

Filmes a base de céria dopados com gadolínio depositados por spray pirólise

SOUZA, J.; PAES JR., H.R.

Laboratório de Materiais Avançados - LAMAV – CCT/UENF
Avenida Alberto Lamego 2000, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil, CEP: 28013-602
e-mail: josemar@uenf.br, herval@uenf.br

RESUMO

Filmes de céria dopados com gadolínio (CDG) foram depositados em substratos de quartzo utilizando-se a técnica de deposição spray pirólise. Os filmes foram depositados com concentrações de dopante de 0, 10, 20 e 30% at.. Foi investigada a influência da concentração do dopante (Gd) e da proporção água/álcool, utilizados como solvente na preparação da solução precursora, nas propriedades estruturais, morfológicas, composicionais e elétricas dos filmes. As análises por difração de raios-X mostraram que os filmes obtidos apresentam-se policristalinos com uma estrutura cúbica do tipo fluorita e uma orientação preferencial (200). Foi verificado que o crescimento dos filmes é fortemente dependente da proporção água/álcool utilizada na preparação da solução precursora, podendo resultar no crescimento de filmes com estrutura “colunar”. Os resultados das análises por AFM (“Atomic Force Microscope”) e MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) indicaram que os filmes obtidos são densos e livres de trincas. O tratamento térmico modificou significativamente o grau de cristalinidade e o tamanho de cristalito dos filmes. As análises por fluorescência de raios-X mostraram que a estequiometria utilizada na solução precursora foi mantida nos filmes depositados. As medidas da variação da condutividade elétrica em função da temperatura mostraram que os filmes dopados com 20% at. de Gd apresentaram condutividade elétrica mais elevada que os filmes intrínsecos.

Palavras-chaves: Pilha a Combustível de Óxido Sólido, spray pirólise, céria, CDG, filmes.

Gadolinia-doped ceria-based films deposited by spray pyrolysis

ABSTRACT

Gadolinia-doped ceria-based films (GDC) were deposited on quartz substrates by spray pyrolysis. The films were deposited with Gd concentration of 0, 10, 20 and 30 at.%. The influence of doping concentration (Gd) and water/alcohol ratio, used as solvent in precursory solution, on structural, morphological, compositional and electrical properties of the GDC films was investigated. The analyses by X-ray diffraction showed polycrystalline films with a cubical structure of the fluorite type and preferential orientation (200). It was observed that the film growth is strongly dependent on the water/alcohol ratio used in the preparation of the precursory solution, could result in the growth of films with columnar structure. The results obtained by AFM and SEM indicated that the films are dense and free from cracks. Annealing of the films modified their level of crystallinity and crystallite size significantly. Analyses by X-ray fluorescence showed that the stoichiometry used in the precursory solution was kept in the films. Measurement of the variation of the electrical conductivity as a function of temperature showed that the doped films with 20 at. % presented higher electrical conductivity than the intrinsic films.

Keywords: Solid Oxide Fuel Cells, spray pyrolysis, ceria, GDC and films.

1 INTRODUÇÃO

Filmes de materiais condutores iônicos são tecnologicamente importantes, devido ao seu potencial para aplicação em pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS) com dimensões reduzidas [1]. Atualmente as pilhas PaCOS com eletrólito a base de zircônia estabilizada com itria (ZEI) oferecem uma forma de energia limpa e eficiente, contudo, a ZEI só apresenta condutividade iônica adequada em temperaturas entre

800 e 1000°C [2]. A operação das pilhas nestas temperaturas faz com que o custo das pilhas seja alto. Soluções sólidas a base de céria têm sido consideradas uma boa alternativa para a ZEI, pois possui uma condutividade dos íons de oxigênio superior àquela apresentada pela ZEI, podendo, assim serem utilizadas como eletrólito para uso em temperaturas intermediárias 600-800 °C [3].

