

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS  
MATERIAIS

FILMES DE MANGANITA DE LANTÂNIO DOPADOS COM  
ESTRÔNCIO PARA UTILIZAÇÃO COMO CATODO EM  
PILHAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO PACOS-TI

SARAH DOS SANTOS RABELO



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

FEVEREIRO DE 2009

FILMES DE MANGANITA DE LANTÂNIO DOPADOS COM  
ESTRÔNCIO PARA UTILIZAÇÃO COMO CATODO EM  
PILHAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO PACOS-TI

SARAH DOS SANTOS RABELO

Tese apresentada ao corpo docente do  
Centro de Ciência e Tecnologia da Uni-  
versidade Estadual do Norte Fluminense  
como parte das exigências necessárias  
para a obtenção do título de Doutor (DSc)  
em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Herval Ramos Paes Junior

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ  
FEVEREIRO DE 2009

# FILMES DE MANGANITA DE LANTÂNIO DOPADOS COM ESTRÔNCIO PARA UTILIZAÇÃO COMO CATODO EM PILHAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO PACOS-TI

SARAH DOS SANTOS RABELO

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

Aprovada em 18 de fevereiro de 2009.

Comissão Examinadora:

---

Prof. Dr. Herval Ramos Paes Jr. (LAMAV/CCT/UENF - orientador)

---

Prof. Dr. Ivan dos Santos Oliveira Junior (CBPF)

---

Prof. Dr. José Nilson França de Holanda (LAMAV/CCT/UENF)

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Lúcia Diegues Skury (LAMAV/CCT/UENF)

*Aos meus pais, Manoel e Fátima Rabelo  
e ao meu sobrinho Yago Belloni... com  
amor...*

*“Serão inúmeras as mudanças que irão influenciar no dia-a-dia das pessoas, até mesmo no melhor relacionamento entre os países: carros sem emissão de gases poluentes ou poluição sonora, geração de energia em casa, fim da disputa pelo petróleo e as conseqüentes guerras, melhora do meio ambiente, entre uma infinidade de novidades surpreendentes (Gomes Neto, 2005).”*

*“Escolho meus amigos não pela pele ou outro arquétipo qualquer, mas pela pupila. Tem que ter brilho questionador e tonalidade inquietante. A mim não interessam os bons de espírito nem os maus de hábitos. Fico com aqueles que fazem de mim louco e santo. Deles não quero resposta, quero meu avesso. Que me tragam dúvidas e angústias e agüentem o que há de pior em mim. Para isso, só sendo louco. Escolho meus amigos pela cara lavada e pela alma exposta. Não quero só o ombro ou o colo, quero também sua maior alegria. Amigo que não ri junto, não sabe sofrer junto. Meus amigos são todos assim: metade bobeira, metade seriedade. Não quero risos previsíveis e nem choros piedosos. Quero amigos sérios, daqueles que fazem da realidade sua fonte de aprendizagem, mas lutam para que a fantasia não desapareça. Não quero amigos adultos e nem chatos. Quero-os metade infância e outra metade velhice. Crianças, para que não esqueçam o valor do vento no rosto, e velhos, para que nunca tenham pressa. Tenho amigos para saber quem eu sou. Pois os vendo loucos e santos, bobos e sérios, crianças e velhos, nunca me esquecerei de que normalidade é uma ilusão imbecil.”*

# Agradecimentos

Agradecer é reconhecer... reconhecer que nada somos sem aqueles que se prontificaram quando mais precisávamos... quando precisávamos de uma análise técnica, de construir um projeto, de encontrar um material no comércio... quando precisávamos de apoio, de um ombro, de paciência...

Por isso, todo meu louvor e gratidão ao Senhor! Por enviar a este caminho que trilhei pessoas realmente incríveis! Que se dispuseram a compartilhar comigo o seu tempo e o seu conhecimento. Que mesmo entre as intercorrências da vida e aos atropelos desta travessia, impulsionaram-me com sua força e motivação. Bem sei que corro o risco de não dar conta desse “muitíssimo obrigado” como é merecido, porque será difícil exprimir a beleza que foi esse movimento de energias e impulsos que foram chegando. Por tudo isso destaca-se também, para além da mera formalidade, um sentido: o da formação de uma verdadeira rede de solidariedade e de muito, muito afeto.

Agradeço ao Dr. Herval Ramos Paes Junior, meu orientador, por sua instrução e paciência.

Agradeço também ao meu orientador do mestrado, Dr. Ivan S. Oliveira Jr, sempre disposto a esclarecer dúvidas e me encorajar neste trabalho de doutoramento. Por onde eu for, levo seu nome comigo...

Obrigada, professor Ademar B. Guimarães – orientador de Iniciação Científica – por ser o primeiro a acreditar em mim e por “converter-me” ao amor à Física...

Minha sincera gratidão aos professores Ruben e Teresa Sanchez pelas análises térmicas, por todo carinho e sorriso de todos os dias.

Obrigada professor Angelus Giuseppe, pela boa amizade, pelas análises de MEV, por tantas dúvidas tiradas... enfim, você é raro.

Valeu professor Luis Augusto H. Terrones... meu caro Terrones! Sua compreensão, carinho e amizade foram e são muito importantes para mim!

Meu profundo reconhecimento e carinho ao Carlan Ribeiro Rodrigues, cordial e amigo, profissional de esmero cuidado, paciência e atenção. Valeu por tudo Carlan... você é insubstituível!

Eu nada seria sem as minhas amigas Karine Godinho e Amanda Camerini, minhas fiéis escudeiras, que tornaram a minha caminhada mais leve e os meus dias mais repletos de alegria!!! Amo vocês!!!

Obrigada, Selma Venâncio, pela companhia e apoio, de horas a fio no laboratório, bem lá no início dos experimentos, e por toda atenção no decorrer e final destes em seu trabalho aí na COPPE/UFRJ.

Valeu Josemar Souza, por todas as dúvidas tiradas, por todo esclarecimento incondicional e pela boa amizade.

Meu eterno carinho àqueles que sempre estiveram e que sempre estarão presentes em minha vida... minhas amigas Elisângela, Cristiani, Graziela, Maria Ana e meu amigo Rubenzito. Não sei viver sem vocês.

Obrigada Fábio Rezende, pelo apoio desde a faculdade, sei que sempre acreditou e torceu por mim...

Elaine Cristina, Elaine Carvalho, Djalma Souza, Hellen Prata, Camila Amaral, Érica Marques, Leonardo Gama... grata sou pela atenção, pela boa conversa, pela amabilidade de sempre.

Minha gratidão e carinho ao pastor Eliseu, sua esposa Solange e aos amigos da Missão Amós, Maria José, Selma, Lúcia, Lourdes, Lourdinha e Ana Célia pelo apoio emocional e espiritual naqueles momentos tão difíceis e nas horas felizes...

Leonardo Pacheco... por me apoiar e me encorajar nos momentos mais delicados dessa jornada. Foi a tua mão que encontrei estendida quando realmente precisei de um amigo. Foram teus olhos que fixei, quando senti-me só. Teu sorriso consolou-me deveras. Obrigada Léo!

Graças ao Senhor por minha valiosa família... meus pais Manoel e Fátima Rabelo (a precursora de minha fé), meu avô Sebastião Cassimiro, minhas irmãs Suzamary, Rauliane e Daianny e meu adorável sobrinho Yago Belloni. Vocês são tudo pra mim!!!

*Obrigada Senhor!*

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

## **Filmes de Manganita de Lantânio Dopados com Estrôncio para Utilização em Pilhas a Combustível do tipo PaCOS-TI**

**Sarah dos Santos Rabelo**

18 de Fevereiro de 2009

**Orientador: Dr. Herval Ramos Paes Junior**

Este trabalho descreve o processo de preparação e caracterização de filmes de manganita de lantânio dopados com estrôncio (LSM) nas concentrações de 0, 20 e 40%at. depositados sobre substratos de zircônia estabilizada com ítria em 8% em mol (8ZEI) utilizando a técnica de *spray-pirólise*. Seu objetivo principal é o emprego de tais filmes como catodo em pilhas a combustível do tipo óxido sólido operando em temperaturas intermediárias (PaCOS-TI). Os filmes foram depositados em substratos aquecidos a 400°C e termicamente tratados a 900 ou 1000°C por duas horas em atmosfera ambiente. Foram realizadas as caracterizações estrutural, morfológica e elétrica pelas técnicas de difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e método de duas pontas, respectivamente. Os resultados obtidos por MEV apontaram amostras porosas, aderentes ao substrato, com baixa densidade superficial de trincas, com tamanho de cristalitos dos filmes dopados variando entre 41 e 47 nm, apresentando distribuição uniforme dos grãos. As análises cristalográficas comprovaram a formação da fase *perovskita* não sendo detectadas fases secundárias. A caracterização elétrica comprovou o comportamento típico dos filmes semicondutores apontando os filmes dopados com 20%at. de Sr tratados a 900°C como os mais promissores em sua aplicação como catodo da PaCOS, apresentando condutividade elétrica de  $\approx 6,00$  S/cm a 800°C.

Thesis abstract presented to CCT-UENF as part of the requirements for obtaining the Doctor degree in Materials Science and Engineering

## **Strontium Doped Lanthanum Manganite Films for Application as Cathodes in Solid Oxide Fuel Cells - SOFC-IT**

**Sarah dos Santos Rabelo**

February 18<sup>th</sup>, 2009

**Advisor: Dr. Herval Ramos Paes Junior**

This work reports the preparation and characterization of Strontium doped Lanthanum manganite (LSM) films with concentrations of 0, 20 and 40 at%. The films were deposited by spray pyrolysis on 8mol% yttria-stabilized zirconia (8YSZ) substrates. Such films may be used as cathodes in solid oxide fuel cells operated at intermediate temperatures (SOFC-IT). The films were deposited on substrates heated at 400°C and then annealed at 900° or 1000°C for two hours under room atmosphere. The structure, morphology and electrical conductivity of the films were characterized by means of X-Ray Diffraction, Scanning Electron Microscopy and the two-point technique respectively. The films are porous and present good adherence to the substrates, low surface crack density, uniform grain distribution. The perovskite phase was formed. Secondary phases were not detected. The electrical conductivity is around 6.00 S/cm at 800°C. The variation of electrical conductivity with temperature shows a typical behavior of semiconductor materials. This result suggests the 20at.% Sr doped films annealed at 900°C as the most indicated to be used as cathode in SOFC-IT.

# Sumário

Agradecimentos . . . . .	iv
Resumo . . . . .	vi
Abstract . . . . .	vii
Lista de Figuras . . . . .	xvi
Lista de Tabelas . . . . .	xvii
Nomenclatura . . . . .	xviii
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Revisão Bibliográfica</b>	<b>3</b>
2.1 Pilhas a Combustível . . . . .	3
2.1.1 Introdução Histórica . . . . .	3
2.1.2 Princípio de Funcionamento . . . . .	4
2.1.3 Avaliações das Pilhas a Combustível . . . . .	6
2.1.4 Os componentes de uma Pilha a Combustível . . . . .	9
2.1.5 Principais Tipos de Pilha a Combustível . . . . .	14
2.1.6 Vantagens e Desvantagens das Pilhas a Combustível de Óxido Sólido . . . . .	16
2.2 A Manganita de Lantânio . . . . .	18
2.2.1 Introdução Histórica . . . . .	18
2.2.2 Estrutura Cristalina: Considerações Gerais . . . . .	19
2.2.3 Propriedades Estruturais . . . . .	21
2.2.4 Propriedades Morfológicas . . . . .	24
2.2.5 Propriedades Elétricas . . . . .	29
2.3 Técnicas de Deposição de Filmes . . . . .	38

2.3.1	Métodos Físicos . . . . .	39
2.3.2	Métodos Químicos . . . . .	45
2.3.3	Métodos de Processamento de Pós Cerâmicos . . . . .	56
2.4	Efeitos dos parâmetros de deposição nas propriedades de filmes de- positados por <i>spray-pirólise</i> . . . . .	60
2.4.1	Efeito da temperatura do substrato . . . . .	60
2.4.2	Efeito do fluxo de solução . . . . .	61
2.4.3	Efeito do tipo de sal . . . . .	62
2.4.4	Efeito do tempo de deposição . . . . .	65
2.4.5	Efeito da distância entre o bico atomizador e o substrato . . . .	67
2.4.6	Influência do tratamento térmico . . . . .	69
<b>3</b>	<b>Materiais e Métodos</b>	<b>71</b>
3.1	Preparação dos Filmes . . . . .	71
3.1.1	Manejo dos Substratos . . . . .	71
3.1.2	Preparação do Sistema de Deposição . . . . .	72
3.1.3	Preparação da Solução Precursora . . . . .	73
3.1.4	Deposição de Filmes . . . . .	73
3.1.5	Tratamento Térmico . . . . .	75
3.2	Caracterização dos Filmes . . . . .	76
3.2.1	Análise Térmica . . . . .	76
3.2.2	Caracterização Estrutural . . . . .	78
3.2.3	Caracterização Composicional . . . . .	79
3.2.4	Caracterização Elétrica . . . . .	80
3.2.5	Caracterização Morfológica . . . . .	81
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>82</b>
4.1	Comportamento Térmico dos Reagentes . . . . .	82
4.2	Caracterização Estrutural . . . . .	88
4.3	Caracterização Composicional . . . . .	92
4.4	Caracterização Elétrica . . . . .	96
4.5	Caracterização Morfológica . . . . .	100

<b>5 Conclusões</b>	<b>112</b>
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>116</b>
<b>Índice Remissivo</b>	<b>127</b>

# Lista de Figuras

2.1	Princípio de funcionamento de uma pilha a combustível de óxido sólido (Larminie, 2002). . . . .	5
2.2	Esquema ilustrativo dos componentes básicos de uma pilha a combustível ( <a href="http://www.spice.or.ip/fisher/sofc.html">http://www.spice.or.ip/fisher/sofc.html</a> ). . . . .	9
2.3	Célula unitária da <i>perovskita</i> cúbica perfeita, com o octaedro $BO_6$ localizado no interior de um cubo formado pelos íons do sítio <i>A</i> ( <a href="http://ferroeletricos.com/perovskita.html">http://ferroeletricos.com/perovskita.html</a> ). . . . .	20
2.4	Difração de raios-X para filmes obtidos a diferentes temperaturas: (a) LM e (b) $LSM_{0,3}$ (Gaudon <i>et. al.</i> , 2002). . . . .	22
2.5	Difratogramas de raios-X para filmes $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ( $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3$ e $0,4$ ), tratados termicamente a (a) $900^\circ C$ e (b) $1000^\circ C$ - Arquivo JCPDS 40-1100 (Venâncio <i>et. al.</i> , 2005). . . . .	24
2.6	Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície e seção transversal das amostras (a) como-depositadas e (b) termicamente tratadas a $1000^\circ C$ por 2h (Lim <i>et. al.</i> , 2005). . . . .	25
2.7	Imagem da microestrutura da seção reta do catodo $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ depositado por <i>spray</i> em substrato de ZEI (Charpentier <i>et. al.</i> , 2000). . . . .	26
2.8	Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das superfícies e seções transversais de filmes LSM depositados em Si (100) termicamente tratados a $900^\circ C$ : (a, b) $LaMnO_3$ , (c, d) $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ e (e, f) $La_{0,6}Sr_{0,4}MnO_3$ (Venâncio <i>et.al.</i> , 2005). . . . .	27

2.9	Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das superfícies e seções transversais de filmes LSM depositados em Si (100) termicamente tratados a 1000°C: (a, b) $\text{LaMnO}_3$ , (c, d) $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ e (e, f) $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ (Venâncio <i>et.al.</i> , 2005). . . . .	28
2.10	Gráfico esquemático do logaritmo da concentração de buracos em função do inverso da temperatura para um semicondutor tipo <i>p</i> que exhibe comportamento extrínseco, de saturação e intrínseco (Callister, 2002). . . . .	30
2.11	Representação de um polaron. O elétron (ponto preto) atrai os íons carregados positivamente e repele os carregados negativamente, provocando uma deformação na rede cristalina em sua vizinhança ( <a href="http://people.na.infn.it/perroni/researchnew-research.htm">http://people.na.infn.it/perroni/researchnew-research.htm</a> ). . . . .	32
2.12	Representação esquemática do mecanismo de dupla-troca (a) antes e (b) depois do elétron de condução trocar de íon de manganês (Reis Junior (2003)). . . . .	33
2.13	Condutividade elétrica em função da temperatura para 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 <i>spray-pirólise</i> e <i>sputtering</i> (Gharbage <i>et. al.</i> , 1995.) . . . . .	36
2.14	Medida de condutividade elétrica em função da temperatura ( $\ln\sigma T \times 1/T$ ) para os filmes LSM depositados em substrato de Si e tratados termicamente a (a) 900 e (b) 1000°C (Venâncio <i>et. al.</i> , 2005). . . . .	37
2.15	Figura esquemática do processo de <i>sputtering</i> ( <a href="http://www.astec.kyushu-u.ac.jp/eng/html/project/device.html">http://www.astec.kyushu-u.ac.jp/eng/html/project/device.html</a> , 2006). . . . .	42
2.16	Equipamento de deposição por laser pulsado. O laser passa através de uma janela e atinge o alvo que é vaporizado e depositado no substrato na forma de filme (Suzuki <i>et. al.</i> , 1997). . . . .	44
2.17	Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de filmes de $(\text{LaSr})\text{CoO}_3$ (LSC) e ZEI depositados por DLP. (a) imagem de difração de elétrons de cobaltita de lantânio depositada em ZEI (1 1 1) e (b) seção transversal do mesmo (Imanishi <i>et. al.</i> , 2004). . . . .	44
2.18	Figura esquemática de um aparato de deposição por MODQV ( <a href="http://www.surface-mat.ethz.ch/research/surface.functionalization/chemical.vapor.deposition">http://www.surface-mat.ethz.ch/research/surface.functionalization/chemical.vapor.deposition</a> , 2006). . . . .	47

2.19 Imagem de microscopia eletrônica de varredura do filme $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$ depositado por MODQV (Orlando <i>et. al.</i> , 2002). . . . .	47
2.20 Imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes de LSM depositados por DSAP em substratos de ZEI: (a) morfologia da superfície, (b) vista da seção transversal. Concentração da solução: 0,05M; fluxo de deposição: 1,2ml/min; tempo de deposição: 60min (Wang <i>et. al.</i> , 2000). . . . .	49
2.21 Diagrama esquemático de um aparato para DSAC (Choy <i>et. al.</i> , 1998). . . . .	50
2.22 Imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes (a) $\text{LaMnO}_3$ e (b) $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ com espessuras de 150 nm - aumentos de $20.000\times$ - (Todorovska <i>et. al.</i> , 2005). . . . .	53
2.23 Processo de deposição por <i>dip coating</i> ( <a href="http://www.solgel.com/articles/Nov00/mennig.htm">http://www.solgel.com/articles/Nov00/mennig.htm</a> , 2006). . . . .	54
2.24 Processo de deposição de filmes por <i>spin coating</i> ( <a href="http://sfg.epfl.ch/dev-prep.html">http://sfg.epfl.ch/dev-prep.html</a> , 2006). . . . .	55
2.25 Equipamento de processamento contínuo de colagem de fitas (ou filmes) cerâmicas (Tuller <i>et. al.</i> , 1997). . . . .	56
2.26 Figura esquemática do processo de deposição de filmes por <i>screen printing</i> ( <a href="http://www.solgel.com/articles/Nov00/mennig.htm">http://www.solgel.com/articles/Nov00/mennig.htm</a> , 2006). . . . .	57
2.27 Imagens de microscopia eletrônica de varredura da pilha de teste: (a) superfície do filme de ZEI e (b) vista da seção transversal (Ge <i>et. al.</i> , 2006). . . . .	58
2.28 Métodos de preparação de filmes por <i>tape calendering</i> (De Jonghe <i>et. al.</i> , 2003). . . . .	59
2.29 Morfologia da superfície de filmes de ZEI depositados pela técnica de <i>spray-pirólise</i> (DSE) em diferentes temperaturas por 1 h: (a) $200^\circ\text{C}$ , (b) $250^\circ\text{C}$ , (c) $300^\circ\text{C}$ e (d) $350^\circ\text{C}$ (Perednis <i>et. al.</i> , 2005). . . . .	61
2.30 Morfologia da superfície de filmes ZEI depositados usando DSE a $325^\circ\text{C}$ por 2 h com diferentes fluxos de solução: (a) 1,4 ml/h e (b) 4,2 ml/h (Perednis <i>et. al.</i> , 2005). . . . .	62
2.31 Morfologia da superfície de filmes ZEI depositados por DSE a $325^\circ\text{C}$ por 2 h com soluções de diferentes concentrações de cloretos: (a) 0,17 mol/l $\text{ZrCl}_4$ + 0,03 mol/l $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e (b) 0,085 mol/l $\text{ZrCl}_4$ + 0,015 mol/l $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Solvente: etanol (50 vol.%) + butil carbitol (50 vol.%). Fluxo: 2,8 ml/h (Perednis <i>et. al.</i> , 2005). . . . .	63

2.32	Morfologia da superfície (em dois aumentos) de um filme ZEI depositado por DSE a 325°C por 2h com solução com concentração de 0,1 mol/l de nitrato (0,085 mol/l $ZrO(NO_3)_2.aq$ + 0,015 mol/l $Y(NO_3)_3.6H_2O$ ). Fluxo: 2,8 ml/h (Perednis <i>et. al.</i> , 2005). . . . .	64
2.33	Morfologia da superfície de um filme de ZEI depositado por DSP em diferentes temperaturas por 1h: (a) 185°C e (b) 265°C (0,085 mol/l $ZrO(NO_3)_2.aq$ + 0,015 mol/l $Y(NO_3)_3.6H_2O$ . Fluxo: 30 ml/h (Perednis <i>et. al.</i> , 2005). . . . .	65
2.34	Influência do tempo de deposição em filme de ZEI obtido por DSE. Morfologia do filme após 45 min (a) e 300 min (b). Temperatura de deposição: 260°C. Solução precursora: 0,085 mol/l $Zr(C_5H_7O_2)_4$ + 0,015 mol/l $YCl_3.6H_2O$ . Fluxo: 5,6 ml/h (Perednis <i>et. al.</i> , 2005). . . . .	66
2.35	Influência do tempo de deposição para filme de ZEI obtido por DSP. Morfologia do filme após 60 min (a) e 300 min (b). Temperatura de deposição: 280°C. Solução precursora: 0,085 mol/l $Zr(C_5H_7O_2)_4$ + 0,015 mol/l $YCl_3.6H_2O$ . Distância entre o bico atomizador e o substrato: 44 cm. Pressão do ar: 0,75 bar. Fluxo: 30 ml/h (Perednis <i>et. al.</i> , 2005). . . . .	66
2.36	Imagem de microscopia eletrônica de varredura da seção transversal de um filme de ZEI depositado em Si durante 2 h a 280°C por DSP. Solução precursora: 0,085 mol/l $Zr(C_5H_7O_2)_4$ + 0,015 mol/l $YCl_3.6H_2O$ . Distância entre o bico e o substrato: 44 cm. Pressão de ar: 0,75 bar. Fluxo: 30 ml/h (Perednis <i>et. al.</i> , 2005). . . . .	67
2.37	Influência da distância do bico ao substrato na morfologia de filmes 8ZEI depositados em substratos de vidro à temperatura de 450°C com fluxo de 1,17 ml/h durante 60 min: (a) 37 mm, (b) 47 mm, (c) 57 mm (Neagu <i>et. al.</i> , 2005). . . . .	68
3.1	Fluxograma da metodologia empregada na produção e caracterização dos filmes. . . . .	72
3.2	Esquematização do sistema de deposição por <i>spray-pirólise</i> . . . . .	74
4.1	Comportamento térmico do pó reagente nitrato de lantânio hexa-hidratado ( $La(NO_3)_3.6H_2O$ ). . . . .	84
4.2	Comportamento térmico do pó reagente cloreto de estrôncio hexa-hidratado ( $SrCl_2.6H_2O$ ). . . . .	85

4.3	Comportamento térmico do pó reagente sulfato de manganês mono-hidratado (Mn- SO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O). . . . .	86
4.4	Comportamento térmico do pó precursor (mistura dos reagentes contendo 20% de cloreto de estrôncio) com formação da fase <i>perovskita</i> La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> MnO <sub>3</sub> . . . . .	87
4.5	Difratogramas de raios-X de filmes de LSM dopados nas concentrações de (a) 0, (b) 20 e (c) 40%at. de Sr, termicamente tratados a 900°C. As subfiguras em detalhe (abaixo) apresentam os padrões do arquivo JCPDS referente ao filme La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> MnO <sub>3</sub> e ao substrato de zircônia estabilizada com ítria (8ZEI). . . . .	89
4.6	Difratogramas de raios-X de LSM dopados nas concentrações de (a) 0, (b) 20 e (c) 40%at. de Sr, termicamente tratados a 1000°C. . . . .	90
4.7	Difratograma de raios-X para o filme LaMnO <sub>3</sub> tratado a 900°C. Em destaque: (a) ampliação dos picos sobrepostos (0 2 0) e (-2 0 0) e (b) separação dos picos. . . .	91
4.8	Análises de EDS dos filmes (a) LaMnO <sub>3</sub> (b) La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> MnO <sub>3</sub> e (c) La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> MnO <sub>3</sub> termicamente tratados a 900°C. . . . .	93
4.9	Mapas obtidos por EDS dos elementos contidos em um filme de La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> MnO <sub>3</sub> termicamente tratado a 1000°C. . . . .	95
4.10	Medida da condutividade elétrica em função da temperatura ( $\ln\sigma T \times 1/T$ ) para filmes LSM termicamente tratados a 900°C . . . . .	96
4.11	Medida da condutividade elétrica em função da temperatura para filmes LSM ter- micamente tratados a 1000°C . . . . .	97
4.12	Amostra de um filme LSM depositado em substrato de 8ZEI. . . . .	100
4.13	Imagens de microscopia eletrônica de varredura das superfícies e seções transver- sais de filmes LSM termicamente tratados a 900°C com taxa de aquecimento de 15°C/min: (a,b) LaMnO <sub>3</sub> , (c,d) La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> MnO <sub>3</sub> e (e,f) La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> MnO <sub>3</sub> . . . . .	102
4.14	Imagens de microscopia eletrônica de varredura das superfícies de filmes LSM ter- micamente tratados a 1000°C com taxa de aquecimento de 15°C/min: (a) LaMnO <sub>3</sub> , (b) La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> MnO <sub>3</sub> e (c) La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> MnO <sub>3</sub> . . . . .	103
4.15	Imagens de microscopia eletrônica de varredura das superfícies de filmes LSM termicamente tratados a 900°C com taxa de aquecimento controlada a 3°C/min: (a) LaMnO <sub>3</sub> , (b) La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> MnO <sub>3</sub> e (c) La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> MnO <sub>3</sub> . . . . .	104

4.16	Imagens de microscopia eletrônica de varredura das superfícies de filmes LSM termicamente tratados a 1000°C com taxa de aquecimento controlada a 3°C/min: (a) $\text{LaMnO}_3$ , (b) $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ e (c) $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ . . . . .	104
4.17	Imagens de microscopia eletrônica de varredura das seções transversais de filmes LSM termicamente tratados a 900°C com taxa de aquecimento controlada a 3°C/min: (a) $\text{LaMnO}_3$ , (b) $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ e (c) $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ . . . . .	105
4.18	Imagens de microscopia eletrônica de varredura das seções transversais de filmes LSM termicamente tratados a 1000°C com taxa de aquecimento controlada a 3°C/min: (a) $\text{LaMnO}_3$ , (b) $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ e (c) $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ . . . . .	105
4.19	Imagens de microscopia eletrônica de varredura mostrando a estrutura porosa de filme $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ termicamente tratado a 900°C em diferentes aumentos: (a) $\times 1.000$ , (b) $\times 2.000$ e (c) $\times 5.000$ . . . . .	106
4.20	Imagens de microscopia eletrônica de varredura mostrando a ampliação da estrutura porosa do filme $\text{LaMnO}_3$ termicamente tratado a 900°C: (a) $\times 1.000$ , (b) $\times 5.000$ , (c) $\times 10.000$ , (d) $\times 15.000$ e (e) $\times 30.000$ . . . . .	107
4.21	Imagens de microscopia eletrônica de varredura mostrando a ampliação da estrutura porosa do filme $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ termicamente tratado a 900°C: (a) $\times 1.000$ , (b) $\times 5.000$ , (c) $\times 10.000$ , (d) $\times 15.000$ e (e) $\times 30.000$ . . . . .	108
4.22	Imagens de microscopia eletrônica de varredura mostrando a ampliação da estrutura porosa do filme $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ termicamente tratado a 900°C: (a) $\times 1.000$ , (b) $\times 5.000$ , (c) $\times 10.000$ , (d) $\times 15.000$ e (e) $\times 30.000$ . . . . .	109
4.23	Imagens de microscopia eletrônica de varredura para verificação das espessuras das seções transversais de filmes LSM termicamente tratados a 900°C com tempo de deposição de 15 min: (a) $\text{LaMnO}_3$ , (b) $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ e (c) $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ . . .	110

# Lista de Tabelas

2.1	Sigla, composição e condutividade elétrica de catodos tipo <i>perovskita</i> usados em pilha a combustível do tipo óxido sólido na forma de volume (Amado <i>et. al.</i> , 2007). . . . .	12
2.2	Principais tipos de pilhas a combustível e suas características mais importantes (Tuller <i>et. all.</i> , 1997). . . . .	15
2.3	Vantagens, desvantagens e principais aplicações entre os diferentes tipos de pilhas a combustível (Brandon <i>et. al.</i> , 2003.) . . . . .	17
2.4	Energia de ativação e condutividade elétrica (medida a 800°C) das amostras obtidas por Gharbage e colaboradores (Gharbage <i>et. al.</i> , 1995). . . . .	35
2.5	Energia de ativação em <i>eV</i> e em <i>kJ/mol</i> para os filmes LSM depositados em substrato de Si e termicamente tratados a 900 e 1000°C durante 2 horas (Venâncio <i>et. al.</i> , 2005). . . . .	37
2.6	Parâmetros de deposição empregados na obtenção de filmes pelo método <i>spray-pirólise</i> . . . . .	52
3.1	Parâmetros de deposição empregados na preparação de filmes LSM. . . . .	75
4.1	Tamanho de cristalito (nm) em filmes LSM termicamente tratados a 900 e 1000°C. . . . .	92
4.2	Dados obtidos em análise de EDS referente à porcentagem atômica dos elementos presentes em filmes $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ termicamente tratados a 900 e 1000°C. . . . .	94
4.3	Energia de ativação em <i>eV</i> e em <i>kJ/mol</i> para os filmes LSM termicamente tratados a 900 e 1000°C durante 2 horas. . . . .	99
4.4	Condutividade elétrica dos filmes LSM a uma temperatura de medida de 800°C. . . . .	99

# Nomenclatura

CCT	Centro de Ciência e Tecnologia
CET	Coeficiente de expansão térmica
CFT	Contorno de fase tripla
CGO	Céria dopada com gadolínio
DFP	Deposição física por vapor
DLP	Deposição por <i>laser</i> pulsado
DQV	Deposição química por vapor
DRX	Difração de raios-X
DSAC	Deposição por <i>spray</i> assistido por chama
DSAP	Deposição por <i>spray</i> assistido por plasma
DSE	Deposição por <i>spray</i> eletrostático
DSP	Deposição por <i>spray</i> pressurizado
DSU	Deposição por <i>spray</i> ultrassônico
DT	Dupla-troca
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
EDS	Espectrometria de energia dispersiva de raios-X
LAMAV	Laboratório de Materiais Avançados
LM	Manganita de lantânio
LSC	Cobaltita de lantânio dopada com estrôncio
LSM	Manganita de lantânio dopada com estrôncio
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura

MO	Microscopia ótica
MODQV	Deposição química de vapor de metalorgânicos
MRC	Magnetorresistência colossal
PaCOS-TA	Pilha a combustível de óxido sólido operacional a temperaturas altas
PaCOS-TI	Pilha a combustível de óxido sólido operacional a temperaturas intermediárias
PCA	Pilha a combustível alcalina
PCAF	Pilha a combustível de ácido fosfórico
PCCF	Pilha a combustível de carbonato fundido
PCMP	Pilha a combustível de membrana polimérica
TGA	Análise termogravimétrica
UENF	Universidade Estadual do Norte Fluminense - Darcy Ribeiro
ZEI	Zircônia estabilizada com ítria

# Capítulo 1

## Introdução

As manganitas de valência mista têm despertado a curiosidade científica de pesquisadores em todo o mundo desde a década de 50, isso devido à riqueza de suas propriedades cristalográficas, elétricas e magnéticas. A possibilidade de alta aplicabilidade das manganitas faz destes materiais, objetos de interessante e diversificado estudo em diferentes áreas.

As chamadas pilhas a combustível do tipo óxido sólido (PaCOS) são dispositivos com uma alta eficiência de conversão da energia química em energia elétrica e de grande interesse para serem utilizados como fonte alternativa de energia. No entanto, sua estabilidade a longo prazo, baixo custo e produção e comercialização em larga escala exige a redução da sua temperatura de funcionamento, mantendo alta atividade eletrocatalítica. Neste contexto, insere-se este trabalho que tem como objetivo principal o estudo de manganitas de lantânio intrínsecas e dopadas com estrôncio ( $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ) empregadas como catodo em PaCOS para aplicação em temperatura intermediária (PaCOS-TI). Para este fim, serão produzidos materiais cerâmicos na forma de filmes e, posteriormente, analisadas suas propriedades térmicas, elétricas, estruturais e morfológicas.

A principal justificativa é que, nos últimos anos, as pilhas a combustível têm sido uma das principais esperanças na busca de novos meios de geração de energia elétrica. Além disso, estes dispositivos fazem parte de uma tecnologia limpa, a favor do meio ambiente, uma vez que os “resíduos” desta geração de energia são calor e vapor d’água. Outra justificativa é o fato de a região Norte Fluminense apre-

sentar jazidas de minérios de terras-raras, o que possibilita uma nobre aplicação tecnológica para a areia monazítica.

O sistema por *spray-pirólise*, disponível para a fabricação dos filmes  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  consiste na deposição de uma solução precursora (gotículas atomizadas) sobre um substrato previamente aquecido. A fim de se adquirir as propriedades desejadas, os filmes são tratados termicamente em temperaturas de 900 e 1000°C (para obtenção das fases requeridas). As diferentes amostras são, então, analisadas com o objetivo de se definir a melhor concentração de dopante, bem como os melhores parâmetros de deposição e tratamento térmico.

Em resumo:

No *Capítulo 2* é feita uma revisão do conceito, funcionamento e importância das chamadas pilhas a combustível. Em seguida é feita uma introdução à física das manganitas, descrevendo os ingredientes que têm se mostrado mais relevantes para a compreensão desses sistemas. Uma introdução histórica é apresentada, relatando o conhecimento que se atingiu na primeira série de trabalhos sobre as manganitas e suas mais recentes aplicações. São feitas breves considerações sobre a estrutura cristalina dos compostos estudados, bem como suas propriedades estruturais, morfológicas e elétricas. Por fim, são descritas as técnicas de deposição de filmes e os mais importantes efeitos dos parâmetros de deposição nas propriedades de filmes obtidos pela técnica de *spray-pirólise*.

O *Capítulo 3* descreve a metodologia empregada para a realização deste trabalho, onde são descritos os procedimentos experimentais, o sistema de deposição por *spray-pirólise* e os métodos de caracterização dos filmes.

O *Capítulo 4* apresenta os resultados experimentais alcançados e discutidos os problemas e soluções encontrados.

O *Capítulo 5* apresenta as principais conclusões do trabalho e, então, propostas novas etapas de trabalhos futuros.

