

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATODOS DE COBALTITA FÉRRICA
DE LANTÂNIO DOPADA COM ESTRÔNCIO
(LSCF) PARA PILHAS PaCOS-TI**

VALTENCY FERREIRA GUIMARÃES

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE
DARCY RIBEIRO – UENF**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
FEVEREIRO – 2009**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATODOS DE COBALTITA FÉRRICA
DE LANTÂNIO DOPADA COM ESTRÔNCIO
(LSCF) PARA PILHAS PaCOS-TI**

VALTENCY FERREIRA GUIMARÃES

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

Orientador: Prof. Herval Ramos Paes Jr.

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
FEVEREIRO – 2009**

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF

19/2009

Guimarães, Valtency Ferreira

Preparação e caracterização de catodos de cobaltita férrica de lantânio dopada com estrôncio (LSCF) para pilhas PaCOS-TI / Valtency Ferreira Guimarães. – Campos dos Goytacazes, 2009. x, 99 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) --Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes, 2009.

Orientador: Herval Ramos Paes Jr.

Área de concentração: Materiais e meio ambiente.

Bibliografia: f. 92-96.

1. PaCOS-TI 2. Filmes finos 3. LSCF 4. Pilhas a combustível 5. catodos para PaCOS-TI I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia.

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATODOS DE COBALTITA FÉRRICA
DE LANTÂNIO DOPADA COM ESTRÔNCIO
(LSCF) PARA PILHAS PaCOS-TI**

VALTENCY FERREIRA GUIMARÃES

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

Aprovada em 16 de fevereiro de 2009

Comissão examinadora:

Profa. Cátia Cristina Brito Viana

(D.Sc., Engenharia e Ciência dos Materiais) – CEFET/CAMPOS

Prof. Eduardo Atem de Carvalho

(D.Sc., Engenharia Mecânica) – UENF/LAMAV

Prof. José Nilson França de Holanda

(D.Sc., Engenharia de Materiais) – UENF/LAMAV

Prof. Herval Ramos Paes Jr.

(D.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – UENF/LAMAV (Orientador)

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

FEVEREIRO – 2009

Dedico este trabalho à minha família e aos amigos, que souberam compreender as ausências e sempre me incentivaram a romper barreiras, realizar conquistas e alcançar novos horizontes.

AGRADECIMENTOS

Este momento é mais que linha após linha, gratidões e palavras fortes. É mais que perceber nomes ou citar personagens. É saber que é oportunidade de dar significado às ausências e anseios, e dar face à compreensão e incentivos. Buscar a maneira ímpar de dizer agradeço.

Agradeço hoje e sempre a Deus pela presença constante, saúde, sabedoria e caminhos lapidados que me proporciona a cada dia;

Agradeço com veemência a minha esposa “Osmânia” pelo porto seguro que é em minha vida e pelo amor retribuído sempre com carinho singular.

Agradeço fervorosamente a minha mãe, dona “Maria”, pelo estímulo incondicional, a meu pai, Jair Ribeiro Guimarães - Sr. “Lico” (*in memorian*), pela educação e espírito presente, a todos os meus irmãos pelo zelo fraternal e apoios sinceros, e a toda a minha família que é para mim sempre tão grande em importância e afetos;

Ao longo dessa caminhada muitas pessoas torceram por mim e revigoraram minha dedicação ao trabalho, por isso exalto suas contribuições inigualáveis:

Ao meu professor e orientador Herval Ramos Paes Junior pelos ensinamentos, apoio incessante e confiança depositados, e pelo competente sorriso em atender anseios;

A todos, e todos com carinho enfático, colegas do laboratório de filmes que compartilharam dúvidas mescladas à descontração e rostos que sabem dividir, entender, compartilhar e apoiar; em especial a Edmar que sabe praticar o dom de contribuir;

Agradeço a todos os meus amigos Anderson..., Stênio..., Antônio..., Framir..., Sidnei..., Cesar..., Cláudio..., Elaine..., Mirian..., a todos todos no momento não citados e que não me privo de agradecer, por se fazerem sempre presentes no meu crescimento pessoal e profissional, e em especial ao amigo Josemar que sempre se faz solícito na capacidade de compartilhar; especialíssimo à dona Maria que sabe nos brindar com o alimento da acolhida.

Agradeço com apreço particular a todos os professores que contribuíram para enriquecer e iluminar meus caminhos da cultura, desde a grandiosa E. E. Tomás Aquino Pereira a todos os horizontes de educação porque passei;

Agradeço com especial atenção a direção e colegas do C. E. Rotary por saberem compreender as encruzilhadas vividas pela busca e competência;

Agradeço ao professor Dr. José Nilson, por ser presente; também a grandiosa paciência e empenho do técnico Carlan pela confecção do sistema de deposição; Agradeço as contribuições exemplares do professor Dr. Ângelus Giuseppe, colega Luciana e técnico Noil pelas análises de DRX e MEV tão prontamente disponibilizadas; Agradeço a presença prestativa da técnica Vanúzia do LECIV pelas análises de FRX; e agradeço ao pessoal do Laboratório de Hidrogênio da COPPE/UFRJ, que contribuíram com análises importantes para o sucesso deste trabalho;

Um grande agradecimento ao professor Dr. Helion Vargas e ao colega Leonardo Mota do LCFIS pela parceria nas análises fototérmicas;

Agradecimento importante ao CNPq (CT-Energ) e a UENF pela oportunidade exemplar;

Enfim, gostaria de agradecer a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desta dissertação; que sempre sejam retribuídos pela vida por quem a vida faz valer a pena; Meus sinceros agradecimentos.

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

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATODOS DE COBALTITA FÉRRICA DE LANTÂNIO DOPADA COM ESTRÔNCIO (LSCF) PARA PILHAS PaCOS-TI

VALTENCY FERREIRA GUIMARÃES

16 DE FEVEREIRO DE 2009

Orientador: Prof. Herval Ramos Paes Junior

Neste trabalho são investigados os efeitos das condições de deposição, estequiometria e processamento térmico de filmes de cobaltita férrica de lantânio dopados com estrôncio (LSCF) depositados pela técnica de spray-pirólise. São investigadas propriedades estruturais, morfológicas, elétricas e composicionais, bem como propriedades fototérmicas da meia célula LSCF/ZEI, visando sua aplicação como catodo em pilhas a combustível de óxido sólido para operação em temperaturas intermediárias (PaCOS-TI). Os filmes foram depositados por spray-pirólise sobre substrato de quartzo e de zircônia estabilizada com ítria (ZEI) a partir de solução precursora contendo os sais de interesse. Alguns parâmetros de deposição foram fixados variando a temperatura do substrato e o fluxo da solução. Os processamentos térmicos foram realizados em atmosfera ambiente com temperatura de tratamento de 800 °C em intervalos de tempos diversos. A caracterização por difração de raios-X revelou que os tratamentos térmicos evidenciaram a formação das fases esperadas com a estrutura da perovskita. Na caracterização elétrica observou-se a queda da condutividade elétrica como aumento do tempo de tratamento térmico. A análise da microestrutura dos filmes revelou que o aumento do tempo de tratamento proporciona maior porosidade dos mesmos. A análise fototérmica da interface LSCF/ZEI mostrou potencialidade para determinação da condutividade térmica, bem como o coeficiente de expansão térmica dos filmes.

Abstract of the dissertation on presented to CCT-UENF as part of the requirements for obtaining of Master Degree in Engineering and Materials Science

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF LANTHANUM FERRIC COBALTITE FILMS DOPED WITH STRONTIUM (LSCF) USED AS CATHODES IN SOLID OXIDE FUEL CELLS (SOFC-IT)

VALTENCY FERREIRA GUIMARÃES

FEBRUARY 16th, 2009

Advisor: Prof. Herval Ramos Paes Junior

This work investigated the effects of deposition conditions, stoichiometric and thermal processing of lanthanum ferric cobaltite films doped with strontium (LSCF) deposited by spray-pyrolysis technique. Structural, morphological, electrical and compositional properties are investigated, as well as photothermic properties of the half cell LSCF/ZEI, aiming its using as a cathode in solid oxide fuel cells for operation in intermediate temperatures (SOFC-IT). The films were deposited by spray-pyrolysis on quartz and zirconia stabilized with yttrium (ZEI) substrates starting solution containing the salts of interest. Some parameters of deposition were fixed changing the substrate temperature and solution flow. The annealing were performed in ambient atmosphere with a treatment temperatures of 800 °C with in different times. The characterization by X-ray diffraction showed that the thermal treatments propitiate the formation of expected phases with perovskite structure. In the electrical characterization it was observed the drops in electrical conductivity by the increase in the time of heat treatment. The analysis of microstructure of films showed that the increase in the time of treatment causes them a higher porosity. The thermal analysis of the interface LSCF/ZEI showed potential for determining the thermal conductivity and thermal expansion coefficient of the films.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE GERAL	I	
ÍNDICE DE FIGURAS	IV	
ÍNDICE DE TABELAS	X	
CAPÍTULO 1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Aspectos Gerais	1
1.2	Objetivos	2
1.3	Justificativa	3
CAPÍTULO 2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1	O sistema PaCOS	4
2.2	O catodo no sistema PaCOS	7
2.3	Técnicas de deposição de filmes catódicos	9
2.3.1	Deposição de filmes por laser pulsado (PLD)	9
2.3.2	Deposição de filmes por spray eletrostático (ESD)	12
2.3.3	Deposição de filmes por spray-pirólise	13
2.4	Parâmetros de deposição dos filmes de LSCF	16
2.4.1	Preparação da solução precursora	16
2.4.2	Fluxo da solução	17
2.4.3	Temperatura e tipo de substrato	18
2.4.4	Tempo de deposição	21
2.5	Comparação de diferentes catodos usados em sistemas PaCOS	21
2.6	Propriedades dos filmes de LSCF	24
2.6.1	Propriedades estruturais e morfológicas	25
2.6.2	Propriedades Elétricas	30
2.7	Tratamento térmico dos filmes de LSCF	35
2.7.1	Influência do Tratamento térmico na morfologia dos filmes de LSCF	36
2.7.2	Tratamento térmico dos filmes e sua influência nas propriedades elétricas	39
2.8	Caracterização da interface catodo-eletrólito	40

	2.8.1	Caracterização morfológica da interface catodo-eletrólito	41
	2.9	Caracterização fototérmica da meia célula LSCF/ZEI	44
	2.9.1	Considerações acerca de outras propriedades térmicas	45
CAPÍTULO	3	METODOLOGIA	46
	3.1	Metodologia	46
	3.2	Substratos de deposição	47
	3.2.1	Preparação e limpeza dos substratos	48
	3.3	Preparação da Solução Precursora	48
	3.4	Deposição dos Filmes	49
	3.5	Condições e Parâmetros Operacionais	50
	3.6	Pré-Tratamento Térmico	51
	3.7	Tratamento Térmico	52
	3.8	Caracterização dos Filmes	52
	3.8.1	Caracterização morfológica	52
	3.8.2	Caracterização Estrutural	54
	3.8.3	Caracterização Elétrica	55
	3.8.4	Caracterização da Composição	55
	3.8.5	Caracterização fototérmica da meia célula LSCF/ZEI	56
	3.8.5.1	Capacidade Térmica Específica (ρc) do substrato de ZEI	56
	3.8.5.2	Difusividade Térmica (α) do sistema LSCF/ZEI	58
CAPÍTULO	4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
	4.1	Caracterização estrutural	60
	4.1.1	Caracterização estrutural dos filmes	
		$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	60
	4.1.2	Caracterização estrutural dos filmes	
		$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	61
	4.1.2.1	Análise dos tamanhos dos cristalitos	63
	4.2	Caracterização Morfológica	66
	4.2.1	Determinação da porosidade	74
	4.3	Caracterização Elétrica	75
	4.3.1	Filmes de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	75
	4.3.2	Filmes de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	77

4.3.3	Efeito do Tempo de Tratamento Térmico nas propriedades elétricas	79
4.3.3.1	Filmes de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	79
4.3.3.2	Filmes de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	80
4.4	Caracterização Composicional	83
4.5	Caracterização Fototérmica	85
4.5.1	Determinação da capacidade térmica específica (ρc)	85
4.5.2	Análise da difusividade térmica (α)	87
CAPÍTULO 5	CONCLUSÕES	89
5.1	Conclusões	89
5.2	Sugestões para futuros trabalhos	90
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92
ANEXO I		97
ANEXO II		98
ANEXO III		99

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Princípio operacional de uma pilha a combustível de óxido sólido convertendo energia química em energia elétrica	4
Figura 2.2	Esboço esquemático de uma pilha PaCOS projetada para operar a temperaturas de apenas 550°C	6
Figura 2.3	Imagem obtida em um microscópio eletrônico de varredura da seção transversal de uma camada tripla: anodo - NiO - $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,95}$; eletrólito - $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,95}$; catodo - $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$	6
Figura 2.4	Esquema ilustrativo dos mecanismos de condução na superfície do eletrodo catódico	8
Figura 2.5	Estrutura cristalina de um material perovskita tradicional	9
Figura 2.6	Esquema da câmara de evaporação tradicional do sistema de deposição por PLD	10
Figura 2.7	Microestruturas de catodos preparados de formas diferentes; (a) catodo preparado por deposição a laser pulsado (PLD) e (b) catodo preparado por spray-pirólise	11
Figura 2.8	Difratogramas de Raio-X de diferentes filmes catódicos: (a) LSCF preparado por spray e (b) LSCF preparado por deposição a laser	12
Figura 2.9	Diagrama esquemático do padrão experimental para deposição por spray eletrostático	13
Figura 2.10	Esquema do sistema de deposição pelo método de spray-pirólise	14
Figura 2.11	Micrografias obtidas por MEV de filmes de LSCF calcinados, depositados em uma temperatura de substrato de 350°C e diferentes medidas do fluxo da solução: (a) 1,7ml/h, (b) 3,0 ml/h e (c) 8,5 ml/h	18
Figura 2.12	Micrografias obtidas por MEV de filmes de LSCF obtidas a diferentes temperaturas de deposição: (a) 150 °C, (b) 250 °C e (c) 350°C.	19

Figura 2.13	Micrografias obtidas por MEV de filmes de LSCF calcinados, obtidos a uma temperatura de deposição a 350°C em (a) e (c) vidro; (b) e (d) aço polido, com um tempo de deposição de 1 min; (e) vidro; (f) aço, com um tempo de deposição de 5 min	20
Figura 2.14	Micrografias obtidas por MEV de filmes de LSCF calcinados, obtidos a uma temperatura de deposição a 350°C e um tempo de deposição de (a) 1 min, (b) 5 min e (c) 15 min	21
Figura 2.15	Difratogramas de raios-X para filmes de LSCF depositados por spray-pirólise: (A) como depositado em safira, (B) sobre Si, tratado a 650 °C por 4 h, (C) sobre safira, tratado a 800 °C por 10 h, (D) sobre Si, tratado a 1000 °C por 10 h.	26
Figura 2.16	Resultados DTA, TG e MS do material de um filme retirado do substrato para análise depois da deposição por spray-pirólise	27
Figura 2.17	Difratogramas de raios-X para filmes de LSCF depositados por spray eletrostático a 350 °C num substrato de vidro Corning 7059	28
Figura 2.18	Espectroscopia EDS para filmes de LSCF depositados a 350 °C em um substrato de vidro Corning 7059	29
Figura 2.19	Micrografia da secção transversal obtida por MEV de filmes de LSCF tratados, com temperatura de deposição de 350°C	30
Figura 2.20	Arranjo experimental para o método duas pontas	32
Figura 2.21	Figura esquemática para medida de resistividade pelo método quatro pontas	33
Figura 2.22	Figura do arco de impedância de Nyquist e correspondente circuito equivalente	35
Figura 2.23	Evolução da granulometria (A) e porosidade (B) com o tempo, para tratamento a diferentes temperaturas de filmes depositados por spray-pirólise	37
Figura 2.24	Imagens MEV da evolução da microestrutura com o tempo de tratamento para diferentes temperaturas: 600 °C - (A) 1 min, (B) 1550 min, (C) 601.782 min. 700 °C - (D) 1 min, (E) 120 min, (F) 1240 min. 800 °C - (G) 1 min, (H) 60 min, (I) 550 min. 900 °C - (J) 1 min, (K) 35 min e (L) 155 min	38

Figura 2.25	Comparação da Resistência Específica de Área de dois catodos que foram tratados por 4 h a 650 °C e 800 °C, respectivamente	39
Figura 2.26	Esquema do gradiente de porosidade entre catodo e eletrólito destacando a região de tripla fase, a camada nanoestrutural ativa e a estrutura colunar porosa	41
Figura 2.27	Micrografias obtidas por MEV de células suportadas pelo eletrólito com catodo LSCF: (a) catodo simples com espessura de 31,26 µm; (b) catodo gradual, com espessura de 38,90 µm; (c) camada interna, com espessura em torno de 10,00 µm	42
Figura 2.28	Micrografias obtidas por MEV dos catodos LSCF-GDC e LSCF sinterizados a 1000°C por 2h: (a) imagem de topo do LSCF-GDC, (b) imagem da superfície LSCF-GDC, (c) imagem através da secção do LSCF-GDC e (d) imagem através da secção transversal do LSCF	43
Figura 3.1	Fluxograma da metodologia empregada para a produção e caracterização dos filmes de LSCF	47
Figura 3.2	Diagrama esquemático do sistema de deposição por Spray-pirólise disponível na Oficina de Filmes do LAMAV/CCT/UENF	49
Figura 3.3	Diagrama esquemático do difratômetro de Raios-X disponível no LAMAV/CCT/UENF	54
Figura 3.4	Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X (FRX) por Energia Dispersiva (EDX), disponível no LECIV/CCT/UENF e seu princípio de funcionamento	56
Figura 3.5	Montagem experimental para a determinação da capacidade térmica específica (pc) à pressão constante, disponível no LCFIS/CCT/UENF	57
Figura 3.6	Montagem esquemática de espectrômetro fotoacústico disponível no LCFIS/CCT/UENF	59
Figura 4.1	Difratograma de Raios-X para filme de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ depositado por spray-pirólise e tratado termicamente a 800 °C por 4 horas	61

- Figura 4.2 Difractogramas de Raios-X para filmes de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ depositados na temperatura de substrato de 400 °C e fluxo de 2 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, tratados termicamente a 800 °C por: (A) 0 h, (B) 1 h, (C) 2 h, (D) 4 h e (E) 6 h, respectivamente 63
- Figura 4.3 Curvas gaussianas para filmes de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ depositados na temperatura de substrato de 400 °C: como depositado (A) e tratados termicamente a 800 °C por (B) 1h, (C) 2 h, (D) 4 h e (E) 6 h 65
- Figura 4.4 Tamanhos de cristalito dos filmes de LSCF em função do tempo de tratamento térmico à temperatura 800 °C 66
- Figura 4.5 Imagens de microscopia ótica (MO) da microestrutura de filmes $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, tratados termicamente a 800 °C durante 6 h, para diferentes temperaturas de substrato (T_s): 350 °C - (A) 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ por 20 min, (B) 2 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ por 45 min. 400 °C - (C) 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ por 30 min, (D) 1,5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ por 10 min. 500 °C - (E) 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ por 45 min, (F) 2 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ por 30 min 68
- Figura 4.6 Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da microestrutura superficial de filme $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ depositado a 350 °C com fluxo de 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, tratado termicamente a 800 °C por 6 h 69
- Figura 4.7 Imagens de microscopia ótica (MO) da microestrutura de filmes $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ depositados por 20 min, tratados termicamente a 800 °C durante 6 h: 400 °C - (A) 1,5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, (B) 2 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, (C) 2,5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. 500 °C - (D) 1,5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, (E) 2 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, (F) 2,5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 70
- Figura 4.8 Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da microestrutura superficial de filmes de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ depositados a 400 °C com fluxo de 2 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, tratados termicamente a 800 °C: (A) 2 h, (B) 4 h e (C) 6 h, respectivamente 71

Figura 4.9	Micrografias de MEV das microestruturas superficiais e das secções transversais de filmes de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ tratados termicamente a 800 °C: (A) como depositado, (B) 2 h, (C) 4 h e (D) 6 h, respectivamente	73
Figura 4.10	Variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para filmes $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ tratados termicamente a 800 °C por 6 h. (A) 500 °C - 1 mL.min ⁻¹ por 10 min, (B) 500 °C - 1 mL.min ⁻¹ por 20 min, (C) 500 °C - 1 mL.min ⁻¹ por 45 min, (D) 500 °C - 2 mL.min ⁻¹ por 30 min, (E) 350 °C - 2 mL.min ⁻¹ por 20 min, (F) 350 °C - 2 mL.min ⁻¹ por 45 min	76
Figura 4.11	Variação da condutividade elétrica com a temperatura para filmes $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ depositados durante 20 min e tratados termicamente a 800 °C por 6 h: (A) 350 °C - 2 mL.min ⁻¹ , (B) 400 °C - 3 mL.min ⁻¹ , (C) 400 °C - 2 mL.min ⁻¹ , (D) 400 °C - 2,5 mL.min ⁻¹ , (E) 480 °C - 2 mL.min ⁻¹ , (F) 500 °C - 2 mL.min ⁻¹	78
Figura 4.12	Variação da condutividade elétrica em função da temperatura de medida para filmes de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ tratados termicamente a 800 °C: (A) 4 h e (B) 6 h	80
Figura 4.13	Curvas médias para a variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para filmes de estequiometria $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ tratados termicamente a 800 °C: (A) 0 h, (B) 1 h, (C) 2 h, (D) 4 h e (E) 6 h, respectivamente	81
Figura 4.14	Variação da concentração do cátions metálicos nos filmes de LSCF de estequiometria $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ em função do tempo de tratamento térmico, determinada por FRX	84
Figura 4.15	Diagrama da temperatura em função do tempo para determinação da capacidade térmica específica (ρc) do substrato de zircônia estabilizada com ítria (ZEI) comercial	86
Figura 4.16	Diagrama da temperatura em função do tempo para determinação da capacidade térmica específica (ρc) da meia célula LSCF/ZEI	86

Figura 4.17 Diagrama da difusividade térmica (α) em função do tempo de deposição de filmes de LSCF para a confecção de meias células LSCF/ZEI, com auxílio da técnica de OPC disponível no LCFIS/CCT/UENF

88

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1	Parâmetros de deposição de filmes depositados por spray-pirólise encontrados na literatura	15
Tabela 2.2	Sigla, composição e condutividade eletrônica de catodos tipo perovskita em pilha combustível do tipo óxido sólido	22
Tabela 2.3	Condutividade eletrônica, coeficiente de expansão térmica e reatividade com eletrólitos de zircônia-ítrio, de vários catodos de pilhas a combustível de óxido sólido	24
Tabela 2.4	Composições (razão molar) da solução precursora e o filme de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ depositado a 350 °C e então calcinado a 750 °C/2h	29
Tabela 2.5	Densidade real das amostras LSM e LSCF	30
Tabela 3.1	Parâmetros de Deposição por Spray-Pirólise para filmes catódicos de LSCF	51
Tabela 3.2	Parâmetros de Deposição por Spray-Pirólise para filmes catódicos de LSCF em substrato de quartzo e eletrólitos de ZEI	51
Tabela 4.1	Espessuras de filmes de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ em relação ao tempo de tratamento térmico à temperatura de 800 °C	74
Tabela 4.2	Energias de ativação para filmes de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ depositados a 350 e 500 °C, com fluxo de 1 e 2 mL.min ⁻¹ , pela variação do tempo de deposição, tratados termicamente a 800 °C por 6 h	77
Tabela 4.3	Energias de ativação para filmes de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ depositados por 20 min com variação da temperatura e fluxo, tratados termicamente a 800 °C por 6 h	78
Tabela 4.4	Valores típicos das energias de ativação para filmes de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ depositados à temperatura de 400 °C e fluxo de 2 mL.min ⁻¹ , tratados termicamente a 800 °C	82
Tabela 4.4	Análise quantitativa dos elementos químicos presentes nos filmes de LSCF de estequiometria $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$, realizada por FRX	83

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO

1.1- Aspectos Gerais

A pilha a combustível é um dispositivo que converte eletroquimicamente combustíveis químicos em eletricidade. Ela é essencialmente uma bateria que não pára de fornecer corrente elétrica por causa da contínua alimentação externa de combustível. Em outras palavras, é uma bateria na qual os dois eletrodos não são consumidos durante a descarga, mas agem simplesmente como locais para a reação entre combustível e oxidante (Florio et. al., 2004).

Com relação à seleção de materiais, o foco principal está na pesquisa e otimização de materiais que permitam a operação de pilhas com alta geração de energia a baixas temperaturas. As técnicas de deposição de filmes são técnicas de processamento promissoras para as pilhas PaCOS, como pulverização catódica e deposição a laser. Atualmente são muito encorajadoras em termos de desempenho e custos as propriedades dos filmes fabricados pelo processo de spray-pirólise. De forma a melhorar o sistema de pilhas a combustível, é importante melhorar o desempenho do catodo selecionando-se novas composições e aperfeiçoar os parâmetros de deposição dos filmes (Fu et. al., 2005).

O eletrodo catódico em um dispositivo PaCOS deve possuir alta condutividade eletrônica, estabilidade química e estrutural e expansão térmica compatível com o eletrólito. Ainda, compatibilidade e reatividade mínima com o eletrólito e o interconector, com os quais o eletrodo fica em contato, e porosidade suficiente para facilitar o transporte de oxigênio para a fase gasosa na interface eletrodo/eletrólito. Para satisfazer estas necessidades, os eletrodos são confeccionados com materiais cerâmicos com estrutura cristalina do tipo perovskita e com íons lantanídeos na sua composição, uma vez que esses materiais apresentam alta condutividade eletrônica e alta atividade catalítica para redução do oxigênio. Dessa classe de materiais destaca-se a cobaltita férrica de lantânio dopada com estrôncio (LSCF) como um dos mais promissores materiais catódicos para PaCOS em operação em temperaturas inferiores a 800 °C (Beckel et. al., 2007; Vargas et. al., 2007).

1. 2 – Objetivos

A presente dissertação visa a preparação e análise de filmes de cobaltita férrica de lantânio dopados com estrôncio (LSCF) como eletrodo catódico de pilha a combustível de óxido sólido (PaCOS), depositados pelo método de spray-pirólise em substrato de quartzo, através da caracterização elétrica, composicional, morfológica e estrutural; e análise da difusividade térmica para filmes depositados sobre eletrólitos comerciais de zircônia estabilizada com ítria (ZEI).

Serão realizadas análises variando os parâmetros de deposição dos filmes como fluxo da solução precursora (0,5 a 2,0 ml/min), temperatura de tratamento térmico (500 a 1000 °C), tempo de deposição (20 a 45 min) e temperatura do substrato (350 a 500 °C); e ainda, realizadas análises de filmes com diferentes estequiometrias, obtidas através da mudança na composição da solução precursora.

A caracterização elétrica do filme catódico se refere à medida da variação da condutividade elétrica em função da temperatura, visando a determinação da energia de ativação do processo de condução elétrica.

A análise morfológica dos filmes será feita por microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), visando a caracterização dos microdefeitos, da porosidade dos filmes e dimensões dos grãos.

A composição dos filmes será determinada quantitativamente pela utilização da técnica de fluorescência de raios-X (FRX), sendo esta uma técnica eficiente e não-destrutiva.

A caracterização estrutural se refere à análise por difração de raios-X para verificação das fases presentes, assim como, a determinação das direções preferenciais de crescimento dos grãos.

A caracterização da difusividade térmica do conjunto LSCF/ZEI, com a utilização da técnica de espectroscopia fotoacústica, proporciona determinar a evolução do sistema ao passar por aquecimento e/ou resfriamento, e ainda, predizer a velocidade da propagação do calor no interior do material.

1.3 – Justificativas

A principal justificativa para esta dissertação é analisar a preparação de catodos de cobaltita férrica de lantânio dopada com estrôncio (LSCF), visando sua aplicação em pilhas do tipo PaCOS-TI. A produção desse tipo de material trata-se de um estudo recente, pois não existe muita experiência disponível em relação ao processamento e propriedades destes filmes cerâmicos (Bieberle-Hütter, 2006). Além disso, não existem condições otimizadas para sua preparação.

Outras justificativas para o desenvolvimento deste trabalho são destacadas a seguir:

- Abrir mais uma perspectiva e demonstrar o potencial de uso dos sistemas de deposição de filmes, e contribuir para viabilizar a produção por completo de uma pilha PaCOS-TI a partir destas técnicas; em particular a deposição por spray-pirólise.
- Verificar que o sistema de deposição por spray-pirólise oferece baixo custo comparado a outros métodos de deposição mais sofisticados, além de permitir a produção de filmes com múltiplos componentes (elementos químicos) com maior versatilidade que outras técnicas de deposição.
- Ser uma fonte alternativa de energia ambientalmente correta, ocasionando um menor impacto ambiental devido à maior eficiência na transformação de energia quando são alimentadas com hidrocarbonetos ou ainda hidrogênio, gerando menos CO₂ e poluentes; e sendo os únicos produtos da reação água e calor, o nível de poluição é praticamente nulo.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – O sistema PaCOS

A pilha a combustível é um dispositivo eletroquímico que realiza a conversão de energia gerada por uma reação eletroquímica em energia elétrica, sendo um método altamente eficiente de geração de eletricidade (Amado et. al., 2007). A Pilha a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS) tem apresentado eficiência mais alta e maior flexibilidade (Bieberle-Hütter, 2006), e recentemente, tem atraído muita atenção na indústria e nas instituições acadêmicas como uma conversão eficiente de energia e tecnologia não-poluente (Fu et. al., 2005).

Embora progressos significantes tenham sido feitos, o desenvolvimento das pilhas PaCOS ainda têm dificuldades para alcançar uma viabilidade comercial devido aos problemas de degradação a longo prazo associados às altas temperaturas de funcionamento das mesmas ($T > 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$). Assim torna-se necessária uma ampla pesquisa no sentido de disponibilizar novos materiais que permitam o funcionamento deste tipo de pilha a combustível em temperaturas intermediárias (PaCOS-TI) operando entre $500\text{-}800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Os componentes primários de uma pilha a combustível são: o eletrólito condutor de íons, um anodo e um catodo. Juntos estes três são referidos como uma pilha a combustível (Patil e Pawar, 2007). A figura (2.1) mostra o esquema operacional da pilha PaCOS.

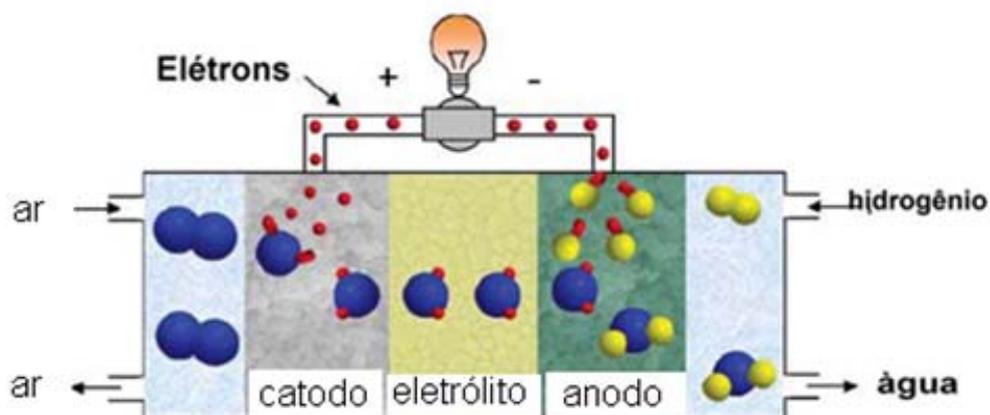


Figura (2.1) - Princípio operacional de uma pilha a combustível de óxido sólido convertendo energia química em energia elétrica (Bieberle-Hütter, 2006).

No catodo, o oxigênio é reduzido a íons de oxigênio que podem passar através do eletrólito condutor iônico, que deve ser denso, devido a uma diferença de pressão parcial no oxigênio entre o catodo (alta $p(O_2)$) e o anodo (baixa $p(O_2)$). No anodo poroso, os íons de oxigênio reagem com o gás combustível (hidrogênio ou gás natural) para formar água, elétrons e/ou dióxido de carbono (Amado et. al., 2007; Beckel et. al., 2007). Na pilha do tipo PaCOS o íon oxigênio (O^{\ominus}), se difunde no sentido catodo-eletrólito-anodo. Ao entrar em contato com o hidrogênio na interface eletrólito/anodo, eles reagem entre si formando água e liberando dois elétrons por cada molécula de água formada. Estes elétrons são coletados por um condutor elétrico transformando diretamente parte da energia de reação em eletricidade.

Idealmente, um eletrólito deve ser um condutor iônico e um isolante eletrônico. Por isso ele desempenha três funções críticas: a) separar os reagentes, b) bloquear toda corrente eletrônica para que não flua internamente, sendo forçada a fluir em um circuito externo, e c) promover a condução de portadores de carga iônicos, fornecendo uma corrente iônica interna que deve balancear a corrente eletrônica do circuito externo. O anodo deve prover sítios para reações eletroquímicas catalíticas de oxidação do gás combustível com os íons provenientes do eletrólito, e permitir a difusão do gás combustível para os sítios reativos da interface eletrodo/eletrólito e a remoção dos produtos secundários (Florio, 2004).

Um esquema, deduzido dos sistemas de PaCOS tradicionais com rígida separação entre os compartimentos de gás anódico e catódico de um módulo de teste de PaCOS em pesquisa no Instituto de Materiais Inorgânicos Não Metálicos, ETH Zurich, que destaca o substrato, um coletor de corrente, o catodo LSCF, bem como os outros componentes da pilha, o eletrólito de óxido de cério dopado com gadolínio (CGO) e o anodo de óxido de cério dopado com Gadolínio e níquel (CGO–Ni), pode ser visto na figura (2.2). E também uma micrografia transversal mostrando os vários elementos independentes da pilha tipo PaCOS, anodo de óxido de níquel e óxido de cério dopado com gadolínio $NiO-Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,95}$, eletrólito de óxido de cério dopado com gadolínio $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,95}$, e o catodo cobaltita férrica de lantânio dopada com estrôncio $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$, todos nas proporções indicadas, é colocado para visualização e demonstração estrutural do dispositivo na figura (2.3). Ratifica-se

que o autor não destaca o material utilizado como substrato nessas elaborações, e também que a configuração do substrato no esquema é imperfeito, uma vez que ele se apresenta particionado não sendo assim capaz de suportar totalmente a pilha.

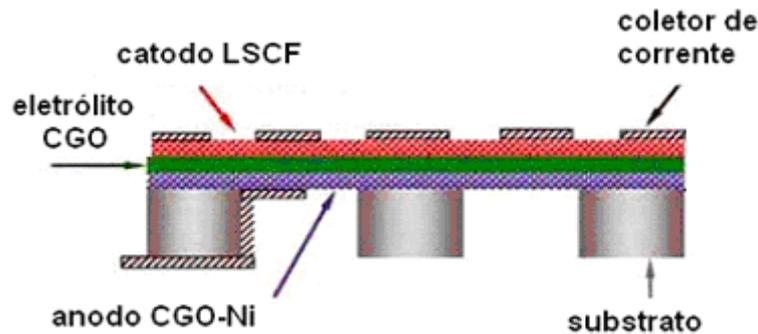


Figura (2.2) - Esboço esquemático de uma pilha PaCOS projetada para operar a temperaturas de apenas 550°C (Bieberle-Hütter, 2006).

