

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DO PÓ DE MLE NAS PROPRIEDADES DE
FILMES DE $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ DEPOSITADOS POR SPRAY-PIRÓLISE

LEONARDO MARQUES GAMA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY
RIBEIRO– UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
NOVEMBRO / 2012

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DO PÓ DE MLE NAS PROPRIEDADES DE
FILMES DE $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ DEPOSITADOS POR SPRAY-PIRÓLISE

LEONARDO MARQUES GAMA

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

Orientador: Prof. Herval Ramos Paes Jr.

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

NOVEMBRO / 2012

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF

05/2013

Gama, Leonardo Marques

Influência da adição do pó de MLE nas propriedades de filmes de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ depositados por spray-pirólise / Leonardo Marques Gama. – Campos dos Goytacazes, 2012.

xiv, 82 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, 2012.

Orientador: Herval Ramos Paes Júnior.

Área de concentração: Materiais e meio ambiente.

Bibliografia: f. 75-79.

1. MANGANITA 2. PILHAS A COMBUSTÍVEL 3. PACOS 4. SPRAY-PIRÓLISE 5. CATODO I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados II. Título.

CDD 620.11

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DO PÓ DE MLE NAS PROPRIEDADES DE FILMES DE $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ DEPOSITADOS POR SPRAY-PIRÓLISE

LEONARDO MARQUES GAMA

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

Aprovada em 29 de novembro de 2012.

Comissão examinadora:

Prof^a. Ana Lúcia Diegues Skury

(DSc. Engenharia e Ciência dos Materiais) – LAMAV/UENF

Prof. André Oliveira Guimarães

(DSc. Física) – LCFIS/UENF

Prof. Josemar de Souza

(DSc. Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Salgado de Oliveira

Prof. Herval Ramos Paes Jr (Orientador)

(DSc. Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – LAMAV/UENF

AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar, a Deus, por ter me dado determinação e vontade para concluir este curso.

Agradeço à Mãe do Céu por sempre ter ouvido minhas orações e ter intercedido por mim nos momentos em que mais precisei.

Agradeço aos meus pais, José Maria Gama e Anide Marques Gama, que sempre foram meu porto seguro em qualquer ocasião. Pelo exemplo de vida, religiosidade e perseverança que me ensinaram a cada segundo da minha vida.

À minha esposa Daniely de Azevedo Vargas Marques Gama, pelo amor gratuito que sempre me ofereceu. Serei eternamente grato a ti.

De maneira especial, quero agradecer meu orientador, Prof. Herval Ramos Paes Jr., por sempre ter sido um grande amigo e pelos esforços gastos para contribuir com minha educação.

Não posso deixar de agradecer também a todos os meus companheiros de laboratório e de sala de aula, pelos bons momentos de trabalho e diversão que passamos juntos. Sem o apoio e a amizade de vocês não seria possível a conclusão desta dissertação.

A todos, meus sinceros agradecimentos.

ÍNDICE GERAL

Índice de Figuras	IV
Índice de Tabelas	XI
RESUMO	XIII
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Pilhas a Combustível	3
2.2 Configurações e Principais Tipos de Pilhas a Combustível	3
2.3 Pilhas a Combustível de Óxido Sólido	5
2.3.1 Configurações de uma Pilha a Combustível de Óxido Sólido	7
2.3.2 Componentes de uma Pilha a Combustível de Óxido Sólido	9
2.3.2.1 Interconector	9
2.3.2.2 Eletrólito	10
2.3.2.3 Anodo	10
2.3.2.4 Catodo	10
2.4 Tecnologias de Deposição de Filmes	12
2.4.1 Deposição Física por Pulverização Catódica	13
2.4.2 Deposição Química de Vapor de Metalorgânico	13
2.4.3 Deposição Química por Spray Assistido por Plasma	14
2.4.4 Deposição Química por Spray Assistido por Chama	14
2.4.5 Deposição Química por Spray-Eletrostático	14
2.4.6 Deposição Química por Spray- Pirólise	15
2.4.7 Sol Gel	16
2.4.8 Técnica de Processamento de Pós Cerâmicos por Screen-Printing	17
2.5 Propriedades da Manganita de Lantânio	17
2.5.1 Propriedades Morfológicas	17
2.5.2 Propriedades Microestruturais	23
2.5.3 Propriedades Elétricas	25
2.6 Desempenho Eletroquímico	31
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1 Obtenção das Amostras	36
3.1.1 Preparação dos Substratos	36
3.1.1.1 Substratos ZEI/UFMG	36
3.1.1.2 Substratos ZEI/UENF	37
3.1.2 Preparação da Solução Precursora	37
3.1.2.1 Solução dos Sais Reagentes	37
3.1.2.2 Mistura da Solução dos Sais Reagentes com o pó de MLE 20%at. produzido pelo método do citrato amorfo	38

3.1.2.3 Mistura da Solução dos Sais Reagentes com o pó de MLE 20%at. comercial	38
3.1.3 Deposição dos Filmes	38
3.1.4 Pré-Tratamento Térmico	40
3.1.5 Tratamento Térmico	40
3.2 Técnicas de Caracterização	41
3.2.1 Caracterização da Morfológica Superficial	41
3.2.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	41
3.2.1.2 Microscopia de Varredura a Laser (Confocal)	41
3.2.2 Caracterização Estrutural	41
3.2.2.1 Difração de Raios X (DRX)	41
3.2.3 Caracterização Elétrica	43
3.2.3.1 Método de Duas Pontas (MDP)	43
3.2.4 Caracterização do Desempenho Eletroquímico	43
3.2.4.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	43
3.3 Identificação das Amostras	44
3.3.1 Filmes Produzidos	44
3.3.2 Células Simétricas	45
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1 Morfologia Superficial	46
4.1.1 Morfologia Superficial dos Substratos	46
4.1.2 Morfologia Superficial dos Filmes	46
4.1.2.1 Filmes depositados sobre substratos ZEI/UFMG	46
4.1.2.1.1 Filmes depositados com a adição do pó de MLE 20%at. produzido pelo método do citrato amorfo	46
4.1.2.1.2 Filmes depositados com a adição do pó de MLE 20%at. comercial	49
4.1.2.2 Filmes depositados sobre substratos ZEI/UENF	51
4.1.3 Espessura dos Filmes	53
4.2 Caracterização Estrutural	55
4.2.1 Filmes depositados sobre substratos ZEI/UENF	55
4.2.2 Análise do pó fabricado pelo método do citrato amorfo	59
4.3 Caracterização Elétrica	60
4.3.1 Caracterização elétrica dos subtratos	60
4.3.2 Filmes depositados sobre substratos ZEI/UFMG	61
4.3.3 Filmes depositados sobre substratos ZEI/UENF	63
4.3.4 Influência dos substratos nos filmes depositados com adição do pó de MLE 20%at. comercial.	65

4.4 Caracterização das células simétricas MLEp/ZEI/MLEp e MLE/ZEI/MLE	66
4.4.1 Desempenho Eletroquímico	66
4.4.2 Ativação Catódica	70
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES	72
CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	74
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75
ANEXOS	80

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Diagrama esquemático do funcionamento e das reações em pilhas a combustível de óxido sólido, utilizando eletrólitos condutores de íons oxigênio (Florio et al., 2007).	6
Figura 2.2 – Princípio da reforma interna com uma membrana catalítica associada ao anodo (Klein et al., 2009).	6
Figura 2.3 – Diagrama comparativo da eficiência e emissão de gases poluentes de PaCOS e outros sistemas de geração de energia elétrica (Florio et al., 2007).	7
Figura 2.4 - Componentes Básicos de uma Pilha a Combustível de Óxido Sólido (Amado et al., 2007).	8
Figura 2.5 - Configurações de uma PaCOS auto-suportada (Minh, 2004).	8
Figura 2.6 - Configurações de uma PaCOS suportada por componente externo (Minh, 2004).	8
Figura 2.7 – Diagrama esquemático das reações que ocorrem no contorno de tripla fase (CTF) (Chen et al., 2004).	12
Figura 2.8 – Sistema utilizado para a técnica DSE na produção de um filme compósito (Princivalle e Djurado, 2008).	15
Figura 2.9 – Ilustração do sistema utilizado para a técnica screen-printing (http://-www.solgel.com/articles/Nov00/mennig.htm , 2010).	17

- Figura 2.10 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da seção transversal de um filme $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ depositados sobre substratos de ZEI, tratados termicamente a 900°C por 2 horas (Charpentier et al., 2000). 18
- Figura 2.11 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície de filmes MLE depositados sobre substratos de ZEI, tratados termicamente a 1000°C por 2 horas, com taxa de aquecimento e resfriamento de $15^\circ\text{C}/\text{min}$: a) LaMnO_3 , (b) $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ e (c) $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ (Rabelo, 2009). 19
- Figura 2.12 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura das superfícies de filmes MLE depositados sobre substratos de ZEI, tratados termicamente a 1000°C por 2 horas com taxa de aquecimento e resfriamento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$: a) LaMnO_3 , (b) $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ e (c) $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ (Rabelo, 2009). 20
- Figura 2.13 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura mostrando a estrutura porosa dos filmes de LaMnO_3 (a) e $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ (b), depositados sobre ZEI, tratados termicamente a 900°C , no aumento de 10.000X (Rabelo, 2009). 20
- Figura 2.14 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da seção transversal de filmes MLE tratados termicamente a 900°C com taxa de aquecimento controlada a $3^\circ\text{C}/\text{min}$: (a) LaMnO_3 , (b) $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ e (c) $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ (Rabelo, 2009). 21
- Figura 2.15 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura das seções transversais de filmes MLE termicamente tratados a 1000°C com taxa de aquecimento controlada a $3^\circ\text{C}/\text{min}$: (a) LaMnO_3 , (b) $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ e (c) $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ (Rabelo, 2009). 22

- Figura 2.16 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes (a) LaMnO_3 e (b) $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ com espessuras de 150 nm, no aumento de 20.000X - (Todorovska et. al., 2006). 22
- Figura 2.17.- Célula unitária da perovskita cúbica perfeita, com o octaedro BO_6 localizado no interior de um cubo formado pelos íons do sítio A (ferroeletricos.com/perovskita.html). 23
- Figura 2.18 - Difratoograma de raios X ($\text{Cu K}\alpha$) de filmes de $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ em substratos de quartzo-beta, tratados termicamente a 920°C (1) e 960°C (2) e de quartzo fundido, tratados termicamente a 960°C em atmosfera ambiente (3), durante 2 horas; são mostrados os índices de Miller; os picos marcados com o símbolo ‘ * ’ pertencem ao substrato (Todorovska et al., 2006). 24
- Figura 2.19. Difratoogramas de raios X de MLE dopados nas concentrações de (a) 0, (b) 20 e (c) 40%at. de Sr, termicamente tratados a (I) 900°C e (II) 1000°C . As subfiguras em detalhe (abaixo) apresentam os padrões do arquivo JCPDS referente ao filme $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ e ao substrato de 8ZEI (Rabelo, 2009). 25
- Figura 2.20 - Gráfico esquemático do logaritmo da concentração de buracos em função do inverso da temperatura para um semiconductor tipo p que exhibe comportamento extrínseco, de saturação e intrínseco (Callister, 2008). 26
- Figura 2.21 - Condutividade elétrica em função da temperatura para a amostra na forma de volume e dois filmes de $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ depositados em zircônia pelas técnicas de spray-pirólise e pulverização catódica (Gharbage et. al., 1995). 28

Figura 2.22 - Variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura ($\ln \sigma.T \times 1/T$) para filmes MLE dopados a 0, 20 e 40%at. de Sr, depositados sobre substratos de ZEI, tratados termicamente a 900° por 2 horas (Rabelo, 2009).	30
Figura 2.23 - Variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura ($\ln \sigma.T \times 1/T$) para filmes MLE dopados a 0, 20 e 40%at. de Sr, depositados sobre substratos de ZEI, tratados termicamente a 1000° por 2 horas (Rabelo, 2009).	30
Figura 2.24 - Diagramas no plano Nyquist e seus circuitos equivalentes (Beraldi et al, 2009).	33
Figura 2.25 – Diagrama de Impedância Eletroquímica de filmes de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$, antes e logo após a aplicação de uma corrente catódica. (Beraldi et al., 2009).	34
Figura 2.26 – Diagrama de Impedância de filmes de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ em função do tempo percorrido após a ativação . (Beraldi et al., 2009).	35
Figura 3.1 - Esquema do sistema de deposição por spray-pirólise da Oficina de Filmes/LAMAV/CCT/UENF (Rabelo, 2009).	39
Figura 4.1 - Micrografias obtidas por microscopia confocal da morfologia superficial do substrato ZEI/UFMG. (a) vista tridimensional e (b) vista superior.	46
Figura 4.2 - Micrografias obtidas por microscopia confocal da morfologia superficial do substrato ZEI/UENF. (a) vista tridimensional e (b) vista superior.	46

Figura 4.3 - Micrografias obtidas em diferentes aumentos por microscopia eletrônica de varredura da morfologia da superfície dos filmes SMG-P00BA-900°C.	48
Figura 4.4 - Micrografias obtidas em diferentes aumentos por microscopia eletrônica de varredura da morfologia da superfície dos filmes SMG-P50BA-900°C.	48
Figura 4.5 – Micrografias 3D obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície dos filmes (a) SMG-P00-900°C e (b) SMG-P00-1000°C.	50
Figura 4.6 – Micrografias 3D obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície dos filmes (a) SMG-P50-900°C e (b) SMG-P50-1000°C.	50
Figura 4.7 - Micrografias no aumento de 17091x por microscopia confocal da morfologia da superfície dos filmes (a) SMG-P00-900°C e (b) SMG-P50-900°C.	51
Figura 4.8 – Micrografias 3D obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície dos filmes (a) P00-900°C e (b) P00-1000°C.	52
Figura 4.9 – Micrografias 3D obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície dos filmes (a) P25-900°C e (b) P25-1000°C.	52
Figura 4.10 – Micrografias 3D obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície dos filmes (a) P50-900°C e (b) P50-1000°C.	53
Figura 4.11 – Representação da função do software LEXT para estimativa da espessura do filme P50-900°C, a partir da micrografia da secção transversal.	54

Figura 4.12 – Difratoogramas de raios X do substrato ZEI/UENF e dos filmes P00, P25 e P50, tratados termicamente a 900°C ou 1000°C, depositados sobre o substrato ZEI/UENF.	55
Figura 4.13 – Difratoograma de raios X dos filmes P00 (a), P25 (b) e P50 (c).	57
Figura 4.14 – Difratoograma de raios X do pó de MLE 20%at. produzido pelo método do citrato amorfo.	59
Figura 4.15 - Variação do $\ln \sigma.T$ ($S.cm^{-1}.K$) em função do inverso da temperatura de medida (K^{-1}) para substratos ZEI/UFMG e ZEI/UENF.	60
Figura 4.16 - Variação do $\ln \sigma.T$ ($S.cm^{-1}.K$) em função do inverso da temperatura de medida (K^{-1}) para filmes depositados sobre substrato ZEI/UFMG.	62
Figura 4.17 - Variação do $\ln \sigma.T$ ($S.cm^{-1}.K$) em função do inverso da temperatura de medida (K^{-1}) para filmes depositados sobre substrato ZEI/UENF.	63
Figura 4.18 - Variação do $\ln \sigma.T$ ($S.cm^{-1}.K$) em função do inverso da temperatura de medida (K^{-1}) para filmes P00, P50, SMG-P00 e SMG-P50.	65
Figura 4.19 – Circuito equivalente utilizado para avaliação das células MLE/ZEI/MLE e MLEp/ZEI/MLEp por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.	66
Figura 4.20 – Diagrama de Impedância no plano Nyquist das células MLE/ZEI/MLE e MLEp/ZEI/MLEp à temperatura de medida de 700°C.	68

Figura 4.21 – Diagrama de Impedância no plano Nyquist das células MLE/ZEI/MLE.	68
Figura 4.22 - Diagrama de Impedância no plano Nyquist das células MLEp/ZEI/MLEp.	69
Figura 4.23- Variação do $\ln ASR$ ($\Omega.cm^2$) em função do inverso da temperatura de medida (K^{-1}) para células MLE/ZEI/MLE e MLEp/ZEI/MLEp.	69
Figura 4.24 - Diagrama de Impedância no plano Nyquist das células MLE/ZEI/MLE em função do tempo a partir da ativação catódica.	70
Figura 4.25 - Diagrama de Impedância no plano Nyquist das células MLEp/ZEI/MLEp em função do tempo a partir da ativação catódica.	71

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Tipos de Pilhas a Combustível e suas principais vantagens, desvantagens e aplicações (Amado et al, 2007).	4
Tabela 2.2 - Sigla, composição e condutividade elétrica de catodos tipo perovskita usados em pilha a combustível do tipo óxido sólido na forma de volume (Amado et. al., 2007).	11
Tabela 2.3 - Energia de ativação e condutividade elétrica (medida a 800°C) das amostras obtidas por Gharbage e colaboradores (1995).	29
Tabela 2.4 - Energia de ativação do processo de condução nos filmes LSM dopados a 0, 20 e 40%at. de Sr, depositados sobre substratos de ZEI, tratados termicamente a 900° e 1000°C por 2 horas (Rabelo, 2009).	31
Tabela 3.1 – Parâmetros de deposição e tratamento térmico dos filmes depositados pela técnica de spray-pirólise:	40
Tabela 3.2 – Parâmetros de deposição e técnicas de caracterização aplicados a cada filme produzido.	45
Tabela 4.1 – Espessura estimada para os filmes sem adição de pó e com adição do pó comercial.	54
Tabela 4.2 – Tamanho médio de cristalito para os filmes P00, P25 e P50.	58
Tabela 4.3 – Valores da energia de ativação dos filmes SMG-P00 e SMG-P50.	63

Tabela 4.4 – Valores da energia de ativação dos filmes P00, P25 e P50. 64

Tabela 4.5 – Valores de ASR ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) para as células MLE/ZEI/MLE e MLEp/ZEI/MLEp, em função da temperatura de medida. 67

RESUMO

Neste trabalho são investigados os efeitos da adição do pó comercial de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ (MLE 20%at.) na solução precursora sobre a morfologia superficial, propriedades microestruturais e propriedades elétricas de filmes de MLE depositados pela técnica de spray-pirólise. Também é avaliada a influência da adição do mesmo pó obtido pelo método do citrato amorfo sobre o desempenho eletroquímico dos filmes, quando aplicados como eletrodos em células simétricas. Os filmes foram depositados sobre substratos de Zircônia Estabilizada com Ítria (ZEI) e tratados termicamente a 900 ou 1000°C por 2 horas. A caracterização por Microscopia de Varredura a Laser (confocal) demonstrou que os filmes tratados a 1000°C apresentaram uma tendência de melhoria da qualidade da morfologia superficial com a adição do pó. A caracterização pela técnica de difração de raios X revelou que o tratamento térmico das amostras propiciou a formação da fase com estrutura perovskita. Filmes com adição do pó apresentaram picos mais intensos e maiores tamanhos de cristalito, no entanto apresentaram picos relativos a fases secundárias (La_2O_3 e SrTiO_3). A caracterização elétrica pelo Método de Duas Pontas demonstrou que, de maneira geral, filmes depositados com a adição do pó e tratados a 1000°C por 2h apresentaram valores mais elevados de condutividade elétrica e menores valores de energia de ativação, em relação aos demais filmes. A caracterização das células simétricas por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) revelou que as células produzidas com filmes com a adição do pó de MLE 20%at, produzido pelo método do citrato amorfo, apresentaram resistência por polarização catódica em torno de 50% da apresentada pelas células compostas por filmes MLE produzidos a partir dos sais reagentes. Quando estes filmes sofreram processo de ativação catódica, os filmes depositados com adição do pó apresentaram um tempo superior de meia vida de ativação (280min), quando comparados aos filmes depositados sem adição do pó (170 min). Por fim, foi concluído que a adição de pó MLE 20%at. na solução precursora apresentou resultados consistentes para a produção de filmes MLE, para aplicação como catodos de PaCOS, com desempenho superior ao dos filmes produzidos pela técnica convencional de spray-pirólise.

ABSTRACT

In the study herein, were investigated the effects of adding $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ (LSM 20at.%) commercial powder on the surface morphology, microstructural properties and electrical properties of LSM films produced by spray-pyrolysis technique. Besides, were investigated the effect of the addition of the power, produced by amorphous citrate method, on electrochemical performance of films synthesised by that technique, when applied as electrodes in symmetric cells. Films were deposited over YSZ substrates, and heat treated at 900 or 1000°C for 2 hours. The analysis performed by Laser Scanning Microscopy showed a tendency of better surface morphology when films heat treated at 1000°C was deposited with addition of powder. X ray diffraction revealed that heat treatment propitiated the formation of expected phase with perovskite structure. Films produced with the addition of powder showed more intense peaks and higher crystallite sizes. However, it presented some peaks of secondary phases (La_2O_3 and SrTiO_3). Dual probe electrical measurement showed that, in general, films produced with powder addition and heat treated at 1000°C for 2 hours presented higher values of electrical conductivity and lower values of activation energy. Electrochemical Impedance Spectroscopy revealed that symmetric cell produced with films deposited with LSM 20at.% powder, synthesised by amorphous citrate method, presented less effects of cathodic polarization resistance, around 50%, when compared with the cell with films produced only with reagent salts. When these films suffered cathodic activation, films deposited with the addition of powder presented longer activation half-life time (280 min), when compared with films deposited without powder (170 min). In conclusion, the addition of powder MLE 20at.% in starting solution presented good results in order to provide films, to be used as cathodes in IT-SOFC, with higher performance than films produced by conventional spray-pyrolysis technique.

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

O cenário mundial de fontes de energia apresenta uma crescente exigência de tecnologias que possuam um baixo impacto ambiental. Associada a esta situação, a tecnologia de Pilhas a Combustível se tornou bastante promissora nos últimos anos, tendo em vista sua elevada eficiência energética e um uso mais racional da energia do ponto de vista ambiental (Weber e Tifée, 2004).

Tipicamente, as Pilhas a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS) operam a temperaturas próximas de 1000°C. Um dos principais problemas a serem solucionados nestes dispositivos é o desenvolvimento de materiais que resistam a extensos períodos de tempo em temperaturas desta ordem. Portanto, é desejável reduzir a temperatura de operação do dispositivo a valores entre 500° e 800°C (Florio et al., 2007). Entretanto, esta redução na temperatura provoca uma redução no desempenho da pilha. Uma das possíveis soluções para este problema é reduzir a espessura dos materiais utilizados através da tecnologia de filmes. Isto propicia uma redução nas perdas ôhmicas, além de facilitar o controle das interfaces onde ocorrem as trocas eletrônicas e iônicas (Charpentier et al., 2000).

A escolha da técnica de deposição de filmes está relacionada com a aplicação do material (Charojrochkul et al, 2004). Até o momento um grande número de técnicas tem sido empregado na preparação de filmes para componentes da pilha. Uma das técnicas que merecem destaque é a deposição por spray-pirólise. Esta técnica é considerada bastante atraente devido a sua simplicidade, versatilidade, baixo custo e eficiência (Venâncio, 2005).

Como os demais componentes, o catodo deve obedecer a importantes critérios como baixo custo, coeficiente de expansão térmica compatível aos outros componentes da pilha, estabilidade de fase, microestrutural e química durante a operação da pilha, além de alta condutividade elétrica e microestrutura porosa. Outra importante propriedade que este componente deve apresentar é alta atividade catalítica para reduzir o oxigênio. Vários óxidos dopados e óxidos mistos têm sido propostos para a atuação como catodo. Os materiais que apresentam propriedades e custos competitivos são as cerâmicas à base de manganita de lantânio (LaMnO_3) com estrutura perovskita do tipo ABO_3 (Amado et al., 2007).

Desta maneira, deve ser destacada a importância de linhas de pesquisa que tenham por objetivo o desenvolvimento de novos processos de produção e materiais que mantenham suas propriedades a longos períodos de uso, tendo em vista a diminuição da temperatura de operação das PaCOS (Florio et al., 2004). Neste contexto, insere-se a produção e caracterização de filmes de manganita de lantânio para utilização como catodo de Pilhas a Combustível de Óxido Sólido para utilização em temperaturas intermediárias (PaCOS-TI).

O objetivo desta dissertação é discutir a influência da adição de pó de manganita de lantânio dopada com estrôncio em 20%at. na solução precursora (MLE 20%at.) sobre as propriedades morfológicas, microestruturais, elétricas e eletroquímicas de filmes $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$. A fim de produzir filmes, para aplicação como catodos de PaCOS-TI, com desempenho superior aos filmes produzidos pela técnica convencional de deposição por spray-pirólise, que utiliza apenas reagentes na forma de sais na preparação da solução precursora.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Pilhas a Combustível

Uma Pilha (ou Célula) a Combustível é um dispositivo que realiza a conversão de energia química em eletricidade através da eletrocatalise. De maneira geral, 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. Portanto, este dispositivo não para de fornecer corrente elétrica enquanto houver contínua alimentação externa de combustível (Florio et al., 2004).

As principais vantagens apresentadas pelas Pilhas a Combustível, quando comparadas com as formas convencionais de geração de energia, são a produção de poluentes em muito menor quantidade, a possibilidade de construção modular, o potencial de co-geração e a alta eficiência de conversão de energia. Sendo assim, esta tecnologia apresenta grande potencial como alternativa tanto para motores a combustão (unidades móveis), como para geradores de energia de médio porte (100 kW) ou até plantas de alguns MW de potência (unidades estacionárias) (Weber e Tiffée, 2004).

2.2 - Configurações e Principais Tipos de Pilhas a Combustível

O termo Pilha a Combustível se refere à combinação de um eletrólito condutor de íons, um catodo (terminal positivo) e um anodo (terminal negativo). Existem vários tipos de Pilhas a Combustível. De maneira geral, estas são classificadas de acordo com o eletrólito que utilizam, uma vez que este componente determina a configuração e a temperatura de operação (Amado et al., 2007). Na tabela 2.1 estão representados os diferentes tipos de Pilhas a Combustível.

Outra possível classificação é de acordo com a temperatura de operação (T_0). Desta maneira, são classificadas da seguinte forma (Amado et al., 2007):

Pilhas para operação em:

- baixas temperaturas ($T_0 < 250^\circ\text{C}$)

Ex.: PCA, PCMP e PCAF.

- temperaturas intermediárias ($500^{\circ} < T_0 < 800^{\circ}\text{C}$)

EX.: PaCOS-TI, PCCF

- temperaturas altas ($T_0 > 800^{\circ}\text{C}$)

Ex.: PACOS

Tabela 2.1 - Tipos de Pilhas a Combustível e suas principais vantagens, desvantagens e aplicações (Amado et al, 2007).

Tipo	Eletrólito	T(°C)	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
PCMP	Polímero condutor de prótons	20-120	Alta densidade de potência. Operação flexível. Mobilidade	Custo da membrana.	Veículos, Unidades Estacionárias (UE), pequena potência
PCAF	Ácido Fosfórico 90-100%	160-220	Maior desenvolvimento tecnológico.	Vida útil limitada pela corrosão	UE
PCA	KOH concentrado	60-90	Cinética de redução do oxigênio favorável	Vida útil limitada pela contaminação do eletrólito CO_2	UE, Veículos
PCCF	Carbonatos fundidos	600-800	Tolerância a CO/CO_2 . Eletrodos a base de Ni. Reforma interna	Corrosão do catodo.	UE, Co-geração eletricidade/calor
PaCOS	Zircônia dopada ZrO_2 (ZEI)	800-1000	Alta eficiência (cinética favorável). Reforma interna	Problemas de Materiais. Expansão térmica	UE, Co-geração eletricidade/calor

As diversas tecnologias possuem basicamente o mesmo princípio de operação. No caso mais simples, quando o combustível é o hidrogênio, os elétrons gerados pela separação das moléculas no anodo, são conduzidos por meio de um circuito elétrico externo até o catodo, originando uma corrente elétrica contínua. No catodo, o qual é alimentado pelo oxigênio, são formados íons O^{2-} que são transferidos para o anodo através do eletrólito (Haile, 2003).