# Capítulo 2

## Revisão Bibliográfica

### 2.1 Pilhas a Combustível

#### 2.1.1 Introdução Histórica

O conceito de pilhas (ou células) a combustível existe há mais de 150 anos, quando William Grove, durante seus experimentos de eletrólise da água, imaginou como seria o processo inverso, ou seja, reagir hidrogênio com oxigênio para gerar eletricidade. Ele construiu uma série de pilhas a combustível de hidrogênio-oxigênio entre 1839 e 1842. Mas, as correntes elétricas obtidas pela pilha de Grove eram tão reduzidas que a sua realização não teve importância técnica. Posteriores pesquisas foram desenvolvidas por Ostwald (1894), Nernst, Haber e, sobretudo Baur (1933, 1938), mas nenhum deles conduziu as pilhas com interesse econômico (Kordesch *et. al.*, 1996).

A partir dos anos 50, observou-se um rápido desenvolvimento das pilhas a combustível com interessantes características técnicas, isso devido à utilização de combustíveis ativos e novos conhecimentos de eletrodos e da catálise heterogênea. Uma importante contribuição a este desenvolvimento foi o Programa Espacial Americano, particularmente as missões Apollo à Lua, que usaram pilhas de  $H_2/KOH/O_2$ . Cada módulo apresentando uma tensão nos terminais de 0,9V a 100mA.cm<sup>2</sup>.

A percepção de que as pilhas a combustível constituem um modo de produção

de energia próprio, silencioso e com elevado rendimento potencial podendo ser utilizadas em grande escala no setor dos transportes, da co-geração descentralizada de energia elétrica e calorífica e noutras aplicações como nos telefones e computadores, fez com que as pilhas a combustível se tornassem uma das mais importantes tecnologias de conversão de energia dos nossos dias (Senguttuvan *et. al.*, 2006). Os tipos de pilhas a combustível desenvolvidos atualmente são descritos, sucintamente, na Seção 2.1.5.

### 2.1.2 Princípio de Funcionamento

As pilhas a combustível geram eletricidade através de uma simples reação eletroquímica entre o oxigênio e o hidrogênio, formando água. Há vários tipos de pilhas a combustível, mas todas se baseiam em um projeto central que consiste de dois eletrodos, um negativo (anodo) e um positivo (catodo). Estes eletrodos são separados por um eletrólito líquido ou sólido que carrega íons positivos (ou negativos) entre os dois eletrodos (Larminie, 2002). Elas possuem uma operação contínua graças à alimentação constante de um combustível (Kordesch *et. al.*, 1996).

Tendo o hidrogênio como combustível e o oxigênio como oxidante na pilha a combustível, o resultado é a produção de água, além da liberação de elétrons livres, que podem gerar trabalho elétrico. No anodo, cada átomo de hidrogênio perde um elétron, adquirindo a forma catiônica  $H^+$ . Os elétrons que são liberados no anodo migram por um circuito externo, gerando uma corrente elétrica, e retornam à pilha pelo catodo para combinarem com o oxigênio. No catodo, cada átomo de oxigênio ganha 2 elétrons, assumindo a forma aniônica  $O^{2-}$ . Em geral, o íon  $H^+$  migra pelo eletrólito até o catodo para reagir com o  $O^{2-}$ , mas nas pilhas de óxido sólido e de carbonato fundido, são os ânions de oxigênio que migram para encontrar a molécula de hidrogênio, formando água.

As reações no catodo e anodo na pilha a combustível de óxido sólido são as seguintes:

- catodo:  $1/2 O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$
- anodo:  $H_2(g) + O^{2-} \rightarrow H_2O(l) + 2e^-$

A Figura 2.1 ilustra o princípio de funcionamento de uma pilha a combustível de óxido sólido. Os íons de oxigênio formados na reação catódica migram através do eletrólito para a interface anodo/eletrólito onde reagem com hidrogênio contido no combustível, produzindo vapor d'água enquanto que os elétrons liberados na reação anódica são transportados através de um circuito elétrico e utilizados para produzirem trabalho (corrente contínua) (Aguiar *et. al.*, 2005).

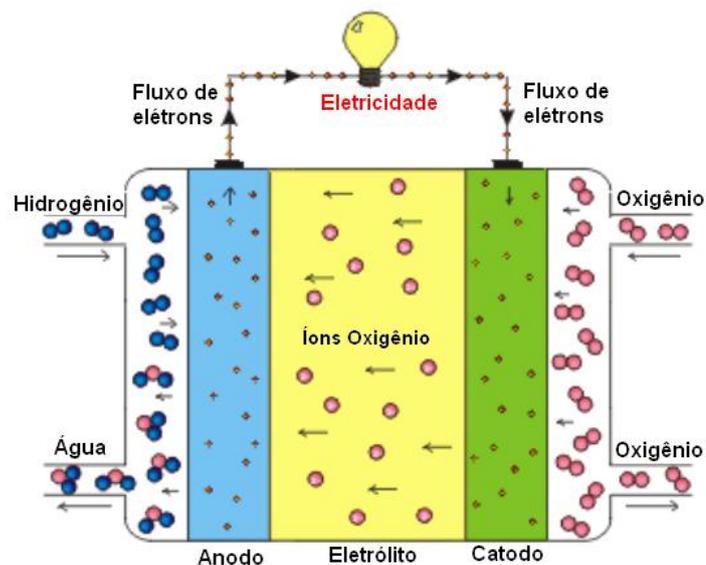


Figura 2.1: Princípio de funcionamento de uma pilha a combustível de óxido sólido (Larminie, 2002).

Na prática, cada uma das pilhas a combustível pode produzir uma diferença de potencial inferior ou igual a 1 V. Isto significa que para se obterem níveis úteis de potência elétrica têm de se associar diversas pilhas a combustível em série através de componentes chamados interconectores. Deste modo, um sistema de pilhas a combustível apresenta a vantagem de ser modular e, por isso, tem a possibilidade de ser construído para uma ampla gama de potências elétricas, podendo ir dos *mWatts* até aos *MWatts*. O rendimento máximo de trabalho de uma pilha a combustível está associado à energia livre de Gibb's,  $\Delta G$ , relacionada à entalpia,  $\Delta H$  e à entropia,  $\Delta S$  do sistema (Tuller *et. al.*, 1997), dado pela seguinte expressão:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.1)$$

A eficiência termodinâmica de uma pilha a combustível é definida como o trabalho máximo obtido na pilha dividido pela energia liberada na reação química global, reversível e isobárica:

$$\eta_t = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad (2.2)$$

onde  $T$  é a temperatura em *Kelvin* e  $\Delta H$  é a entalpia padrão (298K, 1atm.)

### 2.1.3 Avaliações das Pilhas a Combustível

Segundo a IPHE (International Partnership for Hydrogen Economy<sup>1</sup>) as cadeias de energia, de diferentes fontes, devem ser avaliadas com atenção a diferentes critérios, tais como (<http://www.iphe.net/partners/brazil.html>):

- Eficiência;
- Custo (direto e indireto);
- Segurança;
- Impactos ambientais;
- Impactos econômicos (empregos gerados / empregos perdidos, balança comercial etc.).

A avaliação de cada um desses critérios deve ser feita comparativamente em relação aos principais concorrentes, ou seja, deve considerar a existência de outras fontes de energia para a aplicação. Estas fontes devem ser avaliadas segundo cada um dos critérios anteriormente mencionados e comparadas com as pilhas a combustível.

---

<sup>1</sup>A IPHE (Parceria Internacional para a Economia de hidrogênio) visa a prover um mecanismo para organizar, avaliar e coordenar programas multinacionais de pesquisa, desenvolvimento e extensão que acelerem a transição para uma economia baseada no hidrogênio.

Em relação à eficiência com que geram a energia, pilhas a combustível e baterias convencionais não diferem muito, pois ambas são excelentes para converter energia química em elétrica. Entretanto, se analisada a quantidade de energia por unidade de massa dos combustíveis usados, as primeiras têm vantagem. A utilização de hidrogênio líquido puro pode fornecer 800 vezes a energia eletroquímica contida por unidade de massa de níquel-cádmio (Dyer, 1999).

Essa superioridade também ocorre quando o combustível é um composto rico em hidrogênio. Um litro de metanol, por exemplo, teoricamente, poderia gerar cerca de 5.000 Wh, o suficiente para manter em funcionamento um computador portátil por um mês. Um volume comparável de lítio, cuja densidade de corrente é a maior entre as baterias recarregáveis, seria capaz de fornecer apenas um décimo dessa capacidade, ou seja, 500 Wh ou três dias de autonomia (Dyer, 1999).

A conveniência é outro aspecto positivo a favor das pilhas a combustível. Além de poderem utilizar uma ampla gama de combustíveis, o seu carregamento é rápido, podendo ser feito por meio de ampolas de metanol ou do combustível utilizado, diferentemente das baterias convencionais que levam horas para estarem plenamente recarregadas.

O custo de instalação de uma pilha a combustível também é competitivo neste segmento. O custo de geração 1 kW por meio de uma pilha a combustível em 2001 estava entre US\$ 3.000 e US\$ 7.500, enquanto que para uma bateria de níquel-cádmio de mesma capacidade, esse custo é de US\$ 7.100 (<http://www.buchmann.ca/Article1-page1.asp>). Isto significa que apenas nos casos extremos o preço de uma pilha a combustível era superior.

Ainda que o preço do combustível seja favorável às baterias convencionais US\$ 0,15/kWh contra US\$ 0,35/kWh das pilhas a combustível os custos totais de operação por kW, que incluem custos de manutenção, gastos com combustíveis e substituição de equipamento, também são favoráveis à nova tecnologia, variando em uma faixa de US\$ 1,85 a US\$ 4,10/kWh para elas, contra um custo de US\$ 7,10/kWh para as tecnologias convencionais. As estimativas preliminares de uma PaCOS indicam que os custos ficam entre 15-45% abaixo da tecnologia atual de baterias de íon de lítio, indicando o potencial de uma determinação de preço com-

petitiva.

A vida útil também é um aspecto vantajoso deste dispositivo. Enquanto as baterias convencionais possuem vida útil limitada, com seu desempenho sendo comprometido com o consumo dos seus componentes, o que implica a sua substituição, as pilhas a combustível podem gerar energia por mais tempo, necessitando apenas que mais combustível seja fornecido. As pilhas a combustível conseguem operar por 2.000 horas antes de uma grande revisão ou troca, enquanto as baterias de níquel-cádmio só atingem 1.500 horas.

O último benefício gerado pela nova tecnologia refere-se aos impactos ambientais. O descarte das baterias convencionais envolve cuidados especiais uma vez que estas utilizam metais pesados que, quando não são descartados adequadamente podem contaminar o ambiente. As pilhas a combustível, por originarem apenas água, calor e energia elétrica como resultado de sua operação, não necessitam um tratamento tão rigoroso, podendo inclusive o seu módulo principal ser reutilizado.

Quanto à segurança, este talvez seja o único critério no qual as baterias convencionais superam as pilhas a combustível. A dificuldade das pilhas reside em determinar uma forma segura e eficiente de armazenamento do combustível. A utilização de hidrogênio puro sob a forma de gás comprimido é perigosa devido à facilidade com que o gás queima. A liquefação do gás também acarreta transtornos visto que seriam necessários equipamentos criogênicos para isto. A opção do metanol diminui os riscos, mas que de qualquer forma ainda seriam superiores aos oferecidos pelas baterias convencionais.

Em virtude de o desempenho das pilhas a combustível para esta aplicação ser superior ao da tecnologia concorrente em quase todos os critérios de comparação, incluindo custo, é possível que este seja o segmento escolhido para a entrada comercial da tecnologia. Entretanto, antes que isto ocorra, será necessário superar alguns obstáculos, tais como:

- A miniaturização dos componentes sem que isto comprometa o desempenho ou os custos;
- A eliminação de elementos prejudiciais às células do combustível utilizado,

como CO e CO<sub>2</sub>;

- A determinação de uma forma segura para o usuário final lidar com o combustível.

### 2.1.4 Os componentes de uma Pilha a Combustível

Como já foi dito, toda pilha a combustível é composta de uma seqüência de unidades, cada uma com quatro componentes: o eletrólito, anodo, catodo e o interconector. Estes conjuntos são conectados por um material selante (ver Figura 2.2). Nesta Seção serão descritos os principais materiais cerâmicos empregados em pilhas a combustível de óxido sólido (Shuk *et. al.*, 1994). A princípio, todos os materiais e componentes de uma pilha a combustível devem apresentar estabilidade química na atmosfera presente (tanto quando combustível, quando oxigênio), compatibilidade nas interfaces, isto é, bom ajuste de expansão térmica, compatibilidade química e boa adesão (Weber *et. al.*, 2004).

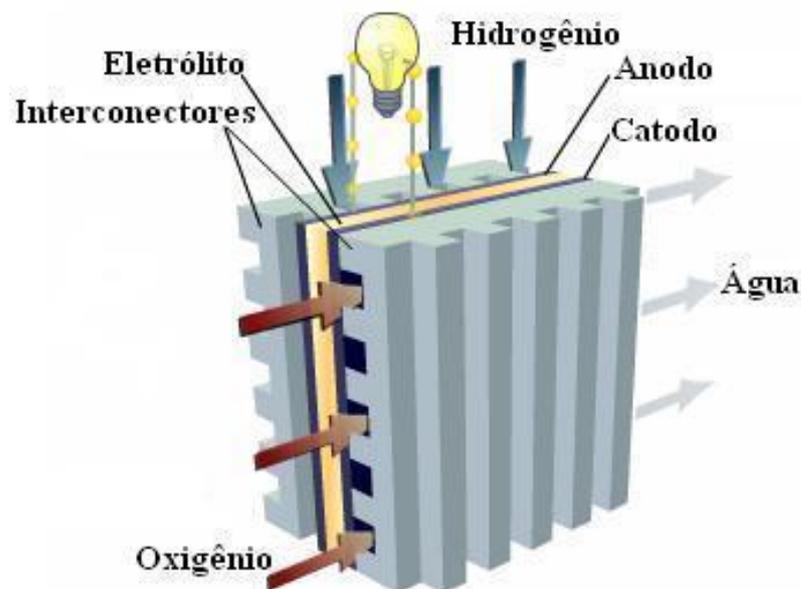


Figura 2.2: Esquema ilustrativo dos componentes básicos de uma pilha a combustível (<http://www.spice.or.ip/fisher/sofc.html>).

## Eletrólito

A seleção do eletrólito é de extrema importância, visto que este deve permitir somente a transferência de íons do catodo para o anodo. Se os elétrons ou outras substâncias transferirem-se através do eletrólito do catodo para o anodo, ou vice-versa, a performance global da pilha a combustível fica seriamente afetada. Por sua vez, de maneira a obter-se o funcionamento mais eficiente possível de uma pilha a combustível, os eletrodos devem ter elevadas áreas de contato e o eletrólito deve ter uma espessura reduzida. Esta escolha geralmente se reduz a eletrólitos sólidos condutores de íons  $O^{2-}$  ou  $H^+$ . As propriedades que esses materiais devem necessariamente apresentar são (Florio *et. al.*, 2004):

- Alta condutividade iônica (maior que  $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$  a  $900^\circ\text{C}$ );
- Baixo número de transferência eletrônico ( $< 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  a  $900^\circ\text{C}$ );
- Estabilidade de fase desde a temperatura ambiente até aproximadamente  $1100^\circ\text{C}$ ;
- Expansão térmica compatível com a dos demais componentes da pilha;
- Compatibilidade química com os materiais de eletrodos e de interconexão, e com o oxigênio e o material combustível;
- Impermeabilidade a gases, portanto, deve ser denso;
- Mecanicamente resistente, com resistência à fratura maior que  $400\text{MPa}$  à temperatura ambiente;
- Custo de materiais e fabricação moderados.

O material atualmente usado na maioria dos sistemas de PaCOS é a zircônia estabilizada com ítria (ZEI), a qual pode ser dopada com  $\approx 3\text{mol\%Y}_2\text{O}_3$  (3ZEI) ou com  $\approx 8\text{mol\%Y}_2\text{O}_3$  (8ZEI). Embora a 3ZEI apresente grande vantagem devido à sua estabilidade mecânica, sua condutividade iônica é significativamente menor que a da 8ZEI (Weber *et. al.*, 2004).

### **Anodo**

O anodo de uma pilha a combustível é a interface entre o combustível e o eletrólito. Em uma PaCOS, ele deve ser poroso a fim de permitir a entrada de oxigênio para os sítios de reações, devendo apresentar boa condutividade eletrônica (Weber *et. al.*, 2004).

Os materiais comumente usados como anodo em uma PaCOS são cermetos de níquel-zircônia, os quais fornecem alto desempenho eletroquímico, boa estabilidade química e baixo custo. A microestrutura do cermeto, como tamanho de grão, porosidade e distribuição de fases, tem um papel crítico na determinação da performance e prazo de estabilidade do anodo na pilha a combustível (Aguiar *et. al.*, 2005).

### **Catodo**

O catodo de uma pilha a combustível do tipo óxido de sólido é a interface entre o oxidante e o eletrólito, suas principais funções são catalisar a reação de redução do oxigênio e conduzir os elétrons do circuito externo até o sítio da reação de redução (Charpentier *et. al.*, 2000).

Como os outros componentes, os catodos devem obedecer a importantes critérios, tais como:

- baixo custo;
- coeficiente de expansão térmica compatível aos demais componentes da pilha;
- estabilidade de fase, microestrutural e química;
- alta condutividade elétrica mista;
- microestrutura porosa.

Os materiais, *perovskitas* do tipo  $ABO_3$ , mais utilizados como catodos em pilhas a combustível de óxido sólido são as cerâmicas à base de manganita de lantânio ( $LaMnO_3$ ) com substituições dos íons dos sítios *A* por Sr, cujas propriedades serão

discutidas na Seção 2.2. Em termos de estabilidade do catodo em relação aos outros componentes da pilha, o LSM pode ser considerado estável quando em contato com um eletrólito de zircônia-ítria na temperatura de trabalho de uma pilha a combustível (Guo *et. al.*, 2006). Esses materiais apresentam alta condutividade eletrônica e alta atividade catalítica para redução do oxigênio (Mcintosh *et. al.*, 2004; Minh, 2004).

Além das manganitas, destacam-se as cobaltitas e ferritas de lantânio dopadas com o objetivo de otimizar as propriedades de condução eletrônica e iônica, minimizar a reatividade com o eletrólito (ZEI) e melhorar a compatibilidade do coeficiente de expansão térmico (CET) com os outros componentes da pilha. Na Tabela 2.1 são apresentados os principais exemplos de materiais de catodo (Amado *et. al.*, 2007).

Tabela 2.1: 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).

<b>Sigla</b>	<b>Composição</b>	<b>Condutividade elétrica (S/cm)</b>	
LSM	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$	$x = 0,5$	$\sigma = 300$ (947°C)
LSF	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$	$x = 0,2$	$\sigma = 80$ (1000°C)
LSC	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$	$x = 0,2$	$\sigma = 103$ (1000°C)
LSFC	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$	$x = y = 0,2$	$\sigma = 890$ (1000°C)
LSMC	$\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{Ln} = \text{La}$	
	onde $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$	$x = 0,2$ e	
		$y = 0,4$	$\sigma = 255$ (1000°C)
LSCF	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$	$x = 0,2$ e	
		$y = 0,4$	$\sigma = 305$ (1000°C)
LCM	$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3-\delta}$	$x = 0,1$	$\sigma = 290$ (827°C)
GSC	$\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$	$x = 0,5$	$\sigma = 5$ (650°C)
PSC	$\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$	$x = 0,5$	$\sigma = 10$ (650°C)
SCF	$\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_x\text{FeO}_{3-\delta}$	$x = 0,2$	$\sigma = 10$ (650°C)

O coeficiente de expansão térmica da manganita de lantânio não dopada é de aproximadamente  $11,2 \times 10^{-6}/K$ . Dopando-a com estrôncio ( $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ,  $0,05 \leq x \leq 0,30$ ) aumenta-se o coeficiente de expansão térmica do material para  $12,8 \times 10^{-6}/K$ . Assim, o coeficiente de expansão térmica da LSM é maior que o do eletrólito de zircônia estabilizada com ítria ( $10,8 \times 10^{-6}/K$ ), suportando temperaturas elevadas sem comprometer o desempenho da pilha.

Para facilitar o transporte de oxigênio, o catodo deve apresentar porosidade de 20 a 40% com distribuição uniforme dos poros entre 2 e  $3 \mu m$  (Charpentier *et. al.*, 2000). Este objetivo pode ser alcançado controlando-se os parâmetros de deposição do filme. Um aumento na temperatura de deposição produz um significativo aumento na porosidade do filme (Choy *et. al.*, 1997), porém, esta temperatura deve ser controlada de acordo com os demais parâmetros. Como será visto na Seção 2.4, uma temperatura de deposição muito elevada pode prejudicar a formação do filme. A espessura requerida para o catodo está entre 5 e  $10 \mu m$  e pode ser controlada com o tempo de deposição (Abrutis *et. al.*, 2004; Charpentier *et. al.*, 2000; Gharbage *et. al.*, 1995; Minh, 1993).

### Interconector

As pilhas a combustível são interligadas entre si por pratos bipolares (ou interconectores) (ver Figura 2.2). Estes pratos devem ser bons condutores de eletricidade, e ter canais ao longo da sua superfície, de maneira a possibilitar o escoamento do combustível no anodo e do ar ou oxigênio no catodo. Ao mesmo tempo, estes devem permitir um bom contato elétrico com os eletrodos, ser o menos espesso possível e de fabrico barato. Um requisito adicional é o de evitar as fugas de reagentes.

As pesquisas em materiais interconectores têm se concentrado nas últimas décadas em óxidos de terras-raras com a estrutura *perovskita*. Entretanto, poucos óxidos podem satisfazer os rigorosos requisitos deste componente e possíveis materiais são a  $YCrO_3$  e a  $LaCrO_3$  (Badwal, 2001). A cromita de lantânio é atualmente o material mais adequado para este componente. Esta cerâmica é um semicondutor tipo *p* e se torna não-estequiométrica pela formação de vacâncias

catiônicas (Mizusaki *et. al.*, 1984). A neutralidade elétrica é mantida pela formação de buracos, que compensam as vacâncias catiônicas e são os portadores de carga.

### Selante

Como o próprio nome já diz, os materiais selantes são responsáveis pela junção de um empilhamento planar de células unitárias em uma pilha a combustível de óxido sólido. O valor de coeficiente de expansão térmica do selante deve ser próximo dos apresentados pelos demais componentes a fim de se evitar tensões devido a diferenças de expansão térmica. A compatibilidade química com os demais componentes e com os gases dos compartimentos redutores e oxidantes é muito importante. O selante deve ser um bom isolante elétrico para prevenir curtos-circuitos em um empilhamento.

Vidros e vitro-cerâmicas têm sido propostos como materiais selantes para pilha a combustível de óxido sólido, os quais devem possuir temperatura de transição vítrea baixa para evitar tensões devidas às diferenças de valores do coeficiente de expansão térmica. Os materiais comumente citados são à base de vidros sodacálcia, de outros silicatos alcalinos, de silicatos alcalinos terrosos e de borosilicatos alcalinos (Florio *et. al.*, 2004).

### 2.1.5 Principais Tipos de Pilha a Combustível

Usualmente, os diferentes tipos de pilhas a combustível são denominados de acordo com o eletrólito empregado. Os cinco tipos de pilhas são: alcalina (PCA), de membrana polimérica (PCMP), de ácido fosfórico (PCAF), de carbonato fundido (PCCF) e de óxido sólido (PaCOS). Suas principais características são descritas na Tabela 2.2 (Tuller *et. all.*, 1997).

Além destes materiais empregados como componentes das pilhas a combustível, novos estudos têm sido realizados na busca de materiais alternativos. Peña-Martínez *et. al.* (Peña-Martínez *et. al.*, 2005) estudaram a  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$  (LSGM) que apresenta condutividade iônica maior que o eletrólito de ZEI em temperaturas intermediárias, em torno de  $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ . Neste mesmo trabalho foi utili-

Tabela 2.2: Principais tipos de pilhas a combustível e suas características mais importantes (Tuller *et. all.*, 1997).

<b>Tipo de pilha a combustível</b>	<b>PCA</b>	<b>PCMP</b>	<b>PCAF</b>	<b>PCCF</b>	<b>PaCOS TA</b>	<b>PaCOS TI</b>
<b>Eletrólito</b>	$KOH$ (aq)	Polímero condutor $H^+$	$H_3PO_4$	$KLiCO_3$	$ZEI$	$ZEI$
<b>Anodo</b>	$Ni$ poroso	Grafite +Pt	Grafite +Pt	$Ni$ poroso	$Ni$ +ZEI	$Ni$ +ZEI
<b>Catodo</b>	$Ni$ poroso ou $Ag$	Grafite +Pt	Grafite +Pt	$NiO$ poroso	$LSM$ +ZEI	$LSM$ +ZEI
<b>Combustível</b>	$H_2$ puro	$H_2$ $CO$ livre	$H_2$ pouco $CO$	$H_2 + CO$ gás natural	$H_2 + CO$ gás natural	$H_2$ puro
<b>Temperatura de operação</b>	100°C	100°C	200°C	650°C	1000°C	600 - 800°C
<b>Eficiência (%)</b>	40	40	40	60	60	75 - 85

zada a  $La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_{3-\delta}$  (LSCM) como anodo da PaCOS em substituição ao Ni.

As pilhas a combustível de óxido sólido podem, em princípio, operar numa ampla faixa de temperatura, entre 600°C e 1000°C; assim, podem ser divididas em dois tipos: operacionais a temperaturas altas (> 800°C, PaCOS-TA) e a temperaturas intermediárias (PaCOS-TI, de 600 a 800°C). A aplicação específica da pilha, o tipo de combustível, e as propriedades dos eletrólitos sólidos disponíveis determinam a temperatura de operação. Assim, por exemplo, a reforma a vapor de combustíveis fósseis ou derivados de biomassa para a produção de vapor de  $H_2$  para o anodo, requer processadores de combustível operando a temperaturas acima de 700°C. Desta forma, em última análise, são as propriedades dos eletrólitos sólidos que exercem maior influência no projeto de empilhamentos (necessários para se obter voltagens elevadas) e na seleção de materiais (Florio *et. al.*, 2004).

Possíveis aplicações futuras das pilhas a combustível, além de produção de energia elétrica em pequena escala em sítios remotos como no espaço, são a produção de eletricidade em grande escala, a tração de veículos e a queima de produtos secundários como o hidrogênio resultante de processos químicos industriais, de modo a recuperar a energia elétrica. A produção de automóveis elétricos em grande escala irá, nas próximas décadas, depender das pilhas a combustível em que o hidrogênio será, certamente, um dos combustíveis mais apropriados.

### **2.1.6 Vantagens e Desvantagens das Pilhas a Combustível de Óxido Sólido**

Como descrito anteriormente, cada tipo de pilha a combustível requer uma tecnologia diferente e requer materiais e combustíveis particulares. A Tabela 2.3 expõe as principais vantagens e desvantagens bem como as aplicações mais relevantes entre os diferentes tipos de pilhas (Brandon *et. al.*, 2003).

As pilhas a combustível do tipo óxido sólido apresentam vantagens sobre as demais visto que elas apresentam maior eficiência na conversão do combustível em eletricidade, podendo-se atingir uma eficiência de 75 a 85% se empregada a co-geração de energia e o aproveitamento do calor de água, resultando numa eficiência total de energia (energia elétrica mais energia térmica) (Weber e Tifée, 2004). Além disso, outras vantagens podem ser enumeradas, tais como:

- Não utilização de metais preciosos e substâncias líquidas como eletrólito, evitando problemas de corrosão e manuseio;
- Uma PaCOS pode converter até 85% da energia contida num combustível em energia elétrica e calor (não há dependência do ciclo de Carnot);
- Centrais de produção de energia através de pilhas a combustível podem ser implementadas junto aos pontos de fornecimento permitindo a redução dos custos de transporte e de perdas energéticas nas redes de distribuição (<http://www.celulaacombustivel.com.br>);

Tabela 2.3: Vantagens, desvantagens e principais aplicações entre os diferentes tipos de pilhas a combustível (Brandon *et. al.*, 2003.)

<b>Tipo</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>	<b>Aplicações</b>
<b>PCA</b>	Cinética de redução de oxigênio favorável.	Vida útil limitada por contaminação do eletrólito com CO <sub>2</sub> .	Unidades estacionárias e veículos.
<b>PCMP</b>	Alta densidade de potência. Operação flexível e mobilidade.	Custo da membrana. Contaminação do catalisador com CO.	Veículos, espaçonaves, unidades estacionárias.
<b>PCAF</b>	Maior desenvolvimento tecnológico. Tolerância a CO de até 1%.	Vida útil limitada pela corrosão.	Unidades estacionárias.
<b>PCCF</b>	Tolerância a CO/CO <sub>2</sub> . Eletrodos à base de Ni. Reforma interna.	Corrosão do catodo. Interface trifásica de difícil controle.	Unidades estacionárias. Co-geração de eletricidade/calor.
<b>PaCOS</b>	Alta eficiência (cinética favorável). Reforma interna.	Problemas de compatibilidade entre componentes.	Unidades estacionárias. Co-geração de eletricidade/calor

- Habilidade para co-gerar calor, ou seja, para além de produzir eletricidade, produz igualmente vapor de água quente;
- A flexibilidade no planeamento, incluindo a modulação, resulta em benefícios financeiros e estratégicos para as unidades de pilhas a combustível e para os consumidores;
- Podem ser fabricadas em camadas finas e todos os seus componentes podem ter o mesmo formato.

Apesar de exibirem muitas vantagens, as PaCOS apresentam algumas restrições quanto ao desenvolvimento de seus componentes, tais como:

- O elevado custo atual em comparação com as fontes de energia convencionais e aos outros tipos de pilhas;
- Os problemas de segurança e os custos associados ao transporte e distribuição do combustível hidrogênio;
- Sua tecnologia não está ainda consolidada e não existe um processo de fabricação simples e eficiente para todos os seus componentes (Minh, 2004)

## 2.2 A Manganita de Lantânio

### 2.2.1 Introdução Histórica

O primeiro artigo a respeito das manganitas foi publicado por Jonker e Van Santen, em 1950 (Jonker *et. al.*, 1950). Estes autores deduziram que as manganitas se cristalizam em uma estrutura *perovskita*<sup>2</sup>  $ABO_3$ , como será descrito mais adiante.

Neste pioneiro trabalho, foram descritas as propriedades magnéticas e de transporte de compostos das séries  $La_{1-x}M_xMnO_3$  ( $M = Ca, Sr$  ou  $Ba$ ). Uma importante observação destes sistemas é o aumento da condutividade elétrica em várias ordens de grandeza a qualquer temperatura, substituindo-se  $La^{3+}$  por  $M^{2+}$  em  $LaMnO_3$ . Esta substituição induz a coexistência de  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$  no material, formando compostos de valência mista.

Zener, logo em seguida, propôs a existência de um tipo de interação de troca entre íons vizinhos de  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$ , em que o acoplamento magnético seria intermediado pelo elétron extra do íon de  $Mn^{3+}$  que poderia saltar a um íon de  $Mn^{4+}$  vizinho, aumentando, assim, a condutividade do sistema (Zener, 1951). A tal mecanismo denominou-se *dupla-troca*.

A partir de então, vários pesquisadores se empenharam no estudo das manganitas (Anderson *et. al.*, 1955; Wollan *et. al.*, 1955; de Gennes, 1961; Archibald

---

<sup>2</sup>A título de curiosidade, as *perovskitas* são os mais abundantes minerais da Terra, sendo conhecidas desde 1830, a partir de estudos do mineralogista russo *Count Lev Aleksevich von Perovski*.

*et. al.*, 1996). Mas apesar da riqueza de informações que se obteve nos primeiros anos de pesquisa, foi na década de 1990 que houve uma vigorosa retomada na busca científica destes materiais, impulsionada pela descoberta da magnetorresistência colossal (MRC) (Kusters *et. al.*, 1989; Helmolt *et. al.*, 1993; Jin *et. al.*, 1994). Tal fenômeno tem alta aplicabilidade na área de armazenamento e leitura de informações, onde a tecnologia de filmes finos desempenha um papel fundamental. Filmes finos magnéticos podem ser utilizados tanto na fabricação de mídia magnética quanto na fabricação de sensores de campo magnético (Tovstolytkin *et. al.*, 2004).

Nos últimos anos a manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM) tem desempenhado um novo e importante papel na pesquisa científica, sendo o material mais promissor utilizado como catodo em pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS), isto devido às suas propriedades elétricas e catalíticas (Guo *et. al.*, 2006). O emprego da LSM como o eletrodo positivo da pilha a combustível foi discutido na Seção 2.1.

### 2.2.2 Estrutura Cristalina: Considerações Gerais

Como já foi dito, as manganitas são óxidos com fórmula geral  $ABO_3$ , sendo tipicamente o sítio  $A$  ocupado por íons bivalentes e/ou trivalentes. Os íons bivalentes são os alcalinos-terrosos como  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  e  $Ba^{2+}$  e os íons trivalentes são terras-raras, como  $La^{3+}$  e  $Pr^{3+}$ . O sítio  $B$  é ocupado por íons de manganês. O protótipo de estrutura cristalina das manganitas é a estrutura cúbica da *perovskita* ideal, com os íons de manganês (sítio  $B$ ) ocupando o centro do cubo e os íons correspondentes ao sítio  $A$  ocupando os vértices. Em torno de cada íon de manganês forma-se um octaedro de íons de oxigênio, aumentando a energia de coesão através de ligações covalentes  $Mn - O$  (Figura 2.3). Os íons de oxigênio são compartilhados entre octaedros vizinhos, razão pela qual deformações ou rotações desta subestrutura não ocorrem de forma isolada.

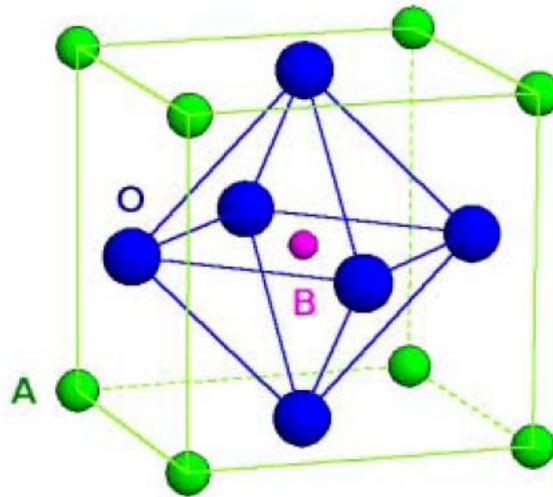


Figura 2.3: Célula unitária da *perovskita* cúbica perfeita, com o octaedro  $BO_6$  localizado no interior de um cubo formado pelos íons do sítio  $A$  (<http://ferroeletricos.com/perovskita.html>).

Naturalmente, a mistura de íons bivalentes e trivalentes no sítio  $A$  conduz à valência mista dos íons de manganês localizados no sítio  $B$ . Conforme a Equação 2.3, que demonstra a formulação genérica das manganitas de valência mista, a quantidade  $1 - x$  de íons trivalentes no sítio  $A$  determina a quantidade de  $Mn^{3+}$  no sítio  $B$  e, de forma complementar, a concentração  $x$  de íons bivalentes no sítio  $A$  determina a concentração de  $Mn^{4+}$  no sítio  $B$ .



É discutida a estabilidade da estrutura *perovskita* perfeita em função do fator de tolerância definido por:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.4)$$

onde  $r_A$ ,  $r_B$ , e  $r_O$  são os valores tabelados dos raios iônicos médios dos íons  $A$ ,  $B$ , e  $O^{2-}$ , respectivamente (Shannon *et. al.*, 1970). O significado geométrico desta equação é simples e descreve qualitativamente o grau de desvio da estrutura real em relação à estrutura cúbica ideal. Para a *perovskita* cúbica compacta,  $t = 1$  e o ângulo da ligação O-B-O é  $180^\circ$ . À medida que  $t$  diminui, a rede cristalina

transforma-se em romboédrica ( $0,96 < t < 1$ ) e ortorrômbica ( $t < 0,96$ ), nas quais o ângulo O-B-O desvia-se gradualmente de  $180^\circ$ . A estrutura *perovskita* estável é garantida por  $0,89 < t < 1,02$ . Para manganitas dopadas, os valores dos raios iônicos são tomados como médias ponderadas dos raios iônicos dos átomos presentes em cada sítio da *perovskita*.