Diversas técnicas vem sendo utilizadas para a produção de filmes a base de céria, como: Deposição por Laser Pulsado (PLD) [2,4], Evaporação [5], Sol Gel [6], Spray Pirólise [7-9], entre outras. A técnica Spray pirólise foi a técnica utilizada neste trabalho, pois se trata de uma técnica relativamente simples e de baixo custo quando comparada a outras técnicas, além disso, não é necessário a utilização de vácuo durante a deposição dos filmes [9-11].

Os propósitos deste trabalho são investigar como as condições de deposição e concentração do dopante afetam as propriedades dos filmes de CDG produzidos por spray pirólise.

2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Os filmes de CDG foram depositados em substrato de quartzo utilizando-se a técnica spray pirólise previamente reportada por Viana [11]. Os substratos utilizados para a deposição dos filmes foram submetidos a uma devida limpeza antes de cada deposição.

Para a preparação da solução precursora na produção dos filmes de CDG foi usado cloreto de cério heptahidratado ($CeCl_3 \cdot 7H_2O$), com 99,99% de pureza, e nitrato de gadolínio hexahidratado ($Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) com 99,9% de pureza, adquiridos da Sigma Aldrich, diluído em água deionizada e álcool etílico em diferentes proporções. Os outros parâmetros de deposição foram mantidos constantes. A Tabela 1 mostra os parâmetros de deposição utilizados na produção dos filmes.

O tratamento térmico dos filmes foi realizado a 1000°C por 6h em um forno mufla marca EDG, modelo F-3000 L 3P. Com o objetivo de tornar mais efetiva a cristalinidade dos filmes e torná-los mais densos.

Tabela 1: Parâmetros de deposição utilizados para a deposição dos filmes de CeO_2 .

Temperatura de substrato	Concentração da solução	Tempo de deposição	Fluxo da solução	Proporção entre os solventes água/álcool (ag/al)
400 °C	0,025 M	10 min	2mL/min	50% ag/50% al 60% ag /40% al

A caracterização estrutural foi realizada através de difração de raios-X utilizando o difratômetro de marca Shimadzu, modelo XRD 7000. As amostras foram varridas entre 25 e 70° com uma velocidade de varredura de 2,000°/min e passo de 0,0200° usando radiação Cu-K α . Os tamanhos dos cristalitos foram calculados a partir da deconvolução dos picos de maior intensidade, com base na fórmula de Scherrer:

$$D_{hkl} = k \frac{\lambda}{B_{hkl} \cdot \cos(\theta_{hkl})} \quad ((1))$$

Onde k é uma constante relacionada ao tipo de cristalito apresentado pelo material cujo valor adotado foi de 0,9, conforme a literatura, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, B_{hkl} é a largura de pico a meia altura (FWHM) e θ é o ângulo de difração de Bragg.

Na caracterização morfológica foi utilizado o microscópio de força atômica (AFM) de marca VEECO modelo Multimode Nanoscope III e o microscópio eletrônico de varredura (MEV) de marca Shimadzu, modelo SSX-550.

Um espectrômetro de fluorescência de raios-X marca Shimadzu modelo EDX 900 foi utilizado para determinar a relação entre cério (Ce) e o dopante (Gd) presentes no filmes. O objetivo desta análise foi investigar se a concentração de dopante determinada na solução precursora seria mantida no filme depositado. As medidas de condutividade elétrica em função da temperatura foram realizadas em corrente contínua utilizando um multímetro HP modelo 34401 A.