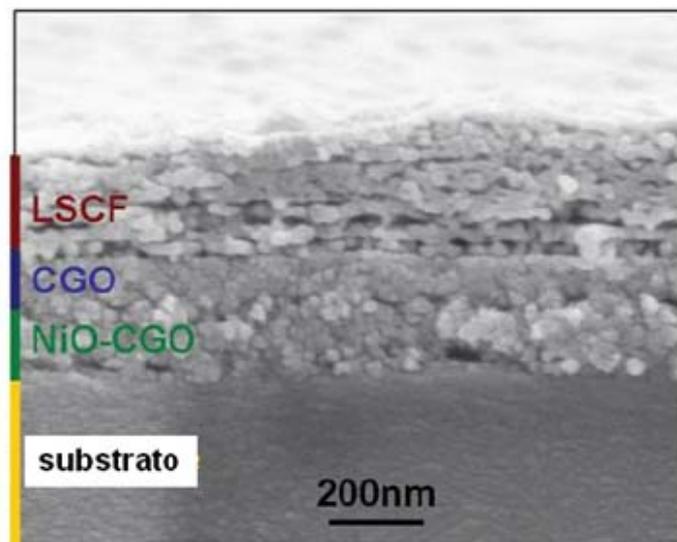


Figura (2.3) - Imagem obtida em um microscópio eletrônico de varredura da seção transversal de uma camada tripla: anodo - NiO - $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,95}$; eletrólito - $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,95}$; catodo - $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (Bieberle-Hütter, 2006).

2.2 – O catodo no sistema PaCOS

O eletrodo catódico de uma pilha a combustível é a interface entre o ar ou oxigênio e o eletrólito. Este tem como principal função catalisar as reações de redução do oxigênio, formando íons O^{\ominus} e conduzir os elétrons do circuito externo até o sítio da reação de redução.

O catodo em um dispositivo PaCOS deve possuir estabilidade de fase e estabilidade microestrutural durante a operação da pilha, estabilidade química, compatibilidade com os outros componentes da pilha durante sua fabricação e operação, alta condutividade mista, iônica e eletrônica, e microestrutura estável mais porosa, durante toda a operação da pilha (Beckel et. al., 2007; Vargas et. al., 2007).

A reação de redução do oxigênio acontece em uma série de processos na superfície e no volume do catodo, bem como na região de tripla fase, interface(s) catodo/eletrólito. Estes processos, que podem ser limitantes nas reações catódicas, são a difusão gasosa (o gás deve preencher todo o espaço do material); a adsorção (adesão do gás à superfície sólida) ou dissociação do oxigênio na superfície do eletrodo ou eletrólito; a difusão do oxigênio adsorvido sobre o eletrodo e sobre o eletrólito até a região de tripla fase, ou na interface eletrodo/eletrólito; e ainda, a transferência de carga através da interface eletrodo/eletrólito (Florio et. al., 2004).

Na figura (2.4) são ilustrados os mecanismos da reação de redução do oxigênio em íons O^{\ominus} . Pode-se perceber, na ilustração da esquerda, o condutor eletrônico puro seguido da redução de oxigênio no limite da tripla fase. Na ilustração central, o condutor eletrônico e iônico seguido da redução de oxigênio no limite da tripla fase e sobre a superfície do catodo. E na ilustração da direita, ocorre a redução de oxigênio apenas na região do catodo.

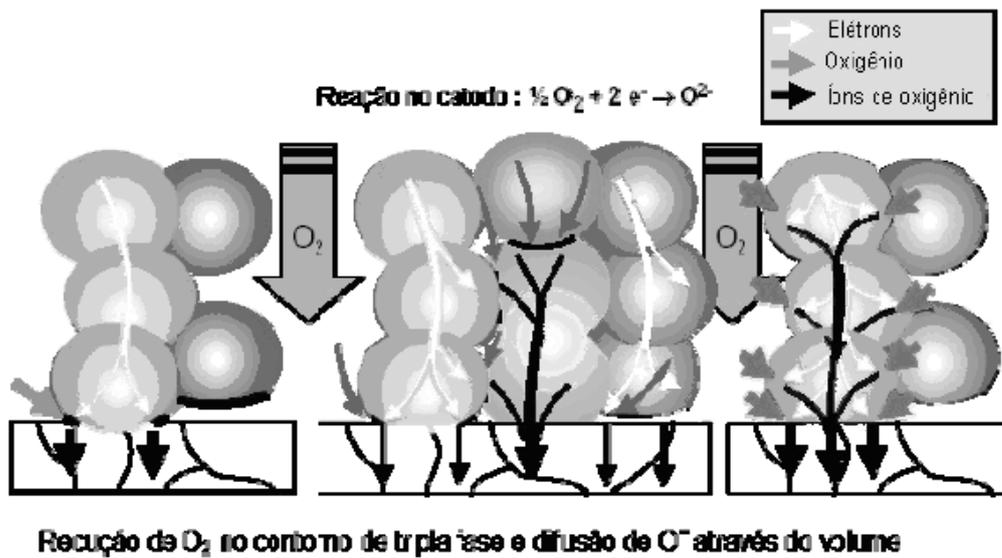


Figura (2.4) - Esquema ilustrativo dos mecanismos de condução na superfície do eletrodo catódico (Weber e Tiffée, 2004).

É sabido que a condutividade iônica do oxigênio é atribuída à concentração da relação transporte O_2 - vacância O_2 ; sendo que a condutividade do íon óxido pode ser aumentada pela criação de mais vacâncias O_2 (Qiang et. al., 2007). Os materiais cerâmicos com estrutura cristalina perovskita do tipo ABO_3 , com substituições dos íons dos sítios “A” por Sr e dos sítios “B” por Fe, vêm sido atualmente muito estudados e têm suas características e comportamento funcional, como eletrodos deste tipo de pilha, cada vez mais difundidos. O material perovskita cobaltita férrica de lantânio dopada com estrôncio – $La_{1-x}Sr_xFe_yCo_{1-y}O_{3-\delta}$ – investigado neste trabalho, tem se mostrado um excelente candidato a compor o dispositivo PaCOS-TI como eletrodo catódico, sendo capaz de aumentar a condutividade iônica e eletrônica e a superfície de troca do oxigênio, que pode ser explicada pelo maior número de vacâncias O_2 e buracos eletrônicos.

O LSCF possui estrutura cristalina ortorrômbica de uma estrutura perovskita, como pode ser visto na figura (2.5) abaixo; em que as esferas vermelhas são átomos de oxigênio, as esferas azul-escuro são os cátions menores e as verde/azul são os cátions maiores.

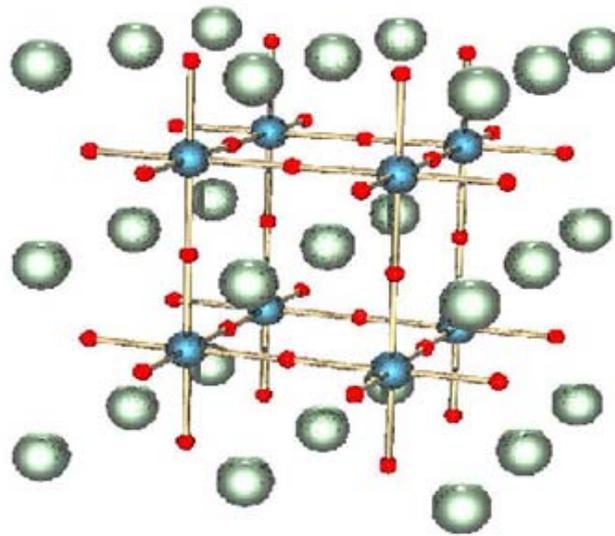


Figura (2.5) – Estrutura cristalina de um material perovskita tradicional (<http://pt.wikipedia.org/wiki/Peroviskita> - em 01/08/2008).

Apesar dos valores específicos de funcionamento de um sistema PaCOS variarem fundamentalmente com a temperatura de operação, pode-se quantificar o melhor desempenho possível do catodo na otimização da pilha obtendo valores de porosidade da ordem de 30 %, resistência de polarização para redução do oxigênio menor que $0,5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, condutividade do íon oxigênio entre $\sim 0,1-0,2 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, condutividade eletrônica entre $1 \cdot 10^2$ e $1 \cdot 10^3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, coeficiente de expansão térmica (CET) menor que $15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e espessura da ordem de $30 \mu\text{m}$.

2.3 – Técnicas de deposição de filmes catódicos

É importante avaliar várias técnicas de deposição para filmes catódicos de LSCF, com a finalidade de obter resultados comparativos com a técnica de spray-pirólise utilizada neste trabalho; investigando assim, vantagens e desvantagens desse método.

2.3.1 - Deposição de filmes por laser pulsado (PLD)

A técnica de deposição por laser pulsado (PLD), que pode ser encontrada com detalhes em Beckel et. al. (2007), consiste basicamente em um método de deposição de filmes em que um raio laser pulsado, normalmente no comprimento de onda do UV, é empregado sobre um alvo sólido na estequiometria desejada para o

filme, que é subsequentemente depositado sobre um substrato aquecido. Este método consiste de uma câmara de vácuo contendo o alvo e o substrato, equipada com uma janela transparente à radiação UV através da qual o laser entra na câmara. Fora da câmara, as lentes transparentes ao UV focalizam o raio laser sobre a superfície do alvo. O uso de elementos óticos adicionais como espelhos e fendas depende da complexidade do sistema, uma vez que cada elemento reduz a intensidade do raio. O poder de evaporação da fonte, isto é, o laser, é independente do sistema de vácuo tornando a técnica muito flexível. A figura (2.6) demonstra o esquema de deposição de filmes empregado no método PLD.

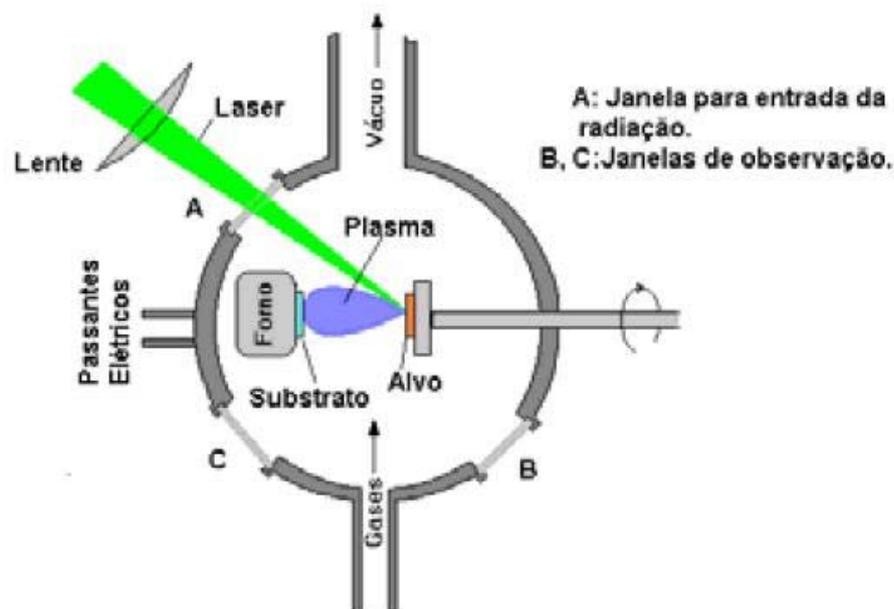


Figura (2.6) – Esquema da câmara de evaporação tradicional do sistema de deposição por PLD (González, 2002).

A interação laser-alvo é um fenômeno físico complexo, que depende das características do laser e das propriedades óticas, topológicas e termodinâmicas do alvo. Uma vez absorvidas por uma superfície sólida, a energia eletromagnética do laser é convertida primeiro para uma excitação eletrônica e então para uma térmica, química e mecânica, causando evaporação. Do ponto de vista da formação do filme, o fato importante é que o processo acontece em um intervalo de tempo curto o suficiente para suprimir a dissipação de energia. Dessa maneira a destruição do alvo

remanescente pode ser minimizada e a segregação dos diferentes componentes, evitada.

Alguns problemas desta técnica em relação à espessura, à composição e microestrutura é a dificuldade de recobrimento uniforme em grandes áreas para muitos sistemas; a obtenção de filmes sem particulados (aglomerados) provenientes dos alvos; e a necessidade da tecnologia de vácuo.

Beckel et. al. (2007) estudaram um catodo LSCF de filmes fabricados por deposição a laser pulsado (PLD), em que o alvo foi preparado usando o catodo LSCF em condições de sinterização de 4 h a 1250 °C no ar, com uma taxa de aquecimento de 3 °C/min e resfriamento de 5 °C/min; a distância alvo-substrato usada foi de 6,5 cm e um laser excimer de 248 nm com 4 J/cm² foi usado, com pressão parcial de oxigênio de 200 mTorr na câmara de deposição. A microestrutura encontrada pelo método PLD foi diferente daquela encontrada pelo método de spray-pirólise, apresentando uma microestrutura que impede a condução do catodo dentro do plano, o que ocasiona o aumento da resistência; como apresentado na figura (2.7).

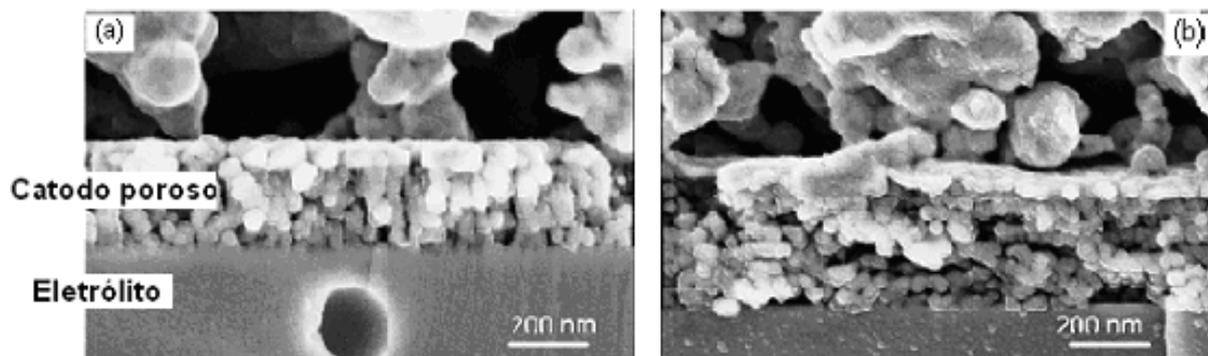


Figura (2.7) – Microestruturas de catodos preparados de formas diferentes; (a) catodo preparado por deposição a laser pulsado (PLD) e (b) catodo preparado por spray-pirólise (Beckel et. al., 2007).

Ficou confirmado por Beckel e sua equipe (2007), através da análise de difração de raios-X, que o filme catódico preparado por deposição a laser pulsado (PLD) tem a mesma fase cristalina que o preparado por spray-pirólise. A figura (2.8)

demonstra esse fato, sendo que são dadas também referências para o catodo LSCF com a mesma estequiometria, produzido pelo autor *ten Elshof*.

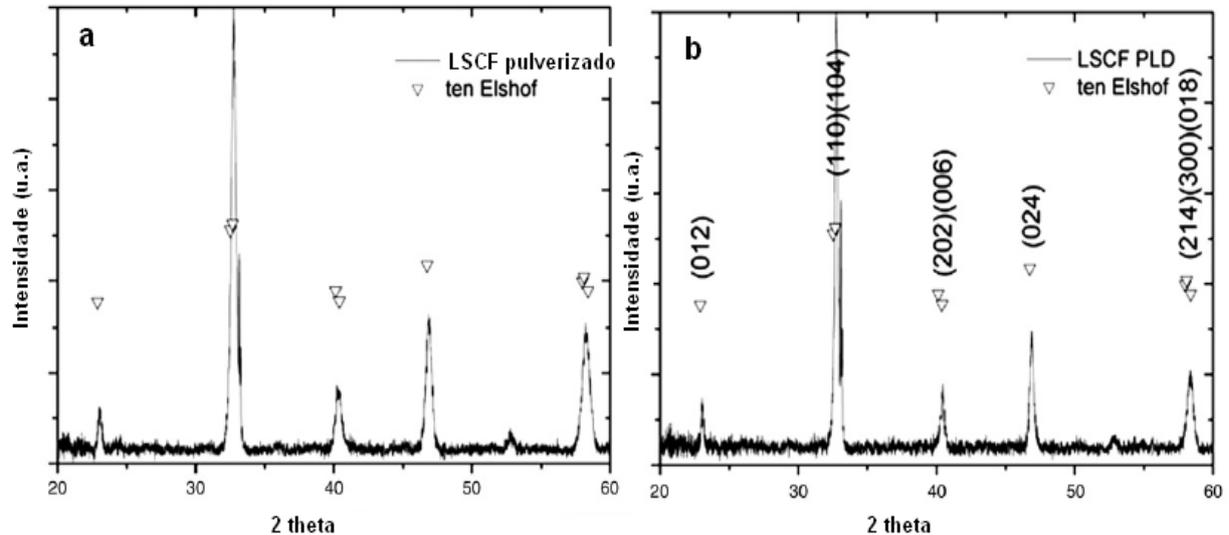


Figura (2.8) – Difractogramas de Raios-X de diferentes filmes catódicos: (a) LSCF preparado por spray e (b) LSCF preparado por deposição a laser (Beckel et. al., 2007).

2.3.2 - Deposição de filmes por spray eletrostático (ESD)

A técnica de deposição por spray eletrostático pode ser encontrada com detalhes em Beckel et. al. (2007) e em Fu et. al. (2005). Nesta técnica a solução dos precursores no reservatório é bombeada a uma baixa velocidade através de um tubo flexível (0,89 mm de diâmetro interno) para o extremo de um bocal, que se trata de um capilar feito de aço inoxidável (0,40 mm de diâmetro externo e 0,25 mm de diâmetro interno) com uma ponta inclinada de 15°. Devido à intensidade do campo elétrico imposta pela fonte DC entre o bocal e o substrato, a solução na extremidade do bocal é rompida pela força eletrostática para formar gotas finas de aerossol. As gotas são atraídas para a base do substrato aquecido onde evaporação, molhamento, secagem e decomposição acontecem para formar camadas do óxido desejado. A temperatura do substrato é mantida durante a deposição a um valor constante por um controlador de temperatura. A figura (2.9) demonstra o esquema de deposição de filmes empregado no método de spray eletrostático.

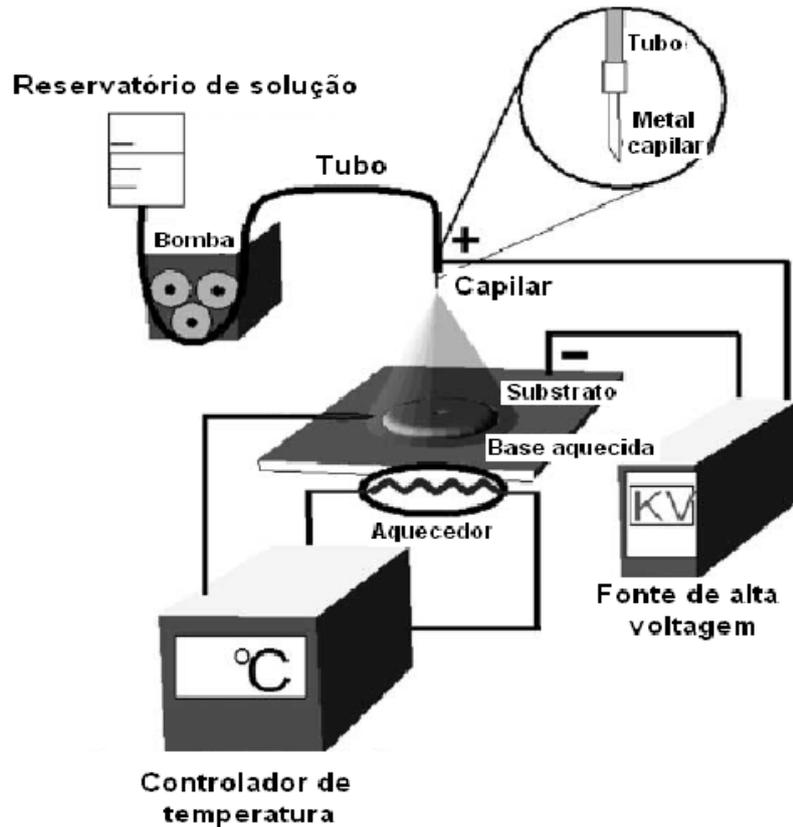


Figura (2.9) – Diagrama esquemático do padrão experimental para deposição por spray eletrostático (Fu et. al., 2005).

Fu et. al. (2005) prepararam filmes catódicos de cobaltita férrica de lantânio dopados com estrôncio (LSCF) em substratos de vidro pelo método de spray eletrostático (ESD) em atmosfera ambiente. A distância entre bico e o substrato foi mantida a 4 cm, sendo ainda: a temperatura do substrato de 350 °C; a tensão aplicada 13 KV; o fluxo da solução de 1,3 mL/h; o tempo de deposição de 5 min, e a concentração da solução 0,4 mol/L. Uma calcinação de 750 °C / 2 h foi realizada para os filmes após a deposição para promover a cristalização. A calcinação foi adotada porque resultou em filmes bem cristalizados e 750 °C é a temperatura máxima sob a qual o substrato de vidro Corning 7059 utilizado pode ser aquecido mantendo-se estável.

2.3.3 - Deposição de filmes por spray-pirólise

O método de deposição de filmes por spray-pirólise consiste em incidir um spray de uma solução aquosa (acetatos, nitratos, cloretos, acetilacetanoatos, etc),

contendo os cátions de interesse, sobre um substrato previamente aquecido; sendo que a atomização do precursor é alcançada por um transporte de gás pressurizado, por exemplo, o ar. Quando o spray entra em contato com o substrato aquecido, ocorre a vaporização dos compostos voláteis e conseqüentemente, uma decomposição térmica na superfície do substrato, formando o filme. A figura (2.10) demonstra um esquema simplificado da técnica de deposição como descrita. Os principais parâmetros de deposição envolvidos nesta técnica são a concentração e o fluxo da solução precursora (Φ_s), o tipo e a temperatura do substrato (T_s), a distância entre o bico atomizador e o substrato (d) e o tempo de deposição (t).

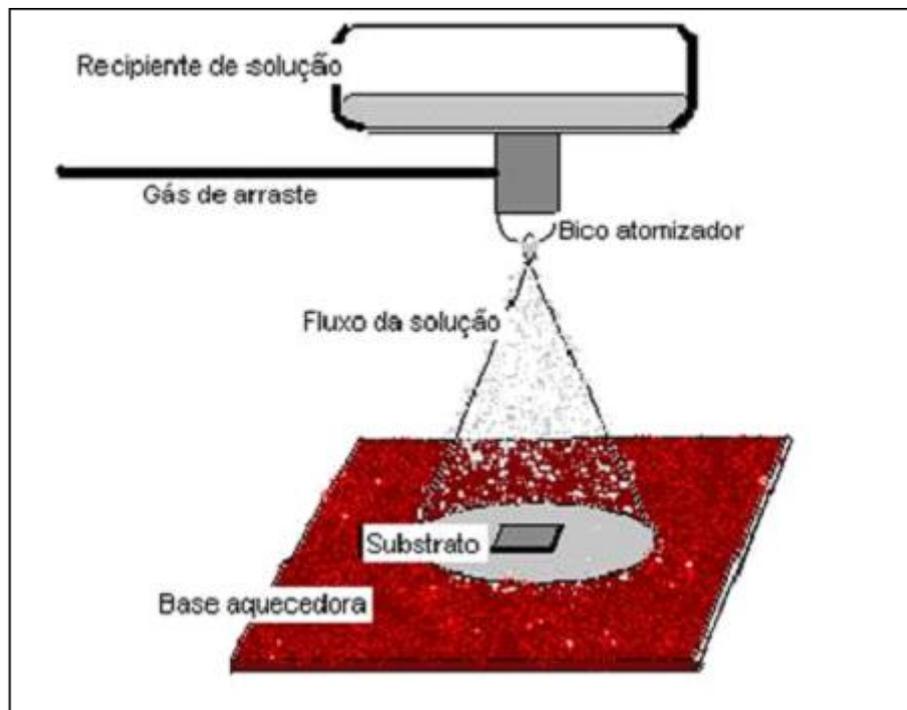


Figura (2.10) – Esquema do sistema de deposição pelo método de spray-pirólise.

É importante destacar que a deposição de spray-pirólise por gás pressurizado (DSP) é um processo integrado, que consiste de três passos consecutivos: atomização do líquido em forma de gotas, viagem das gotas com a atomização do gás e deposição das gotas para a reforma tridimensional (Patil et. al., 2007; Beckel et. al., 2007). Pode-se destacar também que esta técnica de deposição apresenta grande vantagem em relação a outros métodos devido à facilidade de manuseio do equipamento, baixo custo e a não necessidade de utilização de vácuo durante a

deposição (Regragui et. al., 2000). Além disto, permite o fácil controle da estequiometria, apresentando simples configuração experimental.

A tabela (2.1) apresenta alguns parâmetros utilizados para deposição de filmes pelo emprego da técnica spray-pirólise encontrados na literatura. Pode-se perceber que a variação nos parâmetros ajustados para deposição são dependentes das propriedades que se deseja alcançar.

Tabela (2.1) – Parâmetros de deposição de filmes depositados por spray-pirólise encontrados na literatura.

Parâmetros de Deposição	Referências		
	De Souza et. al., (2007)	Beckel et. al., (2008)	Patil e Pawar (2006)
Material	CeO₂	LSCF	Céria Dopada com Samário (CDS)
Solução precursora	CeCl ₃ . 7H ₂ O	La(NO ₃) ₃ . 6H ₂ O Sr(NO ₃) ₂ Co(NO ₃) ₂ . 6H ₂ O Fe(NO ₃) ₃ . 9H ₂ O	Sm ₂ O ₃ Ce(NO ₃) ₃ . 6H ₂ O
Substrato	Vidro	Monocristal de safira	Vidro
Temperatura do substrato	400 °C	280 °C	300 – 400 °C
Fluxo da solução	2 mL/min	0,5 mL/min	3 mL/min
Concentração da Solução	0,05 mol/L	0,02 - 0,04 mol/L	0,025 – 0,1 mol/L

Apesar de se tratar de uma técnica bem mais simples que outras existentes na atualidade, o método de deposição por spray-pirólise apresenta certas dificuldades e tem como principal desvantagem uma forte dependência do operador, para assegurar o devido controle dos parâmetros de deposição do filme.

2.4 – Parâmetros de deposição dos filmes de LSCF

Os parâmetros de deposição são importantes e serão destacados a seguir.

2.4.1 – Preparação da solução precursora

Em algumas fontes pesquisadas (Fu et. al., 2005; Beckel et. al., 2007), os catodos preparados contêm basicamente a mesma solução precursora, com pequenas variações em suas porcentagens, destacando $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Prochem, 99,9%), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Showa, 99,9%), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Showa, 99,9%), e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Showa, 99,9%). Sendo que na utilização do método Spray Pirólise, D. Beckel e colaboradores (2007) obtiveram uma solução precursora formada por nitratos e cloridratos de sais metálicos na preparação da solução spray, onde os solventes foram misturados a 1/3 em volume de etanol e 2/3 de dietilenoglicol monobutil éter, com uma concentração total do sal de 0,02 ou 0,04 mol/l; obtendo uma concentração do catodo de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$. Para alguns experimentos, 30,6 mg de carbono foram dispersos em 1 litro de solução de spray usando ultra-som a fim de formar poros na suspensão resultante.

Para catodos preparados pelo método spray eletrostático, Fu et. al. (2005) buscando maior porosidade para o fluxo de gás O_2 durante a operação da pilha, utilizaram uma mistura de 75 % de etanol e 25 % de água destilada como solvente para preparar uma solução líquida contendo os precursores com La:Sr:Co:Fe na razão 8:2:2:8, obtendo uma concentração total de íons metálicos de 0,4 mol/L na solução resultante, tendo resultado em filmes de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$; depositado sobre substrato de vidro e de aço. A análise desses catodos bem como da influência dos parâmetros utilizados por esses autores serão discutidos mais adiante.

Em outro trabalho, Qiang et. al. (2007), foram usados os mesmos materiais precursores, com adição de ácido cítrico (99,5%) obtendo uma composição nominal do catodo $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$, onde a solução precursora foi desidratada a 80 °C

para formar um sol, seguido por um aquecimento de 150 °C resultando num gel, que foi depositado por spray e calcinado a 750 °C/h.

Vargas et. al. (2007) obtiveram pós LSCF a partir de soluções que foram preparadas de acordo com a técnica dos citratos, derivada do método PECHINI. O experimento consistiu no uso dos precursores de nitratos de lantânio, estrôncio, cobalto e ferro, dissolvidos em água destilada a 100 °C, sob agitação. Depois da completa dissolução dos sais, quantidades de ácido cítrico e etileno glicol na proporção 60:40, em peso, que haviam sido misturados e mantidos sob agitação e aquecimento a 60 °C, foram utilizados como complexantes. O pH da solução foi ajustado com a adição de ácido nítrico. A solução foi aquecida a 200 °C tornando-a viscosa devido à liberação de água e componentes voláteis. Seguiu-se a etapa de poliesterificação e calcinação à temperatura de 800 °C por 4 horas e posteriormente a 1000 °C por 4 horas para eliminação do carbono residual. Sendo os pós caracterizados empregando-se diversas técnicas, com o objetivo de analisar suas propriedades físicas, químicas e microestruturais, através de Análise Termogravimétrica (ATG), Fluorescência de raios-X (FRX), distribuição granulométrica por Espalhamento de Feixe de Laser, e ainda por difração de raios X (DRX). Os resultados detalhados dessas análises podem ser encontrados na referida referência bibliográfica.

2.4.2 – Fluxo da solução

Foi observado que um fluxo controlado da solução depositada sobre o substrato pode ser um fator importante na obtenção de filmes com características morfológicas pretendidas, sendo este fluxo dependente do método de deposição empregado.

Beckel e colaboradores (2008) depositaram filmes de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3\pm\delta}$ em substrato de safira e de óxido de alumínio policristalino pelo método de spray-pirólise com um fluxo da solução spray de 30 ml/h, resultando em filmes de espessura de cerca de 600 nm, cujas gotículas obtidas incidiram sobre o substrato aquecido formando filmes densos de óxido metálico, que adquiriram porosidade após tratamento térmico entre 600 – 900 °C.

Micrografias obtidas por MEV ilustradas na figura (2.11) mostram que sob medidas de fluxo de 1,7 e 3,0 ml/h morfologias similares são observadas, onde a aglomeração de partículas é o principal aspecto presente nas superfícies de filmes depositados por spray eletrostático (Fu et. al., 2005). Quando o valor do fluxo foi aumentado para 8,5 ml/h, gotas maiores foram formadas resultando em uma redução de aglomeração de partículas. Além disso, as gotas maiores molharam a superfície mais prontamente formando um filme mais denso e mais liso.

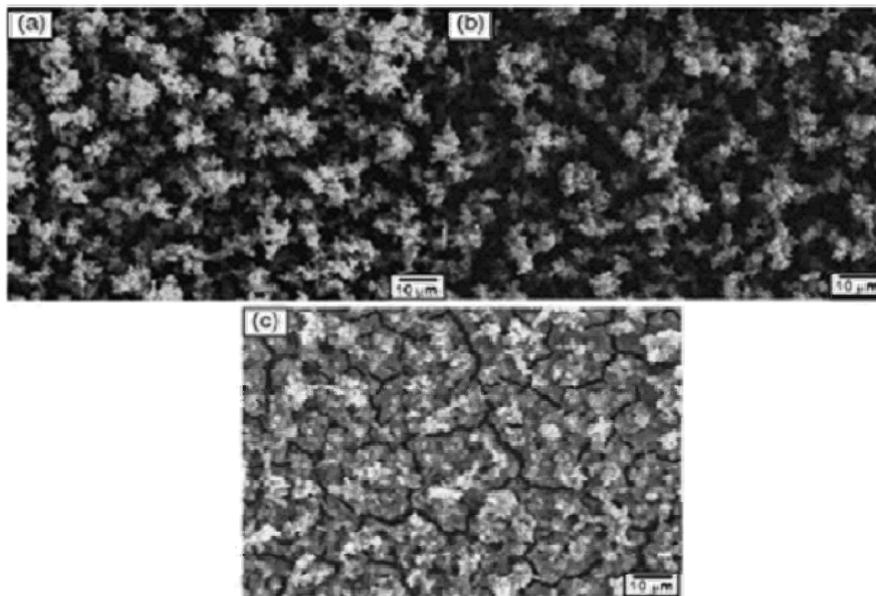


Figura (2.11) – Micrografias obtidas por MEV de filmes de LSCF calcinados, depositados em uma temperatura de substrato de 350°C e diferentes medidas do fluxo da solução: (a) 1,7ml/h, (b) 3,0 ml/h e (c) 8,5 ml/h (Fu et. al., 2005).

2.4.3 – Temperatura e tipo de substrato

Beckel et. al. (2008) utilizaram o método de spray-pirólise para depositar filmes em diferentes substratos a diferentes temperaturas; sendo um monocristal de safira (Stettler, Lyss, Suíça (11 $\bar{2}$ 0) orientação paralela à superfície) e substrato de óxido de alumínio policristalino (Alox), ambos a 280 °C, e 255 °C para substrato Si ((100) monocristalo, Prolog Semicor, Kiev, Ucrânia). Vale ressaltar que a diferença na temperatura do substrato altera a condição de chegada da gota ao substrato ocasionando diferentes condições de crescimento dos filmes.

Foi constatado por Fu e colaboradores (2005), utilizando a técnica de deposição por spray eletrostático em substrato de vidro (Corning 7059) e de aço inoxidável, que filmes obtidos a uma temperatura de deposição a 350 °C foram muito mais porosos do que filmes obtidos a 150 °C e 250 °C, devido a deposição de gotas do aerossol e aglomeração de partículas. As figuras (2.12) (a), (b) e (c) demonstram o efeito devido da temperatura de deposição obtido por este grupo de trabalho.

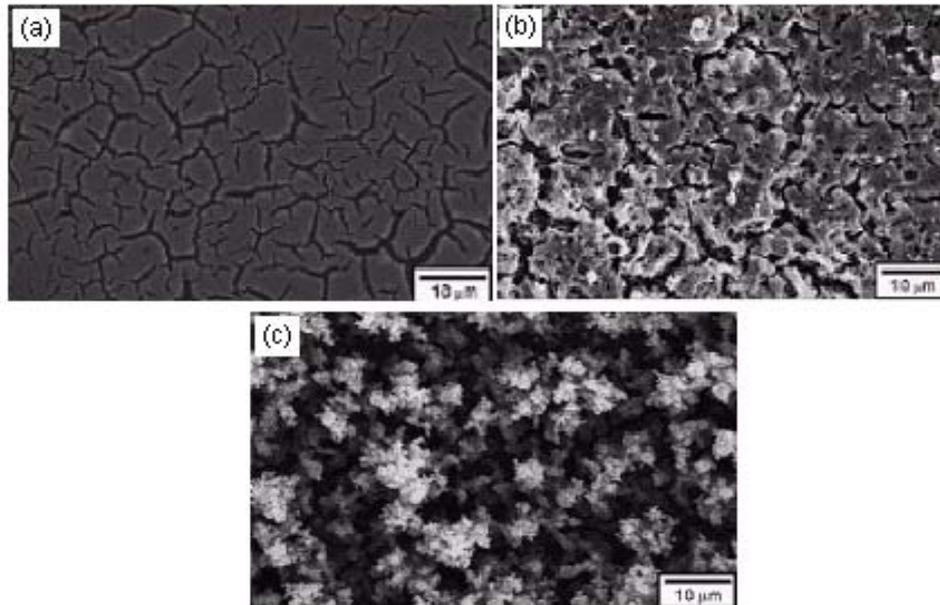


Figura (2.12) – Micrografias obtidas por MEV de filmes de LSCF obtidas a diferentes temperaturas de deposição: (a) 150 °C, (b) 250 °C e (c) 350°C (Fu et. al., 2005).