A estrutura real raramente apresenta a simetria cúbica da *perovskita* ideal. Efeitos diversos criam deformações no arranjo atômico, dentre os quais citam-se a deformação do octaedro  $MnO_6$ , devido ao efeito Jahn-Teller (Jahn *et. al.*, 1937), a pressão química resultante da diferença entre os raios iônicos dos elementos do sítio *A* nos compostos dopados, a temperatura de tratamento térmico e a pressão parcial de oxigênio durante a síntese do composto. Além disso, transições de fase estrutural também podem ser induzidas por meio de aplicação de campo magnético externo. A mudança na estrutura cúbica altera o ângulo de ligação  $Mn - O - Mn$  e, portanto, a interação de salto eletrônico e a largura de banda, o que acarreta uma alteração das propriedades elétricas e magnéticas do material (Asamitsu *et. al.*, 1995; Badwal, 2001).

### 2.2.3 Propriedades Estruturais

As propriedades dos filmes voltados à utilização em pilhas a combustível (vide Seção 2.1), devem ser investigadas rigorosamente. Neste caso, a manganita de lantânio, empregada como catodo da pilha, é a interface entre o ar (ar é o oxidante) e o eletrólito, devendo possibilitar o transporte dos elétrons através da interface eletrodo/eletrólito. Para isto, o material deve apresentar estabilidade térmica e química em atmosferas oxidantes e nas temperaturas de trabalho e ser compatível ao eletrólito usado. Assim, sua microestrutura deve ser considerada na preparação, uma vez que a porosidade, o tamanho e distribuição dos grãos e a adesão à superfície do eletrólito são características importantes para se obter boas taxas de redução de oxigênio no contorno de fase tripla (CFT) (entre gás, eletrodo e eletrólito). Além disso, se faz necessário obter as fases requeridas para a série  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  produzida.

Devido à necessidade de o catodo LSM apresentar alta condutividade elétrica,

estabilidade e compatibilidade com o eletrólito, é evidente que sua homogeneidade composicional é um importante critério para se obter algumas destas propriedades na reprodução destes materiais. Num estudo feito por Gaudon e colaboradores (Gaudon *et. al.*, 2002), foram preparados filmes de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  com  $0 \leq x \leq 0,6$  pela técnica *sol-gel*.

As temperaturas de cristalização da fase *perovskita* de LM e  $\text{LSM}_{0,3}$  ( $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ ) foram investigadas por difração de raios-X. Os testes feitos em temperaturas diferentes são mostrados na Figura 2.4. Apenas os picos referentes à fase da *perovskita* aparecem abaixo de  $1000^\circ\text{C}$ . Os autores observaram uma diferença nas temperaturas de formação da fase entre os dois compostos. O óxido  $\text{LSM}_{0,3}$  cristaliza-se em uma temperatura baixa ( $600^\circ\text{C}$ ), enquanto o óxido LM a  $700^\circ\text{C}$ . A presença do estrôncio parece estabilizar a fase do óxido numa temperatura mais baixa (Gaudon *et. al.*, 2002).

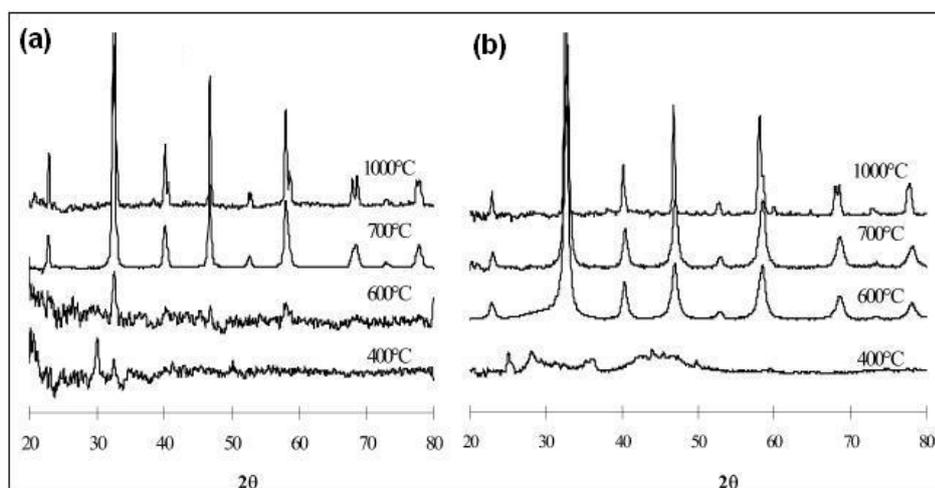


Figura 2.4: Difração de raios-X para filmes obtidos a diferentes temperaturas: (a) LM e (b)  $\text{LSM}_{0,3}$  (Gaudon *et. al.*, 2002).

Continuando o estudo das propriedades estruturais de filmes de LSM, é importante relatar que o início deste presente trabalho de doutoramento foi marcado por um procedimento experimental realizado no laboratório de filmes LA-MAV/CCT/UENF<sup>3</sup>, onde foram depositados filmes da série  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , sendo

<sup>3</sup>Experimentos realizados em parceria com mestranda pertencente ao grupo de Deposição de Filmes (Venâncio *et. al.*, 2005).

$x = 0; 0,1; 0,2; 0,3$  e  $0,4$ . Os filmes foram depositados pela técnica de *spray-pirólise* em substratos de silício monocristalino (100) tipo *p* com resistividade de  $5 - 7 \Omega.cm$ . A solução para deposição dos filmes foi obtida a partir de soluções iniciais de  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $MnSO_4 \cdot H_2O$  e  $SrCl_2 \cdot 6H_2O$  dissolvidas separadamente em água deionizada com concentração de  $0,025 M$  sendo, posteriormente, misturadas seguindo as estequiometrias desejadas.

Os filmes preparados foram termicamente tratados a temperaturas de  $900$  e  $1000^\circ C$  em atmosfera ambiente em um período de 2 horas (após um “pré-tratamento” a  $500^\circ C$  durante 30 minutos). Uma importante observação feita neste estudo foi que os filmes obtidos deveriam ser submetidos a tratamento térmico imediatamente após a deposição, visto que, após um certo período de armazenamento na condição de filme pré-tratado, estes apresentavam propriedades elétricas degradadas.

Os testes de difração de raios-X foram realizados utilizando o equipamento marca *Zeiss*, modelo *HZG4* e gerador *SEIFERT*<sup>4</sup>. A Figura 2.5 representa os dados obtidos por difração de raios-X.

A partir dos gráficos da Figura 2.5 é possível se fazer as seguintes observações:

- Para os filmes tratados a  $900^\circ C$  aparecem apenas os picos referentes à fase *perovskita*, os quais são concernentes aos resultados da literatura e ao arquivo JCPDS 40-1100 ( Gaudon *et. al.*, 2002; Yan *et. al.*, 2000);
- Nos filmes termicamente tratados a  $1000^\circ C$ , além dos picos relativos às fases da *perovskita*, foram detectados picos referentes à fase  $La_2O_3$  e  $MnO$  nas concentrações de 30 e 40%at.Sr, os quais apresentaram menor intensidade dos picos principais em relação aos demais.

---

<sup>4</sup>Análise realizada no CBPF - Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas.

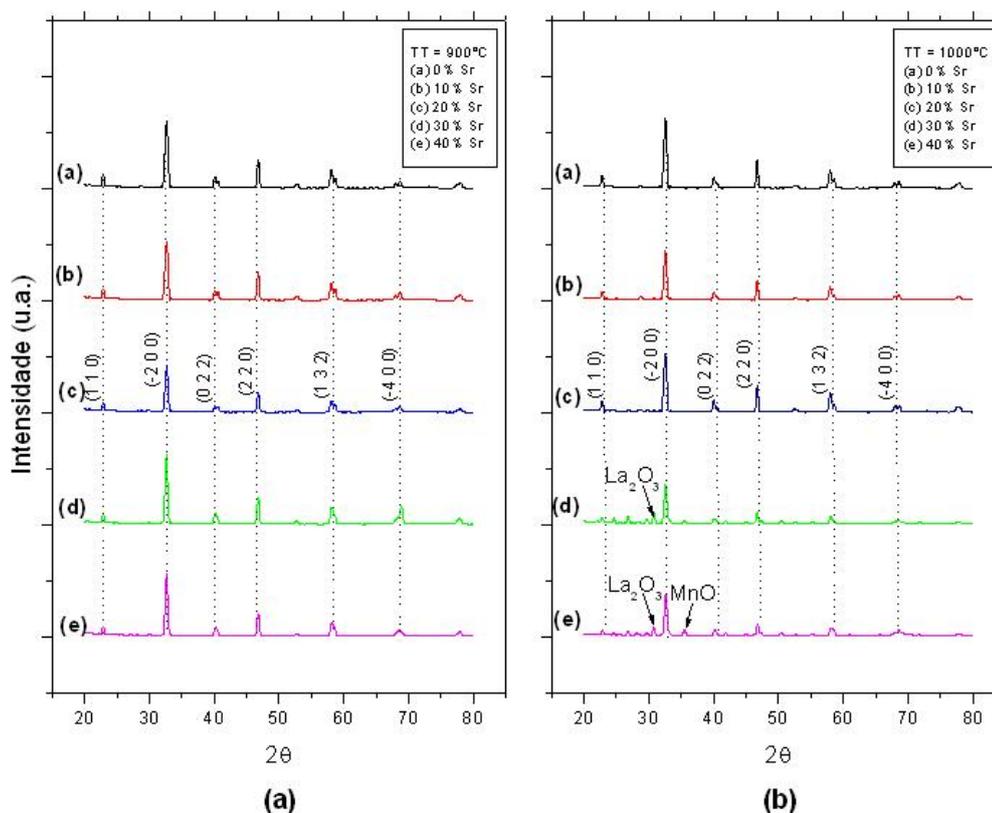


Figura 2.5: Difratogramas de raios-X para filmes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3$  e  $0,4$ ), tratados termicamente a (a)  $900^\circ\text{C}$  e (b)  $1000^\circ\text{C}$  - Arquivo JCPDS 40-1100 (Venâncio *et. al.*, 2005).

## 2.2.4 Propriedades Morfológicas

As propriedades morfológicas de filmes podem ser verificadas utilizando-se o Microscópio Eletrônico de Varredura, MEV, o qual permite analisar os aspectos físicos destes filmes, tais como homogeneidade, rugosidade, espessura, porosidade, presença de trincas e/ou defeitos e etc.

Nas *perovskitas* de fórmula  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$  a substituição do  $\text{La}^{3+}$  por metal alcalino terroso ( $\text{M}^{2+}$ ) é necessária para criar vacâncias de íons na rede cristalina do material, realçando o transporte de íons de oxigênio. Além disso, a espessura do filme é um dos mais importantes parâmetros para aumentar a taxa de incorporação de íons de oxigênio. Somando-se a isso, o preparo de filmes menos espessos oferece vantagens como a redução do custo do material e da temperatura de trabalho da pilha (Abrutis *et. al.*, 2004).

Lim e seus colaboradores (Lim *et. al.*, 2005) analisaram a influência do tratamento térmico na espessura e porosidade de filmes  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ . Os filmes

foram preparados pela técnica de *spray drying* em substratos de aço inoxidável (STS-444) (30×30×2mm) e em atmosfera de Argônio. O tratamento térmico foi realizado em atmosfera ambiente à temperatura de 1000°C em um período de 2h.

As microestruturas da superfície e seção transversal dos filmes LSM, como-depositados e tratados termicamente, são mostradas nas Figura 2.6(a) e (b), respectivamente. As imagens revelam uma forma típica de placas laminares finas nas superfícies de ambos os casos, e aparecem algumas micro-rachaduras na superfície das amostras como-depositadas, sendo minimizadas após o tratamento térmico. De acordo com a análise das imagens, pode-se observar que houve um aumento da espessura e porosidade do filme após submissão a tratamento térmico.

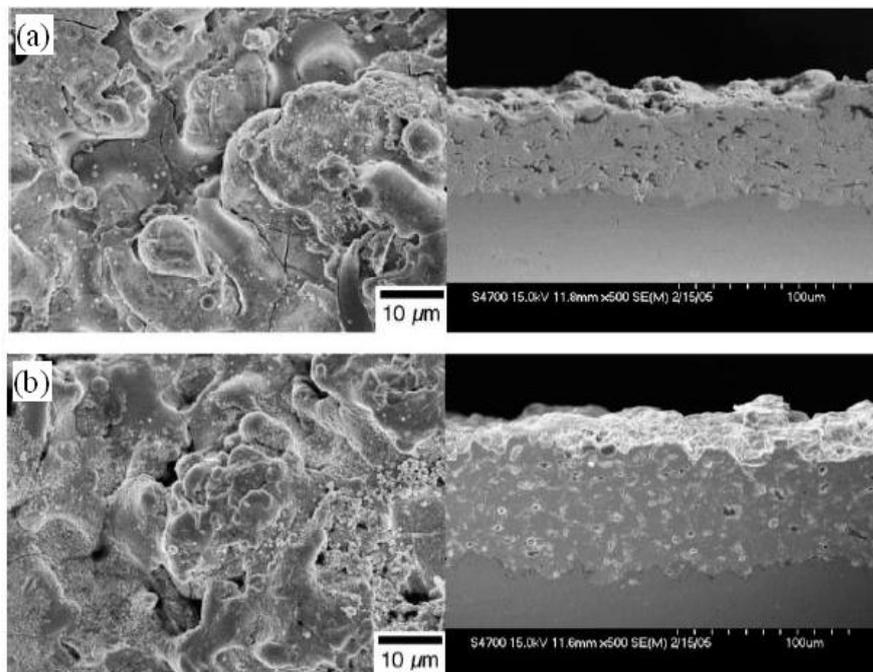


Figura 2.6: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície e seção transversal das amostras (a) como-depositadas e (b) termicamente tratadas a 1000°C por 2h (Lim *et. al.*, 2005).

No intuito de produzir dispositivos de geração de energia, PaCOS, Charpentier *et. al.* estudaram a preparação de filmes  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  depositados por *spray-pirólise* em substrato ZEI em temperatura de 400°C e tratados termicamente por 2 horas em 900°C. A Figura 2.7 mostra um catodo de 5µm de espessura com estrutura porosa e distribuição uniforme dos poros entre 2 e 3µm (Charpentier *et. al.*,

2000).

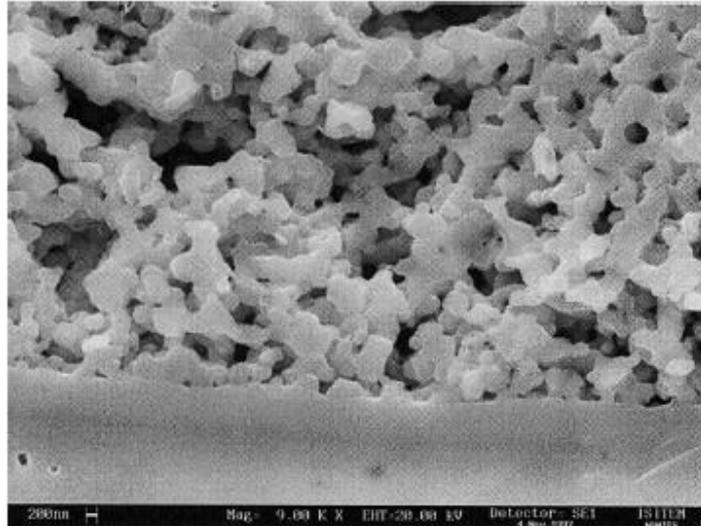


Figura 2.7: Imagem da microestrutura da seção reta do catodo  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  depositado por spray em substrato de ZEI (Charpentier *et. al.*, 2000).

As imagens de MEV que seguem apresentam os resultados obtidos na Oficina de Filmes do LAMAV/CCT/UENF. As Figuras 2.8 e 2.9 mostram, respectivamente, as superfícies e seções transversais de filmes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0; 0,2; 0,4$ ) termicamente tratados a 900 e 1000°C depositados em substratos de silício monocristalino (100) (Venâncio *et. al.*, 2005). Estas micrografias permitem as seguintes observações:

- Os filmes são porosos e apresentam espessuras entre 5 e 10  $\mu\text{m}$ , apropriadas para o seu emprego em catodos de PaCOS-TI;
- Possuem uma grande quantidade de trincas e pouca aderência ao substrato. Tais fatos se devem à diferença do coeficiente de expansão térmica (CET) entre o filme de LSM ( $\approx 12 \times 10^{-6}/\text{K}$ ) e o substrato de Si ( $\approx 4,2 \times 10^{-6}/\text{K}$ ) (<http://fisica.ufpr.br/cyro/silicio.htm>).
- As superfícies dos filmes dopados são homogêneas e têm distribuição uniforme tamanho de grãos.

A partir destas análises, foram depositados filmes em substratos de zircônia estabilizada com ítria (ZEI - 8% mol) com coeficiente de expansão térmica igual a  $10,8 \times 10^{-6}/\text{K}$  (Tuller *et. al.*, 1997), conforme será apresentado no Capítulo 4.

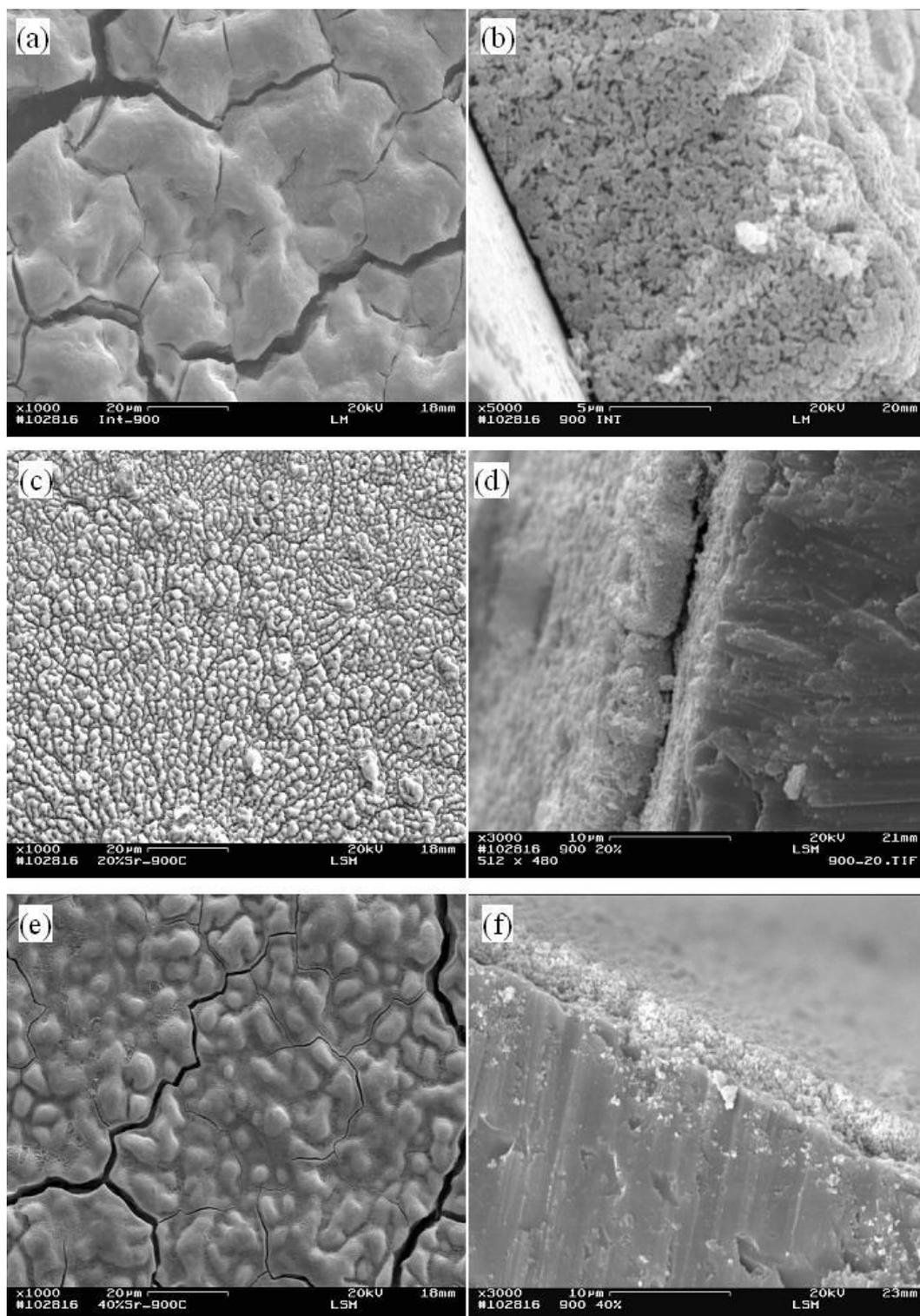


Figura 2.8: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das superfícies e seções transversais de filmes LSM depositados em Si (100) termicamente tratados a 900°C: (a, b)  $\text{LaMnO}_3$ , (c, d)  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$  e (e, f)  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$  (Venâncio *et.al.*, 2005).

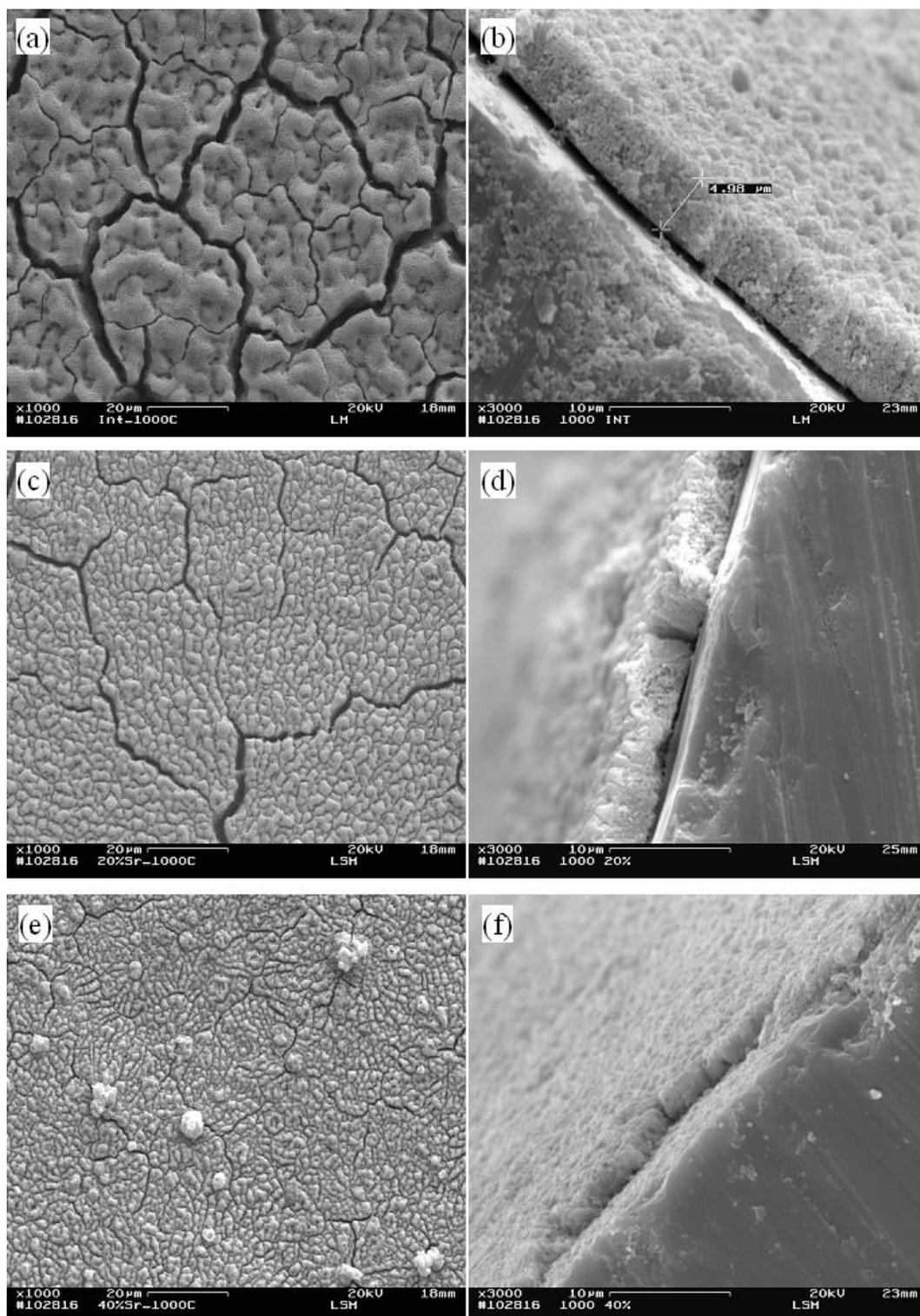


Figura 2.9: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das superfícies e seções transversais de filmes LSM depositados em Si (100) termicamente tratados a 1000°C: (a, b)  $\text{LaMnO}_3$ , (c, d)  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$  e (e, f)  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$  (Venâncio *et.al.*, 2005).

### 2.2.5 Propriedades Elétricas

A resistência elétrica ( $R$ ) de um material é uma grandeza física que expressa o “impedimento” sofrido pelos portadores de carga, sujeitos à ação de um campo elétrico, ao atravessarem de um ponto a outro em um determinado “corpo”, sendo dependente das dimensões e do tipo de material do qual este corpo é constituído. Por outro lado, resistividade elétrica ( $\rho$ ) é uma grandeza que também está relacionada a um impedimento sofrido pelos portadores de carga, porém, é uma propriedade intrínseca da matéria, sendo independente das dimensões do corpo estudado. Portanto, resistividade é uma propriedade da matéria, assim como índice de refração, calor específico, densidade, dureza, elasticidade, viscosidade, temperatura de fusão, temperatura de transição vítrea, etc. (Callister, 2002).

A condutividade elétrica ( $\sigma$ ) é usada para especificar o caráter elétrico de um material. Ela é simplesmente o recíproco da resistividade e é indicativa da facilidade com a qual um material é capaz de conduzir uma corrente elétrica. A unidade é  $(\Omega.m)^{-1}$  (ou  $S/m$ ).

A condutividade de um semicondutor<sup>5</sup> está relacionada com as concentrações e as mobilidades dos portadores através da expressão (Neamen, 2003):

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = q(\mu_p p + \mu_n n) \quad (2.5)$$

onde as mobilidades de elétrons e buracos (respectivamente,  $\mu_n$  e  $\mu_p$ ), para campos elétricos não muito elevados, são independentes do campo aplicado e onde  $q$ ,  $p$  e  $n$  são, respectivamente, a carga dos portadores, a concentração de buracos e a concentração de elétrons. Esta expressão aplica-se a um semicondutor quando as concentrações de elétrons e buracos são ambas significativas. Quando um semicondutor é dopado com impurezas apropriadas, os portadores de carga passam a ser predominantemente de um tipo (elétrons ou buracos). Assim, para semicondutores do tipo  $p$  ou tipo  $n$ , a expressão anterior pode ser aproximada por:

<sup>5</sup>Semicondutores são sólidos cristalinos de condutividade elétrica intermediária entre condutores e isolantes. Outra característica destes materiais é o aumento da condutividade elétrica com a temperatura. Seu emprego é importante na fabricação de componentes eletrônicos; tais como diodos, transistores, microprocessadores, e nanocircuitos.

$$\sigma \approx q\mu_p p \text{ ou } \sigma \approx q\mu_n n \quad (2.6)$$

A condutividade de um material semiconductor do tipo  $p$  é dependente da temperatura, podendo-se considerar três intervalos de variação distintos (Figura 2.10):

- Para baixas temperaturas, encontra-se o regime de condução extrínseco, 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;
- À medida que a temperatura aumenta observa-se uma estabilização da condutividade com a temperatura, associada a uma ionização completa de todas as impurezas. Este é o regime de condução de saturação;
- A elevadas temperaturas, a condução é designada por intrínseca. Nesta situação, os portadores são transferidos por excitação térmica desde a banda de valência até à banda de condução.

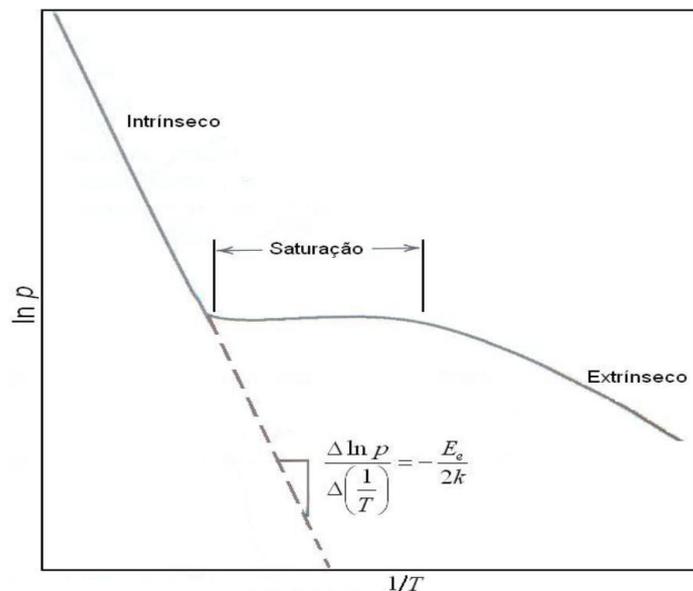


Figura 2.10: Gráfico esquemático do logaritmo da concentração de buracos em função do inverso da temperatura para um semiconductor tipo  $p$  que exibe comportamento extrínseco, de saturação e intrínseco (Callister, 2002).

Para materiais com banda proibida a dependência da condutividade elétrica com a temperatura pode geralmente ser escrita por uma Equação do tipo Arrhenius (Billinge *et. al.*, 1996; Lanzara *et. al.*, 1998):

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2.7)$$

onde  $\sigma_0$  é um fator pré-exponencial,  $E_a$  a energia de ativação na condução dos portadores,  $T$  a temperatura absoluta em *Kelvin* e  $k$  a constante de *Boltzmann* ( $1,38 \times 10^{-23}$  J/átomo-K ou  $8,62 \times 10^{-5}$  eV/átomo-K).

É importante ressaltar que  $\sigma_0$  pode ser dependente da temperatura e, portanto a Equação 2.7 pode ser escrita como:

$$\sigma = CT^\eta \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2.8)$$

onde  $C$  é uma constante e o valor de  $\eta$  depende do tipo de mecanismo de condução. Sendo  $\eta = 0$  para um semicondutor puro não polar (isto é, um semicondutor covalente ideal),  $\eta = +1$  para um sólido altamente iônico onde o mecanismo de grandes polarons opera, e  $\eta = -1$  ou  $\eta = -3/2$  para um sólido iônico polar onde o mecanismo de pequenos polarons (condução por saltos) opera (Li *et. al.*, 2005).

A dependência da condutividade elétrica de filmes de LSM em função da temperatura segue o mecanismo de pequenos polarons e a energia de ativação pode ser calculada usando o ajuste da curva de  $\ln(\sigma T) \times 1/T$ , segundo a Equação 2.8 em sua forma logarítmica (Karim *et. al.*, 1979):

$$\ln\sigma T = C - \frac{E_a}{k} \cdot \frac{1}{T} \quad (2.9)$$

## Polarons

Um polaron é composto por um elétron e um campo de deformações associado. Quando um elétron se move lentamente pelo interior de um cristal pode produzir uma deformação na rede cristalina que o rodeia ao interagir com os átomos próximos (Wu *et. al.*, 2001). Esta deformação se liga ao elétron e se movimenta junto a ele através da rede, dando lugar a um polaron (Figura 2.11).

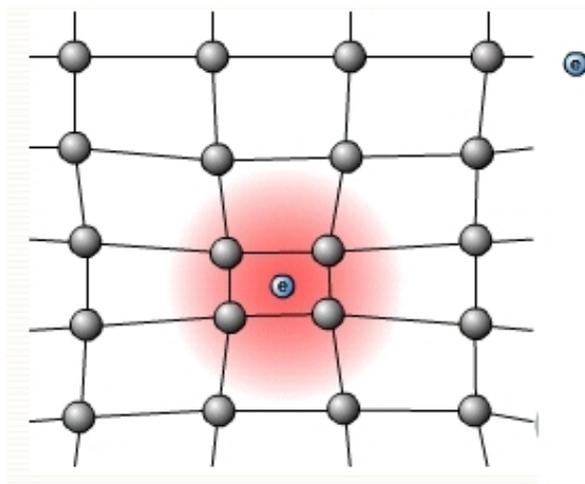


Figura 2.11: Representação de um polaron. O elétron (ponto preto) atrai os íons carregados positivamente e repele os carregados negativamente, provocando uma deformação na rede cristalina em sua vizinhança (<http://people.na.infn.it/perroni/researchnew/research.htm>).

Os polarons se formam principalmente em cristais iônicos, onde a interação entre os elétrons e os íons da rede é grande (interação coulombiana). Nestes casos, a deformação da rede produz uma polarização local da mesma, e daí o seu nome. A presença de polarons em cristais covalentes é muito menor, dado que a interação entre elétrons e átomos neutros é muito mais fraca, e, portanto, mais difíceis de se formar. Os polarons podem ser entendidos como um elétron interagindo com uma nuvem de fônons que ele arrasta em seu movimento. Como consequência, a massa efetiva do elétron parece aumentar, reduzindo assim sua mobilidade.

Normalmente, fala-se em dois tipos de polarons. Nos grandes polarons a interação entre o elétron e a rede não é muito elevada, de forma que o aumento da massa efetiva do elétrons não é muito grande e o ele pode mover-se facilmente pela rede. Nos pequenos polarons a interação é muito forte e o elétron passa a maior parte do tempo ligado a um íon da rede, uma vez que falta energia necessária para atravessar a barreira de potencial que separa os íons contínuos. Neste caso, o deslocamento de uma posição da rede para outra é dificultada, quer seja por agitação térmica, onde a temperatura é elevada, ou por efeito túnel, onde a temperatura é baixa (Wu *et. al.*, 2001).

### Mecanismo de Dupla-troca

As manganitas de lantânio são semicondutores intrínsecos do tipo  $p$  e sua condutividade elétrica pode ser aumentada pela dopagem tanto dos sítios  $A$  quanto dos sítios  $B$ . As propriedades elétricas dos compostos  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  são determinadas pela estrutura cristalina e pela composição química (Jiang, 2003; van Rosmalen *et. al.*, 1993). O aumento da quantidade de Sr nos sítios  $A$  aumenta a condutividade eletrônica devido a uma mudança na razão  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  (Guo *et. al.*, 2006). Na verdade, a dopagem com Sr (que entra como  $\text{Sr}^{2+}$  no lugar do  $\text{La}^{3+}$ ) retira elétrons originando sítios nominalmente  $\text{Mn}^{4+}$ . Assim, havendo um  $\text{Mn}^{3+}$  e um  $\text{Mn}^{4+}$  “vizinhos” (separados por um oxigênio), o elétron pode passar de um para o outro através do mecanismo denominado *dupla-troca* (DT) (Zener, 1951), no qual um elétron do oxigênio intermediário salta para um orbital do  $\text{Mn}^{4+}$  à direita, enquanto o segundo elétron do  $\text{Mn}^{3+}$  salta para fechar o buraco deixado no oxigênio, conforme ilustrado na Figura 2.12. Fatores como a temperatura e a pressão parcial de oxigênio também influenciam a estequiometria do oxigênio e a razão  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  o que pode determinar a composição LSM e resultar num máximo de condutividade (Florio *et. al.*, 2004; Jiang, 2003; Kuo *et. al.*, 1990).