3 RESULTADOS

A Figura 1 mostra os difratogramas de filmes a base de céria dopados com gadolínio (CDG) para concentrações variando entre 0 e 30%(Gd). Os filmes foram depositados utilizando como solvente água e álcool numa proporção de 60% de água e 40% de álcool. Os DRXs mostram que os filmes obtidos, inclusive os filmes como depositados, apresentam-se policristalinos com uma estrutura cúbica do tipo fluorita e uma orientação preferencial (200), os quais estão em bom acordo com o do padrão JCPDS 75-0151 e literatura [2,7]. Pode-se observar que a cristalinidade dos filmes sofre uma significativa melhora com o tratamento térmico, realizado a 1000 °C por 6h, quando comparada com os filmes em condições de como depositados. Contudo, percebe-se que os filmes dopados tendem a ter uma redução em seu grau de cristalinidade, conforme se pode perceber na Figura 1, com a redução das intensidades dos picos e, na Tabela 2, com a diminuição do tamanho do cristalito e aumento da largura de pico a meia altura (FWHM). Deve-se ressaltar que os valores do tamanho de cristalito encontrado para os filmes aumentaram significativamente com o tratamento térmico. Porém, não apresentaram diferenças significantes entre os filmes dopados em função da concentração de gadolínio (Gd).

O parâmetro de rede encontrado para os filmes apresentaram uma pequena variação com o aumento da concentração do dopante, no qual os filmes com maiores concentrações de dopante apresentaram maiores valores de parâmetro de rede (a), ver Tabela 2.

As análises de fluorescência de raios-X (FRX) mostraram que a estequiometria utilizada na solução precursora foi mantida nos filmes depositados. Deve-se ressaltar que as análises de FRX foram realizadas nos filmes depois de efetuado o tratamento térmico a 1000 °C por 6h.

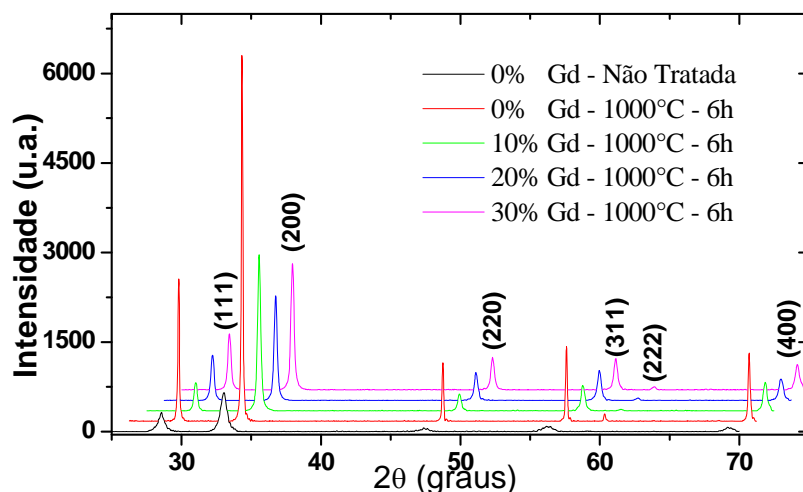


Figura 1: Difratogramas de raios-X para filmes de CDG depositados com diferentes concentrações de dopante (Gd), na condição de como depositados e tratados termicamente a 1000 °C por 6h. Os filmes foram depositados utilizando uma proporção de 60% água/40% álcool utilizados como solvente, na preparação da solução precursora.

A Figura 2 mostra a influência da proporção água/álcool utilizados como solvente, na preparação da solução precursora nos difratogramas de filmes de CDG com 20% (Gd), tratados termicamente a 1000 °C por 6h. Como pode ser notado na Figura 2 os filmes de CDG, com 20% (Gd), depositados utilizando uma proporção de 50% água/50% álcool apresentam um crescimento cristalográfico bem definido na direção (200), perpendicular a superfície do substrato. Esse tipo de crescimento, chamado crescimento “colunar”, é relatado por outros autores na literatura [2]. Na Figura 2 é apresentado também um difratograma de um filme de CDG, com 20%(Gd), depositado utilizando utilizando uma proporção de 60% água/40% álcool. Apesar de ter como orientação preferencial a direção (200), o filme encontra-se com uma estrutura policristalina, cujas intensidades relativas das reflexões (111), (200), (220), (311) e (400) são, respectivamente, 43%, 100%, 27%, 29% e 20%.