Fu et. al. (2005) utilizando a técnica de deposição por spray eletrostático numa temperatura de deposição de 350 °C, verificaram que embora a aglomeração de partículas seja vista em filmes depositados em um substrato de vidro e de aço como principal aspecto da morfologia da superfície, ele é muito mais intenso no filme depositado em um substrato de vidro. As figuras (2.13) (a) e (b) apresentam micrografias MEV que denotam o efeito do material do substrato na morfologia do filme, quando um intervalo pequeno de deposição de 1 minuto foi adotado. A micrografia da figura (a) mostra que no estágio inicial sob uma temperatura de deposição de 350 °C ocorreu um molhamento incompleto resultando em partículas isoladas no substrato de vidro. Por outro lado, como mostrado na figura (b), um molhamento completo ocorreu no substrato de aço resultando em uma camada contínua sobre a qual surgiram pequenas partículas aglomeradas. Esses detalhes

podem ser melhor observados nas figuras (2.13) (c) e (d) que apresentam melhor resolução.

Como o molhamento reduz a área de superfície do substrato exposto ao ar, depois que a primeira camada do filme foi formada, as gotas subseqüentes foram espalhadas na camada de óxido ao invés do substrato. A morfologia do filme então se tornou mais similar conforme o tempo de deposição aumentou. Isso pode ser visto nas figuras (2.13) (e) e (f), onde os filmes obtidos com o tempo de 5 minutos no vidro e no aço são mostrados, respectivamente.

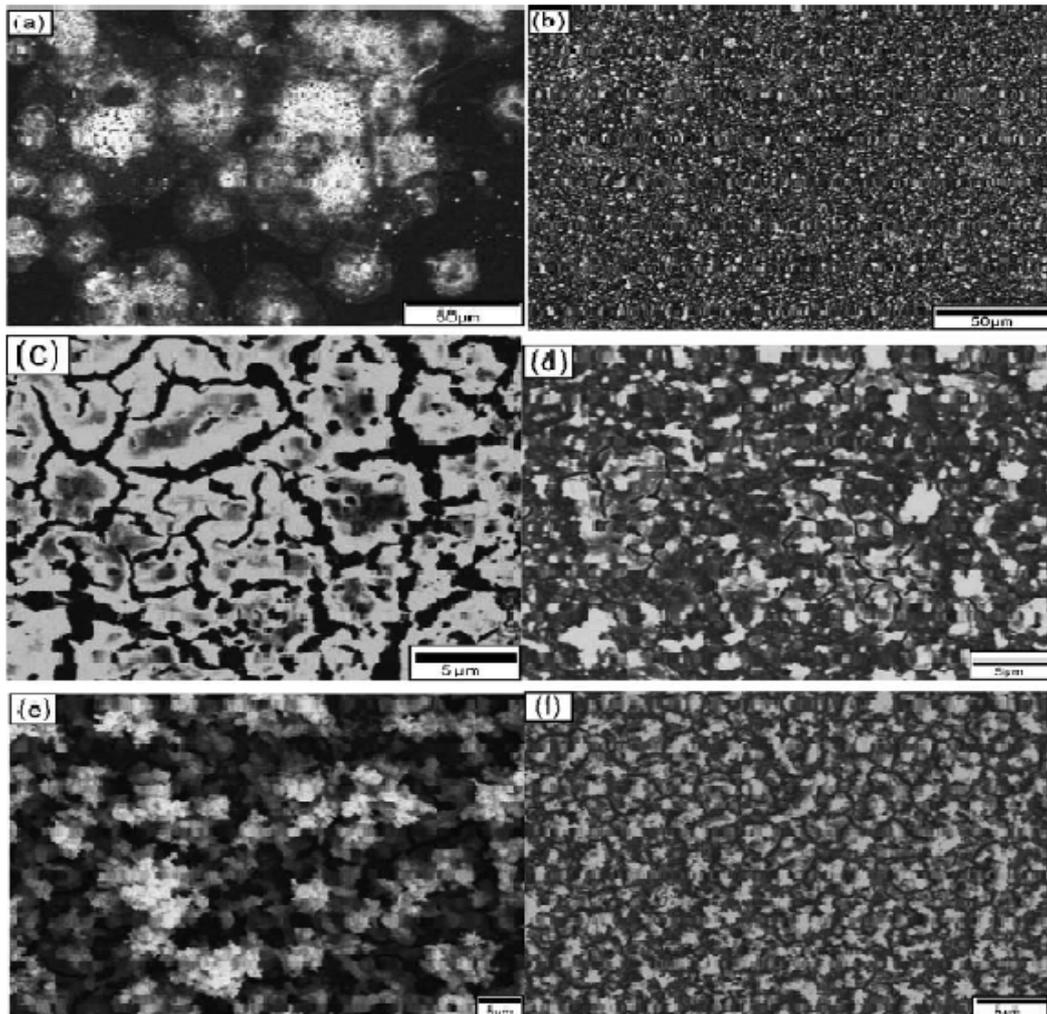


Figura (2.13) – Micrografias obtidas por MEV de filmes de LSCF calcinados, obtidos a uma temperatura de deposição a 350°C em (a) e (c) vidro; (b) e (d) aço polido, com um tempo de deposição de 1 min; (e) vidro; (f) aço, com um tempo de deposição de 5 min (Fu et. al., 2005).

2.4.4 – Tempo de deposição

O tempo de deposição em associação com outros parâmetros é um importante fator na morfologia requerida pelos filmes; Beckel et. al. (2008) em um trabalho de deposição de filmes de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3\pm\delta}$ pelo método de spray-pirólise, variaram o tempo de deposição de acordo com a concentração da solução precursora; depositando por 45 min para 0,04 mol/L de concentração do sal e duas vezes o tempo para a metade da concentração do sal.

Para analisar a evolução da aglomeração de partículas, uma série de filmes foi depositada pelo método de spray eletrostático por Fu et. al. (2005) em um intervalo de tempo de 1,5 min a 15 min a 350 °C. A figura (2.14) mostra a morfologia da superfície desses filmes após a calcinação, onde fica evidenciada que um maior tempo de deposição permite maior aglomeração de partículas e superfície mais rugosa.

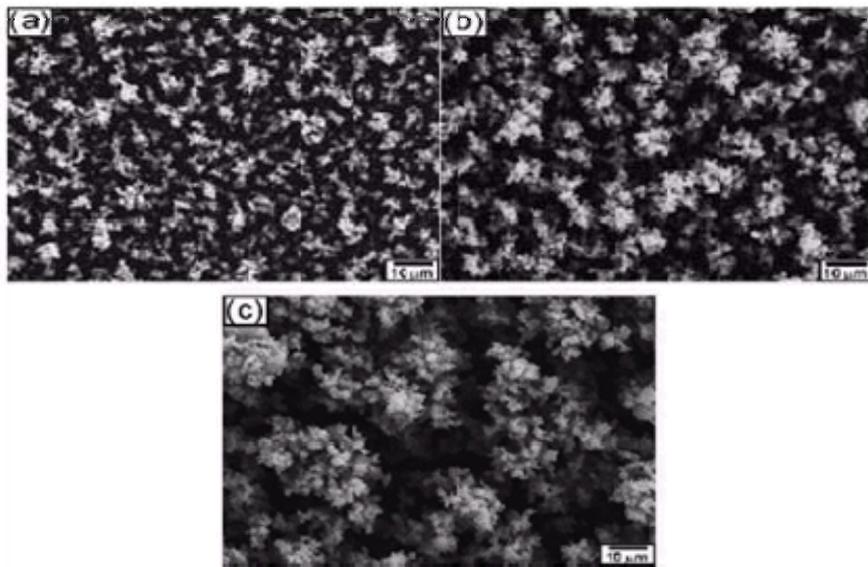


Figura (2.14) – Micrografias obtidas por MEV de filmes de LSCF calcinados, obtidos a uma temperatura de deposição a 350°C e um tempo de deposição de (a) 1 min, (b) 5 min e (c) 15 min (Fu et. al., 2005).

2.5 – Comparação de diferentes catodos usados em sistema PaCOS

Como já discutido, os materiais catódicos de uma pilha PaCOS devem apresentar alta condutividade eletrônica e alta atividade catalítica para proporcionar a redução do oxigênio (Amado et. al., 2007; Beckel et. al., 2007). A dopagem desses

materiais é feita com o objetivo de otimizar as propriedades de condução eletrônica e iônica, minimizar a reatividade com o eletrólito e melhorar a compatibilidade do coeficiente de expansão térmica (CET) com os outros componentes da pilha (Amado et. al., 2007). Desse modo, é importante a comparação de catodos do tipo perovskita usados em pilha a combustível do tipo óxido sólido. A tabela (2.2) apresenta a condutividade eletrônica de alguns materiais catódicos.

Tabela (2.2) - Sigla, composição e condutividade eletrônica de catodos tipo perovskita em pilha combustível do tipo óxido sólido (Amado et. al., 2007).

Sigla	Composição		Condutividade eletrônica (S/cm)
LSM	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$	X=0,5;	$\sigma = 300$ (947 °C)
LSF	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$	X=0,2;	$\sigma = 80$ (1000 °C)
LSC	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$	X=0,2;	$\sigma = 10^3$ (1000 °C)
LSCF	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$	X=y=0,2;	$\sigma = 890$ (1000 °C)
LSMC	$\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$	Ln=La;	$\sigma = 255$ (1000 °C)
	Onde Ln = La, Pr, Nd, Gd	X=0,2 e y=0,4;	
LSCF	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$	X=0,2 e y=0,4;	$\sigma = 305$ (1000 °C)
LCM	$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3-\delta}$	X=0,1	$\sigma = 290$ (827 °C)
GSC	$\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$	X=0,5	$\sigma = 5$ (650 °C)
PSC	$\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$	X=0,5	$\sigma = 10$ (650 °C)
SCF	$\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_x\text{FeO}_{3-\delta}$	X=0,2	$\sigma = 10$ (650 °C)

Ressalta-se que o autor não especifica se os valores de condutividade eletrônica relacionados para os diferentes tipos de catodos são referentes a materiais na forma de filme ou de volume. Podemos perceber que entre os materiais catódicos relatados na tabela 2.2, os que apresentam melhores resultados para altas temperaturas é a LSM (manganita de lantânio dopada com estrôncio $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$)

e a LSCF (cobaltita férrica de lantânio dopada com estrôncio $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$), que possuem excelente atividade eletrocatalítica para redução do oxigênio à temperatura elevada e são estáveis nas condições de operação. Além disso, como foi dito, a incorporação de partículas do eletrólito (dopagem) nesses catodos pode aumentar o desempenho, uma vez que diminui a sobretensão no eletrodo. Este fato torna possível a aplicação também em pilhas que operam a temperaturas intermediárias.

Florio et. al. (2004) analisaram a estabilidade, a condutividade elétrica e o coeficiente de expansão térmica de vários catodos de pilhas do tipo PaCOS, devido substituições dos íons dos sítios “A” e “B” dos materiais perovskitas do tipo ABO_3 . Concluindo que a substituição dos sítios “A” por Sr aumenta a condutividade eletrônica devido a uma mudança na razão $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$; mas, no entanto, um aumento na quantidade de dopantes nos sítios “A” provoca um aumento no coeficiente de expansão térmica, incompatibilizando seu uso com os eletrólitos normalmente utilizados nas pilhas PaCOS. Verificou também que a dopagem, ou mesmo a substituição por Fe nos sítios “B”, aumenta a condutividade elétrica; porém, esse aumento na condutividade elétrica é também acompanhado pelo aumento do valor do coeficiente de expansão térmica. Esse grupo comparou ainda manganitas e cobaltitas de lantânio e concluiu que a condutividade iônica aumenta significativamente pela substituição do Mn por Co; podendo os coeficientes de difusão dos íons oxigênio nas cobaltitas de lantânio chegarem a ser de 4 a 6 ordens de grandeza maiores quando comparados com os da manganitas de lantânio com dopagem similar. A tabela (2.3) adaptada mostra os valores comparativos encontrados pela equipe de trabalho citada.

Tabela (2.3) – Condutividade eletrônica, coeficiente de expansão térmica e reatividade com eletrólitos de zircônia-ítrio, de vários catodos de pilhas a combustível de óxido sólido (Florio et. al., 2004).

Composição	σ_e (S.cm ⁻¹)*	[CET.10 ⁶ (K ⁻¹)]**	reatividade
Gd _{0.5} Sr _{0.5} CoO _{3-δ}	-	-	alta
Gd _{0.8} Sr _{0.2} CoO _{3-δ}	-	-	baixa
La _{0.7} Ca _{0.3} MnO _{3-δ}	115 (827)	10,4 (327 - 827)	-
La _{0.7} Sr _{0.3} FeO _{3-δ}	-	-	nenhuma
La _{0.7} Sr _{0.3} MnO _{3-δ}	265 (947)	12,8 (25 - 100)	-
La _{0.85} Sr _{0.15} MnO _{3-δ}	175 (947)	-	-
La _{0.8} Ca _{0.2} MnO _{3-δ}	115 (827)	10,6 (327 - 827)	-
La _{0.8} Sr _{0.2} MnO _{3-δ}	1000 (1000)	19,7 (100 - 900)	alta
La _{0.8} Sr _{0.2} Fe _{0.2} Co _{0.8} O _{3-δ}	890 (1000)	20,7 (100 - 900)	-
La _{0.8} Sr _{0.2} Fe _{0.4} Co _{0.6} O _{3-δ}	435 (1000)	20 (100 - 900)	-
La _{0.8} Sr _{0.2} Fe _{0.6} Co _{0.4} O _{3-δ}	305 (1000)	17,6 (100 - 900)	-
La _{0.8} Sr _{0.2} Fe _{0.8} Co _{0.2} O _{3-δ}	150 (1000)	15,4 (100 - 800)	baixa
La _{0.8} Sr _{0.2} FeO _{3-δ}	80 (1000)	12,6 (300 - 900)	nenhuma
La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.4} Co _{0.6} O _{3-δ}	255 (1000)	17,2 (200 - 800)	-
La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.6} Co _{0.4} O _{3-δ}	125 (1000)	16,1 (200 - 800)	-
La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.8} Co _{0.2} O _{3-δ}	130 (1000)	13,9 (200 - 800)	-
La _{0.8} Sr _{0.2} MnO _{3-δ}	-	12,4 (25 - 1100)	baixa
La _{0.94} Sr _{0.05} MnO _{3-δ}	-	11,7 (25 - 1100)	-
La _{0.9} Ca _{0.1} MnO _{3-δ}	290 (947)	11 (327 - 827)	-

* O número entre parênteses é a temperatura de medida

** Os números entre parênteses são a faixa de temperatura.

2.6 – Propriedades dos filmes de LSCF

As propriedades estruturais, morfológicas e elétricas são avaliadas neste trabalho em função dos parâmetros.

2.6.1 - Propriedades Estruturais e Morfológicas

Beckel et. al. (2008) investigaram filmes por difração de raios-X (DRX) depositados por spray-pirólise em substratos de safira e silício (Siemens Diffraktometer D5000 Kristalloflex, radiação Cu K α) com passo de 0,01 e o tempo de passo de 10 s. A razão para utilizar dois diferentes substratos foi de excluir reações específicas no substrato.

O difratograma de Raios-X do filme LSCF como depositado demonstrou que picos não distintos podem ser encontrados exceto para o substrato de safira; como pode ser observado na figura (2.14 - A). O espectro de DRX para um filme depositado sobre Si e tratado a 650 °C durante 4 h no ar, resultando na formação da perovskita romboédrica desejada, figura (2.14 - B). A figura (2.14 - C) mostra um filme depositado em safira e tratado durante 10 h a 800 °C no ar. Também este filme mostrou uma única fase perovskita; pode-se observar que nenhum pico do substrato foi encontrado, pois o aparecimento de picos de monocristais depende da orientação da amostra em relação ao feixe de raios-X e da espessura do filme. O filme mostrado na figura (2 - D) foi depositado sobre Si e tratado a 1000 °C durante 10 h. Nesta amostra a formação de fases secundárias não identificadas foi detectada. A figura (2.15) demonstra essas análises, sendo que são também referendadas, para a mesma estequiometria, catodos LSCF do autor ten Elshof.

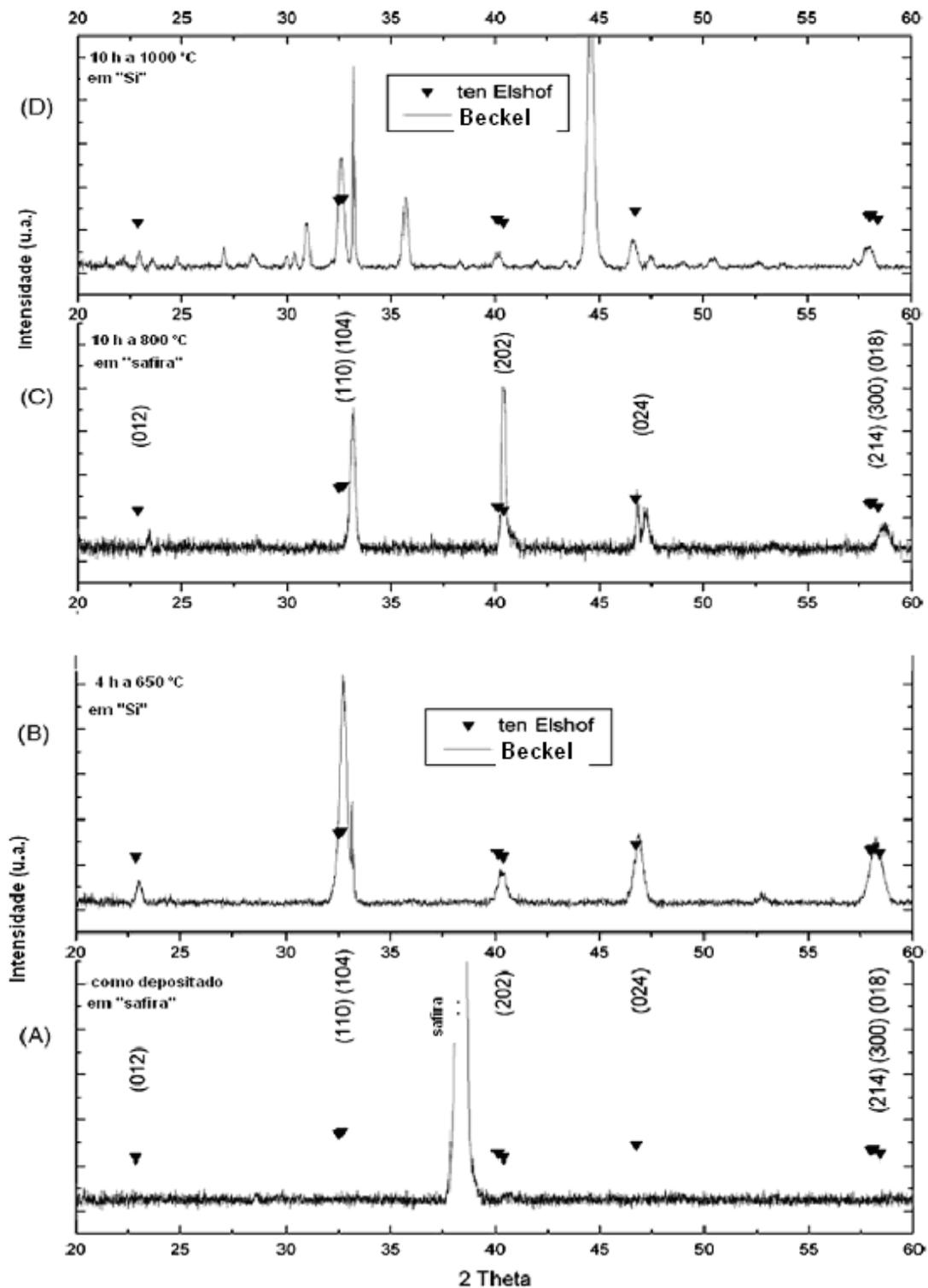


Figura (2.15) – Difratoogramas de raios-X para filmes de LSCF depositados por spray-pirólise: (A) como depositado em safira, (B) sobre Si, tratado a 650 °C por 4 h, (C) sobre safira, tratado a 800 °C por 10 h, (D) sobre Si, tratado a 1000 °C por 10 h. A 1000 °C aparecem fases secundárias. Uma referência para a mesma composição ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$) de ten Elshof também é mostrada (Beckel et. al., 2008).

Estes mesmos autores realizaram experimentos em filmes catódicos depositados por spray-pirólise, em substrato de silício, durante 45 min com fluxo de 0,5 mL/min, seguidos de reações de decomposição em material dos filmes após deposição. Foi utilizada análise térmica diferencial (DTA) combinada com termogravimétrica (TG) acoplado a um espectrômetro de massa (MS), em atmosfera de 21% de oxigênio e 79% argônio e taxa de aquecimento de 10 °C/min. Foi detectada perda de massa, fluxo de calor e saída de gases durante o aquecimento do material do filme. O resultado é mostrado na figura (2.16).

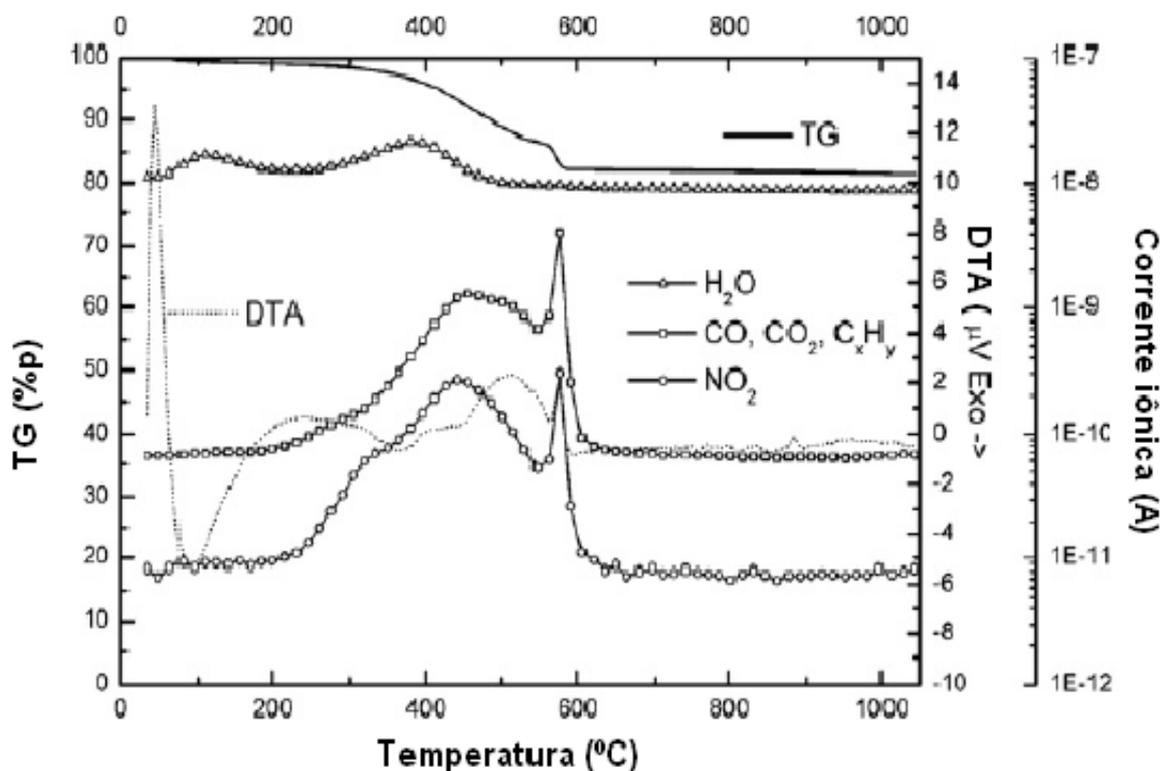


Figura (2.16) – Resultados DTA, TG e MS do material de um filme retirado do substrato para análise depois da deposição por spray-pirólise (Beckel et. al., 2008).

Pode-se verificar que à temperatura de cerca de 600 °C, a curva TG indicou uma perda de massa de 18% em peso. Além disso, todos os picos significativos no sinal DTA, bem como a saída de gases hidrocarbonetos e nitratos produzidos na decomposição foram detectados abaixo de 600 °C. Entre 600 e 1000 °C a perda de massa é apenas de 0,5% em peso.

Fu e colaboradores (2005) obtiveram um difratograma comparando filmes de LSCF como depositados pelo método de spray eletrostático, e subsequentemente calcinados, como pode ser visto na figura (2.17). Pode-se perceber que nenhum pico de difração foi obtido na curva (a), pois aparentemente as temperaturas de deposição foram muito baixas para promover a cristalização; por outro lado, calcinações de 750 °C por 2 horas resultaram na cristalização, como ilustrado na curva (b). Sendo que os picos de difração combinaram bem com a fase perovskita LSCF – arquivo JCPDS #89-1268.

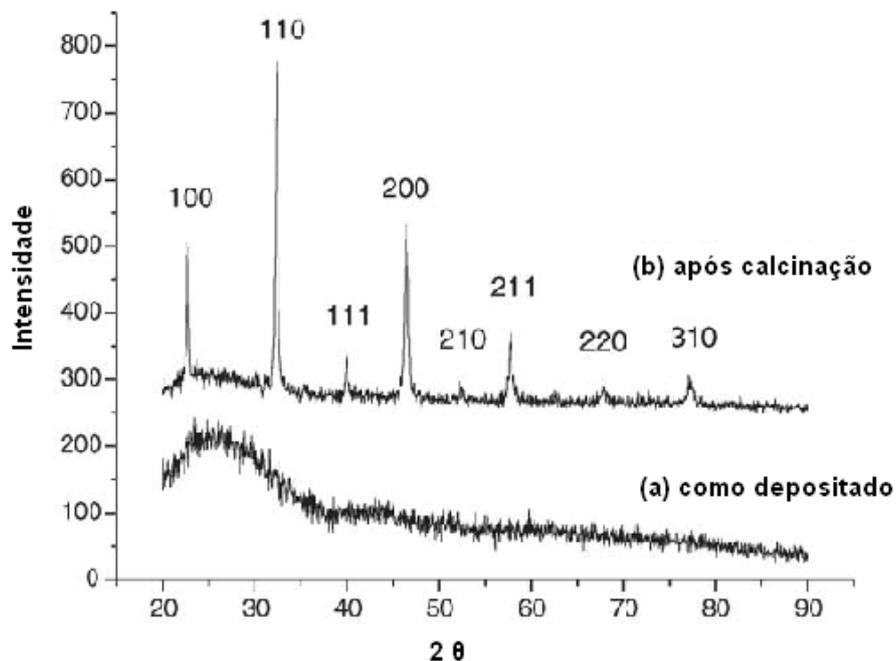


Figura (2.17) – Difratogramas de raios-X para filmes de LSCF depositados por spray eletrostático a 350 °C sobre substrato de vidro Corning 7059 (Fu et. al., 2005).

Os mesmos autores realizaram análises da composição dos filmes calcinados que haviam sido depositados por spray eletrostático através de Espectroscopia por Dispersão em Energia (EDS), como mostrado na figura (2.18). O resultado indicou que composições de íons metalizados em filmes calcinados concordaram com a composição da solução precursora inicial; como constatado na tabela (2.4).

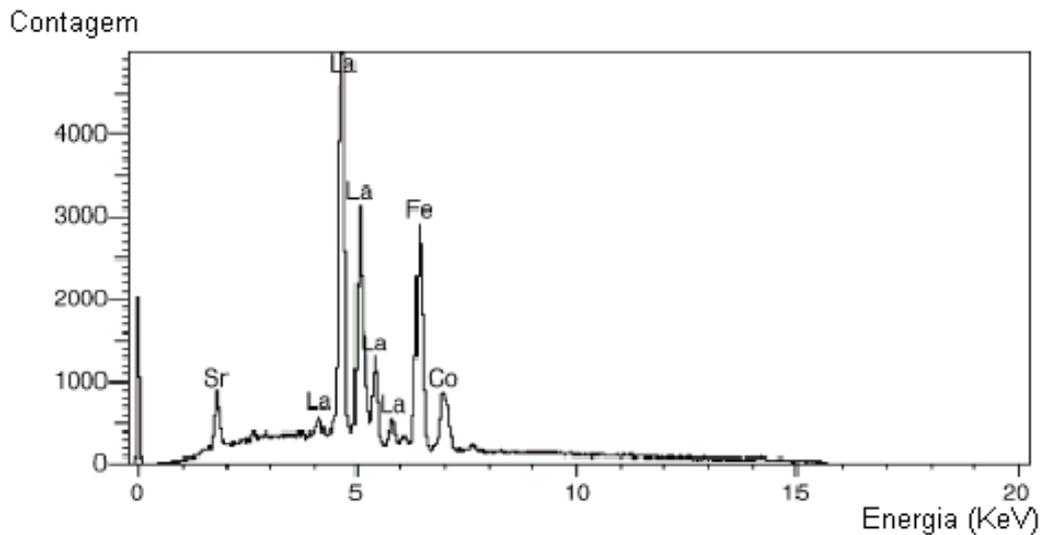


Figura (2.18) – Espectroscopia EDS para filmes de LSCF depositados a 350 °C em um substrato de vidro Corning 7059 (Fu et. al., 2005).

Tabela (2.4) - Composições (razão molar) da solução precursora e o filme de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ depositado a 350 °C e então calcinado a 750 °C/2h (Fu et. al., 2005).

	La	Sr	Co	Fe
Solução precursora	0,40	0,10	0,10	0,40
Filmes LSCF	0,41	0,10	0,10	0,39

Sendo os eletrodos do sistema PaCOS dependentes de filmes com uma morfologia aderente e porosa (Patil et. al., 2007), pode-se destaca-se a porosidade de filmes catódicos LSCF realizada por Fu et. al. (2005). Foram realizadas medidas das dimensões e peso do substrato antes da deposição e do conjunto substrato-filme após a deposição, calculando assim sua densidade aparente, comparando com a densidade teórica. Como resultado foram obtidos filmes de LSCF a uma temperatura de 350 °C com uma porosidade de aproximadamente 55%; como visualizado na análise qualitativa da figura (2.19).

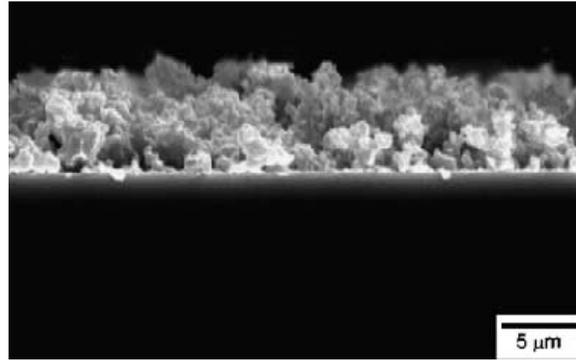


Figura (2.19) – Micrografia da secção transversal obtida por MEV de filmes de LSCF tratados, com temperatura de deposição de 350°C (Fu et. al., 2005).

Vargas e colaboradores (2007) analisaram amostras de manganita de lantânio (LSM) e cobaltita férrica de lantânio dopada com estrôncio (LSCF) depositados pela técnica de citratos e posteriormente calcinados 1100 °C e 1000 °C, respectivamente. Foi determinada a densidade real através da análise de picnometria por gás hélio. O catodo LSCF foi obtido com utilização dos precursores nitratos de lantânio, estrôncio, cobalto e ferro dissolvidos em água destilada a 100 °C sob agitação com adição de ácido cítrico e etilenoglicol na proporção 60:40, em peso, utilizados como complexantes, e pH ajustado com a adição de ácido nítrico. A tabela (2.5) mostra que os valores obtidos para a densidade real e a respectiva densidade teórica.

Tabela (2.5) – Densidade real das amostras LSM e LSCF (Vargas et. al., 2007).

Amostras	Densidade Teórica (g/cm ³)	Densidade Real (g/cm ³)
LSM	6,08	6,02 ± 0,01
LSCF	6,36	5,12 ± 0,01

2.6.2 – Propriedades Elétricas

A resistividade elétrica é uma grandeza intrínseca relacionada a uma dificuldade de fluxo dos portadores de carga pela rede de átomos de um material. É

uma propriedade do material não dependendo das dimensões do corpo estudado

(Giroto e Santos, 2003), onde: $\rho = R \frac{A}{L}$ (1)

Sendo R a resistência do material, A a área da secção perpendicular à direção da corrente e L a distância entre os dois pontos da medida.

A condutividade elétrica σ é o inverso da resistividade e pode ser escrita como: $\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{RA}$ (2)

A condução elétrica em sólidos é geralmente determinada por dois parâmetros: concentração de portadores, n (número de portadores de carga q , por unidade de volume), e mobilidade dos portadores, μ . Em termos de n e μ , a condutividade elétrica, σ , pode ser expressa como: $\sigma = n \cdot q \cdot \mu$ (3)

Para sólidos com mais que um tipo de condutores de carga, a condutividade elétrica é a soma das condutividades parciais, σ_i , de todos os condutores de carga, elétrons, buracos, íons, e pode ser expressa como: $\sigma = \sum \sigma_i = \sum n_i \cdot q_i \cdot \mu_i$ (4)

Nesta equação ambos, concentração e mobilidade dos portadores, podem contribuir para uma dependência da condutividade em função da temperatura. Para materiais com banda proibida, ambos os processos podem ser termicamente ativados, e então, a dependência da condutividade elétrica com a temperatura pode

geralmente ser descrita por uma equação do tipo Arrhenius: $\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right)$ (5)

Onde Q é a energia de ativação da condução elétrica, e σ_0 é um fator pré-exponencial.

Um método experimental muito utilizado para realizar medidas de resistividade elétrica é o método duas pontas (ou de dois terminais), que consiste em um método de muito fácil utilização, pois se conhecidas com precisão as dimensões do material, pode-se fazer uma medida direta de sua resistividade elétrica medindo-se a diferença de potencial e a corrente elétrica que flui através da amostra sob a ação de um campo elétrico DC aplicado (Giroto e Santos, 2003). A figura (2.20) ilustra o arranjo experimental para este tipo de medida; em que um multímetro é usado para monitorar a tensão V , outro para monitorar a corrente i e uma fonte DC para gerar o fluxo de corrente (através da tensão aplicada);

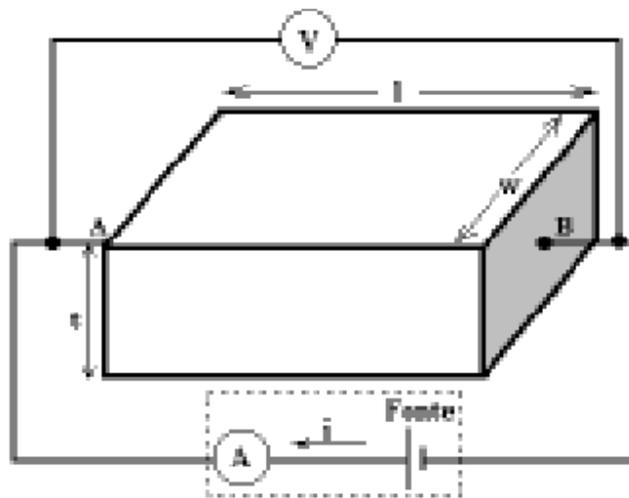


Figura (2.20) – Arranjo experimental para o método duas pontas (Giroto e Santos, 2003).

