ATG/ATD A851), utilizando uma atmosfera de ar sintético. As análises foram realizadas na faixa entre  $50$  a  $900^\circ\text{C}$  com uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . A amostra analisada foi depositada e posteriormente raspada para a obtenção do pó, sem a interferência do substrato.

#### 5.2.2.5 *Perfilometria*

A técnica de perfilometria foi utilizada para analisar a rugosidade e espessura dos filmes, onde se coloca a ponteira próxima à borda da amostra, fazendo com que a ponteira passe na região de degrau do filme que contenha uma diferença de altura do filme para a superfície isenta de deposição. Ao término da varredura é gerado automaticamente o perfil da altura medida. Assim, as análises serão realizadas no equipamento Perfilômetro modelo Count-G (*Bruker*) pertencente ao Laboratório de Fotoquímica e Superfícies (LAFOS – UFRGS).

### 5.2.3 Caracterização Elétrica

Os valores de energia de ativação indicam que o mecanismo de reação da redução do oxigênio está relacionado com os processos de transferência de carga e os processos de difusão. A energia de ativação ( $E_a$ ) foi determinada por meio da relação de Arrhenius (Equação 5.2):

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{\left(\frac{E_a}{KT}\right)} \quad \text{Equação 5.2}$$

onde :

$\sigma$  = condutividade;

$\sigma_0$  = fator pré-exponencial;

$K$  = constante de *Boltzman*;

$T$  = a temperatura de operação.

A energia de ativação do processo de condução elétrica foi determinada através da curva de condutividade em função da temperatura. As medidas elétricas foram realizadas usando um equipamento AUTOLAB FRA variando a frequência de 1 Hz até 10<sup>6</sup>Hz com sinal de 50 mV e a temperatura de 100 até 550°C.

Para realizar o ensaio foi utilizado um forno acoplado a um controlador da marca INTI, modelo FTK 1100. As amostras foram preparadas na forma de pó utilizando um anel de alumina e como contato com os eletrodos utilizou-se uma folha de platina. As medidas foram realizadas no Laboratório de Cerâmicas Avançadas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

### 5.2.4 Caracterização ótica do sistema de atomização

Uma câmera fotográfica Modelo CCD marca IMAGER PRO SX – LA VISION com lentes marca NIKON (50 mm, 1; 1.4D) foi utilizada para captura de imagens. A câmera foi posicionada sobre uma bancada à frente do atomizador da solução, este com altura de 120 mm. Um sistema de laser da marca QUANTEL modelo *Ever Green-Big Sky laser series* com comprimento de onda 532 nm, pulso de 5 nanosegundos e energia de 600 mJ foi aplicado durante a aspersão

da solução, esta com pressão de 0,4 bar e vazão de 4ml/min. Com isso, foi possível obter imagens do comportamento do cone, assim como a distribuição do tamanho das gotas produzidas durante a atomização. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Combustão da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. A Figura 5.3 apresenta o equipamento utilizado para a realização do ensaio.

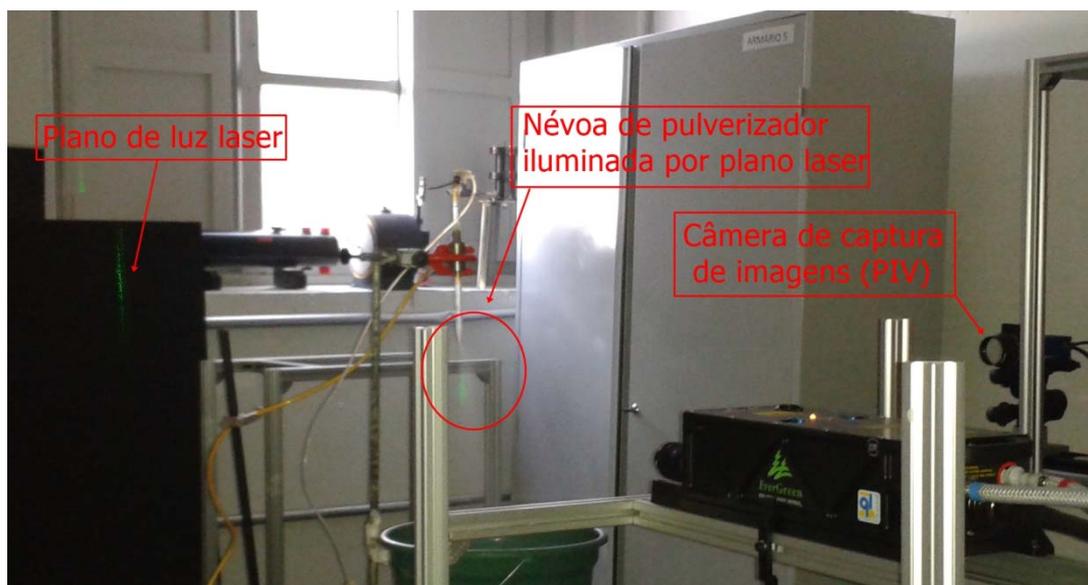


Figura 5.3 – Aparato do sistema de captura de imagem durante a atomização das soluções precursoras.

Também foi utilizada a ferramenta *Angle Tool* que permite medir um ângulo definido por três pontos, a fim de determinar o valor do ângulo de cone produzido durante a aspersão nas imagens obtidas pela câmera de captura. A medida é feita a partir do bico do atomizador das soluções precursoras analisadas a uma distância de 120 mm.

### 5.2.5 Tensão superficial

As medidas de tensão superficial foram realizadas pelo método do peso das gotas já que este pode ser aplicado para determinar a tensão superficial de diferentes tipos de tensoativos e líquidos puros sendo bastante utilizado devido

a sua simplicidade, nas determinações exploratórias da tensão superficial de soluções em laboratórios (NETO *et al.*, 2009).

No método emprega-se uma bureta fixada em suporte universal acoplada a um erlenmeyer e com o auxílio do regulador da bureta é possível ajustar a queda das gotas em intervalos de um minuto. Para determinar a tensão superficial foi necessário relacionar o raio ( $r$ ) da circunferência da gota, que será idêntico ao raio interno da vidraria utilizada e a massa da gota ( $m$ ), conforme apresenta a Equação 5.3.

$$r = -0,02815 + 3,81292 \cdot m \quad \text{Equação 5.3}$$

Durante o desprendimento a força exercida pelo peso da gota ( $m \cdot g$ ) é equilibrada pela tensão superficial ( $\gamma$ ) multiplicada pela circunferência ( $2 \cdot \pi \cdot r$ ) da gota formada. Desta forma, a tensão superficial pode ser calculada pela medida da massa ( $m$ ) de uma gota do líquido, ou mesmo, pelo volume da gota ( $V$ ) e a densidade do líquido ( $\rho$ ). Em seguida, buscou-se aplicar o resultado na Equação 5.4:

$$\gamma = \frac{m \cdot g}{2 \pi \cdot r \cdot f} = \frac{V \cdot \rho \cdot g}{2 \pi \cdot r \cdot f} \quad \text{Equação 5.4}$$

Barcellos *et al.* (2004) observaram que o fator de correção ( $f$ ) depende da razão  $r/V^{1/3}$ , onde  $r$  é o raio na extremidade do tubo e  $V$  o volume de uma gota, sendo obtido através de uma interpolação gráfica com valores de  $r/V^{1/3}$  entre 0,6 e 1,2, onde a inclinação é menos acentuada. Para cada solução analisada foram coletadas 10 gotas sendo o experimento realizado dez vezes a uma temperatura de 25°C.

### 5.2.6 Viscosimetria aparente

As medidas de viscosidade foram obtidas utilizando um viscosímetro digital de bancada da marca Brookfield, modelo LVDV-II, com adaptador para

pequenos volumes, *spindle* SC4-18. Este equipamento trabalha com a técnica de viscosimetria rotacional com a geometria de cilindros concêntricos. Neste sistema um disco é inserido dentro de um pequeno recipiente que contém a suspensão.

A técnica mede o torque necessário para manter um rotor com velocidade angular constante no fluido a ser medido. Sendo dependente da altura do disco em relação ao fundo do frasco e do seu raio. A viscosidade ( $\eta$ ) é obtida a partir da relação entre o torque ( $M$ ) e a velocidade angular ( $\omega$ ), onde a tensão de cisalhamento será a consequência do torque e a taxa de cisalhamento da velocidade angular. A Equação 5.5 apresenta a relação entre essas variáveis:

$$\eta = \frac{M \cdot 2 \cdot X}{\omega \cdot \pi \cdot R^4} \quad \text{Equação 5.5}$$

Os ensaios de viscosidade foram realizados em quintuplicada à temperatura ambiente.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 Influência do solvente na formação do *spray*

A Tabela 6.1 apresenta a relação da viscosidade das soluções com diferentes proporções de etanol.

As soluções de etanol e água apresentaram respectivamente valores acima dos citados na literatura. De acordo com Yao *et al.* (2012), a presença dos íons dissolvidos na solução interferem na viscosidade. A viscosidade medida foi maior para as misturas com teor de etanol entre 50 e 75%, sendo igual a 2.67 mPa-s.

Tabela 6. 1 - Viscosidade das misturas de água – etanol a 25°C.

Proporção de etanol (%)	0	50	75	100
Viscosidade (mPa-s)	1,6	2,67	2,67	2,13

Ejim *et al.* (2010) e Yao *et al.* (2012) verificaram que a viscosidade influi significativamente nos aspectos que envolvem a determinação da estrutura do *spray* e na atomização do líquido. Por outro lado, neste trabalho tal comportamento não foi observado uma vez que as viscosidades das misturas apresentaram valores baixos quando comparados aos do trabalho desenvolvido por Yao *et al.* (2012) com viscosidades superiores a 29,9 mPa-s (água:glicerol). A Figura 6.1 mostra os efeitos do teor de etanol na mistura sobre a tensão superficial da gota e seu diâmetro formado durante a atomização da solução.

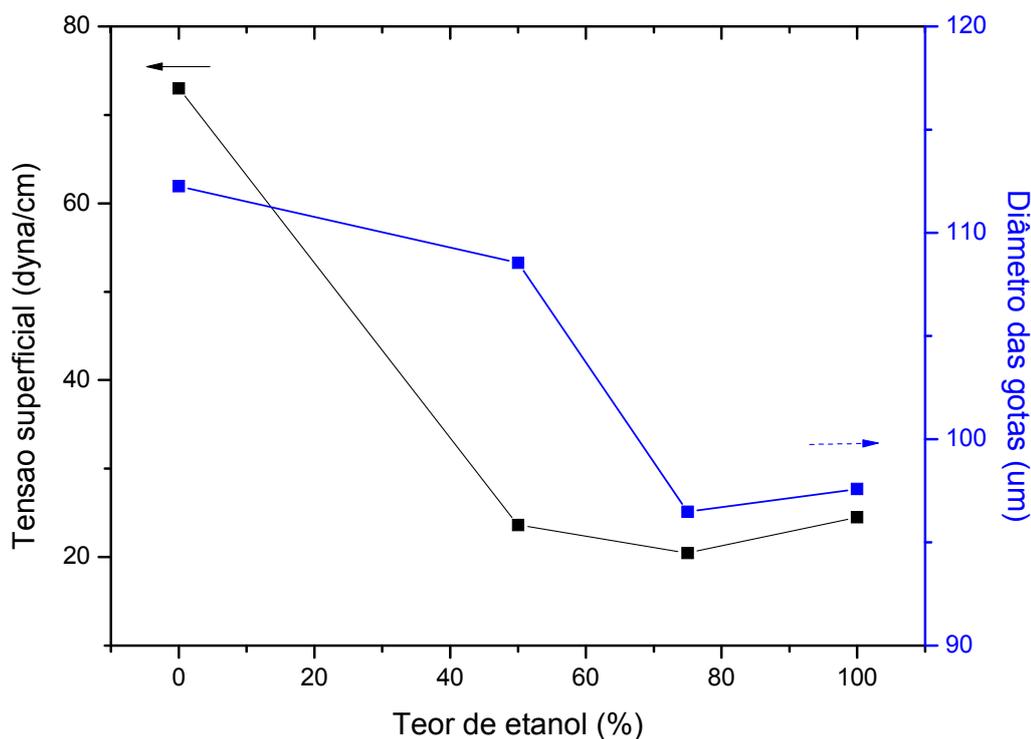


Figura 6. 1 - Relação entre tensão superficial e o diâmetro das gotas com diferentes proporções de etanol.

Inicialmente, verifica-se que tanto os valores da tensão superficial quanto diâmetro de gotas são maiores para a solução preparada apenas com água (sem etanol).

Para teores de 50 e 75% de etanol ocorre uma redução da tensão superficial. A baixa tensão superficial da solução durante a atomização, favorece a formação de gotículas menores durante a aspersão, formando um *spray* com maior ângulo do cone (DAVANLOU *et al.*, 2015), conforme a tendência apresentada na Figura 6.1.

Para os teores de 100% de etanol, pode-se observar que a tensão superficial e o diâmetro das gotas aspergidas sofreram um rápido aumento, comportamento contrário ao que foi apresentado nas outras concentrações. Pode-se concluir, portanto, que para teores de 100% de etanol o tamanho da

gota aumenta em função da viscosidade e ou tensão superficial do líquido atomizado, sendo a viscosidade a propriedade que exerce a maior influência.

Ejim *et al.* (2010) e Lefebvre *et al.* (1991) apresentaram correlações entre o tamanho dos diâmetros das gotas e as propriedades dos fluídos. Observaram que o aumento do tamanho das gotas é diretamente proporcional ao aumento da tensão superficial e viscosidade. De acordo com Yao *et al.* (2012), é mais fácil atomizar fluídos menos viscosos quando comparados a fluidos mais viscosos de similar tensão superficial.

Neste trabalho, foi observado que para soluções com viscosidades similares, a tensão superficial é a propriedade que influencia diretamente na formação das gotas e no diâmetro das gotas aspergidas para até 75% de etanol. Para maiores quantidades de etanol no meio, verifica-se um aumento do diâmetro de gota, na técnica *spray* pirólise o diâmetro de gota combinado com sua taxa de evaporação torna-se fundamental para compreender a morfologia do filme depositado.

Sabe-se que a escolha do solvente é um dos fatores que interferem nas propriedades físicas da solução, como no ponto de ebulição, na solubilidade dos sais precursores e na formação de gotículas do *spray* (RODRIGUES *et al.*, 2008). Com auxílio do *Software Image J*<sup>®</sup>, foram analisados os jatos de aspensão da solução de  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ , devido esta ser o objeto principal deste estudo, com diferentes proporções de etanol conforme apresenta a Figura 6.2.