As pilhas do tipo óxido sólido, quando comparadas às demais variações, se destacam por serem os únicos dispositivos que possuem todos os componentes no estado sólido. Desta forma, problemas relativos à corrosão dos materiais se tornam menos críticos (Singhal, 2002). As PaCOS também podem operar com hidrogênio obtido a partir da reforma de um combustível primário, com um nível de pureza inferior aos exigidos pelas Pilhas a Combustível Poliméricas (as mais utilizadas atualmente para aplicação em automóveis) (Florio et al., 2007).

2.3 - Pilhas a Combustível de Óxido Sólido

Uma Pilha a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS) consiste, basicamente, de dois eletrodos porosos (catodo e anodo) separados por um eletrólito sólido formado por um óxido denso. As reações eletroquímicas de oxidação do combustível e redução do oxidante ocorrem na interface entre o eletrodo e o eletrólito, chamada contorno de tripla fase (CTF) (Florio et al., 2007). A figura 2.1 ilustra o esquema.

Atualmente, a PaCOS tem se mostrado bastante promissora para a geração de energia em módulos estacionários devido a sua flexibilidade de combustível. Podendo operar com hidrocarbonetos reformados ou não, além de apresentar potencial para a co-geração de energia através de seus subprodutos. A figura 2.2 apresenta o esquema da reação global de uma pilha operando com a realização da reforma interna do metano (Klein et al., 2009). No entanto, este dispositivo também apresenta potencial para a aplicação em unidades móveis como, por exemplo, unidades de geração de força auxiliar para veículos e, mais recentemente, para aplicações portáteis (Amado et al., 2007).

As PaCOS são consideradas os dispositivos mais eficientes na conversão eletroquímica de um combustível em energia elétrica. Sua eficiência varia entre 50 e 60%, e no caso de reaproveitamento do calor gerado, pode-se atingir uma eficiência global de 70 a 90% (Weber e Tifée, 2004). Estes dispositivos também apresentam valores menores de emissão de poluentes em relação a outras tecnologias concorrentes como motores a gasolina, a diesel e microturbinas a gás (figura 2.3).

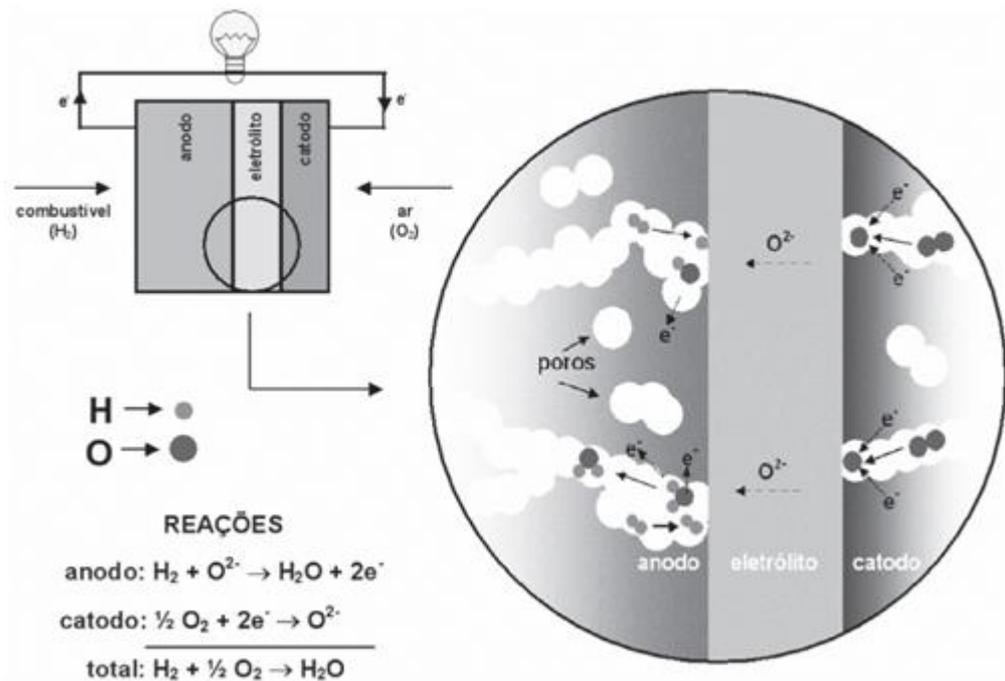


Figura 2.1 – Diagrama esquemático do funcionamento e das reações em pilhas a combustível de óxido sólido, utilizando eletrólitos condutores de íons oxigênio (Florio et al., 2007).

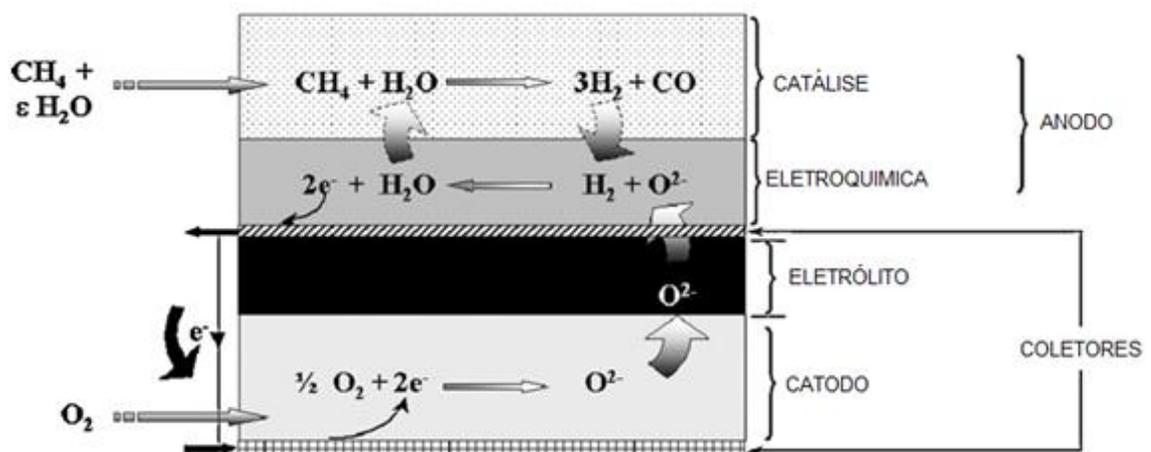


Figura 2.2 – Princípio da reforma interna com uma membrana catalítica associada ao anodo (Klein et al., 2009).

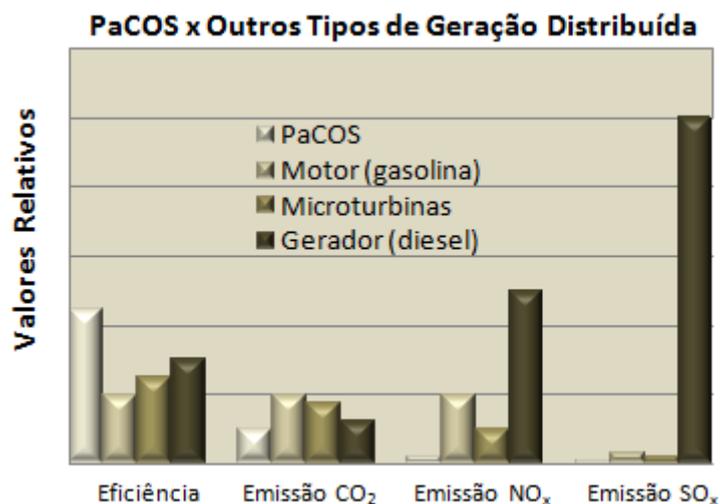


Figura 2.3 – Diagrama comparativo da eficiência e emissão de gases poluentes de PaCOS e outros sistemas de geração de energia elétrica (Florio et al., 2007).

A elevada temperatura de operação (normalmente entre 800 e 1000°C) tem condicionado a lista de possíveis materiais a serem utilizados devido a problemas relacionados à degradação a longos períodos de operação, pois interferem nos fenômenos termicamente ativados necessários ao funcionamento. Dentre os principais problemas relacionados à temperatura, se destacam: envelhecimento térmico, incompatibilidade de coeficiente de expansão térmica e sinterização (Florio et al., 2007).

2.3.1 - Configurações de uma Pilha a Combustível de Óxido Sólido

As PaCOS são construídas através de um empilhamento de várias camadas de materiais. O fato de seus componentes serem sólidos torna possível uma grande variedade de configurações, dependendo do projeto específico da pilha. Atualmente, os tipos mais comuns de PaCOS que tem sido desenvolvidos são: Projeto Segmentado em Série, Projeto Tubular, Projeto Monolítico e o Projeto Planar (Florio et al., 2007). No Projeto Planar, a pilha é configurada como placas lisas retangulares ou circulares que são ligadas eletricamente em série através de um interconector, como representado na figura 2.4.

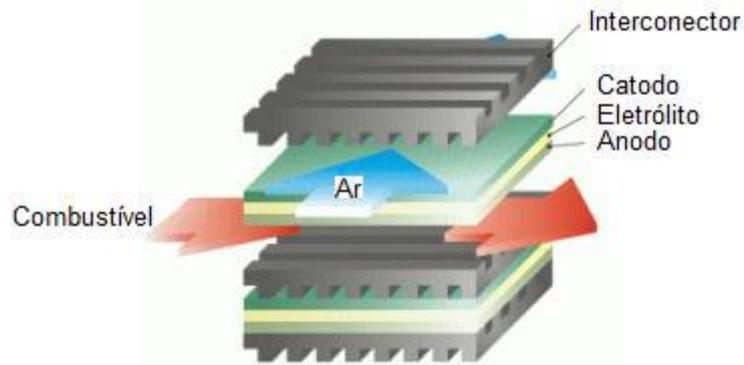


Figura 2.4 - Componentes Básicos de uma Pilha a Combustível de Óxido Sólido (Amado et al., 2007).

Para o projeto de uma PaCOS, são consideradas configurações tanto auto-suportadas como suportadas por um componente externo (Singhal, 2002). Na configuração auto-suportada, um componente (catodo, eletrólito ou anodo) fornece sustentação estrutural à Pilha (figura 2.5) (Minh, 2004). Na configuração com suporte externo, a célula é configurada a partir de camadas finas depositadas no interconector ou em uma carcaça porosa (figura 2.6) (Minh, 2004).

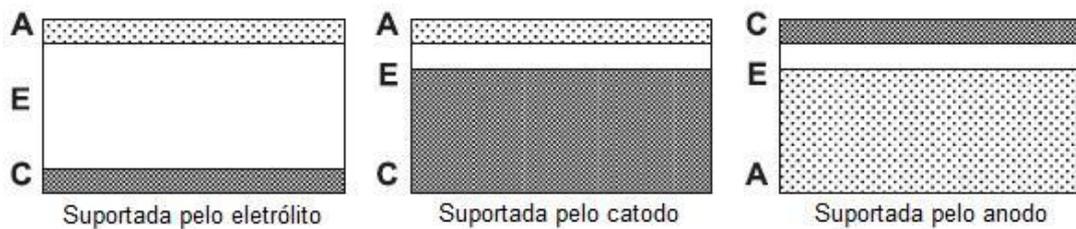


Figura 2.5 - Configurações de uma PaCOS auto-suportada (Minh, 2004).



Figura 2.6 - Configurações de uma PaCOS suportada por componente externo (Minh, 2004).

2.3.2 - Componentes de uma Pilha a Combustível de Óxido Sólido

Como citado na seção 2.3.1, as Pilhas a Combustível são compostas por três componentes (anodo, eletrólito e catodo). Na prática, cada pilha pode produzir uma diferença de potencial menor ou igual a 1 V. Deste modo, para se obter níveis úteis de potência elétrica, diversas pilhas são associadas em série através de um componente denominado interconector, o qual realiza a conexão elétrica entre o catodo de uma pilha ao anodo de outra (Minh, 1993). De maneira geral, todos os componentes de uma pilha devem apresentar determinadas características (Minh, 2004):

- Estabilidade química, de fase, morfológica e dimensional em ambientes redutores e/ou oxidantes.
- Coeficiente de expansão térmica similar aos demais componentes
- Condutividade elétrica apropriada
- Alta resistência e tenacidade
- Facilidade de fabricação
- Baixo custo

2.3.2.1 - Interconector

O material utilizado como interconector deve ser bom condutor eletrônico e ser estável em atmosferas altamente oxidantes e redutoras. Além disso, deve ter baixa permeabilidade ao oxigênio e ao hidrogênio, para minimizar a combinação direta entre o oxidante e o combustível. Os materiais cerâmicos mais utilizados são as cromitas de lantânio (LaCrO_3) com estrutura tipo perovskita dopadas com metais alcalinos terrosos como, por exemplo, cálcio, magnésio e estrôncio. Estes materiais, apesar de apresentarem boa condutividade eletrônica e expansão térmica próxima a da zircônia, apresentam elevado custo e estabilidade moderada (Amado et al., 2007).

Nos últimos anos, com a tendência de redução da temperatura de operação para temperaturas intermediárias, tem se obtido um bom desempenho com a utilização de interconectores metálicos como, por exemplo, níquel, ligas de cromo ou de ferro, ou ainda um metal/cermeto $\text{CrFe/Y}_2\text{O}_3$. Quando comparados aos interconectores cerâmicos, estes interconectores apresentam maior condutividade térmica e eletrônica, além de serem mais simples de serem produzidos (Amado et

al., 2007). A utilização de aço inoxidável ferrítico tem recebido relativa atenção devido à alta ductilidade, boa trabalhabilidade e baixo custo relativo (Changjing et al., 2006).

2.3.2.2 - Eletrólito

Além de atender os requisitos gerais citados anteriormente, o eletrólito também deve ser denso, de forma a evitar a mistura dos gases, apresentar elevada condutividade iônica (maior que $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ a 900°C) e baixíssima condutividade eletrônica (menor que $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ a 900°C). Além de ser mecanicamente resistente (resistência à fratura maior que 400 MPa à temperatura ambiente). O material mais largamente utilizado para a fabricação deste componente é a Zircônia estabilizada com Ítria (ZEI) em 3%mol ou 8%mol (Weber e Tiffée, 2004).

2.3.2.3 - Anodo

O anodo deve ser poroso para permitir a entrada do hidrogênio para os sítios da reação de oxidação e devem apresentar boa condutividade eletrônica (Weber e Tiffée, 2004). Os materiais mais utilizados como anodo são cermetos de Ni-ZEI, os quais fornecem alto desempenho eletroquímico e boa estabilidade química com um custo relativamente reduzido. A microestrutura, tamanho de grão, porosidade e distribuição de fases do cermeto tem papel crítico na determinação do desempenho e estabilidade do anodo na pilha a combustível (Aguiar et. al., 2005).

2.3.2.4 - Catodo

Assim como o anodo, o catodo deve ser poroso para permitir a chegada do gás aos sítios da reação. Deve ser estável a atmosferas altamente oxidantes, além de apresentar alta atividade catalítica para reduzir o oxigênio (Florio et al., 2004). Outra característica de extrema importância que este componente deve apresentar é uma elevada condutividade eletrônica, para permitir que os elétrons do circuito externo também atinjam os sítios da reação (Charpentier et al., 2000).

Os materiais que atendem estes requisitos são as cerâmicas com estrutura do tipo da perovskita com íons lantanídeos na sua composição. Dentro desta classe de materiais se destacam as manganitas, cromitas e cobaltitas de lantânio dopadas. A dopagem permite uma otimização das propriedades elétricas destes materiais e uma

menor reatividade com o eletrólito mais comum (ZEI) (Amado et al., 2007). A tabela 2.2 lista os principais materiais utilizados.

Tabela 2.2 - Sigla, composição e condutividade elétrica de catodos tipo perovskita usados em pilha a combustível do tipo óxido sólido na forma de volume (Amado et. al., 2007).

Material	x/y	Condutividade Eletrônica (S/cm)
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$	0,5	300 (947°C)
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$	0,2	80 (1000°C)
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$	0,2	1000 (1000°C)
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$	0,2/0,2	890 (1000°C)
$\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ Ln=La, Pr, Nd,Gd	0,2/0,4	255 (1000°C)
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$	0,2/0,4	305 (1000°C)
$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3-\delta}$	0,1	290 (827°C)
$\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$	0,5	5 (650°C)
$\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$	0,5	10 (650°C)
$\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_x\text{FeO}_{3-\delta}$	0,2	10 (650°C)

Dentre os materiais listados, o que tem apresentado melhores valores quanto à atividade catalítica e estabilidade sob as condições de operação é a manganita de lantânio dopada com estrôncio (MLE). Sendo assim, este é um possível material a ser utilizado como catodo de uma pilha para operação em temperaturas intermediárias (500° a 800°C) (Amado et al., 2007).

O desempenho das pilhas em temperaturas reduzidas depende fortemente das propriedades da interface catodo-eletrólito, uma vez que a resistência por polarização interfacial aumenta de acordo com a redução desta temperatura. Deste modo, é necessária uma otimização desta interface, no sentido de favorecer o acomodamento microestrutural, os mecanismos eletroquímicos e os fenômenos de transporte que ocorrem nesta região.

A reação global para a redução do oxigênio no catodo acontece em uma série de processos que ocorrem na superfície e no volume do catodo, bem como na interface catodo-eletrólito e no contorno de tripla fase. Na figura 2.7 são citadas as principais etapas desta reação: difusão gasosa (externa ao eletrodo ou em seus poros); adsorção ou dissociação do oxigênio na superfície do eletrodo ou eletrólito; difusão do oxigênio adsorvido sobre o eletrodo, sobre o eletrólito até o CTF, ou na interface eletrodo-eletrólito; transferências de cargas. Um ou mais destes processos podem ser limitantes nas reações catódicas (Chen et al., 2004).

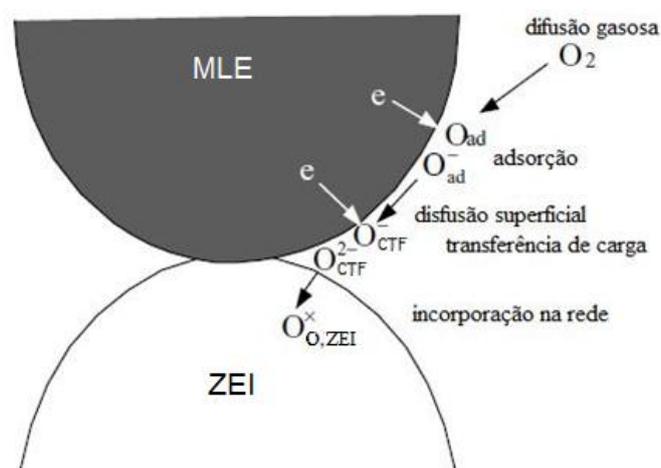


Figura 2.7 – Diagrama esquemático das reações que ocorrem no contorno de tripla fase (CTF) (Chen et al., 2004).

2.4 - Tecnologias de Deposição de Filmes

A tecnologia de filmes tem sido bastante desenvolvida para a síntese dos componentes integrantes das Pilhas a Combustível de Óxido Sólido. Esta tecnologia, aplicada ao estudo das pilhas, permite a redução da espessura dos componentes, o que proporciona uma redução das perdas ôhmicas e por polarização, tornando possível a redução da temperatura de operação sem causar redução no desempenho do dispositivo. (Charpentier et al., 2000)

Um grande número de técnicas tem sido empregado na preparação de filmes para componentes da pilha. Dentre as principais técnicas podemos citar métodos físicos, métodos químicos de deposição e técnicas de processamento de pós cerâmicos (Charojrochkul et al., 2004). A principal característica dos métodos físicos

é que o transporte das partículas a partir da fonte geradora até o substrato é realizado por meios físicos. Isto requer, portanto, ambientes com baixas condições de pressão. Normalmente estas tecnologias apresentam custos elevados quanto à implementação e manutenção (Rubio-Zuazo et al, 2005). Os métodos químicos são assim denominados por envolverem reações químicas na superfície do substrato. De maneira geral, estas técnicas não fazem uso de sistema de vácuo e apresentam altas taxas de deposição. Contudo, requerem altas temperaturas de substrato e produzem substâncias voláteis que podem ser tóxicas ou corrosivas. A escolha do método de deposição apropriado esta intimamente relacionada com a aplicação do material (Charojrochkul et al, 2004).

2.4.1 - Deposição Física por Pulverização Catódica

A pulverização catódica (sputtering) se trata de um método de deposição física por vapor. Esta técnica consiste na transferência controlada de átomos de uma fonte (alvo) para um substrato onde há a nucleação e formação de um filme. O alvo e o substrato são colocados em duas placas metálicas justapostas em uma câmara com um gás em baixa pressão (geralmente argônio). É aplicada uma tensão negativa no alvo (catodo) enquanto o substrato é aterrado (anodo). O campo elétrico estabelecido ioniza o gás formando um plasma. Os íons positivos gerados bombardeiam o alvo e provocam a ejeção de átomos que são depositados no substrato.

A aplicação de rádio-freqüência (RF) no alvo proporciona a formação de um plasma com um maior conteúdo de íons positivos. A literatura relata a deposição por pulverização catódica com utilização de rádio-freqüência (RF Sputtering) de um filme $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$, com espessura de $1\mu\text{m}$, em substratos de zircônia e alumina. Este filme, após tratamento térmico a 900°C por 4 horas, apresentou uma estrutura densa, que não é adequada para a aplicação como catodo, e com algumas trincas. A difração de raios X revelou apenas picos correspondentes a estrutura da perovskita (Gharbage et al., 1995).

2.4.2 - Deposição Química de Vapor de Metalorgânico

Esta técnica faz uso de metalorgânicos (compostos formados por metais ligados a radicais orgânicos) como precursores, que após reações de decomposição ou pirólise, formam o filme de interesse.

Foram produzidos por esta técnica filmes $\text{La}_{0,22}\text{Sr}_{0,78}\text{MnO}_3$, depositados sobre substratos de aço inoxidável a 900°C e sem posterior tratamento térmico, com espessura de 20 e $60\mu\text{m}$, com boa aderência e poucos defeitos. A análise de espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS) revelou um filme de composição homogênea e de estequiometria desejada (Orlando et al., 2002).

2.4.3 - Deposição Química por Spray Assistido por Plasma

Esta técnica combina a boa aderência obtida pelos métodos químicos e as baixas temperaturas de deposição dos métodos físicos. O plasma gerado por microondas ou por campo elétrico fornece a energia para que ocorra a ionização, dissociação e excitação dos reagentes. As espécies resultantes são adsorvidas em um substrato.

Em trabalho realizado com esta técnica, $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ foi preparada através da sinterização em fase sólida dos pós dos reagentes e após sofrer cominuição para atingir o tamanho de partícula adequado, um plasma de Ar e H_2 foi utilizado para fundir e acelerar estas partículas. Posteriormente, foi realizado um tratamento térmico a 800°C por 0,5h. A análise dos dados obtidos pela caracterização elétrica, pelo método de quatro pontas, e a pela difração de raios X apontou que o tratamento térmico eliminou a fase metaestável presente nos filmes como-depositados, o que provocou um aumento da condutividade (Li et al., 2005).

2.4.4 - Deposição Química por Spray Assistido por Chama

Esta técnica envolve a decomposição e vaporização dos precursores líquidos e gasosos por uma chama, ocasionando reações químicas que levam à formação de um filme sobre um substrato aquecido. Todo processo é realizado a temperaturas relativamente baixas e com elevada taxa de deposição. A deposição por spray assistido por chama é considerada uma técnica eficiente na produção de filmes MLE para utilização como catodo poroso em PaCOS por possuir custo eficaz e produzir filmes com determinada qualidade em termos de microestrutura e propriedades elétricas (Charojrochkul et al, 2004).

2.4.5 - Deposição Química por Spray-Eletrostático

A deposição por spray-eletrostático (DSE) ocorre da seguinte maneira: a solução precursora é atomizada por um campo elétrico estabelecido entre o bico e o

substrato. O spray formado da origem a um filme sobre o substrato aquecido (figura 2.8).

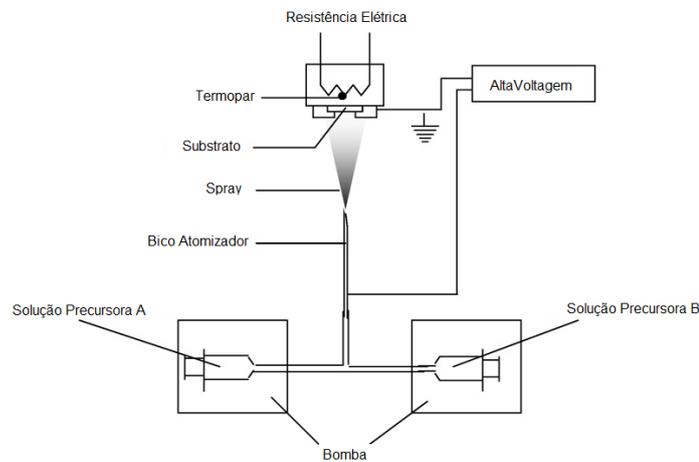


Figura 2.8 – Sistema utilizado para a técnica DSE na produção de um filme composto (Princivalle e Djurado, 2008).

Esta técnica é altamente dependente das características físicas e químicas da solução precursora (solubilidade; ponto de ebulição; condutividade; viscosidade), dos parâmetros do sistema (distância bico substrato; voltagem aplicada; temperatura de substrato) e do tempo de deposição.

Na literatura é relatado que a DSE é adequada para a produção de filmes densos de ZEI (Perednis et al., 2005), filmes de MLE nanoestruturados e filmes compostos de MLE-ZEI com alta aderência ao substrato (Princivalle e Djurado, 2008).

2.4.6 - Deposição Química por Spray- Pirólise

Esta técnica é uma das variações dos processos de deposição química por vapor. Um spray gerado pela combinação de um gás de arraste e uma solução aquosa contendo os sais solúveis dos átomos do composto desejado, em proporções estequiométricas, é depositado sobre um substrato aquecido. Ocorre a vaporização dos compostos voláteis e a decomposição térmica na superfície do substrato, formando um filme (Ohring, 1991). A ilustração de um sistema de deposição por spray-pirólise é apresentada no item 3.1.3 (figura 3.1).

O sistema de deposição de filmes por spray-pirólise é constituído das seguintes partes: sistema de formação do spray, sistema de aquecimento do

substrato, controle da temperatura e sistema de exaustão. As características dos filmes depositados são altamente dependentes de parâmetros de deposição como: a temperatura de substrato, concentração da solução precursora, fluxo da solução, pressão do gás de arraste, tempo de deposição e distância entre o bico atomizador e o substrato. Esta técnica apresenta um baixo custo de aplicação, pois não faz uso de sistema de vácuo e os gastos energéticos e com materiais são relativamente reduzidos. Além disso, é versátil, por permitir a obtenção de diversos tipos de filmes com diferentes propriedades, variando os componentes da solução e os parâmetros de deposição. Apesar das vantagens citadas, esta técnica é altamente dependente do operador para o controle dos parâmetros durante a deposição.

Em trabalho realizado utilizando a deposição por spray-pirólise, foram produzidos filmes LaMnO_3 e $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ em substratos de quartzo, Si (0 0 1) e SrTiO_3 a 380°C . Para obtenção da solução precursora foram dissolvidos $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e glicol etileno. Posteriormente, estes filmes foram tratados termicamente a 960°C por 2 horas em atmosfera ambiente. Foram obtidos filmes porosos, com superfície uniforme e tamanhos de grão entre 250 e 300nm (Todorovska et al., 2006).

2.4.7 - Sol Gel

O processo sol gel consiste em um método químico realizado a baixas temperaturas que, sob condições apropriadas, dá origem a um gel úmido que, após etapas de envelhecimento, secagem e densificação, dá origem a um produto final sólido (Rambadu et al, 2006).

De acordo com a forma de deposição do filme ao substrato, este processo possui duas variações (Nassar e Ciuffi, 2003):

- Dip-coating: imersão e emersão do substrato em solução coloidal, com posterior aquecimento para evaporação de solventes.
- Spin-coating: gotejamento de solução coloidal em substrato com movimento de rotação (250 a 3000RPM) por 0,5 a 1min, com posterior aquecimento para evaporação de solventes e remoção de resíduos orgânicos.

Em trabalho realizado utilizando a técnica Sol Gel, em temperatura de deposição de 400°C, foram produzidos filmes MLE em 0, 20 e 40%at.Sr. Foi observado que a condutividade elétrica foi mais elevada para maiores concentração de dopantes, como esperado. Porém, também propiciou um aumento no coeficiente de dilatação térmica (Gaudon et al., 2004).