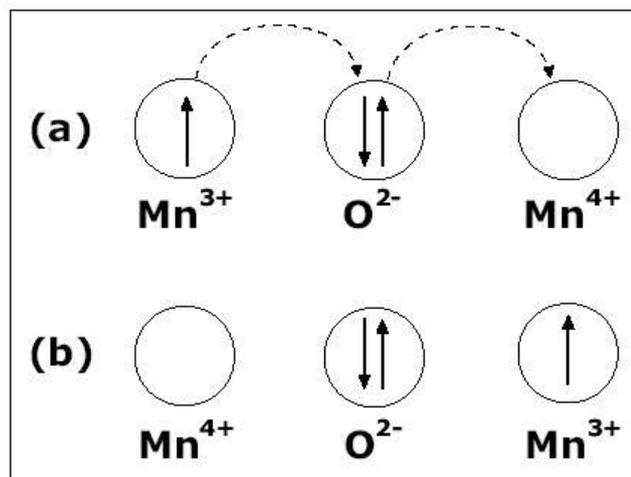


Figura 2.12: Representação esquemática do mecanismo de dupla-troca (a) antes e (b) depois do elétron de condução trocar de íon de manganês (Reis Junior (2003)).

### Processos de Capturas Múltiplas e Percolação

Em um composto do tipo  $R_{1-x}M_xMnO_3$ , existem no sítio  $A$  tanto átomos de  $R$  quanto átomos de  $M$  nas devidas proporções. A diferença entre as energias dos polarons nos sítios de cada elemento deverá ser:

$$\Delta E = E_R - E_M \quad (2.10)$$

Considerando-se as taxas de salto dos pequenos polarons como:  $W_{R,M}$ ,  $W_{M,R}$ ,  $W_{R,R}$  e  $W_{M,M}$ , a energia de ativação para saltos entre sítios do mesmo elemento será igual a energia de ativação existente para um salto de um polaron em compostos intrínsecos. As taxas de saltos entre sítios que possuem diferença de energia de ativação estão relacionadas de modo que:

$$W_{Y,M} \approx \exp(-\Delta E_a/kT) \quad (2.11)$$

Espera-se, portanto, que a taxa de salto de um sítio  $M$  (menor energia) para um sítio  $R$  (maior energia) seja exponencialmente menor que a taxa de saltos contrários. Assim, os sítios  $M$  atuam como se fossem armadilhas, capturando os polarons que estão migrando pela rede cristalina do material e este tipo de transporte é denominado “captura múltipla”.

Uma vez que um determinado sistema tende sempre a um estado de menor energia, pode-se afirmar que, ao atravessarem a rede cristalina do material, os polarons irão preferencialmente percorrer os sítios que contenham o átomo  $M$  (menor energia) e, ao mesmo tempo, evitar sempre que possível os sítios que contenham o átomo  $R$  (maior energia). Desta forma, os polarons efetuam um movimento de *percolação* pela rede cristalina do material. Então, quanto maior a quantidade de átomos de menor energia na rede, maior será a facilidade e a velocidade com a qual esse processo irá ocorrer.

Na pesquisa realizada por Gharbage e colaboradores (Gharbage *et. al.*, 1995) foram preparados filmes de  $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$  em substratos de zircônia estabilizada com ítria e de alumina utilizando as técnicas de *spray-pirólise* ultrasônico e *sputte-*

*ring* RF (pulverização catódica), os resultados foram comparados aos de amostras em forma de volume preparadas por processamento de pós.

Os filmes obtidos por *spray* foram depositados em substratos aquecidos a 70°C com tempo de deposição ajustado para se obter filmes com 10 μm de espessura. Na técnica de *sputtering* RF os filmes foram preparados usando o mesmo alvo da amostra em forma de volume, obtendo-se filmes com 1 μm de espessura. Nas duas técnicas de deposição os filmes foram termicamente tratados a 900°C durante 4 horas em atmosfera ambiente.

O gráfico para  $\log \sigma T \times 1/T$  é mostrado na Figura 2.13. Para todas as amostras, a condutividade elétrica segue o mecanismo de pequenos polarons (Equação 2.9). Os valores de condutividade elétrica e seus correspondentes valores de energia de ativação ( $E_a$ ) são apresentados na Tabela 2.4.

Para as amostras em forma de volume, o valor de  $E_a$  é consistente com outras referências da literatura (Mackor *et. al.*, 1991) e um aumento na densidade relativa das amostras induz a uma redução na energia de ativação. Os filmes depositados por *sputtering* apresentam baixa energia de ativação, porém, valores maiores que os obtidos na forma de volume. Assim, entende-se que a densidade e a espessura são os fatores decisivos no processo de condução elétrica, 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* está relacionada à presença de trincas nas amostras.

Tabela 2.4: Energia de ativação e condutividade elétrica (medida a 800°C) das amostras obtidas por Gharbage e colaboradores (Gharbage *et. al.*, 1995).

<b>Material</b>	<b>Substrato</b>	$E_a$ (eV)	$\sigma$ (Scm <sup>-1</sup> )
Volume		0,036	284,00
<i>Sputtering</i>	ZEI	0,081	160,00
<i>Sputtering</i>	Al	0,107	-
<i>Spray</i>	ZEI	0,150	2,85
<i>Spray</i>	Al	0,200	-

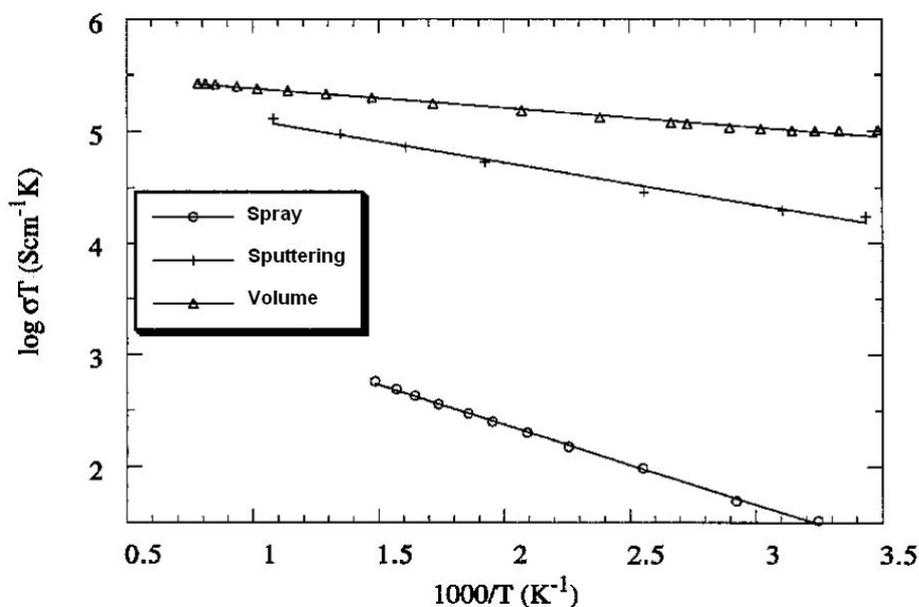


Figura 2.13: Condutividade elétrica em função da temperatura para amostra na forma de volume e dois filmes de  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$  depositados em zircônia pelas técnicas de *spray-pirólise* e *sputtering* (Gharbage *et. al.*, 1995.)

No trabalho realizado no laboratório LAMAV/CCT/UENF (Venâncio *et. al.*, 2005), como já citado, foram estudadas as propriedades elétricas de filmes LSM. A condutividade dos filmes foi calculada a partir da medida de resistividade elétrica, em função da temperatura, com o contato de dois fios de cobre coplanares conectados a um multímetro HP3440A. Os gráficos obtidos são apresentados na Figura 2.14. A legenda indica os filmes LSM dopados com 0, 10, 20, 30 e 40%at. de Sr. A Tabela 2.5 apresenta os dados calculados para a energia de ativação dos filmes.

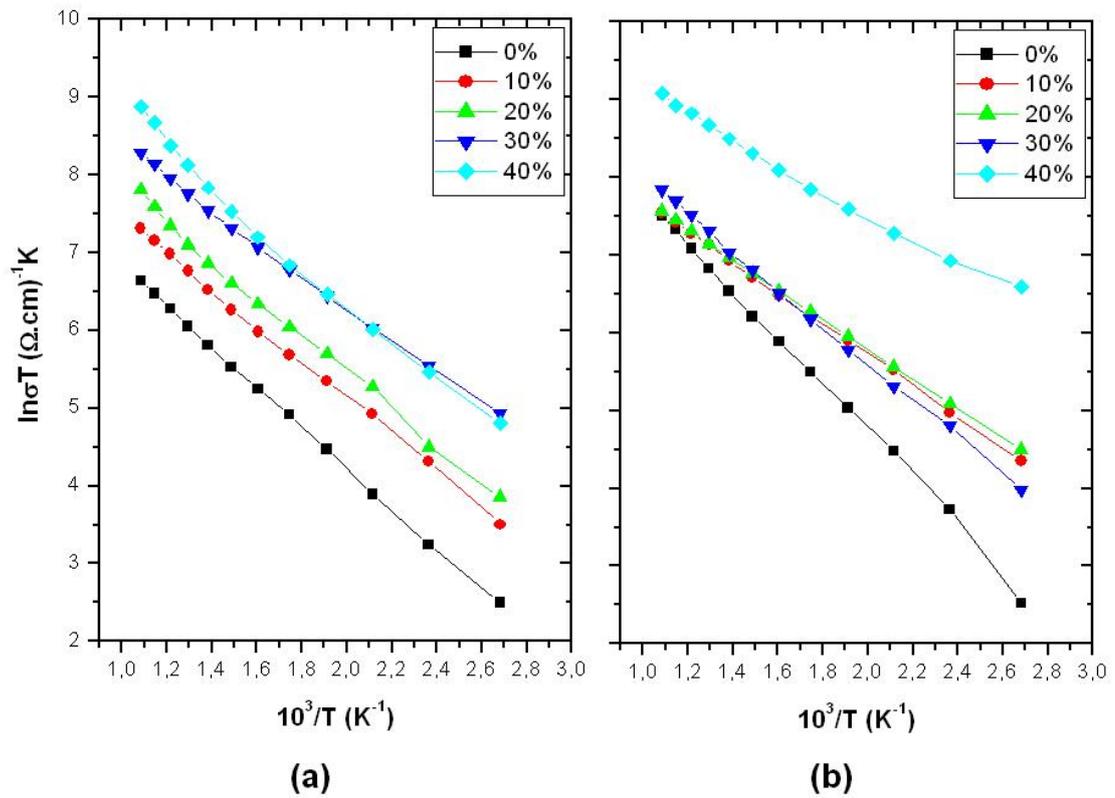


Figura 2.14: Medida de condutividade elétrica em função da temperatura ( $\ln\sigma T \times 1/T$ ) para os filmes LSM depositados em substrato de Si e tratados termicamente a (a) 900 e (b) 1000°C (Venâncio *et. al.*, 2005).

Tabela 2.5: Energia de ativação em eV e em kJ/mol para os filmes LSM depositados em substrato de Si e termicamente tratados a 900 e 1000°C durante 2 horas (Venâncio *et. al.*, 2005).

%at. Sr	<b>Energia de ativação</b>			
	<b>900° C</b>		<b>1000° C</b>	
	(eV)	(kJ/mol)	(eV)	(kJ/mol)
0	0,175	14,999	0,211	18,085
10	0,151	12,942	0,122	10,457
20	0,159	13,628	0,116	9,942
30	0,131	11,228	0,157	13,457
40	0,169	14,485	0,088	7,542

A análise destes resultados nos permite observar que:

- Para todos os filmes, a condutividade elétrica é aumentada à medida que se eleva a temperatura de medida, conforme a Equação 2.9;
- Como esperado, o aumento da concentração de Sr resulta na elevação da condutividade elétrica;
- Os valores de energia de ativação condizem com os obtidos por Gharbage e colaboradores para os filmes depositados por *spray* (Gharbage *et. al.*, 1995). Estes valores também podem ser comparáveis aos resultados obtidos por Li *et. al.* (0,125 eV) para LSM dopada com 20%at. Sr depositada por *plasma-spray* (Li *et. al.*, 2005).

## 2.3 Técnicas de Deposição de Filmes

O desenvolvimento de técnicas baseadas na fabricação de filmes, aplicada à ciência dos materiais é, sem dúvida, um dos grandes responsáveis pelo avanço tecnológico experimentado atualmente. Uma técnica de deposição deve apresentar as seguintes características (Haertling, 1999):

- capacidade de produzir filmes estequiométricos;
- alta taxa de deposição;
- capacidade de recobrir grandes áreas com composição e espessura uniformes.

Os métodos mais utilizados atualmente para a produção de filmes podem ser divididos em três grupos (Charojrochkul *et. al.*, 2004b):

- **Métodos físicos**
- **Métodos químicos**
- **Métodos de processamento de pós cerâmicos**

### 2.3.1 Métodos Físicos

#### Deposição Física por Vapor (DFV)

A característica mais importante das técnicas de deposição física por vapor é que o transporte dos vapores a partir da fonte geradora até o substrato é feito por meios físicos. Isto é possível, pois neste caso o processo de deposição ocorre, essencialmente, num ambiente de vácuo. Sob condições de baixa pressão, o transporte de material da fonte até o substrato ocorre fisicamente através de feixes moleculares (Laukhin *et. al.*, 2005).

As vantagens dos métodos de DFV são:

- processamento a seco;
- alta pureza e limpeza;
- possibilidade de crescimento epitaxial do filme.

Em contrapartida apresentam desvantagens, tais como:

- difícil controle da estequiometria para sistemas multicomponentes, nos quais a taxa de evaporação de cada componente difere consideravelmente;
- necessidade de tratamento térmico posterior em altas temperaturas para a cristalização dos filmes;
- alto investimento e altos custos de manutenção.

As espécies vaporizadas do material sólido podem ser criadas tanto por evaporação térmica, quanto por arranque mecânico de átomos ou moléculas da superfície através de partículas ionizadas. O primeiro caso é chamado de evaporação a vácuo e o segundo, de pulverização catódica (Rubio *et. al.*, 2005).

- *Deposição por Evaporação*

A deposição de filmes é realizada pelo aquecimento do material fonte dos filmes em um ambiente de alto vácuo. O material aquecido se evapora e se deposita nos substratos e nas paredes da câmara de processo. Existem basicamente três tipos de sistemas de evaporação, que diferem pelo seu método de aquecimento: aquecimento resistivo, aquecimento por feixe de elétrons ou *laser*. A pressão na câmara de um sistema convencional de evaporação vale tipicamente de  $10^{-6}$  a  $10^{-10}$  Torr, onde os átomos são projetados sobre um substrato sem colisões. A maior vantagem apresentada por esta técnica é a produção de filmes com elevada pureza (Ohring, 1991).

A taxa de evaporação da fonte por unidade de área e por unidade de tempo  $R$  pode ser estimada pela expressão:

$$R = 5,83 \times 10^{-4} \sqrt{\frac{M}{T}} p_e \quad (2.12)$$

onde  $M$  é massa molecular do material evaporado,  $T$  é a temperatura em  $K$  e  $p_e$  é a pressão de vapor em Torr. O processo de evaporação permite altas taxas de deposição sem causar danos à superfície do substrato devido à baixa energia das espécies incidentes. Pode-se evaporar ligas diretamente ou formá-las durante a deposição pela evaporação simultânea de dois ou mais materiais. De qualquer modo, o controle da composição sempre é difícil pela diferença das taxas de evaporação dos vários materiais.

- *Deposição por Pulverização Catódica (Sputtering)*

Quando íons são acelerados contra um material sólido (alvo) podem ocorrer vários processos: implantação iônica, emissão de elétrons secundários, reflexão de íons, rearranjo da estrutura cristalina do alvo, e por fim, ejeção de átomos ou moléculas. Esse último processo é conhecido como *sputtering* e uma das suas principais aplicações é a deposição de filmes. Resumidamente, pode-se dizer que a formação de um filme se dá quando átomos (ou moléculas) ejetados do alvo atingem uma superfície e se condensam sobre ela (Rubio *et. al.*, 2005).

Para estudar o processo de *sputtering*, um parâmetro útil e freqüentemente encontrado é o rendimento de *sputtering* (*yield*),  $S$ , definido como a razão entre o número de átomos (ou moléculas) ejetados do alvo e o número de íons incidentes. Como definido, espera-se que  $S$  dependa das massas do íon incidente,  $m_i$ , e do átomo do alvo,  $m_a$ , e da energia do íon incidente,  $E$ . Assim, pode ser mostrado que:

$$S = 3,56\alpha \frac{Z_i Z_a}{Z_i^{2/3} + Z_a^{2/3}} \frac{m_i}{m_i + m_a} \frac{s_n(E)}{U_0} \quad (2.13)$$

onde  $\alpha$  é uma função crescente de  $m_a/m_i$ ;  $Z_i$  e  $Z_a$  são os números atômicos do íon e do átomo do alvo, respectivamente;  $s_n(E)$  é uma função dependente da energia do íon incidente e  $U_0$  é o calor de sublimação do alvo.

Outro parâmetro útil é a taxa de *sputtering*,  $f$ , definida como o número de átomos ejetados por unidade de área por unidade de tempo. Ambos os parâmetros,  $S$  e  $f$ , auxiliam nas escolhas dos materiais que se deseja fazer *sputtering* e na determinação das condições de deposição, como pressão, potência e tempo.

Em um sistema convencional de *sputtering* de corrente contínua, o alvo constitui uma placa metálica justaposta à outra placa metálica onde são colocados os substratos (porta-substratos). Nesse sistema, o alvo se torna o catodo do circuito elétrico onde é aplicada voltagem negativa,  $V$ , e o substrato sobre o qual se deseja depositar o filme é o anodo do mesmo circuito, geralmente aterrado. O alvo e o porta-substratos são colocados numa câmara onde existe um gás (geralmente argônio) em baixa pressão. O campo elétrico existente entre o alvo e o porta-substratos ioniza o gás, formando um plasma. Os íons positivos desse plasma são os responsáveis pelo processo de *sputtering*, quando colidem com o alvo após serem acelerados pelo campo (Rubio *et. al.*, 2005). A Figura 2.15 ilustra este processo.

Outro sistema possível é o *sputtering* de rádio-freqüência. Geralmente a disposição dos eletrodos é a mesma que no sistema anterior. A rádio-freqüência é aplicada ao alvo e o porta-substratos é aterrado. Em alvos condutores, esse sistema proporciona um plasma com maior conteúdo de íons positivos que no sistema

de corrente contínua, para a mesma potência aplicada. Com isso tem-se um ganho na taxa de *sputtering*.

Outra modalidade de *sputtering* muito usada é o *magnetron-sputtering*. Nessa, um campo magnético na região do alvo é gerado por ímãs, além da existência de um campo elétrico produzido por uma fonte de tensão. A combinação desses campos atua como uma armadilha para os elétrons do plasma, que aumenta o conteúdo iônico deste último. Sistemas de *magnetron-sputtering* proporcionam taxas de deposição tipicamente de 0,15 a 0,5  $\mu\text{m}/\text{h}$ .

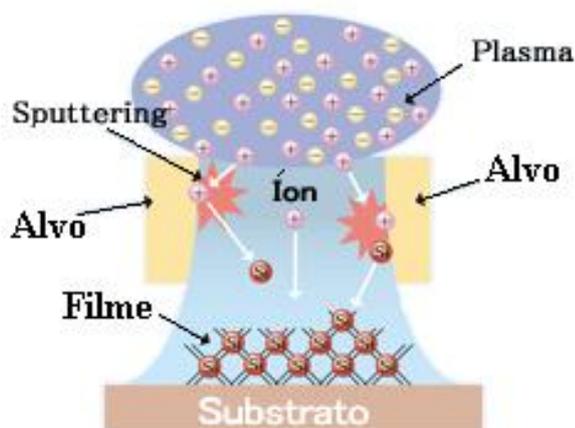


Figura 2.15: Figura esquemática do processo de *sputtering* (<http://www.astec.kyushu-u.ac.jp/-eng/html/project/device.html>, 2006).

Na deposição de filmes de catodos de LSM são utilizados alvos produzidos pela técnica de processamento de pós como óxidos, carbonatos e nitratos. É possível atingir apenas 1  $\mu\text{m}$  de espessura em 2 horas de deposição (Gharbage *et. al.*, 1995).

### Deposição por *Laser Pulsado* (DLP)

Dentre os métodos físicos de deposição de filmes, a DLP, também conhecida como *Laser ablation*, é muito utilizada. Esta técnica é muito boa em termos de controle estequiométrico e de taxa de deposição ( $\approx 1 \mu\text{m/h}$ ), mas apresenta problemas quanto à deposição de filmes em substratos irregulares e complexos (Koep *et. al.*, 2006).

A DLP consiste de um feixe de *laser*<sup>6</sup> dirigido para um alvo sólido, geralmente na estequiometria desejada para o filme. O material é removido da superfície do alvo pela irradiação do *laser*. A interação do feixe de *laser* com o alvo produz uma “névoa” do material que é coletada na superfície de um substrato, seguindo o esquema da Figura 2.16.

Tipicamente, pulsos de  $\approx 30\text{ns}$  com energia entre 0,01 e 0,3J/pulso e frequência de  $\approx 10\text{Hz}$  originados de NdYAg são empregados. Uma pressão parcial de oxigênio de  $\approx 10^{-4}Torr$  é mantida no interior da câmara de deposição. Na deposição de materiais empregados em pilhas a combustível, o substrato é comumente aquecido a  $700^\circ\text{C}$  ou mais.

Uma vantagem intrínseca da DLP na síntese de óxidos policatiônicos é a habilidade de transferir para o filme a estequiometria do alvo. Isto ocorre precisamente para muitos óxidos, no entanto, para óxidos que envolvem elementos voláteis à temperatura do substrato, os alvos devem ser enriquecidos com esses elementos para compensar a volatilização que ocorre durante a deposição. Outra característica dessa técnica é a possibilidade de montagem de alvos múltiplos num suporte rotativo no interior da câmara de deposição, que pode ser utilizado para alvos diferentes.

A DLP apresenta alguns problemas:

- ainda não se consegue recobrimento uniforme de grandes áreas;
- filmes obtidos apresentam particulados (macropartículas) provenientes dos alvos;
- o recobrimento de degraus presentes em alguns dispositivos é um grande problema.

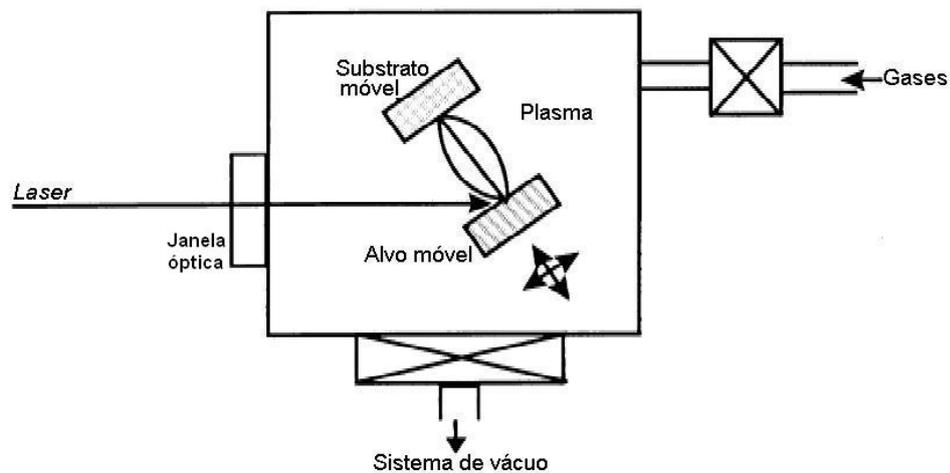


Figura 2.16: Equipamento de deposição por laser pulsado. O laser passa através de uma janela e atinge o alvo que é vaporizado e depositado no substrato na forma de filme (Suzuki et. al, 1997).

Imanishi *et. al.* (2004) estudaram as propriedades estruturais e eletroquímicas de catodos de cobaltita de lantânio obtidos pelo método DLP e observaram que a orientação cristalina dos filmes é afetada pela pressão parcial de oxigênio na câmara de deposição, a qual também afeta suas propriedades eletroquímicas. A estrutura da cobaltita de lantânio depositada em substrato de ZEI é mostrada na Figura 2.17, apresentando espessura estimada em torno de 30nm.

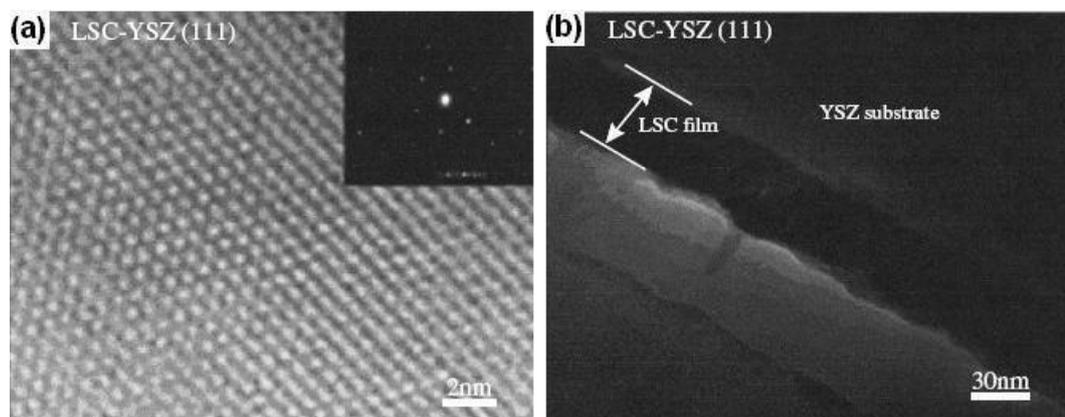


Figura 2.17: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de filmes de  $(\text{LaSr})\text{CoO}_3$  (LSC) e ZEI depositados por DLP. (a) imagem de difração de elétrons de cobaltita de lantânio depositada em ZEI (1 1 1) e (b) seção transversal do mesmo (Imanishi *et. al.*, 2004).

<sup>6</sup>Amplificação de luz pela emissão estimulada de radiação.

## 2.3.2 Métodos Químicos

### Deposição Química por Vapor (DQV)

A técnica de deposição química por vapor envolve, necessariamente, reações químicas heterogêneas na superfície de substratos sem requerer ambiente de baixas pressões como condição essencial. Utilizando compostos químicos do elemento de interesse que se apresentam na forma gasosa, pode-se, pela dissociação das moléculas do composto, e subsequente condensação e reação química sobre o substrato, obter o filme do elemento desejado (Charojrochkul *et. al.*, 2004).

Os responsáveis pela transferência do vapor para o substrato são o fluxo contínuo de gases de arraste e/ou reações químicas induzidas por temperatura ou, os gradientes de concentração gasosa no ambiente de deposição. Os substratos são usualmente aquecidos a fim de promover a reação de decomposição do material precursor.

As reações químicas no DQV podem ser ativadas pela aplicação de luz, calor, campos de rádio-freqüência (RFDQV), raios-X, descargas gasosas, bombardeamento eletrônico ou atividades catalíticas da superfície do substrato. No entanto, a energia térmica é a mais utilizada. A morfologia do filme depositado é fortemente influenciada pela natureza da reação química e pelo mecanismo de ativação.

As maiores vantagens das técnicas de DQV são:

- não requerem, em geral, ambiente de vácuo;
- proporcionam altas taxas de deposição;
- possibilitam a deposição de óxidos multicomponentes.

As principais desvantagens dos métodos químicos é que estes requerem altas temperaturas de substrato e, em alguns casos, os gases reativos e os produtos voláteis presentes nos processos são tóxicos e corrosivos.

Resumidamente, o processo DQV, pode ser descrito pela seguinte seqüência de etapas:

1. Reagentes específicos são introduzidos em determinada quantidade (com fluxo controlado) em uma câmara de reação;

2. Os gases difundem até a superfície do substrato;
3. Os reagentes são adsorvidos na superfície;
4. Os átomos adsorvidos reagem formando o filme;
5. Os subprodutos da reação são removidos da câmara.

- *Deposição Química de Vapor de Metalorgânicos (MODQV)*

A deposição química por vapor a partir de substâncias metalorgânicas ou organometálicas (MODQV ou OMDQV, respectivamente) é uma variante do DQV, classificada de acordo com o uso de metalorgânicos<sup>7</sup> como precursores. A técnica pode ser usada tanto na deposição de materiais amorfos como de filmes policristalinos.

Os precursores metalorgânicos ou organometálicos geralmente são submetidos a reações de decomposição ou pirólise. Em geral, eles têm baixas temperaturas de decomposição ou pirólise. Assim, o processo de MODQV permite que a deposição seja realizada em temperaturas mais baixas do que em processos convencionais de DQV.

Normalmente, as deposições são obtidas em pressão atmosférica ou em baixa pressão. Hidrogênio e nitrogênio são freqüentemente usados como gás ambiente. A Figura 2.18 mostra o esquema de um aparato da técnica de deposição MODQV.

Orlando e colaboradores (Orlando *et. al.*, 2002) depositaram filmes de  $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$  pela técnica de MODQV em substratos de aço inoxidável a  $930^\circ\text{C}$ . Os filmes foram obtidos sem tratamento térmico após a deposição. O composto foi depositado por um plasma em atmosfera de nitrogênio, obtendo-se filmes com espessura entre 20 e  $60\mu\text{m}$  de boa aderência e poucos defeitos. A imagem de microscopia eletrônica de varredura mostrada na Figura 2.19 revela um filme com a presença de pequenos aglomerados e algumas micro-trincas, que podem ser gerados durante o resfriamento do filme. A análise por EDS mostrou um filme de

---

<sup>7</sup>São conhecidos como metalorgânicos os compostos contendo átomos de metais ligados a radicais orgânicos. Compostos contendo um ou mais ligações covalentes de metal-carbono são chamados organometálicos.

composição homogênea e de acordo com a estequiometria desejada. Assim, os resultados apontam que a deposição por MODQV não causou nenhuma apreciável mudança na estrutura e composição química da manganita.

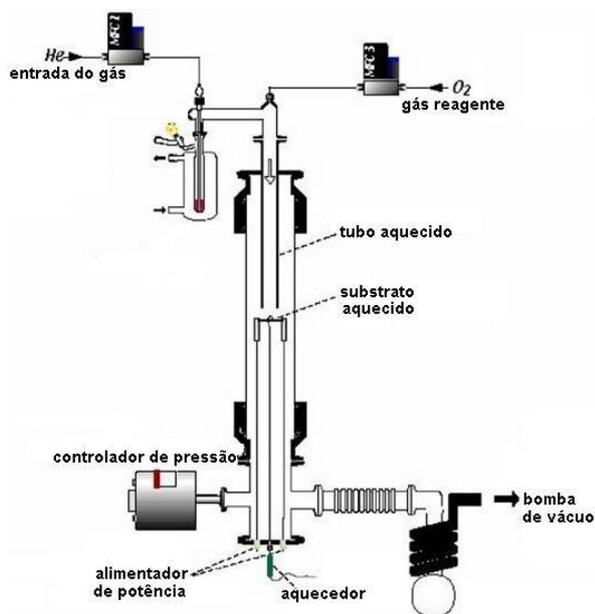


Figura 2.18: Figura esquemática de um aparato de deposição por MODQV (<http://www.surface-mat.ethz.ch/research/surface.functionalization/chemical.vapor.deposition>, 2006).

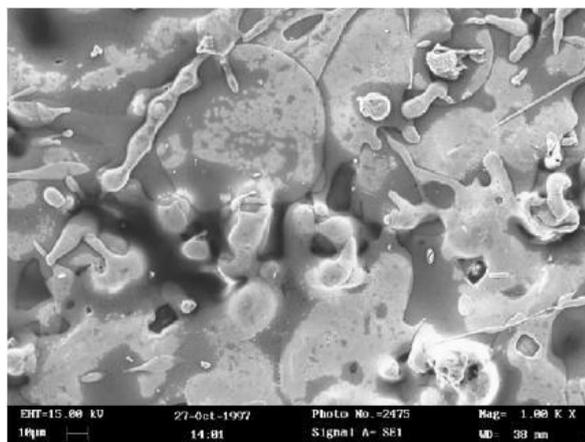


Figura 2.19: Imagem de microscopia eletrônica de varredura do filme La<sub>0,78</sub>Sr<sub>0,22</sub>MnO<sub>3</sub> depositado por MODQV (Orlando *et. al.*, 2002).

- *Deposição por Spray Assistido por Plasma (DSAP)*

Este tipo de deposição foi desenvolvido para combinar a boa aderência dos filmes obtidos por DQV e as baixas temperaturas do DFV (Wang *et. al.*, 2001). Usando microondas ou um campo elétrico é criado um plasma. A energia para iniciar as reações químicas e gerar o filme vem da colisão entre íons e elétrons do plasma. No plasma ocorre a dissociação, a ionização e a excitação dos reagentes. As espécies são, então, adsorvidas na superfície do substrato. As temperaturas são reduzidas a 200-300°C. Às vezes é necessário aumentar a temperatura para conseguir uma melhor aderência do filme ao substrato.

As reações químicas que ocorrem durante as descargas de luz são muito complexas, podendo ser categorizadas em colisões homogêneas da fase gasosa e interações heterogêneas na superfície do substrato. Os parâmetros empregados para gerar o plasma e as características do próprio plasma (como densidade, fluxo de íons e elétrons, temperatura do substrato e tempo de deposição) influenciam a cinética do crescimento dos filmes.

Um inconveniente da técnica de DSAP é que esta requer o uso de um sistema de vácuo para gerar o plasma e de um sofisticado reator para mantê-lo. Conseqüentemente, este processo se torna excessivamente caro. Geralmente os filmes obtidos não são estequiométricos e subprodutos da reação, especialmente hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, podem se incorporar ao filme. Um excesso destes “contaminantes” pode causar “fissuras” no filme e eventualmente desprendê-lo do substrato em posteriores ciclos térmicos (Wang *et. al.*, 2001).

Entretanto, a DSAP deverá suprir aplicações onde a tecnologia compensará o alto custo de fabricação e baixas temperaturas de deposição são requeridas para substratos sensíveis à temperatura. Os filmes obtidos pela técnica apresentam boa adesão e boa cobertura de degraus.

Wang *et. al.* (2001) utilizaram o método DSAP para depositar filmes de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  com condutividade mista (iônica/eletrônica). O precursor usado para a geração do plasma utilizou uma mistura de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  e *glycine* dissolvidos em água destilada e colocados em um recipiente cerâmico ligado a um

transdutor piezelétrico que, excitado em sua freqüência de ressonância ( $\approx 1,7\text{MHz}$ ), provoca um jato (*gêiser*) na superfície da solução, formando um aerossol. Este aerossol é carregado por um tubo de *quartzo* (com 35mm de diâmetro) através de um bocal convergente à superfície do substrato.

O filme formado apresentou grãos com distribuição e tamanho uniformes. Porém, sua superfície parece ser muito rugosa devido à condição instável do fluxo do plasma sobre a superfície do substrato (Figura 2.20 (a)). A seção transversal do filme, mostrada na Figura 2.20 (b), apresenta uma espessura entre 4 e 5 $\mu\text{m}$ . A interface entre o filme e o substrato não pode ser observada claramente, sugerindo um boa adesão entre os mesmos.