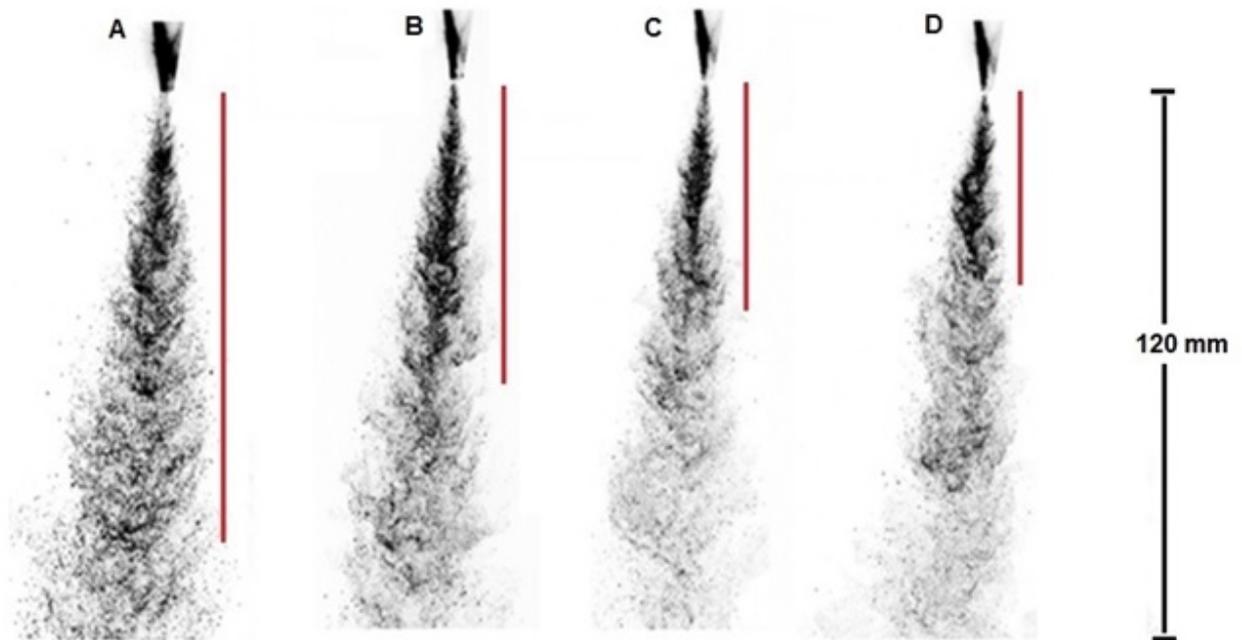


Figura 6. 2 - Imagem dos cones de aspersão produzidos a 120 mm de distância do substrato durante a atomização das soluções com diferentes proporções de solventes: A (água 100%), B (3:1) etanol/água, C(1:1) etanol/água e D (100% etanol).

Os resultados demonstrados pela projeção dos *sprays* com diferentes teores de etanol indicam que a densidade dos jatos de aspersão mostra coloração menos intensa à medida que ocorre um maior teor de álcool adicionado na solução. O ponto de ruptura das soluções pode ser observado por meio da intensidade enegrecida dos jatos de aspersão evidenciados na reta ao lado da imagem do *spray*, conforme a Figura 6.2. Essa região pode indicar o ponto máximo em que a solução gera gotas com diâmetros maiores e logo em seguida, essas gotas se espalham no processo de atomização.

Desta forma, é possível observar que o ponto de ruptura das soluções aspergidas ocorre em distâncias diferentes, sendo a maior distância para as soluções com menor percentual de etanol. O ponto de ruptura das soluções está relacionado diretamente com a propriedade da tensão superficial, uma vez que quanto maior a tensão superficial, maior será a distância do ponto de

ruptura da solução, o que ocasiona a geração de gotas com diâmetros maiores durante a aspersão.

Segundo Yao *et al.* (2012), a distância do bico atomizador ao ponto de rompimento do líquido, conhecido como ponto de ruptura da lâmina, torna-se mais distante à medida que a viscosidade dos fluidos aumenta. Porém, neste trabalho pode-se observar que a viscosidade neste caso não exerceu influência significativa para todas as aspersões. Como é observado na Figura 6.2 (A) já que o ponto de ruptura da lâmina possui a maior distância e a solução (0% de etanol) possui a menor viscosidade.

A Figura 6.3 (A) e (B) apresentam respectivamente imagens obtidas pela câmera rápida de alta resolução referente à atomização da solução de LSCF ( $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ ) sem etanol e após tratamento de imagem utilizando o *software Image J*®. As atomizações foram realizadas com fluxo de 4 ml/min controlado por meio de uma bomba peristáltica e uma pressão constante de 0,4 bar com distância de aspersão de 120 mm.

Segundo Chung e Presser (2001), o elevado valor da tensão superficial do líquido inibe o crescimento das instabilidades na lâmina que proporciona o atraso no começo da desintegração da lâmina. A atomização ocorre em lugares mais afastados do bico de saída do injetor e são obtidos tamanhos de gotas maiores.

A Figura 6.4 apresenta os valores estimados por *Image J* para o ângulo do cone formado para as soluções precursoras analisadas. Maiores teores de etanol promovem um aumento nos valores do ângulo do cone medido. O ângulo do cone pode interferir na concentração de gotas que chegam ao substrato devido à dispersão radial que ocorre durante o transporte das gotas formadas pelo *spray* atomizado (FAN *et al.*, 2012).



Figura 6. 3 - Imagem dos cones de aspersão produzidos a 120 mm de altura, sem etanol da solução  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ : (A) Imagem obtida pela câmera rápida e tratada.

Chen *et al.* (1992) relataram que o ângulo do cone aumenta consideravelmente por meio da alteração da pressão ou redução da viscosidade. Entretanto, a viscosidade dos fluidos estudados variaram de 1mPa-s a 12mPa-s, valores significativamente maiores que os valores obtidos neste trabalho.

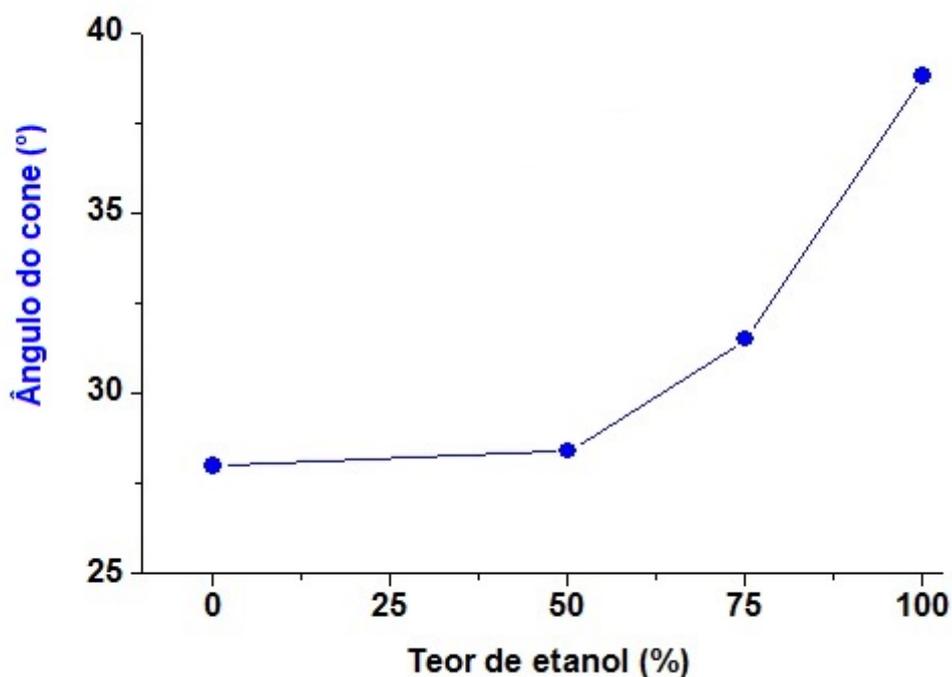


Figura 6. 4 - Relação entre a formação do ângulo do cone de aspersão com diferentes proporções de etanol.

## 6.2 Caracterização dos filmes

A Figura 6.5 apresenta a análise térmica através das curvas de termogravimetria e sua derivada (ATG e DTG) dos filmes de  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ . A curva de ATG do filme depositado a  $200^\circ\text{C}$  apresentou uma perda de massa total de aproximadamente 30% até  $600^\circ\text{C}$ . Observam-se três diferentes perdas de massa no intervalo entre  $100^\circ\text{C}$  e  $450^\circ\text{C}$ .

Inicialmente, a perda de massa de 7% associada com a remoção da água adsorvida na superfície, os demais provavelmente indicam o início da decomposição dos nitratos. Hagiwara *et al.* (2007) relataram que entre  $400$  e  $500^\circ\text{C}$  ocorre uma perda de massa correspondente à liberação de óxido nítrico (NO) decorrente da decomposição dos precursores.

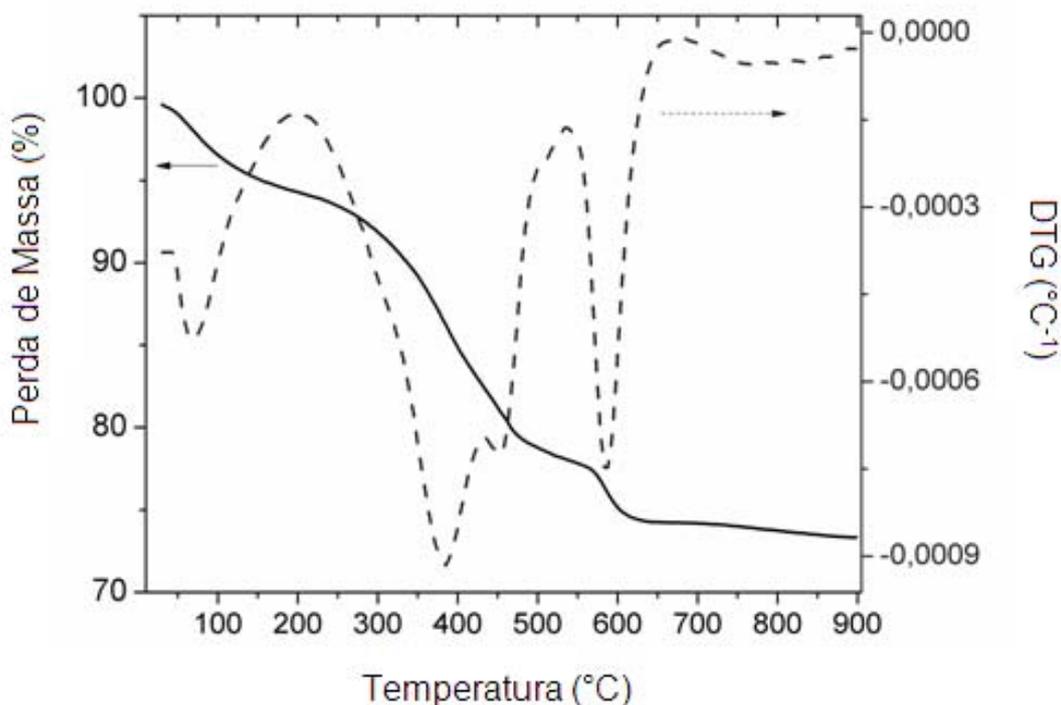


Figura 6. 5 - Análise termogravimétrica (ATG) e análise termodiferencial (DTG) das amostras depositadas com etanol/água (3:1) como solvente com distância de deposição de 120 mm e temperatura de 200 °C.

Na Figura 6.5, ainda é possível verificar uma perda de massa significativa na faixa de 500 a 600°C, provavelmente corresponde à formação da fase LSCF. Os resultados da análise térmica indicaram que acima de 750°C não ocorre perda significativa de massa. Assim, o tratamento térmico dos filmes foi realizado à temperatura de 750°C por 2 horas.

Na curva DTG, é possível verificar quatro picos endotérmicos a 85°C, 371°C, 450°C e 575°C. O primeiro pico está associado provavelmente à água adsorvida, conforme discutido anteriormente. Para a temperatura de 371°C, ocorre um pico de maior intensidade, ao lado de dois picos próximos a essa temperatura, aproximadamente a 302°C e 435°C. Esses picos provavelmente indicam a formação de compostos gasosos que evoluem a partir da liberação de alguns compostos tais como NO e OH provenientes dos sais da solução.

A Figura 6.6 apresenta a análise por difração de raios X (DRX) do filme usando a solução de água/etanol (3:1) como-depositado a 200°C e tratado termicamente a 750°C por 2h. O filme como-depositado apresenta estrutura amorfa.

Após o tratamento térmico a 750°C por 2 horas, foi identificada a fase cristalina majoritária de estrutura romboédrica correspondente à ficha (JCPDS #89-1268) de LSCF, como se esperava para esta composição de acordo com a literatura (ACUNÃ *et al.*, 2011).

Observou-se a presença de três picos com baixa intensidade correspondente a uma fase secundária de  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Provavelmente, a formação de óxido de lantânio pode estar relacionada com a elevada estabilidade térmica do nitrato de lantânio, conforme tratado por Hagiwara *et al.* (2007). Com isso, durante o processo de deposição pode ter ocasionado a formação de precipitados do sal precursor do lantânio, comprometendo a homogeneidade do filme.

A presença do óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) em filmes é indesejável, pois o mesmo tende a se hidratar o que pode causar desintegração da estrutura formada. Além disso, pode dificultar a adesão entre o eletrodo e o eletrólito. Logo, ocorre uma redução do desempenho eletroquímico, não sendo viável para aplicações em SOFC (MACEDO *et al.*, 2009; GARCIA *et al.*, 2010).

A ocorrência desta fase também foi observada por Gaudon *et al.* (2002) em manginitas de lantânio e estrôncio. Macedo *et al.* (2009) também observaram a presença desta mesma fase na análise da DRX para a temperatura de tratamento de 700°C com patamar de 2 horas.

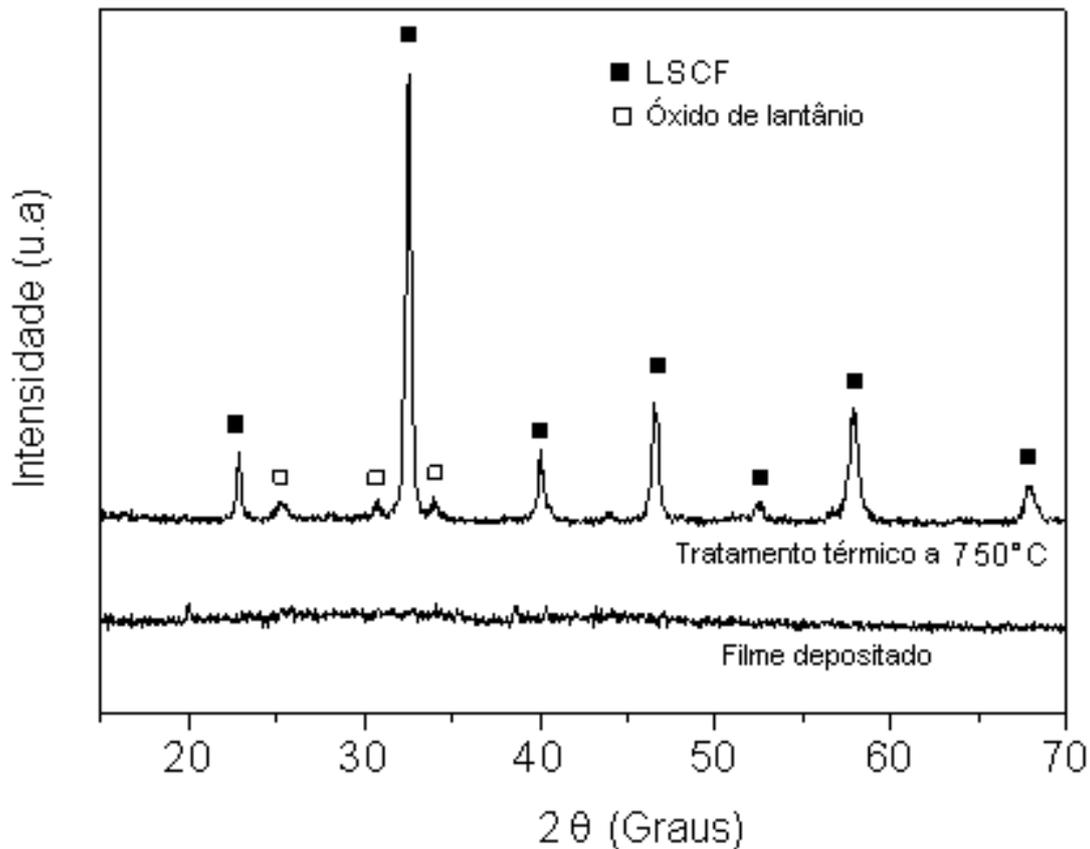


Figura 6. 6 - Difração de raios X dos filmes de  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}$  (3:1), depositados a  $200^\circ\text{C}$  e tratados a  $750^\circ\text{C}/2\text{h}$  na distância de 120mm.