2.4.8 - Técnica de Processamento de Pós Cerâmicos por Screen-Printing

A técnica de Screen-Printing ou Serigrafia sobre tela consiste na prensagem de uma pasta viscosa formada pela mistura do pó cerâmico, uma pasta orgânica e de plastificantes através de uma tela com o auxílio de uma lâmina. Os filmes obtidos são, então, secos e sinterizados em temperaturas elevadas (figura 2.9). Esta técnica permite a deposição de filmes de diversas formas, espessuras e tamanhos. Todavia, devem ser considerados parâmetros tais como tamanho de grão, densidade da pasta e propriedades da superfície do substrato (Pelosato et. al., 2004).

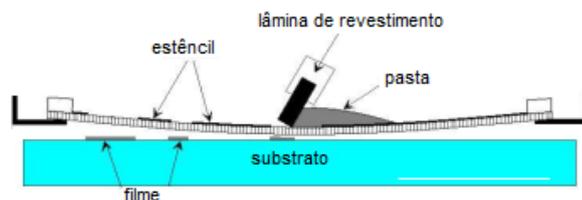


Figura 2.9 – Ilustração do sistema utilizado para a técnica screen-printing (<http://www.solgel.com/articles/Nov00/mennig.htm>, 2010).

2.5 - Propriedades da Manganita de Lantânio

2.5.1 - Propriedades Morfológicas

As características morfológicas dos materiais utilizados como componentes influenciam diretamente no desempenho dos processos envolvidos na operação das PaCOS. Desta forma, a análise dos aspectos físicos, tais como homogeneidade, rugosidade, espessura, porosidade, presença de trincas e/ou defeitos, é de extrema importância para a obtenção de um eletrodo adequado.

A morfologia de filmes depositados por spray-pirólise é altamente dependente dos parâmetros utilizados durante a deposição e posterior tratamento térmico. Outro importante fator que deve ser abordado durante a análise das características da

morfologia de filmes depositados por esta técnica é a diferença no coeficiente de expansão térmica (CET) do filme produzido com o substrato utilizado. O que pode ocasionar descasamento da interface filme-substrato. Este efeito é comumente observado em filmes processados termicamente (Gharbage et al., 1995).

Charpentier e colaboradores (2000) relatam a produção de um filme homogêneo de $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, com 5 μm de espessura e com elevada porosidade (tamanho de poro entre 2 e 3 μm) distribuída uniformemente, através da técnica de spray-pirólise e posterior tratamento térmico a 900°C por 2 horas em atmosfera ambiente (figura 2.10). Os autores salientam a importância da produção de um filme poroso para permitir a chegada do oxigênio à região do contorno de tripla fase.

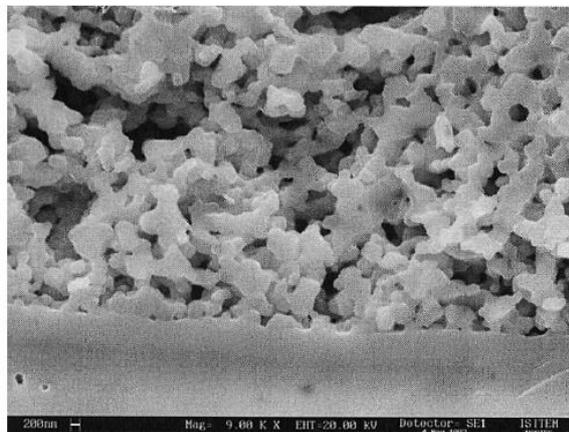


Figura 2.10 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da seção transversal de um filme $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ depositado sobre substrato de ZEI, tratados termicamente a 900°C por 2 horas (Charpentier et al., 2000).

Venâncio (2005) observou que filmes LaMnO_3 e MLE como depositados pela técnica de spray-pirólise em substratos de silício monocristalino apresentaram uma superfície bastante homogênea e com grãos uniformes, para temperaturas de deposição próximas a 400°C. Para temperaturas inferiores, a autora relata a formação de um filme denso de aparência gelatinosa. Para filmes depositados a temperaturas mais elevadas, houve a formação de partículas de óxido, tornando pobre a aderência ao substrato. Estes resultados conferem com dados encontrados por outros autores (Choy et al., 1997; Gharbage et al., 1995).

As figuras 2.11 e 2.12 apresentam as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para filmes MLE documentadas por Rabelo (2009) para

demonstrar a influência da taxa de resfriamento e aquecimento durante o tratamento térmico sobre a morfologia de filmes depositados por spray-pirólise. Foi constatado que filmes tratados a uma taxa de aquecimento e resfriamento relativamente baixa ($3^{\circ}\text{C}/\text{min}$) apresentaram uma menor concentração de trincas, maior porosidade e formação de grãos com contornos bem definidos, quando comparado a filmes tratados a uma taxa de aquecimento e resfriamento mais elevada ($15^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Neste mesmo estudo, foram comparadas as morfologias dos filmes de MLE tratados a 900°C dopados em 0 e 20%at de Sr. As micrografias apresentadas na figura 2.13 indicam a existência de microporosidade. A porosidade foi estimada em torno de 20% nos filmes intrínsecos e 35% nos filmes dopados, através de técnicas de estereologia.

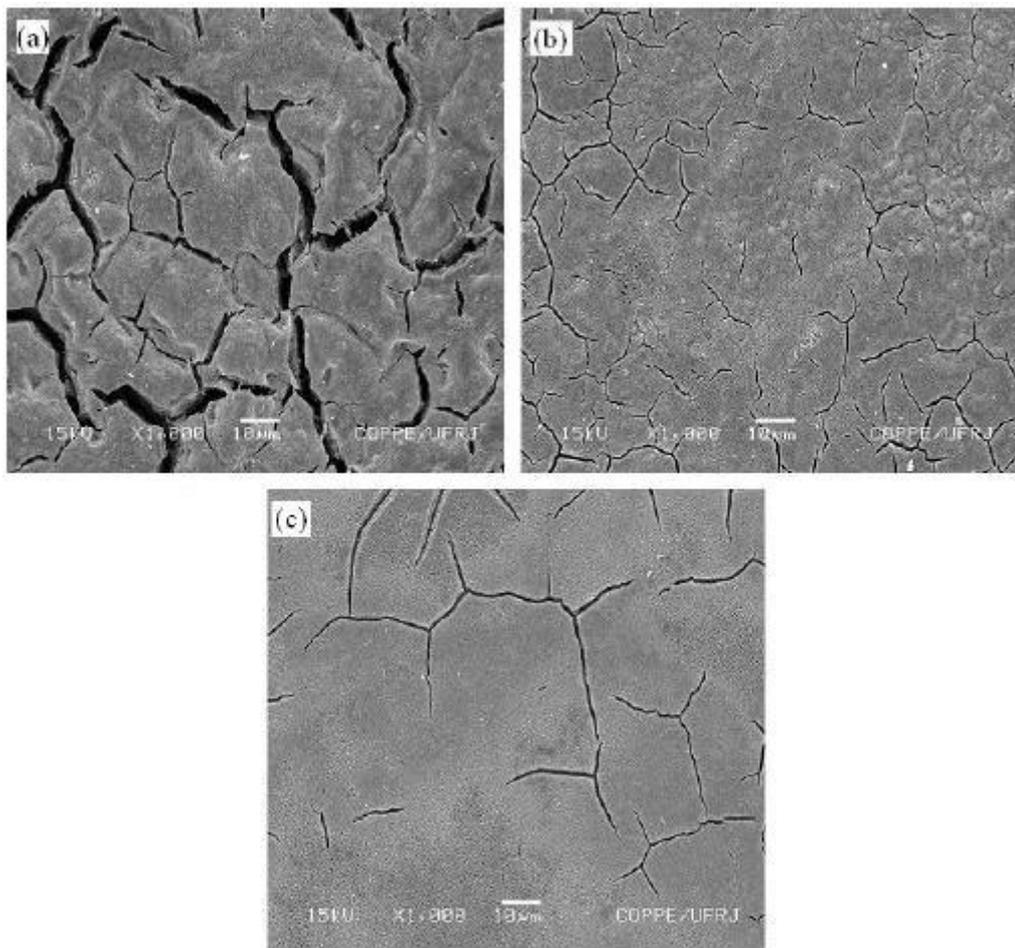


Figura 2.11 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície de filmes MLE depositados sobre substratos de ZEI, tratados termicamente a 1000°C por 2 horas, com taxa de aquecimento e resfriamento de $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$: a) LaMnO_3 , (b) $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ e (c) $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ (Rabelo, 2009).

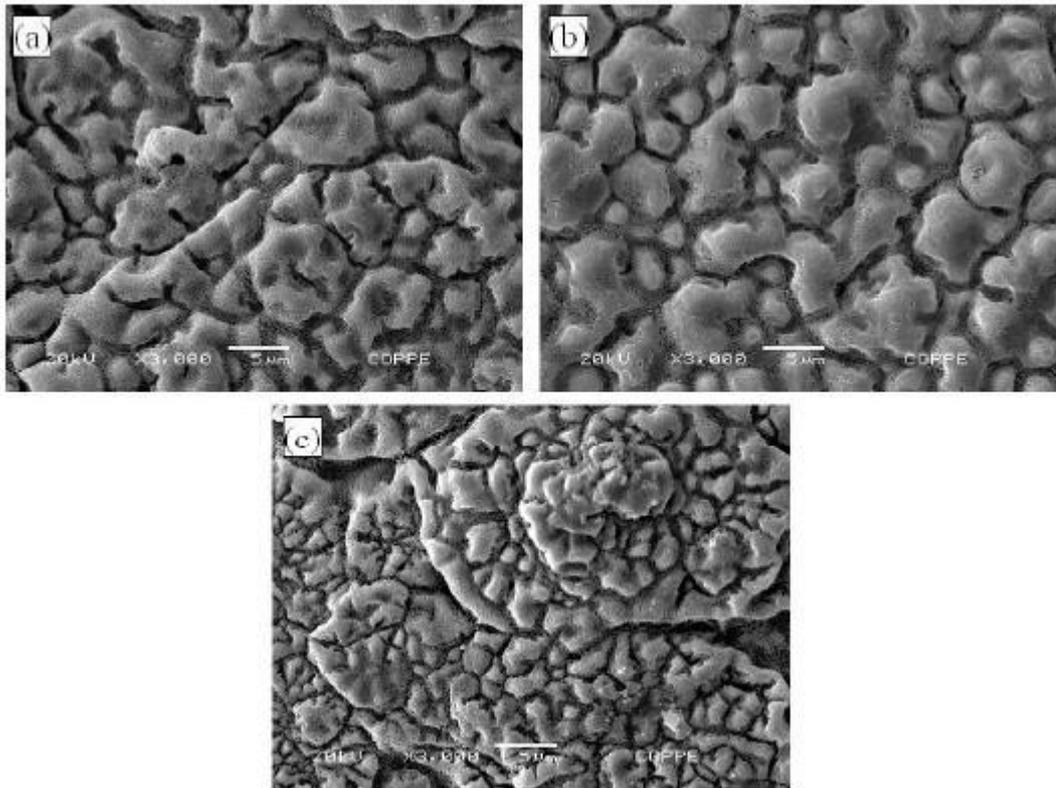


Figura 2.12 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura das superfícies de filmes MLE depositados sobre substratos de ZEI, tratados termicamente a 1000°C por 2 horas com taxa de aquecimento e resfriamento de 3°C/min: a) LaMnO_3 , (b) $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ e (c) $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ (Rabelo, 2009).

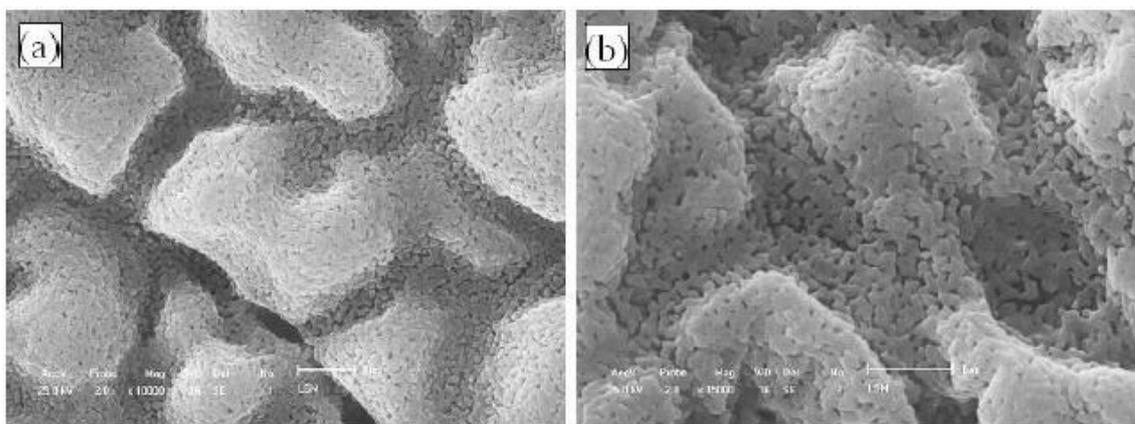


Figura 2.13 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura mostrando a estrutura porosa dos filmes de LaMnO_3 (a) e $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ (b), depositados sobre ZEI, tratados termicamente a 900°C, no aumento de 10.000X (Rabelo, 2009).

Para filmes tratados nas temperaturas de 900° (figura 2.14) e 1000°C (figura 2.15), a autora comenta que os filmes intrínsecos apresentaram uma estrutura com maior densidade e filmes dopados (20 e 40%at. de Sr) apresentaram uma estrutura porosa e com boa aderência ao substrato (Rabelo, 2009).

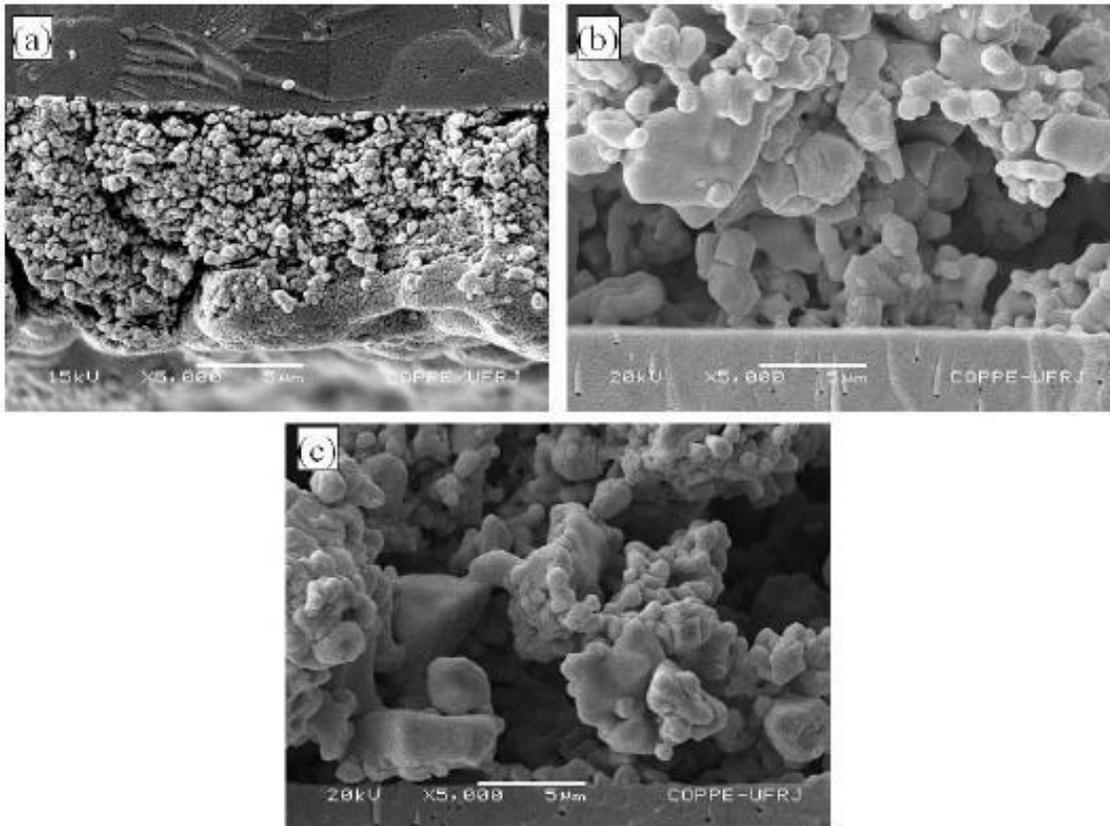


Figura 2.14 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da secção transversal de filmes MLE tratados termicamente a 900°C com taxa de aquecimento controlada a 3°C/min: (a) LaMnO_3 , (b) $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ e (c) $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ (Rabelo, 2009).

Todorovska e colaboradores (2006) utilizaram a técnica de spray-pirólise na deposição de filmes de LaMnO_3 e $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ sobre substratos de quartzo, Si (0 0 1) e SrTiO_3 aquecidos a 380°C. As amostras foram termicamente tratadas a 960°C em atmosfera ambiente por 2 horas. Foram obtidos filmes porosos, com superfícies uniformes e baixo valor de espessura (150nm) (Figura 2.16).

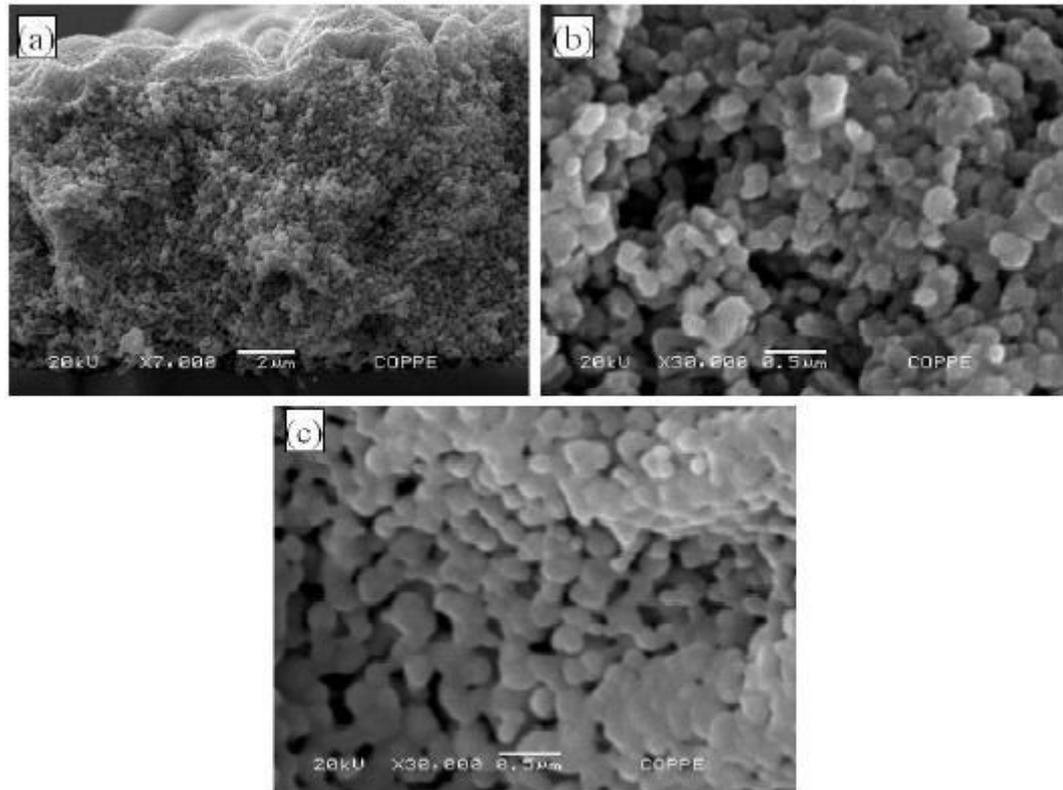


Figura 2.15 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura das secção transversais de filmes MLE termicamente tratados a 1000°C com taxa de aquecimento controlada a 3°C/min: (a) LaMnO_3 , (b) $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ e (c) $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ (Rabelo, 2009).

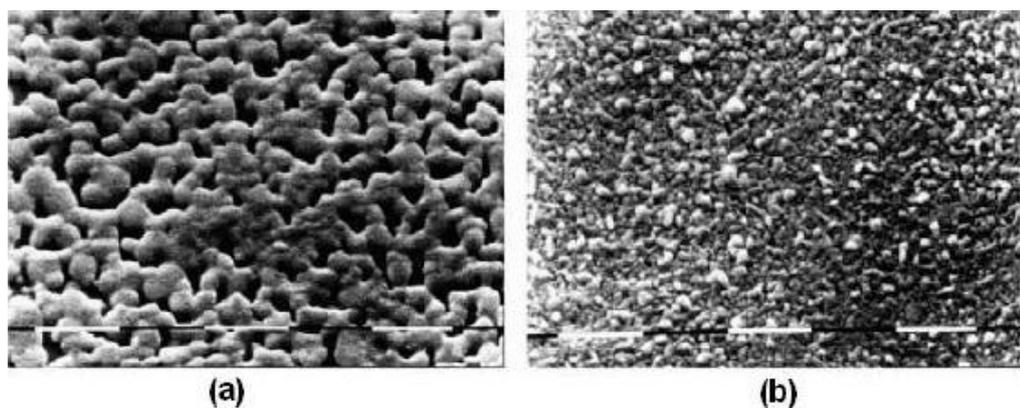


Figura 2.16 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes (a) LaMnO_3 e (b) $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ com espessuras de 150 nm, no aumento de 20.000X - (Todorovska et. al., 2006).

2.5.2 Propriedades Microestruturais

A figura 2.17 apresenta a célula unitária correspondente à estrutura da Perovskita ABO_3 .

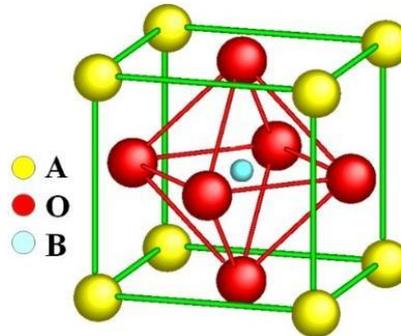


Figura 2.17. Célula unitária da perovskita cúbica perfeita, com o octaedro BO_6 localizado no interior de um cubo formado pelos íons do sítio A (ferroeletricos.com/perovskita.html).

Nos sítios A são localizados íons bivalentes (alcalinos terrosos com Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) e/ou íons trivalentes (terra raras como La^{3+} , Pr^{3+}). A possibilidade de existência de íons bivalentes e trivalentes simultaneamente em sítios A conduz a valência mista dos íons de manganês no sítio B (Mn^{3+} e Mn^{4+}), em função do equilíbrio de carga. Os íons B (Mn) ocupam o centro do cubo e os íons A (La e íons dopantes) os vértices. Em torno de cada íon de manganês formam-se octaedros de íons de oxigênio. Grande parte das manganitas apresenta distorções a partir da estrutura cúbica ideal das perovskitas (Gaudon et al., 2002).

Em estudo desenvolvido por Todorovska e colaboradores (2006) com filmes intrínsecos e dopados com 20%at. de cálcio, depositados pela técnica de spray-pirólise sobre substratos de quartzo fundido e quartzo-beta aquecidos a $380^{\circ}C$, foi observado que o difratograma de raios X obtido (figura 2.18) é bem próximo ao padrão de referência utilizado (padrão relativo a $La_{0,6}Ca_{0,4}MnO_3$). O tratamento térmico causou alguns desvios na intensidade relativa dos picos. Não foram observadas interações com o substrato. Os autores também concluíram que a presença de oxigênio na atmosfera de tratamento não é um fator determinante na estrutura dos filmes. O tamanho de cristalito para os filmes $LaMnO_3$ foi de 47 nm.

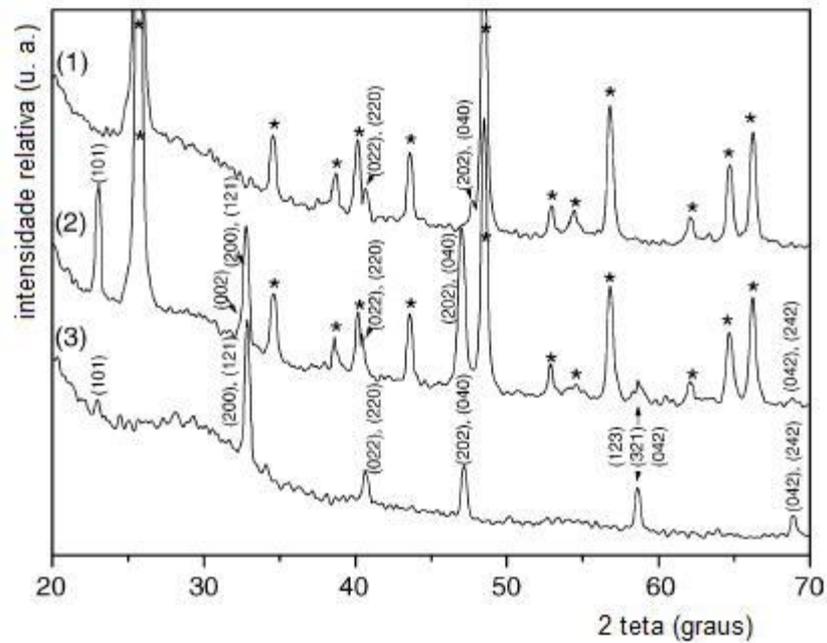


Figura 2.18 - Difratoograma de raios X (Cu K α) de filmes de La_{0,7}Ca_{0,3}MnO₃ em substratos de quartzo-beta, tratados termicamente a 920°C (1) e 960°C (2) e de quartzo fundido, tratados termicamente a 960°C em atmosfera ambiente (3), durante 2 horas; são mostrados os índices de Miller; os picos marcados com o símbolo ‘ * ’ pertencem ao substrato (Todorovska et al., 2006).

Em um estudo desenvolvido no PPGE/UFPA (Rabelo, 2009), foram produzidos filmes de manganita de lantânio intrínsecos e dopados com estrôncio a 20% e 40%at. através da técnica de deposição por spray-pirólise. Estes filmes foram tratados por duas horas a 900° e 1000°C. A figura 2.19 apresenta os difratogramas obtidos para os filmes tratados a 900 (I) e 1000°C (II), respectivamente. Através da análise do padrão JCPDS [40:1100] a autora cita que houve a formação de uma fase com estrutura típica da perovskita, não apresentando a formação de possíveis fases secundárias relacionadas a reações químicas com o substrato (Cortés-Escobedo et al., 2008) ou com a adição de dopantes (Gaudon et al., 2002). Contudo foram observados picos relativos ao substrato utilizado (8%mol ZEI), o que pode estar relacionado com a profundidade de penetração dos raios X devido à baixa espessura ou a porosidade dos filmes produzidos, como fora citado anteriormente por outros autores (Charpentier et al., 2000; Venâncio, 2005).