Assim, uma vez que as dimensões da amostra são conhecidas, basta substituir os valores medidos de V , i e A diretamente na equação: $\rho = \frac{VA}{iL}$ (6)

Entretanto, em se tratando de arranjos substrato/amostra (filmes depositados sobre substrato condutor ou sobre substrato isolante), o método da sonda quatro pontas (ou de quatro terminais) é o mais amplamente utilizado para a determinação da resistividade e conseqüente condutividade elétrica desses materiais. De fato, se a técnica de duas pontas for utilizada para medidas de condutividade em materiais que possuem resistência elétrica nos contatos amostra-terminais, deve-se considerar a seguinte relação:

$$R_T = \frac{V}{i} = 2R_c + 2R_{pr} + R_a \quad (7)$$

Sendo que R_T é a resistência elétrica total, R_c é a resistência elétrica nos contatos, R_{pr} é a resistência elétrica de propagação da corrente e R_a é a resistência elétrica da amostra (Singhal e Kendall, 2003). A resistência R_c surge do contato mecânico das pontas com a amostra e R_{pr} traduz a resistência encontrada pela corrente quando flui da ponta para o interior da amostra. Ambas, R_c e R_{pr} , não podem ser precisamente calculadas e, portanto, R_a não pode ser extraída com precisão da equação anterior. Para resolver este problema, são utilizadas quatro pontas, sendo

que duas delas servem para “transportar” a corrente (i) e as outras duas para monitorar a tensão (V). Embora as duas pontas que transportam a corrente ainda possuam resistências elétricas associadas com a propagação da corrente e com os contatos, o mesmo não ocorre nas outras duas pontas, pois nestas, a tensão é medida com um potenciômetro (o qual não extrai corrente) ou com um voltímetro de alta impedância (que extrai muito pouca corrente). Assim, as duas resistências R_c e R_{pr} , são muito pequenas e podem ser desprezadas no cálculo da resistividade elétrica (Giroto e Santos, 2003). A figura (2.21) representa o esquema para medida de resistividade pelo método quatro pontas, em que letra “S” representa a distância entre as pontas, que deve ser conhecida.

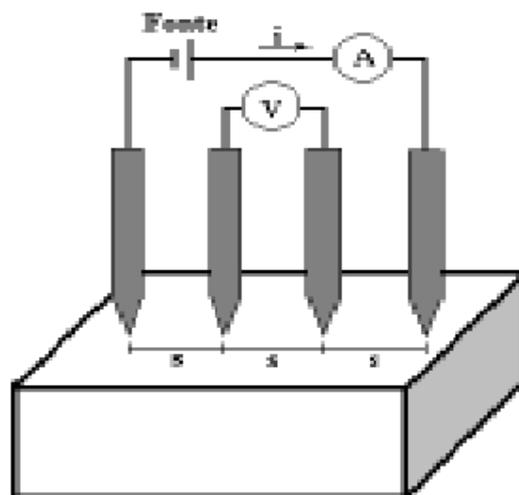


Figura (2.21) – Figura esquemática para medida de resistividade pelo método quatro pontas (Giroto e Santos, 2003).

Embora os dados dos testes de muitas pilhas produzidas tenham sido relatados não existe nenhum acordo geral sobre procedimentos de ensaio e o equipamento de teste real muitas vezes não é descrito em detalhes. Também o conceito de Resistência Específica de Área (ASR) não é normalizado quando relacionado à especificação dos resultados dos ensaios. Embora parâmetros como temperatura, composição do gás de admissão de combustível e utilização da densidade de corrente normalmente serem dados, são necessárias informações adicionais substanciais para a avaliação completa de dados de ensaios e de uma

análise detalhada do comportamento elétrico de uma pilha do tipo PaCOS (Singhal e Kendall, 2003).

A Resistência Específica de Área (ASR) pode ser dividida em resistência ôhmica R_s e resistência de polarização do eletrodo R_p . A resistência ôhmica é originada do eletrólito, dos materiais dos eletrodos e do arranjo do coletor de corrente, sendo ainda muito dependente de fatores geométricos tais como densidade dos componentes do filme e geometria detalhada do contato entre coletor de corrente e eletrodo, e entre eletrodo e eletrólito. A resistência de polarização do eletrodo catódico é, além disso, dividida em contribuições de vários passos de limites de medida. Assim, a Resistência Específica de Área (ASR) pode ser condicionada a cinco termos:

$$ASR = R_{elet} + R_{conex} + R_{p,eletoqui} + R_{p,dif} + R_{p,conv} \quad (8)$$

Onde R_{elet} é a resistência do eletrólito calculada da medida específica da condutividade e espessura; $R_{conex} = R_s - R_{elet}$ é a resistência devido ao contato não otimizado e coletor de corrente; $R_{p,eletoqui}$ é a polarização do eletrodo originária de toda a limitação química e processos eletroquímicos nas superfícies do eletrodo, no volume do material eletrodo e nas interfaces eletrólito/eletrodo; $R_{p,dif}$ é a contribuição da difusão da fase gasosa; e $R_{p,conv}$ é a contribuição devido à conversão do gás, isto é, oxidação do combustível e redução do oxigênio. Esta divisão de ASR é baseada em parcelas que são possíveis de se medir e calcular precisamente em qualquer base física ou eletroquímica (Singhal e Kendall, 2003).

A resistência ôhmica da célula, que inclui a resistência do eletrólito, a interface eletrodo/eletrólito e o fio de ligação, pode ser determinada pela intersecção do arco de impedância com o eixo real a altas frequências, considerando que as baixas frequências relatam a resistência total da célula.

Em geral, a resistência de polarização interfacial (R_p) pode ser dada pela diferença do intercepto de baixa frequência com o intercepto de alta frequência. As baixas resistências de polarização nas interfaces eletrodo/eletrólito oferecem alta atividade catalítica. A figura (2.22) demonstra o arco de impedância que permite determinar as resistências e o circuito equivalente.

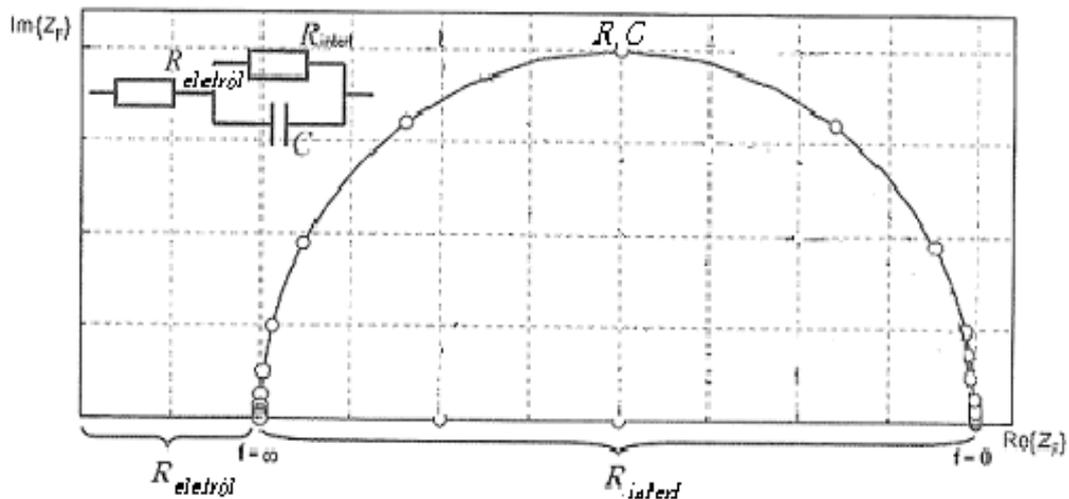


Figura (2.22) – Figura do arco de impedância de Nyquist e correspondente circuito equivalente (Singhal e Kendall, 2003 – adaptado).

É possível encontrar na literatura (Esquirol et. al., 2004; Brandon et. al., 2006), discussões sobre valores de Resistência Específica de Área para filmes de LSCF. Beckel et. al. (2007) afirmam ser difícil fazer comparações de valores obtidos experimentalmente com resultados já relatados previamente, devido há uma larga divergência entre os dados. Foram reportados para o catodo de LSCF a 650 °C, valores de Resistência Específica de Área que variam de $\sim 0,47 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $\sim 0,8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $\sim 1,1 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $\sim 1,2 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $\sim 2,9 \Omega \cdot \text{cm}^2$, até $\sim 6,2 \Omega \cdot \text{cm}^2$. A razão para essa variação obtida com catodos de mesma estequiometria é relacionada à complexidade dos processos de preparação dos mesmos. Estes catodos foram preparados por diferentes métodos, o tratamento térmico foi feito a diferentes temperaturas e conseqüentemente a microestrutura é diferente. Além disso, tem sido sugerido que fases secundárias, relacionadas às impurezas nos precursores e ao ambiente laboratorial, são responsáveis pela variação dos resultados.

2.7 – Tratamento térmico dos filmes de LSCF

O tratamento térmico consiste em aquecer um material até uma temperatura pré-determinada, mantê-lo em um patamar de temperatura durante um período específico e depois resfriá-lo em condições pré-estabelecidas. O principal objetivo do tratamento térmico é alcançar temperaturas em que ocorram as mudanças de

fases onde as propriedades desejadas do material são obtidas. Assim, é importante analisar a influência do tratamento térmico em filmes catódicos.

2.7.1 - Influência do Tratamento térmico na morfologia dos filmes de LSCF

A temperatura de tratamento térmico dos filmes tem uma forte influência na sua performance (Patil e Pawar, 2007; Beckel et. al., 2007). Filmes depositados em diferentes substratos por Beckel et. al. (2008) foram tratados no ar por diferentes tempos em temperaturas específicas e tiveram suas microestruturas e fases cristalinas analisadas por imagens de micrografias MEV.

A caracterização da evolução microestrutural foi feita para os filmes aquecidos às temperaturas de 600, 700, 800 ou 900 °C, com uma taxa de aquecimento de 3 °C/min. A microestrutura dos filmes foi então analisada para determinar a granulometria, a porosidade e o tamanho dos poros. O resultado é mostrado graficamente na figura (2.23) e as imagens MEV com a microestrutura de algumas amostras são apresentadas na figura (2.24).

Foi verificado que os tamanhos de grão e porosidade, determinados a partir de imagens MEV e análise de imagem quantitativa utilizando o *software* Lince, aumentaram com o tempo de tratamento para todas as temperaturas de tratamento; e ainda que o aumento da temperatura de tratamento revelou-se mais eficaz do que o aumento do tempo de tratamento para obter grãos maiores e maior porosidade. Segundo Beckel et. al. (2008), o fato da etapa de tratamento térmico proporcionar o crescimento da porosidade está relacionado a nucleação de vazios sobre defeitos dos filmes, e que após os buracos serem nucleados, o crescimento é impulsionado por forças capilares resultantes do balanço energético da superfície e interface. Observou-se também que o tamanho dos poros aumentou com o tempo e a temperatura de tratamento; no entanto, a dispersão dos dados é mais pronunciada para o crescimento dos grãos. Isso foi atribuído à maior distribuição dos poros, causada por suas formas irregulares.

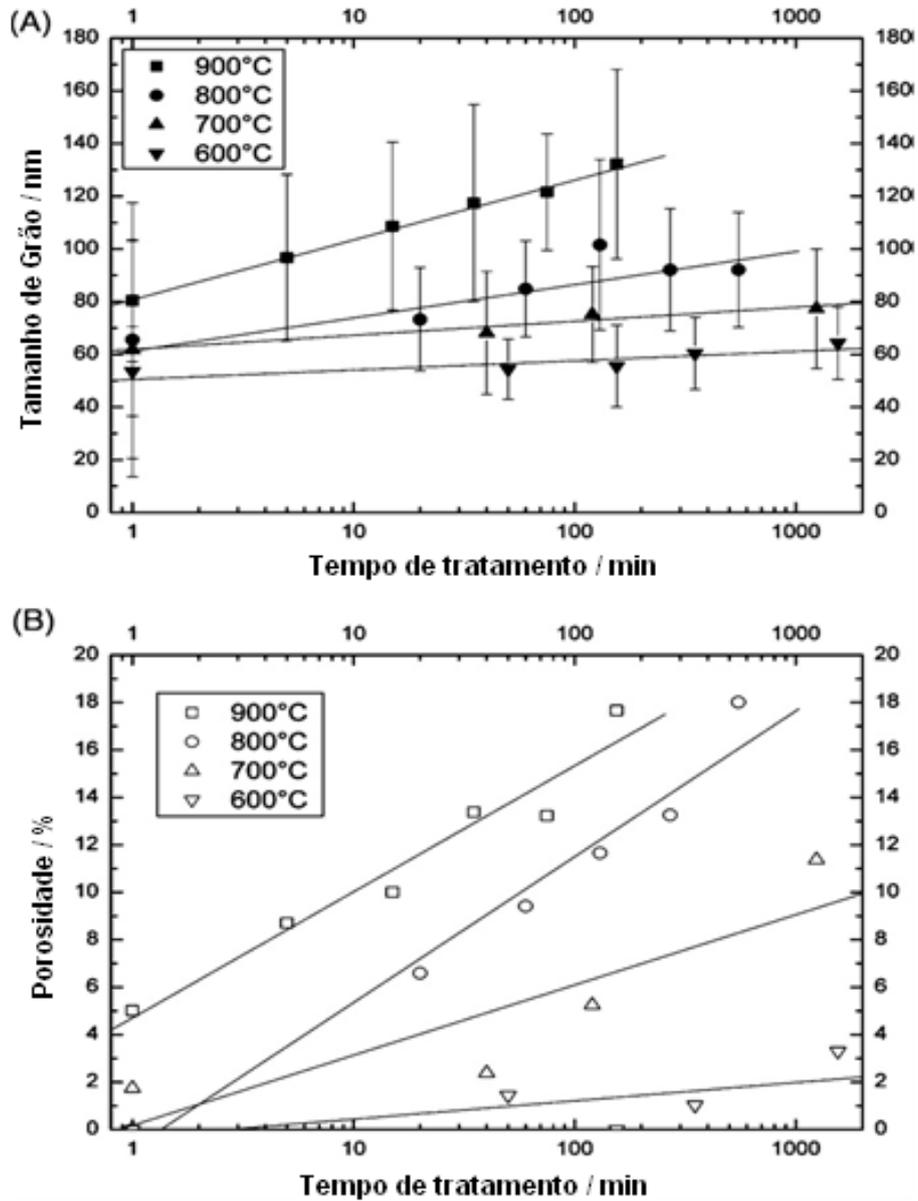


Figura (2.23) – Evolução da granulometria (A) e porosidade (B) com o tempo, para tratamento a diferentes temperaturas de filmes depositados por spray-pirólise (Beckel et. al., 2008).

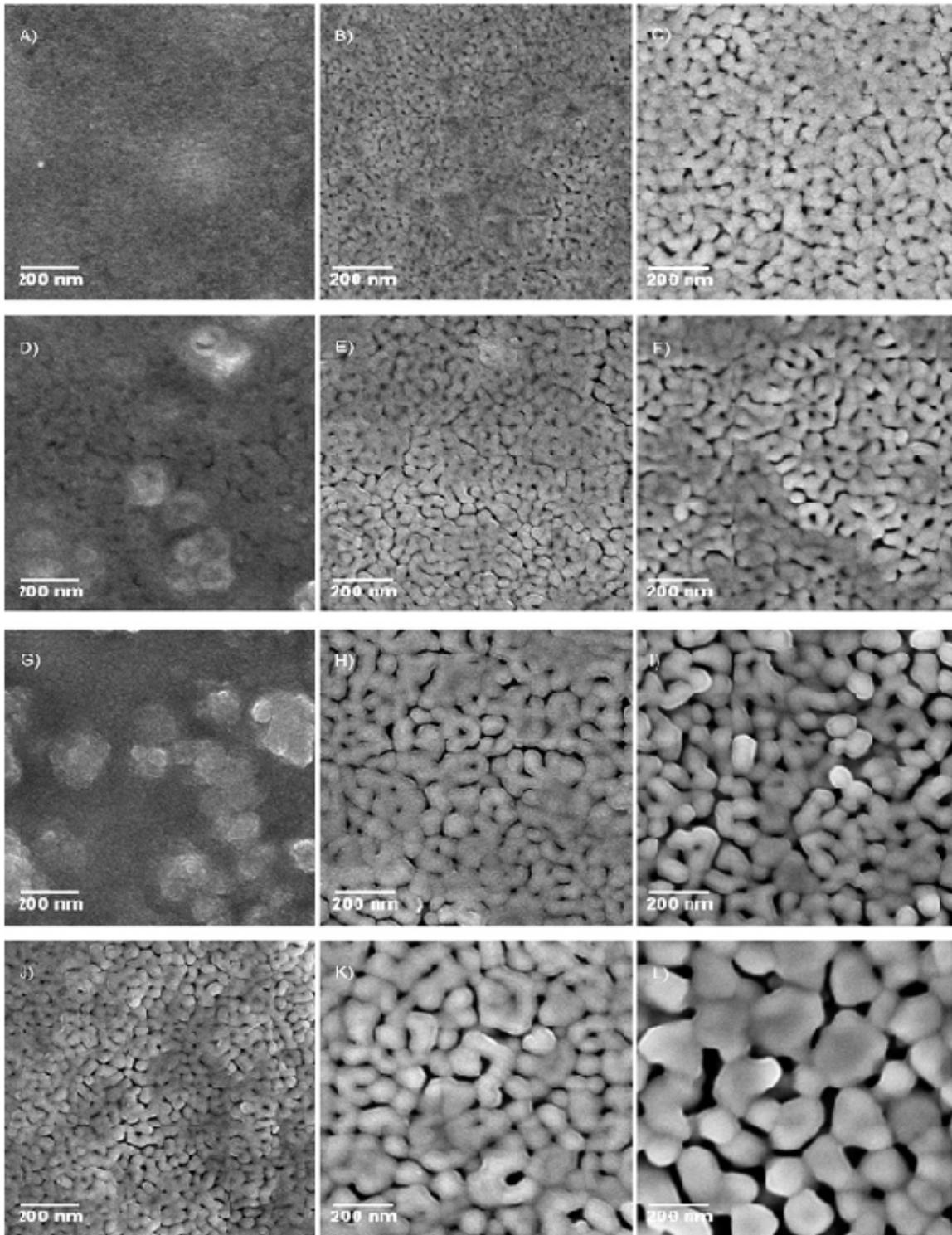


Figura (2.24) – Imagens MEV da evolução da microestrutura com o tempo de tratamento para diferentes temperaturas: 600 °C - (A) 1 min, (B) 1550 min, (C) 601.782 min. 700 °C - (D) 1 min, (E) 120 min, (F) 1240 min. 800 °C - (G) 1 min, (H) 60 min, (I) 550 min. 900 °C - (J) 1 min, (K) 35 min e (L) 155 min (Beckel et. al., 2008).

Vale ressaltar que em estudo anterior (Beckel et. al., 2007) para filmes de óxido de cério dopado com gadolínio (CGO) na estequiometria $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$, também produzidos por spray-pirólise, o mesmo grupo de trabalho encontrou limite de crescimento de grão para longos tempos de tratamento e nenhuma porosidade sendo formada; em oposição a estes resultados, não foi observado um limite de crescimento de grão para o LSCF com o estudo realizado para os mesmos tempos e temperaturas de tratamento. Então, em contraste com CGO, os grãos LSCF são 2 a 5 vezes maiores e, mais importante, enquanto os filmes CGO foram detectados densos e permaneceram densos durante o tratamento, os filmes LSCF originalmente densos desenvolveram porosidade durante o tratamento em paralelo com o crescimento grão.

2.7.2 – Tratamento térmico dos filmes e a influência nas propriedades elétricas

A temperatura de tratamento térmico dos catodos mostrou também ter influência na Resistência Específica de Área desses filmes. Catodos tratados a 800 °C por 4 h por Beckel et. al. (2007) mostraram quase duas vezes maior Resistência Específica de Área (ASR) se comparada ao catodo padrão tratado a 650 °C pelo mesmo tempo, como pode ser visualizado na figura (2.25).

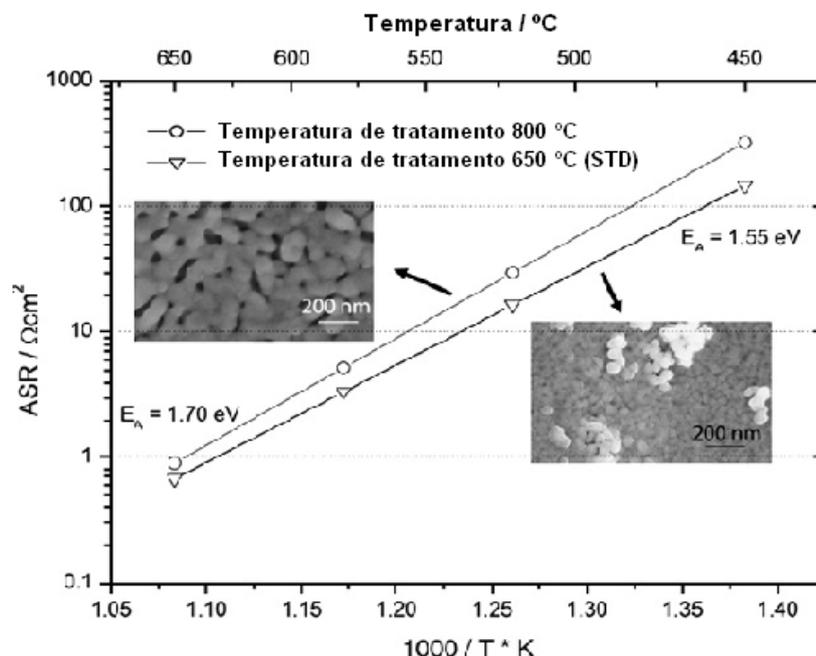


Figura (2.25) – Comparação da Resistência Específica de Área de dois catodos que foram tratados por 4 h a 650 °C e 800 °C, respectivamente (Beckel et. al., 2007).

A razão para esse decréscimo na performance é a microestrutura mais rugosa obtida a um tratamento térmico mais alto. As amostras tratadas a 800 °C mostraram quase duas vezes o tamanho do grão (124 ± 21 nm) daqueles tratados a 650 °C (65 ± 15 nm). Deste modo a área de superfície disponível e o limite da fase tripla na interface do eletrólito decresceram.

2.8 – Caracterização da interface catodo-eletrólito

Para casamento dos coeficientes de expansão térmica (CET) da camada interfacial e performance eletroquímica entre o catodo e o eletrólito materiais com transição gradual têm sido empregados para alcançar propriedades únicas. Idealmente, a melhor estrutura funcional para o catodo nas pilhas PaCOS deveria ser aquela com gradiente de composição e gradiente de porosidade, consistindo de grãos menores ou pequenos (e alta área superficial) próximo da superfície eletrodo/eletrólito, e grãos grandes (e assim grandes tamanhos de poros) no lado do ar/oxigênio. A estrutura do catodo deve ser gradual, fina na interface bem próxima do eletrólito para minimizar a polarização por ativação, e rugosa na região longe do eletrólito para minimizar a polarização de concentração. Assim, um dos esforços que tem tido sucesso para melhorar a performance do catodo LSCF é otimizar a microestrutura envolvendo uma camada dupla e gradual para o catodo (Liu et. al., 2007).

A figura (2.26) ilustra um esquema adaptado de Hamedani et. al. (2008), que trabalhou com eletrodo catódico de manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM) depositado pelo método de spray-pirólise ultrasônico sobre eletrólito de zircônia estabilizada com ítrio (ZEI), destacando o catodo com gradiente de porosidade, com uma camada microestrutural mais fechada na superfície do eletrólito e uma camada menos fechada (mais porosa) do outro lado; demonstrando assim, condições otimizadas para a condução funcional do catodo no sistema PaCOS.

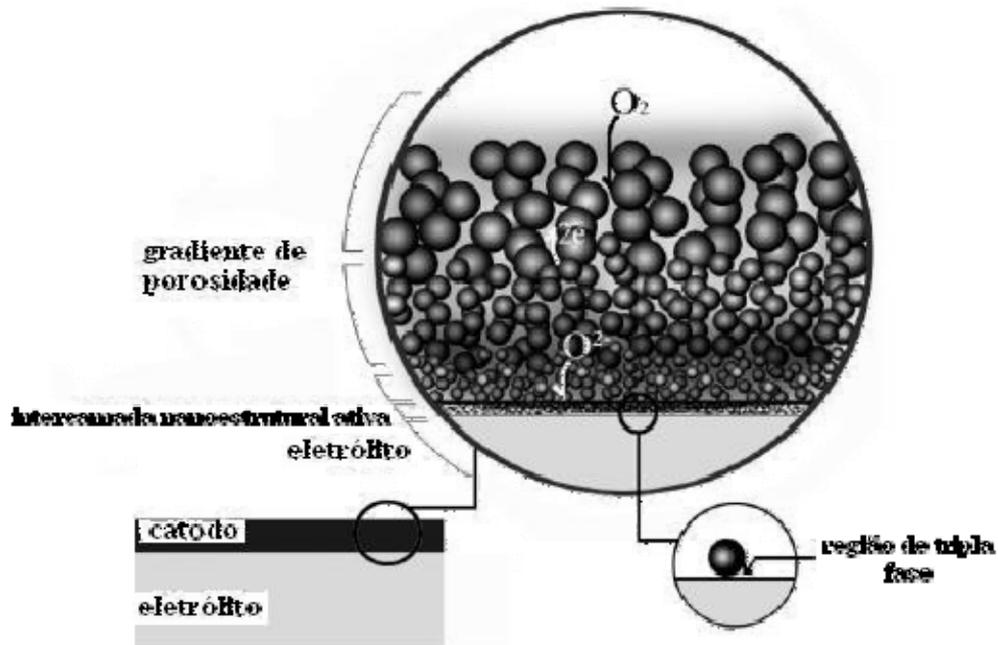


Figura (2.26) – Esquema do gradiente de porosidade entre catodo e eletrólito destacando a região de tripla fase, a camada nanoestrutural ativa e a estrutura colunar porosa (Hamedani et al., 2008 - adaptado).

Este grupo de pesquisa destaca que as condições de processamento deste tipo de dispositivo com camada gradual pode ser otimizado pela variação dos parâmetros de deposição como o tipo de solvente, temperatura e fluxo da solução.

2.8.1 – Caracterização morfológica da interface catodo-eletrólito

Liu (2007) e colaboradores reportam que o catodo LSCF tem sido otimizado para uso com eletrólitos à base de CeO_2 . Mais precisamente, seu grupo investigou a funcionalidade do catodo gradual LSCF baseado no eletrólito de YSZ; conseguindo a composição gradual (intermediária) em porosidade pela preparação do material, sendo os pós de LSCF fabricados por diferentes métodos e sinterizados - método citrato, já descrito neste trabalho, e método da síntese de fase sólida, em que o catodo LSCF é sintetizado pela reação do estado sólido entre carbonato de estrôncio e óxidos de lantânio, cobalto e ferro. Assim, catodos simples e graduais foram testados e discutidos. A camada simples e a camada gradual dos catodos obtidas por esse grupo foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) é mostrada na figura (2.27), evidenciando que a espessura do catodo

simples, figura (a), foi de 31,26 μm , com alta porosidade - em torno de 30% - e tamanho dos poros em torno de 5 μm . A figura (b) mostra que a espessura do catodo gradual foi de 38,90 μm , com camada interna em torno de 10,00 μm , como mostrado na figura (c). Esta equipe verificou que o catodo com camada gradual ficou bem aderido ao eletrólito e fez a transição gradual; e ainda, que o poro da camada interna é fino, o tamanho do poro está em torno de 0,2 ~ 1 μm , em que o limite das três fases pode reduzir a polarização por ativação e melhorar o processo de transferência de carga. Identificou que a porosidade da camada externa era alta, em torno de 30%, e o tamanho do poro em torno de 1 ~ 5 μm ; que beneficia a transferência gasosa e redução da polarização por concentração (acúmulo de gases O_2 na interface).

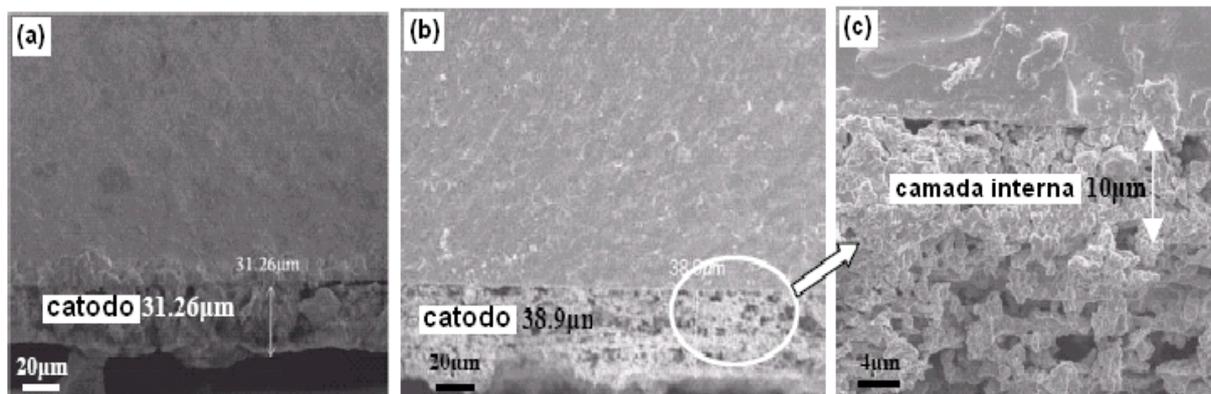


Figura (2.27) – Micrografias obtidas por MEV de células suportadas pelo eletrólito com catodo LSCF: (a) catodo simples com espessura de 31,26 μm ; (b) catodo gradual, com espessura de 38,90 μm ; (c) camada interna, com espessura em torno de 10,00 μm (Liu et. al., 2007).

É importante destacar que essa equipe de pesquisadores concluiu que o valor da densidade de potência gerada pela pilha com camada gradual foi melhorado aproximadamente em 46% com relação ao da pilha de camada única, obtendo 197 mW/cm^2 , a 950 $^{\circ}\text{C}$, para a pilha gradual e 135 mW/cm^2 para a última. Concluiu, ainda, que as Resistências Específicas de Área do catodo gradual e do catodo único eram 1,115 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ e 1,475 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, respectivamente; evidenciando que a Resistência do catodo gradual foi reduzida em aproximadamente 32% por causa da camada ativa de 10 μm adicionada.

Outro grupo de estudos, equipe de Qiang (2007) e colaboradores, estudando catodos obtidos pelo método citrato, conseguiu a composição gradual pela adição de um percentual em composição do eletrólito óxido de cério dopado com gadolínio (GDC), analisando a performance do composto catódico LSCF pela adição do $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-\delta}$, utilizando medidas de espectroscopia de impedância feitas a temperaturas entre 600 – 800 °C, para avaliar a resistência de polarização catódica da interface catodo/eletrólito. Foram obtidas micrografias feitas por MEV, figura (2.28), mostrando o catodo LSCF-GDC e LSCF sinterizados a 1000 °C por 2h.

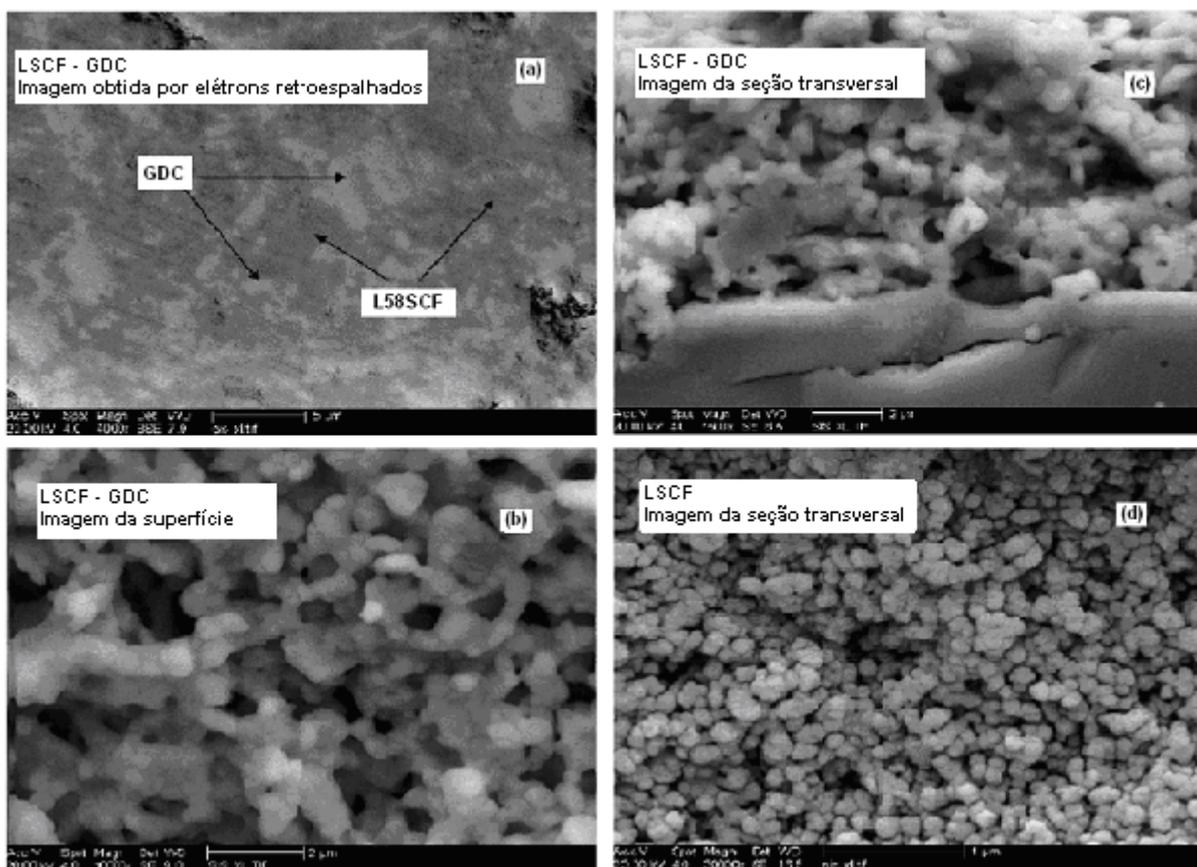


Figura (2.28) – Micrografias obtidas por MEV dos catodos LSCF-GDC e LSCF sinterizados a 1000°C por 2h: (a) imagem de topo do LSCF-GDC, (b) imagem da superfície LSCF-GDC, (c) imagem através da secção do LSCF-GDC e (d) imagem através da secção transversal do LSCF (Qiang et. al., 2007).

Foi confirmado pela figura (2.28)-(a) que as partículas de GDC (fases brilhantes na imagem) se dispersaram homoganeamente no LSCF (fases escuras).

Nas imagens (2.28)-(b) e (2.28)-(c), as partículas de LSCF-GDC são caracterizadas por serem contínuas e formarem estrutura tridimensional do compósito eletrodo. As partículas de LSCF-GDC se uniram bem e a elevada porosidade no filme (31%) permitiu à fase gasosa um caminho de transporte facilitado.