Acredita-se que a orientação preferencial de crescimento do filme é dependente da taxa com que o mesmo é depositado, no qual filmes policristalinos são produzidos com taxas de crescimento mais elevadas. Entretanto, reduzindo a taxa de deposição torna-se possível produzir filmes com uma forte orientação preferencial, mais provavelmente, a orientação (200). Pois a taxa de crescimento, assim como a energia fornecida aos átomos durante o crescimento do filme terão um importante papel na disputa pela orientação preferencial, que conforme a maioria dos dados encontrado na literatura ocorre entre as orientações (111) e (200) [3,6,7,9].

Tabela 2: Valores do tamanho de cristalito (D), largura de pico a meia altura (FWHM), intensidade (I) dos picos de difratados e parâmetro de rede (a), calculados para as reflexões (111) e (200). Os termos, (%Gd), (TT), (NT), correspondem, respectivamente, a concentração de dopante (gadólíno), filme tratado termicamente e filme não tratado termicamente.

%Gd	D (nm) (111)	D (nm) (200)	FWHM (rad) (111)	FWHM (rad) (200)	I (u.a.) (111)	I (u.a.) (200)	a (nm) (111)	a (nm) (200)	TT ou NT
0%	14,04	15,04	0,01021	0,00964	266	594	0,541028	0,541987	NT
0%	62,51	59,44	0,00229	0,00244	2268	5923	0,540933	0,540689	TT
10%	28,14	29,89	0,00509	0,00485	456	2502	0,541802	0,541383	TT
20%	28,00	30,79	0,00512	0,00471	718	1667	0,542257	0,542238	TT
30%	29,06	30,16	0,00493	0,00481	885	2022	0,543169	0,543056	TT

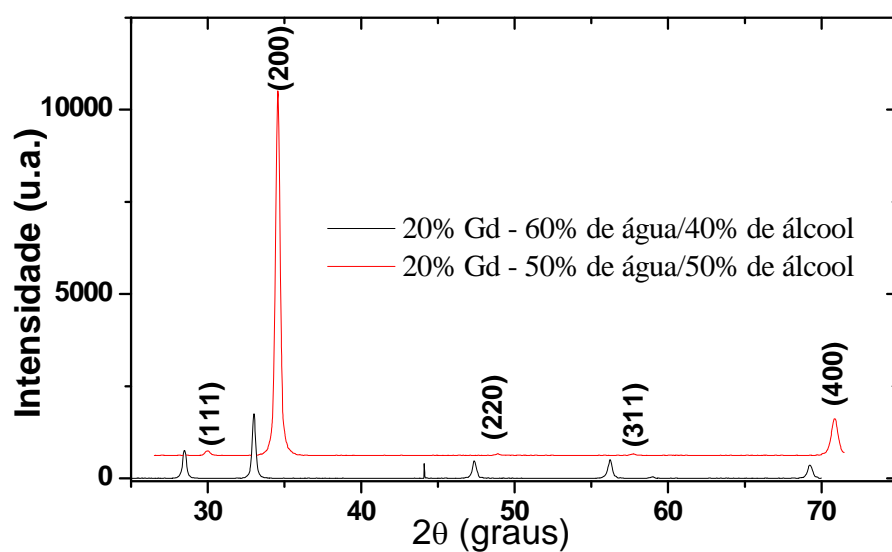


Figura 2: Difratogramas de raios-X para filmes de CDG, com 20% (Gd), depositados com diferentes proporções de solvente água/álcool, utilizados na preparação da solução precursora. Os filmes foram tratados termicamente a 1000 °C por 6h.

A Figura 3 apresenta as micrografias obtidas por microscopia de força atômica (AFM) para filmes de CDG depositados por spray pirólise utilizando como solvente água e álcool em uma proporção de 60% de água e 40% de álcool. Esta figura mostra a influência do tratamento térmico na morfologia dos filmes com diferentes concentrações de dopante. Pode-se perceber que os filmes não tratados termicamente (com 0% de Gd) apresentam tamanhos de grãos, aparentemente, menores que os filmes tratados termicamente a 1000 °C por 6h, ver Figura 3. Contudo, não foi possível perceber uma influência do dopante no tamanho de grão dos filmes. Rupp *et al.* [7] que depositaram filmes de CDG por spray pirólise relatam que a adição de dopante

limita o crescimento dos grãos do filmes, fazendo com que os filmes dopados apresentem um menor tamanho de grão.