### 6.3 Filmes de LSCF com diferentes teores de etanol

As imagens de MEV para o filme como-depositado com 0% de etanol com distância de atomização de 120 mm e a  $200^\circ\text{C}$  não foram obtidas devido à presença de umidade no filme o que impossibilitou atingir o nível de vácuo no MEV para a captura de imagem, já que na deposição do filme ocorria a chegada de gotas da solução atomizadas (em estado líquido) sobre o substrato.

A elevada tensão superficial da água ( $73 \text{ dyna.cm}^{-1}$ ) provocou a formação de gotas com maior diâmetro médio, aproximadamente de  $112 \mu\text{m}$ . Além disso, o cone de aspersão apresentou menor ângulo de abertura ( $28^\circ$ ), promovendo uma menor dispersão radial do *spray*, sugerindo a chegada de um *spray* mais concentrado sobre o substrato.

A Figura 6.7 apresenta a morfologia do filme de  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$  (LSCF) com 0% de etanol depositado a  $200^\circ\text{C}$  e tratado termicamente a  $750^\circ\text{C}$  com distância de atomização de 120 mm.

O filme apresentou-se denso e com intensa presença de trincas em toda sua superfície, sua morfologia pode está relacionada ao mecanismo de chegada das gotas ao substrato. Sugere-se que ocorra uma lenta secagem das gotas durante a aspersão e a presença de poucos precipitados, fazendo com que haja maior concentração de solventes que ao atingir o substrato ocasiona uma elevada retração, o que contribui na formação de trincas.

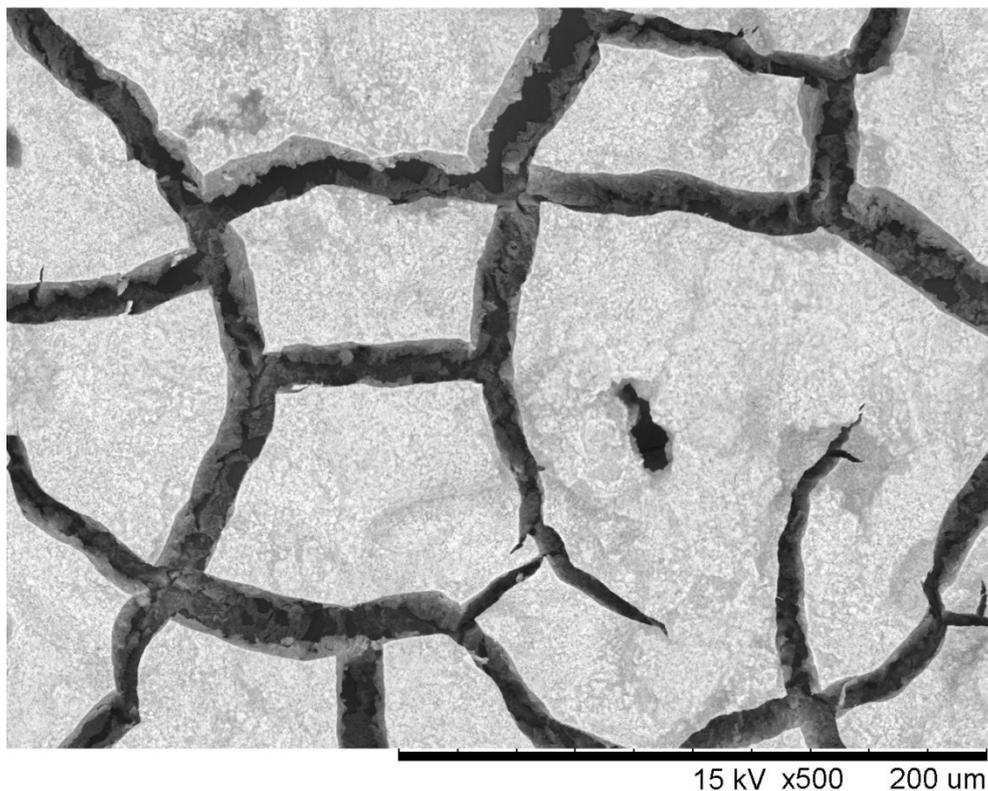


Figura 6. 7 - Imagem por MEV da superfície do filme tratado termicamente a  $750^\circ\text{C}$  depositado por *spray* pirólise sem etanol, na temperatura de  $200^\circ\text{C}$  com 120 mm de distância do substrato.

A Figura 6.8 apresenta as imagens de MEV dos filmes como-depositado e tratado, respectivamente, com diferentes teores de etanol: 50% de etanol (A e B), 75% de etanol (C e D) e 100% de etanol (E e F).

Os filmes como-depositados que utilizaram 75% de etanol com adição de água apresentaram porosidade, conforme imagens da Figura 6.8 (C). Isto ocorre provavelmente pelo fato da adição de etanol proporcionar o aumento da dissolução dos sais precursores da solução, ocasionando a redução da evaporação do solvente, fazendo com que gotas mais ricas em sais precursores atinjam o substrato e posteriormente, se decomponham, proporcionando a formação de uma morfologia porosa na superfície dos filmes.

Este mesmo comportamento foi obtido por Fu *et al.* (2005) ao adicionar um solvente mais volátil (75% etanol) juntamente com água (25%) o que possibilitou a formação de filmes de LSCF com uma morfologia porosa, semelhante a este trabalho.

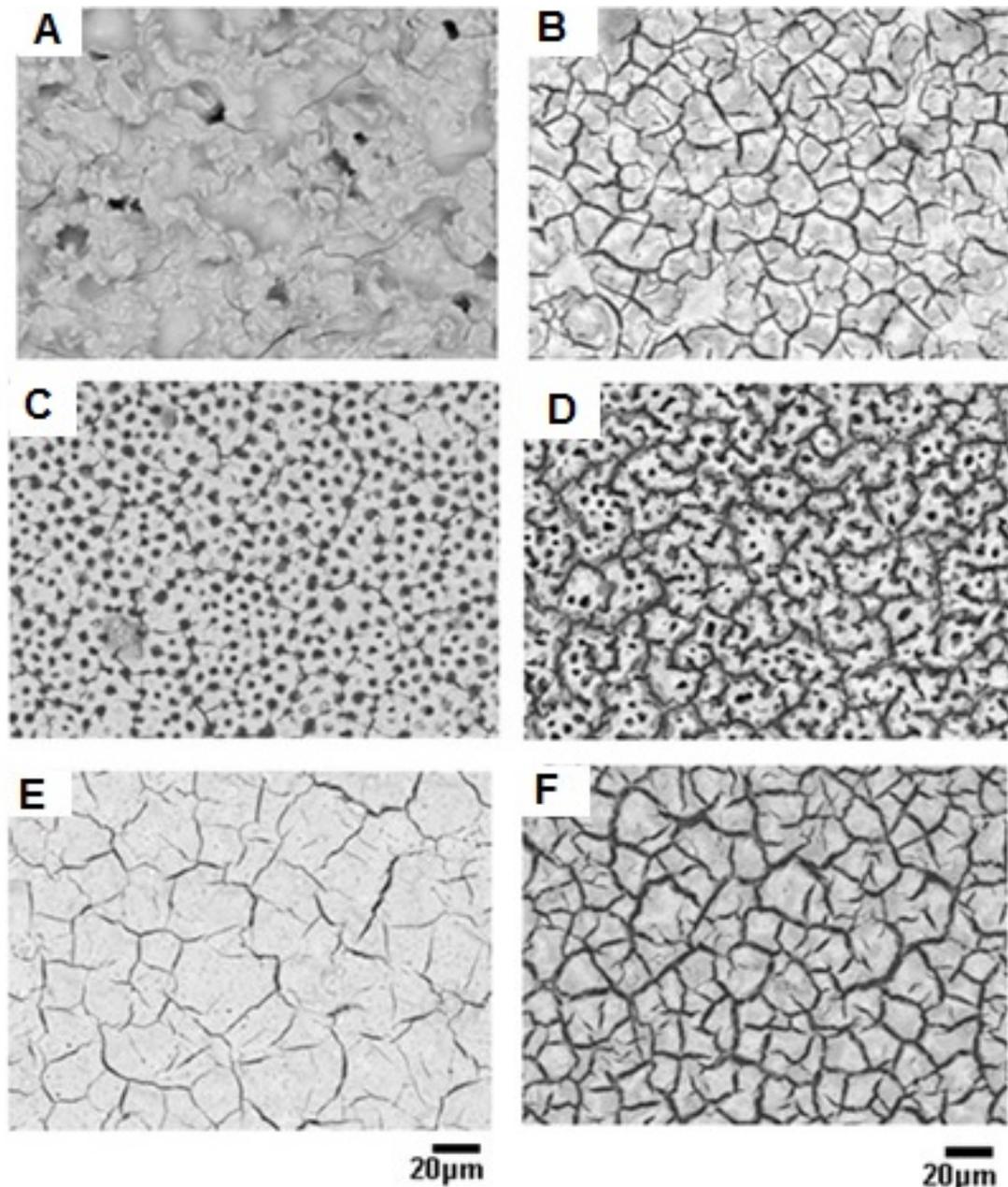


Figura 6. 8 - Imagem por MEV da superfície dos filmes depositados por *spray* pirólise com diferentes solventes a 120 mm de distância do substrato a 200°C: 50% etanol (A) como-depositada e (B) tratada a 750°C; 75% etanol (C) como-depositada e (D) tratada a 750°C; 100% etanol (E) como-depositada e (F) tratada a 750°C.

Em relação à formação do filme craquelado apresentado na Figura 6.8 (E), a morfologia formada está relacionada à lenta secagem e a presença de poucos precipitados na gota, assim os filmes depositados possuem alta

concentração de solvente que ao atingir o substrato promove uma elevada retração, o que ocasiona o desenvolvimento de trincas (BECKEL *et al.*, 2006).

A retração é devido à redução das tensões residuais, ocasionada pela transformação da energia armazenada na deformação elástica, essa que suporta o filme até seu rompimento. As tensões residuais são mais elevadas com o aumento da espessura do filme (RESNIK *et al.*, 2005).

Segundo Beckel *et al.* (2006) os principais parâmetros para a deposição são a secagem e a cinética de decomposição das gotas durante a aspersão e o crescimento do filme, que são determinadas pelo solvente, o líquido e a taxa de fluxo de gás, o material a ser depositado e o aparato utilizado.

#### **6.4 Efeito da temperatura e distância de deposição**

A Figura 6.9 apresenta imagens por MEV referentes às morfologias dos filmes de LSCF ( $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ ) com teor de etanol de 75%, como depositados nas temperaturas de 130°C, 150°C, 170°C e 200°C e nas alturas de 120, 150 e 170 mm.

A Figura 6.9 (A) apresenta o filme depositado na altura de 120 mm na temperatura de 130°C. A formação do filme denso com poucas trincas pode está relacionado à baixa temperatura de deposição necessária para a decomposição do solvente aliada à diferença do coeficiente de expansão térmica do filme e substrato. Este comportamento torna-se mais intenso quando ocorre a mudança para a temperatura de 150°C, cuja imagem é apresentada na Figura 6.9 (B).

Com as temperaturas de 170 e 200°C, indicadas nas Figuras 6.9 (C) e (D) depositadas na altura de 120 mm, é possível associar a formação de uma morfologia porosa de forma mais evidente, correspondendo à temperatura de decomposição dos sais precursores presentes na solução.

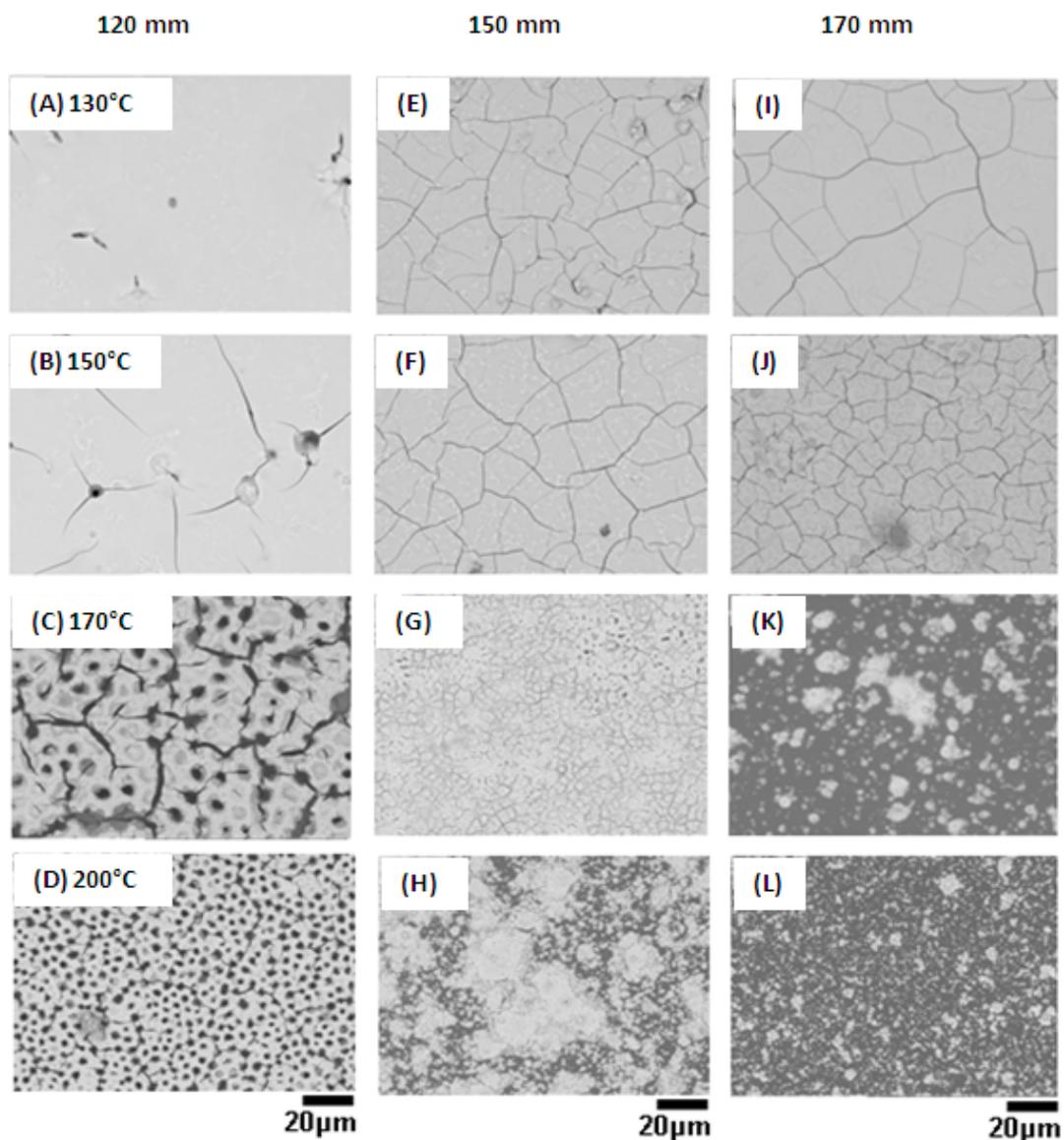


Figura 6. 9 – Imagem por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrando a superfície dos filmes como-depositados por *spray* pirólise com teor de 75% etanol: 120 mm nas temperaturas de 130°C (A), 150°C (B), 170°C (C) e 200°C (D); a 150 mm nas temperaturas de 130°C (E), 150°C (F), 170°C (G) e 200°C (H); a 170 mm nas temperaturas de 130°C(I), 150°C (J), 170°C (K) e 200°C (L), em magnificação de 500X.