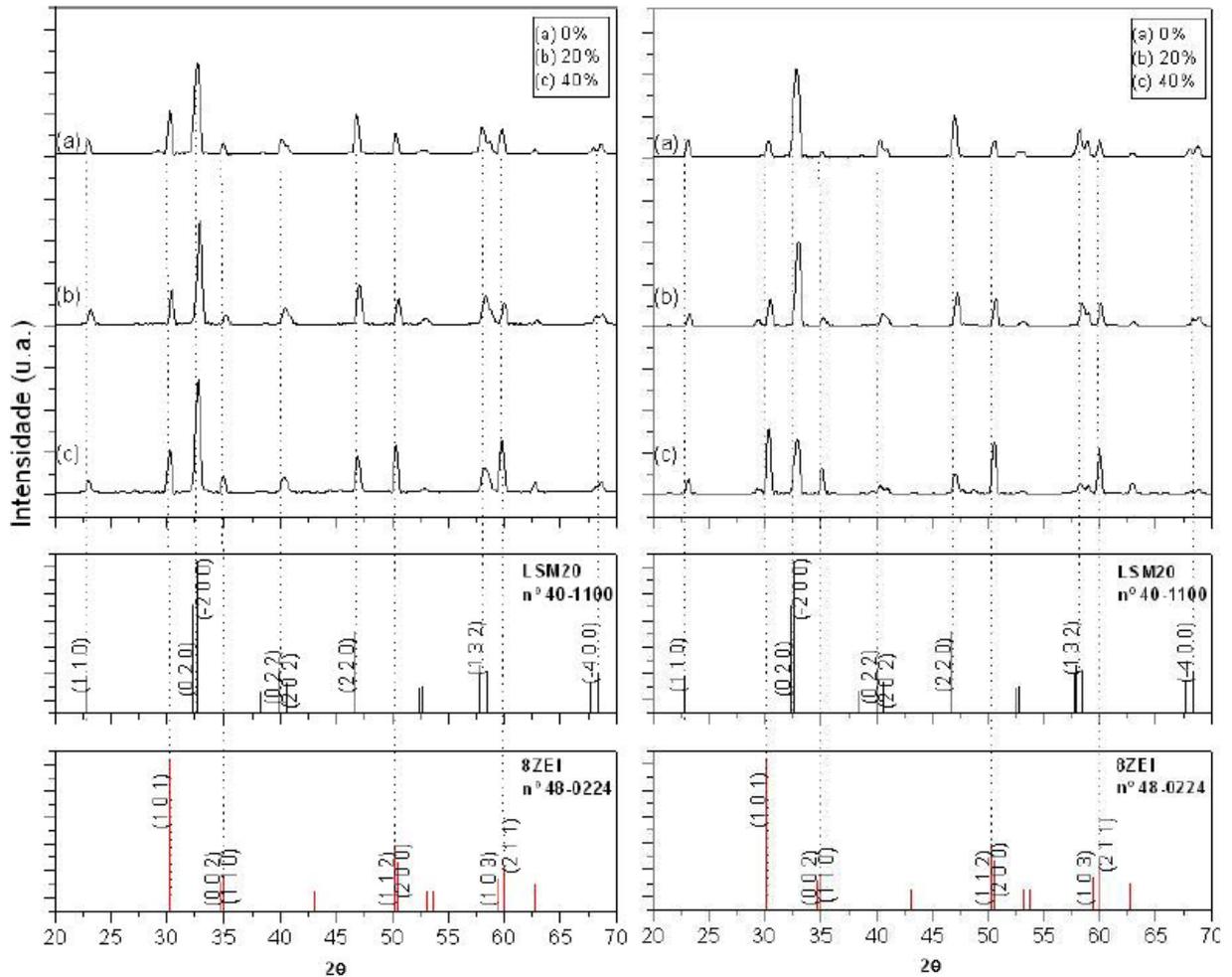


Figura 2.19. Difratogramas de raios X de MLE dopados nas concentrações de (a) 0, (b) 20 e (c) 40%at. de Sr, termicamente tratados a (I) 900°C e (II) 1000°C. As subfiguras em detalhe (abaixo) apresentam os padrões do arquivo JCPDS referente ao filme $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ e ao substrato de 8ZEI (Rabelo, 2009).

2.5.3 Propriedades Elétricas

Uma corrente elétrica tem origem da movimentação de partículas carregadas em resposta a um campo elétrico que atue sobre elas. De uma maneira geral, em materiais cerâmicos, a condução elétrica pode ocorrer de duas maneiras (Callister, 2008):

- Pelo desprendimento ou movimentação de elétrons de um átomo para outro (condutividade eletrônica).
- Pela movimentação de elétrons juntos aos núcleos iônicos, através de um movimento líquido de íons carregados (condutividade iônica).

Os materiais semicondutores, ao receberem uma determinada quantidade de energia (aquecimento, por exemplo) dão origem a pares elétrons-buracos. Os elétrons que saltam para a banda de condução são portadores de carga negativa. A condutividade que eles produzem depende de sua mobilidade (μ_n) por esta banda. As lacunas eletrônicas que são formadas na banda de valência são portadores de carga positiva. A sua condutividade depende da sua mobilidade (μ_p) pela banda de valência do semicondutor. De uma maneira geral, para materiais semicondutores a condutividade é dada considerando tanto a contribuição dos elétrons quanto das lacunas. Os índices n e p representam as grandezas relativas a elétrons e buracos, respectivamente.

$$\sigma = \mu_n e n_n + \mu_p e n_p \quad (2.1)$$

Em semicondutores dopados, o nível de Fermi está localizado próximo a banda de condução, no caso de semicondutores tipo n, e próximo a banda de valência, no caso de semicondutores tipo p. (Callister, 2008).

A condutividade de um material semicondutor do tipo p é dependente da temperatura. São considerados três intervalos de variação distintos (figura 2.20):

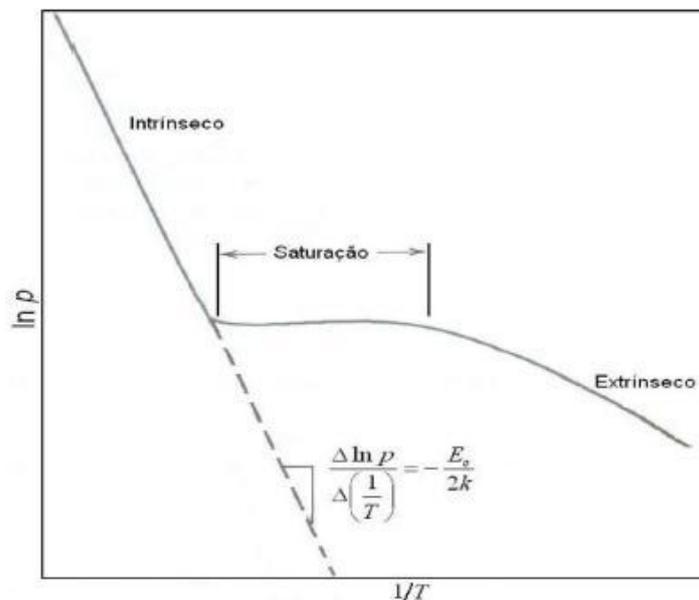


Figura 2.20 - Gráfico esquemático do logaritmo da concentração de buracos em função do inverso da temperatura para um semicondutor tipo p que exibe comportamento extrínseco, de saturação e intrínseco (Callister, 2008).

- Regime de condução extrínseco (baixas temperaturas), onde à medida que a temperatura aumenta o número de portadores aumenta, como resultado de uma ionização crescente das impurezas, e, conseqüentemente, a condutividade aumenta;
- Regime de condução de saturação (temperaturas intermediárias), onde à medida que a temperatura aumenta observa-se uma estabilização da condutividade com a temperatura, associada a uma ionização completa de todas as impurezas;
- Regime intrínseco (temperaturas elevadas), onde os portadores são transferidos por excitação térmica desde a banda de valência até a banda de condução.

A densidade de portadores de carga aptos a condução é dependente da energia de ativação do processo (ΔE), dada em eV, e da temperatura (T), dada em Kelvin:

$$\rho \propto \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (2.2)$$

Onde $k = 8,6 \times 10^{-5}$ eV/K é a constante de Boltzmann.

Sendo assim, a condutividade depende fortemente da temperatura. Esta dependência pode ser evidenciada na equação de Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (2.3)$$

Onde σ_0 é um fator pré-exponencial.

Esta equação também é usada para determinar a energia de ativação do processo de condução. Para isto, a equação é escrita na forma logarítmica.

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{\Delta E}{kT} \quad (2.4)$$

O fator pré-exponencial σ_0 pode depender da temperatura e, assim, a equação 2.3 adquire a forma:

$$\sigma = CT^\eta \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (2.5)$$

Onde C é uma constante e o valor de η depende do tipo de mecanismo de condução (Li et. al., 2005). Para a MLE a condução segue o mecanismo de pequenos pólarons (Karin et al., 1979), neste caso η assume o valor -1 ou -3/2. Sendo assim, a energia de ativação pode ser calculada usando o ajuste da curva $\ln \sigma T \times 1/T$, com segue a equação 2.6.

$$\ln \sigma T = C - \frac{Ea}{k} \cdot \frac{1}{T} \quad (2.6)$$

A manganita de lantânio dopada com um íon bivalente é um semicondutor extrínseco tipo p. A condutividade tipo p deve-se à existência de vacâncias de oxigênio, pois ao dopar-se com um íon de valência mais baixa, como o Sr, a condutividade aumenta significativamente (Minh, 2004).

Gharbage e colaboradores (1995) prepararam $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ na forma de filmes depositados em substratos de zircônia estabilizada com ítria e substratos de alumina utilizando as técnicas de spray-pirólise ultrassônica (filmes com espessura de 10 μm) e pulverização catódica (com espessura de 1 μm). Estes filmes foram tratados termicamente a 900°C durante 4 horas em atmosfera ambiente. Também foi produzida uma amostra na forma volumétrica por técnicas convencionais de processamento de pós (figura 2.21).

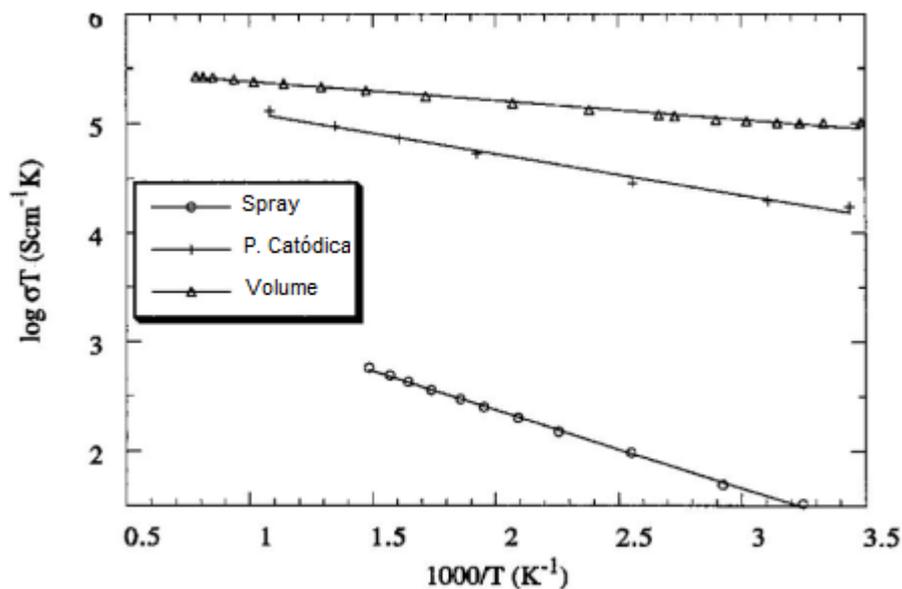


Figura 2.21 - Condutividade elétrica em função da temperatura para a amostra na forma de volume e dois filmes de $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ depositados em zircônia pelas técnicas de spray-pirólise e pulverização catódica (Gharbage et. al., 1995).

Para a amostra em volume, o valor da energia de ativação foi consistente com outras referências da literatura (Mackor et. al., 1991) e um aumento na densidade relativa das amostras induziu a uma redução na energia de ativação (tabela 2.3).

Tabela 2.3 - Energia de ativação e condutividade elétrica (medida a 800°C) das amostras obtidas por Gharbage e colaboradores (1995).

Material	Substrato	Ea (eV)	σ (S cm⁻¹)
Volume		0,036	284,00
P. Catódica	ZEI	0,081	160,00
P. Catódica	Alumina	0,107	-
Spray	ZEI	0,150	2,85
Spray	Alumina	0,200	-

Os filmes depositados por pulverização catódica apresentaram baixa energia de ativação. Contudo, estes valores foram maiores que os obtidos na forma de volume. Assim, entendeu-se que a densidade e a espessura são os fatores decisivos no processo de condução elétrica, pois, quanto mais denso o material, menor a energia de ativação e maior a condutividade. Os autores concluíram, ainda, que a menor condutividade dos filmes depositados por spray estava relacionada à presença de trincas nas amostras.

Em trabalho realizado por Rabelo (2009), foram estudadas as propriedades elétricas de filmes MLE dopados com 0, 20 e 40%at., tratados a 900° (figura 2.22) e 1000°C (figura 2.23), depositados sobre substratos de ZEI. Como esperado, foi verificado um contínuo aumento da condutividade com o acréscimo da temperatura de medida, indicando comportamento típico de um semicondutor.

Também foi relatado que a condutividade elétrica apresentada pelos filmes dopados com 20%at. de estrôncio foi bem mais elevada em relação aos filmes intrínsecos. Entretanto, os filmes dopados com 40% assumem valores menores em relação aos dopados com 20%at. Foi citado que este comportamento pode estar relacionado a menores tamanhos de cristalitos, defeitos e imperfeições encontrados na microestrutura do filme. De acordo com Venâncio (2005), este fato também pode estar relacionado a diferenças na microestrutura, na concentração de portadores de carga e na mobilidade, que também dependem da concentração de dopante no filme. Foi observada uma tendência de menores valores de energia de ativação para os filmes dopados (tabela 2.4).

Os filmes dopados com 20%at. de Sr apresentam os melhores valores de condutividade elétrica, em ambas as temperaturas de tratamento utilizadas. Quando

tratado a 900°C, este apresentou os maiores valores de condutividade dentre os filmes analisados. Sendo assim, este filme foi considerado pela autora o mais indicado para a utilização como catodo em PaCOS-TI (Rabelo, 2009).

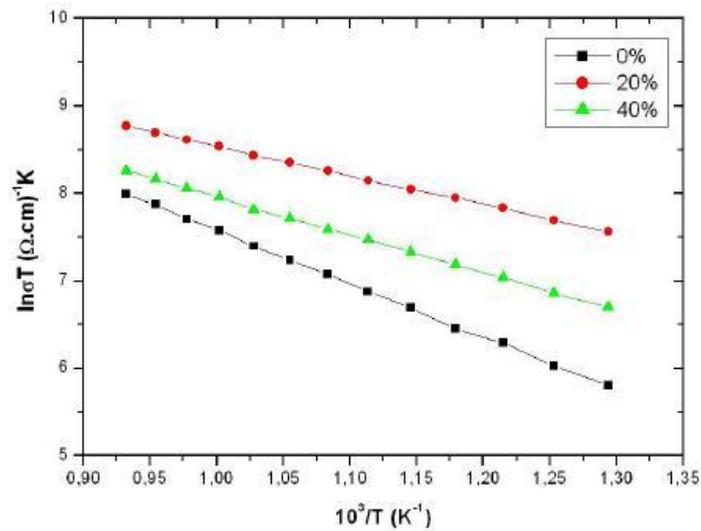


Figura 2.22 - Variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura ($\ln \sigma.T \times 1/T$) para filmes MLE dopados a 0, 20 e 40%at. de Sr, depositados sobre substratos de ZEI, tratados termicamente a 900° por 2 horas (Rabelo, 2009).

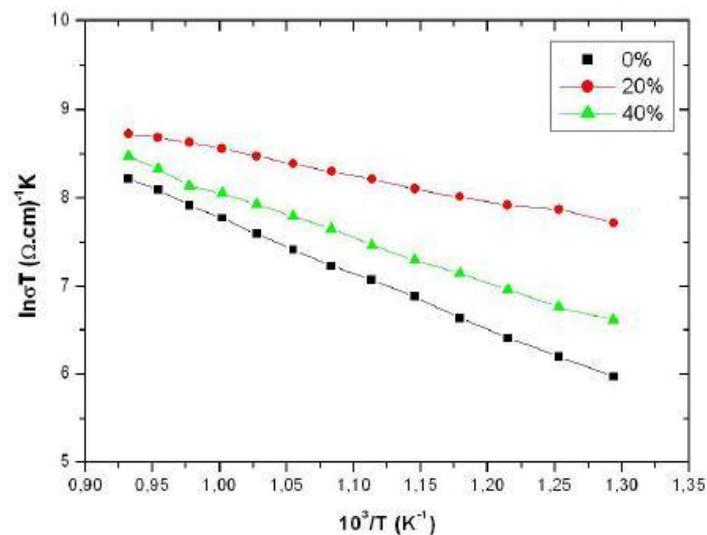


Figura 2.23 - Variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura ($\ln \sigma.T \times 1/T$) para filmes MLE dopados a 0, 20 e 40%at. de Sr, depositados sobre substratos de ZEI, tratados termicamente a 1000° por 2 horas (Rabelo, 2009).

Tabela 2.4 - Energia de ativação do processo de condução nos filmes MLE dopados a 0, 20 e 40%at. de Sr, depositados sobre substratos de ZEI, tratados termicamente a 900° e 1000°C por 2 horas (Rabelo, 2009).

%at. Sr	Energia de Ativação			
	900°C		1000°C	
	(eV)	(kJ.mol ⁻¹)	(eV)	(kJ.mol ⁻¹)
0	0,50	44,95	0,55	46,15
20	0,30	27,80	0,25	20,90
40	0,35	31,90	0,45	37,70

2.6 - Desempenho Eletroquímico

A impedância (Z) pode ser definida como a habilidade de um circuito em resistir ao fluxo de corrente elétrica alternada.

$$Z = E/I \quad (2.7)$$

Onde “ E ” é o potencial e “ I ” a intensidade de corrente. Para medida da impedância, um potencial oscilatório senoidal é aplicado à célula eletroquímica. Este potencial pode ser expresso em função do tempo:

$$E_t = E_0 \text{sen}(\omega t) \quad (2.8)$$

Onde “ ω ” é a frequência angular.

Para amplitudes de oscilação baixas, a resposta obtida é linear. Ou seja, a corrente gerada apresentará comportamento senoidal, com mesma frequência, porém com deslocamento de fase. A corrente, por sua vez, pode ser expressa da seguinte maneira:

$$I_t = I_0 \text{sen}(\omega t + \phi) \quad (2.9)$$

Onde “ ϕ ” é a defasagem ou ângulo de fase.

Com as devidas transformações matemáticas, e de acordo com a Lei de Euler, a impedância pode ser expressa como um número complexo:

$$Z(\omega) = Z_0 \exp(i \phi) = Z_0 (\cos \phi + i \text{sen} \phi) \quad (2.10)$$

Desta maneira, a impedância pode ser representada graficamente em uma parte real (eixo das abscissas) e parte imaginária (eixo das ordenadas).

$$Z(\omega) = Z' + iZ'' \quad (2.11)$$

$$Z' = Z_0 \cos\phi \quad (2.12)$$

$$Z'' = Z_0 \sin\phi \quad (2.13)$$

O módulo ou argumento do número complexo é dado por:

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (iZ'')^2} = Z_0 \quad (2.14)$$

Assim, em um diagrama iZ'' em função de Z' , a impedância pode ser expressa como um vetor de comprimento $|Z|$ e ângulo ϕ em relação ao eixo das abscissas.

É comum a representação da impedância em termos de circuitos elétricos equivalentes. Alguns componentes eletrônicos como resistor, indutor e capacitor são utilizados para representar os fenômenos de migração, polarização de cargas e difusão dentro da célula. Por estes elementos apresentarem um comportamento típico e de fácil interpretação, as medidas de impedância são apresentadas como associações destes componentes em circuitos equivalentes (Beraldi et al., 2009). Uma forma gráfica bastante utilizada para representação é o diagrama de Nyquist, no qual o negativo da parte imaginária é traçado no eixo das ordenadas, e a parte real no eixo das abscissas (figura 2.24). No gráfico, a elevação da frequência segue a direção do eixo das abscissas.

Conforme discutido na seção 2.3.2.4, o desempenho do catodo de uma PaCOS depende dos processos envolvidos nas reações eletroquímicas que ocorrem nos eletrodos durante a operação da célula. No entanto, a resistência por polarização do anodo é significativamente inferior à encontrada no catodo, devido à maior velocidade de reação da oxidação do hidrogênio quando comparada à reação catódica de redução do oxidante. Desta maneira, a elevada polarização no catodo tende a ser uma das maiores limitações para a elevação do desempenho da célula em temperaturas reduzidas (Chen, 2007).

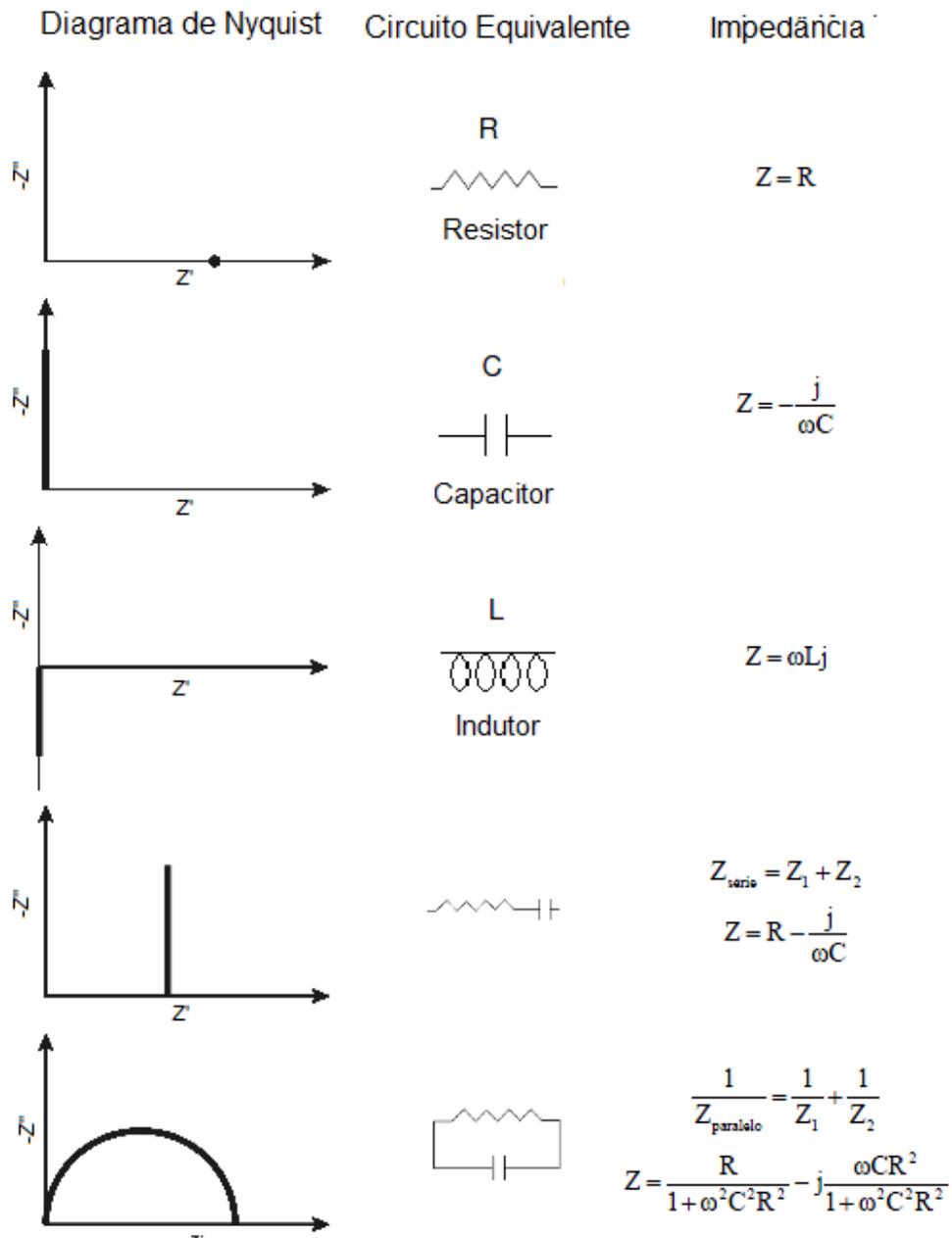


Figura 2.24 - Diagramas no plano Nyquist e seus circuitos equivalentes (Beraldi et al., 2009).

Uma possível forma de aumentar o desempenho do catodo de MLE é através da aplicação de uma corrente catódica. Esta interação é explicada através da redução da quantidade de íons de manganês em sítios intersticiais e da rede com a geração concomitante de vacâncias de oxigênio na superfície do eletrodo. As lacunas de oxigênio geradas aumentam os sítios ativos para a adsorção e difusão do oxigênio na superfície do eletrodo. Este processo foi relatado por Beraldi e colaboradores (2009), em trabalho onde pó de MLE foi produzido através do método

do citrato e, posteriormente, misturado a um ligante orgânico e depositado sobre uma pastilha de ZEI. A amostra foi submetida à aplicação de uma corrente catódica constante de 300 mA.cm^{-2} por 120 min, em temperatura de 850°C em ar. A análise do filme foi realizada através de técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. A análise da figura 2.25 apresenta o comportamento da resistência por polarização antes e após a aplicação da corrente catódica. É possível observar uma significativa redução na magnitude da resistência por polarização catódica após a aplicação da corrente, contudo o formato do espectro de impedância permanece similar. A figura 2.26 demonstra a variação da resistência do catodo em função do tempo decorrido após a ativação. A resistência aumenta gradualmente até atingir valores próximos aos encontrados antes da aplicação da corrente e o formato do espectro de impedância permanece similar. Desta maneira, é possível identificar um processo de relaxamento. De acordo com os autores, estes resultados enfatizam a reversibilidade dos processos eletroquímicos envolvidos.

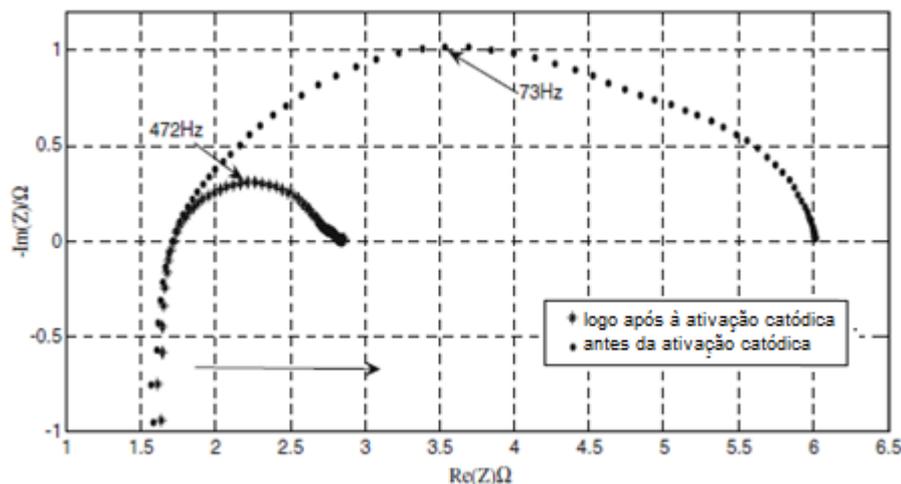


Figura 2.25 – Diagrama de Impedância Eletroquímica de filmes de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$, antes e logo após a aplicação de uma corrente catódica. (Beraldi et al., 2009).

Em resumo, na literatura existe um considerável número de estudos avaliando a utilização da MLE como catodo em Pilhas PaCOS. No entanto, poucos trabalhos fazem referência à utilização da técnica de deposição por spray-pirólise. Que constitui uma alternativa simples, de baixo custo associado e que possibilita a produção de filmes com as propriedades desejadas. Sendo assim, existe uma

carência de estudos que avaliem a influência dos diferentes parâmetros de deposição e processamento térmico dos filmes produzidos por esta técnica.

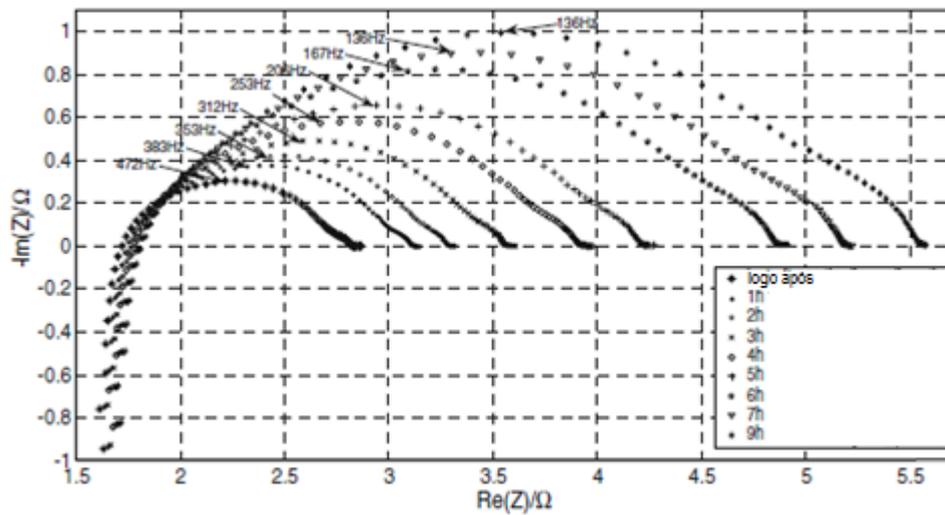


Figura 2.26 – Diagrama de Impedância de filmes de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ em função do tempo percorrido após a ativação . (Beraldi et al., 2009).