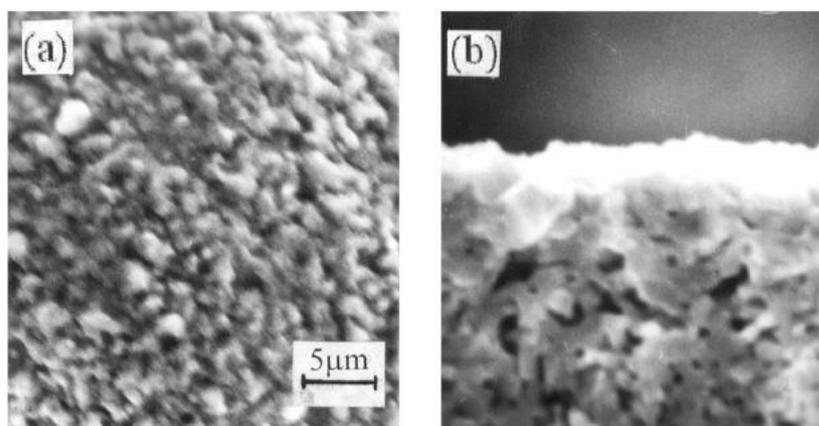


Figura 2.20: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes de LSM depositados por DSAP em substratos de ZEI: (a) morfologia da superfície, (b) vista da seção transversal. Concentração da solução: 0,05M; fluxo de deposição: 1,2ml/min; tempo de deposição: 60min (Wang *et. al.*, 2000).

- *Deposição por Spray Assistido por Chama (DSAC)*

Os filmes são produzidos pelo aquecimento via chama, produzindo reações químicas e os produtos condensados. Este sistema pode ser subdividido nas seguintes partes: sistema de alimentação dos gases precursores, o reator DQV (um forno ou fonte de aquecimento para os gases precursores) e um sistema de exaustão para os gases produzidos que podem ser inflamáveis, corrosivos ou tóxicos (Charojrochkul *et. al.*, 2004b).

Dentre algumas vantagens apresentadas por este método, pode-se destacar:

- possibilidade de produção de filmes e recobrimentos de metais semicondutores e outros materiais tanto na forma cristalina quanto amorfa;
- permite o controle de diversas estequiometrias e características dos filmes depositados;
- possibilidade de operações em bateladas ou semicontínuas.

O método DSAC combina as técnicas de *spray pirólise* e síntese por chama. A solução dos precursores contém um solvente combustível, como o álcool. Durante a deposição, a solução do precursor é atomizada e propelida por um ar comprimido em uma chama. O processo usa a energia de uma fonte de chama para realizar a combustão do solvente e oxidar as espécies do precursor, que são então depositadas nos substratos. A Figura 2.21 mostra um diagrama esquemático de um equipamento de DSAC.

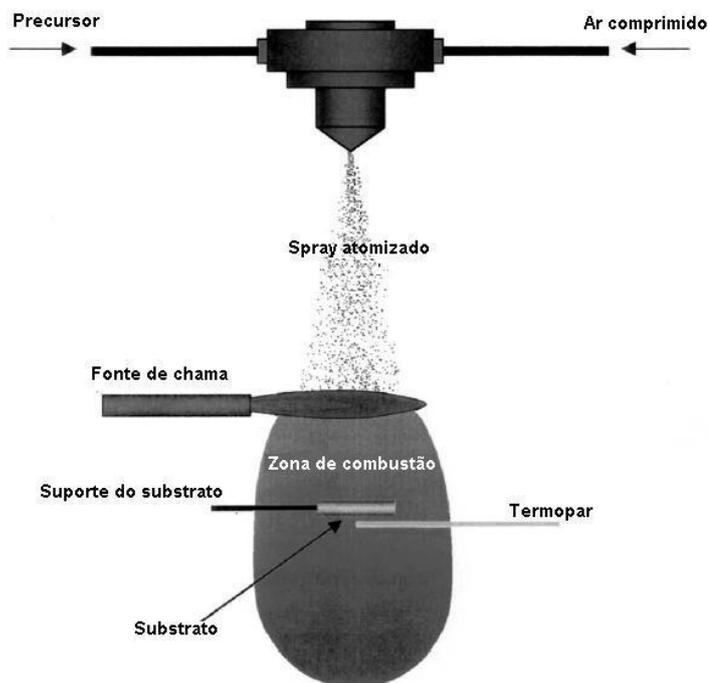


Figura 2.21: Diagrama esquemático de um aparato para DSAC (Choy *et. al.*, 1998).

- *Deposição por Spray-pirólise*

O método consiste em aplicar, através de um aspersor (“*spray*”), uma solução aquosa contendo os sais solúveis dos átomos do composto desejado, em proporções estequiométricas, sobre substratos pré-aquecidos, onde irá ocorrer a vaporização dos reagentes voláteis e posterior decomposição térmica na superfície do substrato, com nucleação e crescimento do filme (Ohring, 1991).

Existem três tipos de deposição por *spray-pirólise*:

- Deposição por *spray* pressurizado (DSP)

Este é o método mais simples e utiliza ar comprimido para pulverizar a solução através de um bico atomizador.

- Deposição por *spray* eletrostático (DSE)

Também conhecido como *electrospray*, consiste basicamente em formar um campo elétrico entre o aplicador e o substrato eletricamente carregado, de modo a aumentar a força de impacto entre as gotículas da solução e o substrato. A ionização por DSE envolve a formação de um *spray* eletrostático, a partir do qual são geradas pequenas gotas carregadas e destas são liberados os íons.

Para a implementação de uma fonte de DSE é necessária uma fonte de alta tensão (1000 a 7000 V) que esteja em contato com a solução. Tipicamente, esta solução é bombeada através de um capilar (50 a 100 $\mu$ m de diâmetro) com uma vazão inferior a 10 $\mu$ l/min. No caso de fluxos menores o processo é chamado de *nanoelectrospray* (Moraes, *et. al.*, 2003).

- Deposição por *spray* ultrasônico (DSU)

Também denominado pirólise com pulverizador ultrasônico (*ultrasonic spray pyrolysis*). A produção de ultra-som é um fenômeno físico baseado no processo de criar, aumentar e implodir cavidades de vapor e gases, denominado cavitação, em um líquido promovendo efeitos de ativação em reações químicas. Durante a etapa de compressão a pressão é positiva, enquanto que a expansão resulta em “vácuo”, chamado de pressão negativa, constituindo-se em um ciclo de compressão-expansão que gera as cavidades (Martines *et. al.*, 2000).

As características dos filmes produzidos pelo método de *spray-pirólise* dependem, *a priori*, das condições, ou parâmetros, de deposição, tais como apresentados na Tabela 2.6.

Tabela 2.6: Parâmetros de deposição empregados na obtenção de filmes pelo método *spray-pirólise*.

<b>Parâmetro (símbolo)</b>	<b>Unidade</b>
Temperatura do substrato ( $T_s$ )	°C
Tempo de deposição ( $t_d$ )	min
Pressão de gás de arraste ( $P_g$ )	kgf/cm <sup>2</sup>
Distância entre o bico e substrato ( $d$ )	cm
Fluxo da solução ( $\phi_s$ )	ml/min
Concentração da solução ( $C$ )	M

Além destes parâmetros, a temperatura de tratamento térmico é um importante fator na definição da estrutura cristalina dos filmes. As principais vantagens do método de *spray-pirólise* são sua simplicidade, versatilidade e baixo custo, não necessitando da utilização de sistema de vácuo. O controle nos diferentes parâmetros de deposição possibilitam a obtenção de filmes com as mais diferentes e necessárias características como espessura e porosidade. Apesar de tais vantagens, este sistema apresenta algumas desvantagens, dentre as quais é possível citar:

- Alta dependência do operador: detalhes mínimos na operação do sistema, como controle do fluxo e temperatura do substrato podem interferir fortemente nas propriedades dos filmes obtidos;
- Não uniformidade no cone formado pelo *spray*: algumas deposições podem apresentar irregularidades na formação do *spray*, devido aos problemas de manuseio do bico atomizador, resultando em filmes com áreas heterogêneas.

Todorovska e colaboradores (Todorovska *et. al.*, 2005) utilizaram a técnica de *spray-pirólise* na deposição de filmes de  $\text{LaMnO}_3$  e  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  sobre substratos

de *quartzo*, Si (0 0 1) e  $\text{SrTiO}_3$  aquecidos a  $380^\circ\text{C}$ . 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. As amostras foram termicamente tratadas a  $960^\circ\text{C}$  em atmosfera ambiente por 2 horas. Foram obtidos filmes porosos, de superfícies uniformes e grãos com tamanhos entre 250 e 300 nm (Figura 2.22).

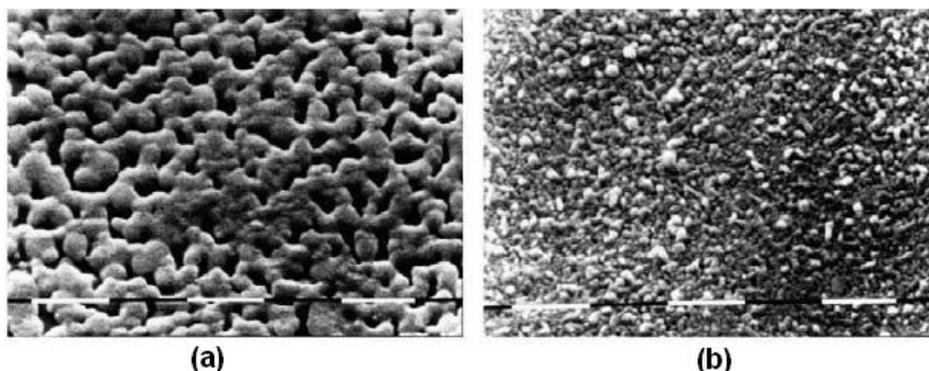


Figura 2.22: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes (a)  $\text{LaMnO}_3$  e (b)  $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$  com espessuras de 150 nm - aumentos de  $20.000\times$  - (Todorovska *et. al.*, 2005).

### Deposição por Sol-gel

O processo sol-gel é usado na preparação de materiais vítreos, pós-cerâmicos, peças cerâmicas densas ou porosas, filmes, recobrimentos e compósitos. Este método facilita o controle da estequiometria, da porosidade, da estrutura cristalina e do tamanho das partículas. Tais fatores influenciam as propriedades óticas, mecânicas, elétricas, magnéticas, biológicas e catalíticas do produto final (Lenormand *et. al.*, 2005).

O processo químico é realizado a baixas temperaturas e, sob condições apropriadas, dá origem a um gel úmido que, após envelhecimento, secagem e densificação, forma um produto sólido final (Rambabu *et. al.*, 2006).

O método de deposição sol-gel possui duas variações quanto ao tipo de deposição do filme no substrato: “*dip coating*” e “*spin coating*”.

- *Dip Coating* ou revestimento por imersão

Uma das técnicas mais difundidas e utilizadas para o crescimento de filmes a partir de precursores em fase líquida (Zhang *et. al.*, 2004), cujo princípio de funcionamento consiste em se mergulhar perpendicularmente o substrato dentro da solução contendo o precursor e depois retirá-lo da mesma (Figura 2.23).

O tempo de permanência do substrato na solução anteriormente à sua retirada é um fator de controle importante. Isto significa que para se obter filmes de qualidade, além das características do substrato e da solução precursora (solvente, concentração, viscosidade, tipo de precursor, etc.), é necessária a utilização de um equipamento que promova a inserção e a retirada do substrato com alta estabilidade, com controle fino da velocidade e livre de vibrações.

O mais importante no método de *dip coating* é que, escolhendo a viscosidade apropriada do sol, a espessura do filme pode ser variada com elevada precisão de 20nm até 50 $\mu$ m, mantendo elevada qualidade (Zhang *et. al.*, 2004).

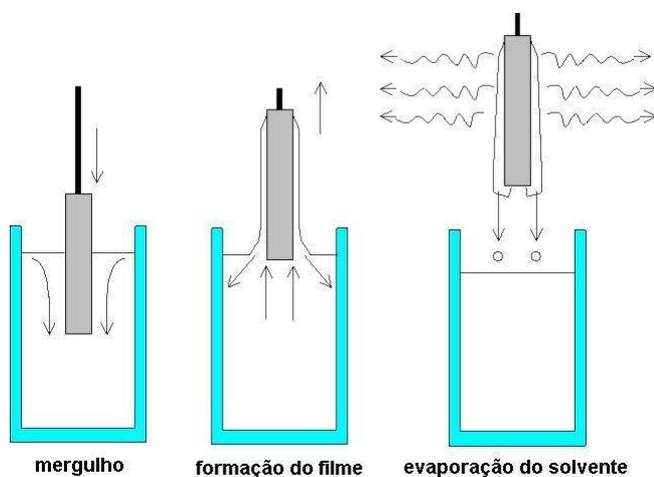


Figura 2.23: Processo de deposição por *dip coating* (<http://www.solgel.com/articles/Nov00/mennig.htm>, 2006).

- *Spin Coating* ou revestimento por rotação

No processo de *spin coating* o substrato gira em torno de um eixo central perpendicular à área do filme (Figura 2.24). A espessura do filme pode variar entre alguns nanômetros a  $10\mu\text{m}$ .

A rápida secagem pode melhorar a integridade do filme mantendo maior consistência do filme seco. Um lento processo de secagem (menor que  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ) e subsequente tratamento térmico ( $600^\circ\text{C}$ ) poderia conduzir à formação de um filme denso no substrato poroso. São requeridas muitas repetições dos processos de deposição e densificação para se conseguir um filme com a espessura necessária.



Figura 2.24: Processo de deposição de filmes por *spin coating* (<http://sbg.epfl.ch/dev-prep.html>, 2006).

Em um estudo realizado por Gaudon e colaboradores (Gaudon *et. al.*, 2004) foram obtidos filmes de LSM pelo método sol-gel em três etapas de deposição na temperatura de  $400^\circ\text{C}$ . Os filmes foram dopados nas concentrações de 0, 20 e 40%at. Sr e estudadas as suas condutividades elétricas. Os resultados revelaram que a condutividade aumenta com a concentração de dopante como esperado, obtendo-se uma energia de ativação de 0,145 eV para o filme dopado com 40%at. Sr.

### 2.3.3 Métodos de Processamento de Pós Cerâmicos

#### *Slip Casting*

O princípio do *slip casting*, ou colagem de barbotina, é a preparação de uma lama obtida a partir dos pós de interesse. Esta é derramada em um molde poroso que absorve o líquido fazendo com que o pó seja sedimentado às paredes do molde. Para a otimização do processo a lama deve ser uma suspensão estável de baixa viscosidade. Este método é usado na produção de cerâmicas tradicionais e na preparação de filmes.

#### *Tape Casting*

A colagem de fitas, também conhecida como *doctor blade* ou *tape casting*, é uma técnica utilizada para a fabricação de filmes cerâmicos com espessura entre  $30\mu\text{m}$  e 1mm, podendo atingir grandes áreas superficiais (Hotza, 1997).

O processo consiste basicamente na preparação de uma barbotina de um pó cerâmico, e na colagem dessa barbotina sobre uma superfície. A barbotina é formada por solventes (água ou líquidos orgânicos), dispersantes, ligantes e plastificantes (Figura 2.25). Depois da evaporação do solvente, resta um filme flexível, que é separado da superfície e pode ser enrolado, cortado, perfurado, estampado ou laminado. Posteriormente, o material é tratado termicamente para a eliminação das substâncias orgânicas e sinterizado.

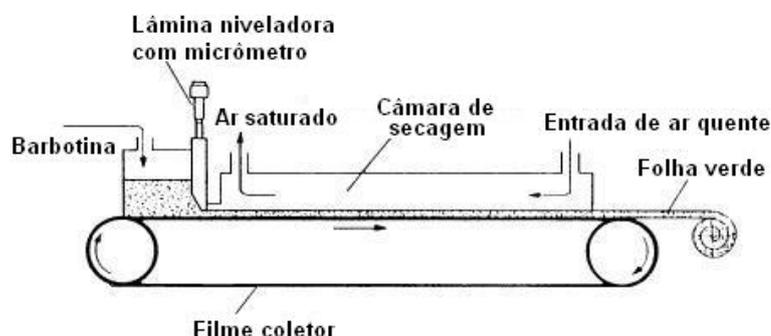


Figura 2.25: Equipamento de processamento contínuo de colagem de fitas (ou filmes) cerâmicas (Tuller *et. al.*, 1997).

### Screen Printing

A técnica mais comum na fabricação de filmes é através do processo de *screen printing* ou serigrafia sobre tela (Floch *et. al.*, 1995). A espessura típica dos filmes pode variar entre 10 e 100  $\mu\text{m}$ . Conseqüentemente, os coeficientes de expansão térmica dos filmes têm que ser combinados ao do substrato. A vantagem da técnica *screen printing* sobre outras é que esta permite a deposição de filmes de qualquer forma, espessura e tamanho.

Uma pasta altamente viscosa, que consiste da mistura do pó cerâmico, da pasta orgânica e do plastificante é “forçada” através de aberturas de uma tela usando uma lâmina. Os parâmetros tais como tamanho e forma de grão, propriedades da superfície e densidade do pó devem ser otimizados. Os filmes obtidos por *screen printing* são secos e sinterizados em altas temperaturas. A temperatura, o tempo e a atmosfera de sinterização são também importantes para a boa qualidade dos filmes (Pelosato *et. al.*, 2004). A Figura 2.26 esquematiza o processo de *screen printing*.

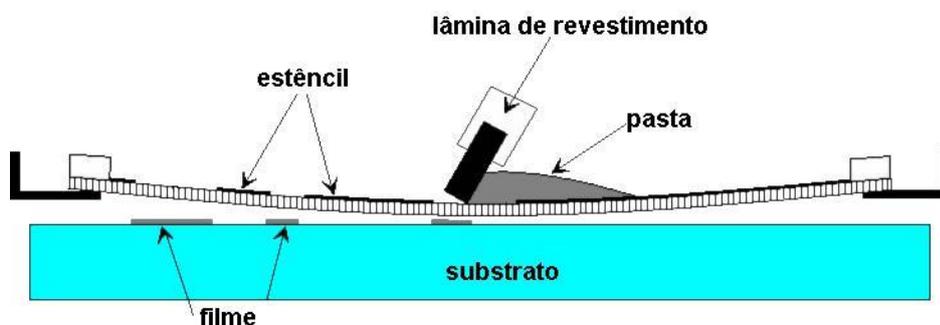


Figura 2.26: Figura esquemática do processo de deposição de filmes por *screen printing* (<http://www.solgel.com/articles/Nov00/mennig.htm>, 2006).

No trabalho realizado por Ge e colaboradores (Ge *et. al.*, 2006) foram depositados filmes de zircônia estabilizada com ítria (8mol% ZEI) em substratos de anodo NiO-ZEI pela técnica de *screen printing*. Os filmes de ZEI apresentam espessura de  $\approx 31 \mu\text{m}$  após sinterização a 1400°C por 4 horas em atmosfera ambiente (Figura 2.27). Catodos compostos por 60%  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  + 40% ZEI foram depositados em substratos ZEI. A pilha foi testada entre 650 e 850°C usando hidrogênio como combustível e ar como oxidante, apresentando uma voltagem de 1,02V e máxima

densidade de potência de  $1,30\text{W}/\text{cm}^2$  a  $850^\circ\text{C}$ .

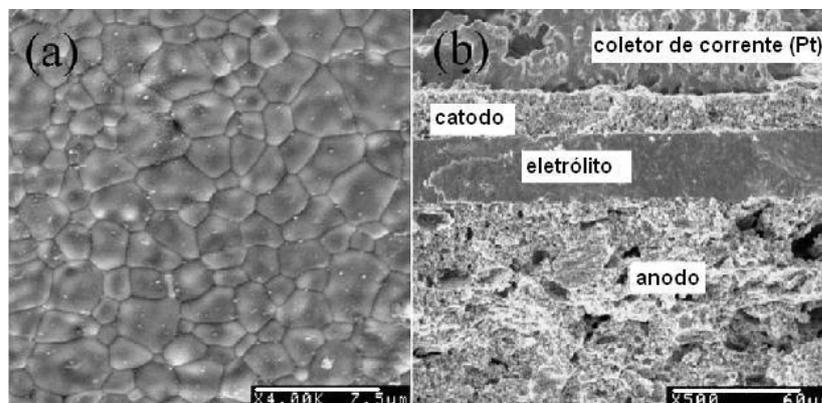


Figura 2.27: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da pilha de teste: (a) superfície do filme de ZEI e (b) vista da seção transversal (Ge *et. al.*, 2006).

### ***Tape Calendering***

O método *tape calendering* (calandragem de fita) é mostrado, esquematicamente na Figura 2.28. A pilha é construída usando multicamadas de fitas (primeiramente formadas por rolos) dando forma a componentes individuais de catodo, eletrólito, anodo, interconector que são, então, prensados por rolos para dar forma a um único conjunto. Os canais do gás são formados entre as camadas do catodo e do anodo pela incorporação de fibras orgânicas nas fitas (De Jonghe *et. al.*, 2003).

A calandragem de fita cerâmica de ZEI foi primeiramente aplicada com sucesso por Minh e colaboradores (Minh, *et. al.*, 1997). Foram produzidos eletrólitos de zircônia com espessura entre 1 e  $10\mu\text{m}$  em substratos porosos de Ni-ZEI. Uma densidade de potência de  $0,27\text{W}/\text{cm}^2$  foi conseguida em  $800^\circ\text{C}$  com uma voltagem de 1,1V.

### ***Slurry Coating***

O método *slurry coating* (revestimento de pasta) é similar ao *screen printing*. Porém, a pasta é moldada diretamente no substrato e as etapas de manipulação são evitadas e menos pastas e plastificantes são adicionados (Rabin, 1990).

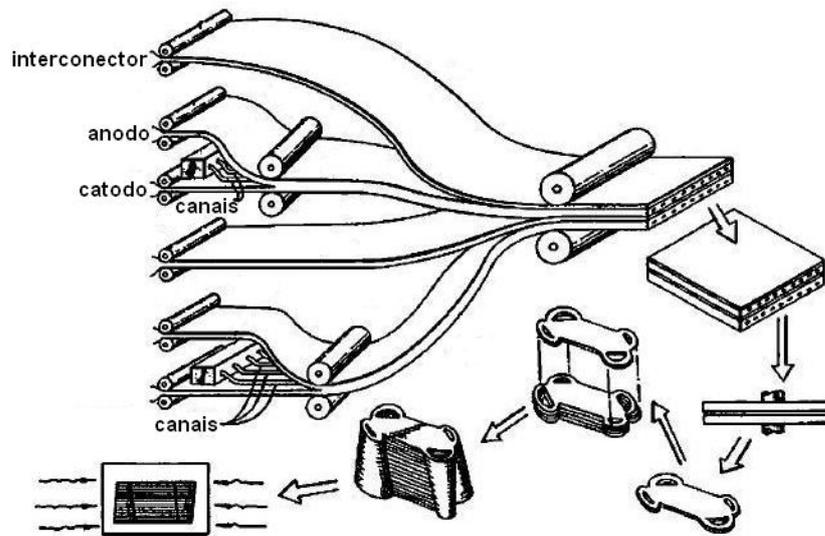


Figura 2.28: Métodos de preparação de filmes por *tape calendaring* (De Jonghe *et. al.*, 2003).

Catodos podem ser fabricados pela técnica de *slurry coating* (Zha *et. al.*, 2005). Uma suspensão aquosa de LSM com pequena quantidade de ZEI (<5%) é usada para revestir um substrato, também de ZEI. Os filmes são então secos em temperatura ambiente, pré-aquecidos em altas temperaturas e finalmente sinterizados. Este ciclo é normalmente repetido de 5 a 10 vezes, o que pode eliminar o problema de trincas.

## 2.4 Efeitos dos parâmetros de deposição nas propriedades de filmes depositados por *spray-pirólise*

As condições (ou parâmetros) de deposição por *spray-pirólise* são fatores críticos na definição das propriedades dos filmes obtidos. A distância entre o bico atomizador e o substrato, por exemplo, pode definir algumas características. Se esta distância for muito pequena a reação não terá se completado e as espécies que não reagiram podem se incorporar ao filme e, se muito grande, as gotículas podem evaporar antes de chegar ao substrato, formando um pó que não adere ou sequer atinge o substrato (Agashe et. al., 1988; Charojrochkul et. al., 2004a; Li et. al., 2005).

Nesta Seção serão descritos alguns resultados que relatam a influência das condições de deposição nas propriedades de filmes obtidos a partir do método de *spray-pirólise*.

Perednis et. al. (Perednis et. al., 2005) aplicaram a técnica de *spray-pirólise* (deposição por *spray* eletrostático (DSE) e deposição por *spray* pressurizado (DSP)) na deposição de filmes de zircônia estabilizada com ítria (ZEI) e analisaram a dependência da morfologia destes filmes em função dos parâmetros de deposição. Neste trabalho, é observado que os principais parâmetros na determinação da morfologia dos filmes são a temperatura do substrato e o fluxo de solução.

A solução precursora foi preparada baseada na mistura de sais de zircônia e ítria de acordo com a estequiometria requerida aos filmes,  $(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,08}$ , sendo utilizados quatro tipos de sais de zircônia. A morfologia e composição dos filmes foram analisadas usando um microscópio eletrônico de varredura (MEV - LEO 1530) equipado com um detector de raios-X de energia dispersiva (EDS). A distância entre o bico atomizador e o substrato foi configurada em 6 cm no DSE e 30 cm no DSP.

### 2.4.1 Efeito da temperatura do substrato

A temperatura do substrato é o mais importante parâmetro de *spray*. As diferentes morfologias dos filmes depositados pela técnica DSE em diferentes temperaturas no trabalho de Perednis et. al. são mostradas na Figura 2.29. A temperaturas

abaixo de 200°C uma camada fina e úmida se deposita na superfície do filme e sua rápida secagem resulta na presença de trincas. À temperaturas muito altas (>350°C) é depositado um *spray* quase seco. Entretanto, isoladas partículas são formadas na superfície, o que aumenta sua rugosidade. Neste caso, a temperatura de 280±50°C resulta em filmes densos.

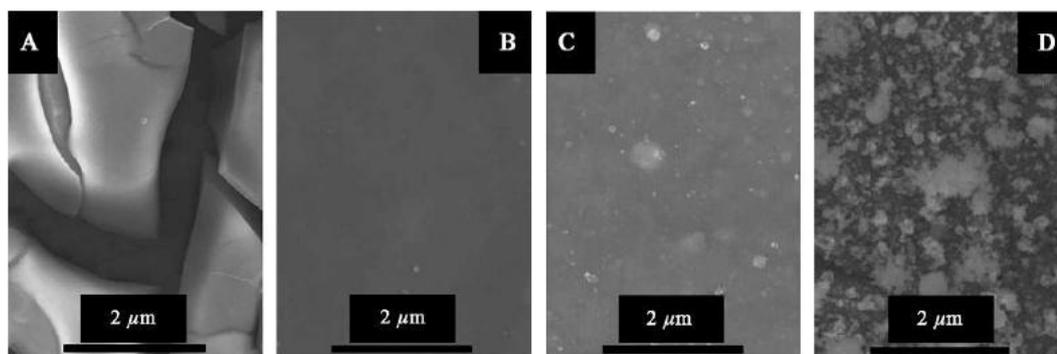


Figura 2.29: Morfologia da superfície de filmes de ZEI depositados pela técnica de *spray-pirólise* (DSE) em diferentes temperaturas por 1 h: (a) 200°C, (b) 250°C, (c) 300°C e (d) 350°C (Perednis *et. al.*, 2005).

### 2.4.2 Efeito do fluxo de solução

Geralmente, o fluxo da solução precursora não deve exceder um certo valor, o que pode causar trincas no filme. Este valor máximo depende do tipo de atomizador, da temperatura de deposição e da distância entre o bico atomizador e o substrato. Assim, é preferível trabalhar em uma taxa de fluxo baixa para prevenir problemas. A faixa típica de pequenos valores (1 a 8 ml/h) deve ser usada em pequenas distâncias entre o substrato e o bico. Ao aumentar esta distância, o fluxo da solução também deve ser aumentado. Filmes muito úmidos são formados quando o fluxo é muito grande, o que causa tensão e trincas ao longo do filme.

A Figura 2.30 mostra a morfologia da superfície de filmes depositados a 325°C com fluxos de 1,4 e 4,2 ml/h (Perednis *et. al.*, 2005). Ambas as morfologias são densas com partículas incorporadas. Entretanto, o filme depositado com menor fluxo mostra-se um pouco mais denso que o depositado com alto fluxo, que resulta na rápida formação de aglomerados. Portanto, filmes depositados com menor fluxo

de solução contêm menos aglomerações e são mais densos que os depositados com alto fluxo.

No caso da DSP a faixa típica de fluxo está entre 0,5 e 2ml/min. A probabilidade de presença de trincas é muito grande quando utilizado um fluxo de 2 ml/min (ou 120 ml/h). O tamanho dos poros tende a aumentar com o aumento do fluxo da solução precursora (Perednis *et. al.*, 2005).

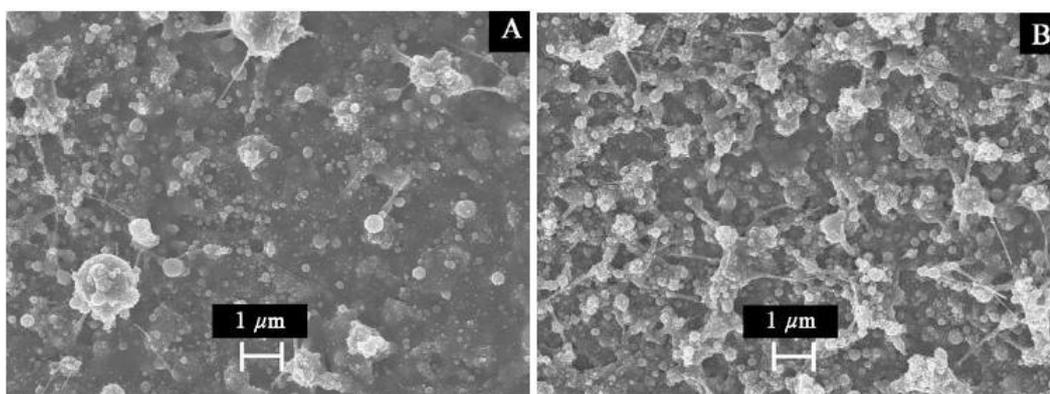


Figura 2.30: Morfologia da superfície de filmes ZEI depositados usando DSE a 325°C por 2 h com diferentes fluxos de solução: (a) 1,4 ml/h e (b) 4,2 ml/h (Perednis *et. al.*, 2005).

### 2.4.3 Efeito do tipo de sal

A grande possibilidade de escolha de precursores é uma das maiores vantagens da técnica de *spray-pirólise*. Os principais requisitos para o sal precursor são: deve ser solúvel no solvente ou água e deve se decompor na temperatura de deposição adotada. Cloretos e nitratos são os sais mais usados como precursores.

#### Cloretos

Os cloretos têm a vantagem de apresentarem alta solubilidade em etanol e água, além do baixo custo, porém, são extremamente agressivos quimicamente e podem causar corrosão no sistema de deposição e no experimento. Parte dos íons de cloro podem permanecer no filme, causando mudanças nas propriedades do material. As impurezas podem dificultar a cristalização do filme.

A Figura 2.31 mostra dois filmes preparados por Perednis *et. al.* com diferentes concentrações de solução precursora. Suas morfologias são densas e com algumas partículas incorporadas. Embora a concentração não seja significativa na morfologia, mais aglomerados e maior número de partículas estão presentes no filme depositado com solução de 0,2 mol/l (Figura 2.31(a)) comparado à solução de 0,1 mol/l (Figura 2.31(b)). Esta pequena diferença pode ser atribuída ao espalhamento das gotículas e ao fato de que o tamanho das partículas após a secagem aumenta com o aumento da concentração da solução precursora. A taxa de espalhamento do líquido influencia a rugosidade. Qualitativamente, este espalhamento diminui com o aumento da viscosidade. As gotículas contendo 0,2 mol/l do cloreto são mais viscosas e, conseqüentemente, se espalham mais lentamente que aquelas contendo 0,1 mol/l de cloreto. Uma alta concentração não é aconselhável para a deposição de filmes densos e homogêneos. Por outro lado, a alta concentração de sal proporciona altas taxas de deposição. No entanto, isto não é sempre favorável, uma vez que a rugosidade do filme aumenta com o aumento da concentração de sal na solução precursora, como mostrado na Figura 2.31.

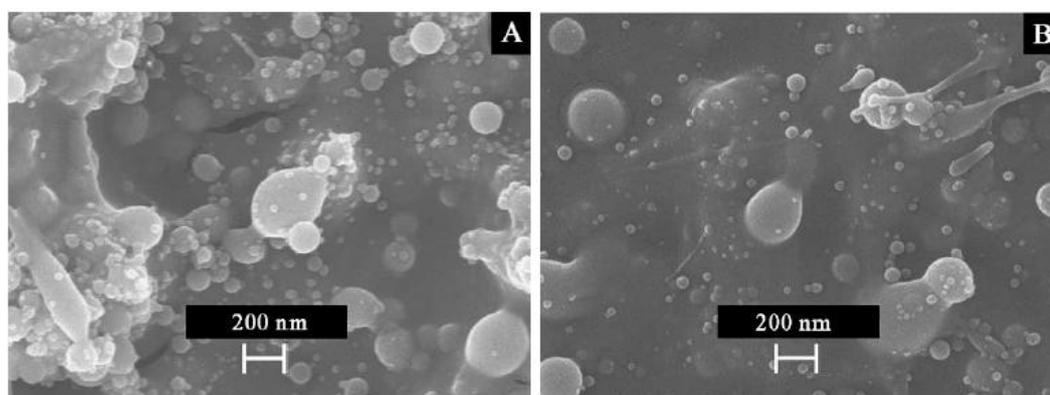


Figura 2.31: Morfologia da superfície de filmes ZEI depositados por DSE a 325°C por 2 h com soluções de diferentes concentrações de cloretos: (a) 0,17 mol/l  $ZrCl_4$  + 0,03 mol/l  $YCl_3 \cdot 6H_2O$  e (b) 0,085 mol/l  $ZrCl_4$  + 0,015 mol/l  $YCl_3 \cdot 6H_2O$ . Solvente: etanol (50 vol.%) + butil carbitol (50 vol.%). Fluxo: 2,8 ml/h (Perednis *et. al.*, 2005).

## Nitratos

Estes são os melhores substitutos dos cloretos. A solubilidade máxima da ítria e zircônia na mistura solvente é de aproximadamente 0,2 mol/l, a qual é muito menor que os cloretos, onde soluções de 1 mol/l podem ser facilmente preparadas (Perednis *et. al.*, 2005). A típica morfologia de um filme ZEI depositado por DSE é mostrada na Figura 2.32. Neste estudo realizado por Perednis *et. al.* não foi possível observar uma morfologia densa quando filmes de ZEI foram depositados usando soluções de nitrato. A razão para isto é a baixa solubilidade do nitrato de zircônia na solução precursora, a qual conduz à precipitação dos solutos devido a evaporação do solvente, o que resulta em uma morfologia porosa.

É surpreendente a total diferença na morfologia de filmes obtidos por DSP (Figura 2.33). A temperaturas de deposição muito baixas os filmes apresentam trincas, enquanto que em altas temperaturas os filmes são densos e livres de trincas. Em contraste aos filmes depositados por DSE (Figura 2.32(b)) não há presença de partículas sólidas na superfície dos filmes (Figura 2.33(b)). A ausência destas partículas pode ser explicada considerando o efeito do tamanho das gotículas na evaporação. As gotículas maiores, formadas no DSP, evaporam lentamente e, conseqüentemente, a precipitação do soluto é dificultada, o que favorece a formação de uma morfologia densa e limpa.