Os filmes depositados nas temperaturas inferiores a 150°C, nas distâncias de 150 mm e 170 mm, apresentaram o mesmo comportamento, que os depositados a 120 mm, densos e com trincas distribuídas uniformemente sobre toda a superfície conforme apresenta a Figura 6.9 (E-I-B-F-J). Desta forma, pode-se concluir que a temperatura é um dos principais fatores que

concorrem para a definição da microestrutura dos filmes. Acima da temperatura de 150°C, ocorreu apenas a formação de material particulado sobre o substrato de silício de acordo com a Figura 6.9 (G-K-H-L).

De acordo com Perednis *et al.* (2005), o fenômeno de formação de material particulado sobre a superfície do filme ocorre devido à precipitação dos solutos quando a temperatura do substrato é excessivamente alta. Os sais dissolvidos nas gotículas atomizadas começam a precipitar concomitantemente com a evaporação do solvente, antes dele atingir o substrato. Assim, quando a gota com os sais precipitados atinge o substrato, o sal na forma de partícula é distribuído na superfície do filme, de acordo com as imagens apresentadas nas Figuras 6.9 (H) e (K).

## **6.5 Tratamento térmico**

A Figura 6.10 apresenta a morfologia dos filmes após tratamento térmico. Observa-se a formação de uma morfologia densa e craquelada para praticamente quase todas as composições, exceto para filme tratado a 200°C com distância de deposição de 120 mm, que apresentou uma estrutura porosa conforme a Figura 6.10 (D).

Nas Figuras 6.10 (K, H e L), observa-se uma grande quantidade de partículas de formato esférico sobre a superfície do filme. Essas são formadas a partir de sais precipitados da solução conforme Perednis *et al.* (2005).

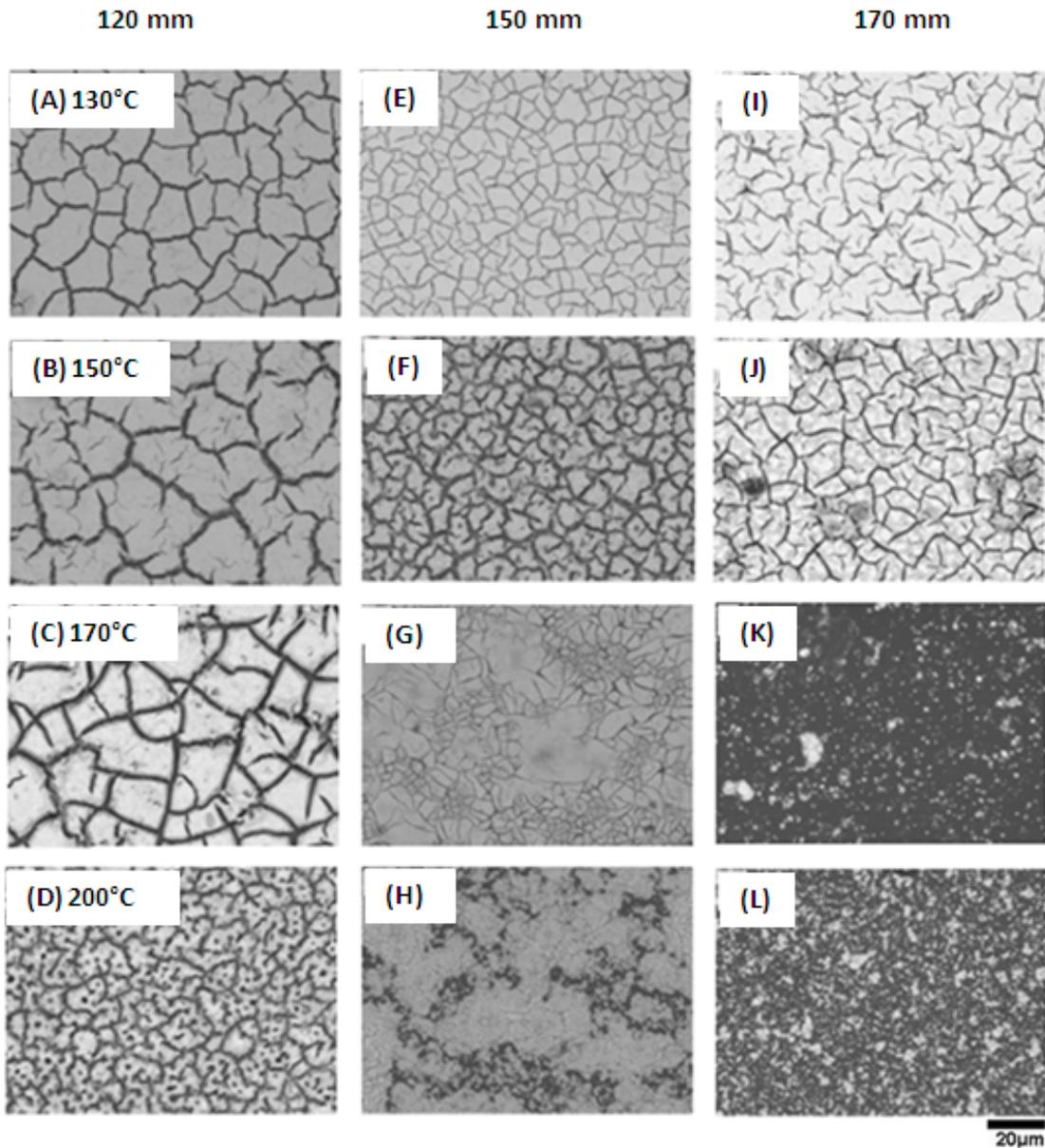


Figura 6.10 - Imagem por microscopia eletrônica de varredura da superfície dos filmes tratados termicamente e depositados a 120 mm, nas temperaturas de (A) 130°C, (B) 150°C, 170°C (C), e (D) 200°C; a 150 mm nas temperaturas de 130°C (E), 150°C (F), 170°C (G), e 200°C (H); a 170 mm nas temperaturas de 130°C (I), (J) 150°C, (K) 170°C, e (L) 200°C.

A Figura 6.11 apresenta a imagem da secção transversal do filme de LSCF depositado a 200°C após o tratamento térmico. O filme termicamente tratado apresenta uma estrutura porosa, com uma espessura média de

aproximadamente 6  $\mu\text{m}$ . Além disso, a imagem sugere uma camada de interdifusão difusa entre o substrato e o filme.

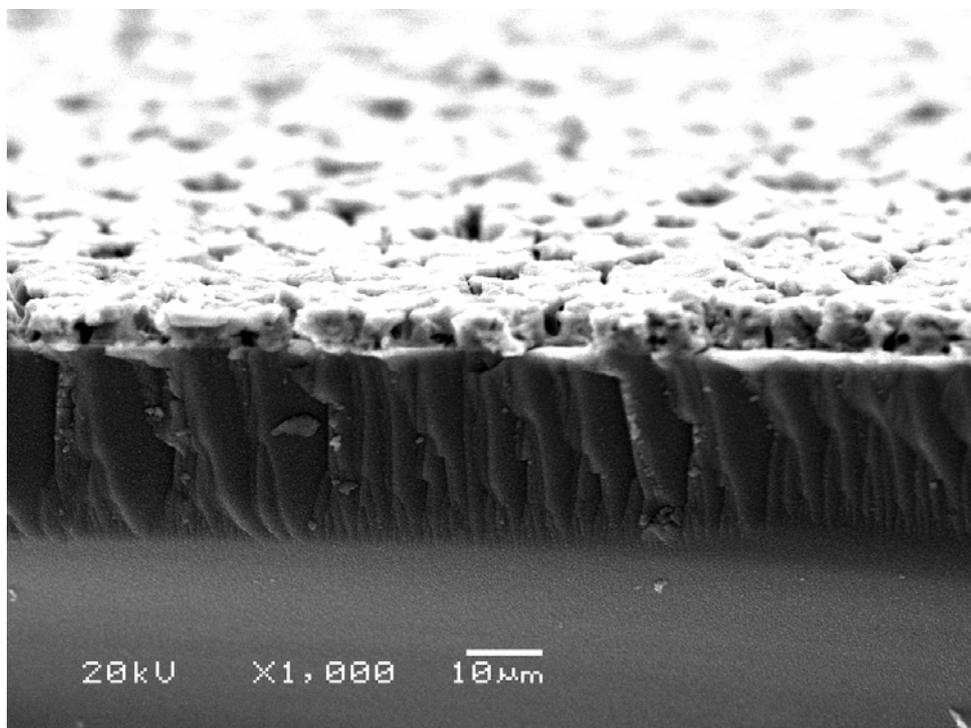


Figura 6.11 – Imagem por microscopia eletrônica de varredura da secção transversal do filme LSFC depositados a 120 mm na temperatura de 200°C e tratado termicamente a 750°C.

Para verificar a presença da interdifusão foi realizado o mapeamento da composição elementar da secção transversal do filme de LSCF depositada a 120 mm na temperatura de 200°C e tratado termicamente a 750°C conforme a Figura 6.12.

Por meio do mapeamento do filme foi investigada a presença dos seguintes elementos: Si, Fe e La. As imagens indicam uma intensa presença do silício por toda a região do substrato e em pequena parte do filme. Além disso, foi possível visualizar pelas imagens de EDS o enriquecimento do substrato com a presença dos elementos Fe e La provenientes do filme, indicando uma difusão destes elementos. A presença da interdifusão pode

contribuir na formação de outras fases no filme e pode comprometer as propriedades elétricas.

De acordo com Beckel *et al.* (2008), durante a deposição de filmes de LSCF em substrato de silício a 255°C, uma fina camada do óxido é formada. Em substratos de safira e silício tratados termicamente a 800°C, foram observadas reações entre o filme de  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$  com os substratos, o que levou à formação de fases deletérias, como o  $\text{Sr}_5\text{Al}_2\text{O}_8$  e  $\text{La}_2\text{O}_3$  (MANTESE *et al.*, 1994).

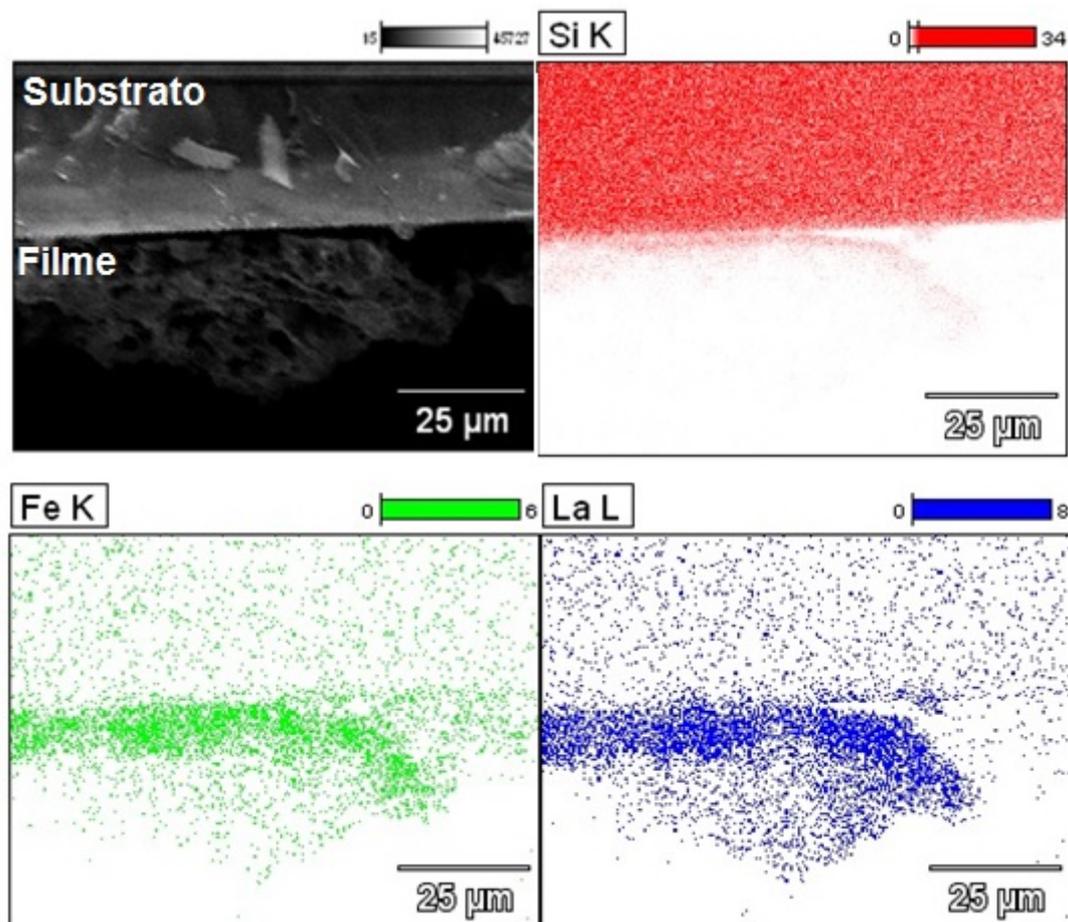


Figura 6. 12 – Imagem de mapeamento químico por EDS dos filmes LSCF depositados a 120 mm na temperatura de 200°C tratado termicamente a 750°C.

A Figura 6.13 apresenta poros submicrométricos identificados no filme de LSCF como observado para materiais similares. A presença desta morfologia é desejável para o cátodo em SOFC, entretanto a microscopia eletrônica de varredura através destas imagens não permite afirmar a presença da mesoporosidade.

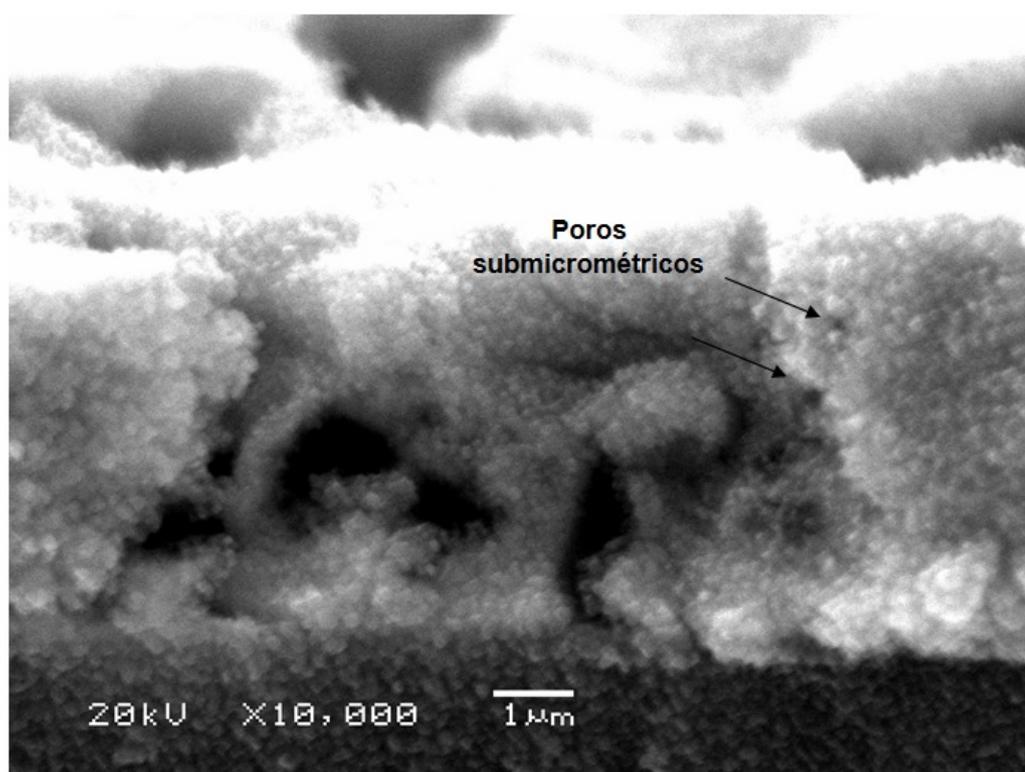


Figura 6. 13 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura mostrando a presença de poros submicrométricos na imagem de secção transversal do filme LSCF tratado depositados a 120 mm na temperatura de 200°C.