2.9 – Caracterização fototérmica da meia célula LSCF/ZEI

Uma área de grande investigação atual está relacionada com a geração e detecção de ondas térmicas. Essas ondas são geradas em um material devido a um aquecimento periódico produzido pela incidência de uma radiação modulada, quando isso ocorre tem-se o “efeito fototérmico”. Várias técnicas foram desenvolvidas com intuito de estudar estas “ondas de calor”. Estas técnicas são conhecidas como métodos fototérmicos. O princípio básico destas técnicas é a detecção do calor gerado por processos de decaimento não-radiativos resultantes da absorção da radiação modulada. Mais detalhes sobre cada técnica, e também aplicações no estudo de materiais, são encontrados em Vargas e Miranda (1988).

A OPC (Célula Fotoacústica Aberta) é uma das últimas técnicas fototérmicas e vem demonstrando extrema confiabilidade na análise da difusividade térmica de diversos tipos de materiais em comparação com outras técnicas utilizadas (Raveendranath et. al., 2006; Pandhija et. al., 2006; Vargas et. al., 2003). Espera-se que os estudos da capacidade térmica específica, quantidade de calor necessária para elevar a temperatura de uma unidade de massa em 1 °C, do substrato de ZEI e análise da difusividade térmica, propriedade que informa como o calor se difunde através dos materiais, do sistema LSCF/ZEI venham contribuir para estudos mais profundos da LSCF/ZEI e determinação de propriedades importantes como seu coeficiente de expansão térmica (CET).

Nos estudos de materiais catódicos para pilhas PaCOS é muito comum analisar suas propriedades estruturais, elétricas e microestruturais. Porém, raras são as referências que determinam as propriedades termofísicas como a condutividade térmica (k), a difusividade térmica (α), capacidade térmica específica (ρc), efusividade térmica (e) e o coeficiente de expansão térmica (α_T) deste componente do sistema PaCOS. É mais difícil ainda, encontrar análises destas propriedades para catodos na forma de filmes. Estas propriedades são extremamente importantes para

entender como a pilha se comporta nas elevadas temperaturas de operação, e no caso dos filmes, nas etapas de processamento como tratamento térmico. Ressalta-se que nenhum grupo de pesquisa investigou os efeitos fototérmicos sobre meia célula de cobaltita férrica de lantânio dopada com estrôncio e zircônia estabilizada com ítria (LSCF/ZEI).

2.9.1 – Considerações acerca de outras propriedades térmicas.

A condutividade térmica (k) é dependente do calor específico, que é afetado pelas variáveis composicionais e microestruturais dos materiais (impurezas, contorno de grãos) que modificam a velocidade e o livre caminho médio dos portadores de calor. Não sendo possível obter um método fototérmico para fornecer a condutividade de uma amostra diretamente, uma vez que este parâmetro está sempre acoplado com a capacidade térmica, torna-se possível a partir da determinação da difusividade (α) e da capacidade térmica específica (ρc) dos filmes de LSCF, determinar a condutividade térmica (k) e também a efusividade térmica (e), que indica a quantidade de energia térmica que os filmes são capazes de absorver. É possível ainda determinar o coeficiente de expansão térmica (CET) e trabalhar esta propriedade para melhor associação dos filmes catódicos com outros componentes do sistema PaCOS.

CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA

3.1 – Metodologia

Os filmes de cobaltita férrica de lantânio dopados com estrôncio (LSCF) foram depositados pelo método de spray-pirólise em substratos de quartzo e eletrólitos comerciais de Zircônia Estabilizada com Ítria (ZEI). Os parâmetros de deposição serão definidos em função das características exigidas para os filmes catódicos. Os ajustes dos parâmetros de deposição foram realizados, sobretudo, para obtenção de filmes com boa aderência ao substrato, homogeneidade na espessura e porosidade adequada requerida para o bom desempenho do eletrodo.

A metodologia empregada para a produção dos filmes de LSCF depositados por spray-pirólise, bem como os métodos empregados para realizar a caracterização estrutural, morfológica, elétrica, composicional e fototérmica destes filmes, é apresentada através do fluxograma da figura (3.1).

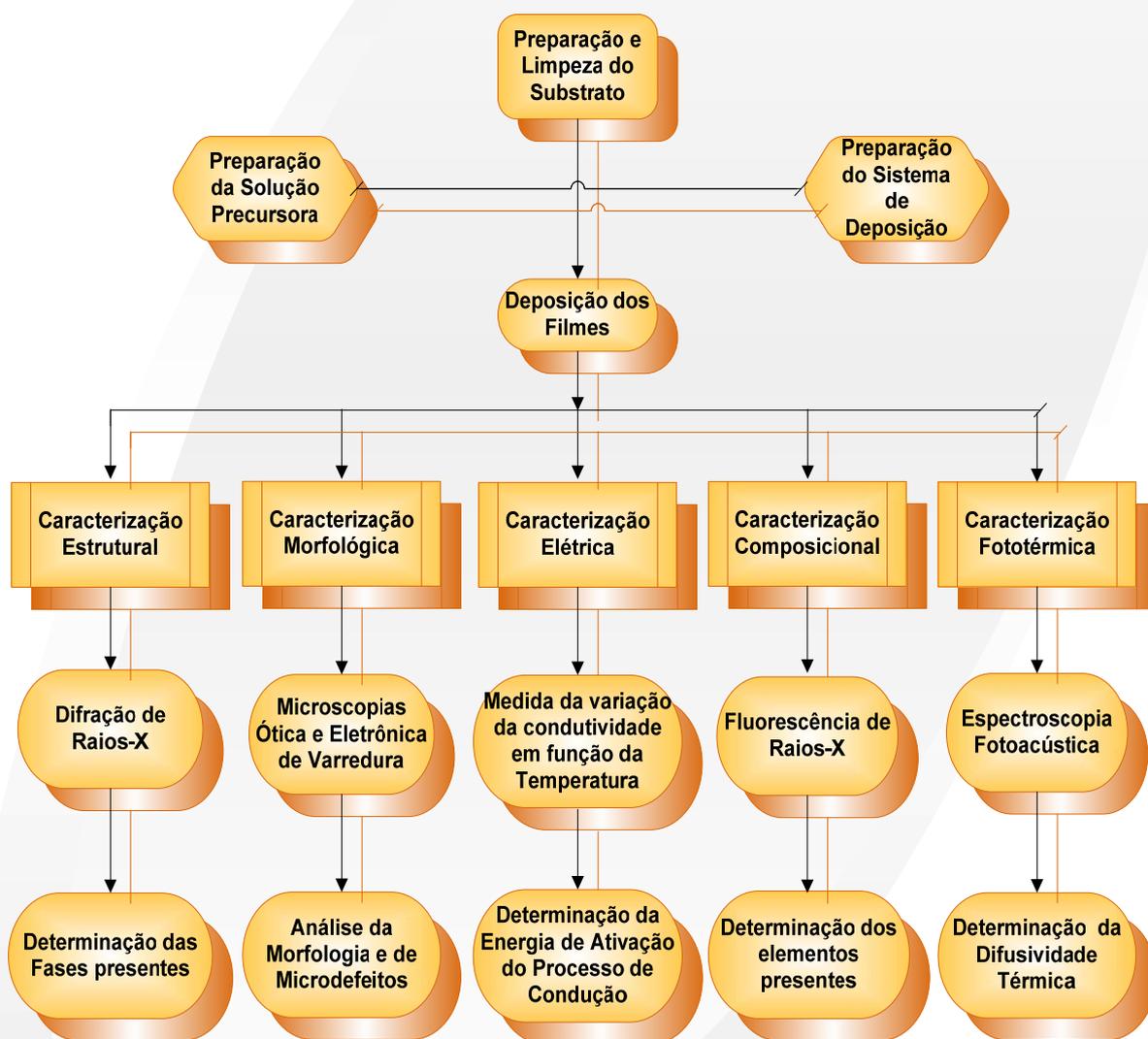


Figura (3.1) – Fluxograma da metodologia empregada para a produção e caracterização dos filmes de LSCF.

3.2 – Substratos de deposição

Foram utilizados substratos laminares de quartzo e de eletrólitos comerciais, com espessura de $\sim 140 \mu\text{m}$, de Zircônia Estabilizada com Ítria 8% em mol (ZEI-8), cortados em formatos retangulares com uma área em torno de $2,5 \text{ cm}^2$, cortadas utilizando-se um diamante de corte. A escolha do quartzo para uso como substrato se deve principalmente a elevada temperatura a que serão submetidos durante o tratamento térmico dos filmes.

Durante a deposição dos filmes sobre os eletrólitos de ZEI foi usada uma pequena máscara de aço, também de formato retangular e com dimensões um pouco menores, para limitar a região de incidência do spray, buscando uma deposição em área delimitada do substrato; e também para não permitir que o fluxo do gás de arraste do sistema alterasse a posição do substrato sobre a chapa aquecida.

3.2.1 – Preparação e limpeza dos substratos

Após o corte os substratos de quartzo passaram por uma limpeza criteriosa antes da deposição, a fim de eliminar impurezas do material. As lâminas foram preparadas de acordo com a seqüência de procedimentos a seguir:

- Lavagem com água corrente deionizada e detergente neutro e auxílio de luvas;
- Em um recipiente apropriado, as lâminas foram submetidas a fervura em água deionizada durante 30 min.;
- Após o término do tempo de fervura as lâminas resfriadas foram colocadas em álcool etílico para serem levadas ao aparelho de limpeza por ultrassom durante 15 min.;
- A secagem das lâminas foi realizada por sopro de ar comprimido filtrado.

Os substratos de ZEI foram submetidos aos mesmos processos de limpeza, excluídas apenas as etapas de fervura em água deionizada e a limpeza ultrassônica.

3.3 – Preparação da Solução Precursora

A solução precursora utilizada para a deposição dos filmes de cobaltita férrica de lantânio dopados com estrôncio (LSCF) foi preparada inicialmente a partir de uma mistura de solução de nitrato de lantânio hexahidratado ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) com 99% de pureza, cloreto de estrôncio (SrCl_2) com 99,9% de pureza, nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) com 99,9% de pureza, e nitrato de ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) com pureza de 99,9%, resultando numa solução com a utilização de 1/3 em volume de água deionizada e 2/3 de etanol, com uma concentração de 0,03 mol/L.

Foram utilizados normalmente 200 mL de solução a cada deposição, e como exemplo da elaboração dessa quantidade de solução na estequiometria $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ com concentração de 0,03 mol/L, foi preparado 2,078 g de nitrato de lantânio hexahidratado, 0,190 g de cloreto de estrôncio, 1,746 g de nitrato de cobalto hexahidratado, e 0,488 g de nitrato de ferro, em adição a 50 mL de água deionizada com 150 mL álcool etílico.

3.4 – Deposição dos Filmes

Nesta dissertação o sistema de deposição por spray-pirólise, disponível na Oficina de Filmes do LAMAV/CCT/UENF, foi empregado para a produção de filmes de cobaltita férrica de lantânio dopados com estrôncio (LSCF). O diagrama esquemático deste sistema é apresentado na figura (3.2), onde estão representados: A – Capela de exaustão; B – Recipiente de solução; C – Suporte do sistema; D – Obturador; E – Base aquecedora; F – Controle de temperatura; G – Fonte de alimentação elétrica; H – Bico atomizador; I – Gás de arraste; K – Controle do fluxo.

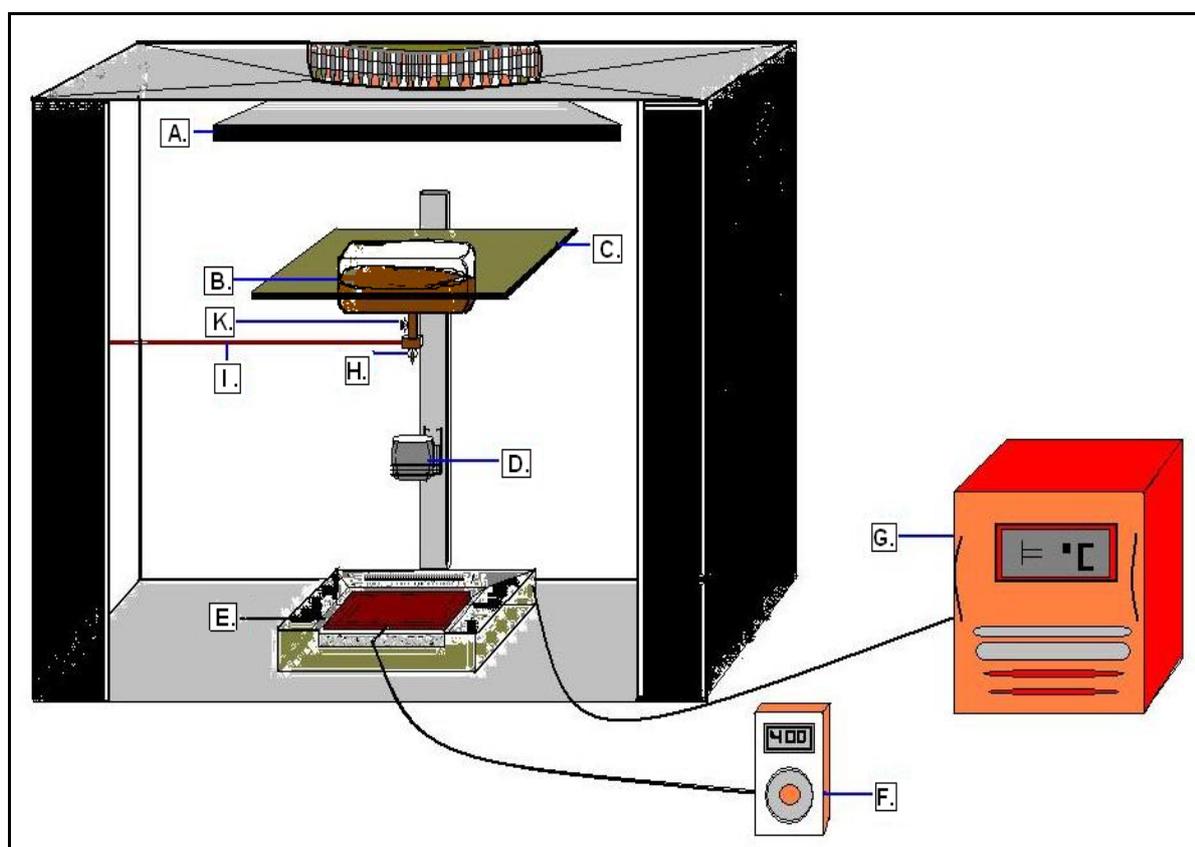


Figura (3.2) – Diagrama esquemático do sistema de deposição por Spray-pirólise disponível na Oficina de Filmes do LAMAV/CCT/UENF.

Nele se pode perceber o recipiente (E), onde é colocada a solução precursora contendo os cátions de interesse. A válvula (K), usada para controlar o fluxo de solução, que é admitida no bico atomizador (H). O bico atomizador recebe o fluxo de gás de arraste, proveniente de uma linha de ar comprimido (I).

Ao passar pelo bico atomizador a solução recebe o impacto do fluxo de gás em alta velocidade, passando por uma câmara apropriada no interior do bico atomizador (ejetor), formando então um spray cônico, composto de gotículas extremamente pequenas de solução, que descem verticalmente atingindo um substrato colocado sobre uma base aquecedora (E).

A distância entre o bico atomizador e o substrato é controlada, movendo-se o conjunto recipiente/válvula/bico atomizador ao longo do suporte (C). A interrupção e liberação da passagem do spray para o substrato são feitas pelo posicionamento adequado de um obturador (D).

Para aquecer e controlar a temperatura do substrato dispõe-se de um aquecedor formado de uma base de aço inoxidável, aquecida por um resistor. O isolamento térmico é feito por tijolos refratários, sendo todo o conjunto revestido por chapas de alumínio.

O controle da temperatura é realizado através de ajustes na fonte AC regulável (G). A monitoração da temperatura é feita através de um termopar do tipo K (Cromel-Alumel), ligado a um milivoltímetro digital (F). Todo o processo de deposição de filmes ocorre no interior de uma capela química provida de um sistema de exaustão (A).

3.5 – Condições e Parâmetros Operacionais

Os valores dos parâmetros de deposição do sistema foram determinados após realização de ensaios de deposição, partindo-se de valores citados na literatura que buscavam a melhor morfologia e propriedades requeridas pelo catodo do sistema PaCOS. Uma exposição destes parâmetros para os catodos de LSCF depositados sobre substratos de quartzo e de ZEI é relatada na tabela (3.1).

Tabela (3.1) – Parâmetros de Deposição por Spray-Pirólise para filmes catódicos de LSCF.

Parâmetro	Faixa de valores
Fluxo da Solução	1,0 – 3,0 ml.min ⁻¹
Pressão do gás de arraste	1,5 kgf.cm ⁻²
Tempo de Deposição	20 – 45 min
Distância entre bico e substrato	≈ 30 cm
Temperaturas de Deposição	350 – 550 °C
Concentração da Solução	0,030 mol.L ⁻¹

É importante observar que os parâmetros de deposição podem variar de acordo com as propriedades que se deseja obter do filme, e devem ser ajustados a fim de que uma análise detalhada possa ser realizada, sendo definidos em função das características requeridas dos filmes.

Sabendo-se das características para os filmes, e da importância de obter um filme com boa aderência ao substrato, adotou-se novos parâmetros na tentativa de obter melhores resultados, os quais são descritos na tabela (3.2).

Tabela (3.2) – Parâmetros de Deposição por Spray-Pirólise para filmes catódicos de LSCF em substrato de quartzo e eletrólitos de ZEI.

Parâmetro	Faixa de valores
Fluxo da Solução	2,0 ml.min ⁻¹
Pressão do gás de arraste	1,5 kgf.cm ⁻²
Tempo de Deposição	20 min
Distância entre bico e substrato	30 cm
Temperaturas de Deposição	400 °C
Concentração da Solução	0,030 mol.L ⁻¹

3.6 – Pré-Tratamento Térmico

As propriedades dos filmes de LSCF apresentam grande dependência com as temperaturas de deposição e de tratamento térmico. Para a secagem e remoção dos

solventes residuais, os filmes passaram por uma etapa de pré-tratamento térmico (500 °C durante 30 minutos). Após este pré-tratamento obteve-se um filme mais aderente ao substrato, provavelmente devido a reação com o substrato durante a decomposição dos cloretos e nitratos.

3.7 – Tratamento Térmico

O tratamento térmico é realizado tendo por finalidade conferir as propriedades especiais dos filmes através da sua estrutura. Os efeitos do processo de tratamento térmico nos filmes de LSCF depositados por spray-pirólise foram investigados e discutidos neste trabalho, enfatizando as propriedades estruturais, morfológicas e elétricas dos mesmos. Foram feitas ainda análises comparativas da maior influência entre os parâmetros tempo e temperatura de tratamento.

Os tratamentos térmicos foram realizados em forno modelo EDG tipo mufla, disponível no LAMAV/CCT/UENF. As temperaturas de tratamento térmico adotadas para os filmes depositados sobre substrato de quartzo foram 600 e 800 °C, com o tempo variando em alguns casos entre 1 e 6 horas, sob atmosfera ambiente. Para os filmes depositados sobre substrato de ZEI comercial, a temperatura de tratamento térmico foi 800 °C por 1 hora, também sob atmosfera ambiente.

3.8 – Caracterização dos Filmes

As caracterizações morfológica, estrutural, elétrica, composicional e térmica das amostras dos filmes de LSCF depositados são discutidas a seguir.

3.8.1 – Caracterização morfológica

A caracterização morfológica e microestrutural foram realizadas através da análise topográfica dos filmes de LSCF, com a utilização de um microscópio eletrônico de varredura de marca Shimadzu/SSX-550, disponível no LAMAV/CCT/UENF. Foram observadas imagens topográficas visando a determinação de micro-rugosidades, porosidades, trincas e possíveis heterogeneidades dos filmes causados durante o processo de deposição e/ou tratamento térmico. Conjuntamente, determinou-se a espessura dos filmes através

de uma análise da observação da secção transversal polida do filme juntamente com o substrato.

O preparo das amostras para a análise da micrografia de topo consistiu basicamente em: limpeza do porta-amostra, preparo do filme a ser analisado, fixação do filme/substrato ao porta-amostra com uso de fita de carbono, e metalização das amostras. A metalização é importante para que a análise dos filmes de LSCF com o recobrimento condutor sobre a superfície possam escoar os elétrons que as atingem, e evitar efeitos de carga que podem distorcer a imagem.

O preparo dos filmes para a análise da espessura através da secção transversal foi relativamente mais trabalhosa prejudicando a aderência do filme ao substrato. Esta preparação foi feita seguindo os procedimentos descritos: Com auxílio de um diamante de corte, os filmes juntamente com os substratos foram marcados (riscados) para o rompimento; obtendo assim, a vista da secção transversal do filme com o substrato. Os filmes, com as respectivas secções transversais voltadas para a posição de análise, foram fixados ao porta-amostra e posteriormente metalizados.

Foram feitas ainda imagens de microscopia óptica (MO) preliminares à imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com utilização de um microscópio Neophot-32 com sistema de imagem com câmera CCC acoplado, disponível no LAMAV/UENF, para a análise de trincas presentes nas amostras e possível mudança de parâmetros empregados na deposição.

Considerando que as imagens MEV são fontes de informação disponíveis para caracterizar a estrutura tridimensional dos filmes de LSCF, serão usadas ferramentas de estereologia que consigam transformar os aspectos em duas dimensões nos aspectos tridimensionais reais de interesse. A estereologia fundamenta-se em um conjunto de procedimentos baseados em geometria e probabilidade que, a partir de medições ou contagem de elementos estereológicos de uma imagem plana de estruturas tridimensionais, produz informações sobre características das estruturas originais (Da Silva, 2007). Assim, para determinar a porosidade e os contornos dos grãos presentes nas amostras, com o auxílio de imagens de MEV das superfícies dos filmes, foram feitas caracterizações estereológicas das estruturas, a fim de se obter valores medidos pela contagem de

pontos e/ou contagem de grãos nos planos de corte. As medidas realizadas auxiliam ainda na caracterização morfológica dos filmes e possíveis mudanças nos parâmetros de deposição.

3.8.2 – Caracterização Estrutural

Buscando identificar a estrutura cristalina e as fases presentes nos filmes de LSCF, identificando também a orientação preferencial de crescimento dos grãos para variadas temperaturas de deposição e/ou tratamento térmico, foi empregada a técnica de difração de raios-X, em que o método do pó foi utilizado, com radiação incidente monocromática e ângulo de incidência variável. Um difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD 7000, que se encontra disponível no LAMAV/CCT/UENF, foi utilizado com os seguintes parâmetros de medida: radiação Cu-K α , comprimento de onda (1,54 Å), passo em θ (0,02), velocidade de varredura (0,250 °.min⁻¹), tempo de contagem (2,0 s), $2\theta_{\text{inicial}}$ (20°) e $2\theta_{\text{final}}$ (70°).

A figura (3.3) apresenta um diagrama esquemático do difratômetro de raios-X utilizado nesse trabalho. As identificações das amostras analisadas foram obtidas por comparação com arquivos do padrão JCPDS (Joint Committee on Diffraction Standards) e comparadas com a literatura específica deste tipo de filme.

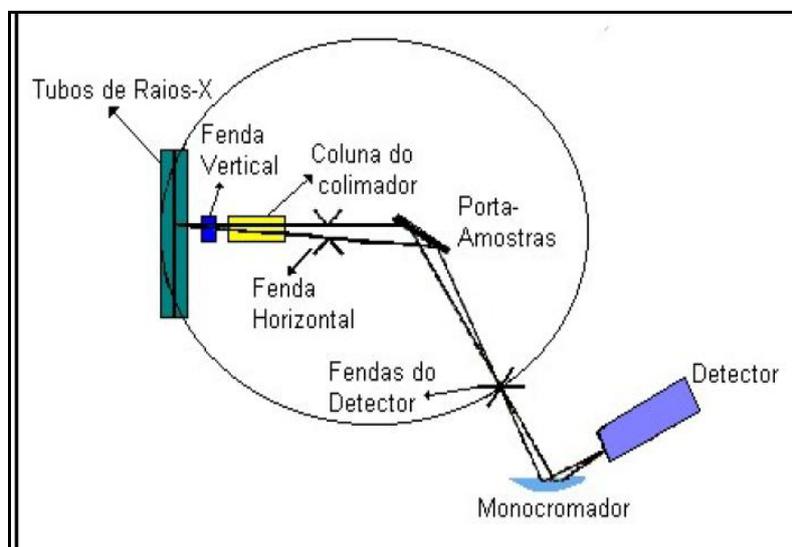


Figura (3.3) – Diagrama esquemático do difratômetro de Raios-X disponível no LAMAV/CCT/UENF.

3.8.3 – Caracterização Elétrica

A caracterização elétrica se refere à medida da variação da condutividade elétrica em função da variação da temperatura, visando a determinação da energia de ativação dos filmes LSCF no processo de condução elétrica.

A medição da condutividade elétrica foi feita utilizando-se de um ohmímetro modelo HP 34401 A, operando na função de resistência com impedância de entrada maior que $10\text{ G}\Omega$, um termopar tipo K, fios de cobre, um multímetro em escala de temperatura, uma chapa aquecedora e um programa gráfico de computador para apresentação gráfica e tratamento de dados. A amostra (filme) depois de colocada sobre uma chapa é conectada ao ohmímetro, com os contatos estabelecidos por ponteiros de metal duro. A temperatura é monitorada por um termopar ligado ao multímetro na escala de temperatura.

As medidas de resistência foram obtidas para uma faixa de temperatura entre 750 e $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, em intervalos decrescentes de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os dados obtidos são transferidos para uma planilha do software Origin 8.0, onde foram construídas curvas da variação da condutividade elétrica com a temperatura ($\ln \sigma \times 1/T$), buscando sempre o melhor ajuste das curvas, e a partir dele obtendo a energia de ativação (E_a) - coeficiente angular da reta - e também o coeficiente linear da reta.

Foram utilizadas medidas experimentais de resistividade elétrica com o auxílio da sonda de duas pontas (ou de dois terminais); que consiste em um método de muito fácil utilização para realizar medidas diretas de resistividade elétrica, medindo-se a diferença de potencial e a corrente elétrica que flui através da amostra sob a ação de um campo elétrico *DC* aplicado (Giroto e Santos, 2003).

3.8.4 – Caracterização da Composição

A fluorescência de raios-X (FRX) utiliza sinais de raios-X para excitar uma determinada amostra desconhecida. Os elementos individuais presentes na amostra emitem seus raios-X característicos (fluorescentes). O EDX detecta estes raios-X, determina quais são os elementos presentes no material analisado e seus respectivos percentuais em massa. Esta técnica de fluorescência de raios-X não requer preparo das amostras e é não-destrutiva para os filmes catódicos obtidos e

se mostra, desta forma, uma técnica potencialmente favorável como método de análise e otimização dos parâmetros de deposição e performance dos filmes.

Foram determinados quantitativamente os elementos presentes nos filmes de cobaltita férrica de lantânio dopada com estrôncio, com o auxílio de um espectrômetro de fluorescência de raios-X por dispersão em energia, modelo EDX 900 do fabricante Shimadzu, disponível no LECIV/CCT/UENF; que tem sua imagem e esquema de funcionamento apresentado na figura (3.4).

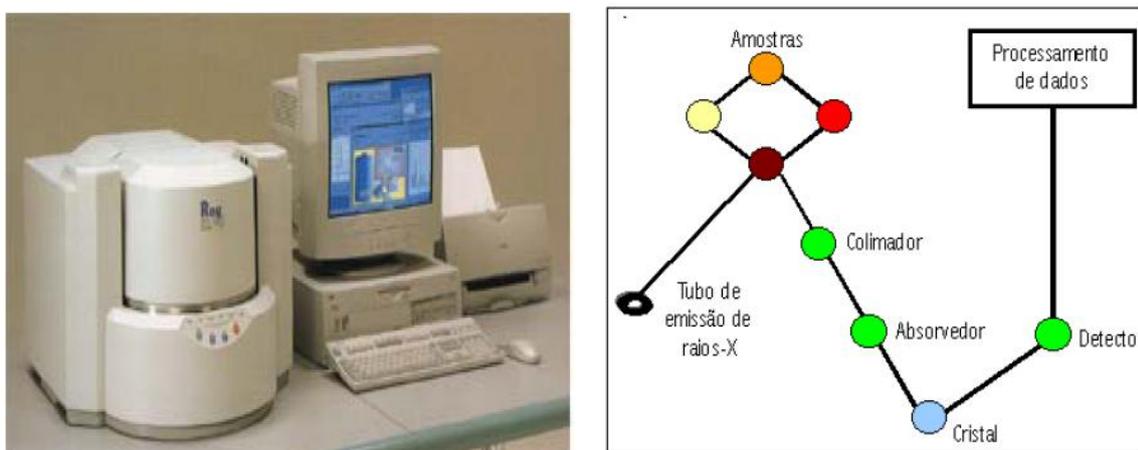


Figura (3.4) – Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X (FRX) por Energia Dispersiva (EDX), disponível no LECIV/CCT/UENF e seu princípio de funcionamento.

3.8.5 – Caracterização fototérmica da meia célula LSCF/ZEI

Para a determinação da capacidade térmica específica (ρc) e análise da difusividade térmica (α) da meia célula LSCF/ZEI foi adotada a técnica de espectroscopia fotoacústica. Esta técnica é baseada no efeito do mesmo nome, descoberto por Alexander Graham Bell em 1880, e que hoje é considerada como uma das principais técnicas de análise e caracterização de materiais.

3.8.5.1 – Capacidade Térmica Específica (ρc) do sistema LSCF/ZEI

A capacidade térmica específica (ρc) é medida pelo monitoramento do aumento de temperatura, que é provocado pela iluminação contínua de um laser He-Ne de 25 mW (Unilaser modelo 025), em uma das faces da amostra. A figura (3.5) apresenta esquematicamente o arranjo experimental. A amostra é pintada com uma

fina camada de tinta preta com espessura suficiente para garantir uma boa absorção superficial da radiação, em seguida é colocada suspensa adiabaticamente dentro de um frasco (Dewar) onde se realiza vácuo. O frasco tem uma entrada óptica que possibilita o aquecimento da amostra por meio do laser de He-Ne que é focado sobre uma das superfícies da amostra causando aquecimento. Sob tais condições o principal mecanismo de troca de calor é o de radiação. Um termopar, acoplado no lado oposto ao iluminado, permite o monitoramento de sua temperatura ao longo do tempo.

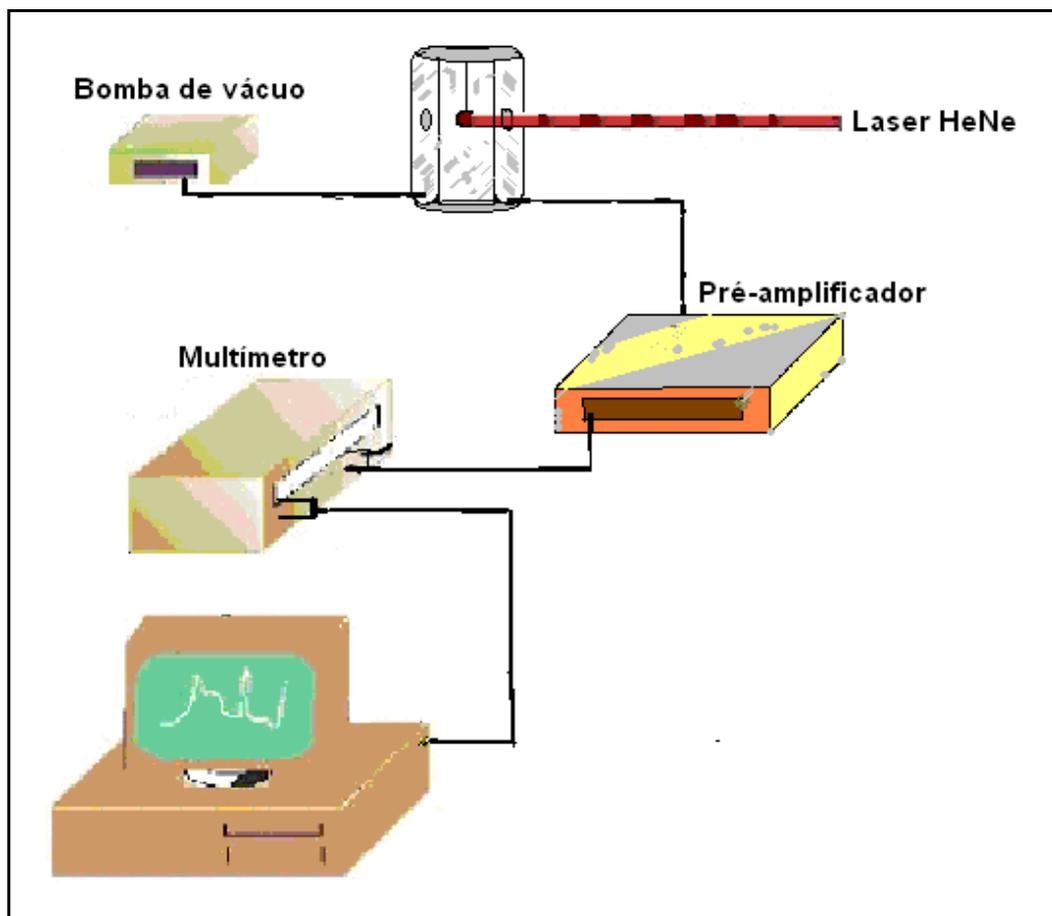


Figura (3.5) – Montagem experimental para a determinação da capacidade térmica específica (ρc) à pressão constante, disponível no LCFIS/CCT/UENF.

A radiação incidente sobre a face negra é convertida em calor, elevando a temperatura da amostra desde a temperatura ambiente até um valor de saturação. Ao atingir este estágio de saturação da amostra, a fonte de luz é interrompida e,

como conseqüência da emissão de calor da amostra, a temperatura reduz até à temperatura ambiente.

Os valores da temperatura em função do tempo são então monitorados e armazenados através de um microcomputador; um certo cuidado deve ser exercido para prevenir que o feixe de luz que aquece a amostra não incida também no termopar.

O aumento e a diminuição da temperatura são dados conforme as seguintes expressões:

$$\Delta T \uparrow = \frac{I_0}{H} (1 - \exp[-\frac{t}{\tau}]) \quad (9)$$

$$\Delta T \downarrow = \frac{I_0}{H} \exp[-\frac{t}{\tau}] \quad (10)$$

onde I_0 é a intensidade da luz incidente e $\tau = \frac{l_s \rho c}{2H}$, o tempo de relaxação, $H = 4\sigma T_0^3$, coeficiente de transferência de calor, sendo σ a constante de Stefan-Boltzmann e T_0 , a temperatura ambiente. Experimentalmente, o parâmetro τ é determinado ajustando-se aos resultados.