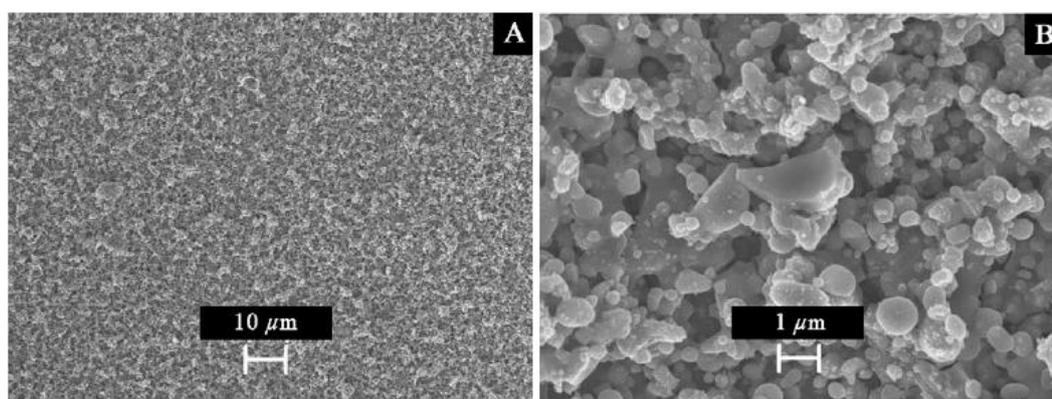


Figura 2.32: Morfologia da superfície (em dois aumentos) de um filme ZEI depositado por DSE a 325°C por 2h com solução com concentração de 0,1 mol/l de nitrato (0,085 mol/l  $ZrO(NO_3)_2.aq$  + 0,015 mol/l  $Y(NO_3)_3.6H_2O$ ). Fluxo: 2,8 ml/h (Perednis *et. al.*, 2005).

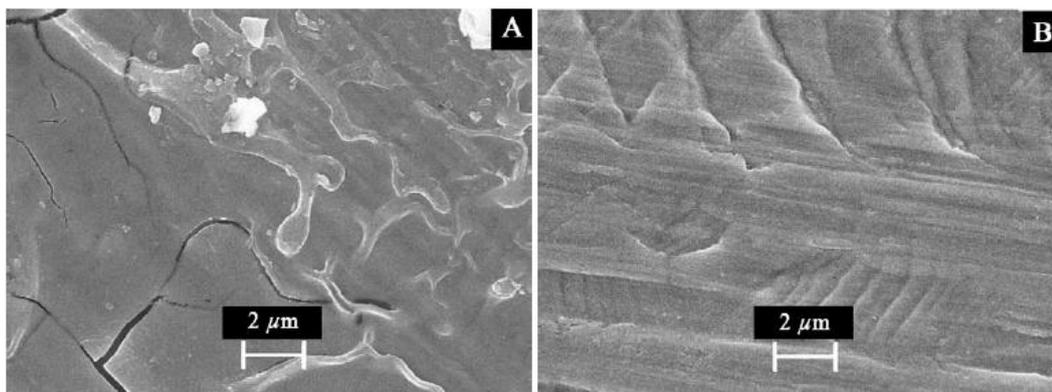


Figura 2.33: Morfologia da superfície de um filme de ZrO<sub>2</sub> depositado por DSP em diferentes temperaturas por 1h: (a) 185°C e (b) 265°C (0,085 mol/l  $ZrO(NO_3)_2 \cdot aq$  + 0.015 mol/l  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ . Fluxo: 30 ml/h (Perednis *et. al.*, 2005).

#### 2.4.4 Efeito do tempo de deposição

O efeito do tempo de deposição na morfologia de filmes depositados a 260°C é mostrada na Figura 2.34. O filme foi depositado usando DSE (Perednis *et. al.*, 2005). Após 45 min a camada parece densa com muitas partículas na superfície. Aumentado o tempo de deposição para 300 min a morfologia do filme é muito porosa com aglomerados de pequenas partículas. Esta mudança na morfologia é explicada considerando o efeito do espalhamento das gotículas, algumas chegam ao substrato quase secas. Portanto, elas se espalham lentamente e partículas isoladas são formadas na superfície, o que leva ao aumento da rugosidade da superfície, a qual acentua a aglomeração.

A influência do tempo de deposição na morfologia do filme depositado a 250°C usando DSP é mostrada na Figura 2.35. Ao contrário do DSE, os filmes são densos indicando que o tempo de deposição não tem um extraordinário efeito na morfologia do filme.

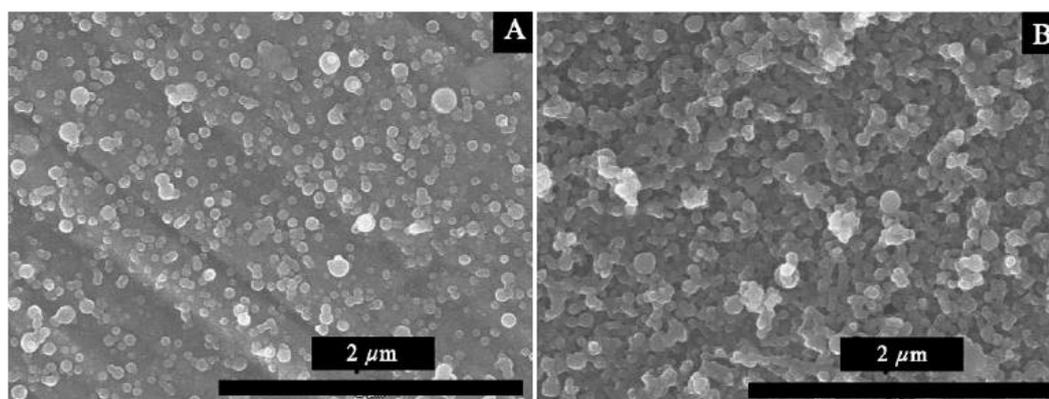


Figura 2.34: Influência do tempo de deposição em filme de ZEI obtido por DSE. Morfologia do filme após 45 min (a) e 300 min (b). Temperatura de deposição: 260°C. Solução precursora: 0,085 mol/l  $Zr(C_5H_7O_2)_4$  + 0,015 mol/l  $YCl_3 \cdot 6H_2O$ . Fluxo: 5,6 ml/h (Perednis *et. al.*, 2005).

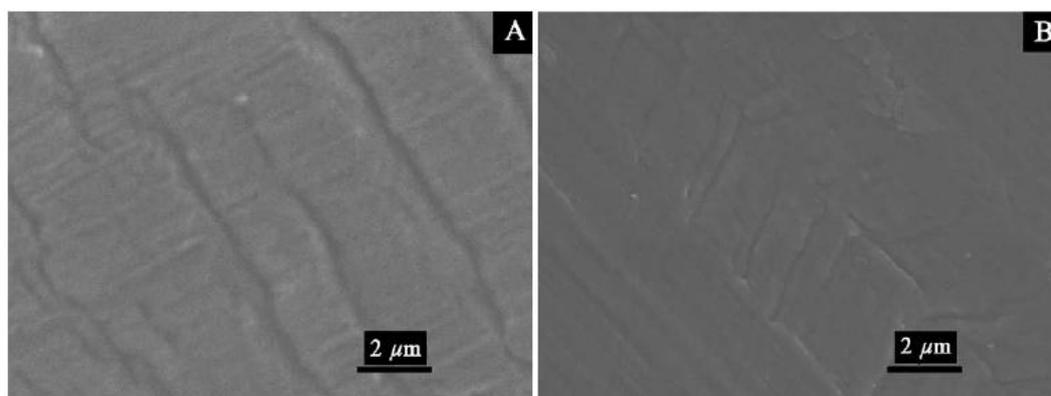


Figura 2.35: Influência do tempo de deposição para filme de ZEI obtido por DSP. Morfologia do filme após 60 min (a) e 300 min (b). Temperatura de deposição: 280°C. Solução precursora: 0,085 mol/l  $Zr(C_5H_7O_2)_4$  + 0,015 mol/l  $YCl_3 \cdot 6H_2O$ . Distância entre o bico atomizador e o substrato: 44 cm. Pressão do ar: 0,75 bar. Fluxo: 30 ml/h (Perednis *et. al.*, 2005).

Uma típica seção transversal de um filme de ZEI em substrato de Si após 2 h de deposição por DSP é mostrada na Figura 2.36. A espessura do filme foi de 70nm. A espessura dos filmes aumenta linearmente em função do tempo de deposição. A taxa de deposição de 35 nm/h foi obtida pela técnica de DSP. A fração de material depositado usando *spray-pirólise* é usualmente baixa devido à perda de solução precursora durante o transporte do aerossol. Muitas gotículas são defletidas ou refletidas na superfície do substrato e uma grande fração de solução é perdida.

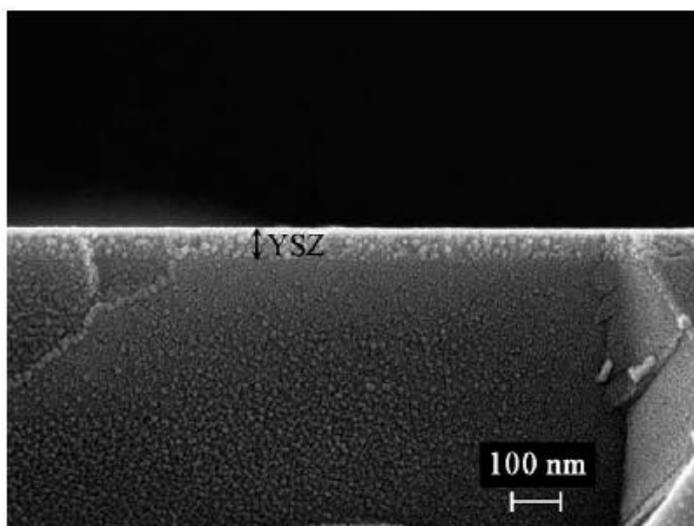


Figura 2.36: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da seção transversal de um filme de ZEI depositado em Si durante 2 h a 280°C por DSP. Solução precursora: 0,085 mol/l  $Zr(C_5H_7O_2)_4$  + 0,015 mol/l  $YCl_3 \cdot 6H_2O$ . Distância entre o bico e o substrato: 44 cm. Pressão de ar: 0,75 bar. Fluxo: 30 ml/h (Perednis *et. al.*, 2005).

### 2.4.5 Efeito da distância entre o bico atomizador e o substrato

A variação da distância entre o bico e o substrato simplesmente modifica o fluxo de matéria que alcança o substrato. Em outras palavras, a mesma quantidade de solução é pulverizada sobre uma grande área do substrato se a distância é aumentada.

A fim de estudar a influência da distância do bico ao substrato, Neagu *et. al.* (Neagu *et. al.*, 2005) depositaram filmes de ZEI pela técnica de *spray-pirólise* em substratos de vidro a 450°C, com um fluxo de 1,17 ml/h durante 60 min. A solução precursora foi preparada utilizando  $YCl_3 \cdot 6H_2O$  e  $Zr(C_6H_7O_2)_4$ , dissolvidos em etanol,  $C_2H_5OH$ , 99,9%/éter dietileno glicol monobutil,  $C_8H_{18}O_3$ , >99% (50:50 vol.%), de acordo com a estequiometria requerida para o filme  $(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,08}$ . A concentração total de sais na solução foi de 0,1 mol/l. A distância entre bico e substrato foi variada de 37 a 57mm. A morfologia dos filmes foi analisada usando o microscópio eletrônico de varredura LEO S440.

A evolução da microestrutura mostrada na Figura 2.37 confirma a hipótese que uma pequena distância resulta, severamente, em trincas (Figura 2.37(a)) e uma distância intermediária mostra apenas finas trincas (Figura 2.37(b)), enquanto que

distâncias maiores resultam em filmes densos e livres de trincas (Figura 2.37(c)). Vale a pena ressaltar que a redução do fluxo da solução equivale a um aumento na distância. Na verdade, uma maior distância permite a evaporação do solvente durante o transporte das gotículas do bico ao substrato. Neste caso, um grande número de partículas secas chega ao substrato aquecido como mostrado na Figura 2.37(c).

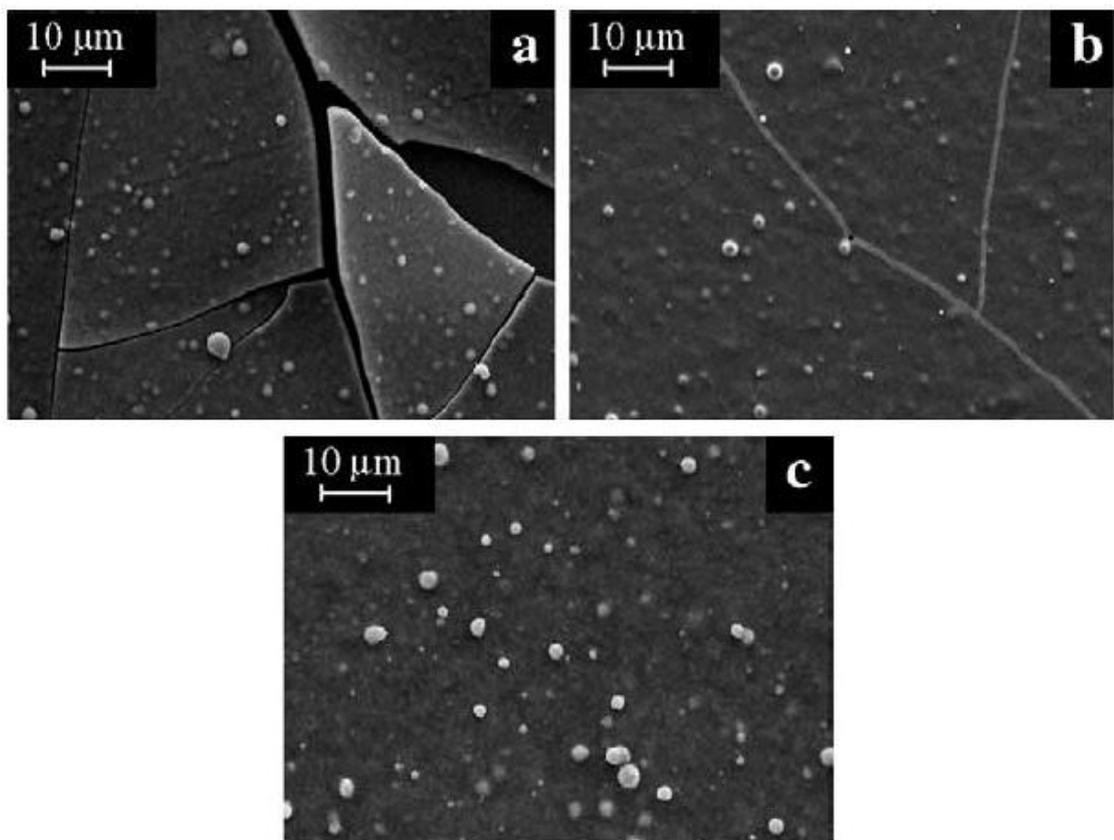


Figura 2.37: Influência da distância do bico ao substrato na morfologia de filmes 8ZEI depositados em substratos de vidro à temperatura de 450°C com fluxo de 1,17 ml/h durante 60 min: (a) 37 mm, (b) 47 mm, (c) 57 mm (Neagu *et. al.*, 2005).

### 2.4.6 Influência do tratamento térmico

O pós-tratamento térmico é um dos fatores mais importantes na obtenção de filmes, especialmente de LSM empregados como catodo em pilhas a combustível. Esta etapa define suas propriedades básicas, sendo este o procedimento que os distingue como materiais cerâmicos.

O processo de tratamento térmico consiste em submeter o material estudado a uma determinada temperatura durante um tempo determinado e em seguida proporcionar o seu resfriamento em condições pré-estabelecidas. Podem-se utilizar diferentes atmosferas neste processo, tais como argônio, hidrogênio, vácuo ou atmosfera ambiente.

Filmes de LSM devem ser termicamente tratados imediatamente após a sua deposição. O tratamento realizado cinco dias posteriormente à deposição causa um efeito de degradação na condutividade elétrica dos filmes (Venâncio, 2005). A temperatura de tratamento influencia consideravelmente na formação de fase cristalina do filme, como visto na Seção 2.2.3 (Leite, 2002; Lim *et. al.*, 2005; Gaudon *et. al.*, 2002).

Outro fator importante no processo de tratamento térmico é a taxa de aquecimento e resfriamento dos filmes. Como será visto na Seção 4.5, uma taxa de aquecimento muito alta (15°/min) provoca o aparecimento de trincas nos filmes, prejudicando suas propriedades elétricas e estruturais. Uma redução para 3°/min resulta em filmes isentos de trincas e adequados para sua utilização em pilhas a combustível (Rabelo *et. al.*, 2007).

Em resumo, o método de deposição de filmes por *spray-pirólise* constitui um processo simples, de baixo custo, com taxas de deposição que podem chegar a  $\approx 15 \mu\text{m/h}$ , possibilitando a obtenção de filmes em multicamadas e sua produção em larga escala. Ainda assim, são encontrados poucos trabalhos na literatura envolvendo a obtenção de filmes de manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM) empregados como catodos das pilhas a combustível de óxido sólido. As pesquisas realizadas não tratam, em profundidade, a influência dos parâmetros de deposição nestes filmes, bem como não definem resultados concretos quanto

à sua condutividade elétrica quando submetidos à temperatura de operação das PaCOS-TI ( $\leq 800^\circ\text{C}$ ). Assim, neste trabalho são estudadas as principais propriedades destes filmes e abordadas as influências dos parâmetros de deposição em suas características. Este estudo visa a obtenção de filmes LSM com estrutura da *perovskita*, com porosidade mínima de 20%, isentos de trincas, com espessura aproximada de  $5\mu\text{m}$  e condutividade elétrica relevante. No próximo capítulo são apresentados os principais métodos empregados para obtenção e caracterização dos filmes.

# Capítulo 3

## Materiais e Métodos

Neste capítulo são descritas a metodologia empregada na realização da pesquisa e as técnicas de caracterização elétrica, estrutural, composicional e morfológica das amostras produzidas.

A metodologia e os procedimentos experimentais são apresentados no fluxograma da Figura 3.1.

### 3.1 Preparação dos Filmes

#### 3.1.1 Manejo dos Substratos

Com o objetivo de produzir filmes de LSM com características voltadas à utilização de catodos em PaCOS-TI, o substrato usado neste trabalho é a zircônia estabilizada com ítria em 8mol% (8ZEI - comercial (<http://www.kerafol.com>)).

Os substratos apresentam forma circular de 2 cm de diâmetro e espessura de 500 $\mu$ m. Sua preparação é feita seguindo um simples procedimento:

- Lavagem com água deionizada;
- Secagem com sopro de ar comprimido filtrado.

Antes de iniciado o aquecimento do substrato para deposição do filme, uma máscara (ou molde) é colocada sobre este a fim de se obter uma borda isenta de material. Este artifício evita o contato do filme com a placa aquecedora no processo de medida da condutividade elétrica da amostra.

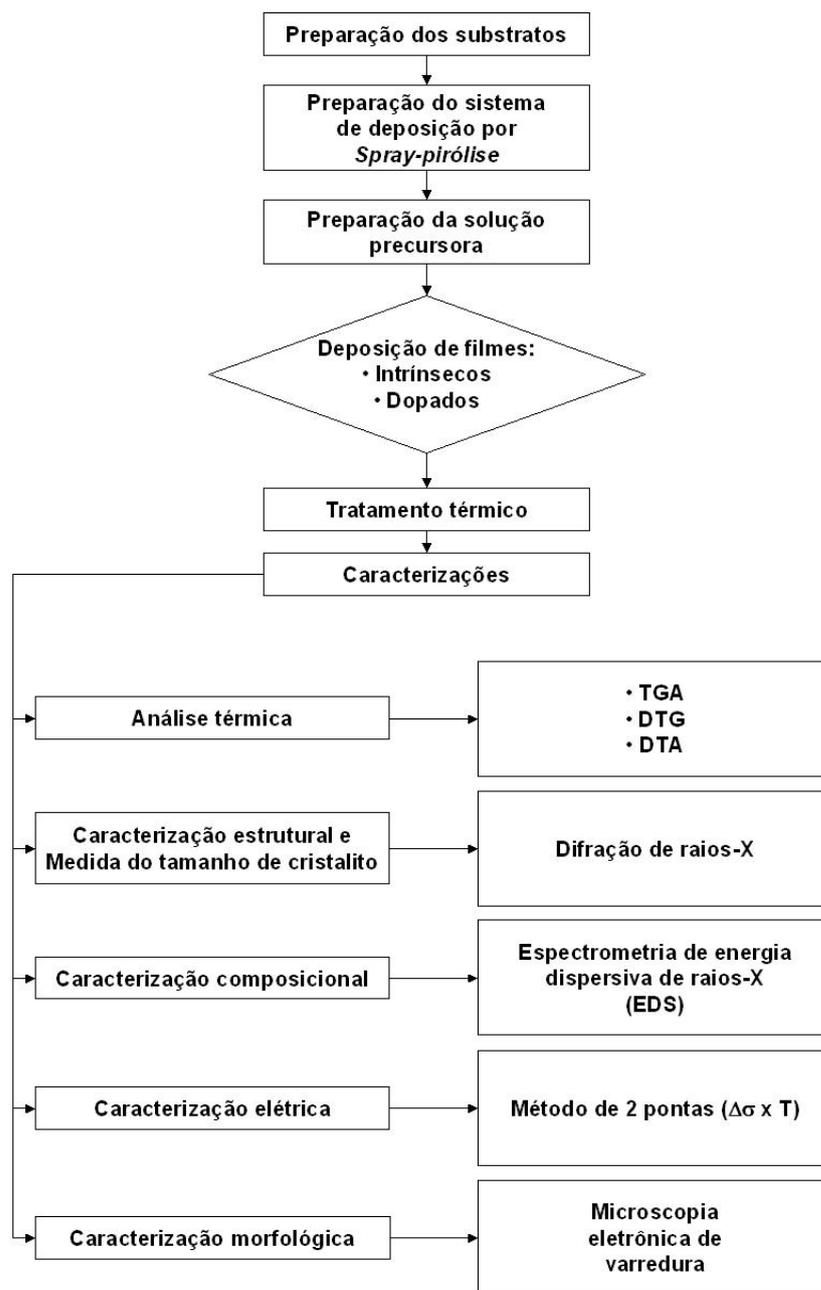


Figura 3.1: Fluxograma da metodologia empregada na produção e caracterização dos filmes.

### 3.1.2 Preparação do Sistema de Deposição

O sistema de deposição por *spray-pirólise* deve estar limpo, ou seja, isento de impurezas residuais de outras deposições e deve, também, permanecer fechado, impedindo um grande contato com impurezas exteriores, presentes no ambiente. A chapa aquecedora deve ser lixada, lavada e seca com sopro de ar comprimido, evitando o contato dos filmes com resíduos que possam estar presentes.

### 3.1.3 Preparação da Solução Precursora

A solução precursora utilizada neste trabalho é composta por nitrato de lantânio hexa-hidratado ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), sulfato de manganês mono-hidratado ( $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) e o dopante cloreto de estrôncio hexa-hidratado ( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Estes são dissolvidos em água deionizada obtendo-se a solução segundo a estequiometria desejada em uma concentração de 0,025 M.

### 3.1.4 Deposição de Filmes

Como descrito na Seção 2.3, diversos processos, físicos, químicos e processamento de pós, têm sido utilizados na preparação de eletrodos LSM. As técnicas de colagem de fitas (*tape casting*) e serigrafia (*screen printing*) são adequadas para pequenas áreas de deposição de filmes mas sua qualidade é reduzida em grandes áreas. Técnicas de deposições a vapor exigem equipamentos sofisticados e de atmosfera controlada, o que aumenta o custo de fabricação. Além disso, em algumas técnicas, como a pulverização catódica (*sputtering*) por exemplo, é difícil o controle da estequiometria de filmes multi-componentes uma vez que seus diferentes precursores têm diferentes taxas de vaporização. A técnica de deposição por *spray-pirólise*, é um dos mais rentáveis métodos de deposição de filmes abrangendo grandes superfícies em condições atmosféricas normais, a uma temperatura relativamente baixa e com uma elevada taxa de deposição. Nesta técnica é possível controlar a forma, dimensão, composição e fase dos filmes devido à facilidade de controle de seus parâmetros.

O sistema de deposição disponível na Oficina de Filmes – LAMAV/CCT/ UENF – por *spray-pirólise* foi empregado para a produção dos filmes de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . Tal sistema está representado na Figura 3.2.

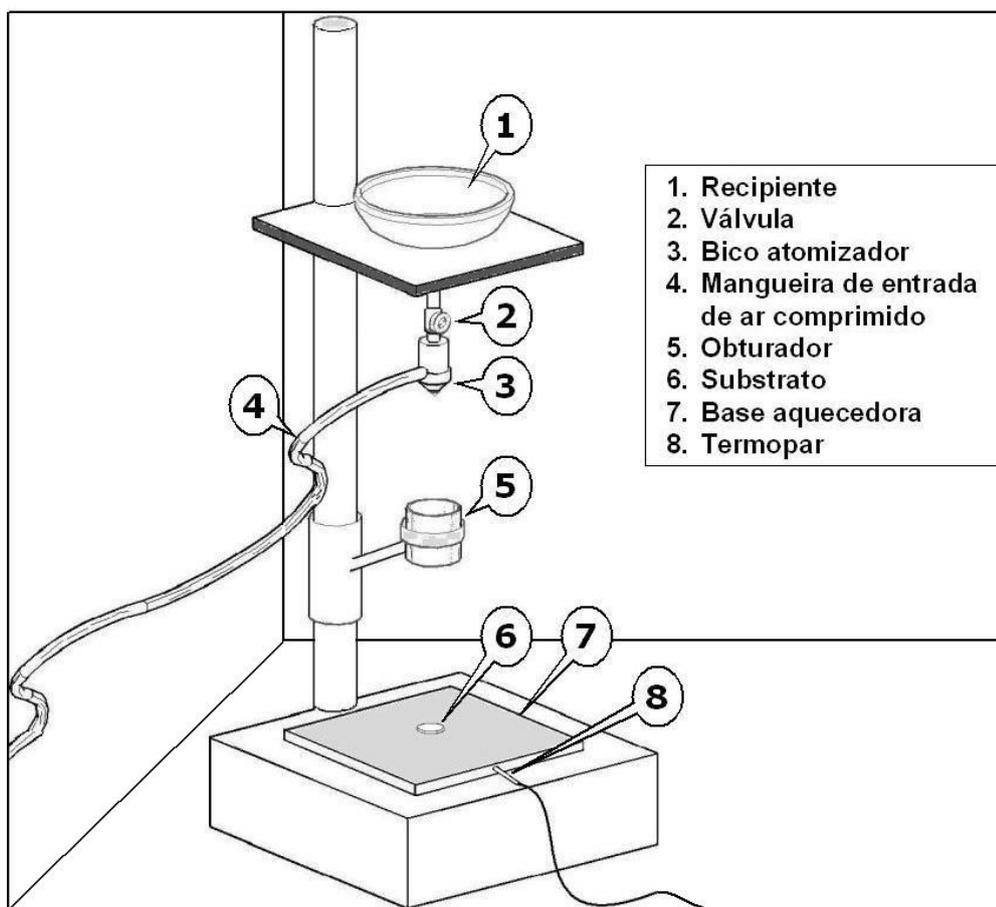


Figura 3.2: Esquemática do sistema de deposição por *spray-pirólise*.

No recipiente (1) é colocada a solução preparada, seu fluxo é admitido pelo bico atomizador (3) e controlado pela válvula (2). Através da mangueira de entrada de ar (4) o bico atomizador recebe a pressão do gás de arraste obtido pelo compressor, com filtro de ar e isento de lubrificação (não mostrado na Figura).

Ao sair da extremidade do bico atomizador, o fluxo de solução recebe o impacto do gás de arraste, em alta velocidade, formando um *spray* em forma cônica, que incide sobre os substratos (6) aquecidos sob a base (7).

A interrupção do *spray* sobre os substratos é feita pela movimentação horizontal do obturador (5). A temperatura do substrato é controlada por um termopar (8) tipo cromel-alumel, ligado a um controlador de temperatura.

Os sistemas de formação de *spray* e de aquecimento de substratos são montados dentro de uma capela por onde os gases voláteis são eliminados através de um sistema de exaustão.

Seguindo os estudos já realizados na Oficina por nosso grupo, tem-se como ponto de partida os seguintes parâmetros de deposição (Leite, 2002; Rabelo *et. al.*, 2007; Venâncio, 2005):

Tabela 3.1: Parâmetros de deposição empregados na preparação de filmes LSM.

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
Temperatura do substrato ( $T_s$ )	400°C
Tempo de deposição ( $t_d$ )	15 - 30 min
Pressão de gás de arraste ( $P_g$ )	1,5 kgf/cm <sup>2</sup>
Distância entre o bico e substrato ( $d$ )	35 cm
Fluxo da solução ( $\phi_s$ )	1,5 ml/min
Concentração da solução ( $C$ )	0,025 M

### 3.1.5 Tratamento Térmico

Os efeitos do tratamento térmico de filmes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  em suas propriedades serão investigados visando sua aplicação como catodo em PaCOS para operação em temperaturas intermediárias.

Antes de se realizar o tratamento térmico, propriamente dito, é preciso submeter os filmes a um pré-tratamento, em uma temperatura de 500°C durante 30 min, visto que o não cumprimento desta etapa resulta em filmes de aparência gelatinosa ao atingir a temperatura ambiente. Após o resfriamento dos filmes à temperatura ambiente, estes são submetidos a tratamento térmico nas temperaturas de 900 e 1000°C durante 2 h em atmosfera ambiente. Com experiência adquirida, as amostras devem ser tratadas imediatamente após a sua deposição. Para tal processo é atribuído um “efeito” de envelhecimento do filme resultando em modificação de suas propriedades elétricas (Venâncio *et. al.*, 2005).

Nesta etapa foram investigadas diferentes taxas de aquecimento e resfriamento dos filmes. Numa primeira análise, as amostras foram aquecidas a taxa de 15°C/min. Os resultados não foram satisfatórios e uma taxa de 3°C/min foi adotada. Esta comparação é abordada no Capítulo 4.

## 3.2 Caracterização dos Filmes

### 3.2.1 Análise Térmica

Na caracterização de propriedades térmicas é possível medir mudanças físicas e/ou químicas da substância precursora em função da temperatura ou tempo, enquanto esta é submetida a uma programação controlada de temperatura. A utilização em conjunto dos métodos de análise térmica com outros métodos de análise, como análise estrutural, permite o entendimento do comportamento de um material complexo, alinhando suas propriedades térmicas à sua estrutura (Mothé *et. al.*, 2002).

Em um sistema de termoanálise, a amostra é colocada em um ambiente no qual é possível observar uma modificação desta em função da temperatura e do tempo. As mudanças ocorridas na amostra são monitoradas por um transdutor apropriado, que produz um sinal elétrico análogo à mudança física ou química. Este sinal é aplicado ao dispositivo de leitura em um registrador.

O perfil de perda de massa sob o efeito de transferência de calor, foi avaliado em condições dinâmicas através de um sistema de análise termogravimétrica SDT 2960 - TA Instruments, disponível no setor de caracterização térmica do LA-MAV/CCT/UENF. As condições de operação foram:

- Faixa de temperatura: temperatura ambiente até 1025°C
- Panela: alumina
- Massa: entre 7,0 a 9,5 mg
- Gás de arraste: ar com fluxo de 110ml/min
- Taxa de aquecimento: 6°C/min

Neste trabalho foram utilizadas as seguintes técnicas de termoanálise:

### **Análise Termogravimétrica (TGA) - Variação de massa ( $\Delta m$ )**

Em sua curva observa-se a inflexão devido ao processo de degradação térmica do material, o qual depende da natureza química, ou seja, da estrutura e da extensão das forças de interação. Em outras palavras, baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função da temperatura.

### **Termogravimetria Derivada (DTG) - Variação de massa ( $dm/dt$ )**

Na curva de DTG tem-se o comportamento mais detalhado do processo de degradação. Para uma melhor avaliação e visualização das curvas de TG, foram desenvolvidos instrumentos capazes de registrarem, automaticamente, a derivada das curvas de TG, curvas essas que auxiliam a visualizar e esclarecer os passos das curvas TG, apresentadas na equação 3.1:

$$\frac{dm}{dt} = f(T \text{ ou } t) \quad (3.1)$$

De acordo com a equação 3.1, que corresponde à primeira derivada da TG, uma série de picos é obtida no lugar da curva degrau, onde a área abaixo dos picos é proporcional ao total de massa perdida pela amostra. O máximo na curva de DTG é obtido quando a curva de TG tem ponto de inflexão, isto é, a velocidade de variação de massa é maior. Os principais dados fornecidos pela DTG são: a temperatura inicial de cada decomposição, temperatura em que a velocidade de cada decomposição é máxima e a temperatura final de decomposição, além da massa perdida da amostra, que é proporcional à área abaixo de cada pico da derivada.

### **Análise Térmica Diferencial (DTA) - Variação da temperatura ( $\Delta T$ )**

Pela sua curva obtém-se as informações sobre a estrutura e ordenação desta. Portanto, qualquer mudança gera uma informação preciosa sobre o material em

análise. Nesta técnica, se mede a diferença de temperatura entre a amostra e uma substância de referência, quando ambas são submetidas ao aquecimento ou ao resfriamento. Mudanças de temperatura da amostra são ocasionadas pelas transições ou reações entálpicas (endotérmica ou exotérmica) devido a mudanças de fase, fusão, inversões da estrutura cristalina, sublimação, vaporização, decomposição, dentre outras. Geralmente, transições de fase, desidratações, reduções e algumas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto que cristalização e oxidação produzem efeitos exotérmicos.

### 3.2.2 Caracterização Estrutural

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios-X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos. Isto porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios-X.

Desta forma, a técnica de difração de raios-X é empregada neste trabalho na investigação das estruturas cristalográficas dos filmes e na identificação das fases presentes. As análises são realizadas com o equipamento operando com comprimento de onda igual a  $1,54\text{Å}$  (radiação do Cu), passo em  $\theta$  de  $0,05^\circ$ , tempo de contagem de 5s e  $2\theta$  entre  $20$  e  $80^\circ$ . Os espectros de raios-X obtidos são, então, comparados com o arquivo JCPDS (*Joint Commite on Diffraction Standards*) com informações de diversas substâncias inorgânicas, podendo-se identificar o material analisado. O equipamento utilizado é o difratômetro marca SHIMADZU, modelo XRD6000, disponível no LabH<sub>2</sub>/COPPE/UFRJ.

Outra característica que foi explorada é a largura de meia intensidade dos picos. A largura a meia altura dos picos está relacionada com o tamanho dos grãos que formam o cristal. Segundo a equação de Scherrer (Klug *et. al.*, 1974), quanto maior for esta largura, menor o tamanho dos grãos. A aplicação da lei de Scherrer permite a determinação de um comprimento de correlação para espalhamento coerente que pode ser pensado, em primeira aproximação, como sendo o tamanho de grãos. A confiabilidade desta aproximação, no entanto, é limitada quando não é feita a

deconvolução<sup>1</sup> dos dados medidos com a largura instrumental dos picos. Ainda assim, pode-se fazer uma comparação entre os tamanhos de grão de cada filme. Através da equação de Scherrer tem-se (Mendelson, 1969):

$$D_{hkl} = k \frac{\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}} \quad (3.2)$$

onde,

- $D_{hkl}$  é o tamanho do cristalito obtido a partir do pico de maior intensidade ( $hkl$ ) na difração de raios-X;
- $k$  é uma constante (fator  $\approx 0,9$ );
- $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente, no caso  $\lambda_{Cu} = 1,54056 \text{ \AA}$ ;
- $\theta$  é o ângulo de difração pertinente ao pico em estudo;
- $\beta$  é a largura do pico à meia altura.