Os eletrodos catódicos devem ser bons condutores elétricos para conduzir os elétrons para a interface gás/eletrólito/eletrodo e possuir alta porosidade, para maximizar a superfície eletrocatalítica e melhorar as propriedades de transferência de massa, aumentando assim a densidade de corrente (GUSSO, 2008). A formação de uma estrutura mesoporosa influencia a energia de ativação para a redução de oxigênio que pode ser obtida a partir de processamento em baixas temperaturas (TARRAGÓ *et al.*, 2012).

A Figura 6.14 mostra a relação entre o número de trincas e temperatura de deposição para os filmes como-depositados nas diferentes distâncias analisadas. As diferentes distâncias de deposição não promoveram variação significativa no número de trincas para a temperatura de 130°C. Além disso, a temperatura de 150°C e a distância de deposição de 120 mm resultou na redução do número de trincas (aproximadamente  $10 \text{ mm}^{-1}$ ).

O fato de apresentar este baixo valor é que nesta temperatura o solvente deve atingir o substrato na forma de vapor, gerando um filme denso e com trincas, devido ao choque térmico do resfriamento do *spray*. Ao elevar a temperatura para 170°C o número de trincas aumenta para as distâncias de 120 mm e 150 mm, embora não ocorra mais a formação de um filme a 170 mm, nestas condições surge apenas material particulado sobre toda a superfície do filme. Este mesmo comportamento também ocorre nas distâncias de 150 e 170 mm ao elevar a temperatura para 200°C. Isto é explicado pela rápida evaporação do solvente (PEREDNIS *et al.*, 2005).

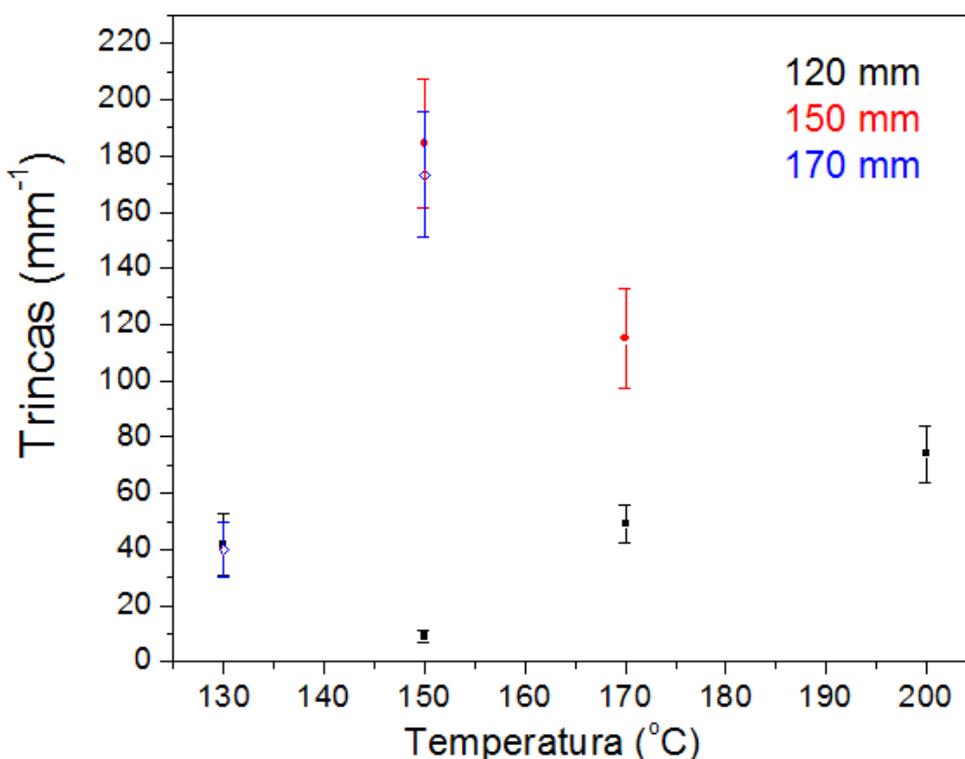


Figura 6. 14- Número de trincas em função da temperatura para as diferentes distâncias de deposição dos filmes (como-depositados).

Para a temperatura de 200°C, os filmes como-depositados na distância de 120 mm apresentaram uma pequena variação em relação ao número de trincas, contudo, as demais distâncias analisadas sofreram influência da temperatura de deposição já que formaram pós na superfície do substrato.

Verifica-se, portanto que ao aplicar a distância de 120 mm e temperatura de 200°C, não interfere na morfologia dos filmes, uma vez que o número de trincas presentes na microestrutura dos filmes como-depositados não variou significativamente.

Nos filmes tratados, pode-se observar comportamento semelhante aos filmes como-depositados de acordo com a Figura 6.15. A densidade linear de trincas não varia em relação às distâncias de deposição analisadas a baixas temperaturas.

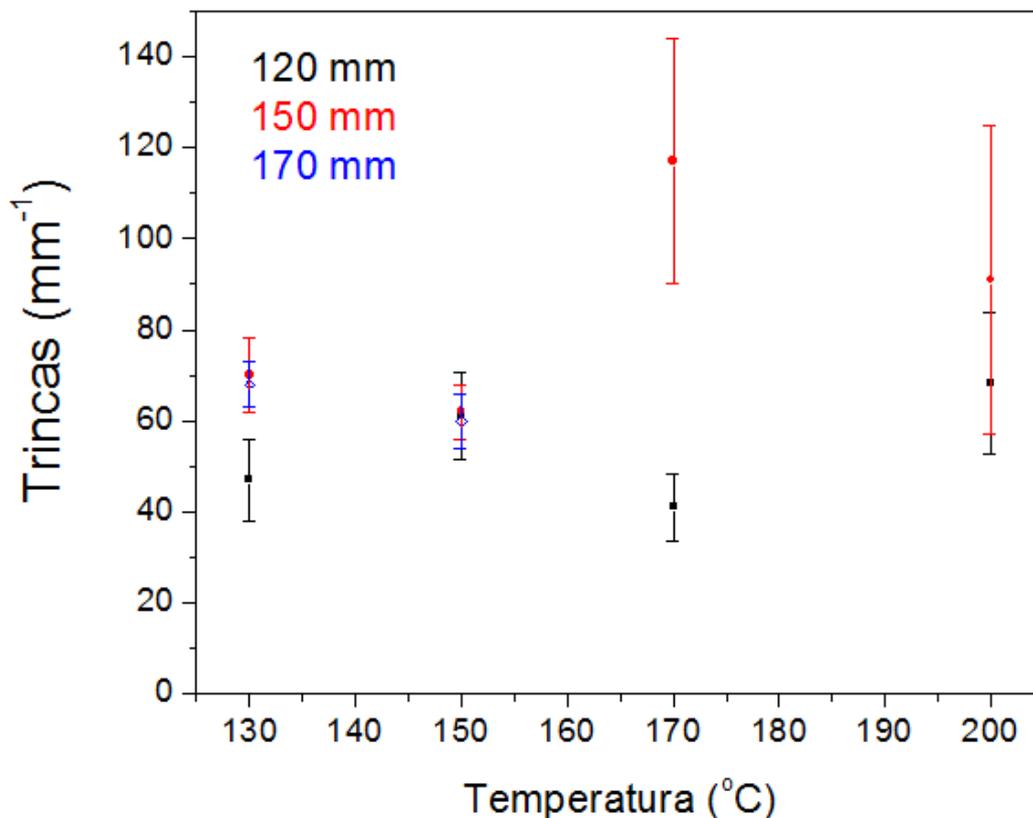


Figura 6. 15 - Número de trincas em função da temperatura de deposição para as diferentes distâncias de deposição filmes (tratados).

Para as temperaturas superiores a 150°C, o aumento do número de trincas após o tratamento térmico está diretamente relacionado ao processo de formação dos filmes. Nesta situação a evaporação dos solventes deve ocorrer apenas nos últimos milímetros antes de atingir o substrato, devido à lenta secagem e a baixa cinética de decomposição, o que promoveu a baixa relação da temperatura de deposição e de ebulição dos solventes envolvidos, resultando em poucos precipitados na gota. Assim, a retração é tão elevada que muitas trincas são desenvolvidas durante a secagem do material, morfologia semelhante aos filmes obtidos, já discutidos no item 6.3.

## 6.6 Efeito da variação de composição da ferrita

Após analisar as variáveis de altura e temperatura de deposição dos filmes de  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Co}_{0,2}\text{FeO}_3$  que possibilitou a formação de uma estrutura porosa (120 mm de distância de deposição a 200°C), buscou-se comparar as diferentes composições estudadas na literatura sob as mesmas condições de deposição de forma a verificar sua morfologia e características elétricas.

O grupo das perovskitas do tipo  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  (LSCF) tem atraído bastante atenção devido a sua propriedade mista de condutividade iônica e eletrônica, principalmente quando comparado ao filme de  $\text{LaMnO}_3$  um dos mais utilizados de acordo com a literatura (AMADO *et al.*, 2007). As morfologias dos filmes resultantes das diferentes composições como-depositados e após tratamento térmico são apresentadas na Figura 6.16.

Nota-se que ocorreu a formação de uma estrutura craquelada em toda a superfície da amostra de acordo com as Figuras 6.16 (A-B-C-D-E-F) antes e após o tratamento térmico. Conforme discutido anteriormente a presença das trincas na superfície dos filmes densos está relacionada à diferença do coeficiente de expansão térmica do filme e do substrato. De acordo com a literatura, outro fator pode contribuir para intensificar a formação de uma estrutura densa no filme.

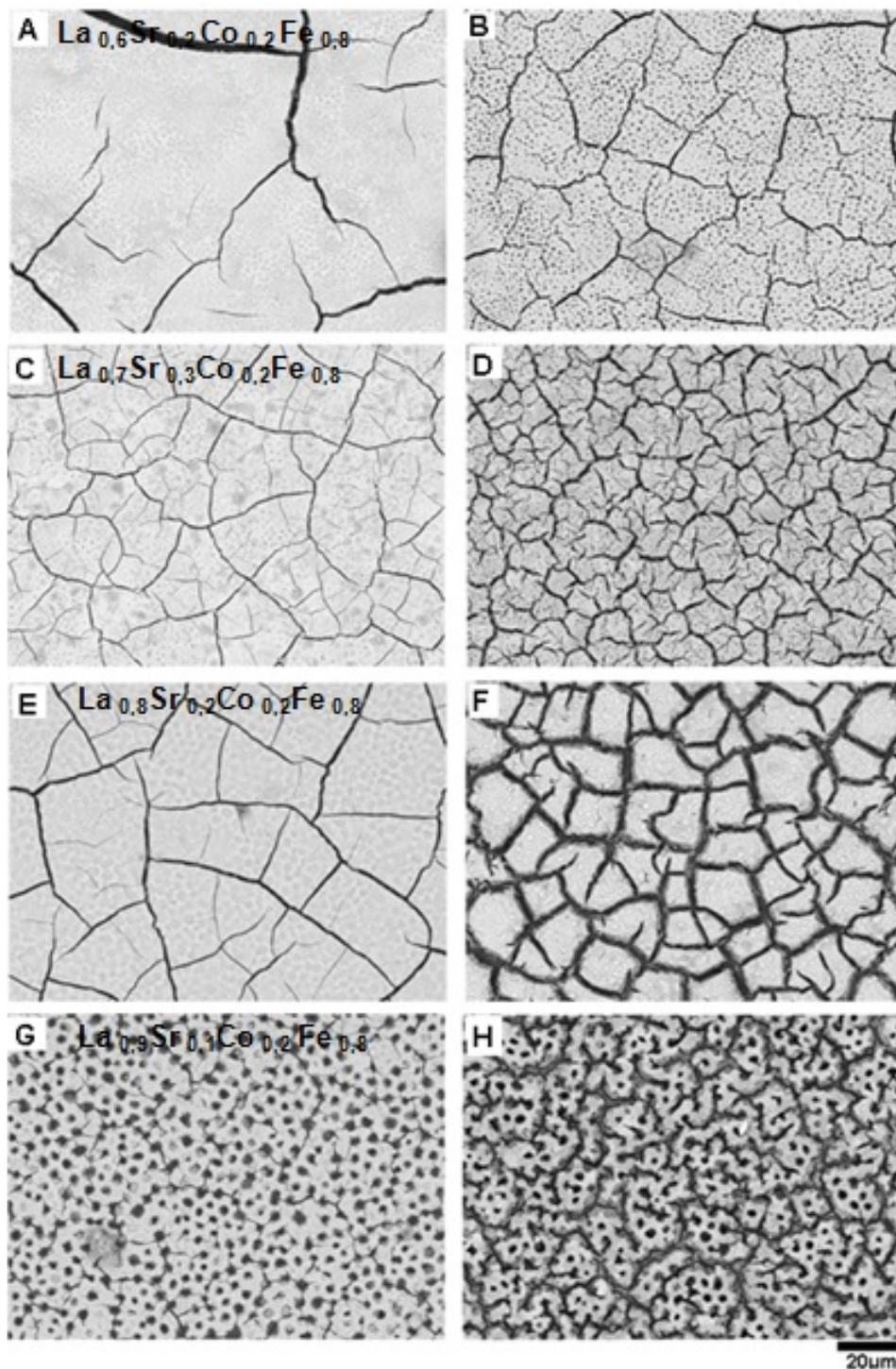


Figura 6.16 - Imagem de MEV mostrando a superfície dos filmes como-depositados e tratados termicamente em diferentes composições a 200°C e 120 mm:  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$  (A) e (B) tratado;  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$  (C) e (D) tratado;  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$  (E) e (F) tratado;  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$  (G) e (H) tratado (magnificação de 500X).

Beckel *et al.* (2008) observaram a influência dos sais precursores em filmes de  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{FeO}_{0,8}$  depositado via *spray* pirólise utilizando diferentes precursores entre nitratos e cloretos. E constatou que a presença de cloretos em maior proporção contribui para a formação de uma morfologia mais densa.

Segundo Djurado *et al.* (2008), sais com maior temperatura de decomposição, proporcionam a formação de filmes mais densos do que aqueles com baixa temperatura de decomposição.

Gaudon *et al.* (2002) analisaram o efeito do estrôncio na microestrutura de filmes de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $0 < x < 0,6$ ) depositados sobre  $\text{ZrO}_{2-8\%}\text{Y}_2\text{O}_3$  e verificaram que microestruturas menos porosas são obtidas em função da alta concentração de estrôncio.

Na Figura 6.15 (G), no filme como-depositado, ocorreu a formação de uma estrutura porosa. A ocorrência desta morfologia é resultado da decomposição de gotas ricas em sais precursores que ao atingirem o substrato na forma líquida rapidamente se decompõem.

A Figura 6.17 (B) apresenta a morfologia porosa obtida no filme de LSCF após o tratamento térmico a  $750^\circ\text{C}$ . O surgimento desta estrutura apenas após o tratamento térmico, possivelmente está relacionada a necessidade de altas temperaturas para a decomposição dos sais presentes na solução. Uma estrutura similar foi observada para o filme na Figura 6.16 (H).

Segundo Kim *et al.* (2012), a presença de poros menores, proporciona uma maior área superficial e resulta na melhoria da reação de redução eletrocatalítica do oxidante, elevando a atividade catalítica.

A Figura 6.17 apresenta os valores da rugosidade média para as composições analisadas em relação ao número de trincas.