A presente dissertação tem por objetivo principal investigar a influência da adição do pó de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ (comercial) à solução precursora dos sais reagentes, sobre a morfologia superficial, propriedades microestruturais e propriedades elétricas dos filmes produzidos. Também é avaliada a influência da adição do pó obtido pelo método do citrato amorfo sobre o desempenho eletroquímico dos filmes produzidos nestas condições quando aplicados como eletrodos em células simétricas.

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Obtenção das Amostras

A primeira etapa desta dissertação foi realizada através dos esforços da Rede Cooperativa PaCOS para possibilitar a contribuição mútua das instituições associadas no desenvolvimento tecnológico destes dispositivos. Foi realizado um projeto conjunto envolvendo o Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV) /UENF, Grupo de Estudos em Cinética e Catálise (GECCAT) /UFBA e Laboratório de Materiais e Pilhas a Combustível (LaMPaC) /UFMG. Para esta etapa, a produção do pó de MLE pelo método do citrato amorfo foi realizada pela UFBA, a deposição dos filmes pela técnica de spray-pirólise e a análise por microscopia eletrônica de varredura foram realizadas na UENF, e a preparação dos substratos e obtenção do espectro de impedância eletroquímica pela UFMG. Foram produzidas células simétricas, através da deposição de filmes MLE 20%at em ambos os lados dos substratos, para a avaliação do desempenho eletroquímico dos filmes produzidos.

Na segunda etapa todos os procedimentos envolvidos na síntese e caracterização dos filmes foram realizados no LAMAV/UENF. No entanto, além de substratos de ZEI produzidos na UENF, também foram utilizados substratos produzidos na UFMG, idênticos aos utilizados na primeira etapa. Foram produzidos filmes MLE 20%at. para realização das caracterizações microestrutural, elétrica e da morfologia da superfície. O pó de MLE 20%at. adicionado às soluções foi obtido comercialmente.

Todos os filmes produzidos para esta dissertação foram sintetizados através da técnica de deposição por spray-pirólise.

3.1.1 - Preparação dos Substratos

3.1.1.1 – Substratos ZEI/UFMG

A massa do pó de ZEI (2g) foi prensada inicialmente sob pressão de 26 MPa em prensa uniaxial e, posteriormente, sob 200 MPa em prensa isostática. Em seguida, os substratos foram submetidos a etapas de sinterização de 1250°C por 4

h, com taxa de aquecimento de 300°C/h, e de 1500°C por 5 h, com taxa de aquecimento de 290°C/h. Foram produzidas pastilhas com dimensões, em média, de 16 mm de diâmetro e 1,5 mm de espessura. A preparação superficial foi realizada através de lixamento (lixa 220) e banho em solução com 10% de ácido fluorídrico, aquecida a 65°C por 10min. Por fim, as pastilhas foram lavadas com água destilada em banho ultrassônico e secas em estufa a 60°C.

3.1.1.2 – Substratos ZEI/UENF

Os substratos de ZEI foram produzidos por prensagem uniaxial (100 MPa) do pó comercial de ZEI (3g). Após a prensagem as pastilhas sofreram sequentes tratamentos térmicos de 1000°C por 4h, com taxa de aquecimento de 3°C/min, e 1250° por 4h, com taxa de aquecimento de 20°C/min. Foram produzidas pastilhas com diâmetro de 25 mm e espessura de 1 mm, em média. Os substratos foram, posteriormente, submetidos à lavagem com água deionizada em banho ultrassônico.

3.1.2 - Preparação da Solução Precursora

Foram utilizados três tipos gerais de soluções precursoras para a produção de filmes MLE 20%at.: solução dos sais reagentes, mistura da solução dos sais com a adição do pó produzido pelo método do citrato amorfo e mistura da solução dos sais com adição do pó comercial.

3.1.2.1 – Solução dos sais reagentes

Os filmes de MLE 20%at. sem adição de pó foram produzidos a partir de uma solução aquosa de 0,025 M dos seguintes sais: nitrato de lantânio hexahidratado ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), sulfato de manganês mono-hidratado ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e cloreto de estrôncio hexahidratado ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), obtidos comercialmente da Sigma Aldrich. A solução foi preparada segundo a estequiometria necessária para obtenção do $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$.

3.1.2.2 – Mistura da solução dos sais reagentes com o pó de MLE 20%at. produzido pelo método do citrato amorfo.

Para a produção dos filmes analisados na primeira etapa, foi realizada a mistura do pó de MLE produzido pelo método do citrato amorfo em concentração de 0,0125 M na solução dos sais preparada conforme descrito na seção anterior, no entanto, em concentração de 0,0125 M. O pó de MLE produzido no GECCAT/UFBA foi sintetizado pela mistura de nitrato de La, Sr e acetato de manganês, com adição de ácido cítrico. Após secagem a 70°C por 96h, a mistura foi adicionada a uma resina precursora e calcinada a 1000°C por 2h.

3.1.2.3 - Mistura da solução dos sais reagentes com o pó de MLE 20%at. comercial.

O pó de MLE obtido comercialmente (Sigma Aldrich) foi adicionado à solução dos sais, produzida conforme descrito na seção 3.1.2.1. No entanto, foram produzidos filmes com diferentes concentrações deste pó. Para os filmes P25, foi utilizada uma mistura com 0,00625 M de pó em solução dos sais com 0,01875 M. Para os filmes P50, exceto SMG-P50BA-900°C (descrito na seção anterior), foi utilizada uma mistura com 0,0125 M de pó comercial em solução dos sais com 0,0125 M. A especificação comercial com detalhamento das propriedades do pó utilizado encontra-se no anexo I.

3.1.3 - Deposição dos Filmes

Para a preparação dos filmes MLE foi utilizado o sistema de deposição por spray-pirólise disponível na Oficina de Filmes no LAMAV/UENF. A figura 3.1 representa o diagrama esquemático do sistema. A tabela 3.1 apresenta os parâmetros de deposição e tratamento térmico utilizados.

Todo o sistema de deposição encontra-se em uma capela com exaustor para eliminação de gases voláteis. O aquecimento do substrato é realizado através de um sistema constituído por uma chapa aquecedora (7), resistor de 1000 W e tijolos refratários para isolamento térmico da chapa e do resistor. Inicialmente, o substrato é posicionado sobre a chapa metálica de aquecimento. O substrato deve ser colocado antes do início do aquecimento para evitar choque térmico.



Figura 3.1 - Esquema do sistema de deposição por spray-pirólise da Oficina de Filmes/LAMAV/CCT/UENF (Rabelo, 2009).

A solução precursora é colocada no recipiente (1). A válvula (2) controla o fluxo de solução que é admitido pelo bico atomizador (3) através de uma entrada superior. Para evitar que algum respingo atinja o substrato (6) durante a medição do fluxo o obturador (5) é utilizado. O obturador é mantido estendido até o início da deposição.

A temperatura no substrato é aferida por um termopar (8) inserido no interior da chapa de aquecimento. Através de uma entrada lateral (4), o bico atomizador recebe um fluxo de gás de arraste que flui por uma linha de ar comprimido fornecida por um compressor de ar filtrado isento de lubrificação. O encontro do fluxo de solução com o fluxo do gás de arraste produz um spray que sai de forma cônica pela

extremidade inferior do bico atomizador. O spray, ao atingir a superfície, reduz rapidamente a temperatura do substrato. O que pode causar problemas de aderência do filme inicialmente depositado. Deste modo, se inicia a deposição com uma temperatura de substrato um pouco mais elevada do que a temperatura requerida (em torno de 20-30°C acima).

Tabela 3.1 – Parâmetros de deposição e tratamento térmico dos filmes depositados pela técnica de spray-pirólise:

Parâmetro	Faixa de Valores
Pressão do gás de arraste	1,5 kgf/cm ²
Fluxo da solução	1,5 ml/min
Distância bico-sustrato	30 cm
Tempo de deposição	30min
Temperatura de deposição	400°C
Pré-Tratamento	500°C / 30min
Tratamento Térmico	900° ou 1000°C /2h

3.1.4 Pré-Tratamento Térmico

Os filmes como depositados necessitam de uma etapa de pré-tratamento térmico para secagem e remoção de solventes residuais (Venâncio, 2005). Esta etapa é realizada no próprio sistema de aquecimento usado durante a deposição, mantendo o filme aquecido a 500°C por 30min. Durante esta etapa é esperado que ocorra uma elevação da aderência dos filmes, devido à reações com o substrato durante a decomposição dos sulfatos, nitratos e cloretos.

3.1.5 - Tratamento Térmico

O tratamento térmico dos filmes produzidos foi conduzido em um forno tipo mufla (EDG) disponível na Oficina de Filmes do LAMAV/UENF. O principal objetivo do tratamento térmico foi proporcionar uma reorganização estrutural dos filmes, com eventual crescimento dos grãos cristalinos. Os filmes apresentados neste trabalho

foram tratados nas temperaturas de 900 ou 1000°C por 2h, em atmosfera ambiente. As temperaturas utilizadas foram escolhidas de acordo com a análise dos resultados obtidos em trabalhos anteriores (Venâncio, 2005; Rabelo, 2009).

3.2 – Técnicas de Caracterização

3.2.1 – Caracterização da Morfologia Superficial

3.2.1.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para os filmes analisados na primeira etapa deste projeto, foram obtidas micrografias, através da microscopia eletrônica de varredura, com o objetivo de investigar a morfologia superficial dos filmes produzidos.

Para esta análise, os filmes foram recobertos por um filme condutor para aterrar os elétrons bombardeados em sua superfície, evitando efeitos de carga que possam reduzir a qualidade da imagem gerada.

As imagens foram obtidas em um Microscópio Eletrônico de Varredura SUPERSCAN SS-550, de fabricação SHIMADZU, disponível no LAMAV/UENF.

3.2.1.2 - Microscopia de Varredura a Laser (Confocal)

A análise da morfologia superficial dos filmes produzidos para a segunda etapa deste projeto foi realizada através das imagens obtidas em um Microscópio de Varredura a Laser (Confocal) (OLYMPUS, modelo LEXT OLS4000 3D).

O equipamento operou com um laser de 405 nm e conjunto ótico com aumento máximo de 17091 vezes. Também foram obtidas micrografias da secção transversal destes filmes para estimativa da espessura. Este equipamento se encontra disponível no Setor de Materiais Superduros do LAMAV/UENF.

3.2.2 – Caracterização Estrutural

3.2.2.1 - Difração de Raios X (DRX)

A caracterização estrutural dos filmes depositados sobre substrato ZEI/UENF e do próprio substrato ZEI/UENF, foi seguida através da técnica de difração de raios

X. De maneira independente à análise anterior, também foi obtido o difratograma de raios X para o pó de MLE 20%at. produzido pelo método do citrato amorfo. Os resultados para esta análise são discutidos na seção 4.2.2. A utilização da técnica de Difração de Raios X tem o intuito de identificar a estrutura cristalina e as fases presentes nas amostras sintetizadas. Para esta caracterização foi utilizado o difratômetro XRD-7000, de fabricação SHIMADZU, disponível no LAMAV/UENF, seguindo os seguintes parâmetros de medida:

- Comprimento de onda - 1,54Å (radiação CuK α)
- Passo em θ – 0,02°
- Tempo de contagem – 1,5s
- 2θ – 20° a 80°

Para a obtenção dos difratogramas dos filmes produzidos foi necessária a utilização do software OriginPro 8[®]. Para a identificação das fases obtidas foram utilizados os arquivos JCPDS (Joint Commite on Powder Diffraction Standards). Outra importante informação que foi obtida através da análise dos difratogramas de raios X é a estimativa do tamanho médio de cristalito. Este cálculo foi realizado a partir da equação de Scherrer (13) (Princivalle e Djurado, 2008):

$$D_{hkl} = k \frac{\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}} \quad (3.1)$$

Onde,

- D_{hkl} é o tamanho médio de cristalito obtido a partir do pico de maior intensidade (hkl);
- k é uma constante de proporcionalidade (k = 0,9);
- λ é o comprimento de onda da radiação incidente ($\lambda_{CuK\alpha} = 1,54\text{Å}$);
- θ é o ângulo de difração do pico em estudo;
- β é a largura do pico a meia altura

3.2.3 - Caracterização Elétrica

3.2.3.1 – Método de Duas Pontas (MDP)

A caracterização elétrica dos filmes e substratos foi realizada de modo que demonstre a variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida e o valor da energia de ativação do processo de condução elétrica.

As medições foram conduzidas através do Método de Duas Pontas. A amostra foi colocada em uma chapa aquecedora semelhante a do sistema de deposição. Através de dois contatos ôhmicos, a amostra é conectada a um multímetro (AGILENT, modelo 3458A), operando na função de medida de resistência. A temperatura da chapa aquecedora é controlada através de uma fonte AC, com uso de um termopar tipo K. Todo o aparato necessário encontra-se disponível na Oficina de Filmes no LAMAV/UENF.

Os valores de condutividade foram obtidos para faixa de temperatura variando entre 575° a 200°C em intervalos decrescentes de 25°C. Os dados foram analisados com o auxílio do software OriginPro 8[®], onde foram construídas curvas do produto $\ln\sigma.T$ pelo inverso da temperatura de medida.

3.2.4 – Caracterização do Desempenho Eletroquímico

3.2.4.1 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Na presente dissertação, a caracterização do desempenho eletroquímico foi realizada através da medida da impedância de células produzidas a partir da deposição de filmes de manganita de lantânio em ambos os lados do substrato ZEI/UFMG (células simétricas). Uma vez que células com a configuração - filmes MLE/substrato ZEI/Pt - apresentariam a contribuição da platina na região referente ao eletrodo no diagrama de impedância. Tal contribuição precisaria ser descontada ou seria necessária a utilização de um eletrodo de referência.

As medidas de impedância foram realizadas em forno, com temperaturas variando entre 600 e 850°C, contendo célula NorECs ligadas ao potenciostato Autolab (modelo PGSTAT 30) com Booster de 20A, na faixa de frequência de 10Hz

a 1 MHz, em atmosfera de ar. O processo de ativação catódica foi realizado através da aplicação de uma corrente de 70 mA.cm^{-2} durante 60 min, a 800°C . A coleta, armazenamento e processamento dos dados foram feitos pelo programa FRA[®].

3.3 – Identificação das Amostras

3.3.1 – Filmes Produzidos

Devido à grande quantidade de amostras produzidas, para facilitar a análise dos resultados das caracterizações discutidas no capítulo 4, houve a necessidade do estabelecimento de uma lógica para identificação dos filmes produzidos. A saber:

$$S_{xx} - P_{yyzz} - kkkk^\circ\text{C}$$

Onde,

S_{xx} : Substrato utilizado: SMG (ZEI/UFMG); quando omitido (ZEI/UENF).

P_{yyzz} : yy - Porcentagem em mols de pó: P00 (0%); P25 (25%); P50 (50%).

zz – Origem do pó: BA (citrato amorfo/UFBA); quando omitido (comercial).

$kkkk^\circ\text{C}$: temperatura de tratamento térmico em $^\circ\text{C}$.

A tabela 3.2 apresenta os parâmetros de deposição e tratamento térmico, e as técnicas de caracterização aplicadas a cada filme produzido. Desta maneira, como exemplo, o filme identificado como SMG-P50-900 $^\circ\text{C}$ foi depositado sobre substrato ZEI/UFMG, a partir de solução precursora dos sais reagente (0,0125 M) com a adição de pó comercial de MLE 20%at. em quantidade relativa de 50% em mols (0,0125 M), e posteriormente sofreu tratamento térmico a 900 $^\circ\text{C}$ por 2 horas. De acordo com a necessidade, a lógica de identificação dos filmes foi utilizada para rotular grupos de filmes. De modo que sejam mantidos apenas os parâmetros comuns a todos os filmes do grupo. Como exemplo, a identificação “SMG-P50” representa o grupo de todos os filmes depositados sobre os substratos ZEI/UFMG, com 50%mol de pó comercial, ou seja, o grupo composto pelo filme SMG-P50-900 $^\circ\text{C}$ e pelo filme SMG-P50-1000 $^\circ\text{C}$.

Tabela 3.2 – Parâmetros de deposição e técnicas de caracterização aplicados a cada filme produzido.

Filmes	Etapa	Caracterizações							
		Solução (%mol Pó)	TT (°C)	Substrato	MEV	Confocal	DRX	MDP	EIE
SMG-P00BA-900°C	I	0%	900°C	UFMG	x				x
SMG-P50BA-900°C	I	50%	900°C	UFMG	x				x
P00-900°C	II	0%	900°C	UENF		x	x	x	
P00-1000°C	II	0%	1000°C	UENF		x	x	x	
P25-900°C	II	25%	900°C	UENF		x	x	x	
P25-1000°C	II	25%	1000°C	UENF		x	x	x	
P50-900°C	II	50%	900°C	UENF		x	x	x	
P50-1000°C	II	50%	1000°C	UENF		x	x	x	
SMG-P00-900°C	II	0%	900°C	UFMG		x		x	
SMG-P00-1000°C	II	0%	1000°C	UFMG		x		x	
SMG-P50-900°C	II	50%	900°C	UFMG		x		x	
SMG-P50-1000°C	II	50%	1000°C	UFMG		x		x	

3.3.2 – Células Simétricas

Conforme descrito na seção 3.2.4, foram caracterizadas células simétricas com a deposição em ambos os lados dos substratos ZEI/UFMG de filmes produzidos pela solução dos sais ou filmes produzidos pela mistura do pó, obtido pelo método do citrato amorfo (UFBA), à solução dos sais. Deste modo, a seguinte identificação foi utilizada para as células:

MLE/ZEI/MLE - Filmes SMG-P00BA-900°C depositados sobre ambos os lados de um substrato ZEI/UFMG.

MLEp/ZEI/MLEp - Filmes SMG-P50BA-900°C depositados sobre ambos os lados de um substrato ZEI/UFMG.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Morfologia Superficial

4.1.1 - Morfologia Superficial dos Substratos

As figuras 4.1 e 4.2 apresentam a morfologia superficial dos substratos de ZEI 8% molar produzidos através das duas técnicas descritas anteriormente no item 3.1.1.

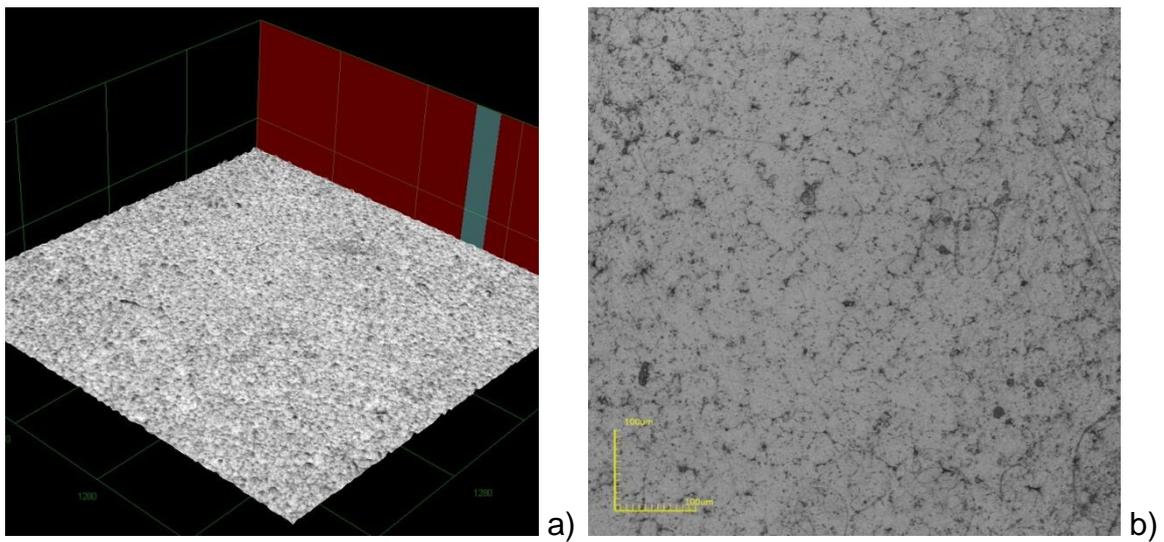


Figura 4.1 - Micrografias obtidas por microscopia confocal da morfologia superficial do substrato ZEI/UFMG. (a) vista tridimensional e (b) vista superior.

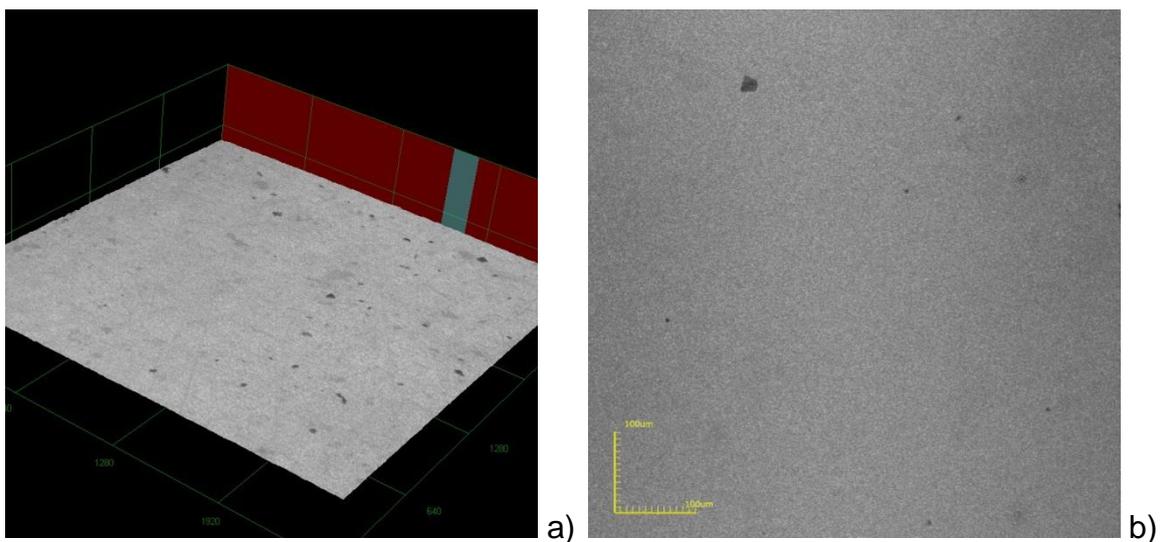


Figura 4.2 - Micrografias obtidas por microscopia confocal da morfologia superficial do substrato ZEI/UENF. (a) vista tridimensional e (b) vista superior.

O substrato produzido pelo LaMPaC/UFMG apresentou uma superfície com elevada rugosidade (0,650 μm), quando comparada à superfície do substrato produzido no LAMAV/UENF (0,234 μm). Este resultado se deve provavelmente as etapas de lixamento e de ataque ácido sofridas por aquele substrato. Ambas as superfícies não apresentaram trincas.

4.1.2 - Morfologia Superficial dos Filmes

Como já discutido anteriormente, a morfologia dos filmes obtidos pela técnica de spray-pirólise é altamente dependente dos parâmetros de deposição e tratamento térmico utilizados. Nesta seção são discutidas as influências da quantidade relativa de pó de MLE misturado à solução precursora dos sais reagentes e a temperatura de processamento térmico aplicada aos filmes depositados nos diferentes substratos.

4.1.2.1 - Filmes depositados sobre substratos ZEI/UFMG

4.1.2.1.1 - Filmes depositados com adição do pó de MLE 20%at. produzido pelo método do citrato amorfo.

As figuras 4.3 e 4.4, respectivamente, apresentam as micrografias obtidas pela técnica de MEV para os filmes sem adição de pó e filmes produzidos com a adição do pó de MLE 20%at. sintetizado pelo método do citrato amorfo (UFBA). Estes filmes foram depositados sobre substratos ZEI/UFMG em ambos os lados, produzindo desta maneira células simétricas MLE/ZEI/MLE e MLE_p/ZEI/MLE_p. A caracterização do desempenho eletroquímico destas células será discutida na seção 4.4.

Como pode ser observado, o filme SMG-P50BA-900°C apresentou uma menor quantidade de trincas quando comparado ao filme SMG-P00BA-900°C, indicando uma influência positiva da adição do pó à solução precursora na morfologia superficial dos filmes.

Os filmes SMG-P50BA-900°C apresentaram menores tamanhos médios de grão (4 μm) que os filmes SMG-P00BA-900°C (12 μm). Este fato está possivelmente relacionado à menor energia superficial, associada à etapa de nucleação dos grãos, decorrente da presença dos grânulos micrométricos do pó de MLE 20%at.. Os grânulos do pó podem ser claramente visualizados na figura 4.4.

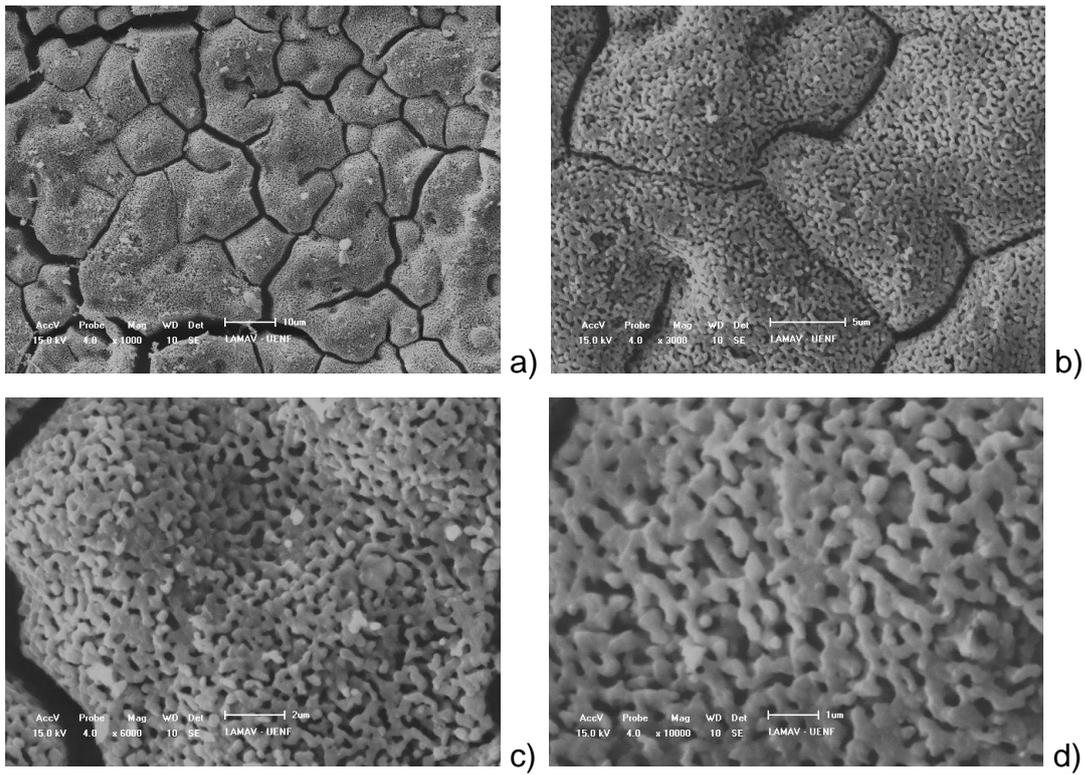


Figura 4.3 - Micrografias obtidas em diferentes aumentos por microscopia eletrônica de varredura da morfologia da superfície dos filmes SMG-P00BA-900°C.