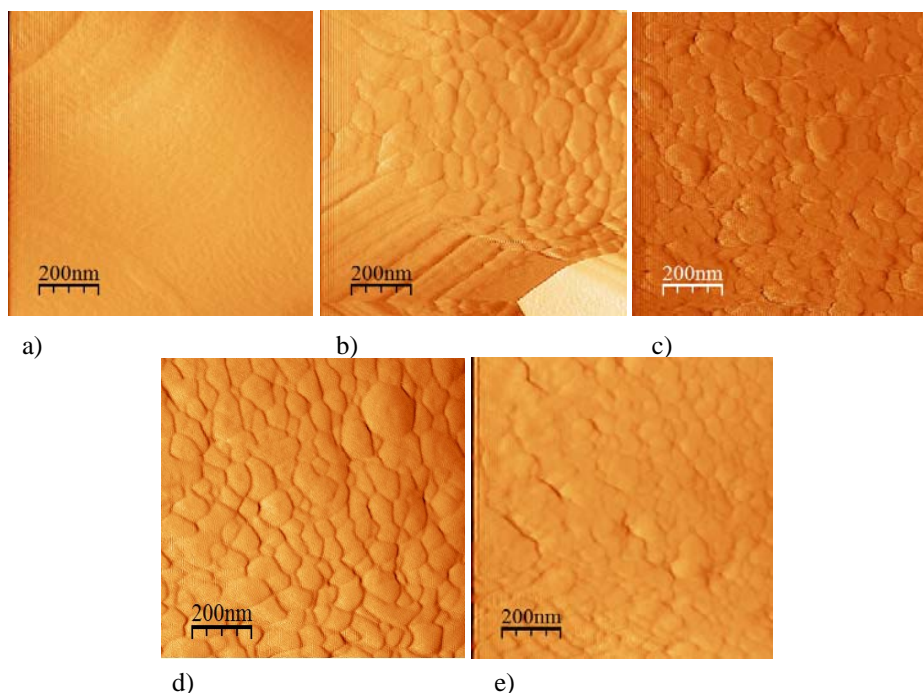


Figura 3: Micrografias de AFM para filmes de CDG depositados com diferentes concentrações de dopante. a) 0% Gd não tratado termicamente. b), c), d) e e) tratados termicamente a 1000 °C por 6h, com concentrações de 0% Gd, 10% Gd, 20% Gd e 30% Gd, respectivamente.

A Figura 4 mostra uma micrografia tirada a partir de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) para um filme de CDG depositado utilizando como solvente 50% de água e 50% de álcool tratado termicamente a 1000°C por 6h. Pode-se perceber que o filme apresenta-se com uma superfície uniforme, aparentemente densa, e livre de trincas, com alguns precipitados salinos em sua superfície.

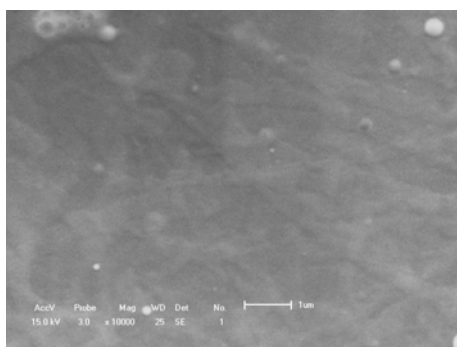


Figura 4: Micrografia obtida por MEV de um filme de CDG com 0% de Gd, tratado termicamente a 1000 °C por 6h. O filme foi depositado utilizando como solvente uma proporção de 50% de água e 50% de álcool na preparação da solução precursora.