### 3.2.3 Caracterização Composicional

A análise da composição dos filmes é realizada utilizando-se a espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS). O EDS (*energy dispersive x-ray detector*) é um acessório do microscópio eletrônico de varredura, com o qual é possível determinar quais elementos constituem a amostra e como eles estão distribuídos na mesma. Quando o feixe de elétrons incide sobre um mineral, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-X. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e

---

<sup>1</sup>Em matemática, deconvolução é um algoritmo baseado em processo utilizado para inverter os efeitos da convolução sobre dados gravados. O conceito de deconvolução é amplamente utilizado em técnicas de transformação e processamento de sinais e imagens pela utilização do algoritmo da transformada de Fourier (FFT - *fast Fourier transform*).

assim identificar em instantes que mineral está sendo observado. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição mineral em amostras de tamanhos muito reduzidos ( $<5\mu\text{m}$ ), permitindo uma análise quase que pontual. Além da identificação mineral, o equipamento ainda permite o mapeamento da distribuição de elementos químicos, gerando mapas composicionais de elementos desejados. A análise química por EDS qualitativamente é bastante confiável. Do ponto de vista quantitativo é considerada semi-quantitativa pois não se faz calibração com padrão externo, o padrão utilizado na análise é o padrão interno do equipamento.

### 3.2.4 Caracterização Elétrica

A caracterização elétrica de um filme consiste na medida de sua condutividade (resistividade) em função da temperatura. Desta forma, são analisadas as influências de parâmetros como a concentração de dopante e temperatura de tratamento térmico.

No método utilizado a amostra é colocada em uma chapa aquecedora e dois contatos *ôhmicos* coplanares (agulhas de tungstênio) são conectados ao filme com uma pressão adequada. A amostra é, então, ligada a um multímetro digital HP3440A, operando na função de medida de resistência, com impedância de entrada maior que  $10G\Omega$ .

Os valores de resistividade são obtidos entre 500 e 800°C em intervalos de 25°C e traçados em curvas  $\ln\sigma T \times 10^3/T$  utilizando o *software* Origin. Através do ajuste das curvas é possível calcular a energia de ativação do processo, como descrito na Seção 2.2.5, utilizando-se a equação 2.9:

$$\ln\sigma T = c - \frac{E_a}{kT}$$

### 3.2.5 Caracterização Morfológica

A caracterização morfológica dos filmes de LSM consiste da observação de qualidades como uniformidade da superfície, morfologia, aderência, presença de defeitos e impurezas, sendo também realizada a medida de poros e de espessura. A análise qualitativa das superfícies é feita através da micrografia de topo das amostras, enquanto que a medida de espessura e porosidade é realizada através da micrografia do corte transversal destas empregando os recursos de Estereologia<sup>2</sup>.

Para a obtenção das micrografias foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura, MEV (SEM - *Scanning Electron Microscope*), operando com elétrons secundários e voltagem de feixe de elétrons entre 15 e 25 kV. Foram utilizados os equipamentos: JSM 6460LV, marca JEOL – COPPE/UFRJ e SSX-550, marca SHIMADZU, disponível no LAMAV/CCT/UENF.

Apesar da complexidade dos mecanismos para a obtenção da imagem no MEV, o resultado é uma imagem de muito fácil interpretação. O aumento máximo conseguido pelo MEV fica entre o microscópio ótico (MO) e o Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET). A grande vantagem do MEV em relação ao microscópio ótico é sua alta resolução, na ordem de 2 a 5nm - atualmente existem instrumentos com até 1 nm - enquanto que no ótico é de 0,5  $\mu\text{m}$ . Comparado com o MET a grande vantagem do MEV está na facilidade de preparação das amostras, que constitui basicamente da aderência das amostras em suportes específicos e metalização das mesmas pois, neste caso, os filmes necessitam de um recobrimento condutor para aterrar os elétrons que as atingem e evitar efeitos de carga que podem distorcer a imagem.

---

<sup>2</sup>Estereologia corresponde a um conjunto de técnicas (de secção e análise de imagens) destinado à determinação de parâmetros tridimensionais de um material, partindo-se do estudo de cortes bidimensionais. Utiliza a geometria probabilística e um pouco de matemática para as estimativas. Sobre as imagens dos cortes (imagens bidimensionais) sobrepõem-se sistemas-teste para a aquisição dos dados. Normalmente um sistema-teste tem área, número de pontos-teste e comprimento de linha-teste conhecidos e estes são usados em fórmulas para calcular parâmetros, como densidade.

# Capítulo 4

## Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais obtidos e a discussão das análises realizadas visando a aplicação dos filmes de LSM como catodos em pilhas a combustível de óxido sólido.

### 4.1 Comportamento Térmico dos Reagentes

As Figuras que seguem mostram os resultados de termogravimetria dos pós reagentes utilizados para o preparo da solução precursora e do pó precursor final para obtenção da amostra  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ . As análises dos reagentes são realizadas separadamente para esclarecimento da análise da mistura dos pós.

Como visto na Figura 4.1, o nitrato de lantânio sofre máxima decomposição a  $586,7^\circ\text{C}$  e o sulfato de manganês a  $\approx 925^\circ\text{C}$  (Figura 4.3). Entretanto, o cloreto de estrôncio tem temperatura de decomposição baixa, a  $133,7^\circ\text{C}$  (Figura 4.2).

A partir da análise da Figura 4.4, referente à mistura dos pós reagentes contendo 20% de cloreto de estrôncio, pode-se observar três estágios significativos de decomposição (TGA). No primeiro estágio, percebe-se uma perda de 10% de massa ocorrendo próximo a  $70^\circ\text{C}$ , indicando a desidratação do pó precursor. Uma perda acentuada de 15,4% é observada em torno de  $250^\circ\text{C}$ , este pico aponta a temperatura de máxima taxa de perda de massa (DTG). A temperatura de decomposição máxima está em torno de  $850^\circ\text{C}$ . Nesta temperatura é observada uma perda de massa (DTG) e detectado um pico exotérmico na DTA, correspondendo à formação

da fase *perovskita* (Nagabhushana *et. al.*, 2006).

Assim, foram mantidas as temperaturas de tratamento térmico pré-estabelecidas em pesquisas feitas na Oficina de Filmes (Leite, 2002). Para manter uma margem de segurança, a temperatura de tratamento térmico mínima deve ser de 900°C, visto que a formação da fase *perovskita* acontece a 850°C e temperaturas de tratamento térmico abaixo desta podem produzir filmes amorfos. A temperatura de deposição (ou do substrato -  $T_s$ ) a 400°C foi adotada tendo em vista que a uma temperatura menor resultou em filmes com grande quantidade de trincas e a uma temperatura maior não houve a formação de filmes no substrato, resultado de uma baixa taxa de deposição (ver Seção 2.4.1 e referência (Venâncio, 2005)).

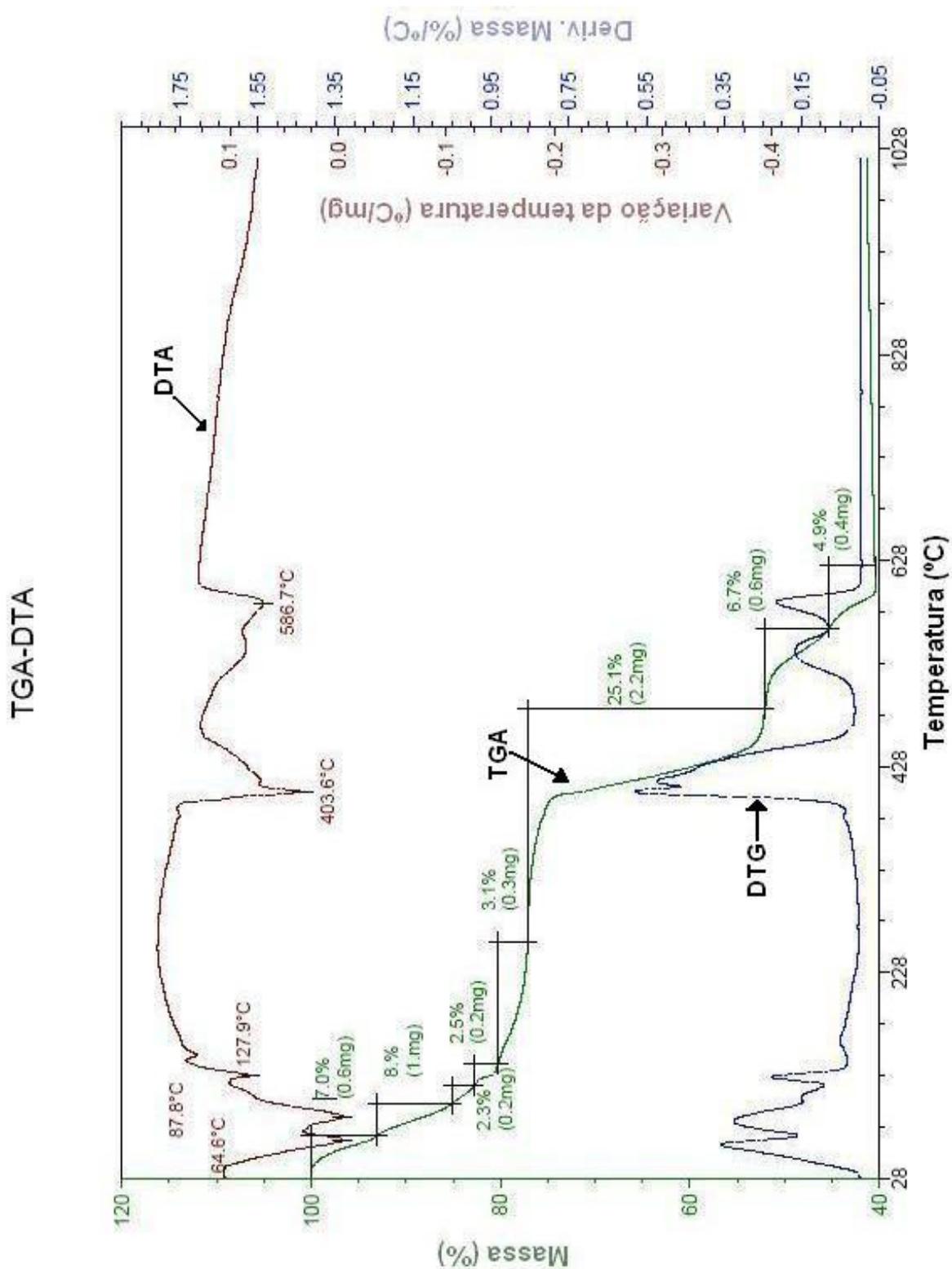


Figura 4.1: Comportamento térmico do pó reagente nitrato de lantânio hexa-hidratado ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

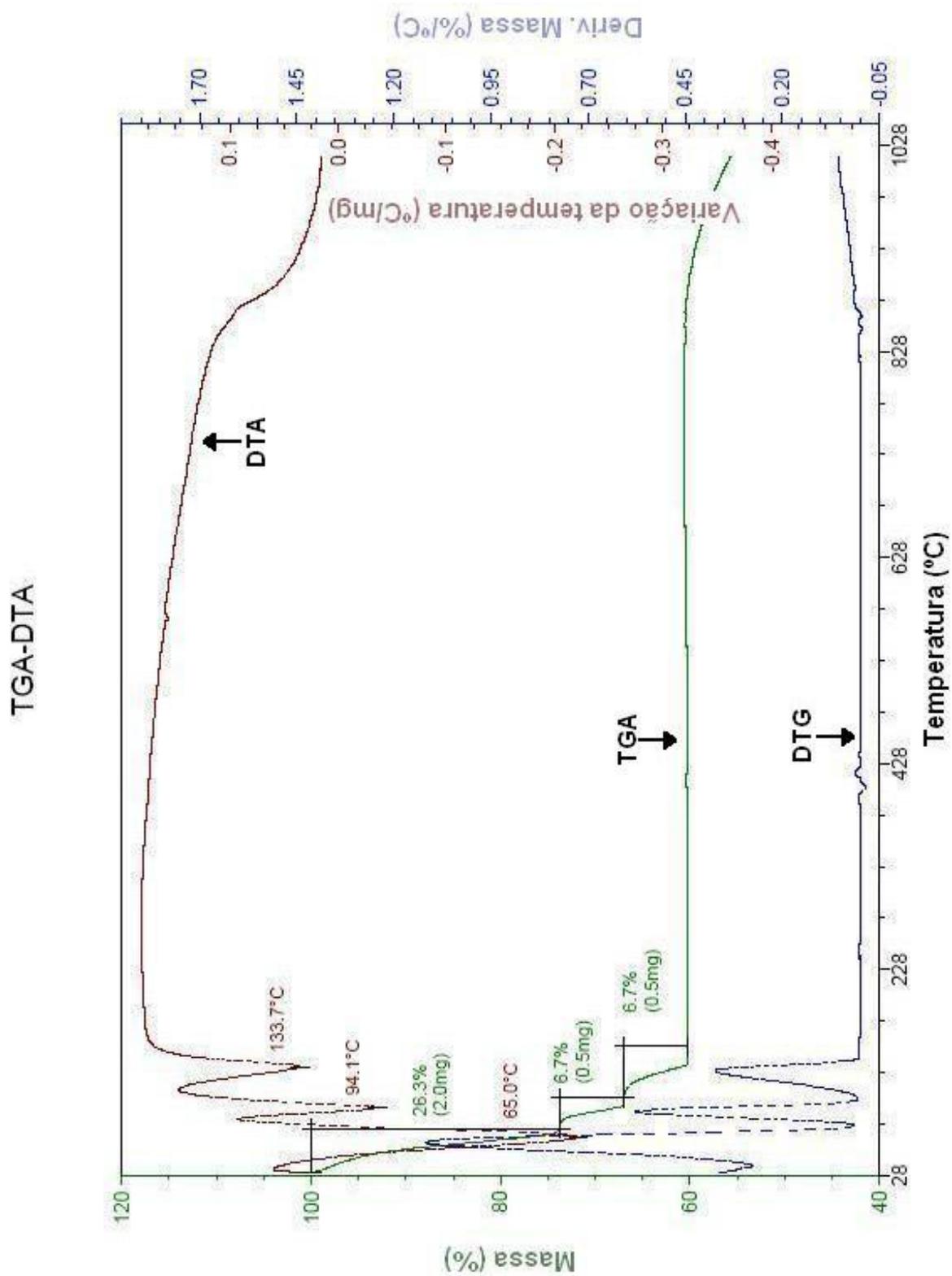


Figura 4.2: Comportamento térmico do pó reagente cloreto de estrôncio hexa-hidratado ( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

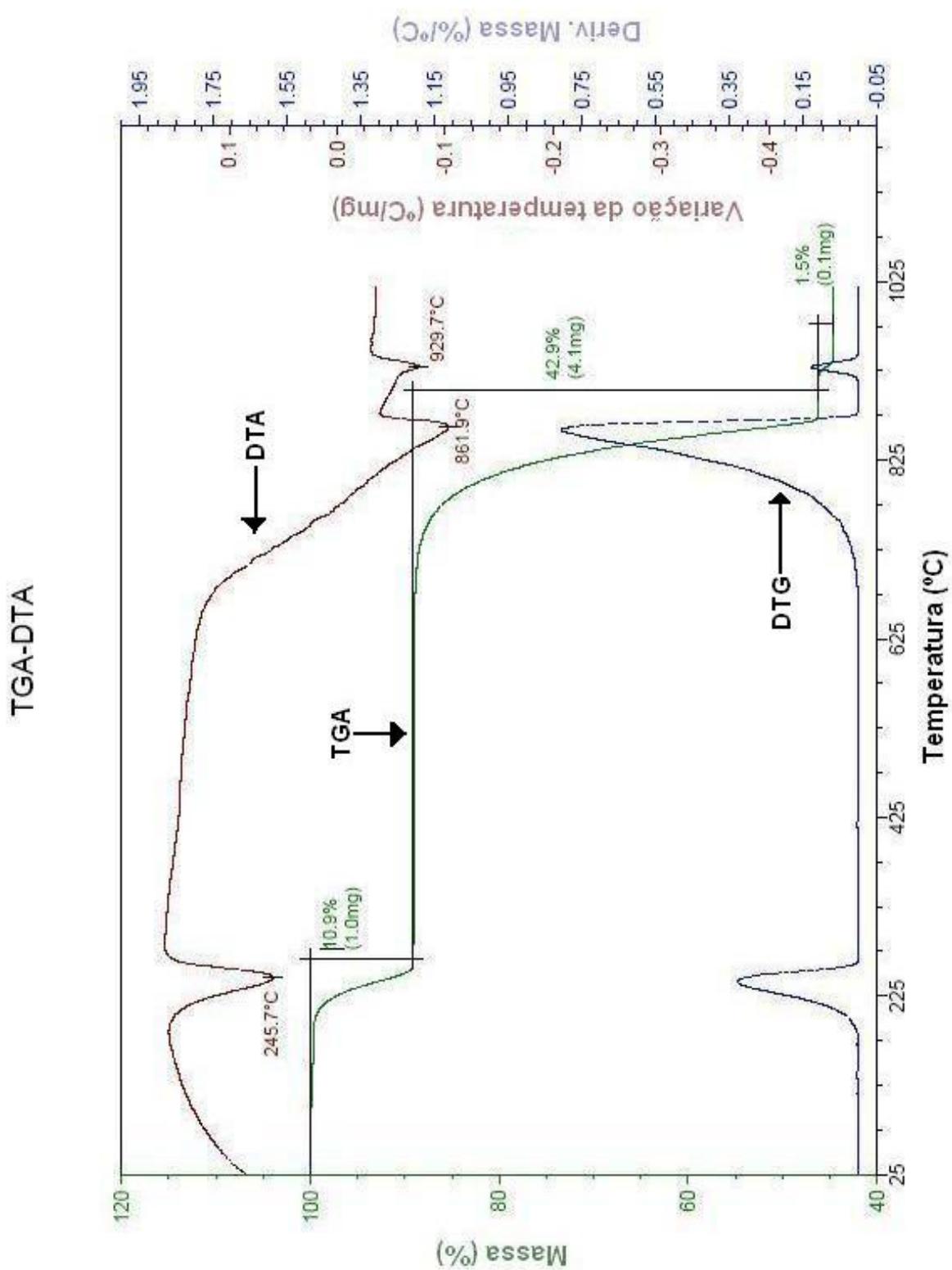


Figura 4.3: Comportamento térmico do pó reagente sulfato de manganês mono-hidratado ( $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

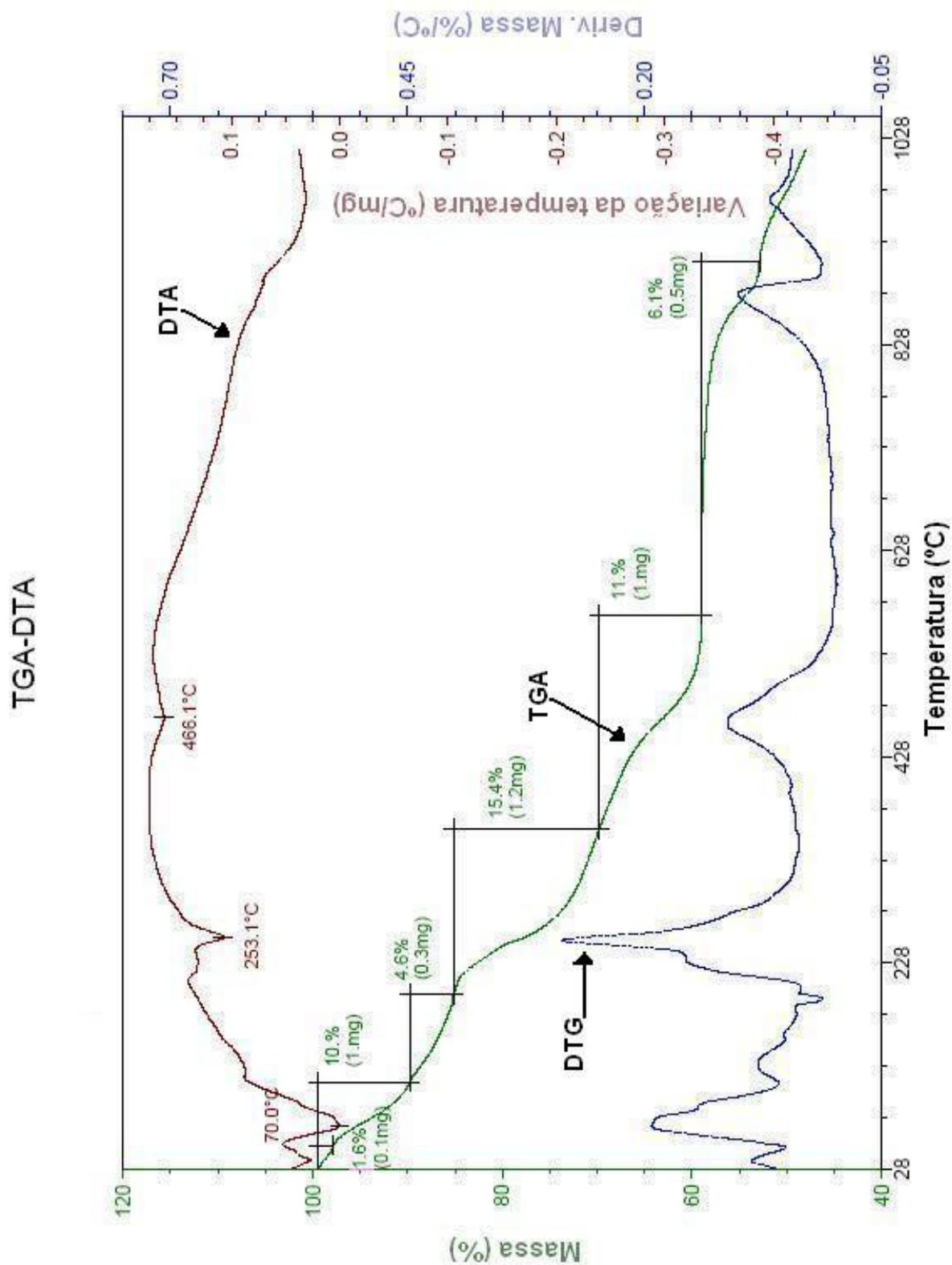


Figura 4.4: Comportamento térmico do pó precursor (mistura dos reagentes contendo 20% de cloreto de estrôncio) com formação da fase *perovskita*  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ .

## 4.2 Caracterização Estrutural

As Figuras 4.5 e 4.6 apresentam os difratogramas de raios-X obtidos para os filmes LSM termicamente tratados a 900 e 1000°C, respectivamente. As análises revelam que todos os filmes apresentam a formação de fase da estrutura da *perovskita*, não sendo detectada nenhuma outra fase. Isto indica não haver formação de fases referentes a reações entre filme/substrato, tais como zirconato de lantânio ( $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ) e de estrôncio ( $\text{SrZrO}_3$ ), que podem comprometer o desempenho da PaCOS (Cortés-Escobedo *et. al.*, 2008).

Além disso, também não foram observadas formações de segundas fases como  $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{MnO}$  que influenciam a estabilidade do material. Entretanto, além dos picos de LSM, foram observados picos referentes ao substrato de zircônia, o que é totalmente aceitável segundo a literatura e pode estar relacionado à profundidade de penetração dos raios-X, devido à espessura dos filmes (Charpentier *et. al.*, 2000; Gaudon *et. al.*, 2002). Anexo aos difratogramas das amostras encontram-se, a título de comparação, os padrões referentes à  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$  e ao substrato 8ZEI dos padrões JCPDS 40-1100 e 48-0224, respectivamente.

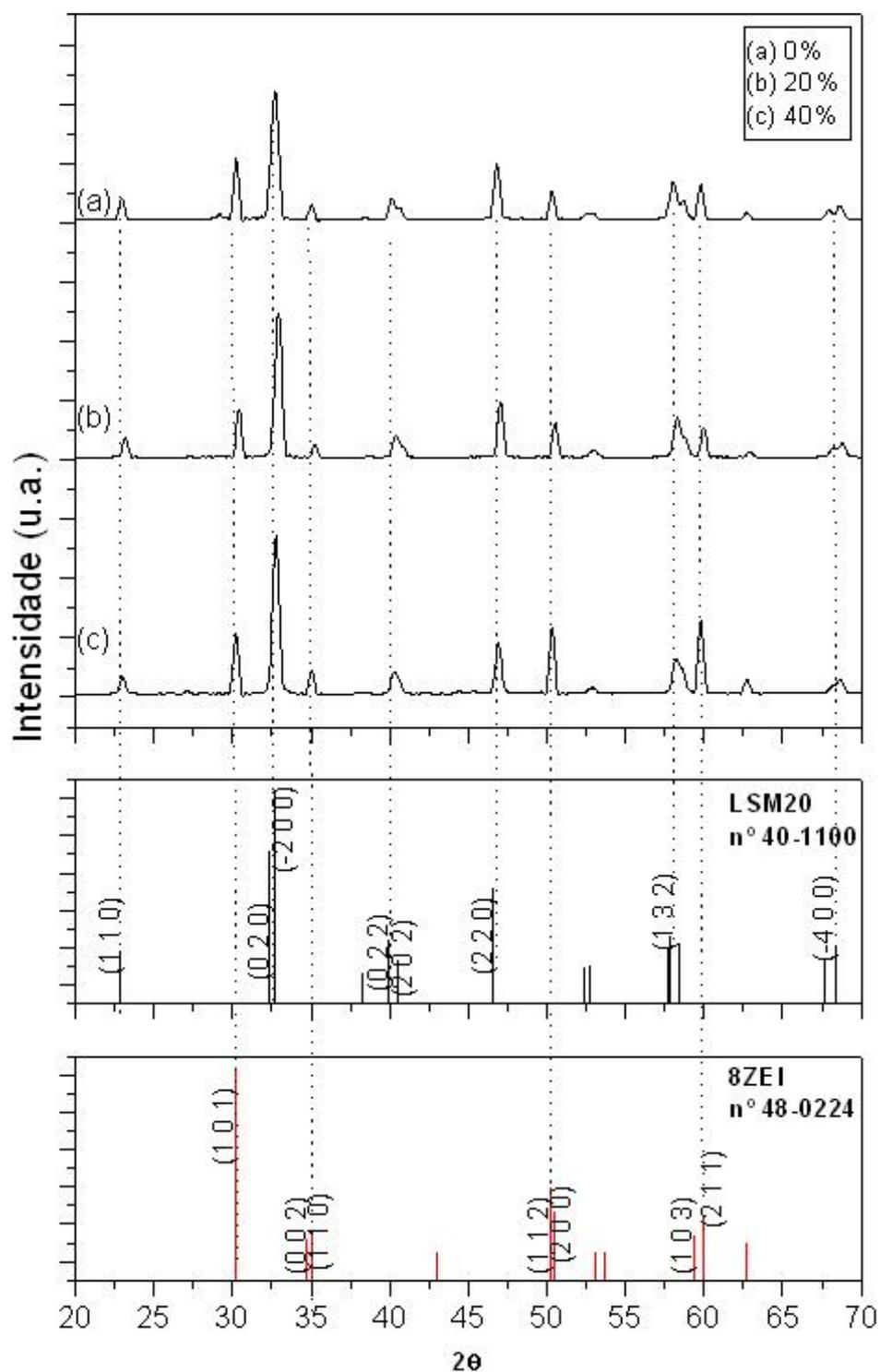


Figura 4.5: Difratogramas de raios-X de filmes de LSM dopados nas concentrações de (a) 0, (b) 20 e (c) 40%at. de Sr, termicamente tratados a 900°C. As subfiguras em detalhe (abaixo) apresentam os padrões do arquivo JCPDS referente ao filme  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$  e ao substrato de zircônia estabilizada com ítria (8ZEI).

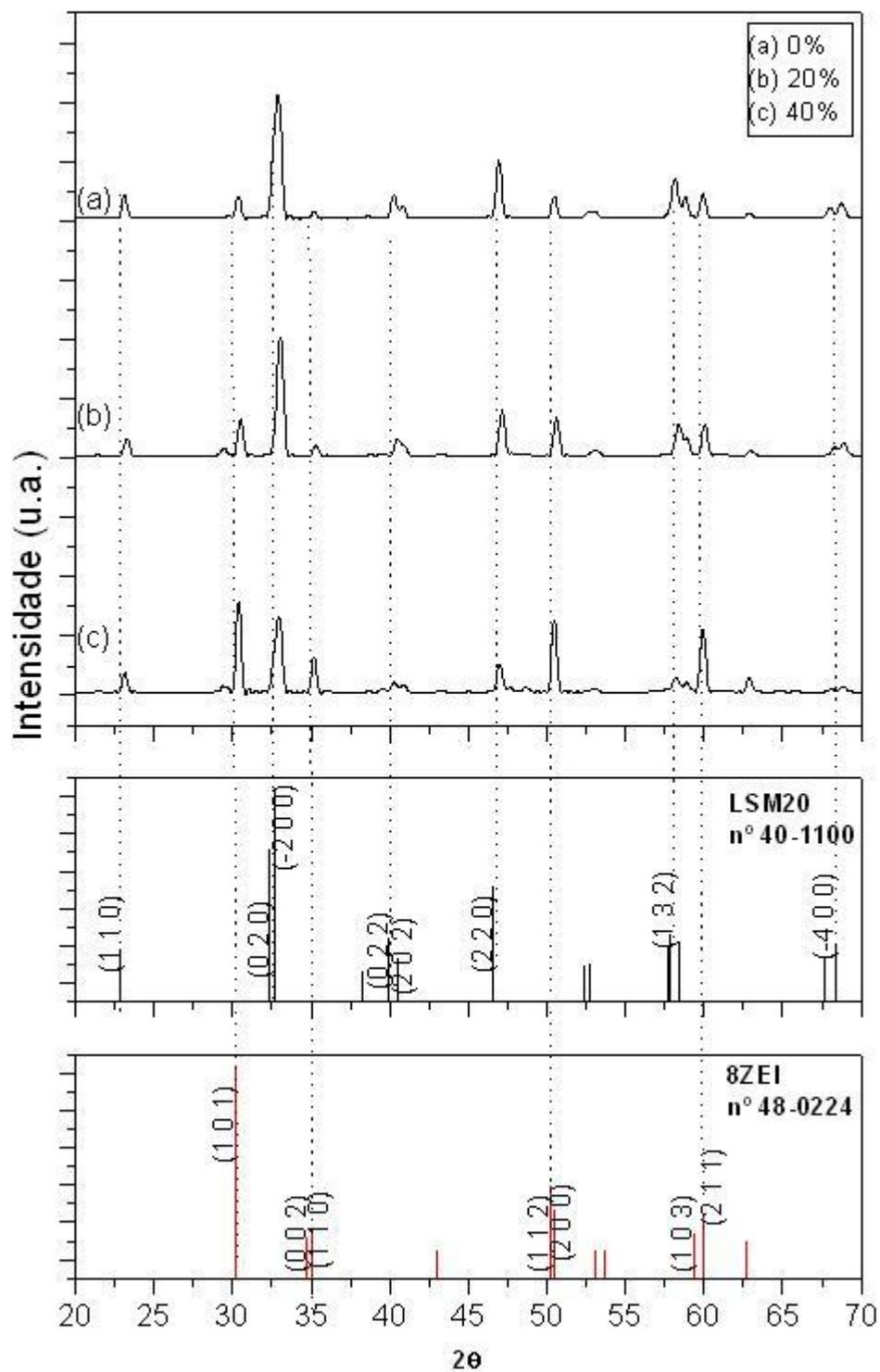


Figura 4.6: Difratogramas de raios-X de LSM dopados nas concentrações de (a) 0, (b) 20 e (c) 40%at. de Sr, termicamente tratados a 1000°C.

Como descrito na Seção 3.2.2, a estimativa do tamanho do cristalito, a partir da análise de linhas no espectro de difração de raios-X, pode ser realizada utilizando-se a equação de Scherrer (Equação 3.2). Entretanto, há uma sobreposição entre o pico de maior intensidade em estudo (plano  $hkl=-200$ ) e o pico referente ao plano (020). Para a realização das análises os picos foram separados empregando-se os recursos do *software* Origin como mostrado na Figura 4.7.

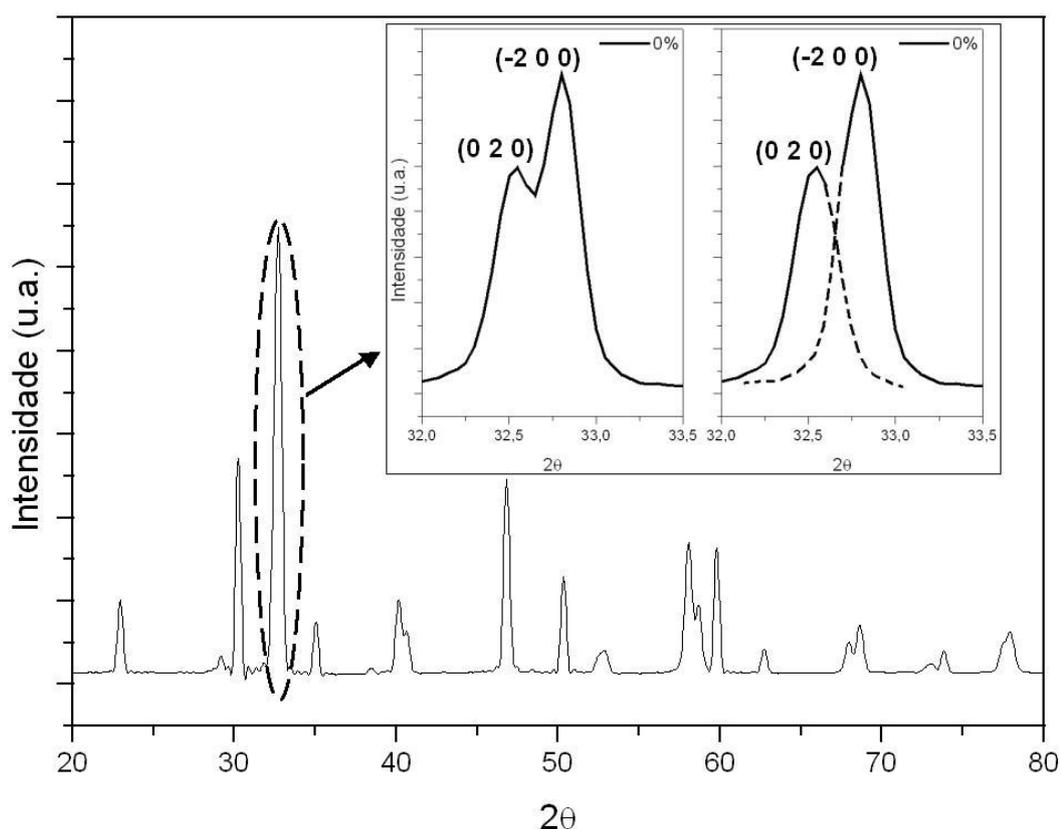


Figura 4.7: Difratoograma de raios-X para o filme LaMnO<sub>3</sub> tratado a 900°C. Em destaque: (a) ampliação dos picos sobrepostos (0 2 0) e (-2 0 0) e (b) separação dos picos.

Os dados obtidos são apresentados na Tabela 4.1, os quais revelam um aumento de tamanho de cristalito ao se elevar a temperatura de tratamento térmico conforme previsto na literatura (Gaudon *et. al.*, 2004, Hamedani *et. al.*, 2008). Nota-se, ainda, que os filmes dopados com 20%at. de estrôncio apresentam cristallitos mais crescidos que os filmes intrínsecos. Entretanto, observa-se uma diminuição para os filmes dopados com 40%at. em relação aos filmes dopados com 20%at., o que deverá alterar as propriedades de condutividade elétrica do material como será descrito na Seção 4.4 (Kamins, 1971, Jiang *et. al.*, 2005). De maneira geral,

estes valores estão próximos aos reportados na literatura por Todorovska e colaboradores, os quais encontraram valores iguais a 43 e 47nm para filmes  $\text{LaMnO}_3$  depositados em  $\text{Si}(0\ 0\ 1)$  e *quartzo*, respectivamente (Todorovska *et. all.*, 2005).

Tabela 4.1: Tamanho de cristalito (nm) em filmes LSM termicamente tratados a 900 e 1000°C.