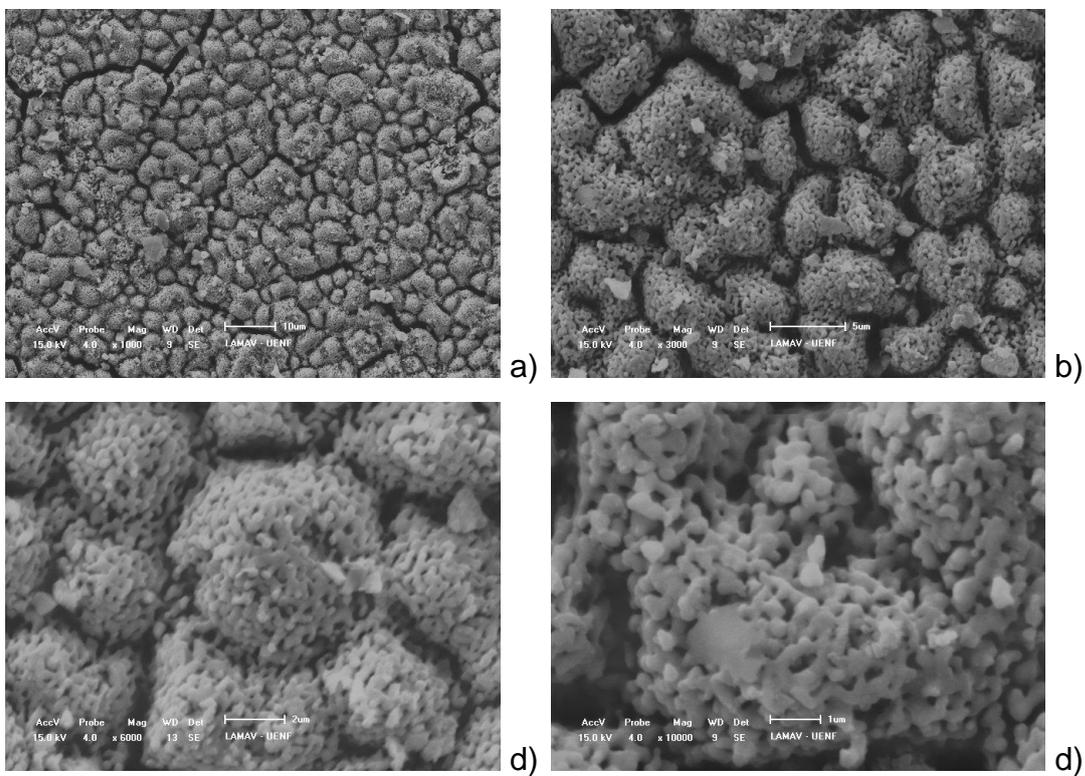


Figura 4.4 - Micrografias obtidas em diferentes aumentos por microscopia eletrônica de varredura da morfologia da superfície dos filmes SMG-P50BA-900°C.

Um dos principais requisitos para um material ser utilizado como catodo em PaCOS-TI é a presença de uma estrutura porosa para permitir o acesso dos gases ao contorno de tripla fase. Para as imagens obtidas em aumento de 10.000x (figuras 4.3d e 4.4d), foi verificado que ambos os filmes analisados apresentaram uma microestrutura porosa, sendo esta mais evidente nos filmes SMG-P50BA-900°C. A presença de partículas do óxido possivelmente exige maiores temperaturas para densificação da estrutura, quando comparada ao agrupamento iônico ocorrido na formação dos filmes produzidos a partir da solução contendo apenas os sais.

4.1.2.1.2 - Filmes depositados com adição do pó de MLE 20%at. comercial.

A análise das micrografias apresentadas nas figuras 4.5 e 4.6 permitiu evidenciar que os filmes tratados a 1000°C apresentaram, de maneira geral, uma morfologia superficial com trincas mais espessas e com maior alcance de propagação, quando comparadas aos filmes tratados a 900°C. Este fato foi condizente com o que foi relatado por Rabelo (2008) e Venâncio (2005) para filmes de MLE dopados a 20%at. com solução precursora contendo apenas os sais reagentes. Um maior aporte térmico possivelmente provocou um maior descasamento destes filmes com o substrato em decorrência da diferença de coeficiente de expansão térmica dos materiais em questão (MLE com 0,03 a 0,5%at. $12,8 \times 10^{-6}/K$; ZEI 8%mol = $10,8 \times 10^{-6}/K$). Os filmes analisados, apesar de não demonstrarem uma morfologia livre de trincas, apresentaram desempenho elétrico satisfatório, como será discutido na sessão 4.3.1.

O filme SMG-P00-1000°C, representado na figura 4.5b, apresentou a formação de uma morfologia superficial incomum, quando comparado aos demais filmes citados no presente trabalho. Foram observadas elevações, na forma de nódulos dispersos, sobre a superfície deste filme. A formação desta morfologia pode estar relacionada à alteração involuntária de alguma variável envolvida no processo de deposição. Justificando a necessidade de confirmação dos resultados obtidos para este filme nesta seção. No entanto, este filme apresentou condutividade elétrica compatível aos valores observados para o SMG-P00-900°C. Desta maneira, não foi possível evidenciar qualquer influência negativa desta morfologia nas demais propriedades analisadas por este estudo.

Por fim, foi verificado que a adição do pó de MLE 20%at. comercial teve influência positiva na morfologia superficial dos filmes depositados. Filmes SMG-P50 apresentaram trincas com menor comprimento de propagação e em menor quantidade, quando comparados aos filmes SMG-P00.

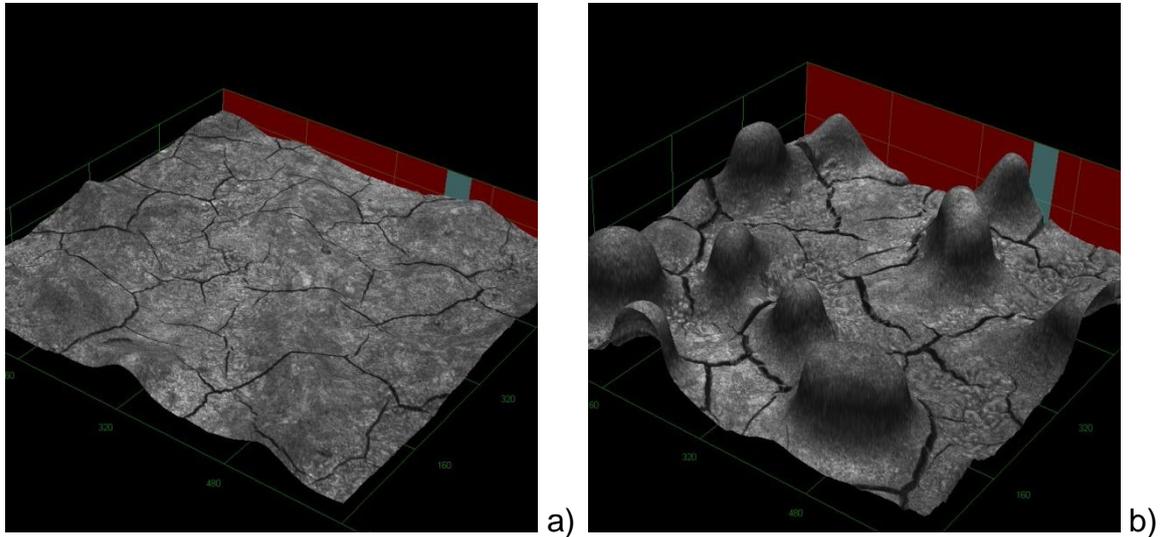


Figura 4.5 – Micrografias 3D obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície dos (a) SMG-P00-900°C e (b) SMG-P00-1000°C.

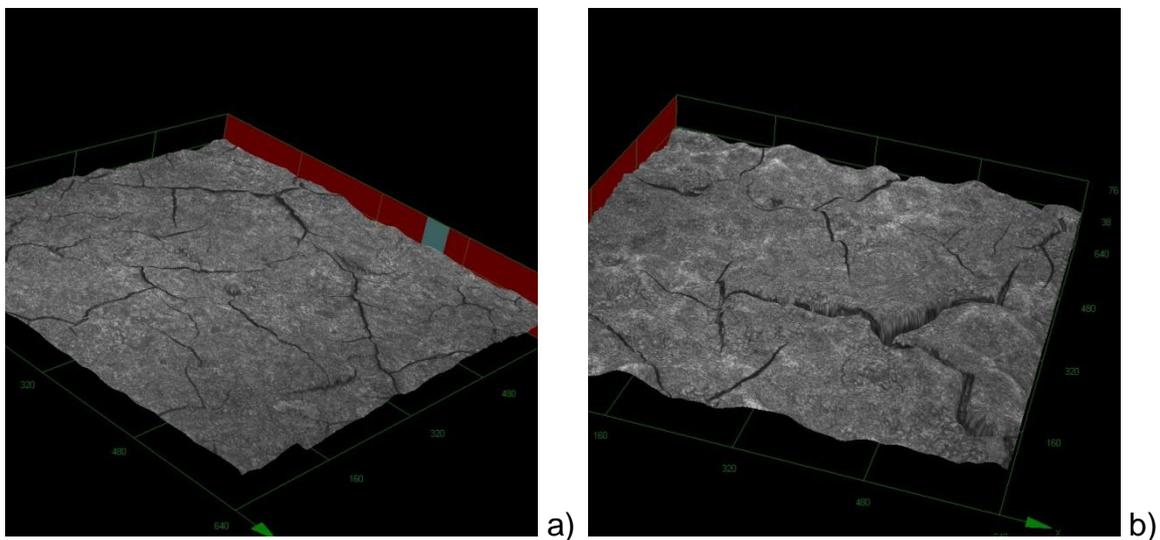


Figura 4.6 – Micrografias 3D obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície dos (a) SMG-P50-900°C e (b) SMG-P50-1000°C.

As micrografias apresentadas na figura 4.7 apresentam a morfologia superficial dos filmes SMG-P00-900°C (4.7a) e SMG-P50-900°C (4.7b) em um aumento de 17091x, máximo aumento possível no equipamento disponível. Pode ser observado que ambos os filmes analisados apresentaram uma morfologia

superficial porosa. Este resultado foi observado para todos os filmes analisados por esta técnica. Entretanto, a resolução da imagem obtida neste aumento não permite uma comparação clara entre a qualidade superficial dos filmes analisados.

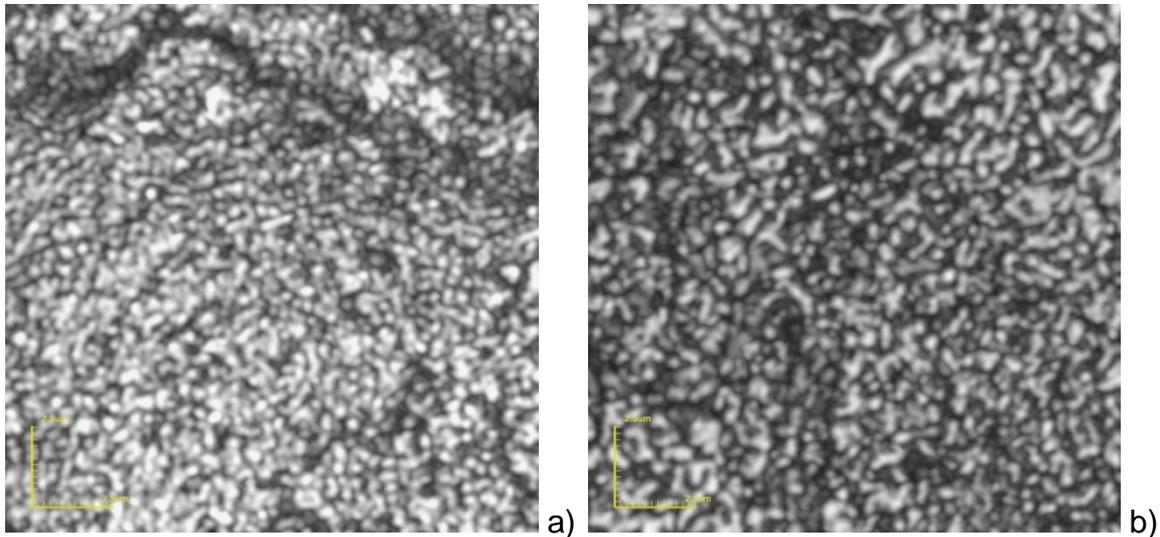


Figura 4.7 - Micrografias no aumento de 17091x por microscopia confocal da morfologia da superfície dos filmes (a) SMG-P00-900°C e (b) SMG-P50-900°C.

4.1.2.2 - Filmes depositados sobre substratos ZEI/UENF

Análogo ao resultado observado para os filmes depositados sobre o substrato ZEI/UFMG, os filmes depositados sobre substrato ZEI/UENF apresentaram, de maneira geral, um maior número de imperfeições para os filmes tratados a 1000°C.

O filme P00-900°C não apresentou defeitos superficiais significativos quando comparado ao filme depositado com os mesmos parâmetros, porém tratado a 1000°C (P00-1000°C) (Figura 4.8). Este resultado está de acordo como observado por Rabelo (2009) para filmes MLE 20at% (sem adição de pó) tratados nas temperaturas em comparação. O filme tratado a 1000°C também apresentou um relevo com maior irregularidade, apresentando uma superfície sinuosa. A mesma avaliação quanto à influência da temperatura de tratamento térmico pôde ser feita entre os filmes P25-900°C e P25-1000°C (Figura 4.9). Todavia, para o filme P50-1000°, foi identificada uma morfologia superficial mais homogênea que para o filme P50-900°C (Figuras 4.10). Ambos os filmes apresentaram um relevo predominantemente plano.

As figuras 4.8, 4.9 e 4.10 também permitem avaliar a influência da adição do pó de MLE 20%at. sobre a morfologia superficial, quando os filmes são comparados de maneira independente para cada temperatura de tratamento térmico.

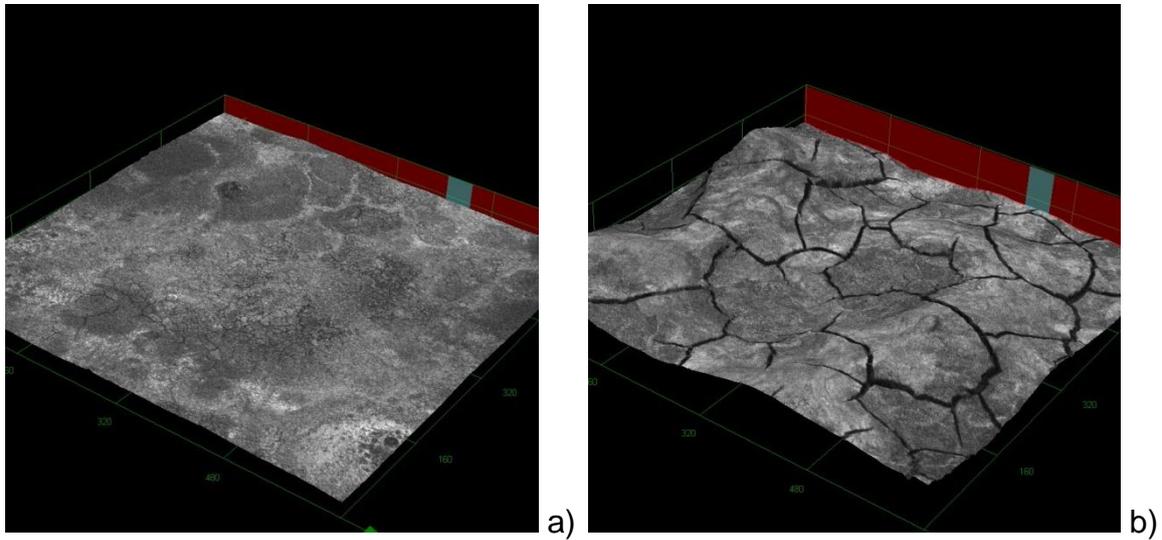


Figura 4.8 – Micrografias 3D obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície dos (a) P00-900°C e (b) P00-1000°C.

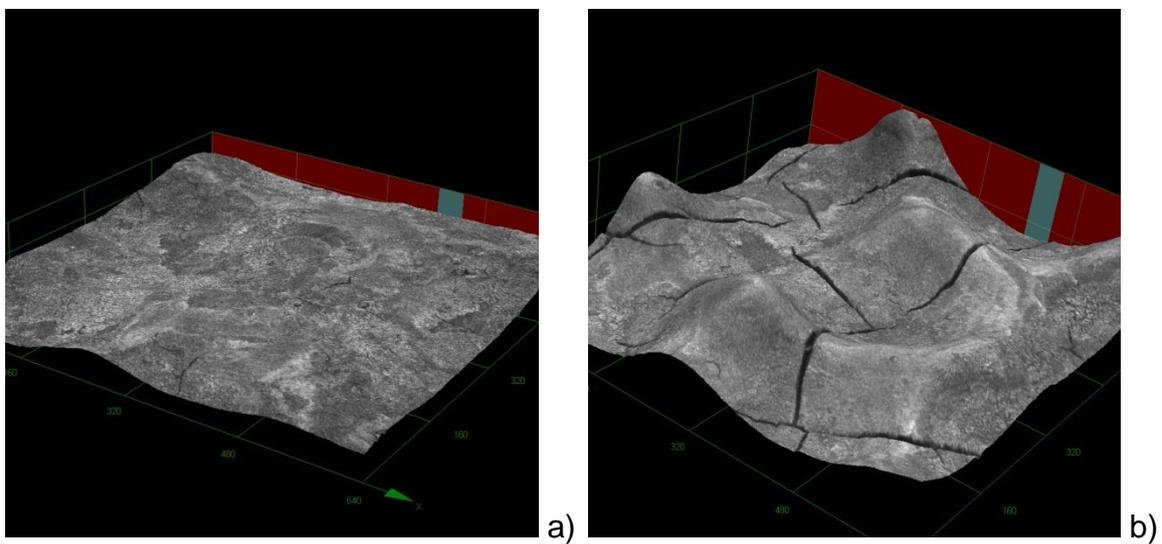


Figura 4.9 – Micrografias 3D obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície dos (a) P25-900°C e (b) P25-1000°C.

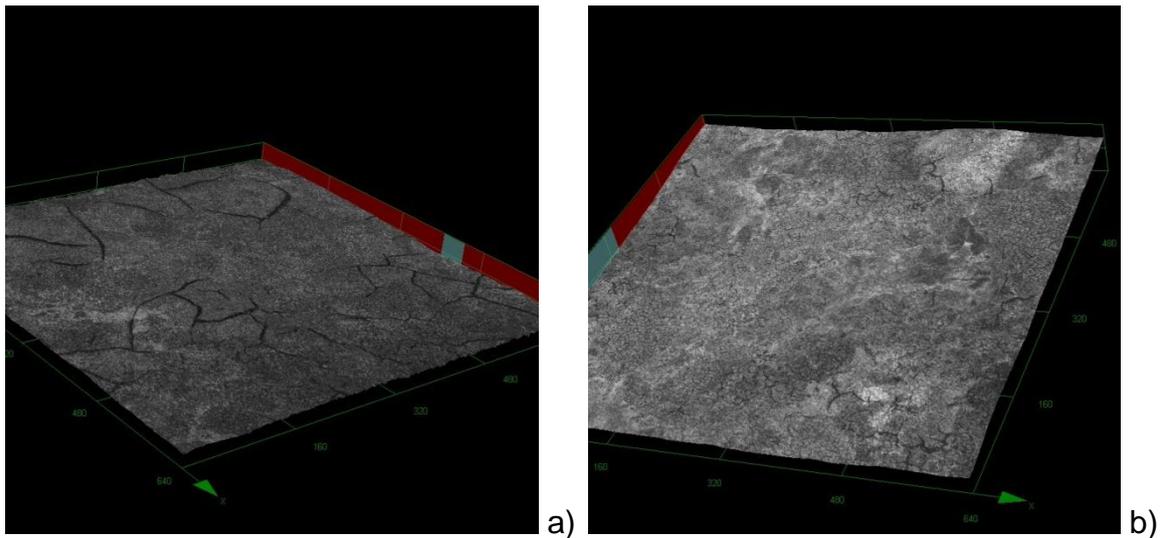


Figura 4.10 – Micrografias 3D obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície dos (a) P50-900°C e (b) P50-1000°C.

Quando elevada a quantidade de pó nos filmes tratados a 900°C, foi observada uma leve diminuição da qualidade superficial do filme. Este resultado foi pouco pronunciado na comparação entre os filmes P00-900°C e P25-900°C. Os quais apresentaram morfologia superficial semelhante, com singelas variações de altitude no relevo do filme P25. O filme P50-900°C apresentou uma maior quantidade de falhas superficiais na forma de trincas de pequeno comprimento de propagação.

Para os filmes tratados a 1000°C, o efeito da adição do pó nitidamente influenciou de maneira positiva a qualidade superficial dos filmes. Sendo observada uma tendência de diminuição da quantidade relativa e da espessura das trincas, nos filmes com adição de pó. Além da regularização do relevo. Esta tendência superou em intensidade o efeito da adição do pó relatado no parágrafo acima para os filmes tratados a 900°C.

4.1.3 - Espessura dos filmes.

A espessura dos filmes foi estimada com auxílio do software LEXT® pela análise da secção transversal dos filmes depositados. A figura 4.11 exemplifica a estimativa da espessura apresentando os valores calculados para o filme P50-900°C. A tabela 4.1 apresenta os valores encontrados para os filmes analisados. Não foi observada nenhuma influência clara da adição do pó na espessura dos filmes, bem como para a variação de temperatura de tratamento.

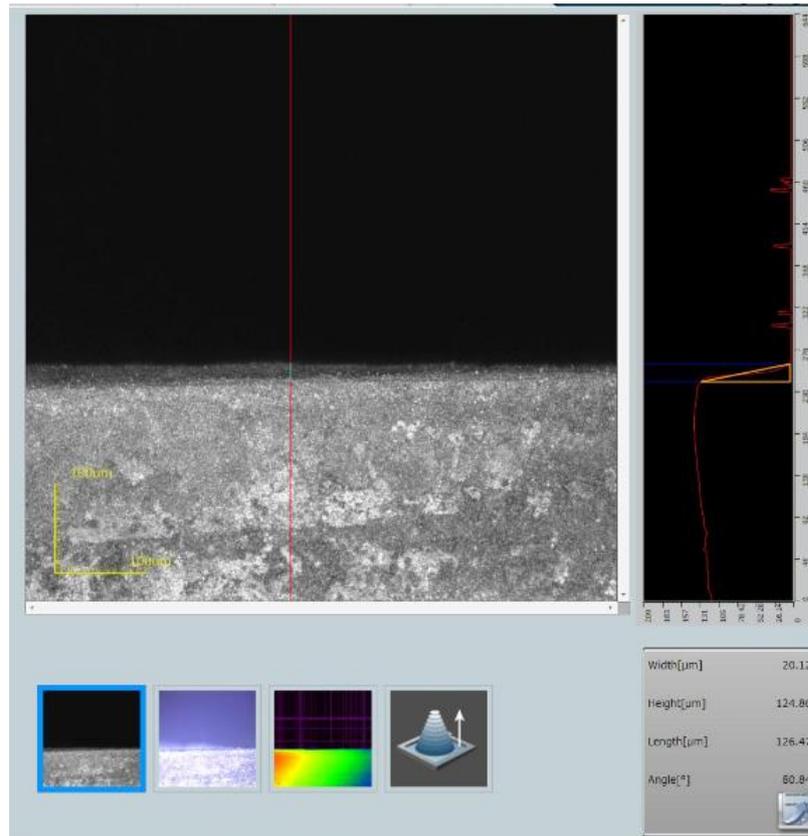


Figura 4.11 – Representação da função do software LEXT para estimativa da espessura do filme P50-900°C a partir da micrografia da secção transversal.

Tabela 4.1 – Espessura estimada para os filmes sem adição de pó e com adição do pó comercial.

Filme	Espessura (μm)	Filme	Espessura (μm)
P00-900°C	18,23	P50-900°C	20,13
P00-1000°C	10,20	P50-1000°C	18,23
SMG-P00-900°C	10,62	SMG-P50-900°C	10,06
SMG-P00-1000°C	20,75	SMG-P50-1000°C	16,35
P25-900°C	18,23		
P25-1000°C	17,61		

4.2 - Caracterização Estrutural

A caracterização estrutural dos filmes e substratos produzidos foi realizada através da análise dos difratogramas obtidos pela técnica de difração de raios X. Esta caracterização é de extrema importância para a verificação da formação da fase desejada e, desta maneira, possibilitar a discussão da interferência da fase formada nos processos envolvidos na condução elétrica.

4.2.1 - Filmes depositados sobre substratos ZEI/UENF

A figura 4.12 apresenta os difratogramas para os filmes depositados sobre o substrato ZEI/UENF e o difratograma para este substrato. Para o substrato, foi verificada a presença exclusiva da fase cúbica da ZEI 8%mol. Este resultado pode ser confirmado pela comparação com os picos característicos identificados no padrão JCPDS 82-1246 (Anexo II). Para todos os filmes depositados, foi verificada a formação da fase perovskita, conforme confirmado pela indexação dos planos compactos apresentados no difratograma, tendo por referência o padrão JCPDS 40-1100 (Anexo III).

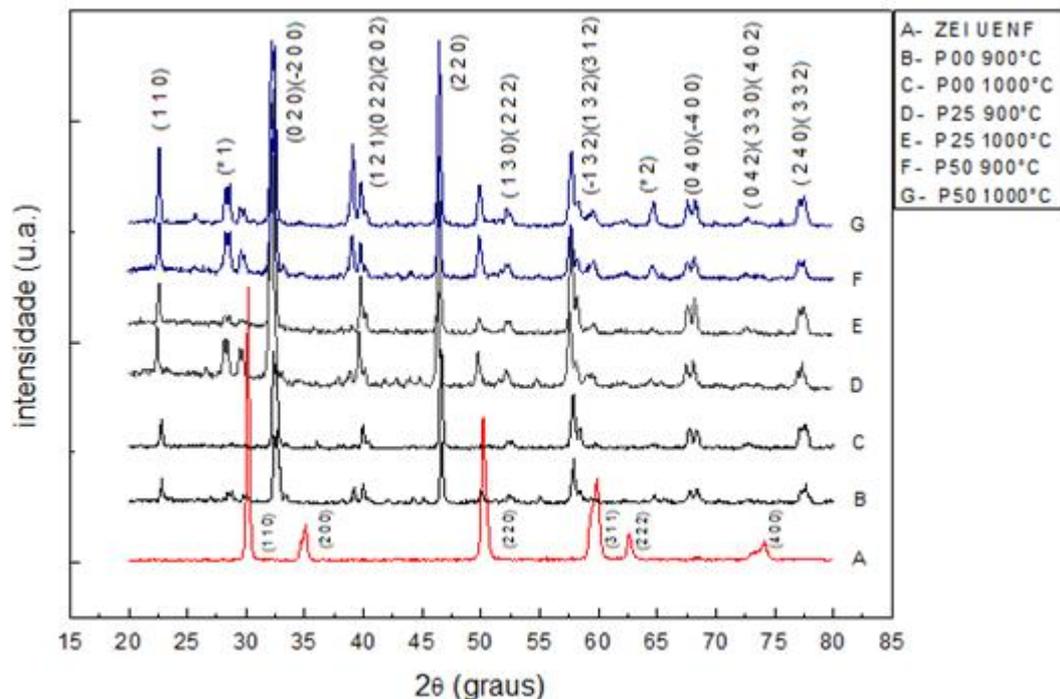


Figura 4.12 – Difratogramas de raios X do substrato ZEI/UENF e dos filmes P00, P25 e P50, tratados termicamente a 900°C ou 1000°C, depositados sobre o substrato ZEI/UENF.

Em todas as amostras foram observados picos relativos ao substrato. Este resultado possivelmente está relacionado à profundidade de penetração dos raios X, devido à espessura ou a porosidade dos filmes produzidos. O que está de acordo com o relatado por outros autores (Charpentier et. al., 2000).

Também foram observados 02 picos mais intensos não relacionados aos padrões JCPDS citados acima. O pico identificado na figura 4.12 pelo índice (1*), de acordo com a literatura (Gaudon et al., 2002), pode estar relacionado à presença da fase La_2O_3 . O pico com índice (2*) aparentemente está ligado a presença da fase SrZrO_3 , originada da reação do substrato de ZEI com os íons presentes na solução precursora. A presença de partículas de óxido pré-formadas na solução precursora requer recursos energéticos mais elevados para os processos difusivos envolvidos no crescimento dos filmes. Os resultados observados sugerem que exista uma necessidade de elevação das temperaturas de tratamentos térmicos investigadas para propiciar a formação de filmes, com adição do pó, isentos de fases secundárias.

A figura 4.13 apresenta, respectivamente, os difratogramas dos filmes P00, P25 e P50, tratados a 900°C e 1000°C . Nos parágrafos seguintes são discutidas as influências da temperatura de tratamento térmico e da concentração de pó utilizadas sobre os difratogramas apresentados.