3.8.5.2 – Difusividade Térmica (α) do sistema LSCF/ZEI

A figura (3.6) mostra um esquema da célula fotoacústica aberta (OPC). A fonte de luz consiste em utilizar um laser de He-Ne (Unilaser modelo 0.25) de 20 mW, dotado de apenas uma linha de emissão em torno de 632,8 nm, que passa por um modulador mecânico “chopper” (EG&G Instruments modelo 651) antes de incidir na amostra. A amostra é colocada diretamente em contato com o sistema de detecção que é a própria câmara do microfone de eletreto. Conectado ao microfone de eletreto (OPC) e ao chopper há um amplificador “Lock-in”. A luz modulada ao incidir na amostra promove um aquecimento na superfície oposta a que está em contato com o gás, este calor ao difundir-se pela espessura da amostra é transferido periodicamente para dentro da câmara do microfone fazendo variar a pressão do gás (ar) dentro da câmara fotoacústica, resultando em pequenas vibrações na membrana induzindo cargas em um disco metalizado localizado logo abaixo da mesma gerando uma diferença de potencial (V) através de um resistor R. O sinal

fotoacústico resultante deste processo é alimentado por um pré-amplificador (FET) e em seguida conduzido diretamente para o amplificador Lock-in (Perkin Elmer Instruments modelo 5210) que detecta a amplitude do sinal fotoacústico bem como, a frequência de rotação do chopper e a fase do sinal fotoacústico. Os valores são armazenados em um microcomputador através de um programa adequado.

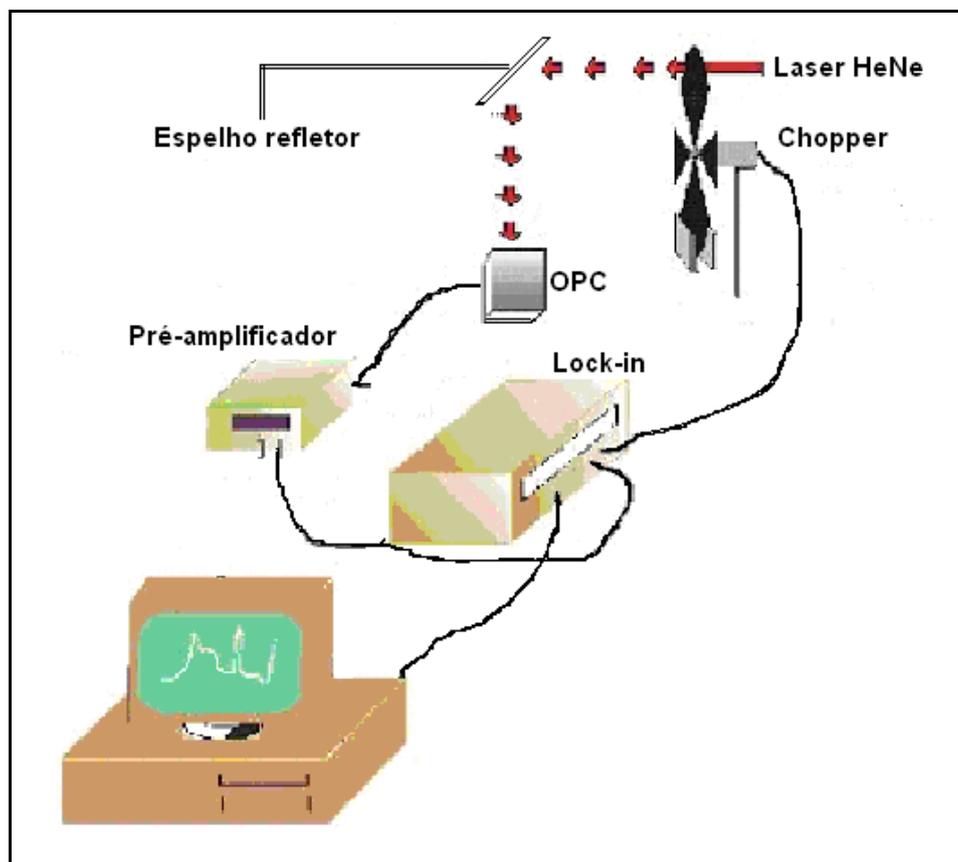


Figura (3.6) – Montagem esquemática de espectrômetro fotoacústico disponível no LCFIS/CCT/UENF.

Quando os valores de difusividade térmica são obtidos a partir da amplitude do sinal fotoacústico, é necessário analisar a resposta de frequência não linear em relação às vibrações acústicas. Praticamente, todos os microfones apresentam esta irregularidade, que requer uma medida de calibração.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos para filmes de cobaltita férrica de lantânio dopados com estrôncio, da caracterização estrutural, morfológica, composicional e elétrica desses filmes, e ainda da caracterização fototérmica da interface LSCF/ZEI.

4.1 – Caracterização estrutural

Foram realizadas análises por difração de raios-X dos filmes de LSCF para as estequiometrias $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$. A primeira estequiometria apresenta excelente condutividade elétrica quando comparada com outras, segundo Florio et. al. (2004) e Amado (2007). Segundo Leng et. al. (2008), a segunda estequiometria tem apresentado ótima performance ao ser combinada com eletrólitos para operação em sistema PaCOS-TI. Os difratogramas obtidos foram discutidos com base na literatura disponível e nos padrões JCPDS.

4.1.1 – Caracterização estrutural dos filmes $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$

O difratograma de raios-X para o filme de LSCF com esta estequiometria depositado com temperatura de substrato de 350 °C e fluxo da solução precursora de 1 mL/min, tratado termicamente a 800 °C por 4 h em atmosfera ambiente, é apresentado na figura (4.1). Nesta figura pode-se observar que:

- O tratamento térmico na condição citada propiciou a formação da estrutura da perovskita para o filme, como identificado de acordo com o arquivo JCPDS #48-0125, destacado no Anexo II.
- O espectro obtido apresentou comportamento similar ao relatado na literatura (Fu et. al., 2005) para filmes de LSCF obtidos por spray eletrostático.
- O filme apresentou característica de uma estrutura amorfa acentuada entre $20^\circ \leq \theta \leq 28^\circ$, explicada provavelmente pela pequena espessura do filme, evidenciando no difratograma o material utilizado como substrato.

É possível observar que o filme analisado apresentou formação de fase única com estrutura da perovskita. Esta interpretação é possível devido à existência de picos bem definidos correspondentes às fases da cobaltita férrica de lantânio

dopada com estrôncio, como difundido na literatura (Fu et. al., 2005 e Santillán, 2008). Foi destacada por Beckel et. al. (2008) a importância do tratamento térmico para a formação da fase da perovskita nos filmes de LSCF, fato que será discutido mais detalhadamente no próximo tópico.

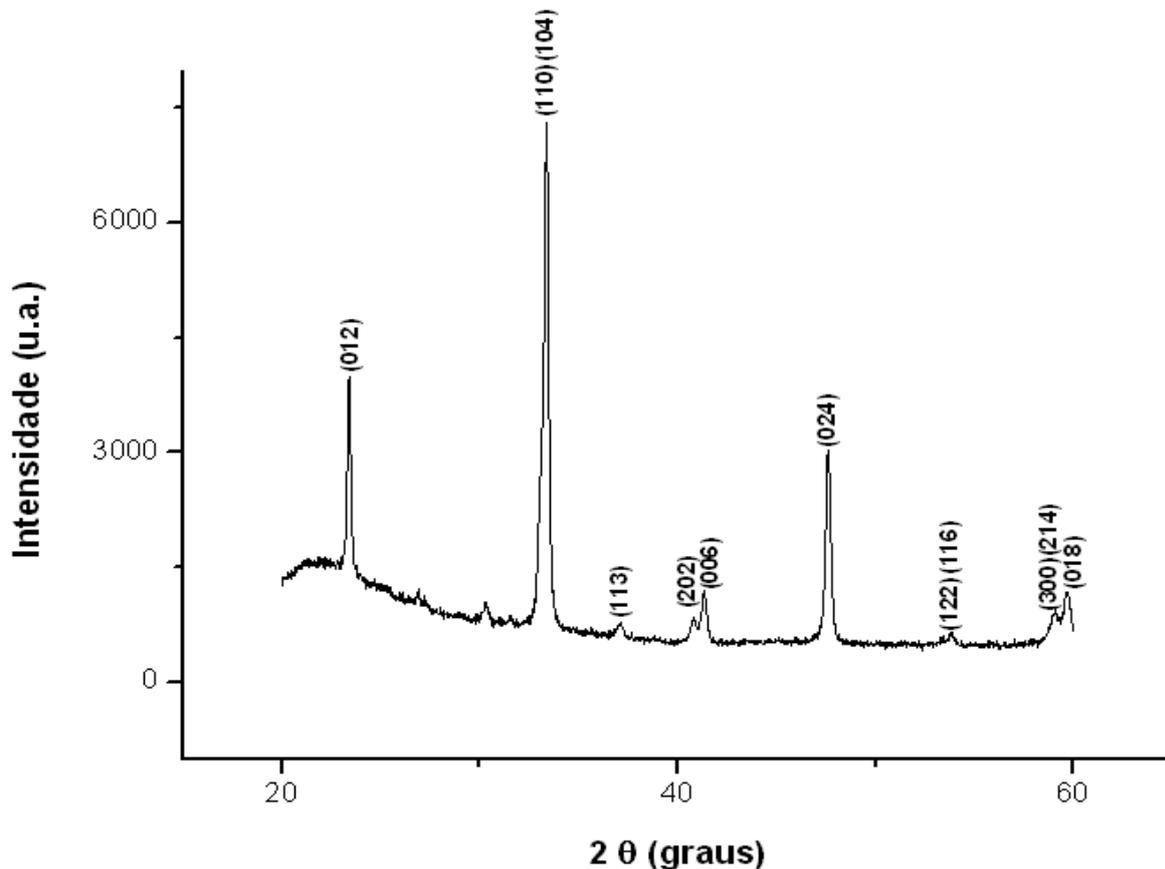


Figura (4.1) – Difratograma de Raios-X para filme de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ depositado por spray-pyrólise e tratado termicamente a 800°C por 4 horas.

4.1.2 – Caracterização estrutural dos filmes $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$

Para esta estequiometria dos filmes de LSCF foram realizadas análises por difração de raios-X para filmes como depositados e tratados termicamente a 800°C por 1, 2, 4 e 6 horas, respectivamente. Todos os filmes foram obtidos sob os mesmos parâmetros de deposição, destacando-se a temperatura de substrato de 400°C e fluxo da solução de $2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, e foram submetidos à etapa de pré-tratamento térmico.

Nos difratogramas de raios-X para estes filmes, mostrado na figura (4.2), é possível identificar as fases correspondentes da perovskita de acordo com o padrão JCPDS #48-0124, mostrado no anexo I para possibilitar uma comparação. A partir da figura (4.2) observa-se também que:

- No filme como depositado a formação de fase foi incompleta. Porém, o filme não se apresentou totalmente amorfo como para filmes de estequiometria próxima ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$) ou para filmes de mesma estequiometria, relatados por Fu et. al. (2005) e Beckel et. al. (2008), respectivamente. Uma possível explicação para este resultado pode ser o fato de os filmes obtidos terem passados pela etapa de pré-tratamento térmico a 500 °C durante 30 minutos.

- Os dois picos de maior intensidade (110) e (104) não podem ser diferenciados nos difratogramas devido ao passo de varredura realizado e à pequena diferença nesses planos, sendo os valores desses picos de $\theta_{(110)} = 32,8692^\circ$ e $\theta_{(104)} = 33,0089^\circ$, de acordo com a tabela de valores do padrão JCPDS mostrado no anexo I. Ressalta-se que foi realizada a deconvolução desses planos para permitir o cálculo dos tamanhos de cristalito, ver item 4.1.2.1.

- Não houve formação de fases secundárias, uma vez que a temperatura de tratamento térmico foi inferior a 1000 °C, temperatura na qual este fato pode ocorrer segundo Beckel et. al. (2008).

- Os picos não correspondentes à fase do material perovskita, identificados no difratograma através de (***) e que podem estar relacionados a óxidos do material da solução precursora presentes no filme e que não participaram da formação da fase, se tornam menos intensos com o aumento do tempo de tratamento térmico. Tal fato indica que poderiam deixar de existir para tempos de tratamento térmico ainda maiores.

- Os resultados obtidos por DRX mostram que a estrutura dos filmes é fortemente dependente das condições de síntese e do tratamento térmico.

- O aumento no tempo de tratamento térmico propiciou pico de difração mais acentuado, excetuando o filme tratado por 4 h. Fato que pode estar relacionado à baixa espessura do mesmo, apenas 0,499 nm, como pode ser verificado na figura (4.9 – F) do item da caracterização morfológica.

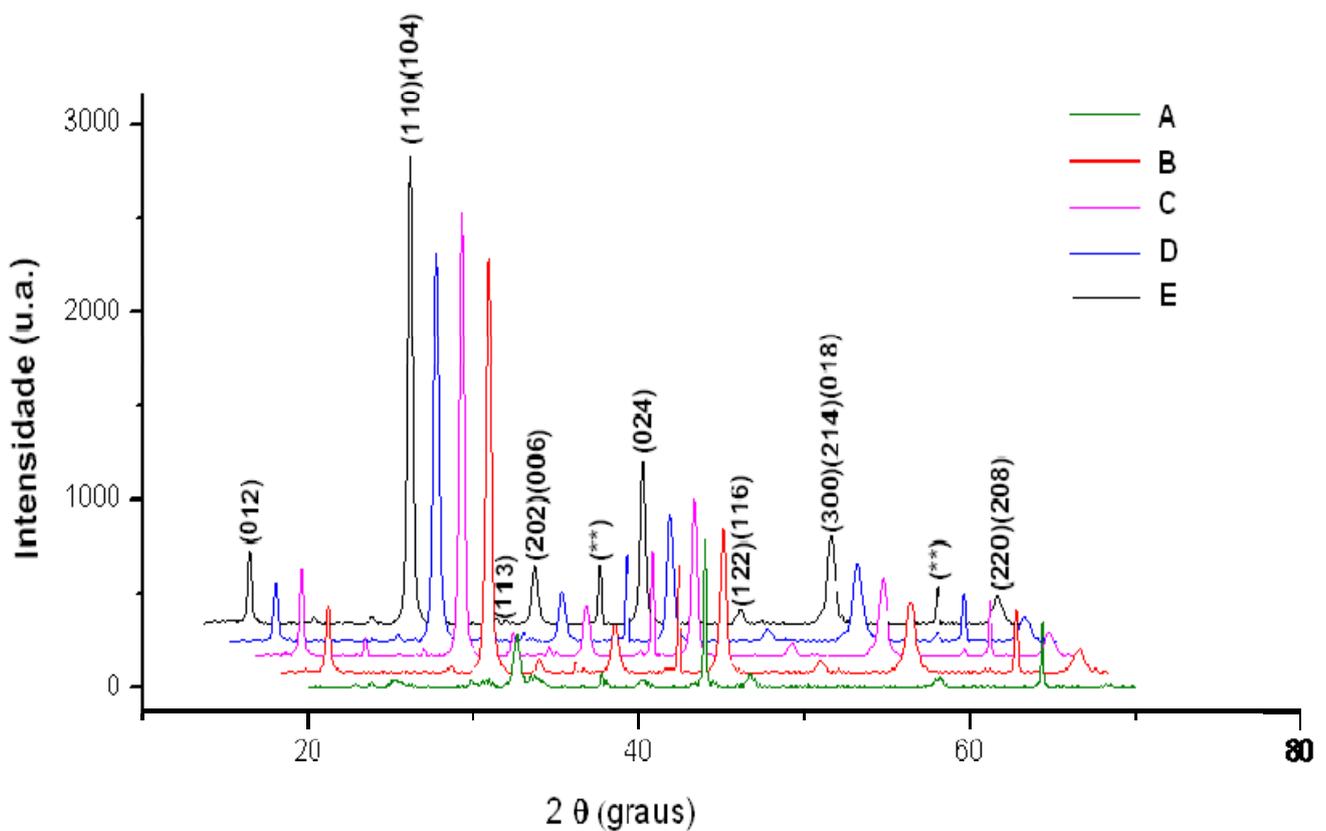


Figura (4.2) – Difratoogramas de Raios-X para filmes de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ depositados na temperatura de substrato de $400\text{ }^\circ\text{C}$ e fluxo de $2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, tratados termicamente a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por: (A) 0 h, (B) 1 h, (C) 2 h, (D) 4 h e (E) 6 h, respectivamente.

4.1.2.1 – Análise dos tamanhos dos cristalitos

Para os filmes de LSCF com diferentes tempos de tratamento térmico foram calculados os tamanhos dos cristalitos para o pico de maior intensidade, a partir da fórmula de Scherrer:

$$D_{hkl} = k \frac{\lambda}{B_{hkl} \cdot \cos(\theta_{hkl})} \quad (11)$$

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

Como nas análises de difração de Raios-X, os dois picos com maior intensidade não ficaram evidentes nos difratogramas, como mostrado na figura (4.2) e comprovado no Anexo I. A largura de pico a meia altura foi determinada com o auxílio do *software* Origin, em que foram traçadas gaussianas para fazer a deconvolução destes picos e determinar o pico de maior intensidade. A figura (4.3) demonstra as curvas gaussianas traçadas no pico principal de cada difratograma para realizar a separação dos picos de maiores intensidades. Não é observado um considerável alargamento das linhas de difração para os filmes com menores tempos de tratamento térmico, sendo evidenciada apenas na amostra como depositada. Esta análise proporciona observar a natureza nanométrica dos grãos dos filmes de LSCF em estudo.

O tamanho de cristalito foi calculado com base na largura de pico a meia altura do pico de difração principal $d_{(104)}$, sendo que o pico cresce em intensidade ligeiramente em função do aumento do tempo de tratamento térmico, com exceção do filme tratado por 4 h, conforme verificado na figura (4.2). Pode-se verificar que o tratamento térmico, na temperatura de 800 °C, acarreta um pico principal com maior intensidade e, conseqüentemente, um maior tamanho de cristalito, devido à cristalinidade dos filmes.

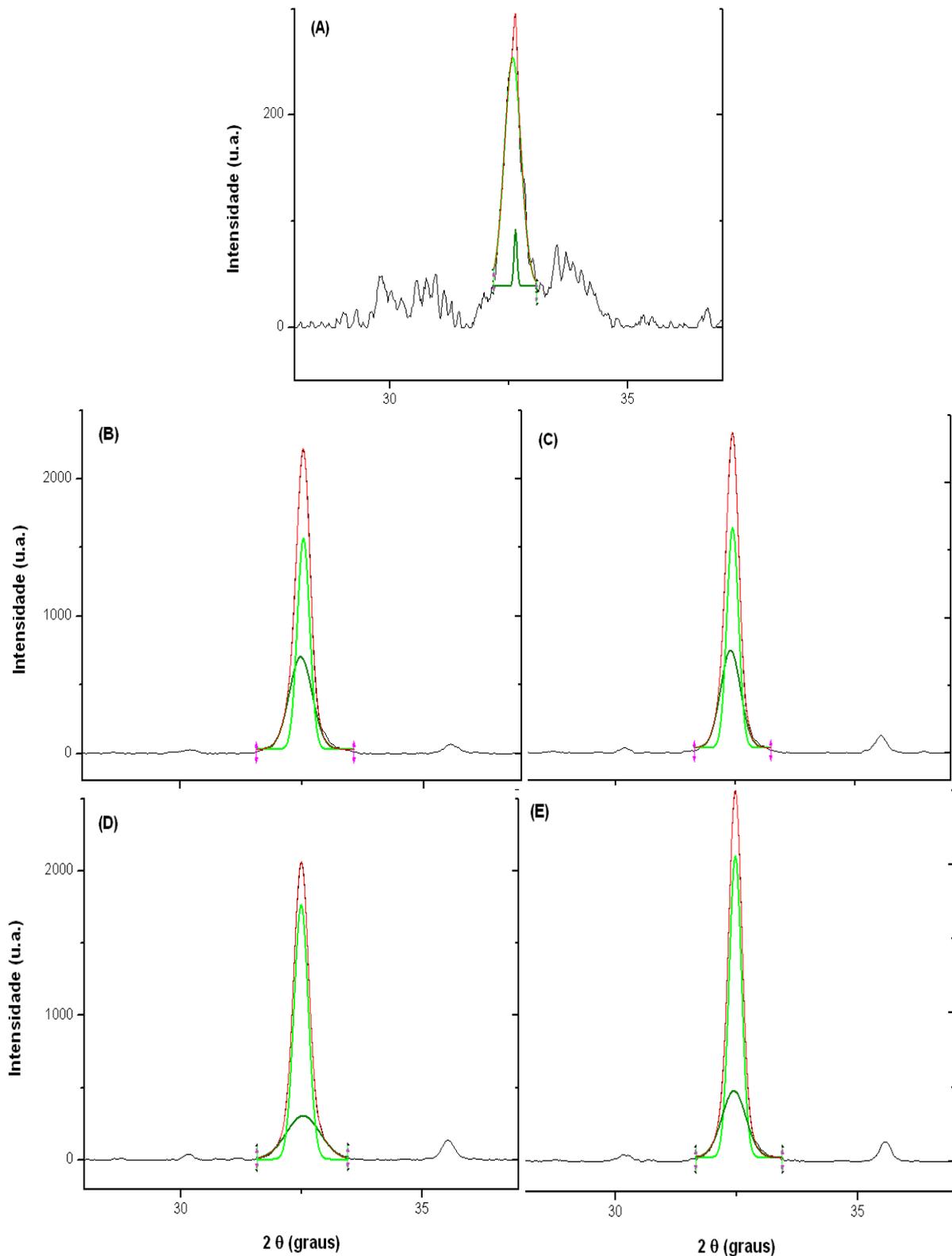


Figura (4.3) – Curvas gaussianas para filmes de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ depositados na temperatura de substrato de $400\text{ }^\circ\text{C}$: como depositado (A) e tratados termicamente a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por (B) 1h, (C) 2 h, (D) 4 h e (E) 6 h.

A figura (4.4) apresenta os valores do tamanho de cristalito dos filmes de LSCF calculados com base na equação (11) em função do tempo de tratamento térmico. Observa-se que o tamanho de cristalito dos filmes variou entre 23 - 34 nm. Para o filme como depositado e tratados à temperatura de 800 °C por 1, 2, 4 e 6 h os valores do tamanho de cristalito foram 23,88; 32,99; 34,43; 28,07 e 34,44 nm, respectivamente. Pode-se observar ainda que a partir de 1 h de tratamento térmico parece ocorrer uma saturação no tamanho de cristalito dos filmes avaliados, excetuando o filme tratado por 4 h em que a baixa espessura parece ter afetado essa tendência. Destaca-se que os valores são próximos ao obtido por Liu et. al. (2004), 30,0 nm, para filmes de LSCF obtidos pelo método sol-gel.

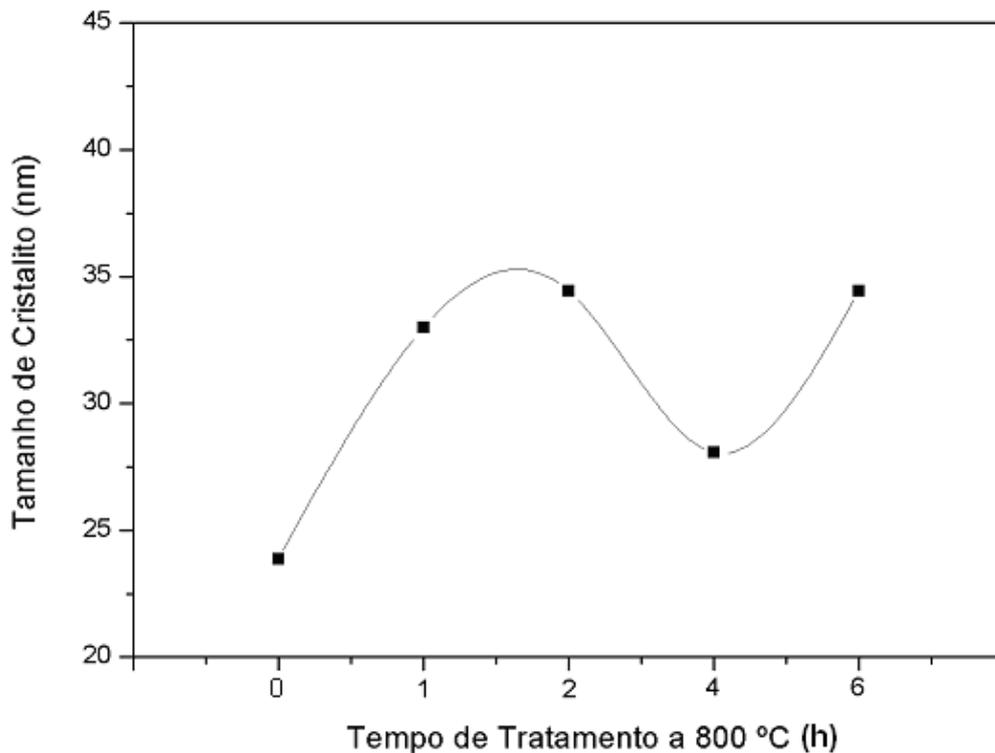


Figura (4.4) – Tamanhos de cristalito dos filmes de LSCF em função do tempo de tratamento térmico, em horas, à temperatura 800 °C.

4.2 – Caracterização Morfológica

Foram realizadas análises de microscopias por microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) em várias amostras de filmes de LSCF obtidos com a variação da temperatura do substrato, tempo de deposição e fluxo da solução precursora, bem como da estequiometria dos filmes.

As figuras (4.5 A - F) apresentam micrografias óticas (MO), obtidas com aumento de 500 vezes, da morfologia da superfície de filmes de LSCF com a estequiometria $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ após tratamento térmico. É possível observar morfologias irregulares, figura (4.5 - B); trincas, como nas figuras (4.5 - A, C, D); e falhas de deposição, figuras (4.5 - E e F). Estas trincas podem ser em parte atribuídas à diferença nos valores de coeficientes de expansão térmica do material depositado, $20,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ medido na faixa de temperatura de 100 – 900 °C (Florio et. al., 2004), e do substrato, $0,55 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, de acordo com *Momentive Performance Materials* (Anexo III), causando o descasamento térmico dos filmes com o substrato.

Pode-se observar nas micrografias que o aumento na temperatura de deposição, nesse caso até 500 °C, proporciona a diminuição de trincas, mas proporciona também regiões onde não ocorre o crescimento completo do filme, denotando regiões de baixa aderência dos precursores, o que pode ser atribuído à maior volatilização destes precursores devido à temperatura de substrato elevada. É possível observar ainda a influência do fluxo da solução precursora na formação do filme sobre o substrato, sendo que a associação de fluxo alto com baixa temperatura, figura (4.5 - B), ocasiona um filme de superfície irregular, o que pode ser comprovado pela dificuldade de foco na sua microscopia, fato não percebido na formação de filmes com fluxo e temperatura de substrato elevados, figura (4.5 - F).

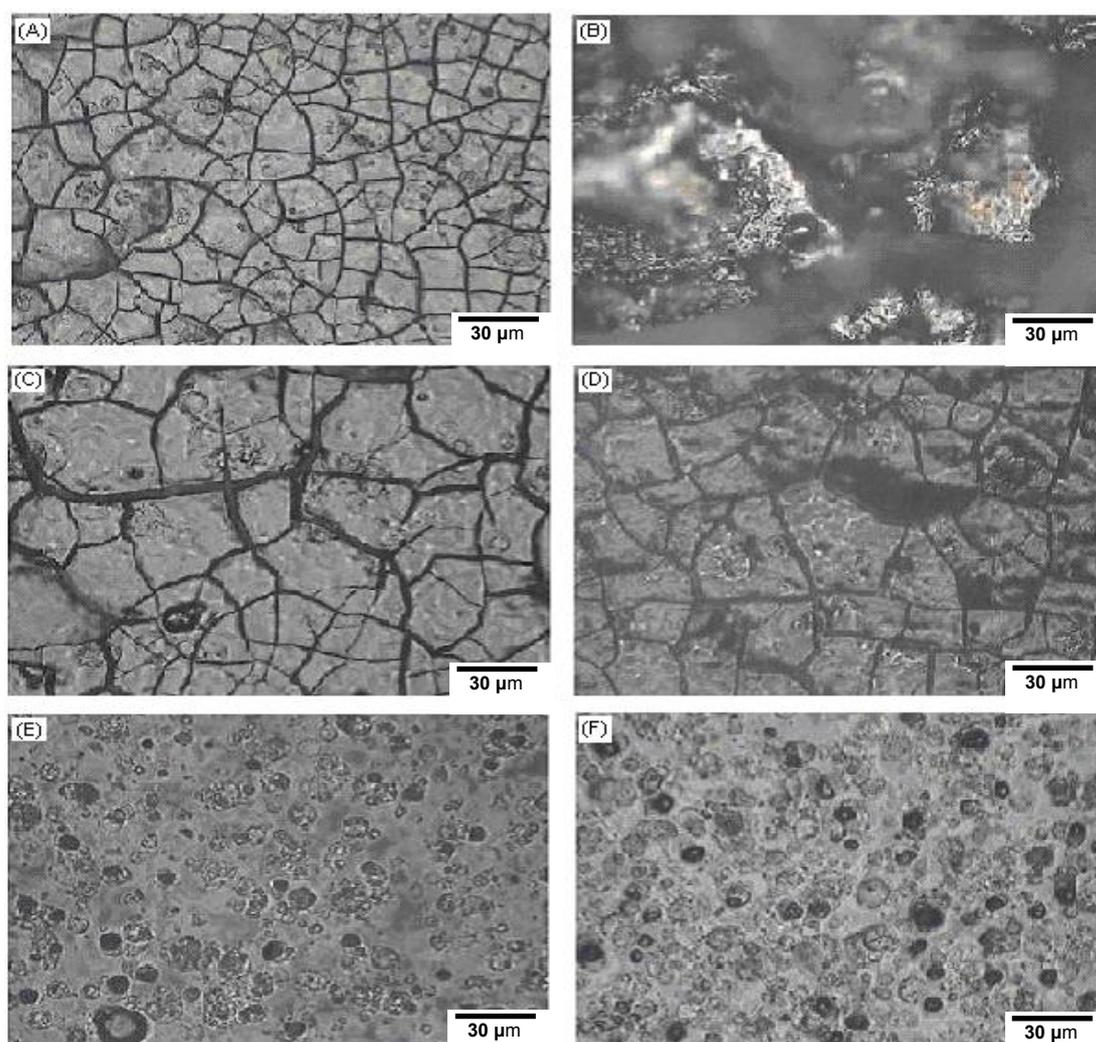


Figura (4.5) - Imagens de microscopia ótica (MO) da microestrutura de filmes $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, tratados termicamente a 800 °C durante 6 h, para diferentes temperaturas de substrato (T_s): 350 °C - (A) 1 mL.min⁻¹ por 20 min, (B) 2 mL.min⁻¹ por 45 min. 400 °C - (C) 1 mL.min⁻¹ por 30 min, (D) 1,5 mL.min⁻¹ por 10 min. 500 °C - (E) 1 mL.min⁻¹ por 45 min, (F) 2 mL.min⁻¹ por 30 min.

A figura (4.6) apresenta a morfologia de superfície, obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV), para uma amostra do filme de LSCF depositado sobre substrato de quartzo por 20 minutos a uma temperatura de 350 °C, com fluxo de 1 mL.min⁻¹ e tratado termicamente à 800 °C por 6 h em atmosfera ambiente. Pode-se perceber que a superfície apresenta-se bastante homogênea, porém com porosidade muito abaixo da desejada para o material catódico (em torno de 30 %).

Pode-se perceber ainda que o resultado é comparável ao obtido por Beckel et. al. (2008) para filmes de mesma estequiometria tratados a 600 °C, como mostrado na figura (2.24 – B), mas por um intervalo de tempo consideravelmente superior, aproximadamente 26 h. Os parâmetros adotados para a síntese desse filme se mostraram ainda fora da perspectiva desejada para se produzir filmes a serem utilizados como catodos em pilhas PaCOS, com relação à morfologia. Porém é possível controlar a porosidade de filmes de LSCF através de tratamentos térmicos pós-deposição, o que permite a obtenção de filmes adequados para esta aplicação. Este fato será discutido mais adiante.

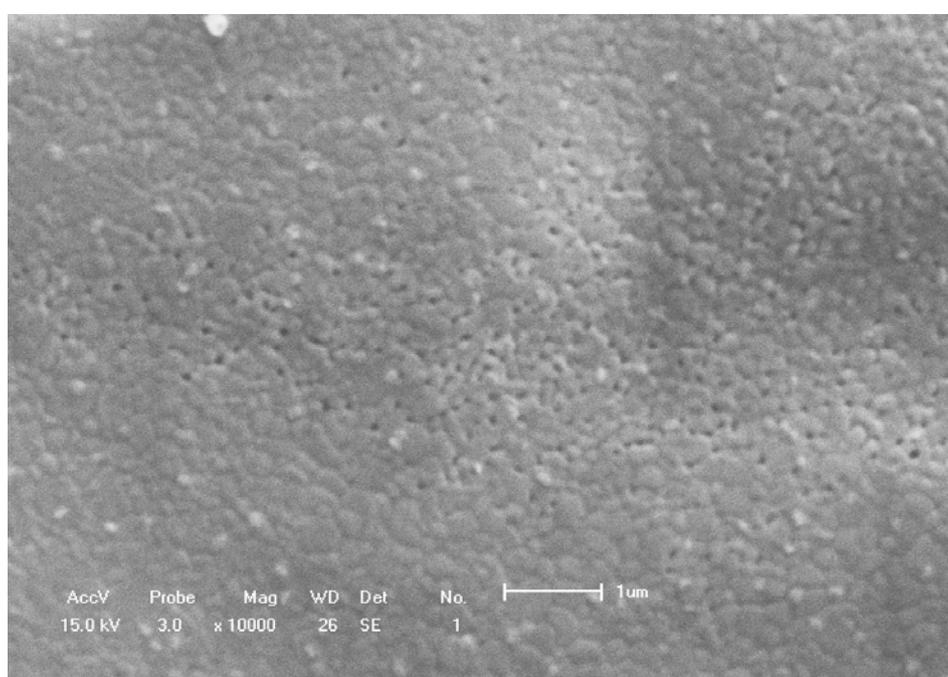


Figura (4.6) - Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da microestrutura da superfície de filme $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ depositado a 350 °C com fluxo de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, tratado termicamente a 800 °C por 6 h.

Foram também analisadas por MO as morfologias da superfície de filmes de LSCF com estequiometria $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ depositados sobre substrato de quartzo. Estes filmes foram depositados durante 20 minutos com variação da temperatura do substrato e fluxo da solução precursora; sendo todos tratados termicamente a 800 °C por 6 h. As figuras (4.7 A - F) mostram as morfologias da superfície para os filmes de LSCF com esta estequiometria. Podem-se observar filmes com menor número de trincas se comparadas à estequiometria anterior, como

mostrado nas figuras (4.5 A - F). Assim como os filmes anteriormente analisados, o aumento da temperatura de deposição proporcionou a diminuição das trincas. Pode-se observar também que na faixa investigada, a variação da temperatura de deposição apresenta uma influência mais forte sobre a morfologia dos filmes que a variação do fluxo da solução precursora.