A Figura 5 mostra a influência da concentração de dopante (Gd) na condutividade elétrica para filmes de CDG tratados termicamente a 1000 °C por 6h. Os filmes foram depositados utilizando como solvente água e álcool numa proporção de 60% de água e 40% de álcool. Pode-se perceber que a adição do dopante propiciou uma, significativa, melhora na condutividade elétrica dos filmes.

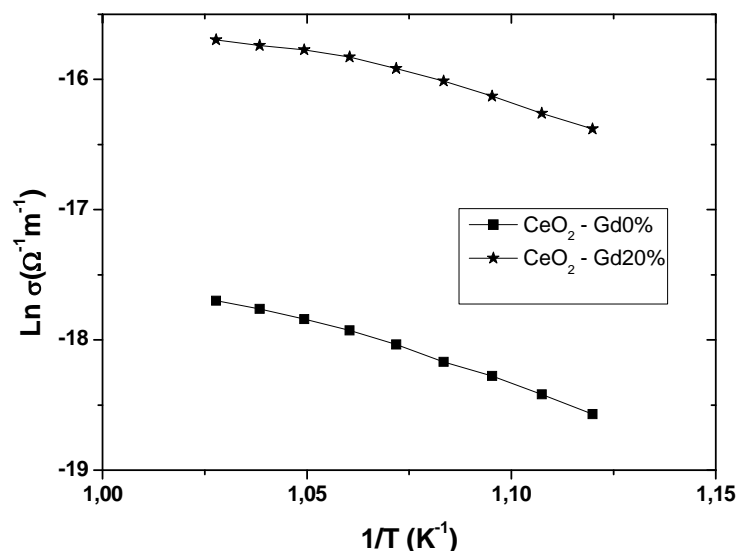


Figura 5: Curvas de condutividade elétrica em função da temperatura de medida para filmes de CDG tratados termicamente a 1000 °C por 6h, com diferentes concentrações de dopante.

4 CONCLUSÕES

Todos os filmes produzidos apresentaram-se policristalinos, densos e livres de trinca, com uma estrutura cúbica do tipo fluorita, inclusive os filmes na condição de como depositados. Os filmes depositados utilizando como solvente 50% de água e 50% de álcool apresentam um crescimento cristalográfico bem definido (“colunar”) na direção (200), perpendicular a superfície do substrato. Quando utilizado como solvente 60% de água e 40% de álcool os filmes deixaram de exibir uma forte orientação preferencial. Este fato foi relacionado à taxa de crescimento dos filmes. No qual foi percebido que o fato de utilizar mais álcool que água como solvente faz com que a taxa de crescimento dos filmes se torne mais lenta, permitindo um crescimento mais “ordenado”. O tratamento térmico modificou significativamente o grau de cristalinidade e o tamanho de cristalito dos filmes. A estequiometria utilizada na solução precursora foi mantida nos filmes depositados, o que faz da técnica spray pirólise uma técnica de grande potencial para produção de filmes com diferentes estequiometrias. Os filmes dopados com 20% at. de Gd apresentaram condutividade elétrica mais elevada que os filmes intrínsecos.

Os resultados apresentados neste trabalho permitem concluir que as propriedades dos filmes são fortemente afetadas pelos parâmetros de deposição. Pode-se, então, obter filmes com diferentes características variando-se apenas as condições de síntese dos mesmos, o que faz da técnica spray pirólise uma eficiente técnica para produção de eletrólitos sólidos a base de céria. Permitindo ainda, a produção de outros componentes de uma pilha do tipo PaCOS a partir de variações dos parâmetros existentes na técnica.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao LECIV/UENF pelas análises de FRX; ao Núcleo de Energia UENF/Petrobrás pelas análises de DRX; ao CNPq (Edital MCT/CNPq/CTEnergia nº 28/2006 – processo 554.766/2006-0); e à Rede PaCOS (Rede de Pilhas a Combustível de Óxido Sólido) pelo apoio financeiro.