Entre as composições, observa-se uma relação entre a rugosidade medida e a formação de trincas presentes nos filmes. Esse comportamento provavelmente é decorrente da não uniformidade do filme, uma vez que o número de trincas acaba interferindo nas medidas de rugosidade, ficando dependente das medidas de trincas. Situação observada para o filme de  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{FeO}_{0,8}$ , que apresentou a mais alta rugosidade, cerca de  $8\mu\text{m}$  e um maior número de trincas ( $97\text{mm}^{-1}$ ).

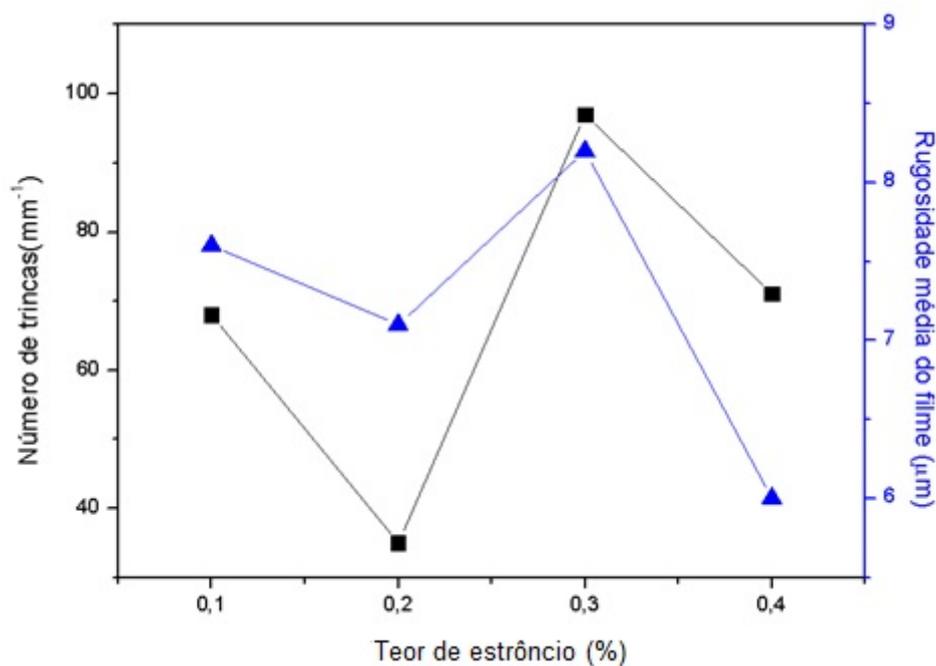


Figura 6.17 Rugosidade média ( $R_a$ ) em função do número de trincas para os diferentes teores de estrôncio.

### 6.6.1 Tamanho de cristalito

A Tabela 6.2 apresenta os valores dos tamanhos de cristalitos para os filmes depositados a 200°C e tratadas a 750°C por 2 horas com diferentes composições.

Tabela 6.2 - Valores de tamanho de cristalito obtidos com diferentes composições após o tratamento térmico a 750°C por 2 horas.

Composição	Tamanho de cristalito (nm)
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}$	19,1
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}$	14,3
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}$	14,6
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}$	14,2

Observa-se de forma geral que o tamanho de cristalito em função da concentração de dopantes não sofreu alteração significativa para teores de estrôncio de 0,1 a 0,3 com valores bem próximos, apresentando o maior valor para a composição  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}$  com 19,1 nm.

De acordo com Santos *et al.* (2014), o tamanho de cristalito reduz com o aumento da concentração de lantânio, o que deve está relacionado com a migração de  $\text{La}^{3+}$  para a superfície ou regiões de contorno das partículas dificultando seu crescimento, o que indica que este elemento age como um possível inibidor de crescimento de partícula. O raio iônico dos componentes não difere em mais de 15% ( $\text{Sr}^{+2} = 0,118$  nm e  $\text{La}^{3+} = 0,123$  nm) desta forma o lantânio pode entrar no sítio A da estrutura cristalina como substituinte do estrôncio (SANTOS *et al.*, 2014). Caso a migração ocorra o cristalito ficaria com uma composição não estequiométrica, o que promoveria a ausência ou a formação de vacâncias no sítio A devido à migração do íon lantânio, gerando fases deletérias como foi observado o  $\text{La}_2\text{O}_3$  identificado anteriormente na difração de raios - X.

Os resultados de tamanhos de cristalitos observados são inferiores aos obtidos por Mukhopadhyay *et al.* (2014) em filmes obtidos também através da técnica de *spray* pirólise encontraram valores entre 30-50nm na temperatura de 800°C. López *et al.* (2014) depositaram pós a 700°C de LSCF pela técnica de *spray* pirólise e obtiveram tamanho de cristalitos de 29 nm.

### 6.6.2 Propriedades elétricas

A Figura 6.18 apresenta a curva de Arrhenius para a condutividade elétrica em função da temperatura (300-500°C) para as diferentes composições de LSCF. Os filmes foram depositados na temperatura de substrato de 200°C e tratados termicamente a 750°C por 2 horas. Os gráficos da Figura 6.18 indicam que a condutividade elétrica de cada composição cresce exponencialmente com o aumento da temperatura.

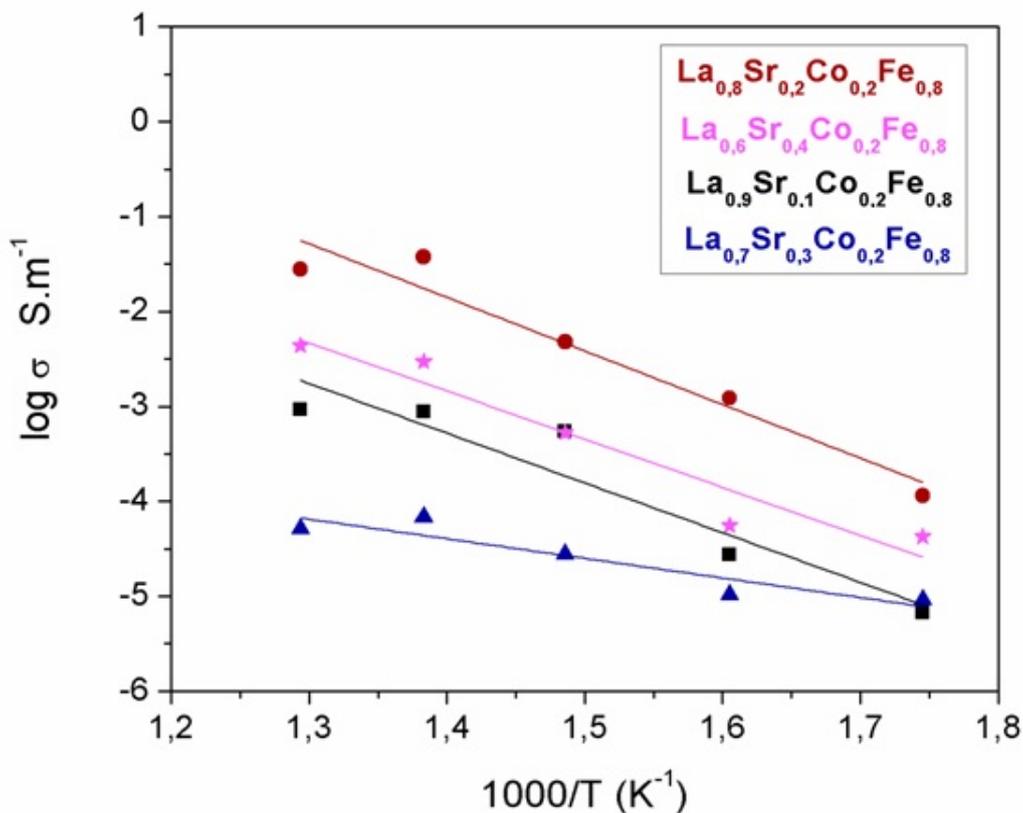


Figura 6.18 – Curva de Arrhenius para a condutividade elétrica das diferentes composições de LSCF em função da temperatura.

Ao analisar as composições, observou-se que o aumento no teor de estrôncio para as composições com  $x \leq 0,2$  promoveu um aumento da condutividade de  $10^{-3}\text{S.m}^{-1}$  a  $10^{-1}\text{S.m}^{-1}$ . Contudo, não houve a mesma tendência para as demais composições acima deste valor, uma vez que composição com Sr  $x = 0,3$  apresentou a menor condutividade entre os pós-analisados. Neste trabalho, a composição química do composto foi estimada com base na concentração dos precursores, não garantindo a estequiometria prevista.

As composições  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  são conhecidas por apresentarem elevada condutividade iônica de oxigênio pelas vacâncias em sua estrutura e uma boa atividade catalítica na reação de redução do oxigênio ( $1/2 \text{O}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$ ) causada pela alta concentração de oxigênio sobre sua superfície (LAKSHMINARAYANAN *et al.*, 2011; TAI *et al.*, 1995). As vacâncias de

oxigênio do  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  aumentam com o aumento do teor de estrôncio ( $x \leq 0,5$ ) e a temperatura (SIEBERT *et al.*, 2011; TAI *et al.*, 1995).

Estudos realizados por Tai *et al.* (1995) indicaram que nas composições de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$  com  $x \leq 0,2$ , à medida em que se aumentava o teor de estrôncio, havia um maior número de vacâncias, refletindo diretamente no aumento de sua condutividade entre 200 a 500°C. Um comportamento similar a este foi observado neste trabalho.

Neste trabalho, entretanto, observou-se para as composições com  $x = 0,3$  e  $x = 0,4$  nas faixas de temperaturas (200-500°C), uma redução da condutividade variando de valores próximos a  $10^{-2}\text{S.m}^{-1}$  a  $10^{-4}\text{S.m}^{-1}$  ao aumentar o teor de estrôncio adicionado respectivamente.

Este comportamento pode estar relacionado com a presença de fases secundárias presentes nos pós. Nas Figuras 6.19 (a), (b) e (d), observa-se nas diferentes composições de LSCF:  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ ,  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$  e  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ , a formação de picos de alta intensidade referente a estrutura perovskita romboédrica do LSCF (JCPD#89-1268). Verifica-se ainda, a presença de picos, com baixa intensidade, característicos da fase secundária  $\text{La}_2\text{O}_3$  (JCPD#00-005-0602).

Na Figura 6.19 (c), é possível identificar além das fases citadas anteriormente, a presença de outras fases secundárias  $\text{SrO}_2$  (JCPD#01-089-8428) e  $\text{LaCoO}_3$  (JCPD#01-075-0279).

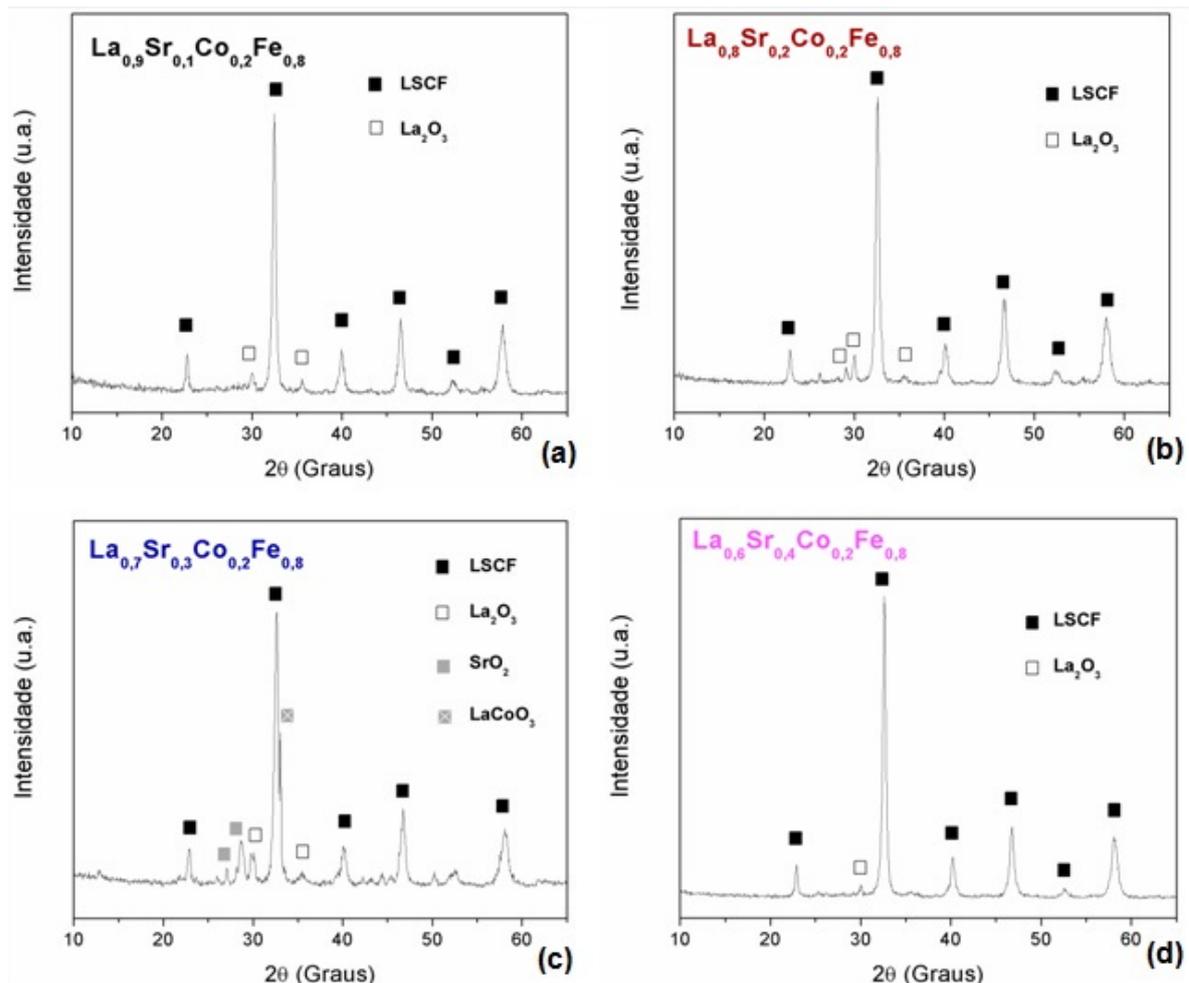


Figura 6.19 – Difratoograma dos filmes de LSCF com diferentes composições depositadas a  $200^\circ\text{C}$  e tratados a  $750^\circ\text{C}$  por 2 horas.

A presença destas fases pode estar relacionada com a redução da condutividade elétrica dos filmes, já que além do óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ), a formação de óxido de estrôncio ( $\text{SrO}_2$ ) evidencia o fato de que a substituição de La por Sr na rede cristalina do LSCF não está sendo efetiva, prejudicando a formação de vacâncias de oxigênio e contribuindo para a redução da condutividade iônica/eletrônica do material.

A presença de estrôncio na forma de óxido e carbonatos é um dos fatores que mais influenciam na degradação dos cátodos LSCF (OH *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2011; BUCHER *et al.*, 2011). Estas fases, quando presentes na superfície dos filmes de LSCF, promovem uma redução nos sítios livres para a catálise de oxigênio assim como a redução no transporte de

elétrons na superfície, afetando negativamente a eficiência a longo prazo de célula a combustíveis (NEWBY *et al.*, 2015).

A presença de SrO<sub>2</sub> na estrutura do LSCF pode afetar as propriedades físico-químicas como a condutividade iônica/eletrônica e sua estrutura. Além disso, a atividade termodinâmica do SrO<sub>2</sub> depende do teor de Sr.

Em relação aos valores de energia de ativação apresentados na Tabela 6.3 para as composições analisadas, não houve variações significativas, já que apresentaram valores em torno de 1 eV, valor similar aos encontrados por Tai *et al.* (1995) e Mukhopadhyay *et al.* (2014) para a energia de ativação destas composições na forma de pó.