Os filmes tratados a 1000°C , de maneira geral, apresentaram picos com maior intensidade quando comparados aos filmes tratados a 900°C . Sugerindo maior cristalinidade aos filmes tratados em temperaturas mais elevadas.

Para os filmes com adição do pó de MLE 20%at., P25 e P50, foi observada a ocorrência de um pequena estrutura amorfa entre $20^\circ < 2\theta < 27,5^\circ$. Conforme esperado, esta estrutura foi menos pronunciada nos filmes tratados a 1000°C . Também pôde ser observado que houve significativa redução da intensidade do pico (*1) nos filmes P00 e P25 tratados a 1000°C .

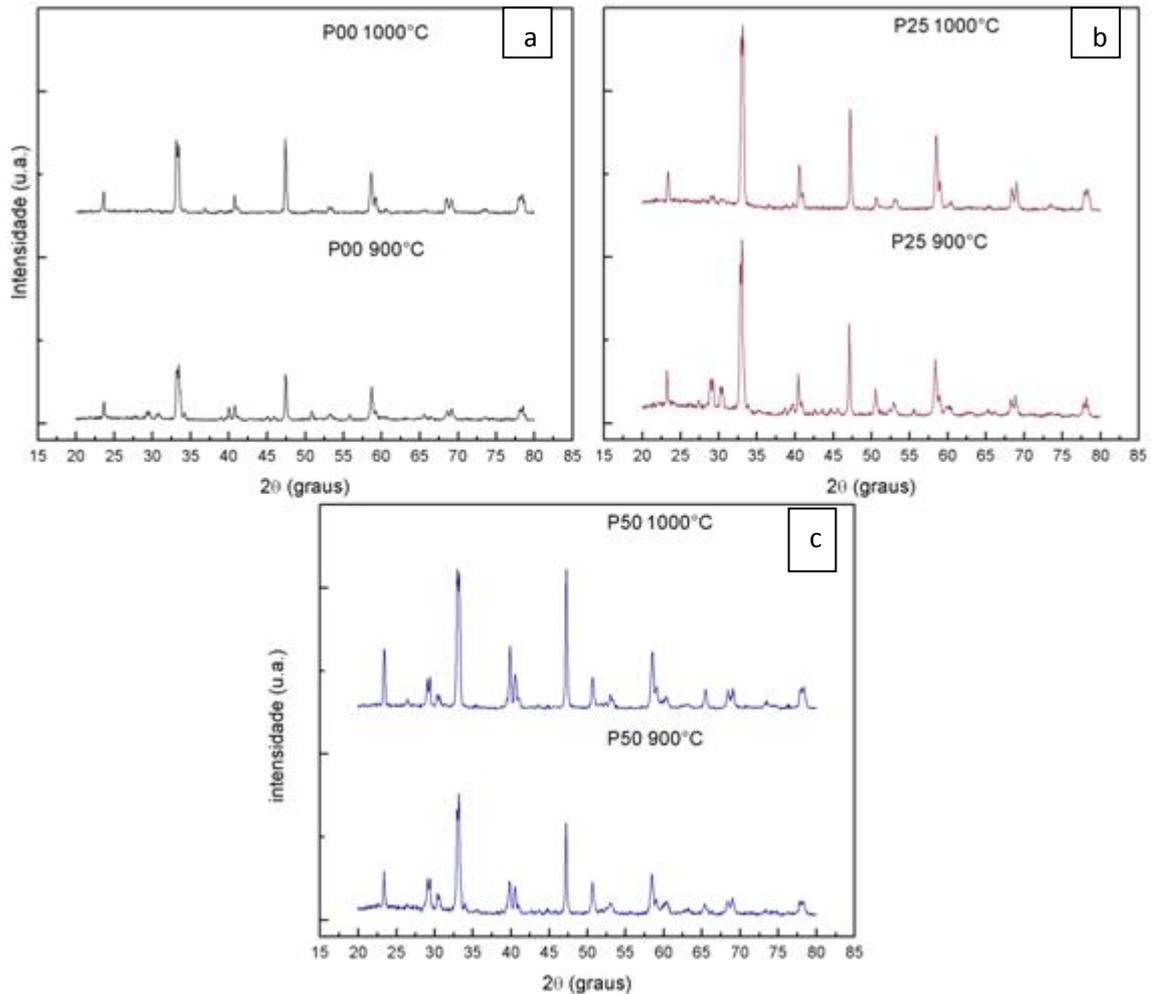


Figura 4.13 – Difratoograma de raios X dos filmes P00 (a), P25 (b) e P50 (c).

Os filmes depositados com adição do pó de MLE na solução precursora apresentaram difratogramas com picos nitidamente mais intensos que os filmes depositados apenas com os sais. No entanto, deve ser observado que, conforme discutido anteriormente, estes filmes apresentaram uma pequena estrutura amorfa (entre $20^\circ < 2\theta < 27,5^\circ$) e a presença dos picos (1*) e (2*).

Os filmes P25 apresentaram picos mais intensos que os filmes P50. Este resultado pode estar relacionado à retenção encontrada para a passagem das partículas do pó de MLE 20%at., misturadas à solução dos sais reagentes, pelo diminuto diâmetro do bico atomizador. Provavelmente, as soluções contendo 50%mol de pó sofreram maior influência desta retenção devido à maior quantidade de pó contida. Deste modo, uma menor quantidade de grânulos do pó pode ter atingido o substrato.

A estimativa do tamanho de cristalito foi realizada através da aplicação da equação de Scherrer (equação 3.1) na análise do difratograma de raios X. Todavia, para o difratograma do $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$, conforme os parâmetros utilizados na análise, o pico de maior intensidade, referente ao plano cristalográfico (-2 0 0), é sobreposto ao pico relativo ao plano (0 2 0). Assim, foi necessário realizar a deconvolução destes picos para identificar a largura à meia altura, necessária para o desenvolvimento matemático daquela equação.

A tabela 4.2 apresenta os tamanhos de cristalito encontrados para os filmes analisados.

Tabela 4.2 – Tamanho médio de cristalito para os filmes P00, P25 e P50.

Filme	Tamanho de Cristalitos (nm)
P00-900°C	34,3
P00-1000°C	36,2
P25-900°C	48,7
P25-1000°C	69,7
P50-900°C	55,9
P50-1000°C	58,5

Os tamanhos encontrados são compatíveis aos valores documentados na literatura para filmes LaMnO_3 depositados por spray-pirólise e dopados com cátions bivalentes. São relatados valores de 37 a 47 nm (Rabelo, 2009; Todorovska et al. 2006), dependendo da concentração de dopante e temperatura de tratamento térmico utilizados. Ainda de acordo com a literatura (Rabelo, 2009), os resultados demonstraram uma tendência de aumento do tamanho de cristalito com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Também pôde ser observada uma tendência de elevação dos valores com a adição do pó.

4.2.2 - Análise do pó fabricado pelo método do citrato amorfo.

Independentemente das demais amostras analisadas nesta seção, também foi obtido o difratograma para o pó de MLE 20%at. adicionado às amostras relativas à primeira etapa deste estudo (filmes SMG-P50BA-900°C). Esta análise teve o intuito de verificar a adequabilidade da referida técnica para a síntese do pó de MLE 20%at. A figura 4.14 apresenta o difratograma obtido.

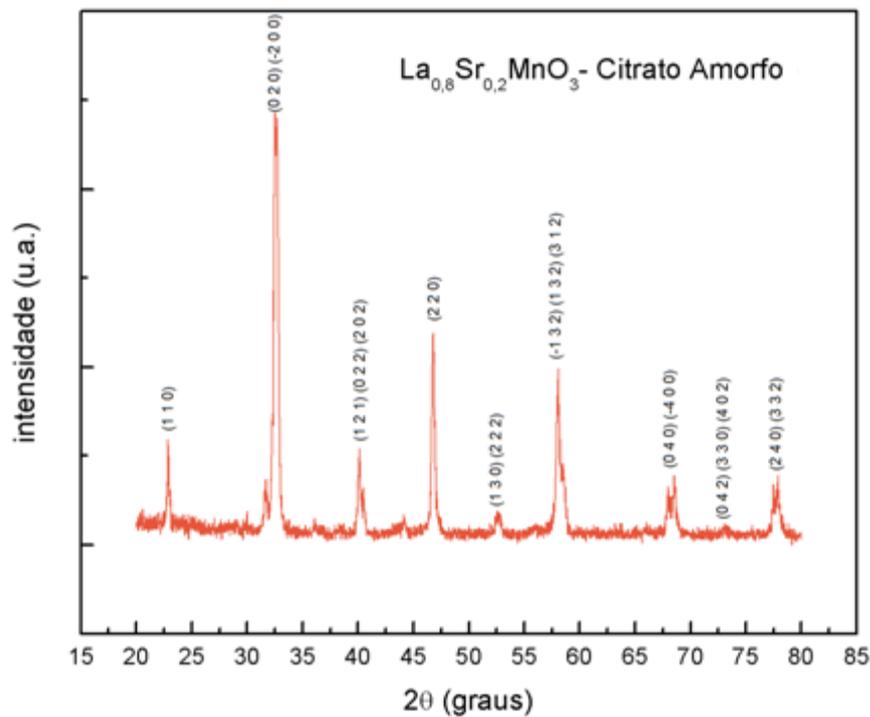


Figura 4.14 – Difratograma de raios X dos pó de MLE 20%at. produzido pelo método do citrato amorfo.

Foi verificado que o pó produzido pelo método do citrato amorfo não propiciou a formação de fases secundárias, apresentado apenas picos relativos à fase com estrutura da perovskita. Os dados foram comparados ao padrão JCPDS 40-1100 (Anexo III) referente ao $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$.

4.3 - Caracterização Elétrica

A caracterização elétrica dos filmes e dos substratos foi realizada através da análise da variação do produto $\ln\sigma.T$ em relação ao inverso da temperatura de medida. Também foram comparados os diferentes valores encontrados para a energia de ativação do processo de condução elétrica para cada filme analisado.

De maneira geral, todos os filmes apresentaram uma elevação contínua da condutividade com o aumento da temperatura de medida. Este comportamento está de acordo com o esperado para um material semiconductor. Também foi observado que houve pouca flutuação para os valores de condutividade obtidos em diferentes medidas no mesmo filme.

4.3.1 - Caracterização elétrica dos substratos

A figura 4.15 apresenta a variação da condutividade com a temperatura de medida para os substratos de ZEI 8% molar produzidos no LAMAV/UENF e no LaMPaC/UFGM, pelas técnicas descritas na seção 3.1.1.

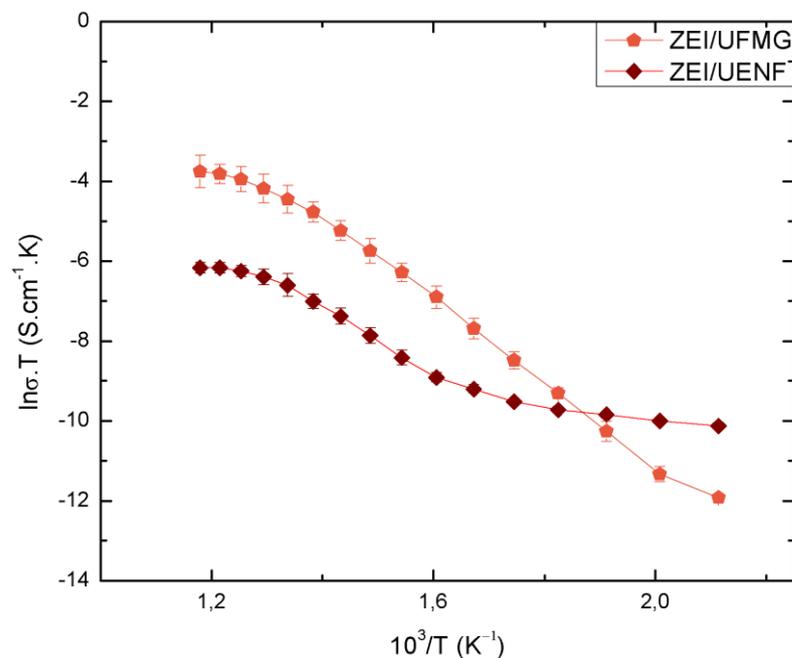


Figura 4.15 - Variação do $\ln\sigma.T$ ($S.cm^{-1}.K$) em função do inverso da temperatura de medida (K^{-1}) para os substratos ZEI/UFGM e ZEI/UENF.

Para temperaturas acima de 275°C, o substrato ZEI/UFMG apresentou condutividade superior ao substrato ZEI/UENF. Este resultado pode estar relacionado à maior densificação provocada pelas etapas mais rigorosas de sinterização as quais este foi submetido. Lembrando que a produção dos substratos ZEI/UENF pelo presente estudo tem o objetivo de produzir um substrato adequado à deposição de filmes MLE. De maneira que possibilite a averiguação da influência dos diferentes parâmetros envolvidos no procedimento de síntese dos filmes. Dito isto, os resultados de menor condutividade apresentados por este substrato, quando comparado aos do substrato ZEI/UFMG, são positivos. Uma vez que são favoráveis a não influência de processos condutivos originários do substrato durante a caracterização dos filmes, que é o principal foco deste projeto.

A sobreposição das curvas com inversão da tendência de maiores valores de condutividade ao substrato ZEI/UFMG não têm influência significativa nas propriedades analisadas neste trabalho. Visto que não existe aplicação prática da MLE na tecnologia de Pilhas PaCOS-TI nesta faixa de temperaturas.

4.3.2 - Filmes depositados sobre substratos ZEI/UFMG

A figura 4.16 apresenta a variação da condutividade com a temperatura de medida para os filmes SMG-P00 e SMG-P50.

Nesta seção são discutidos os resultados obtidos para a caracterização elétrica dos filmes MLE produzidos a partir de solução precursora contendo os sais e a partir da mistura da solução dos sais com o pó de MLE comercial. O desempenho dos filmes depositados sobre substrato ZEI/UFMG com a adição do pó sintetizado na UFBA pelo método do citrato amorfo será discutido na seção referente à caracterização das células simétrica MLE/ZEI/MLE e MLEp/ZEI/MLEp (seção 4.4).

Foi verificado que, para os filmes sem a adição do pó (SMG-P00), os filmes tratados a 900°C e 1000°C apresentaram valores de condutividade próximos. Sendo estes superiores para os filmes tratados a 1000°C. Entretanto, para o filme com a adição do pó de MLE comercial foi verificado comportamento inverso. Os maiores valores de condutividade foram observados para o filme tratado a 900°C.

Quanto à influência da adição do pó de MLE, o filme SMG-P50-900°C apresentou valores de condutividade mais elevados quando comparados com os

valores verificados para os filmes SMG-P00. No entanto, o filme SMG-P50-1000°C, apresentou um comportamento não esperado. Uma vez que não foram observadas imperfeições morfológicas que justifiquem o resultado, é possível que tenha ocorrido a formação de alguma fase deletéria. Este resultado é passível de confirmação pela técnica de difração de raios X.

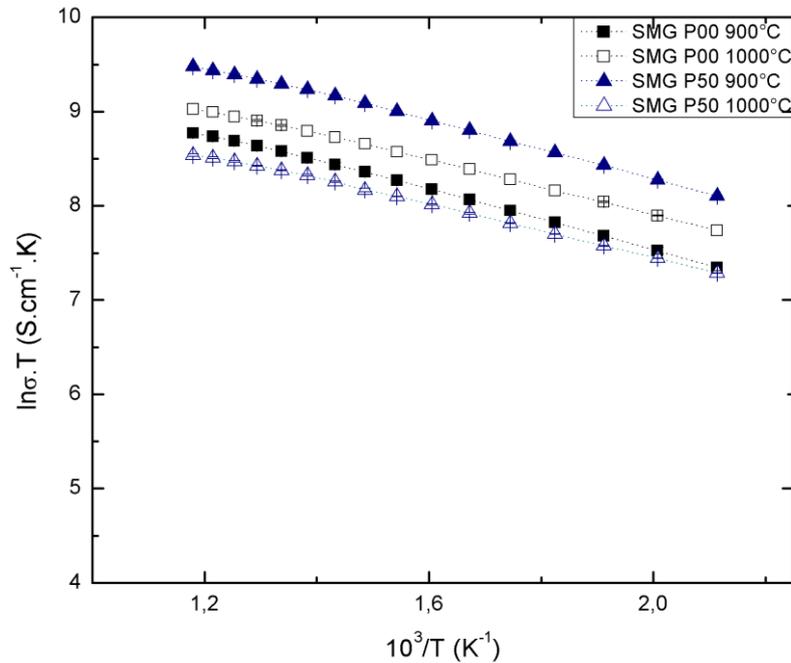


Figura 4.16 - Variação do $\ln \sigma.T$ ($S.cm^{-1}.K$) em função do inverso da temperatura de medida (K^{-1}) para filmes depositados sobre substrato ZEI/UFMG.

A tabela 4.3 apresenta os valores de energia de ativação encontrados para os filmes depositados sobre os substratos ZEI/UFMG.

De modo geral, foram encontrados valores muito próximos de energia de ativação entre os filmes P00 e P50, tratados à mesma temperatura. Entretanto, quando comparados filmes com mesma concentração de pó, o tratamento térmico a 1000°C propiciou menores valores de energia de ativação.

Quando comparados aos valores disponíveis na literatura, os filmes em questão apresentaram valores compatíveis aos relatados por outros autores, para deposição por spray-pirólise de filmes MLE. Como exemplo, podem ser citados os valores disponíveis na tabela 2.3 (Gharbage et al., 1995).

Tabela 4.3 – Valores da energia de ativação dos filmes SMG-P00 e SMG-P50.

Filme	Energia de Ativação (eV)
SMG-P00-900°C	0,126
SMG-P00-1000°C	0,120
SMG-P50-900°C	0,128
SMG-P50-1000°C	0,119

4.3.3 - Filmes depositados sobre substratos ZEI/UENF.

A figura 4.17 apresenta a variação do produto $\ln\sigma.T$ com o inverso da temperatura de medida para os filmes P00, P25 e P50, depositados sobre substratos ZEI/UENF.

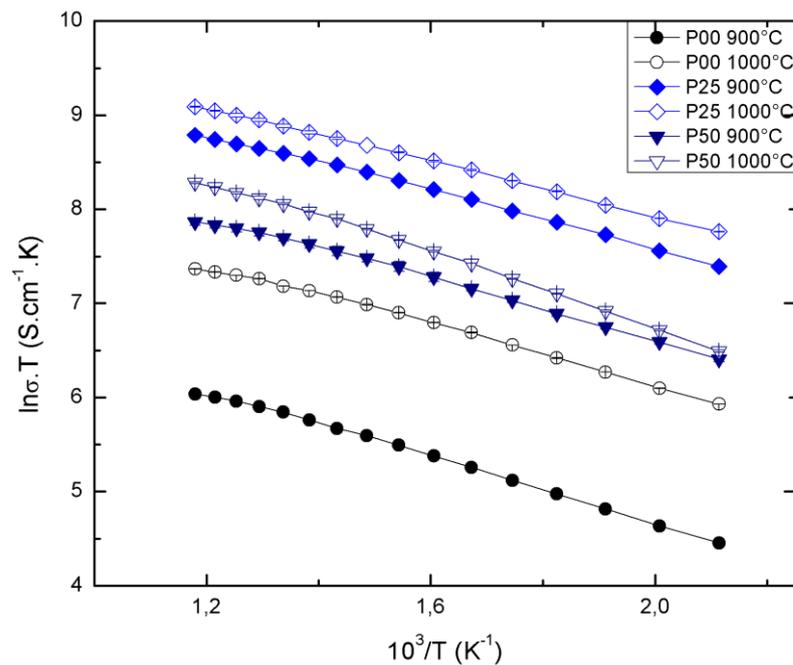


Figura 4.17 - Variação do $\ln \sigma.T$ ($S.cm^{-1}.K$) em função do inverso da temperatura de medida (K^{-1}) para filmes depositados sobre substrato ZEI/UENF.

Foi possível observar uma nítida tendência de elevação dos valores de condutividade com o aumento da temperatura de tratamento térmico para todos os

filmes analisados, quando comparados filmes produzidos com mesma concentração de pó na solução precursora. Sendo que a distância entre as curvas características da condutividade dos filmes P00-900°C e P00-1000°C foi mais pronunciada do que a observada para os filmes com adição do pó, tratados a diferentes temperaturas.

Foram identificadas três faixas bem definidas de condutividade de acordo com a concentração de pó adicionada à solução precursora. Tornando de fácil visualização a influência da adição do pó de MLE 20%at. para os filmes depositados sobre o substrato ZEI/UENF. Os filmes P00 apresentaram os menores valores de condutividade. Os filmes P50 apresentaram valores intermediários. E os maiores valores foram observados para os filmes P25.

A elevada condutividade encontrada para os filmes P25 pode estar relacionada, conforme explicado anteriormente, à menor retenção encontrada, em relação aos filmes P50, para a passagem das partículas do pó pelo diâmetro do bico atomizador. Este resultado também foi coerente aos dados obtidos para a caracterização estrutural deste filme. Conforme relatado na seção 4.2.1, os filmes P25 apresentaram maior intensidade dos picos relativos à fase perovskita, dentre os filmes analisados. Além de menor intensidade de picos relativos à fase secundária La_2O_3 , quando comparado aos filmes P50. O maior tamanho de cristalito foi observado para o filme P25-1000°C.

A tabela 4.4 apresenta os valores de energia de ativação encontrados para os filmes depositados sobre os substratos ZEI/UENF.

Tabela 4.4 – Valores da energia de ativação dos filmes P00, P25 e P50.

Filme	Energia de Ativação (eV)
P00-900°C	0,144
P00-1000°C	0,125
P25-900°C	0,129
P25-1000°C	0,124
P50-900°C	0,138
P50-1000°C	0,161

Como podem ser observados, os menores valores de energia de ativação foram apresentados pelos filmes P25, quando comparados filmes com mesma

temperatura de tratamento térmico. Os filmes P00 e P25 apresentaram uma tendência de redução da energia de ativação com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Já para os filmes P50, a menor energia de ativação foi observada para o filme tratado a 900°C.

4.3.4 - Influência dos substratos nos filmes depositados com adição do pó de MLE 20%at. comercial.

A figura 4.18 apresenta a comparação dos filmes P00 e P50, depositados sobre os substratos ZEI/UENF e ZEI/UFMG.

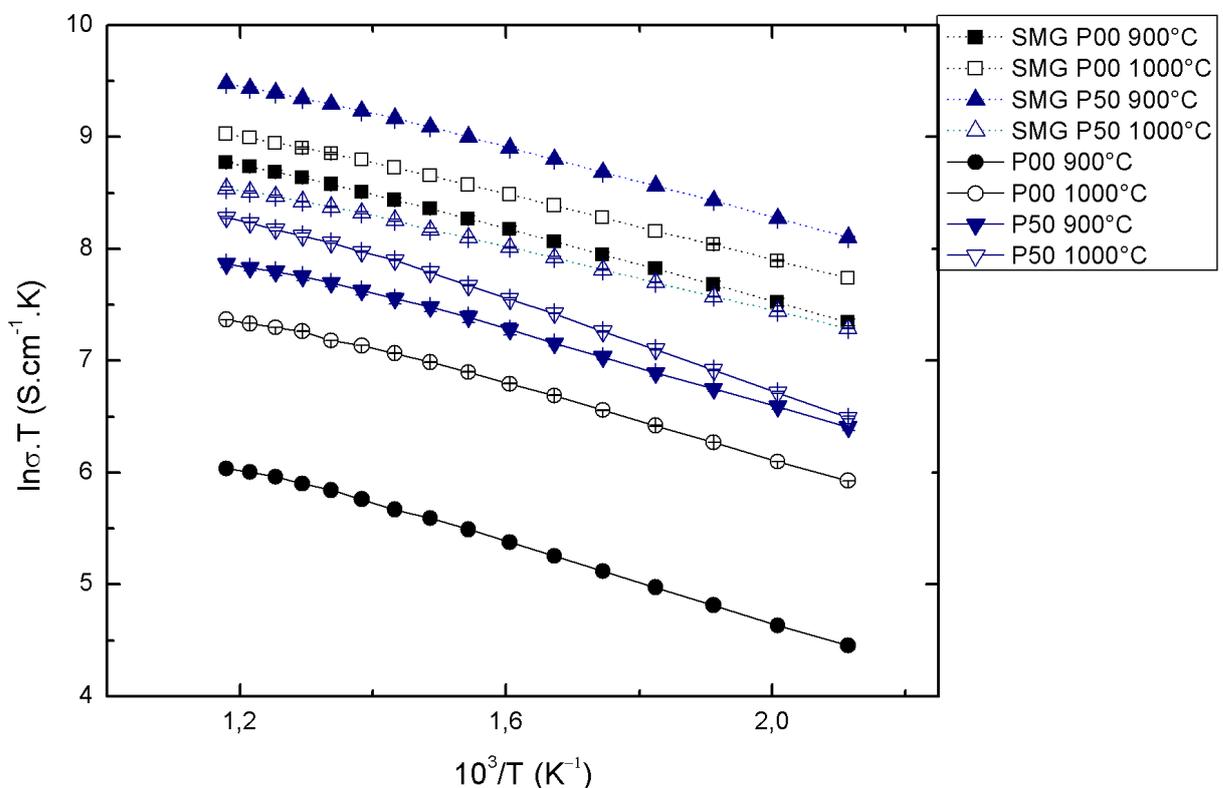


Figura 4.18 - Variação do $\ln \sigma \cdot T$ ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}$) em função do inverso da temperatura de medida (K^{-1}) para filmes P00, P50, SMG-P00 e SMG-P50.

Foi verificado que todos os filmes depositados sobre os substratos ZEI/UFMG apresentaram valores de condutividade superiores aos filmes depositados sobre os substratos ZEI/UENF. Este resultado sugere que a superfície com maior rugosidade, apresentada pelos substratos ZEI/UFMG, seja mais adequada ao crescimento dos filmes.

Enfim, pôde ser observado que a adição do pó de MLE 20%at. teve influência semelhante nos filmes depositados nos diferentes substratos. Com exceção apenas ao filme SMG-P50-1000°C, que conforme discutido na seção 4.3.2, apresentou comportamento atípico.

4.4 - Caracterização Eletroquímica das células simétricas MLEp/ZEI/MLEp e MLE/ZEI/MLE.

A caracterização das células teve por base a análise do espectro de impedância eletroquímica obtido para as células preparadas pela deposição dos filmes MLE, formados a partir da solução dos sais e formados pela mistura do pó de MLE 20%at. à solução dos sais, em ambos os lados dos substratos ZEI/UFMG.

4.4.1 - Desempenho Eletroquímico

A simulação dos diagramas de impedância para as células MLE/ZEI/MLE e MLEp/ZEI/MLEp foi feita a partir do circuito equivalente apresentado na figura 4.19. Onde, R1 representa a resistência no eletrólito, R2 e CPE1 representam a resistência e capacitância, respectivamente, no eletrodo (Filme MLE) e W1s é o elemento finito de Warburg, que descreve a resistência encontrada aos processos de difusão no catodo.

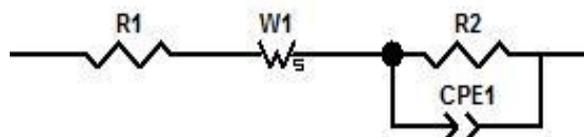


Figura 4.19 – Circuito equivalente utilizado para avaliação das células MLE/ZEI/MLE e MLEp/ZEI/MLEp por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

A figura 4.20 destaca os diagramas de espectroscopia de impedância obtidos para cada célula à temperatura de 700°C. De acordo com Gaudon e colaboradores (2004) a resistência por polarização do eletrodo pode ser verificada através da diferença entre os interceptos ao eixo das abscissas em altas e em baixas

frequências. Deste modo, foi observada uma significativa redução, em torno de 50%, da resistência por polarização do catodo para célula MLEp/ZEI/MLEp, quando comparada a MLE/ZEI/MLE. Este resultado também está de acordo com a caracterização morfológica do filme SMG-P50BA-900°C, visto que, quando comparado ao filmes SMG-P00BA-900°C, apresentou uma superfície com maior porosidade. O que facilita o acesso do gás oxidante a região de contorno de tripla fase. Aumentando a eficiência da reação catódica de redução. Este resultado foi observado para todas as temperaturas avaliadas (figuras 4.21 e 4.22).