6 BIBLIOGRAFIA

- [1] FLEIG, J., TULLER, H.L., MAIER, J., *et al.*, “Electrodes and electrolytes in micro-SOFCs: a discussion of geometrical constraints”, *Solid State Ionics*, v. 174, pp. 261, September 2004.
- [2] PRYDS, N., RODRIGO, K., LINDEROTH, S., *et al.*, “On the growth of gadolinia-doped ceria by pulsed laser deposition”, *Applied Surface Science*, v. 255, pp. 5232-5235, 2009.
- [3] SEO, D. J., RYU, K.O., PARK, S.B., *et al.*, “Synthesis and properties of Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2} solid solution prepared by flame spray pyrolysis”, *Materials Research Bulletin*, v. 41, pp. 359-366, 2006.

- [4] JOO, J.H., CHOI, G.M., “Open-circuit voltage of ceria-based thin film SOFC supported on nano-porous alumina”, *Solid State Ionics*, v. 178, pp. 1602-1607, 2007.
- [5] LAUKAITIS, G., DUDONIS, J., MILCIUS, D., *et al.*, “Gadolinium doped ceria thin films deposited by e-beam technique”, *Solid State Ionics*, v. 179, pp. 66-71, 2008.
- [6] ZHEN, Y.D., TOK, A., JIANG, S.P., *et al.*, “Fabrication and performance of gadolinia-doped ceria-based intermediate-temperature solid oxide fuel cells”, *Journal of Power Sources*, v. 178, pp. 69–74, 2008.
- [7] RUPP, J.L.M., INFORTUNA, A., GAUCKLER, L.J., *et al.*, “Microstrain and self-limited grain growth in nanocrystalline ceria ceramics”, *Acta Materialia*, v. 54, pp. 1721-1730, 2006.
- [8] RUPP, J.L.M., GAUCKLER, L.J., “Microstructures and electrical conductivity of nonocrystalline ceria-based thin films”, *Solid State Ionics*, v. 177, pp. 2513-2518, 2006.
- [9] SOUZA, J., SILVA, A.G.P., PAES, H.R., *et al.*, “Synthesis and characterization of CeO₂ thin films deposited by spray pyrolysis” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 18, pp. 951-956, 2007.
- [10] SOUZA, J., PAES Jr., H.R., “Filmes Finos de CeO₂ Depositados por Spray Pirólise”, *Revista Matéria*, v. 12, PP. 39 – 43, 2007.
- [11] VIANA, C.C.B., PAES Jr., H.R., “Estudo da degradação da intensidade de fotoluminescência de filmes finos de óxido de alumínio dopados com cério”, *Cerâmica*, v. 51, n. 317, pp. 24-29, 2005.
- [12] PEREDNIS, D., GAUCKLER, L.J., “Solid oxide fuel with electrolytes prepared via spray pyrolysis”, *Solid State Ionics*, v. 166, pp. 229 – 239, 2004.
- [13] ZHANG, T.S., MA, J., CHAN, J., *et al.*, “Grain boundary conduction of Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2.8} ceramics derived from oxalate coprecipitation: effects of loading sintering temperature”, *Solid State Ionics*, v. 176, pp. 377-384, 2005.
- [14] MINH, N.Q., “Solid oxide fuel cell technology-features and Applications”, *Solid State Ionics*, v. 174, pp. 271-277, 2004.
- [15] LIU, Q.L., KHOR, K.A., CHAN, S.H., *et al.*, “Anode-supported solid oxide fuel cell with yttria-stabilized zirconia/gadolinia-doped ceria bilayer electrolyte prepared by wet ceramic co-sintering process”, *Journal of Power Sources*, v. 162, pp. 1036-1042, 2006.
- [16] AMADO, R.S., MALTA, L.F.B., MEDEIROS, M.E., *et al.*, “Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações”, *Química Nova*, v. 30, pp. 189-197, 2007.