Porém, o filme de La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>Co<sub>0,2</sub>Fe<sub>0,8</sub> apresentou uma baixa energia de ativação, de apenas 0,4 eV. A partir da análise destes dados, pode-se supor que a baixa energia de ativação deste filme pode estar relacionada à redução no transporte de íons de oxigênio pelo mecanismo de difusão de vacâncias, aliada ainda à presença de fases secundárias como as indicadas na DRX deste filme.

Tabela 6.3- Valores de energia de ativação para as diferentes composições de LSCF.

<b>Composições de LSCF</b>	<b>Energia de ativação E<sub>a</sub> (eV)</b>
La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> Co <sub>0,2</sub> Fe <sub>0,8</sub>	0,99
La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> Co <sub>0,2</sub> Fe <sub>0,8</sub>	0,40
La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> Co <sub>0,2</sub> Fe <sub>0,8</sub>	1,12
La <sub>0,9</sub> Sr <sub>0,1</sub> Co <sub>0,2</sub> Fe <sub>0,8</sub>	1,30

## 7 CONCLUSÃO

A partir dos resultados experimentais obtidos, foi possível inferir as seguintes conclusões:

### - Quanto à obtenção do LSCF:

Foi possível depositar filmes de ferrita de lantânio dopada com estrôncio e cobalto sobre o substrato de silício pelo método convencional de *spray* pirólise usando uma solução de relação de solvente 3:1(água: álcool) na concentração de 0,01 M. O filme de LSCF (9:1:2:8) apresentou a estrutura cristalina perovskita e microestrutura estrutura porosa após tratamento térmico.

Em relação aos parâmetros de deposição, como **distância de deposição e temperatura**, observou-se que a temperatura exerce maior influência do que a distância de deposição na definição da morfologia dos filmes.

Em relação à influência dos **solventes**, foi possível depositar filmes de LSCF (9:1:2:8) sobre o substrato de silício com diferentes teores de etanol. Ao analisar as diferentes proporções de solventes (etanol e água) utilizadas para a obtenção do filme LSCF, foi possível constatar que a presença de trincas na morfologia superficial dos filmes ocorre independente da razão de álcool utilizada. A presença de trincas na superfície está relacionada com mecanismo de deposição do solvente e a cinética de decomposição das gotas.

Quanto à **formação do *spray*** no processo de *spray* pirólise, a análise do cone formado na aspersão permitiu constatar que este converge levemente para o centro com um ângulo próximo a 40°. Pode-se assim, observar que a viscosidade das soluções estudadas neste trabalho não exerceu forte influência durante a atomização, sendo a propriedade de tensão superficial a maior responsável pela formação de gotas do *spray*. Durante a aspersão, pode-se verificar que o ponto de ruptura das soluções aspergidas ocorre em diferentes distâncias, devido à tensão superficial das soluções, sendo esta a propriedade com maior influência na formação das gotas do *spray*.

### **- Quanto à caracterização microestrutural dos filmes obtidos:**

A análise microestrutural por MEV indicou a obtenção de filmes com características adequadas para aplicação, por exemplo, como cátodo de *SOFCs*, quando obtidos com a temperatura de substrato a 170°C e 200°C e com distâncias de deposição de 120 mm. Após o tratamento térmico, o filme permaneceu com a morfologia porosa apenas para os filmes obtidos com temperatura de substrato de 200°C. No filme de LSCF após tratamento térmico a 750°C/2h, observou-se a ocorrência de picos correspondentes à fase perovskitas (LSCF), além de pequena quantidade de óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) como fase secundária que pode comprometer o bom funcionamento como cátodo para *SOFCs*.

Para as diferentes composições de LSCF analisadas, observou-se que ao elevar o teor de estrôncio ocorre uma redução na rugosidade e no número de trincas nos filmes, exceto para o filme mais rugoso  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ , devido sua maior espessura. Os resultados observados para o tamanho de cristalitos indicaram tamanhos inferiores a 19 nm. Esse comportamento pode ser relacionado ao aumento da concentração de lantânio que exerce um possível papel de inibidor de crescimento de cristalito.

### **Quanto às propriedades elétricas dos filmes obtidos:**

Foi possível observar um aumento na condutividade iônica/elétrica dos filmes cristalinos de LSCF quando submetidos ao aquecimento. O filme de  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$  apresentou maior condutividade. A presença de fases secundárias  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrO}_2$  e  $\text{La}_2\text{CoO}_3$ , observadas por DRX, promoveram a redução da condutividade iônica/elétrica e da energia de ativação, provavelmente pela redução na formação de vacâncias de oxigênio.

## 8 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

A realização deste trabalho permite sugerir os seguintes temas investigativos como trabalhos futuros, envolvendo a deposição de LSCF através da técnica de *spray* pirólise:

- Investigar a influência de parâmetros como pressão do ar e um fluxo variável de solução a fim de analisar a formação do cone e a distribuição do diâmetro de gotas;
- Analisar o comportamento de diferentes atomizadores no processo de deposição;
- Utilizar eletrodos e eletrólitos comerciais para utilização como substratos na deposição dos filmes.

## REFERÊNCIAS

- ASHGRIZ, N., MORTEZA, E. Effect of precursor, ambient pressure, and temperature on the morphology, crystallinity, and decomposition of powders prepared by *spray* pyrolysis and drying. *Powder Technology*, 167, p. 149 –159, 2006.
- AMADO, R. S., MALTA, L. F. B., GARRIDO, F. M. S., MEDEIROS, M. E. Pilhas a Combustível de Óxido Sólido: Materiais, Componentes e Configurações. *Química Nova*, vol. 30, n. 1, p. 189-197, 2007.
- ABRUTIS, A. TEISERSKIS, G., GARCIA, G., KUBILIUS, V., SALTYTE, Z., SALCIUNAS, Z., FAUCHEUX, A., FIGUERAS, A., RUSHWORTH, S. Preparation of dense, ultra- thin MIEC ceramics membranes by atmospheric spray pyrolysis technique. *Journal membrane science*, v. 240, p. 113-122, 2004.
- ACUÑA, L. M. MARTINEZ, P. LÓPEZ, M. D., FUENTES, P., NUNEZ, D. G., LAMAS, J. Electrochemical performance of nanostructured  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3\pm\delta}$  and  $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3\pm\delta}$  cathodes for IT-SOFCs. *Journal Power Sources*, v.196, p. 9276-9283, 2011.
- ARAGON F. H., DE SOUZA, P. E. N., COAQUIRA J. A. H., HIDALGO, P., GOUVÊA, D. Spin-glass-like behavior of uncompensated surface spins in NiO nanoparticulated powder. *Physica B*, v. 407, n. 13, p. 2601- 2605, 2012.
- AYOUCI, R., MARTINB, F., LEINENA, D., RAMOS-BARRADO, J. R. Growth of pure ZnO thin films prepared by chemical *spray* pyrolysis on silicon. *Journal of Crystal Growth*, v. 247, p. 497– 504, 2003.
- AMUN,A; ZHONG-TAO, J.,TREVOR, P., CHUN-YANG, Y., ZONGHAN, X., NICK, M. Optical and mechanical characterization of novel cobalt-based metal oxide thin films synthesized using sol–gel dip-coating method. *Surface and Coatings Technology*. v. 207, cap. 25, p .367- 374, 2012.
- ANDOULSI, R., HORCHANI-NAIFER, K., FÉRID. M. Preparation of lanthanum ferrite powder at low temperature. *Cerâmica*. 58, p. 126-130, 2012.

BARSHILIA, C. H., SELVAKUMAR, N. Review of physical vapor deposited (PVD) spectrally selective coatings for mid- and high-temperature. Solar thermal applications Solar energy Materials and solar cells. v. 98, p.1-23, 2012.

BARCELLOS, I. O., MACHADO, C., LUCAS, M., BEHRING, J. L. Adaptação do método do peso da gota para a determinação da tensão superficial: Um método simplificado para a quantificação da CMC de surfactantes no ensino da química. Química nova, vol.27, n. 3. 492- 495, 2004.

BECKEL, D., DUBACH, A., GRUNDY, A. N., INFORTUNA, A., GAUCKER, L. J. Solid-state dewetting of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3\pm\delta}$  thin films during annealing. Journal of the European Ceramic Society. v. 28, p.49–60, 2008.

BECKEL, D., DUBACH, A., STUDART, A. R., GAUCKER, L. J. Spray Pyrolysis of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ . Journal Electroceramic. 16, p. 221-228, 2006.

BERENOV, A., ANGELES, E., ROSSINY, J., RAJ. E., KILNER, J., ATKINSON., A. Structure and transport in rare earth ferrates. Solid State Ionics. v 179, p.109-112, 2008.

BREEDON, M., RAHMANI M. B. KESHMIRI, S-H, WLODARSKI, W., K-S, KOUROSH. Aqueous synthesis of interconnected ZnO nanowires using spray pyrolysis deposited seed layers. Materials Letters. v. 64, p.291–294, 2010.

BECKEL, D, MUECKE, U P, GYGER T, FLOREY G, INFORTUNA A, GAUCKLER, L. J, Electrochemical performance of LSCF based thin film cathodes prepared by spray pyrolysis. Solid State Ionics. v. 178, p. 407– 415, 2007.

BERNARDI, M. I. B., SOLEDAD, L. E., SANTOS, I. A., LEITE, E. R., LONGO, E., VARELA, J.A., BUCHER, E., SITTER, W. Long- term stability of the oxygen Exchange properties of  $(\text{La,Sr})_{1-z}(\text{Co,Fe})\text{O}_3$  in dry and wet atmospheres, Solid State Ionics 192 (1), p. 480 - 482, 2011.

BUCHANAN, R. C. (Editor). Ceramic Materials for electronic; Processing, properties, and applications, E.U.A., Marcel Dekker Inc., ed 1, p. 532, 1986.

CAMARATTA, R. Síntese de ZnO por biorremediação de membrana de casca de ovos e sua comparação com  $\text{TiO}_2$  para aplicação como anodo em células fotovoltaicas sensibilizadas por corante. Tese de Doutorado. Universidade

Federal do Rio Grande do Sul, 2013.

CHUNG, I. P., PRESSER, C. Fluid property effects on sheet disintegration of a simple pressure-swirl atomizer. *Journal of propulsion and power*. v. 17, n. 1, 2001.

CHEN. C - Y., CHANG, K - H. Temperature independent resistive oxygen sensor prepared using Zirconia doped ceria powders. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 162, p. 68-75, (2012).

CHEN, C. H., KELDER, E. M., VAN DER PUT, P.J.J.M., SCHOONMAN, J. Morphology control of thin LiCoO<sub>2</sub> films fabricated using the electrostatic spray deposition (ESD). *Journal Materials Chemistry*, 6 (5), p.765-771,1996.

CHEN, S. K., LEFEBVRE, A. H., ROLLBUHLER, J. Factors influencing the effective spray cone angle of pressure-swirl atomizers. *Journal Engineering Gas turbines Power*. v. 114, p. 97 - 103, 1992.

CHEN, C-Y., WENG, J-C., CHEN, H-C., MA, S-H., CHEN, K-H., HORNG, T. L. Photocatalyst ZnO-doped BiO<sub>2</sub> powder prepared by *spray* pyrolysis. *Powder Technology*. v. 272, 316-321, 2015.

CHIANG, Y., BIRNIE III, D. P. B., KINGERY, W. D. (Editor). *Physical Ceramics: Principles for ceramic Science and Engineering*. EUA, John Wiley&Sons, 1 ed, p. 544, 1997.

DAVANLOU, A., D. LEE J., BASU, S., KUMAR, R., Effect of viscosity and surface tension on breakup and coalescence of bicomponent *sprays*, *Chemical Engineering Science*. v. 131, p. 243-255, 2015.

DEDOVA, T. KRUNSKS, M., VOLOBUJEVA, O., OJA, I. ZnS thin films deposited by spray pyrolysis technique, *Physica Status Solidi c*, v. 2 (3), p.1161-1166, 2005.

DJURADO, E., PRINCIVALLE, A., Nanostructured LSM/YSZ composite cathodes for IT-SOFC: A comprehensive microstructural study by electrostatic *spray* deposition. *Solid State Ionics*. v.179, p.1921–1928, 2008.

DUMAISNIL, K., FASQUELLE, D., ROLLE, A., ROUSSEL, P., MINAUD, S., DUPONCHEL, B., VANNIER, R.-N., CARRU, J.-C. Synthesis and characterization of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  films for solid oxide fuel cell cathodes. *Thin Solid Films*. v. 553, p.89-92, 2014.

EJIM, C.E., RAHMAN, M. A., AMIRFAZLI, A., FLECK, B. A. Effects of liquid viscosity and surface tension on atomization in two-phase, gas/liquid fluid coker nozzles. *Fuel*. v. 89, p.1872 –1882, 2010.

FACALDE, T., TARRAGO, D. P., HALMENSCHLAGER, C. M., MALFFATI, C. T. O. C. F. Elaboration of Ytria-Stabilized Zirconia Films on Porous Substrates. *Materials Science Fórum*, 660-661, 707-711.

FÉLIX, L. L. Síntese e caracterização de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  recobertas com ouro. Dissertação. Universidade de Brasília. 2013.

FU, C.-Y., CHANG, C.-L., HSU, C.-S., HWANG, B.H. Electrostatic *spray* deposition of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  films. *Materials Chemistry and Physics*. v. 91, 28-35, 2005.

FAN, Y., HASHIMOTO, N., OZAWA, Y. Spray characterization of an air –assist pressure-swirl atomizer. *Experimental Thermal and Fluid Science*, v. 39, p. 158-166, 2012.

FARID, A. K. M., ISLAM, R., KHAN, K. A. Effects of deposition variables on spray-deposited  $\text{MnO}_2$  thin films prepared from  $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . *Renewable Energy*. v. 30, p. 2289 - 2302, 2005.

FILIPOVIC, L., SELBERHERR, S., MUTINATI, G. C. STEINHAUER, S., KOCK, A., TEVA, J., KRAFT, J., SCHRANK, F. Modeling *spray* pyrolysis deposition. *Proceedings of the World Congress on Engineering*. v. 2. p.3-5, 2013,

GUIMARÃES, V. F. Preparação e caracterização de cátodos de cobaltita férrica de lantânio dopada com estrôncio (LSCF) para pilhas PaCOS-TI. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2009.

GARCIA, L. P. M. Síntese citrato – hidrotermal e caracterização eletroquímica de LSCF para aplicação como cátodo em célula a combustível de temperatura intermediária. Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010.

GUILD, C., BISWAS, S., MENG, W., JAFARI, T., GAFFNEY, A.M., SUIB, S. L. Perspectives of spray for facile synthesis of catalysis and thin film. An introduction and summary of recent directions. *Catalysis Today*. v. 238, p. 87-94, 2014.

GUILD, C., BISWAS, S., MENG, Y., JAFARI, T., GAFFNEY, A. M., SUIB, S. L. Perspectives of spray for facile synthesis of catalysts and thin film: An introduction and summary of recent directions. *Catalysis Today*.v.238, p. 87- 94, 2014:

GARBAYO, I., ESPOSITO, E., SANNA, S., MORATA, A., PLA, D., FONSECA, L. SABATÉ, N. Porous  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  Thin Film cathodes for large area micro solid oxide fuel cell Power generation. *Journal of Power Sources*. v. 248, p.1042-1049, 2014.

GAUDON, M.; LABERTY-ROBERT, C.; ANSART, F.; STEVENS, P., ROUSSET, A. Preparation and characterization of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $0 < x < 0,6$ ) powder by sol-gel processing. *Solid State Sciences*, v. 4, p.125-133, 2002.

GUSSO, C. Preparação, caracterização e propriedades elétricas do eletrólito sólido  $\text{BaCu}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{2,9}$ . Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, 2008.