A tabela 4.5 apresenta os valores absolutos de resistência em área específica (Area Specific Resistance - ASR) apresentados para cada célula. Foi observado que o eletrodo da célula MLEp/ZEI/MLEp apresentou valores de resistência em área específica consideravelmente inferiores aos valores encontrados para o eletrodo da célula MLE/ZEI/MLE. A figura 4.22 apresenta a variação da resistência em área específica com relação à temperatura de medida. Segundo Santos (2011), este efeito pode estar relacionado a uma morfologia mais homogênea e menor tamanho médio de grão. O que também está de acordo com os resultados apresentados para os filmes produzidos com a adição do pó sintetizado pelo método do citrato amorfo, quando comparados aos filmes produzidos com os mesmo parâmetros, porém sem a adição do pó (seção 4.1.2.1.1).

A adição do pó de MLE também proporcionou uma significativa redução na energia de ativação, quando comparados os valores obtidos para o filme SMG-P50BA-900°C (0,243 eV) e SMG-P00BA-900°C (0,758 eV).

Tabela 4.5 – Valores de ASR ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) para as células MLE/ZEI/MLE e MLEp/ZEI/MLEp, em função da temperatura de medida.

Célula	850°C	800°C	750°C	700°C	650°C	600°C
MLE/ZEI/MLE	2,11	5,51	11,15	19,88	31,31	49,73
MLEp/ZEI/MLEp	0,65	0,92	1,46	7,44	16,00	19,33

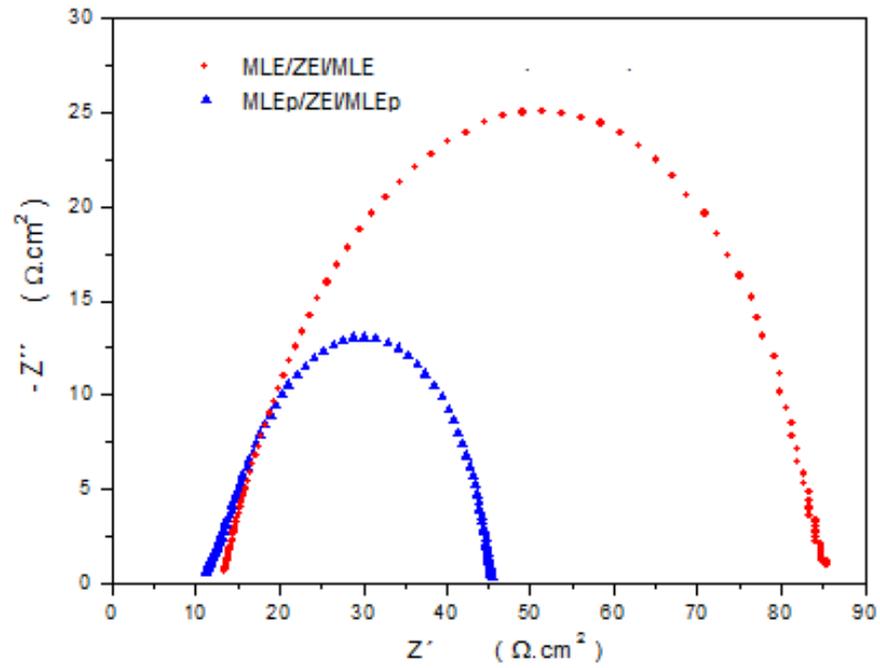


Figura 4.20 – Diagrama de Impedância no plano Nyquist das células MLE/ZEI/MLC e MLEp/ZEI/MLCp à temperatura de medida de 700°C.

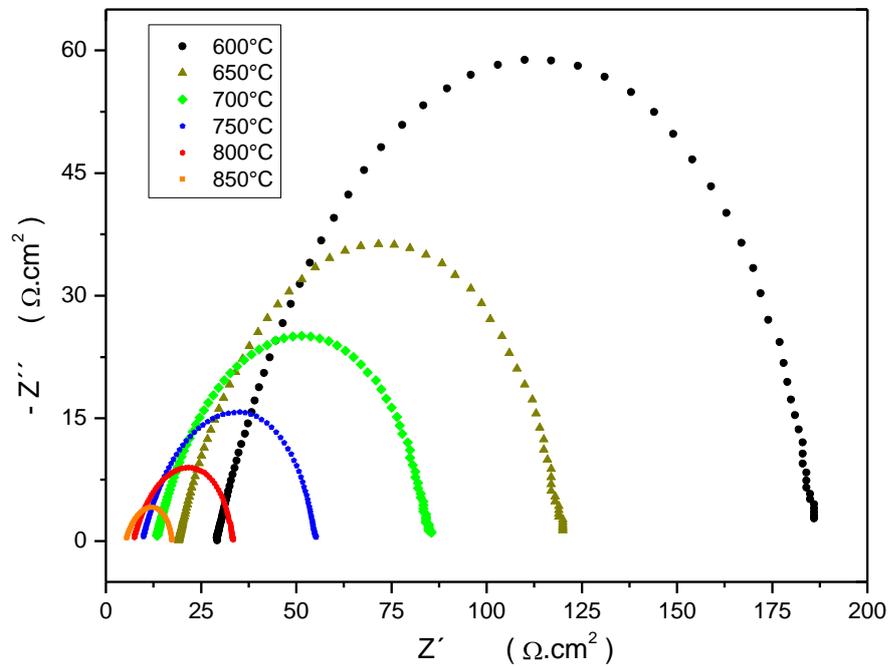


Figura 4.21 – Diagrama de Impedância no plano Nyquist das células MLE/ZEI/MLC.

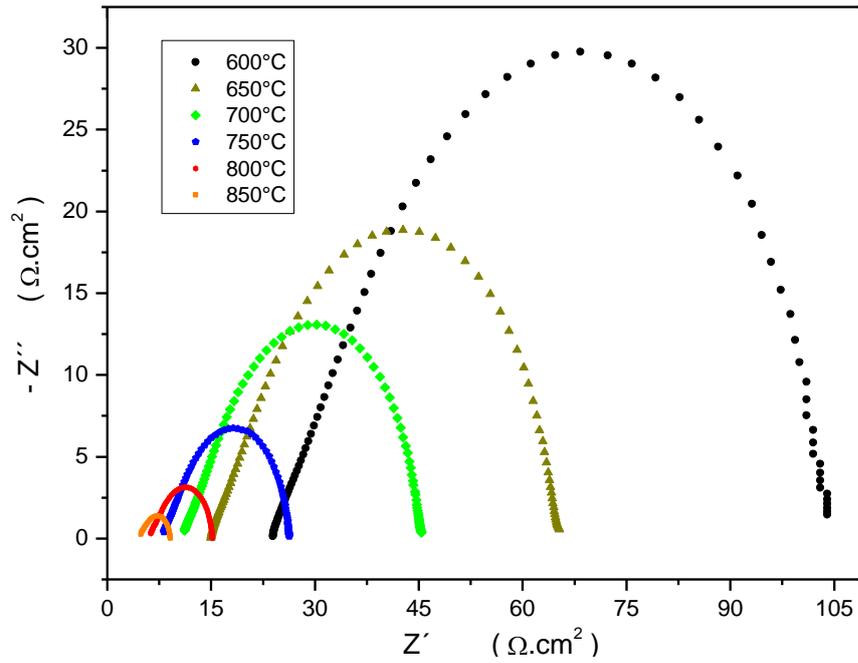


Figura 4.22 - Diagrama de Impedância no plano Nyquist das células MLEp/ZEI/MLEp.

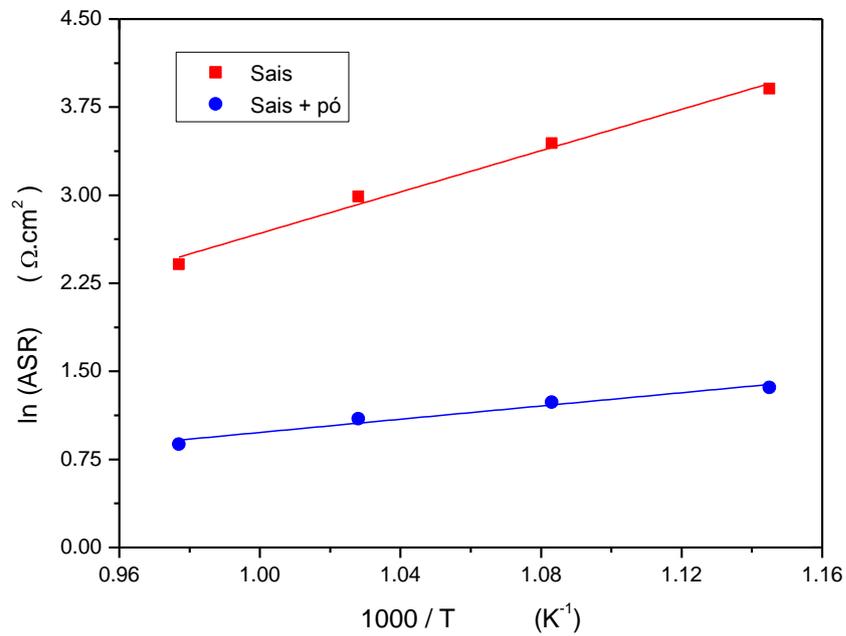


Figura 4.23- Variação do $\ln \text{ASR}$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) em função do inverso da temperatura de medida (K^{-1}) para células MLE/ZEI/MLE e MLEp/ZEI/MLEp.

4.4.2 - Ativação catódica

Nesta seção foram estudados os efeitos da ativação catódica no desempenho dos filmes produzidos. Como pode ser observado nas figuras 4.24 e 4.25, o processo de ativação catódica provocou em ambas as amostras uma redução inicial de resistência em área específica de aproximadamente 20%.

Para quantificação da resistência ao processo de relaxação do efeito ocasionado pela ativação catódica, foram estimados os tempos de meia vida de ativação. Foi verificado que o catodo constituído pelo filme produzido pela solução dos sais (SMG-P00BA-900°C) apresentou tempo de meia vida em torno de 180min. Enquanto o catodo constituído pelo filme produzido pela adição do pó à solução dos sais (SMG-P50BA-900°C) apresentou tempo igual a 1,5 vezes o apresentado pelo primeiro filme (270min).

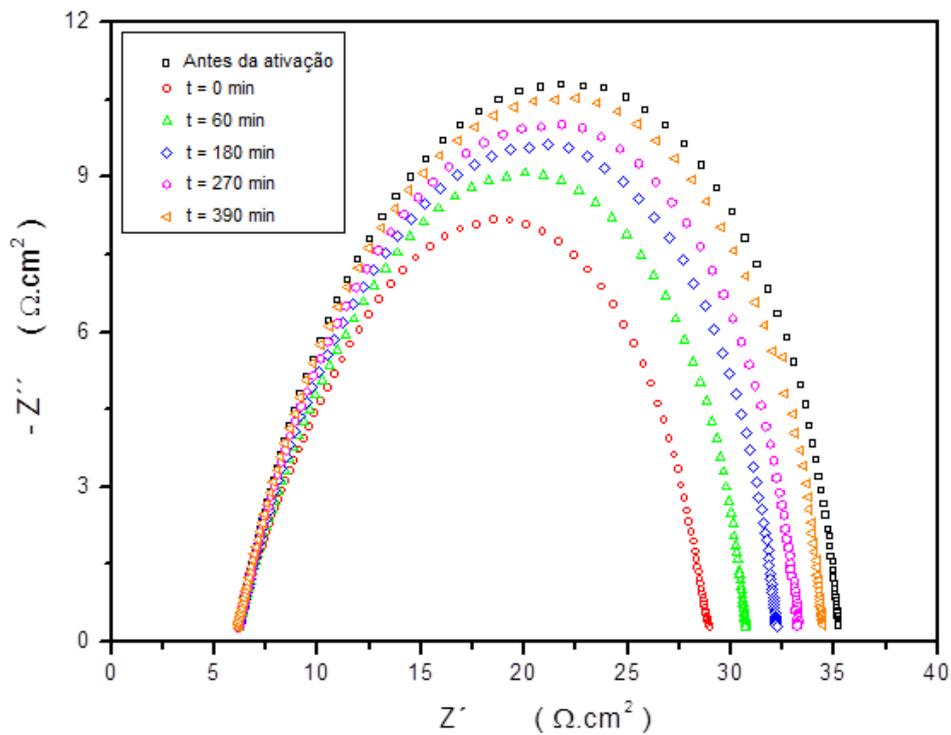


Figura 4.24 - Diagrama de Impedância no plano Nyquist das células MLE/ZEI/MLE em função do tempo a partir da ativação catódica.

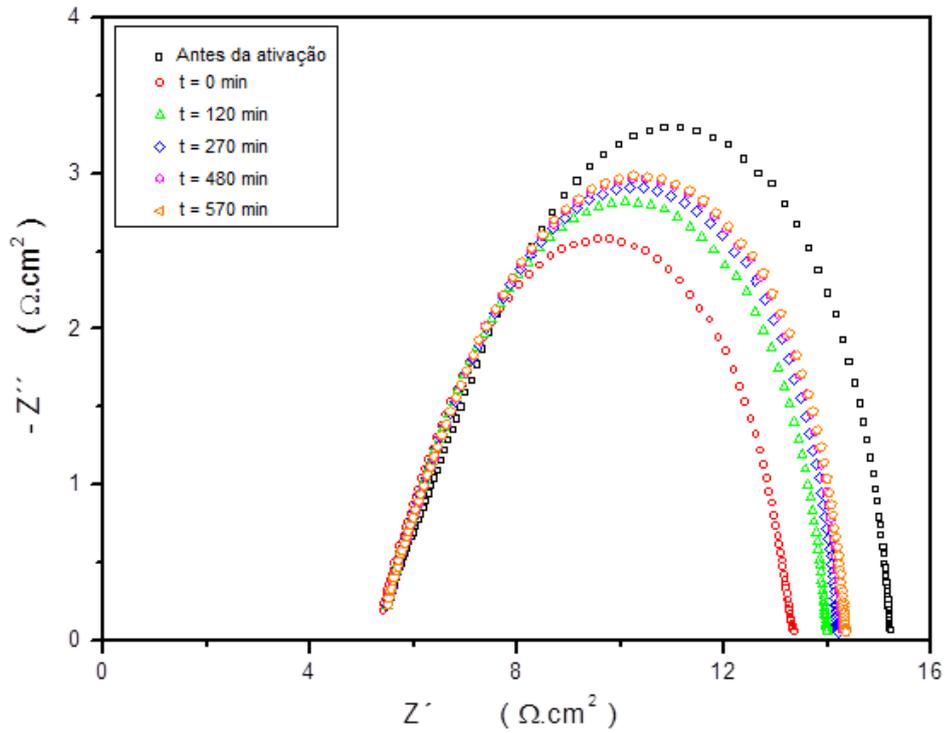


Figura 4.25 - Diagrama de Impedância no plano Nyquist das células MLEp/ZEI/MLEp em função do tempo a partir da ativação catódica.

Concluiu-se, portanto, que a adição do pó de MLE 20%at. influenciou de maneira positiva o processo de ativação catódica. Visto que as células MLE/ZEI/MLEp se apresentaram mais resistentes à relaxação da redução inicial de resistência provocada pela aplicação da corrente elétrica, quando comparadas com as células MLEp/ZEI/MLEp.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES

A partir da análise dos resultados foi possível chegar às seguintes conclusões:

- Ambas as técnicas utilizadas na síntese de pastilhas de ZEI foram efetivas na produção de substratos com qualidade superficial adequada à produção de filmes de MLE 20%at.. No entanto, os maiores valores de condutividade observados para os filmes depositados sobre os substratos ZEI/UFMG sugerem que uma superfície com maior microrugosidade é mais adequada ao crescimento dos filmes.
- A técnica de fabricação do pó de MLE através do método do citrato amorfo foi efetiva, visto que não foram observadas outras fases senão a correspondente à estrutura da perovskita.
- A adição à solução precursora do pó de MLE produzido pelo método do citrato amorfo possibilitou a produção de filmes com menor número de imperfeições superficiais, maior porosidade e menores valores de tamanho médio de grão, quando comparados a filmes depositados sem adição do pó.
- Filmes tratados a 1000°C apresentaram uma tendência de diminuição de imperfeições superficial com a adição do pó de MLE 20%at comercial.
- Filmes depositados com a adição do pó de MLE apresentaram maior intensidade de picos relativos à fase perovskita e maiores tamanhos médios de cristalito. Entretanto, foram observados picos relativos às fases secundárias e a formação de uma pequena estrutura amorfa entre $20^\circ < 2\theta < 27,5^\circ$. Estes efeitos foram menos pronunciados quando os filmes foram tratados a 1000°C. Concluiu-se, portanto, que existe a necessidade de utilização de temperaturas de tratamento térmico mais elevadas do que as avaliadas no presente estudo (900° e 1000°C).
- Foi observada uma tendência de maiores valores de condutividade em filmes depositados com a adição do pó e tratados na temperatura mais elevada (1000°C). Com exceção apenas ao filme SMG-P50-1000°C, cujos resultados devem ser verificados.

- A morfologia apresentada pelos filmes depositados com a adição do pó obtido pelo método do citrato amorfo permitiu uma redução dos efeitos resistivos causados pela polarização catódica. A célula simétrica MLEp/ZEI/MLEp apresentou menores valores de resistência em área específica e energia de ativação. Além de apresentar maior resistência à relaxação do processo de ativação catódica, quando comparadas as células MLE/ZEI/MLE.

Foi possível concluir que a adição do pó de MLE 20%at. possibilita a obtenção de filmes de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ com significativa melhoria das propriedades necessárias à aplicação como catodo de Pilhas PaCOS-TI, quando comparados a filmes depositados pela técnica convencional que possui eficiência comprovada na produção de filmes para a referida aplicação. No entanto, as necessidades energéticas dos processos envolvidos no crescimento dos filmes com a presença de partículas de óxido pré-formadas são mais rigorosas que para a formação dos filmes a partir dos íons provenientes unicamente da reação de pirólise dos sais, sendo necessários processamentos térmicos mais intensos.

CAPÍTULO 6 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Caracterização de filmes com adição do pó de MLE 20%at. e tratados à temperaturas superiores a 1000°C.
- Avaliação da influência do tamanho de partícula do pó sobre as propriedades de filmes depositados com a adição do pó de MLE 20%at.
- Avaliação da influência da concentração de dopante (Sr) sobre as propriedades dos filmes depositados com adição do pó.
- Caracterização do desempenho eletroquímico de pilhas MLEp/ZEI/anodo, com anodo também produzido pela técnica de deposição por spray-pirólise.
- Síntese e caracterização de filmes compósitos MLE-ZEI, com interface funcional, produzidos por spray-pirólise, com a adição de pó de MLE e pó de ZEI na solução precursora dos sais reagentes para cada material.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aguiar, P., Adjiman, C., Brandon, N. (2005), Anode-supported intermediate temperature direct internal reforming solid oxide fuel cell. Model-based dynamic performance and control. *Journal of Power Sources*. V. 147, pp. 136-147.

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

Belardi, R., Deseure, J., Brant, M., Matencio, T., Domingues, R. (2009), Electrical study of cathodic activation and relaxation of $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$. *Ionics*, v. 15, p. 227-232.

Callister, W. (2008), *Ciência e Engenharia de Materiais – Uma Introdução*. 7ª Ed. Livros Técnicos e Científicos Editora. pp. 427-428.

Changjing, F., Kening, S., Derui, Z. (2006), Effects of $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}(\text{Fe})\text{O}_{3-\delta}$ Protective Coatings on SOFC Metallic Interconnects. *Journal of Rare Earths*. V. 24, pp. 320-326.

Charojrochkul, S., Choy, K., Steele, B. (2004), Flame assisted vapor deposition of cathode for solid oxide fuel cells. 1. Microstructure control from processing parameters. *Journal of European Ceramic Society*. V. 24, pp. 2515-2526.

Charpentier, P., Fragnaud, P., Schleich, D., Gehain, E. (2000), Preparation of thin film SOFCs working at reduced temperature. *Solid State Ionics*. V. 135, pp. 373-380.

Chen, X., Chan, S., Khor, K. (2004), Simulation of a composite cathode in solid oxide fuel cells. *Electrochimica Acta*. V. 49, pp. 1851–1861.

Chen, K., Lü, Z., Chen, X., Ai, N., Huang, X., Du, X., Su, W. (2007), Development of LSM-based cathodes for solid oxide fuel cells based on YSZ films. *Journal of Power Sources*. V. 172, pp. 742-748.

Choy, K., Charojrochkul, S., Steele, B. (1997), Fabrication of cathode for solid oxide fuel cells using flame assisted vapor deposition technique. *Solid State Ionics*. V. 96, pp. 49-54.

Cortés-Escobedo, C., Muñoz-Saldaña, J., Bolarín-Miró, A., Jesús, F. (2008), Determination of strontium and lanthanum zirconates in YPSZ-LSM mixtures for SOFC. *Journal of Power Sources*. V. 180, pp. 209-214.

Florio, D., Fonseca, F., Muccillo, E., Muccillo, R. (2004), Materiais Cerâmicos para Células a Combustível. *Cerâmica*. V. 50, pp. 275-290.

Florio, D., Varela, J., Fonseca, F., Muccillo, E., Muccillo, R. (2007), Direcionamentos da tecnologia industrial de células a combustível de óxidos sólidos. *Química Nova*. V.30, n.5, pp. 1339-1346.

Gaudon, M., Robert, C., Ansart, F., Stevens, P., Rousset, A. (2002), Preparation and characterization of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ powder by sol-gel processing. *Solid State Sciences*, 125–133.

Gaudon, M., Robert, C., Ansart, F., Dessemond, L., Stevens, P. (2004), Evaluation of sol-gel process for synthesis of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ cathodic multilayers for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*. V. 133, pp. 214-222.

Gharbage, B., Mandier, F., Lauret, H., Roux, C., Pagnier, T. (1995), Electrical properties of $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ thin films. *Solid State Ionics*. V. 82, pp. 85-94.

Haile, S. (2003), Fuel cell materials and components. *Acta Materialia*. V. 51, pp. 5981-6000.

- Karin, D. (1979), Localized level hopping transport in La(Sr)CrO₃. *Physica B*. V.20, pp. 2255-2263.
- Klein, J., Hénault, M., Roux, C., Bultel, Y., Georges, S. (2009), Direct methane solid oxide fuel cell working by gradual internal steam reforming: Analysis of operation. *Journal of Power Sources*. V.193, pp. 331–337.
- Li, C.J, Li, C.X., Wang, M. (2005), Effect of spray parameters on the electrical conductivity of plasma-sprayed La_{1-x}Sr_xMnO₃ coating for cathode of SOFCs. *Surface and Coatings Technology*. V. 198, pp. 278-282.
- Mackor, A., Koster, T., Kraaijkamp, J., Gerretsen, J., van Eijk, J. (1991), *Proc. Second Intern. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells*. Brussels - Belgium, pp. 463-471.
- Minh, N. (1993), Ceramic Fuel Cells. *Journal of the American Ceramic Society*. V. 76, pp. 563-588.
- Minh, N. (2004), Solid oxide fuel cell technology features and applications. *Solid State Ionics*. V. 174, pp. 271-277.
- Nassar, E., Ciuffi, K. (2003), Filmes de titânio-silício preparados por “Spin” e “Dip-Coating”, *Química Nova*. V. 26, n. 5, pp. 674-677.
- Ohring, M. (1991), The materials science of thin films. *Academic Press, Inc*. pp. 79-177.
- Orlando, M., Cunha, A., Freitas, J., Orlando, C., Bud’ko, S., Giordanengo, B., Sato, I., Martinez, L., Baggio-Saitovitch, E. (2002), Structure and magnetotransport properties in plasma-sprayed La_{0,78}Sr_{0,22}MnO₃ thick film. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. V. 246. pp. 10-15.
- Perednis, D., Wilhelm, O., Pratsinis, S., Gauckler, L. (2005), Morphology and deposition of thin yttria-stabilized zirconia films using spray pyrolysis. *Thin Solid Films*. Vol 474; 2005; pp. 84-95.

Princivalle A., Djurado E. (2008), Nanostructured LSM/YSZ composite cathodes for IT-SOFC: A comprehensive microstructural study by electrostatic spray deposition. *Solid State Ionics*. V. 179, pp. 1921–1928.

Rabelo, S. (2009), *Filmes de Manganita de Lantânio Dopados com Estrôncio para a Utilização como Catodo em Pilhas a Combustível do tipo PaCOS-TI*. Tese de Doutorado. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF. Campos dos Goytacazes – Brasil.

Rambadu, B., Ghosh, S., Zhao, W., Jena, H. (2006), Innovative processing of dense LSGM electrolytes for IT-SOFC's. *Journal of Power Sources*. V. 159, pp. 21-28.

Rubio-Zuazo, J., De Andrés, A., Taboada, S., Prieto, C., Martinez, J. (2005), Correlation between atomic structure and magnetic properties of $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ thin films grown on SrTiO_3 (100). *Physica B*. V. 357, pp. 159-164.

Santos, J. (2011), *Elaboração e caracterização de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-d}$ para catodo de Pilhas a Combustível de Óxido Sólido* Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte - Brasil

Singhal, S. (2002), Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications. *Solid State Ionics*. V. 152, pp. 405-410.

Todorovska, R., Petrova, N., Todorovsky, D., Groudeva-Zotova, S. (2006), Spray-pyrolysis deposition of LaMnO_3 and $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ thin films. *Applied Surface Science*. V. 252, pp. 3441-3448.

Venâncio, S. (2005), *Síntese e Caracterização de Filmes de Manganita de Lantânio dopados com Estrôncio utilizados como catodos em Pilhas a Combustível do Tipo Óxido Sólido*. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes - Brasil

Weber, A., Tifée, E. (2004), Materials and concepts for solid state oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications. *Journal of Power Sources*. V. 127, pp. 273-383.

<<http://ferroeletricos.com/perovskita.html>>, [acessado em 27 de setembro de 2012].

<<http://www.solgel.com/articles/Nov00/mennig.html>>, [acessado em 20 de junho de 2010].

ANEXO I

Especificação Técnica - Pó MLE 20%at. comercial (Sigma Aldrich).

Product Specification

Product Name:
Lanthanum strontium manganite - LSM-20, ≥99%

Product Number: 704296



Formula: $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$

TEST	Specification
Appearance (Color)	Brown to Black
Appearance (Form)	Powder
X-Ray Diffraction	Conforms to Structure
Particle Size µm	0.7 - 1.1
ICP Major Analysis Confirms La, Sr & MN Components	Confirmed
Trace Metal Analysis	≤ 10000 ppm
Purity > = 99% Based on Trace Metals Analysis	Meets Requirements

Specification: PRD.0.ZQ5.10000026380

ANEXO II

Padrão JCPDS (82-1246)

82-1246	Quality: C	Zr _{0.8} Y _{0.2} O _{1.9}
CAS Number:		Zirconium Yttrium Oxide
Molecular Weight: 121.16		Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Volume[CD]: 136.37		Ref: Yashima, M et al., Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science, 50, 663 (1994)
Dx: 5.901	Dm:	
Sys: Cubic		
Lattice: Face-centered		
S.G.: Fm $\bar{3}$ m (225)		
Cell Parameters:		
a 5.147	b	c
α	β	γ
I/Cor: 9.72		
Rad: CuK α 1		
Lambda: 1.54060		
Filter:		
d-sp: calculated		
ICSD #: 075316		

2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l
30.046	999 *	1	1	1	59.516	289	3	1	1	81.433	86	3	3	1
34.832	211	2	0	0	62.451	47	2	2	2	84.020	50	4	2	0
50.084	452	2	2	0	73.540	46	4	0	0					

ANEXO III

Padrão JCPDS (40-1100)

40-1100
 CAS Number:
 Molecular Weight: 231.58
 Volume[CD]: 236.49
 Dx: 6.504 Dm:
 Sys: Monoclinic
 Lattice: Primitive
 S.G.: P2/c (13)
 Cell Parameters:
 a 5.484 b 5.534 c 7.791
 α β 90.746 γ
 SS/FOM: F19=22(.0064,134)
 I/cor:
 Rad: CuK α
 Lambda: 1.5418
 Filter: Graph
 d-sp: diffractometer

La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃
 Strontium Lanthanum Manganese Oxide
 Ref: Hashimoto, T et al., J. Cryst. Growth, 84, 207 (1987)