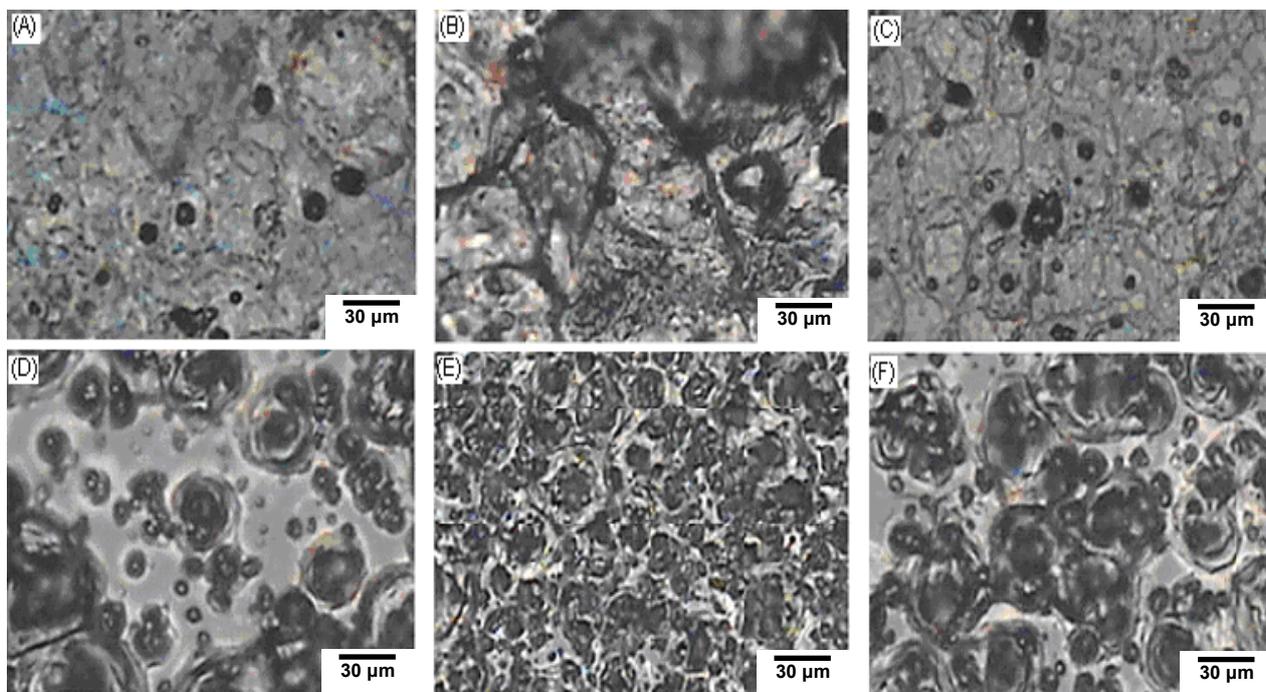


Figura (4.7) - Imagens de microscopia ótica (MO) da microestrutura de filmes $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ depositados por 20 min, tratados termicamente a 800 °C durante 6 h: (Ts) 400 °C - (A) 1,5 mL.min⁻¹, (B) 2 mL.min⁻¹, (C) 2,5 mL.min⁻¹. (Ts) 500 °C - (D) 1,5 mL.min⁻¹, (E) 2 mL.min⁻¹, (F) 2,5 mL.min⁻¹.

Foi analisada a influência do tratamento térmico na morfologia em filmes de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$. De acordo com as micrografias da superfície obtidas por MEV de filmes depositados à temperatura de substrato de 400 °C e fluxo da solução precursora de 2 mL.min⁻¹, tratados respectivamente a 2, 4 e 6 horas, foi possível observar possíveis defeitos no crescimento dos filmes, como a presença de pequenos particulados dos sais precursores e trincas. As micrografias de MEV obtidas com o aumento de mil vezes apresentadas nas figuras (4.8 A - C) mostram que o aumento no tempo de tratamento, na temperatura adotada, torna mais evidentes e maiores as trincas presentes, e proporciona a diminuição dos

particulados na superfície dos filmes. A presença de trincas se deve provavelmente às espessuras dos filmes serem suficientes para fazer com que eles comecem a se desprender do substrato devido a tensões internas causadas pelo descasamento térmico substrato/filme.

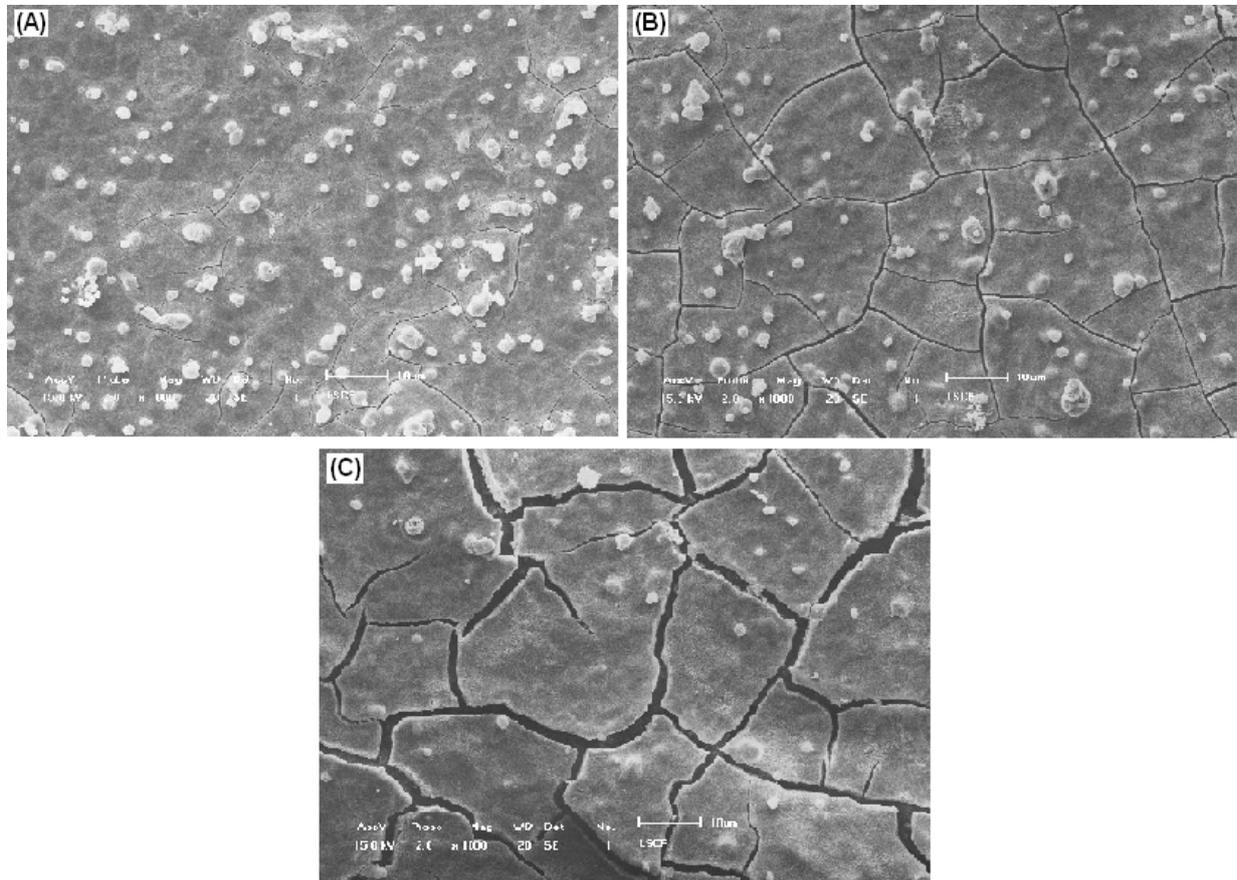


Figura (4.8) – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da microestrutura da superfície de filmes de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ depositados a 400 °C com fluxo de 2 mL.min⁻¹, tratados termicamente a 800 °C: (A) 2 h, (B) 4 h e (C) 6 h, respectivamente.

Com o objetivo de melhor entender o efeito do tratamento térmico na morfologia dos filmes de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, foi realizada uma comparação entre filmes depositados com temperatura de substrato de 400 °C durante 20 minutos, fluxo da solução precursora de 2 mL.min⁻¹, passando por uma etapa de pré-tratamento a 500 °C por 20 minutos. As figuras (4.9 A - H) apresentam a morfologia de superfície e da secção transversal para esses filmes como depositado e tratados termicamente a 800 °C por 2, 4 e 6 horas, respectivamente, obtidas por microscopia

eletrônica de varredura. As espessuras dos filmes estimadas através da micrografia da secção transversal dos filmes estão relacionadas na tabela (4.1). As espessuras dos filmes tratados compreenderam valores de $\approx 1,00 \mu\text{m}$, mas é possível que essas medidas apresentem pequena margem de erro devido à grande dificuldade de preparação das amostras sem destruir o filme, e também devido à difícil visualização de contraste entre substrato e filme durante a análise.

Através da análise destas figuras observa-se que:

- A morfologia da superfície varia com o tempo de tratamento térmico, apresenta-se não homogênea com forma irregular de grãos.
- Os filmes como depositado e tratados termicamente mostram ser bastante aderentes ao substrato de quartzo, mas devido ao método de preparação para a obtenção da micrografia da secção transversal, o filme pode ter sido removido do substrato como se pode observar nas micrografias transversais.
- O filme como depositado apresenta-se denso, como pode ser observado na micrografia de topo e confirmado na micrografia transversal, mostrado nas figuras (4.9 – A e B). A etapa de tratamento térmico proporciona o crescimento da porosidade; o que está de acordo com a literatura (Beckel et. al., 2008).
- Aparentemente o filme tratado por 4 h apresenta tamanho de grão equivalente ao filme tratado por 2 h, como mostram as figuras (4.9 - D e F), o que está em desacordo com a literatura (Beckel et. al., 2008). No entanto, concorda com a literatura citada ao ocorrer o aumento da porosidade com o tempo de tratamento térmico, que será estimada com o uso de técnicas de estereologia no próximo item.
- O filme tratado por 6 horas, na temperatura de $800 \text{ }^\circ\text{C}$, apresenta uma microestrutura de topo aparentemente densa, ou seja, a porosidade do filme se mostrou apenas na micrografia da secção transversal. Resultado que pode ser confirmado através da micrografia da secção transversal deste filme, figura (4.9 H).
- Os filmes tratados termicamente apresentam uma espessura abaixo da estimada para sua aplicação como catodo em PaCOS, uma média de $4 - 5 \mu\text{m}$, indicando que o tempo de deposição ainda deve ser aumentado.
- A microestrutura dos filmes obtidos pela técnica de spray-pyrólise é muito sensível às condições de deposição e processamento térmico, sendo este um importante fator na determinação de suas propriedades. Os filmes de LSCF

depositados em substrato de quartzo têm a microestrutura fortemente influenciada pelos diferentes coeficientes de expansão térmica, causando um descasamento térmico dos filmes com o substrato.

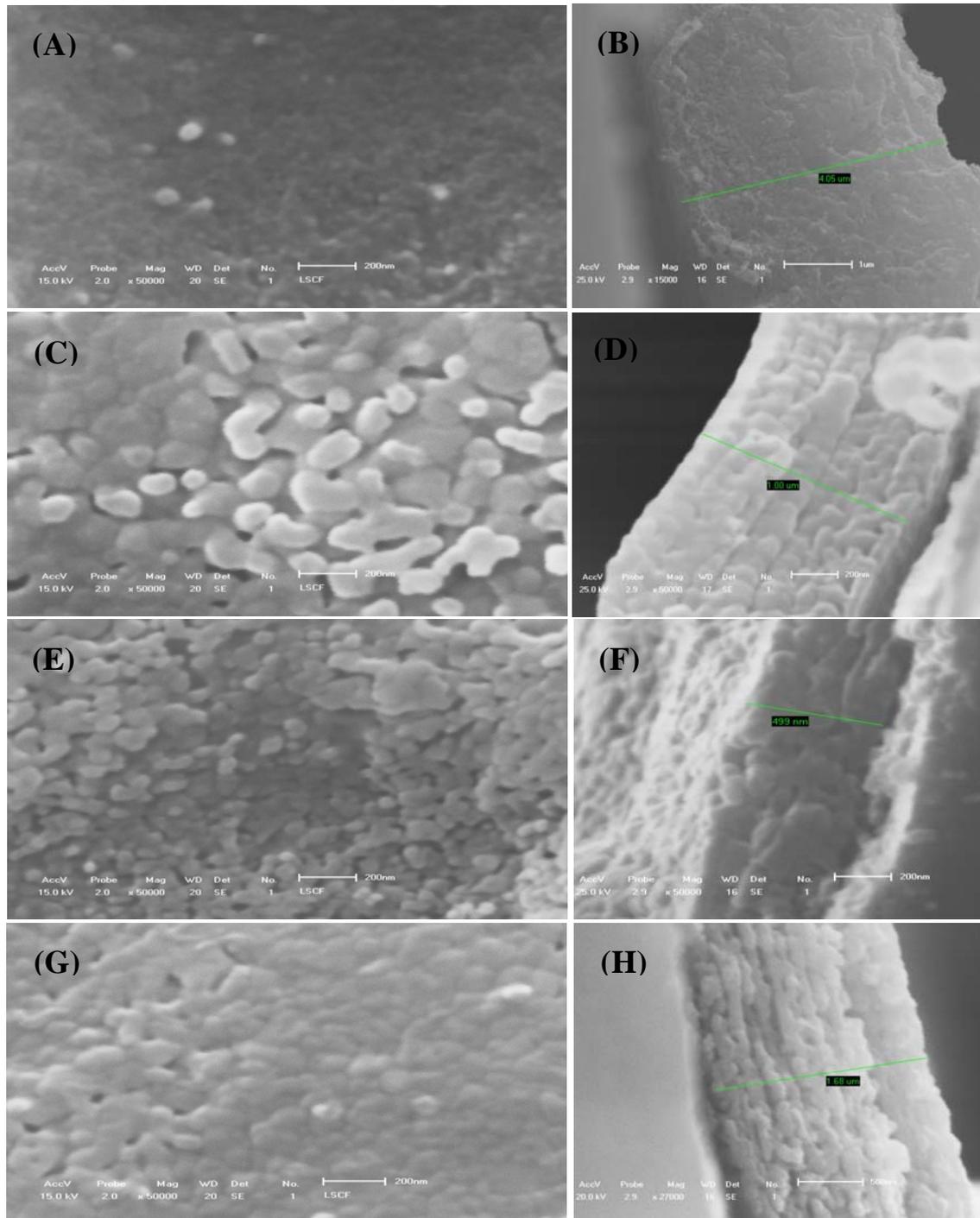


Figura (4.9) – Micrografias MEV das superfícies e das secções transversais de filmes de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ tratados termicamente a 800 °C: (A) como depositado, (B) 2 h, (C) 4 h e (D) 6 h, respectivamente.

Tabela (4.1) – Espessuras de filmes de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ em relação ao tempo de tratamento térmico à temperatura de 800 °C.

Tempo de Tratamento à temperatura de 800 °C	Espessura do Filme (μm)
0 h	4,050
2 h	1,000
4 h	0,499
6 h	1,680

4.2.1 – Determinação da porosidade

Para o catodo de uma pilha PaCOS a porosidade é muito importante para o fornecimento de oxigênio através dos poros no limite de tripla fase onde ocorre a redução. A porosidade é um fenômeno de estado sólido que está relacionado com o filme, com o material do substrato, o processo de preparação e a geometria dos grãos do filme, sendo o material do filme o parâmetro mais importante para este fenômeno. O tratamento térmico de materiais granulares está associado com a densificação da microestrutura e a formação de porosidade é proporcionada durante o tratamento de filmes sólidos de LSCF. Foram estimadas, utilizando caracterizações estereológicas (Da Silva, 2007), as porosidades dos filmes com estequiometria $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ depositados em substratos de quartzo a temperatura de 400 °C, fluxo de $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, tratados termicamente a 800 °C durante 2 e 4 h, respectivamente. Analisando as imagens de MEV das superfícies dos filmes, figuras (4.9 C e E), através da técnica de contagem de pontos, determinou-se a fração volumétrica dos grãos e, conseqüentemente, a porosidade estimada destes filmes.

A porosidade estimada para o filme tratada a 800 °C por 2 horas foi de 15,39 %, e para o filme tratado por 4 horas foi de 22,22 %. Isto comprova que o aumento do tempo de tratamento térmico resulta no crescimento da porosidade do filme. Esses valores mostram que ainda é necessário trabalhar a porosidade dos filmes para que se aproximem mais do valor de 30 %, referência para aplicação desses filmes como catodo de pilhas PaCOS.

4.3 – Caracterização Elétrica

Foram estudados filmes de LSCF tratados termicamente em atmosfera ambiente à temperatura de 800 °C durante 6 h, com taxa de aquecimento e resfriamento de 3 °C.min⁻¹, depositados sobre substrato de quartzo com diferentes estequiometrias e variadas condições de deposição, avaliadas as condutividades elétricas e determinadas suas energias de ativação.

4.3.1 – Filmes de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$

Inicialmente foram analisados filmes de cobaltita férrica de lantânio dopados com estrôncio com a estequiometria $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ depositados às temperaturas de 350 e 500 °C, com fluxo da solução precursora de 1 e 2 mL.min⁻¹ para diferentes tempos de deposição. Na figura (4.10) são apresentadas as curvas da variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para esses filmes, submetidos às mesmas condições de tratamento térmico. A partir dos resultados da figura (4.10) pode-se observar que:

- Existe uma elevação contínua dos valores da condutividade elétrica com a temperatura de medida, indicando um comportamento característico para um material semicondutor.
- Os filmes depositados à temperatura mais baixa apresentaram condutividade elétrica ligeiramente maior, sendo que o filme obtido a 350 °C com fluxo de 2 mL.min⁻¹ depositado por 45 min apresentou menor valor de E_a , como mostrado na tabela (4.2), e condutividade elétrica próxima ao filme com mesma temperatura de deposição e mesmo fluxo, mas com menor tempo de deposição.

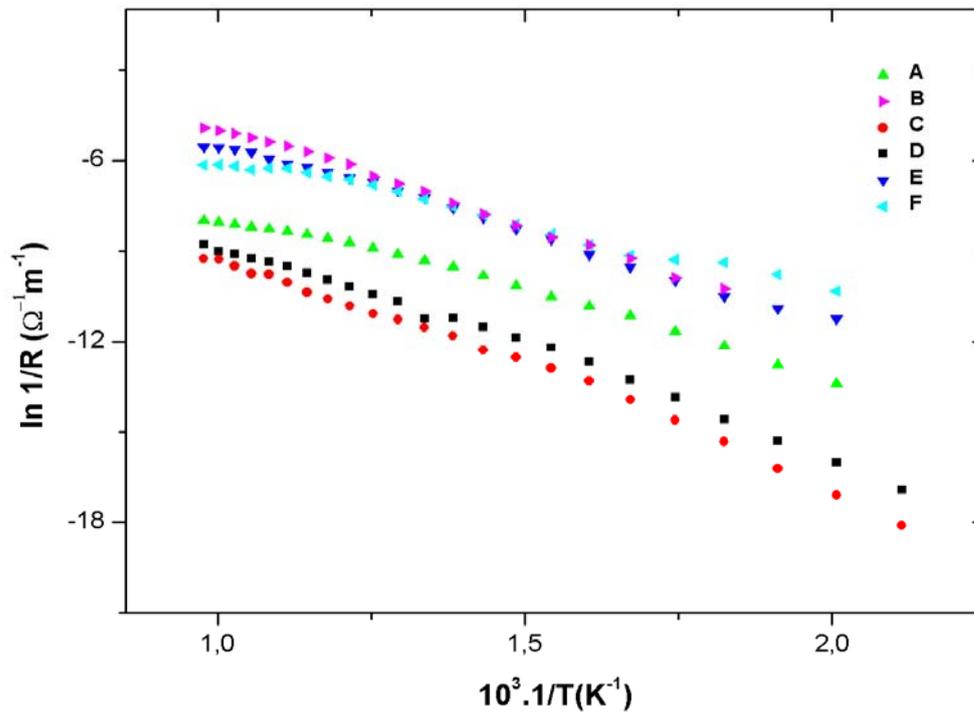


Figura (4.10) – Variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para filmes $La_{0,8}Sr_{0,2}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ tratados termicamente a 800 °C por 6 h: (A) 500 °C - 1 mL.min⁻¹ por 10 min, (B) 500 °C - 1 mL.min⁻¹ por 20 min, (C) 500 °C - 1 mL.min⁻¹ por 45 min, (D) 500 °C - 2 mL.min⁻¹ por 30 min, (E) 350 °C - 2 mL.min⁻¹ por 20 min, (F) 350 °C - 2 mL.min⁻¹ por 45 min.

A tabela (4.2) apresenta os valores de energia de ativação para os filmes analisados. Nesta tabela observa-se que os valores de energia de ativação estão em torno de 0,50 eV, o que é comparável a valores encontrados por Beckel et. al. (2007), Qiang et. al. (2007), e Dusastre et. al. (1999). É possível verificar também que o filme com resultado de menor energia de ativação foi obtido com adoção de menor temperatura de deposição e fluxo da solução precursora de 2 mL.min⁻¹.

Tabela (4.2) – Energias de ativação para filmes de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ depositados a 350 e 500 °C, com fluxo de 1 e 2 mL.min⁻¹, pela variação do tempo de deposição, tratados termicamente a 800 °C por 6 h.

Filmes de LSCF	Fluxo (mL.min ⁻¹)	Temperatura de Deposição (°C)	Tempo de Deposição (min)	Energia de ativação (eV)
Amostra A	1	500	10	0,45
Amostra B	1	500	20	0,56
Amostra C	1	500	45	0,65
Amostra D	2	500	30	0,61
Amostra E	2	350	20	0,51
Amostra F	2	350	45	0,37

4.3.2 – Filmes de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$

Foram também avaliadas as propriedades de condução elétrica e determinadas as energias de ativação (E_a) do processo de condução de filmes de estequiometria $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$, depositados por 20 minutos em diversas temperaturas de substrato, com variação do fluxo da solução precursora. Na figura (4.11) são apresentadas as curvas da variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida destes filmes, todos submetidos às mesmas condições de tratamento térmico. A análise das propriedades elétricas desta estequiometria leva a constatar que o filme com melhor resultado de energia de ativação também foi obtido com adoção da temperatura de deposição em 350 °C e fluxo de 2 mL.min⁻¹. Na tabela (4.3) são apresentados os valores de energia de ativação para estes filmes. Nesta tabela observa-se que os valores de energia de ativação estão em torno de 0,40 eV.

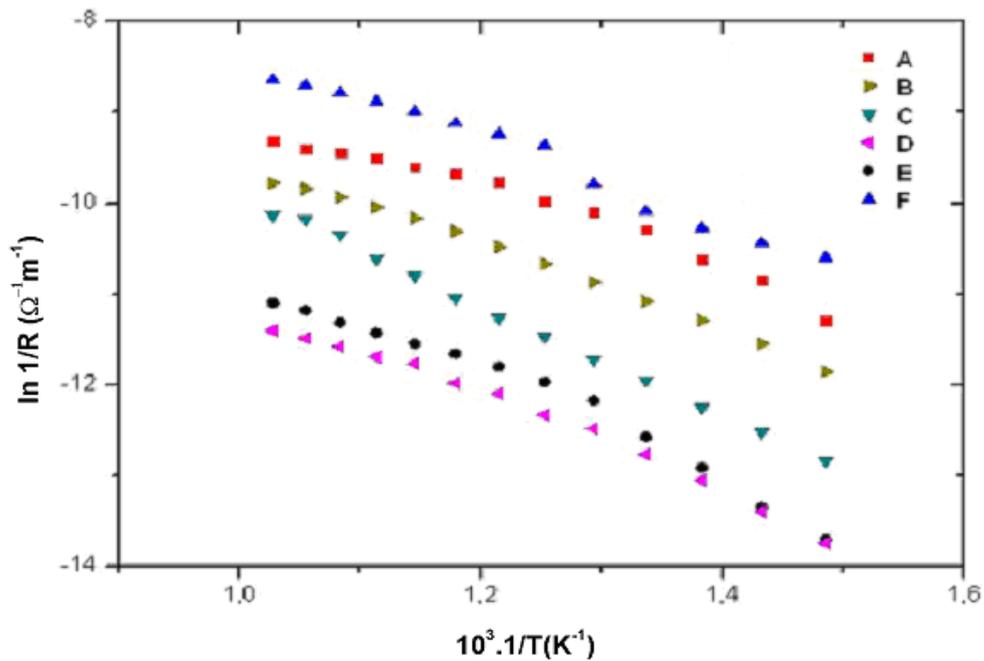


Figura (4.11) – Variação da condutividade elétrica com a temperatura para filmes $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ depositados durante 20 min, tratados termicamente a 800 °C por 6 h: (A) 350 °C - 2 mL.min⁻¹, (B) 400 °C - 3 mL.min⁻¹, (C) 400 °C - 2 mL.min⁻¹, (D) 400 °C - 2,5 mL.min⁻¹, (E) 480 °C - 2 mL.min⁻¹, (F) 500 °C - 2 mL.min⁻¹.

Tabela (4.3) – Energias de ativação para filmes de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ depositados por 20 min com variação da temperatura e fluxo, tratados termicamente a 800 °C por 6 h.

Filmes de LSCF	Fluxo (mL.min ⁻¹)	Temperatura de Deposição (°C)	Energia de ativação (eV)
Amostra A	2,0	350	0,35
Amostra B	3,0	400	0,39
Amostra C	2,0	400	0,40
Amostra D	2,5	400	0,44
Amostra E	2,0	480	0,48
Amostra F	2,0	500	0,40

4.3.3 – Efeito do Tempo de Tratamento Térmico nas propriedades elétricas

Sabendo-se que a condutividade elétrica é influenciada pela temperatura, densidade e microestrutura, composição química e comportamento estrutural dos filmes, e que a variação destas propriedades é causada pelas condições de tratamento térmico, estudou-se este comportamento nos filmes de LSCF.

4.3.3.1 – Filmes de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$

O comportamento elétrico dos filmes de LSCF foi analisado sob a influência do tempo de tratamento térmico no processo de condutividade elétrica de duas amostras de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, obtidas com temperatura de deposição de 350 °C e fluxo de 1 mL.min⁻¹ durante 30 min, tratadas termicamente à mesma temperatura, 800 °C, durante 4h (Amostra A) e 6 h (Amostra B) respectivamente. A figura (4.12) exhibe as curvas da condutividade elétrica em função da temperatura para as amostras A e B.

É possível observar que a amostra tratada por menor tempo apresentou condutividade elétrica mais elevada e menor energia de ativação. Este resultado pode ser atribuído a uma menor porosidade, concordando com o fato de que o aumento do tempo de tratamento térmico influencia no aumento da porosidade, como discutido no item 4.2, o que está de acordo com as conclusões de Beckel et. al. (2008). Os valores encontrados para as energias de ativação das amostras foram 0,25 e 0,60 eV, respectivamente.

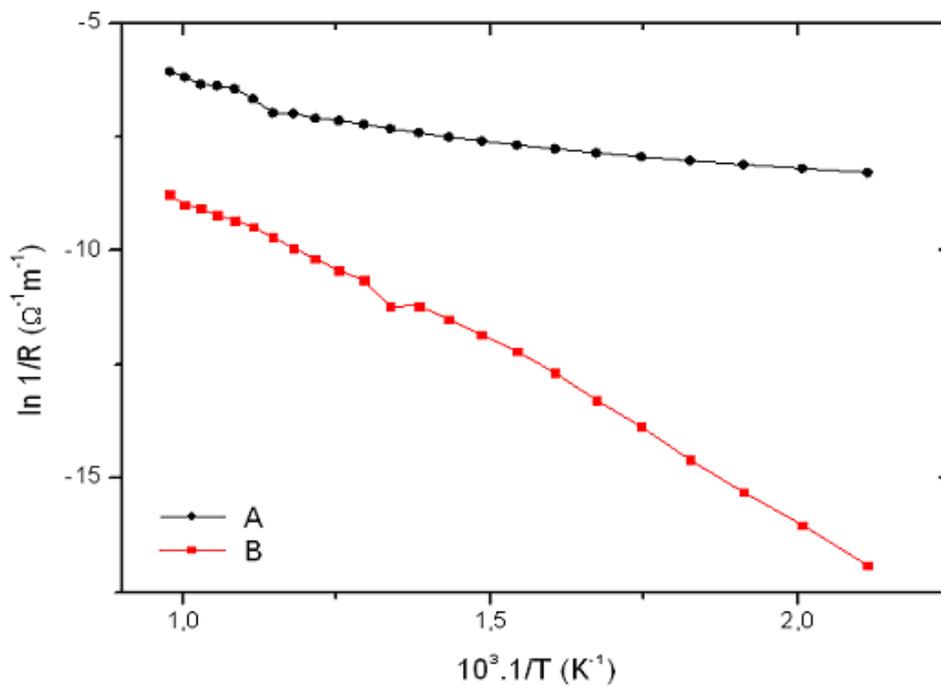


Figura (4.12) – Variação da condutividade elétrica em função da temperatura de medida para filmes de $La_{0,8}Sr_{0,2}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ tratados termicamente a $800\text{ }^\circ\text{C}$: (A) 4 h e (B) 6 h.

4.3.3.2 – Filmes de $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$

Foram realizadas análises da condutividade elétrica de filmes de $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ obtidos com temperatura de deposição de $400\text{ }^\circ\text{C}$ e fluxo de solução precursora de $2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, como depositados e tratados termicamente a $800\text{ }^\circ\text{C}$ nos intervalos de tempo de 1 h, 2 h, 4 h e 6h, respectivamente. Foram obtidas curvas médias para a variação da condutividade elétrica com a temperatura dos filmes como depositados e tratados a $800\text{ }^\circ\text{C}$ nos intervalos de tempos citados. A figura (4.13) apresenta as curvas das médias obtidas. Com base nesta figura pode-se observar que:

- Existe uma elevação contínua dos valores da condutividade elétrica com a temperatura de medida, indicando um comportamento característico para um material semiconductor para todas as amostras analisadas, como depositadas e tratadas termicamente
- Os filmes como depositados apresentaram uma condutividade elétrica muito superior aos filmes tratados termicamente. O tratamento térmico diminui a

condutividade dos filmes, o que está associado ao aumento da porosidade dos mesmos, e consequente dificuldade de transporte dos elétrons através da rede cristalina.

- O aumento do tempo de tratamento, na temperatura de 800 °C, não diminui necessariamente a condutividade dos filmes, pois como se pode observar, os filmes tratados por 4 h mostraram melhor condutividade elétrica que aqueles tratados por tempos menores, 1 e 2 h respectivamente.

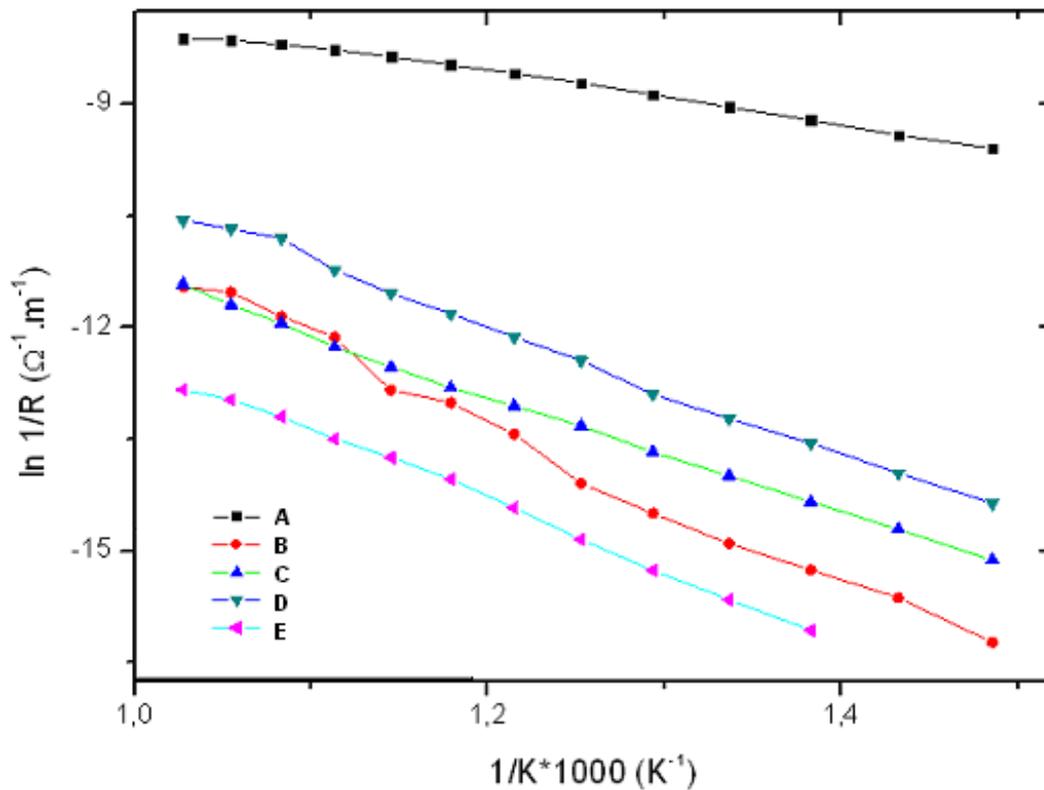


Figura (4.13) – Curvas médias para a variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para filmes de estequiometria $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ tratados termicamente a 800 °C: (A) 0 h, (B) 1 h, (C) 2 h, (D) 4 h e (E) 6 h, respectivamente.

A tabela (4.4) apresenta os valores típicos das energias de ativação dos filmes sob condições de tratamento térmico relacionadas na figura (4.13).

Tabela (4.4) – Valores típicos das energias de ativação para filmes de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ depositados à temperatura de 400 °C e fluxo de 2 mL.min⁻¹, tratados termicamente a 800 °C.

Filmes de LSCF Tratados a 800 °C	Energia de ativação (eV)
(A) 0 h	0,27
(B) 1 h	0,87
(C) 2 h	0,41
(D) 4 h	0,40
(E) 6 h	0,81

Foi estimada a condutividade elétrica para o filme típico de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$, tratado termicamente a 800 °C durante 4 horas, obtendo o valor de 11,407 S.cm⁻¹ na temperatura de medida de 800 °C . Ressalta-se que são reportados valores de condutividade elétrica da ordem de 115 - 643 S.cm⁻¹ para o catodo LSCF na forma de volume (Maguire et. al., 2000) e de 2,85 S.cm⁻¹ para catodos de manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM) na forma de filmes, depositados por spray-pirólise (Gharbage et. al., 1995) , determinados também na temperatura de medida de 800 °C.

Como o processo de condução elétrica dos filmes de LSCF mostrou-se muito influenciado pela etapa de tratamento térmico, essa influência deve ser ainda muito estudada e trabalhada a fim de conseguir não apenas os valores de condutividade elétrica mais elevados, que possibilite a aplicação dos filmes em pilhas PaCOS-TI, mas valores que possam ser associados à uma morfologia e estrutura que atenda às necessidades requeridas pela pilha. Vale ressaltar que não foram encontrados trabalhos que pesquisassem esses efeitos em conjunto nos filmes de LSCF e encontrassem valores do processo de condução elétrica e morfologia idealizados, condutividade do íon oxigênio de 0,2 S.cm⁻¹, condutividade eletrônica entre 1.10² e 1.10³ S.cm⁻¹ na faixa de temperatura de operação da pilha, energia de ativação menores que 1eV e porosidade de 30 % (Liu et. al., 2007).