GHOUSE, M., YOUSEF, A. L. AL OTAIBI, M. F. Preparation of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  nanoceramic cathode powders for solid oxide full cell (SOFC) application. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 35, p. 9411-9419, 2010.

HAGIWARA, A., HOBARA, N., TAKIZAWA, K., SATO, K., ABE, H., NAITO, M. Preparation of LSM/ScSZ composite powder materials by spray pyrolysis for the pre-fabrication of SOFC cathodes. *Solid State Ionics*, v.178, p.1552-1562, 2007.

HSU, C.Y., WENG, F. B, SU, A. Studies on flooding in PEM fuel cell cathode channels. *Int. J Hydrogen Energy* v.31, p.1031-1039, 2006.

HENINI, M. Molecular Beam Epitaxy: From research to mass production. Elsevier Science, 2012.

HAMEDANI, H. A., DAHMEN, K. H., LI, D., PEYDAYE-SAHELI, H., GARMESTANI, H., KHALEEL, M. Fabrication of gradient porous LSM

optimizing deposition parameters in ultrasonic *spray* pyrolysis. Materials Science Engineering B. v.15, 1-9, 2008.

HUANG, K., SINGHAL, S., Cathode –supported tubular solid oxide fuel cell technology: A critical review. Journal of Power Sources. v. 237, p. 84- 97, 2013.

HUANG, M., MADHAVA RAO, M. V., TSAI, D., Microstructures and electrical properties of calcium substituted LaFeO<sub>3</sub> as SOFC cathode Mater. Chem. Phys. v. 101, 297, 2007.

HALMENSCHLAGER, C. M., NEAGU, R., ROSE, L., MALFATTI, C. F., BERGMANN, C. P. Influence of the process parameters on the *spray* pyrolysis technique, on the synthesis of gadolinium doped-ceria thin film. Materials Research Bulletin. v. 48, p. 207-213, 2013.

JOSHI, H., YOON, H., YOON, S. S. Structural, optical and electrical properties of tin oxide thin films by electrostatic spray deposition. Journal of Electrostatics. v. 71, p.48-52, 2013.

JAMALE, A. P., DUBAL, S. U., BHOSALE, C. H., JADHAV, L. D. Influence of substrate temperature on structural, morphological and electrical properties of La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Co<sub>0,2</sub>Fe<sub>0,8</sub>O<sub>3</sub> thin films for IT- SOFCS. Applied surface science. v. 286, p.78-82, 2013.

KIM, J. H., KIM. H. Ce<sub>0,9</sub>Gd<sub>0,1</sub>O<sub>1,95</sub> supported La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Co<sub>0,2</sub> Fe<sub>0,8</sub>O<sub>3- $\delta$</sub>  Cathodes for solid oxide fuel cells. Ceramics International. v. 38, p. 4669-4675, 2012.

KONAROVA, M., TANIGUCHI, I. Preparation of LiFePO<sub>4</sub>/C composite powders by ultrasonic *spray* pyrolysis followed by heat treatment and their electrochemical properties. Materials Research Bulletin. v. 43, p.3305-3317, 2008.

KHATAMI, N.S.M., LLEGBUSI, O. J. TRAKHTENBERG, L. Modelling of aerosol spray characteristics for synthesis of sensor thin film from solution. Applied Mathematical Modelling. v.37, p. 6389-6399, 2013.

KANAN, M. W., YANO, J., SURENDRANATH, Y., DINC, M., YACHANDRA, V.

K., NOCERA, D. G. Mechanistic Studies of the oxygen evolution reaction by cobalt phosphate catalyst at neutral pH. *J.Am.Chem.Soc.* v.132, 16501-509, 2010.

LÓPEZ, D. M. Effect of the deposition temperature on the electrochemical properties of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  cathode prepared by conventional spray pyrolysis. *Journal of Power Sources.* v. 255, p. 308-317, 2014.

LEE, J-W., LIU, Z., YANG, L., ABERNATHY, H., CHOI, S- H., KIM, H-E., LIU, M. Preparation of dense and uniform  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF) films for fundamental studies of SOFC cathodes. *Journal of Power Sources.* v.190, p. 307–310, 2009.

LOUARDI, A., RMILI, A., OUACHTARI, F., BOUAOUD, A., ELIDRISSI, B., ERGUIG, H. Characterization of cobalt oxide thin films prepared by a facile spray pyrolysis technique using perfume atomizer. *Journal of Alloys and Compounds.*v. 509, n. 37, p.9183–9189, 2011.

LIU,M.,DING,D.,BLINN,K.,LI,X.,NIE,L.,LIU,M. Enhanced performance of LSCF cathode through surface modification. *International Journal of Hydrogen energy.* v. 37, 8613- 8620, 2012.

LUND, M. T., SOJKA, P. E.,LEFEBVRE, A. H, GOSSELIN, P. G, Effervescent atomization at low mass flow rates. Part 1: The influence of surface tension. *Atomization Sprays.* v. 3; p. 77-89, 1993.

LAKSHMINARAYANAN, N., CHOI, H., KUHN, J. N., OZKAN, U. S. Effect of additional B-site transition metal doping on oxygen transport and activation characteristics in  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}(\text{Co}_{0.18}\text{Fe}_{0.72}\text{X}_{0.1})\text{O}_{3-\delta}$ , where ( $x= \text{Zn}, \text{Ni}$  or  $\text{Cu}$ ) perovskites oxides. *Appl. Catal. B Environ.* v.103, p. 318- 324, 2011.

MAMBRINI, G. P. Filmes finos de  $\text{LaNiO}_3$  depositados sobre substratos monocristalinos pelo método dos precursores poliméricos. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos, 2004.

MANCIC, O., MILOSEVIC, M. F. S., RIZZO, L. F. Rapid formation of high  $T_c$  phase in Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system, *Phys.C.* v. 341-348, p. 503-504, 2000.

MUKHOPADHYAY, J., BASU, R.N. Morphologically Architected Spray

Pyrolyzed Lanthanum Ferrite-Based Cathodes– A Phenomenal Enhancement In Solid Oxide Fuel Cell Performance. *Journal of Power Sources*. v. 252, p. 252-263, 2014.

MACEDO, D. A. Síntese e Caracterização de Nano pós  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0,15$  e  $0,22$ ) e Filmes Cerâmicos para Células a Combustível de Óxido Sólido. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2009.

MANTESE, J. M., MICHELI, A. L., CATALAN, A. B., SCHUBRING, N. W. Formation of lanthanum strontium cobalt thin films by metalorganic decomposition. *Applied Physics Letters*. v. 64, p. 3501-3509, 1994.

MORALES, J., SANCHEZ, L., MARTIN, F., RAMOS-BARRADO, J., SANCHEZ, M. Use of low-temperature nanostructured CuO thin films deposited by spray-pyrolysis in lithium cells. *Thin Solid Films*, v. 474 (1-2), p.133-140, 2005.

NATSUME, Y., SAKATA, H. Zinc oxide films prepared by sol-gel spin-coating. *Thin Solid Films*. v. 372, cap.1–2, p.30–36, 2000.

NETO, E. T., MALTA, M. M., SANTOS, R. Medidas de tensão superficial pelo método de contagem de gotas: descrição do método e experimentos com tensoativos não iônicos etoxilados. *Quim. Nova*, v. 32, p. 223-227, 2009.

NASR, G. G., YULE, A. J., BENDIG, L, *Industrial Sprays and Atomization: Design, analysis and applications 1*, 501. Editora: Springer –Verlag London, 2002.

NAKARUK, A. SORRELL, C. C. Conceptual model for spray pyrolysis mechanism: fabrication and annealing of titania thin films. *Journal Coating Technology*. v 7, p. 665-676, 2010.

NEWBY, D., KUYALIL, J. LAVEROCK, J. LUDWIG, K. F., YU, Y., DAVIS, J., GOAPAN, S., PAL, U. B., BASU, S., SMITH, K. E. Surface evolution of lanthanum strontium cobalt ferrite thin films at low temperature. *Thin Solid Films*. v. 589, p. 655 – 661, 2015.

OH, D., GOSTOVIC, D., WACHSMAN, E.D. Mechanism of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  cathode degradation. *J. Mater. Res.* v. 27, p.1992-1999, 2012.

OHRING, M. *Materials Science and thin films : deposition & structure*. 2 ed United States of American: Academic Press, 2001.

PEREDNIS, D., GAUCKLER, L. J. Thin film deposition using *spray* Pyrolysis. Journal of electroceramics. v. 14, p.103 -111, 2005.

PEREDNIS, D., WILHELM, O., PRATSINIS, S. E., GAUCKLER, L. J. Morphology and deposition of thin yttria-stabilized zirconia films using spray pyrolysis. Thin Solid Film. v. 474, p.84 -95, 2005.

RICOTEA, S., BONANOSA, N., RORVIKB, P.M., HAAVIKB, C. Microstructure and performance of  $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  cathodes deposited on  $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$  by infiltration and spray pyrolysis. Journal of power sources. v. 209, 172- 179, 2012.

RODRIGUES, C.H.M., Implementação de Sistema de *spray* pirólise com movimento equatorial para deposição de filmes cerâmicos derivados de zircônia estabilizada com ítria. Tese de Doutorado. Universidade Estadual Norte Fluminense, 2008.

RAVICHANDRAN, K., PHILOMINATHAN, P., Investigations on microstructural and optical properties of Cds films fabricated by a low-cost, simplified *spray* technique using perfumer atomizer for solar cell applications. Solar Energy. v. 82, p. 1062- 1066, 2008.

RESNIK, D., ALJANCIC. U., VRTACNIK. D., MOZEK. M., AMON. S. Mechanical stress in thin film microstructure on silicon substrate. Vacuum. v.80, p. 236-240, 2005.

RIZALLA, A. A., LEFEBVRE, A. H., The influence of air and liquid properties on airblast atomization. Trans ASME Journal Fluids Engineering. v.97, p. 316- 320, 1975.

REOLON, R. P., HALMENSCHLAGER, C. M., NEAGU, R., ROSE, L., MALFATTI, C. F., BERGMANN, C. P. Electrochemical performance of gadolínia-doped ceria (CGO) electrolyte thin film for IT-SOFC by spray pyrolysis. Journal of Power Sources. v.261, p. 348-355, 2014.

REOLON, R.P. Obtenção de eletrocatalisadores via *spray* pirólise para a geração de H<sub>2</sub> por eletrólise catalisada de águas naturais via energia solar. Dissertação em Engenharia de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.

SWAPNA, R. ASHOK, M., MURALIDHARAN, G., KUMAR, M. C. S. Microstructural, electrical and optical properties of ZnO: Mo thin films with various thickness by *spray* pyrolysis. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. v.102, p.68–75, 2013.

SUDA, S. ITAGAKI, M., NODE, E.; TAKAHASHI, S., KAWANO, M. Preparation of SOFC anode composites by spray pyrolysis. Journal of the European Ceramic Society. v. 26, p. 593–597, 2006.

SETOGUCHI, T. SAWANO, M., EGUCHI, K., ARAI, H. Application of the stabilized Zirconia thin film prepared by spray pyrolysis method to SOFC. Solid States Ionics, v.502, p.40-41,1990.

SCHRODER, J., KLEINHANS, A., SERFERT, I., DRUSCH, S., SCHUCHMANN, H. P., GAUCKEL, V. Viscosity ratio: A key for control of drop size distribution in effervescent atomization of oil in water emulsions. Journal of Food Engineering. v.111, 265-271, 2012.

SIEBERT, E., ROUX, C., BOREAVE, A., GAILLARD, F., VERNOUX, P. Oxide reduction properties of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{0.3}$  perovskites oxide catalyst. Solid State Ionics. v.183, p.40-47, 2011.

SONAVIA, S. D., SOJKAA, P. E., LEFEBVREB, A. H. Effervescent atomization. Progress in energy and combustion Science. v. 27, p. 483-521, 2001.

SIVALIGAM, K., SHANKAR, P., MANI, G. K., RAYAPPAN, J. B. B. Solvent volume driven ZnO nanopetals thin films *spray* pyrolysis. Materials Letters. v. 134, p. 47-50, 2014.

SALLEVELT, J. L. H. P., POZARLIK, A. K., BREM, G. Characterization of viscous biofuel sprays using digital imaging in near field region. Applied Energy. v. 147, 161- 175, 2015.

SILVA FILHO, I. M. Produção de filmes finos de  $\text{SnO}_2$  pelo método de *spray* pirólise utilizando um forno a gás natural com combustão de filtração. 2012. Dissertação. Universidade Federal do Ceará, 2012.

STMBOLOVA, K., KONSTANTINOV, K., KOVACHEVA, D., KHRISTOV, M., PESHEV, P., DONCHEV, T. *Spray* pyrolysis deposition of polycrystalline

magnesia films and their use as buffer layers in Bi (Pb)-Sr-Ca-Cu-O/MgO/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (or glass ceramics) structures, Mater. Lett. v.30, p.333-337, 1997.

SANTOS, M. R. C., MENDES, S. B., GURGEL, M. F. C., FIGUEIREDO, A. T., JÚNIOR, M., BRAZ, C. E. M., LONGO, E. Influencia do lantânio nas propriedades estruturais do SrSnO<sub>3</sub>. Cerâmica v. 60, n. 354, p. 259-266, 2014.

SLAMOVICH, E. B., ANGOUA, F. B. Single solution *spray* pyrolysis of La<sub>0.6</sub> Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.8</sub> Gd<sub>0.2</sub>O<sub>19</sub> (LSCF-CGO) Thin film cathodes. Solid State Ionics. v. 212, p.10-17, 2012.

SAHIBZADA, M., BENSON, J. S., RUDNIK, R. A., KILNER, J. A. Pd – promoted La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub> cathodes. Solid State Ionics.v. 113-115, p. 285-290, 1998.

TAI, L. W., NASRALLAH. , M. M., ANDERSON, H. U., SPARLIM, D. M., SEHLIN, S. R., Structure and electrical properties of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3</sub>.Part 1.The system La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.3</sub>Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3</sub>.Solid state ionic.v.76, p. 259 -71, 1995.

TAI, L. W., NARSALLAH, M. M., ANDERSON, H. U., SPARLIM, D. M., SEHLIN, S. R., Structure and electrical properties of La<sub>1-x</sub> Sr<sub>x</sub> Co<sub>1-x</sub> Fe<sub>y</sub>O<sub>3</sub>. Part 2. The system La<sub>1-x</sub> Sr<sub>x</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub> solid state ionic. v. 76, p. 273-83, 1995.

TARRAGÓ, D. P., Síntese de manganita dopada com estrôncio e cobalita dopada com antimônio e caracterização microestrutural. Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.

ZNAIDI, L., Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review. Materials Science and Engineering: B. v. 174, cap. 1-3, n.25, p.18-30, 2010.

ZOOK, J. D., CASSELMONT, N., Electro-optic and electroreflectance effects in perovskitas-type crystals. Surface Science. v.373, p.244,1973.

YAKINCI M. E., Z., YAKINCI, Z. D., AKSAN, M. A., BALCI, Y., Improved superconducting properties of MgB<sub>2</sub> thin films fabricated by ultrasonic spray pyrolysis method at high temperature. Cryogenics 52, p.749–754, 2012.

YAO, S., ZHANG, J. I., FONG, T., Effect of viscosities on structure and instability of sprays from a swirl atomizer. Experimental Thermal and Fluid Science.v. 39 158-166, 2012.

WANG, F., YAMAJI, K., CHO, D. H., SHIMINOSONO, T., KISHIMOTO, H.,

BRITO, M. E., HORITA, T., YOKOKAWA, H., Sulfur Poisoning on  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.3}$  cathode for SOFCs. *Journal Electrochemical. Soc.* 158 (11) B 1391, 2011.