4.4 – Caracterização Composicional

A estequiometria e, portanto, a regularidade da estrutura da cobaltita férrica de lantânio dopada com estrôncio é muito sensível ao processo de preparação. Foram, então, realizadas análises de espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX) para determinar a estequiometria real dos elementos constituintes nas amostras obtidas dos filmes de LSCF com estequiometria $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$, após tratamento térmico a 800 °C durante 6 h. A Tabela (4.5) apresenta os resultados das porcentagens em massa e da composição sintetizada para filmes depositados a temperatura de substrato de 350 °C com fluxo da solução precursora igual a 1 mL.min⁻¹ e temperatura de 500 °C com fluxos de 1 mL.min⁻¹ e 2 mL.min⁻¹. É possível observar que a estequiometria encontrada para amostras dos filmes de LSCF obtidas com variação dos parâmetros de fluxo e temperatura de deposição são muito próximas e comparáveis à composição determinada teoricamente. É possível verificar ainda que apenas a concentração da solução precursora e não a variação dos parâmetros de deposição, dentro da faixa analisada, influencia a estequiometria dos filmes catódicos obtidos, considerando a precisão fornecida pela técnica de medida.

Tabela (4.5) – Análise quantitativa dos elementos químicos presentes nos filmes de LSCF de estequiometria $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, realizada por FRX.

Amostras de LSCF	Elementos (% em Massa)	Composição Sintetizada
350 °C fluxo 1 mL.min ⁻¹	La = 53, 581 ; Sr = 4,137 Co = 33, 515 ; Fe = 8,767	$\text{La}_{0,89}\text{Sr}_{0,11}\text{Co}_{0,78}\text{Fe}_{0,22}\text{O}_3$
500 °C fluxo 1 mL.min ⁻¹	La = 53,715 ; Sr = 4,245 Co = 33,993 ; Fe = 8,047	$\text{La}_{0,89}\text{Sr}_{0,11}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$
500 °C fluxo 2 mL.min ⁻¹	La = 53,853 ; Sr = 3,995 Co = 33,971 ; Fe = 8,180	$\text{La}_{0,89}\text{Sr}_{0,11}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$

Para investigar se tratamento térmico influencia na composição dos filmes de LSCF foram realizadas análises de FRX em amostras com estequiometria teórica $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ como depositada e tratadas termicamente a $800\text{ }^\circ\text{C}$ em diferentes tempos. Todos os filmes foram depositados sobre quartzo com temperatura de substrato igual $400\text{ }^\circ\text{C}$ e fluxo solução precursora de $2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Para o estudo da influência do tratamento térmico na composição dos filmes através da técnica de fluorescência de Raios-X, mostrado na figura (4.14), foram determinadas as proporções dos cátions metálicos na solução precursora e comparadas com suas estequiometrias nos filmes obtidos. Pode-se observar que o aumento no tempo de tratamento térmico não influencia significativamente a estequiometria dos filmes de LSCF; e ainda, que para a temperatura de tratamento térmico adotada já pode ter ocorrido a decomposição de possíveis resíduos de óxidos ou sais dos cátions componentes dos filmes.

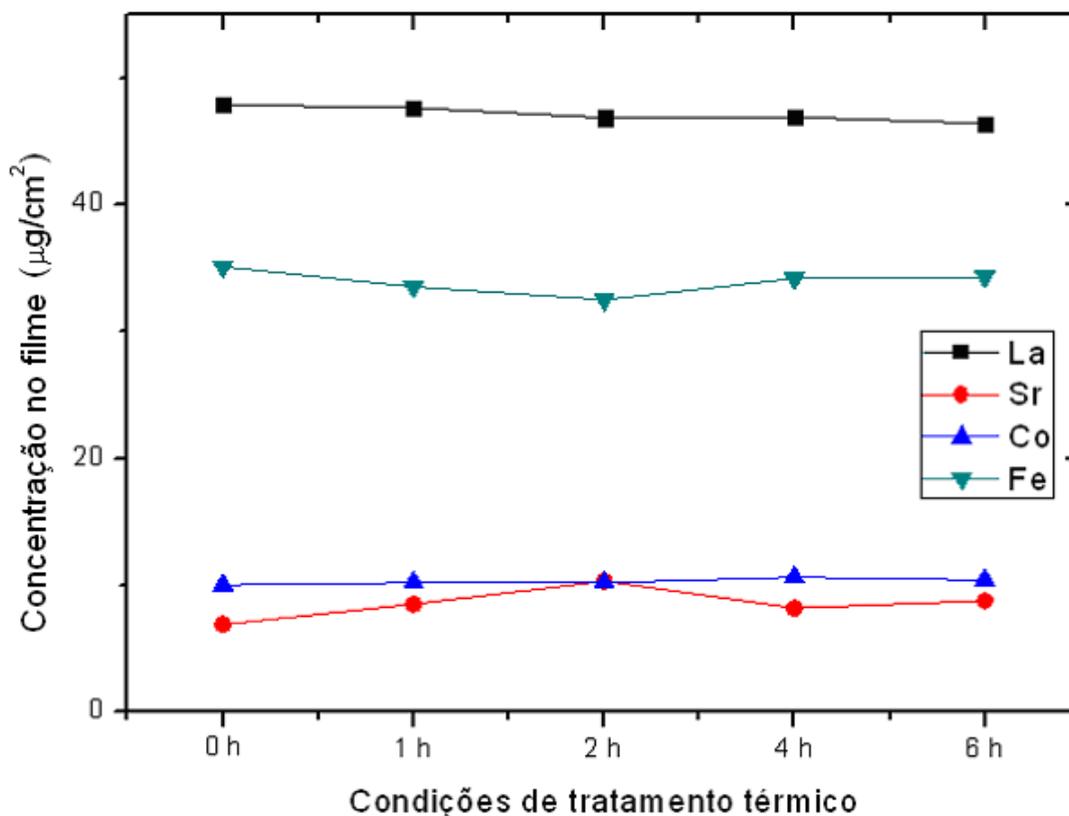


Figura (4.14) – Variação da concentração dos cátions metálicos nos filmes de LSCF de estequiometria $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ em função do tempo de tratamento térmico, determinada por FRX.

4.5 – Caracterização Fototérmica

As propriedades térmicas e, portanto, o comportamento dos materiais catódicos a altas temperaturas, é um fator muito importante no processo de sintetização de filmes de LSCF. Foram realizadas análises utilizando técnicas de espectroscopia fotoacústica em colaboração com o LCFIS/CCT/UENF para determinar a capacidade térmica específica (ρc) e avaliar a difusividade térmica (α) da meia célula LSCF/ZEI.

Foi analisado inicialmente o substrato de ZEI comercial para comparações e avaliações futuras do sistema LSCF/ZEI e possíveis conclusões a respeito dos filmes catódicos. As meias células LSCF/ZEI foram obtidas pela deposição de filmes de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ depositados pelo método de spray-pirólise sobre ZEI à temperatura de 400 °C e fluxo de 2 mL.min⁻¹ durante 20 minutos, tratados termicamente a 800 °C durante 1 hora com taxa de aquecimento e resfriamento de 3 °C.min⁻¹ em atmosfera ambiente, após etapa de pré-tratamento por 500 °C por 20min.

4.5.1 – Determinação da capacidade térmica específica (ρc)

As figuras (4.15) e (4.16) mostram as curvas dos valores da temperatura em função do tempo para o substrato de ZEI e para a meia célula LSCF/ZEI, respectivamente. Com base nas expressões para o aumento e diminuição da temperatura foram determinados os valores da capacidade térmica específica dos sistemas. O valor determinado para o substrato de ZEI foi $\rho c = 3,36 \text{ J.cm}^{-3}\text{K}^{-1}$, e $\rho c = 2,55 \text{ J.cm}^{-3}\text{K}^{-1}$ para a meia célula LSCF/ZEI. As medidas foram feitas da mesma forma para garantir um padrão.

O valor da capacidade térmica específica encontrado para a zircônia comercial sofre sensível mudança para o sistema LSCF/ZEI, deixando clara a influência do filme para essa propriedade térmica. Isto permite concluir que o filme de cobaltita férrica de lantânio dopado com estrôncio é sensível a variações de temperatura e responde termicamente a quantidades de energia na forma de calor. A diminuição do valor da capacidade térmica específica efetiva (LSCF/ZEI) em comparação com a zircônia comercial ainda é fonte de pesquisa. Ressalta-se que

não foram encontradas na literatura informações sobre medidas de capacidade térmica específica para esses materiais, o que abre novas perspectivas de trabalho.

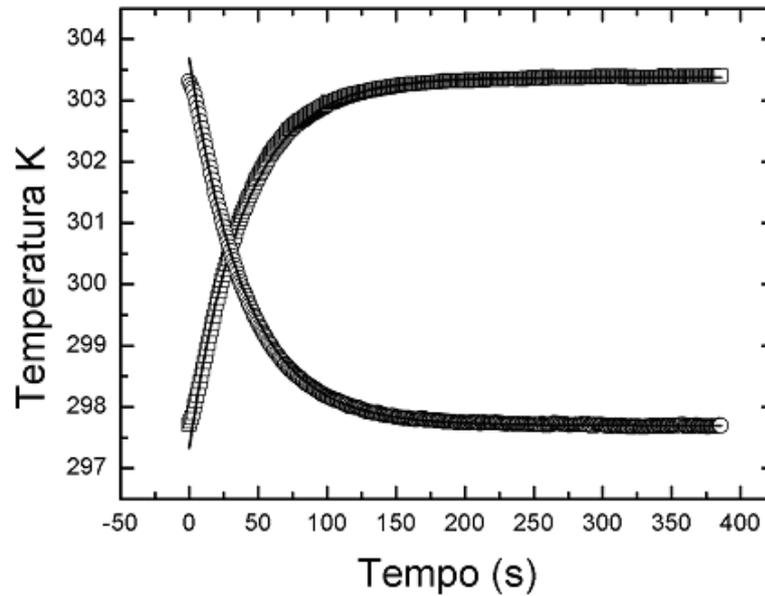


Figura (4.15) – Diagrama da temperatura da amostra em função do tempo para determinação da capacidade térmica específica (ρc) do substrato de zircônia estabilizada com ítria (ZEI) comercial.

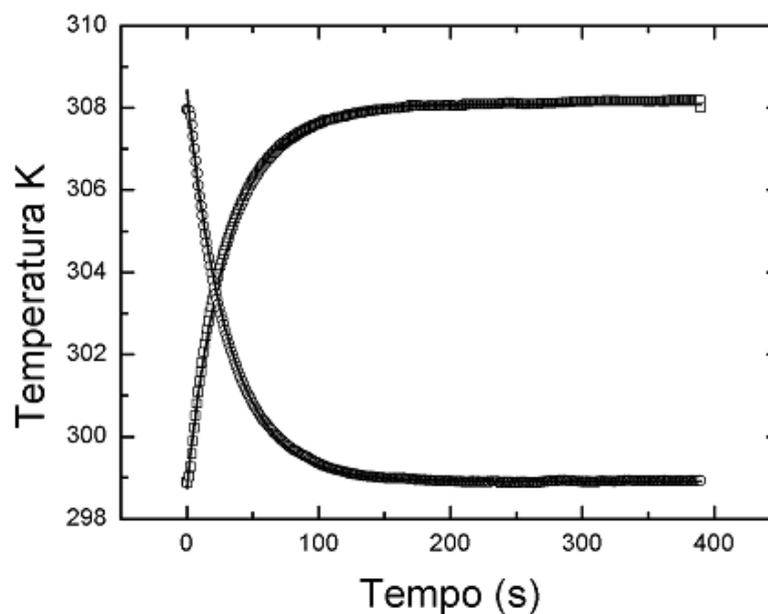


Figura (4.16) – Diagrama da temperatura da amostra em função do tempo para determinação da capacidade térmica específica (ρc) da meia célula LSCF/ZEI.

4.5.2 – Análise da difusividade térmica (α)

Sendo a pilha PaCOS um dispositivo que opera a temperaturas consideravelmente elevadas é importante entender o comportamento de filmes de LSCF como possíveis materiais catódicos em temperaturas próximas da operação da pilha. A figura (4.17) mostra a curva dos valores da difusividade térmica, determinados através da técnica da célula fotoacústica aberta (OPC), em função do tempo de deposição de filmes de LSCF sobre substratos de ZEI. O valor do tempo de deposição foi aumentado para proporcionar a verificação de como a difusividade térmica varia em função do aumento da espessura dos filmes.

O valor determinado para a difusividade térmica (α) do substrato de ZEI isolado está compatível com a literatura (Youngblood et. al., 1988). Não foram encontrados, porém, para a realização de possíveis comparações, valores da difusividade térmica para a LSCF/ZEI; o que também torna promissora esta linha de investigação. É possível perceber, no entanto, que o valor da difusividade térmica cresce à medida que mais material do filme está presente na meia célula. Este fato ainda deve ser investigado e difundido.

Ressalta-se que as expressões matemáticas utilizadas para determinação dos valores não são aqui demonstradas, pois foge ao escopo dessa dissertação, que quer apenas destacar a possibilidade da utilização da técnica de OPC para estudo e determinação das propriedades térmicas dos dispositivos de pilhas PaCOS.

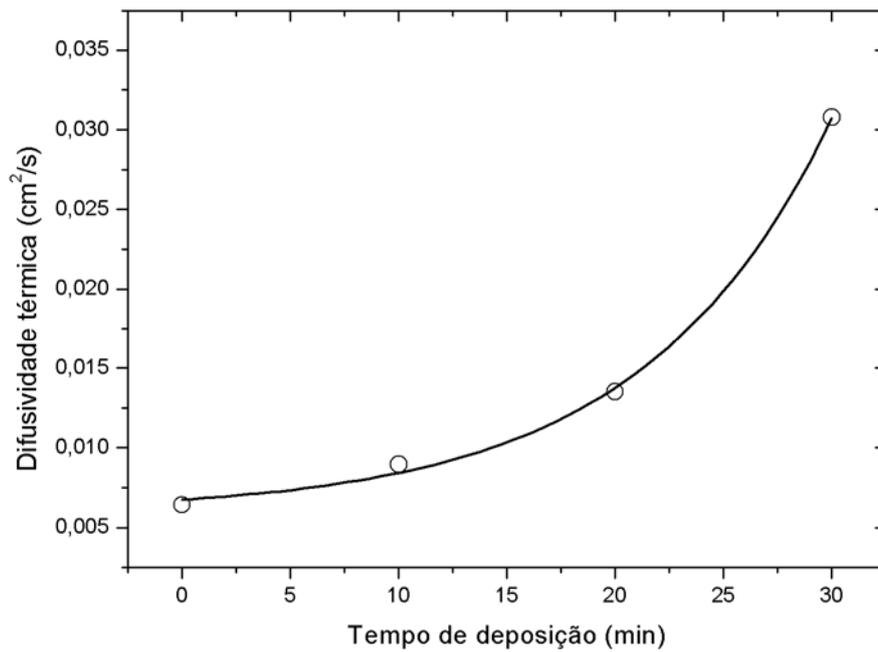


Figura (4.17) – Diagrama da difusividade térmica (α) em função do tempo de deposição de filmes de LSCF para a confecção de meias células LSCF/ZEI, com auxílio da técnica de OPC disponível no LCFIS/CCT/UENF.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

5.1 - Conclusões

Neste trabalho pode-se concluir que as propriedades dos filmes de cobaltita férrica de lantânio dopados com estrôncio para aplicação em pilhas PaCOS são fortemente influenciadas pelas condições de deposição. É possível obter filmes com diferentes características variando apenas as condições de síntese dos mesmos. Os parâmetros para a síntese dos filmes de LSCF foram fixados para serem produzidos por spray-pirólise, onde foi demonstrado que os filmes obtidos por este processo também são muito dependentes das condições de tratamento térmico.

Com base nos resultados pode-se concluir ainda que:

- A temperatura de deposição mais adequada para preparar filmes de LSCF com a estequiometria estudada é de 400 °C. É necessário um tratamento térmico para que os filmes adquiram propriedades requeridas, considerando principalmente a morfologia dos mesmos.
- Entre os filmes analisados, o tratamento térmico a 800 °C por 4 h apresentou uma porosidade da ordem de 22 %.
- Os filmes podem apresentar trincas, cuja observação depende da estequiometria, temperatura e tempo de deposição. Filmes depositados em temperaturas mais baixas apresentam número de trincas maior que filmes depositados em temperaturas mais elevadas.
- Defeitos como trincas são mais significativos para filmes tratados termicamente. O tempo de tratamento acentua o efeito da diferença entre os valores de coeficiente de expansão térmica filme/substrato.
- Para cada condição de deposição adotada foi observada uma degradação da condutividade elétrica com a temperatura de medida em função do tratamento térmico, na temperatura de 800 °C.
- Para um filme típico de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$, tratado termicamente a 800 °C durante 4 horas, foi determinado o valor da condutividade elétrica (σ) da ordem de 11 S.cm^{-1} na temperatura de medida de 800 °C.

- Os filmes de estequiometrias $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ apresentaram melhores resultados para a energia de ativação do processo de condução elétrica que filmes com estequiometria $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$.
- A análise composicional dos filmes confirmou as estequiometrias adotadas na solução precursora. Essa análise mostrou ainda que a composição dos filmes não depende dos demais parâmetros de deposição, tampouco da temperatura ou tempo de tratamento térmico, dentro da faixa analisada.
- Os filmes apresentaram formação de fase única com estrutura da perovskita após tratamento térmico; sendo possível também a observação de cristalinidade em filmes como depositados e pré-tratados termicamente, contrariando resultados da literatura.
- A técnica de espectroscopia fotoacústica (OPC) pode ser empregada para determinação das propriedades térmicas dos filmes de LSCF, bem como de meias células LSCF/ZEI.
- Foram determinados para a meia célula LSCF/ZEI valores da capacidade térmica específica (ρc) da ordem de $2,5 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}\text{K}^{-1}$, e valores da difusividade térmica (α) da ordem de $0,010 - 0,030 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ para tempos de deposição de 10 a 30 minutos.
- Os filmes analisados apresentam potencial para serem empregados como catodos em pilhas a combustível devido à estabilidade de fase, à baixa energia de ativação e à possibilidade de alcançar uma porosidade ideal para a condução eletrônica/iônica.
- Existe a necessidade de determinar um procedimento para estabilizar as propriedades dos filmes na temperatura de operação da pilha, melhorando a porosidade e o processo de condução elétrica com a temperatura e o tempo de tratamento térmico.

5.2 – Sugestões para futuros trabalhos

- Depositar filmes de cobaltita férrica de lantânio dopados com estrôncio (LSCF) sobre substrato de zircônia estabilizada com ítria (ZEI), sendo este material utilizado como eletrólito em PaCOS, com o objetivo de investigar os filmes de LSCF em condições similares as da utilização em pilhas PaCOS.

- Realizar a caracterização das meias células LSCF/ZEI por espectroscopia fotoacústica, espectroscopia de impedância e MEV.
- Produzir filmes de LSCF com gradiente de porosidade e gradiente de composição, e caracterizar assim a interface catodo/eletrólito.
- Utilizar outras técnicas de caracterização do material como análise térmica (DTA e TG) que juntamente com a técnica de difração de raios-X podem indicar as temperaturas de deposição e de processamento térmico mais adequadas para otimizar as características dos filmes.
- Realizar medidas do coeficiente de expansão térmica dos filmes através de análises de espectroscopia fotoacústica, em parceria com o LCFIS/UENF.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ai, N., Lü, Z., Chen, K., Huang, X., Wei, B., Zhang, Y., Li, S., Xin, X., Sha, X., Su, W. (2006), “Low temperature solid oxide fuel cells base on $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ films fabricated by slurry spin coating.” *Journal of Power Sources* vol. 159, pp. 637 - 640.
- Amado, R.S., Malta, L.F.B., Garrido, F.M.S., Medeiros, M.E. (2007), “pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações.” *Química Nova* vol. 30, no 1, pp.189 - 197.
- Beckel, D., Biebele-Hutter, A., Harvey, A., Infortuna, A., Muecke, U.P., Prestat, M., Rupp, J.L.M., Gauckler, L.J. (2007), “Thin Films for Micro Solid Oxide Fuel Cells.” *Journal of Power Sources* vol. 173, no 1, pp. 325 - 345.
- Beckel, D., Dubachb, A., Grundy, A.N., Infortuna, A., Gauckler, L.J. (2008), “Solid-state dewetting of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3\pm\delta}$ thin films during annealing.” *Journal of the European ceramic Society* vol. 28, pp. 49 - 60.
- Beckel, D., Muecke, U.P., Gyger, T., Florey, G., Infortuna, A., Gauckler, L.J. (2007), “Electrochemical performance of LSCF based thin film cathodes prepared by spray pyrolysis.” *Solid State Ionics* vol. 178, pp. 407 - 415.
- Bieberle- Hütter, A., (2006) “Microcélulas de combustível de óxido sólido como substituição da bateria.” *Nonmetallic Inorganic Materials, ETH Zurich*.
- Callister, W. D. (1997), “Materials Science and Engineering an Introduction”, fourth edition, Wiley.
- Chen, J., Liang, F., Liu, L., Jiang, S., Chi, B., Pu, J., Li, J. (2008), “Nano-structured (La, Sr)(Co, Fe) O_3 + YSZ composite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells.” *Journal of Power Sources* vol. 183, no. 2, pp. 586 - 589.
- Da Silva, A. G. P. (2007), “Curso de Introdução à Estereologia”. PPGECM – Universidade Estadual do Norte Fluminense – Darcy Ribeiro UENF.
- De Carvalho, L. A., De Andrade, A. R., Bueno, P. R. (2006), “Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em anodos dimensionalmente estáveis.” *Química Nova* vol. 29, no 4, pp. 796 - 804.

- Florio, D. Z., Fonseca, F. C., Muccillo, E. N. S., Muccillo, R. (2004), “Materiais cerâmicos para células a combustível”, *Cerâmica* vol. 50, pp. 275 - 290.
- De Souza, J., da Silva, A. G. P., Paes Jr, H.R. (2007), “Synthesis and characterization of CeO₂ thin films deposited by spray pyrolysis.” *Journal Materials Science: Materials in Electronics* vol. 18, pp. 951 - 956.
- Dusastre, V., Kilner, J. A. (1999), *Solid State Ionics* vol. 126, pp. 163 - 174.
- Fu, C.-Y., Chang, C.-L., Hsu, C.-S., Hwang, B.-H. (2005), “Electrostatic spray deposition of La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ films”. *Materials Chemistry and Physics* vol. 91, pp. 28 - 35.
- Gharbage, B., Mandier, F., Lauret, H., Roux, C., Pagnier, T., (1995), “Electrical properties of La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ thin films.” *Solid State Ionics* vol. 82, pp. 85-94.
- Giroto, E. M., Santos, I. A., (2003), “Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente.” *Química Nova* vol. 25, no 4, 632 - 647.
- Gutierrez, T. E. F., (2008), “Síntese e caracterização de catalisadores a base de aluminato de lantânio para serem usados como anodo em pilha a combustível de óxido sólido.” *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal do Rio de Janeiro UFRJ.
- Hamedani, H. A., Dahmen, K.-H., Li, D., Peydaye-Saheli, H., Garmestani, H., Khaleel, M. (2008), “Fabrication of gradient porous LSM cathode by optimizing deposition parameters in ultrasonic spray pyrolysis.” *Materials Science and Engineering B*, ainda no prelo, em 01/11/2008.
- Holtappels, P., Bagger, C. (2002), “Fabrication and performance of advanced multi-layer SOFC cathodes.” *Journal of the European Ceramic Society* vol. 22, pp. 41 - 48.
- <http://pt.wikipedia.org/wiki/Peroviskita>, em 01/08/2008.
- <http://www.momentivequartz.com/en/thermal.htm>, em 15/01/2009.
- Hwang, C., Tsai, C.-H., Lo, C.-H., Sun, C.-H. (2008), “Plasma sprayed metal supported YSZ/Ni–LSGM–LSCF ITSOFC with nanostructured anode.” *Journal of Power Sources* vol. 180, pp.132 - 142.

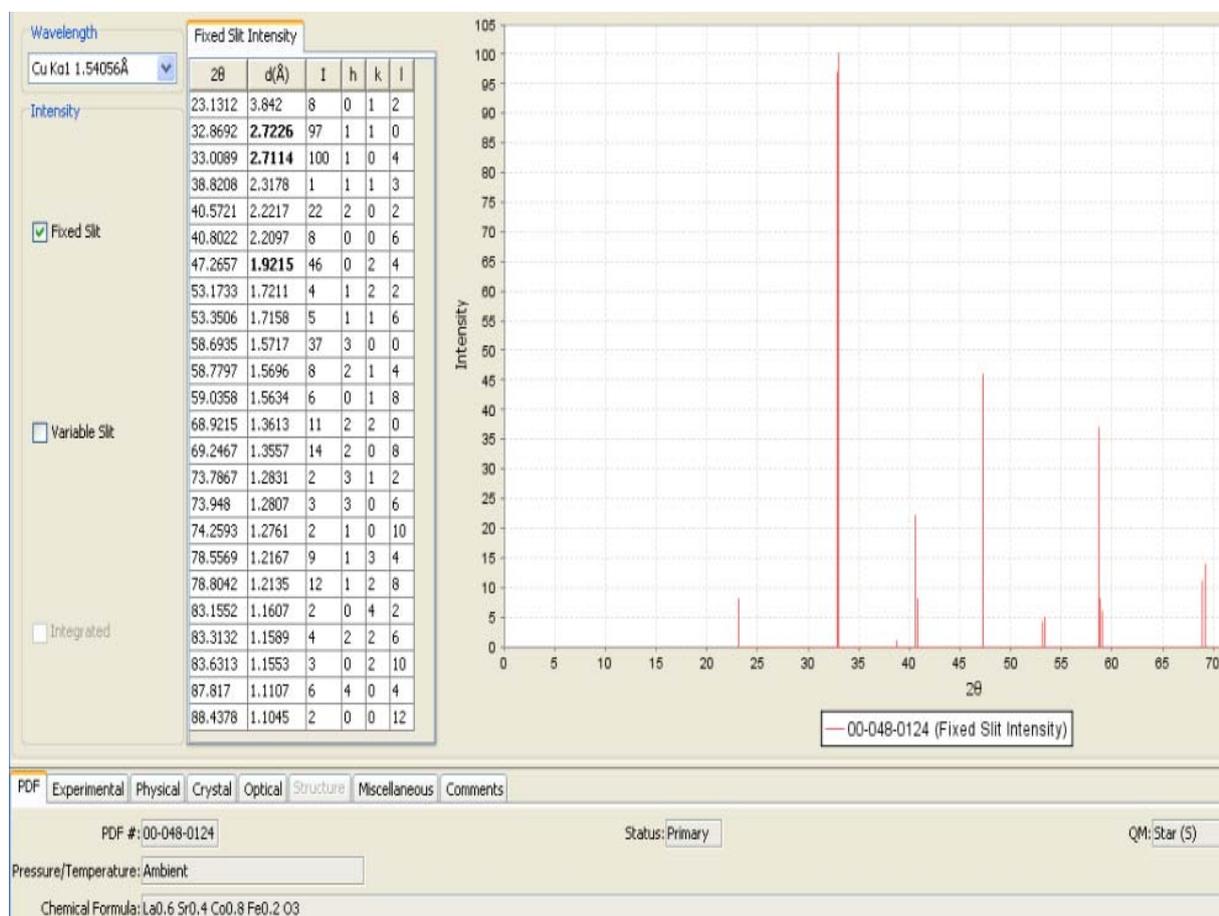
-
- Leng, Y., Chan, S. H., Liu, Q. (2008), "Development of LSCF-GDC composite cathodes for low-temperature solid oxide fuel cells with thin film GDC electrolyte." *International Journal of Hydrogen Energy* vol. 33, no. 14, pp. 3808 - 3817.
 - Liu, Q. L., Khor, K. A., Chan, S. H. (2006), "High-performance low-temperature solid oxide fuel cell with novel BSCF cathode." *Journal of Power Sources* vol. 161, pp. 123 - 128.
 - Liu, Z., Han, M.-F., Miao, W.-T. (2007), "Preparation and Characterization of Graded Cathode $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$." *Journal of Power Sources* vol. 173, no. 2, pp. 837 - 841.
 - Louise, L., Paulson, S., Birss, V., (2004), "Performance Improvement of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (LSCF) cathodes formed using the Sol-Gel Method." *The Electrochemical Society*.
 - Maguire, E., Gharbage, B., Marques, F. M. B., Labrincha, J. A., (2000), "Cathode materials for intermediate temperature SOFCs." *Solid State Ionics* vol. 127, pp. 329 - 335.
 - Pandhija, S., Nilesh, K. R., Singh A. K., Rai., A. K, Gopal, R., (2006), "Development of photoacoustic spectroscopy technique for the study of materials." *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* vol. 52, pp. 53 - 60.
 - Patil, B.B., Pawar, S.H. (2007), "Spray pyrolytic synthesis of samarium doped ceria ($\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$) films for solid oxide fuel cell applications." *Applied Surface Science* vol. 253, pp. 4994 - 5002.
 - Patil, B.B., Ganesan, V., Pawar, S. H. (2007), "Studies on spray deposited NiO-SDC composite films for solid oxide fuel cells." *Journal of Alloys and Compounds* vol. 460, nos. 1-2, pp. 680 - 687.
 - Peña-Martínez, J. Marrero-López, D., Ruiz-Morales, J. C., Buegler, B. E., Núñez, P., Gauckler, L. J. (2006), "Fuel cell studies of perovskite-type materials for IT-SOFC." *Journal of Power Sources* vol. 159, pp. 914 - 921.
 - Piñol, S., Morales, M., Espiell, F. (2007), "Low temperatura anode-supported solid oxide fuel cells base don gadolinium doped ceria electrolytes." *Journal of Power Sources* vol. 169, pp. 2 - 8.

-
- Qiang, F., Sun, K.N., Zhang, N.Q., Zhu, X.D., Le, S.R., Zhou, D.R. (2007), "Characterizations of electrical properties of GDC doped A-site deficient LSCF based composite cathode using impedance spectroscopy." *Journal of Power Sources* vol. 168, pp. 338 - 345.
 - Raveendranath, K., Jyostna, R., Jayalekshmi, S., Rasheed, T. M. A., Nair, K. P. R., (2006), "Thermal diffusivity measurement on LiMn₂O₄ and its delithiated form (λ MnO₂) using photoacoustic technique." *Materials Science & Engineering B*, vol. 131, pp. 210 - 215.
 - Regragui, M., Addou, M., Outzourhit, A., Bernéde, J. C., Idrissi, E. E. (2000), "Preparation and characterization of pyrolytic spray deposited electrochromic tungsten trioxide films." *Thin Solid Films* vol. 358, pp. 40 - 45.
 - Santillán, M. J., Carneiro, A., Quaranta, N., Boccaccini, A. R., (2008), "Electrophoretic deposition of La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3- δ} cathodes on Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95} substrates for intermediate temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC)." *Journal of the European Ceramic Society* ainda no prelo, em 10/02/2009.
 - Singhal, S. C., Kendall, K. (2003), "High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications." First edition Elsevier,
 - ten Elshof, J., Boeijma, J. (1996) *Powder. Diffr.* 11 - 240.
 - Tietz, F., Haanappel, V. A. C., Mai, A., Mertens, J., Stöver, D. (2006), "Performance of LSCF cathodes in cell tests." *Journal of Power Sources* vol. 156, pp. 20 - 22.
 - Vargas, H., Miranda L. C. M. (1988), "Photoacoustic and related Photothermal Techniques." *Physics Reports* vol. 161, no 2, pp. 43 - 101.
 - Vargas, H., Miranda, L. C. M. (2003), "Photothermal techniques applied to thermophysical properties measurements (plenary)." *Review of Science Instruments*, vol. 74, pp. 794 - 799.
 - Vargas, R. A., Chiba, R., Andreoli, M., Seo, E.S.M. (2007), "síntese e caracterização de La_{1-x}Sr_xMnO₃ e La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃ utilizados como catodo em células a combustível de óxido sólido." *Revista Matéria* vol. 12, no 1, pp. 8 - 21.

- Youngblood, G. E., Rice, R. W., Ingel, R. P. (1988), "Thermal Diffusivity of Partially and Fully Stabilized (Yttria) Zirconia Single Crystals." *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 71, pp. 255 - 260.
- Weber, A., e Tiffée-Elen, I. (2004), "Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications." *Journal of Power Sources* vol. 127, pp. 273 - 383.

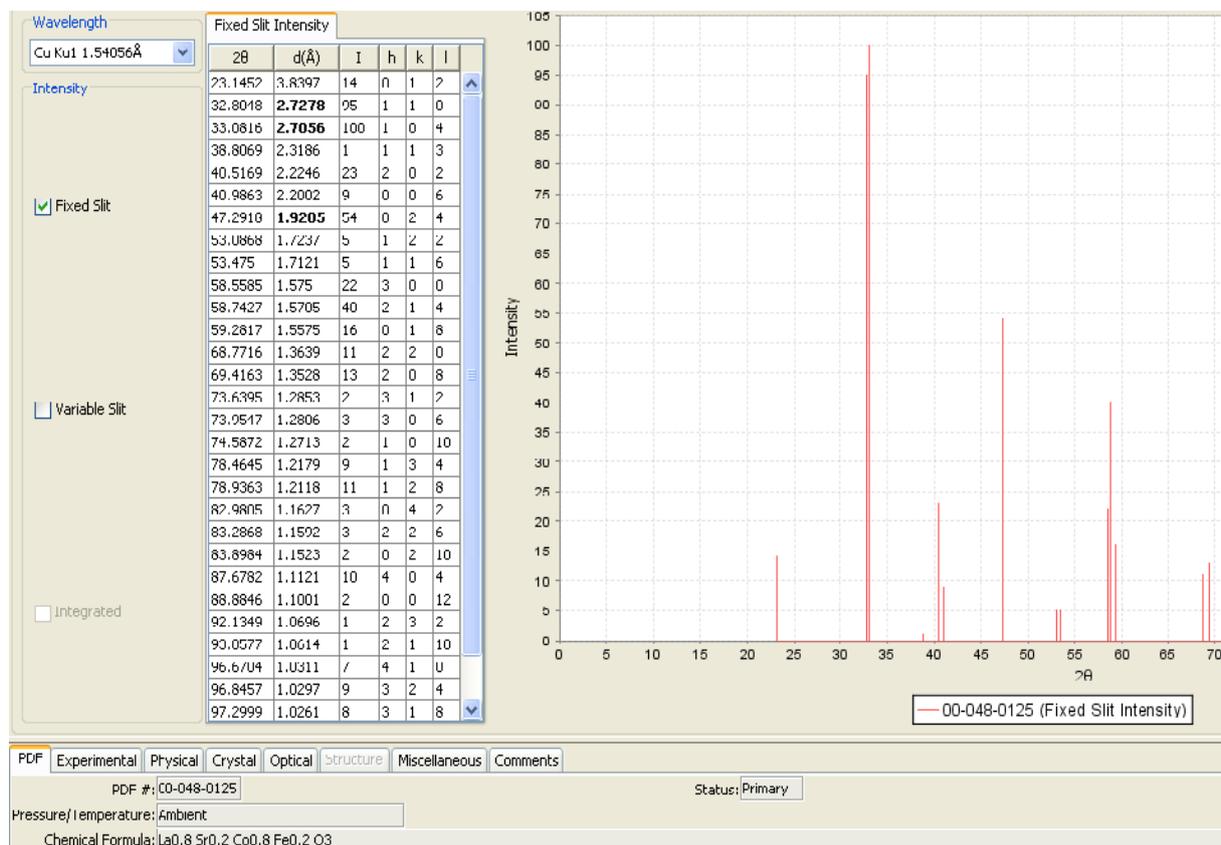
Anexo I

Ficha do padrão JCPDS para filmes de LSCF com estequiometria $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$.



Anexo II

Ficha do padrão JCPDS para filmes de LSCF com estequiometria $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$.



Anexo III

Diagrama do coeficiente de expansão térmica do quartzo em função da temperatura.