$TT$ (°C)	%at. Sr	$D_{(-200)}$ (nm)
900	0	36,95
	20	43,30
	40	41,50
1000	0	39,50
	20	46,90
	40	42,35

Desta forma, estas análises indicam que os filmes apresentam formação de fase com estrutura da *perovskita* e nenhuma outra fase secundária como  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  e  $\text{SrZrO}_3$ , resultantes da interação entre catodo e eletrólito que poderiam prejudicar a condutividade elétrica dos filmes. Foi observado, ainda, um maior crescimento de cristalito dos filmes dopados com 20%at. de estrôncio em relação aos filmes intrínsecos. Contudo, os filmes dopados com 40%at. apresentam cristalitos menores em comparação aos dopados com 20%at de Sr, o que poderá influenciar a mobilidade dos portadores de carga no material. Este último exame será discutido na Seção 4.4.

### 4.3 Caracterização Composicional

A Figura 4.8 mostra as análises composicionais realizadas por EDS através das seções transversais de filmes LSM termicamente tratados a 900°C. Os elementos La, Sr, Mn detectados são provenientes do filme. O elemento Au corresponde à metalização das amostras para análise em MEV. Estas análises comprovam o aumento da incorporação de estrôncio no filme à medida em que se elevou a adição deste dopante na solução precursora. A tabela 4.2 apresenta os dados obtidos por EDS para filmes dopados com 20%at. de estrôncio termicamente tratados a 900

e 1000°C. A estequiometria utilizada na preparação da solução precursora segue a razão La:Sr:Mn tal que 0,8:0,2:1. No entanto, as porcentagem dos elementos não obedecem rigorosamente à estequiometria da solução de partida, ou seja, é possível observar que há uma pequena deficiência de manganês nos filmes e um excesso de lantânio de aproximadamente 7%.

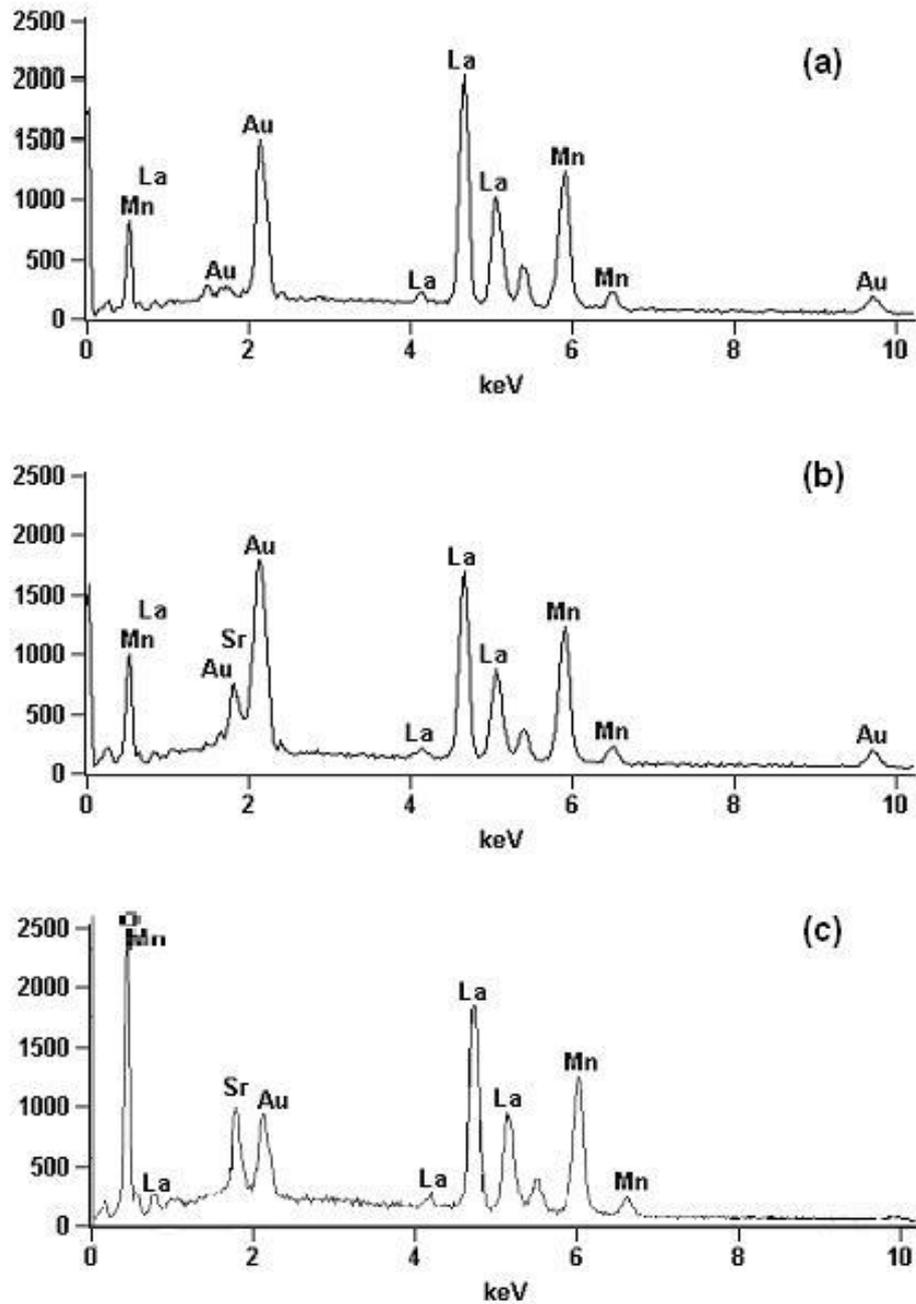


Figura 4.8: Análises de EDS dos filmes (a)  $\text{LaMnO}_3$  (b)  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  e (c)  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  termicamente tratados a 900°C.

Tabela 4.2: Dados obtidos em análise de EDS referente à porcentagem atômica dos elementos presentes em filmes  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$  termicamente tratados a 900 e 1000°C.

<b>TT (°C)</b>	<b>La (%)</b>	<b>Sr (%)</b>	<b>Mn (%)</b>	<b>Au (%)</b>
900	39,21	5,75	41,33	13,71
1000	38,71	5,93	42,23	11,88

Em filmes de LSM, a substituição de Sr nos sítios *A* aumenta a estabilidade com relação aos eletrólitos de ZEI. À medida em que se eleva a razão entre as quantidades dos elementos Sr e La, ocorre uma tendência de formação das fases  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  e  $\text{SrZrO}_3$ <sup>1</sup> (Takeda *et. al.*, 1991). A não estequiometria dos sítios *A* no LSM também influencia a estabilidade do material. O composto LSM preparado com um pequeno excesso de La nos sítios *A* favorece a formação da fase pirocloro. Além disso, o excesso de La também provoca instabilidade no material durante a sua armazenagem à temperatura ambiente, visto que o  $\text{La}_2\text{O}_3$  é higroscópico, levando à formação de hidróxido de lantânio, o qual reage facilmente com o  $\text{CO}_2$  da atmosfera formando carbonato de lantânio. Além disso, o excesso de La no material dificulta a adesão entre o eletrodo e o eletrólito. Uma deficiência de 10 - 15% de La nos sítios *A* aumenta a estabilidade do LSM em relação a zircônia estabilizada. No entanto, à medida que a deficiência de La aumenta nos sítios *A*, a atividade do Mn aumenta nos sítios *B*. A precipitação do  $\text{MnO}_x$  é possível se a deficiência nos sítios *A* for maior que 10%.

O mapeamento por EDS (microanálise) realizado para o filme dopado com 20%at. de Sr é mostrado na Figura 4.9. É possível notar que a concentração dos elementos na amostra é relativamente uniforme, como esperado.

Assim, conclui-se que, apesar de as análises semi-quantitativas por EDS apontarem uma pequena deficiência de Mn no sítio *B* e um excesso de La no sítio *A*, este resultado não é significativo, uma vez que não foi detectada a formação de fases

<sup>1</sup>A condutividade de ambas as fases,  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  e  $\text{SrZrO}_3$ , é várias ordens de grandeza menor que a condutividade do eletrodo e do eletrólito, e dessa forma essas fases bloqueiam o transporte de íons oxigênio nessas interfaces, contribuindo para o aumento da resistividade do sistema.

secundárias nos filmes dopados com estrôncio.

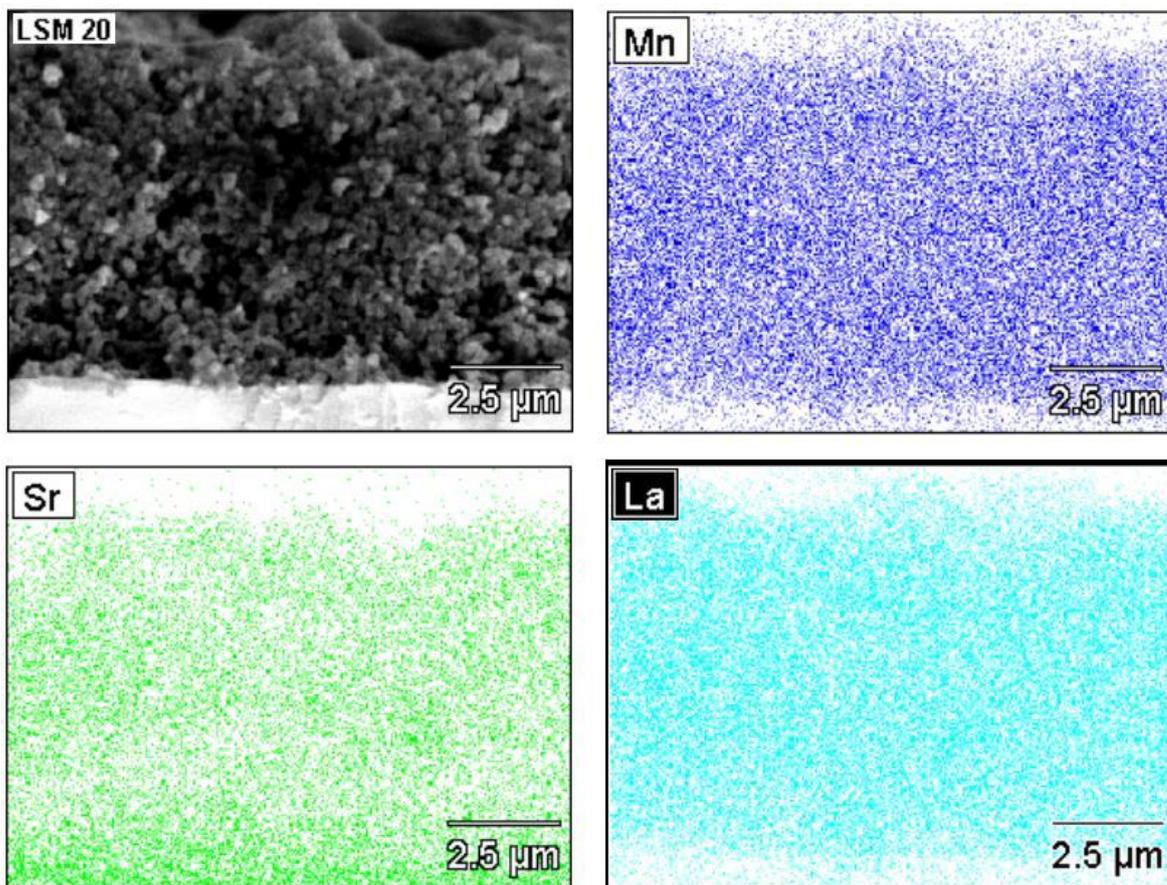


Figura 4.9: Mapas obtidos por EDS dos elementos contidos em um filme de  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$  termicamente tratado a  $1000^\circ\text{C}$ .

## 4.4 Caracterização Elétrica

As Figuras 4.10 e 4.11 representam, respectivamente, a variação da condutividade elétrica em função da temperatura de medida para filmes LSM termicamente tratados a 900 e 1000°C. Como esperado, verifica-se a contínua elevação dos valores de condutividade diretamente proporcional ao acréscimo da temperatura, indicando o comportamento típico de um material semiconductor.

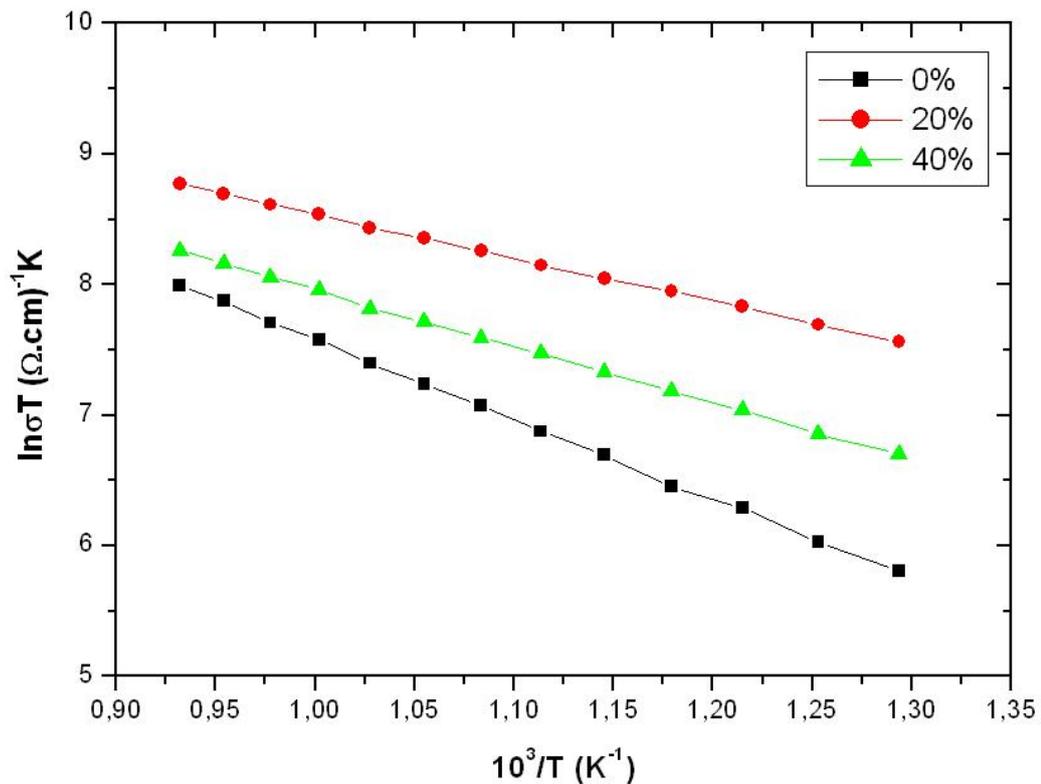


Figura 4.10: Medida da condutividade elétrica em função da temperatura ( $\ln \sigma T \times 1/T$ ) para filmes LSM termicamente tratados a 900°C

Em ambas temperaturas de tratamento térmico observa-se que a condutividade elétrica dos filmes dopados com 20% de estrôncio é bem mais elevada em relação aos filmes intrínsecos. Entretanto, os filmes dopados com 40% assumem valores menores em relação aos dopados com 20%. Esse comportamento pode estar relacionado ao tamanho de cristalitos dos filmes. Como observado na Seção 4.2, a cristalinidade dos filmes aumenta em função da temperatura de tratamento térmico e a largura dos picos de difração diminui, levando a um aumento no tama-

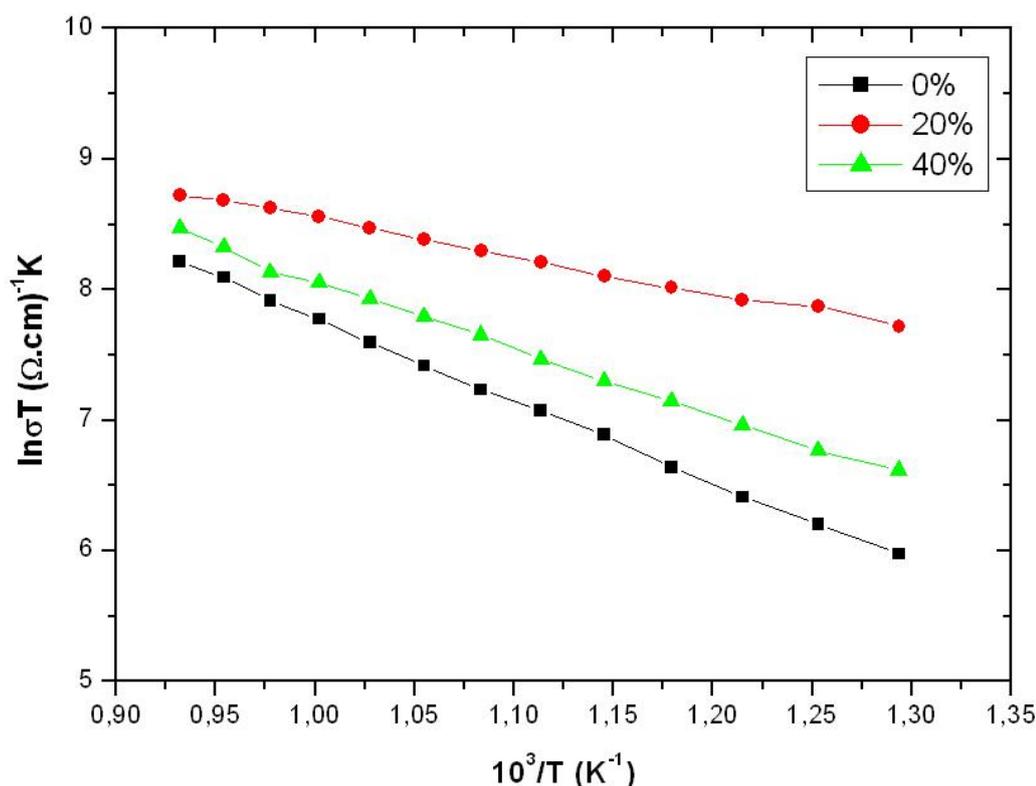


Figura 4.11: Medida da condutividade elétrica em função da temperatura para filmes LSM termicamente tratados a 1000°C

nho das partículas. Desta forma espera-se uma melhora na condutividade do filme já que com o aumento da cristalinidade as barreiras de potencial intergranulares diminuem<sup>2</sup>.

A cristalinidade dos filmes de  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$  aumentou em relação aos filmes intrínsecos, levando a um aumento do tamanho dos cristalitos e a uma elevação em sua condutividade elétrica. Como os filmes dopados com 40%at. de Sr apresentam cristalitos menores, sua resistividade elétrica é maior devido ao espalhamento no contorno de grão (Messias, 1999). Em outras palavras, existe um grande número

<sup>2</sup>Os átomos no contorno de grão estão desordenados, logo, há um grande número de defeitos devido às ligações atômicas incompletas. Isto resulta na formação de estados capazes de capturar portadores, imobilizando-os, o que reduz o número de portadores livres disponíveis para a condução elétrica. Depois de capturar os portadores móveis, estas armadilhas se tornam eletricamente carregadas, criando uma barreira de potencial, que impede o movimento de portadores de um cristalito para outro, reduzindo a mobilidade (Kamins, 1971)

de cristalitos concomitante com barreiras de potencial no contorno de grão o que está relacionado a um alto espalhamento no contorno de grão. Portanto, ainda que a concentração de portadores de carga seja alta, sua mobilidade é baixa e é responsável pela menor condutividade observada nestes filmes.

Portanto, é preciso ressaltar que a tendência na diminuição do tamanho de cristalito em decorrência da inclusão do dopante, pode ser atribuída à possível segregação de Sr nos contornos de grãos, inibindo seu crescimento (Lei *et. al.*, 2002).

Os valores de energia de ativação no processo de condução elétrica dos filmes são apresentados na Tabela 4.3. O decréscimo da energia de ativação com o aumento de  $Sr^{+2}$  no filme pode ser explicado devido ao menor raio iônico dos íons de  $Mn^{+4}$  em relação os íons  $Mn^{+3}$ . Uma vez sabendo-se que a condutividade em filmes LSM ocorre entre os íons de Mn, pode-se afirmar que esta é afetada pelo ângulo de ligação  $Mn - O - Mn$ . Sendo assim, com a introdução de Sr na rede esta ligação pode ter o ângulo distorcido reduzindo a energia de ativação do processo de condução elétrica (Badwal, 2001). O aumento da energia de ativação para os filmes dopados com 40%at., comparados aos filmes dopados com 20%at., pode estar associado ao menor tamanho de cristalito e, também, à presença de imperfeições e defeitos na microestrutura dos filmes.

Os valores calculados para a condutividade elétrica dos filmes à temperatura de 800°C são apresentados na Tabela 4.4. Os filmes dopados com 20%at. de Sr apresentam valores mais elevados que os demais e também mais elevados que valores de condutividade reportados por Yang e colaboradores no estudo de  $La_{0,65}Sr_{0,3}MnO_3$  na forma de volume a uma temperatura de 1000°C, no qual obtiveram uma condutividade elétrica de  $3,50 \text{ Scm}^{-1}$  (Yang *et. al.*, 2003).

Tabela 4.3: Energia de ativação em eV e em kJ/mol para os filmes LSM termicamente tratados a 900 e 1000°C durante 2 horas.

	<b>Energia de ativação</b>			
	<b>900° C</b>		<b>1000° C</b>	
%at. Sr	(eV)	(kJ/mol)	(eV)	(kJ/mol)
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

Tabela 4.4: Condutividade elétrica dos filmes LSM a uma temperatura de medida de 800°C.

%at. Sr	<b>Condutividade Elétrica</b>	
	$\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> )	
	<b>TT = 900° C</b>	<b>TT = 1000°</b>
0	2,75	3,45
20	6,00	5,70
40	3,60	4,45

Tais valores de energia de ativação encontrados são mais elevados<sup>3</sup> que os relatados em um dos mais importantes trabalhos na literatura no estudo de filmes LSM aplicados em PaCOS (Gharbage *et. al.*, 1995). Gharbage e pesquisadores obtiveram um valor de 0,15 eV para filmes de La<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>MnO<sub>3</sub> depositados por *spray-pirólise* em substratos de zircônica estabilizada com ítria em 8mol% (Gharbage *et. al.*, 1995). Contudo, obtiveram para estes filmes uma condutividade elétrica de aproximadamente 2,85 Scm<sup>-1</sup> a uma temperatura de medida de 800°C (Tabela 2.4), valores menores que os atingidos neste presente trabalho em filmes de La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>MnO<sub>3</sub> na mesma temperatura de medida ( $\approx$  6,00 Scm<sup>-1</sup>).

<sup>3</sup>Para se reduzir a energia de ativação dos filmes na faixa de temperatura estudada seria necessário, por exemplo, aumentar o tamanho dos cristalitos. Para isso, poder-se-ia aumentar o fluxo de solução ( $\phi_s$ ) (Regragui *et. al.*, 2000). Porém, este procedimento introduz o problema de trincas nos filmes. Uma quantidade muito grande de gotículas chegam, ao mesmo tempo, no substrato não ocorrendo, a tempo, a decomposição dos óxidos em sua superfície.

Com base nestas análises, conclui-se que os filmes  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$  apresentam maior condutividade que os filmes intrínsecos e dopados com 40%at. Sr nas duas temperaturas de tratamento térmico. Tal fato pode estar associado aos tamanhos de cristalitos e à microestrutura dos filmes. Os valores de energia de ativação dos filmes dopados com 20%at. de Sr são menores que os demais. Portanto, sugere-se que o filme  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$  termicamente tratado a  $900^\circ\text{C}$  é o mais indicado para aplicação como catodo em pilhas a combustível do tipo óxido sólido por apresentar maior condutividade elétrica em toda faixa de temperatura investigada com uma menor temperatura de tratamento térmico.

## 4.5 Caracterização Morfológica

Como já discutido, a microestrutura e morfologia dos filmes obtidos pela técnica de *spray-pirólise* são bastante sensíveis às condições de deposição e processamento térmico, sendo muito importantes para determinar as suas propriedades.

A Figura 4.12 apresenta um filme LSM depositado em substrato 8ZEI. Como abordado na Seção 3.1.1, a amostra apresenta uma borda circular não depositada devido à utilização de uma máscara no processo de deposição para evitar contato elétrico entre filme e chapa aquecedora na caracterização elétrica.



Figura 4.12: Amostra de um filme LSM depositado em substrato de 8ZEI.

As imagens que seguem são micrografias de filmes LSM obtidos sob condições de deposições e tratamentos térmicos nos quais as taxas de aquecimento e resfriamento foram muito altas, cerca de  $15^\circ\text{C}/\text{min}$ . A Figura 4.13 mostra as superfícies e seções transversais dos filmes de LSM termicamente tratados a  $900^\circ\text{C}$ . É importante observar, qualitativamente, que estes filmes apresentam boa aderência ao

substrato. Porém, verifica-se uma grande concentração de trincas, baixa porosidade e espessuras variando entre 5 e  $15\mu\text{m}$ . Além disso, não é possível notar a formação de grãos. O filme  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$  se apresenta bem mais espesso que os demais, o que pode ser resultado de uma menor viscosidade da solução precursora.

Da mesma forma, os filmes termicamente tratados a  $1000^\circ\text{C}$  (Figura 4.14) exibem uma grande quantidade de trincas que são totalmente prejudiciais no que diz respeito à qualidade e desempenho dos filmes. As aberturas das trincas variam entre  $1,2\mu\text{m}$  nos filmes dopados com 40%at. a  $2,0\mu\text{m}$  nos filmes intrínsecos, ou seja, elas tendem a diminuir com o aumento da concentração de dopante (Gharbage *et al.*, 1995).

Assim, em decorrência destes resultados, foram produzidos novos filmes controlando-se, com maior precisão e com taxas mais lentas, o aquecimento e resfriamento antes e após a deposição. Da mesma maneira, o tratamento térmico foi realizado empregando-se uma taxa de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ . As amostras preparadas nestas condições foram as empregadas para a realização das caracterizações estruturais, composicionais e elétricas já discutidas.

As Figuras 4.15 e 4.16 exibem, respectivamente, as imagens de MEV das superfícies de filmes LSM termicamente tratados a  $900$  e  $1000^\circ\text{C}$  com taxa de aquecimento de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ . Estas análises nos permitem afirmar que:

- Nota-se que estes filmes apresentam menor concentração de trincas que os filmes termicamente tratados com taxa de aquecimento de  $15^\circ\text{C}/\text{min}$ ;
- É possível constatar a formação de grãos com seus respectivos contornos bem definidos;
- Os filmes dopados com 40%at. de Sr apresentam superfícies mais rugosas e irregulares que os demais, o que também pode explicar o decréscimo em sua condutividade elétrica.

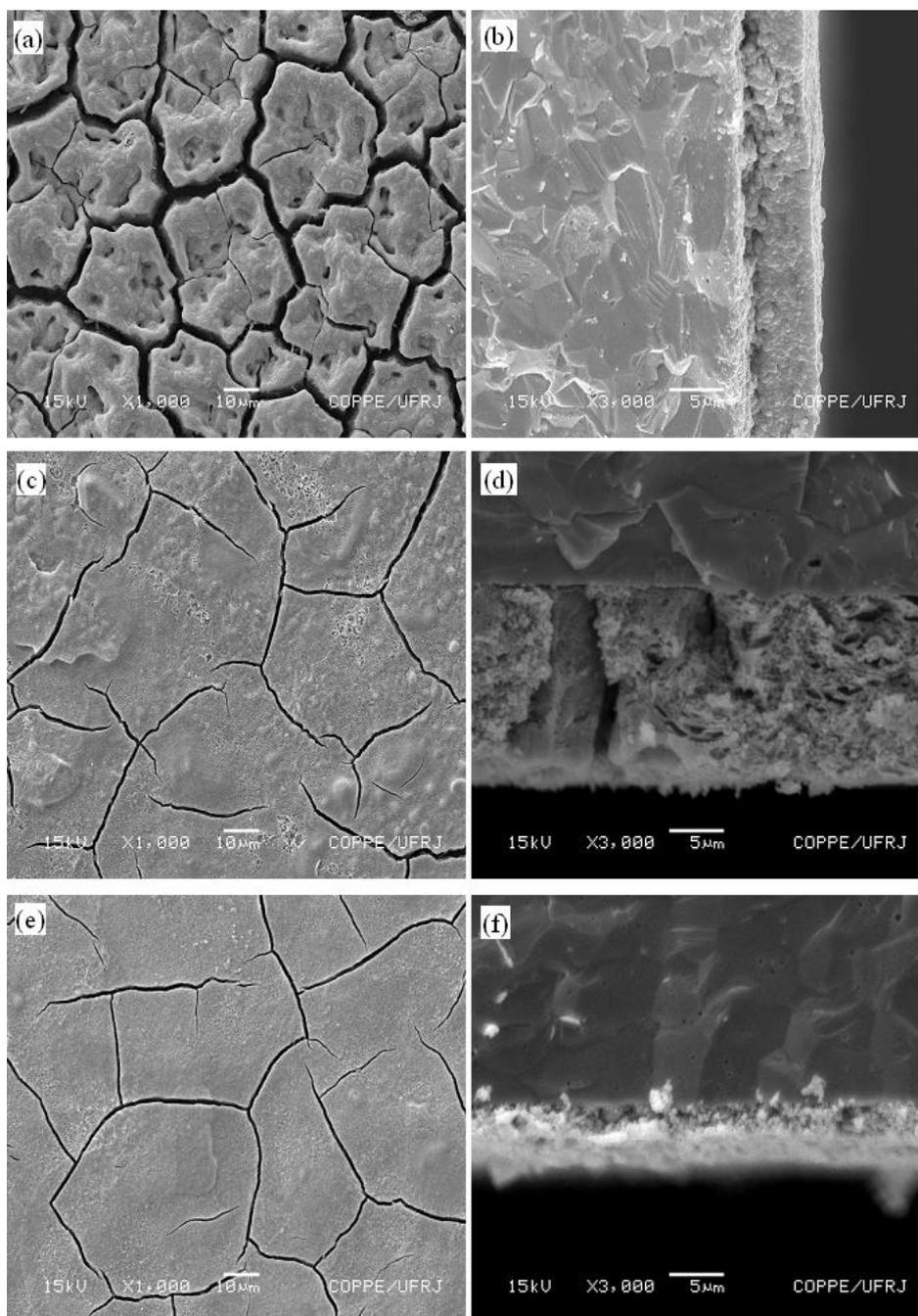


Figura 4.13: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das superfícies e seções transversais de filmes LSM termicamente tratados a 900°C com taxa de aquecimento de 15°C/min: (a,b)  $\text{LaMnO}_3$ , (c,d)  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$  e (e,f)  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ .

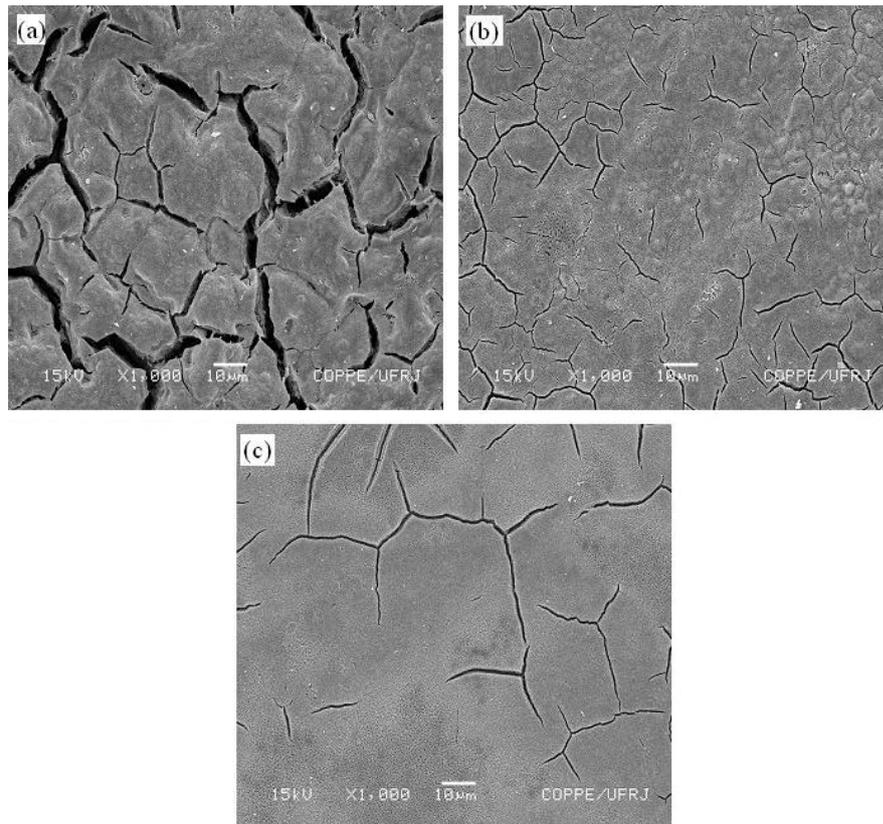


Figura 4.14: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das superfícies de filmes LSM termicamente tratados a 1000°C com taxa de aquecimento de 15°C/min: (a)  $\text{LaMnO}_3$ , (b)  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$  e (c)  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ .

Como discutido na Seção 2.2.4, a porosidade do catodo de uma pilha a combustível é um relevante fator para o abastecimento de oxigênio através dos poros onde ocorre a redução no contorno de fase tripla. As Figuras 4.17 e 4.18 mostram, respectivamente, os cortes transversais de filmes LSM tratados a 900 e 1000°C. Estas micrografias revelam que:

- Os filmes intrínsecos são mais densos que os filmes dopados nas duas temperaturas de tratamento térmico (Figuras 4.17(a) e 4.18(a));
- Os filmes dopados, termicamente tratados a 900°C, apresentam estruturas altamente porosas e boa aderência aos substratos (Figuras 4.17(b) e (c));
- Os filmes dopados, termicamente tratados a 1000°C, são porosos, com distribuição regular de poros e apresentam boa aderência ao substrato (verificado com teste de fita adesiva) (Figuras 4.18(b) e (c));

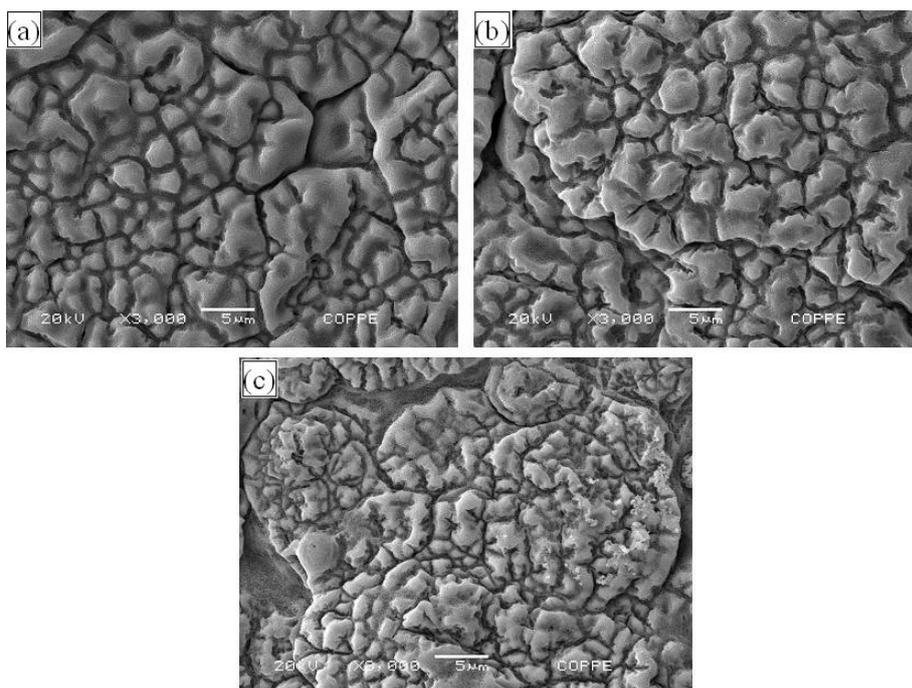


Figura 4.15: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das superfícies de filmes LSM termicamente tratados a 900°C com taxa de aquecimento controlada a 3°C/min: (a)  $\text{LaMnO}_3$ , (b)  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$  e (c)  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ .

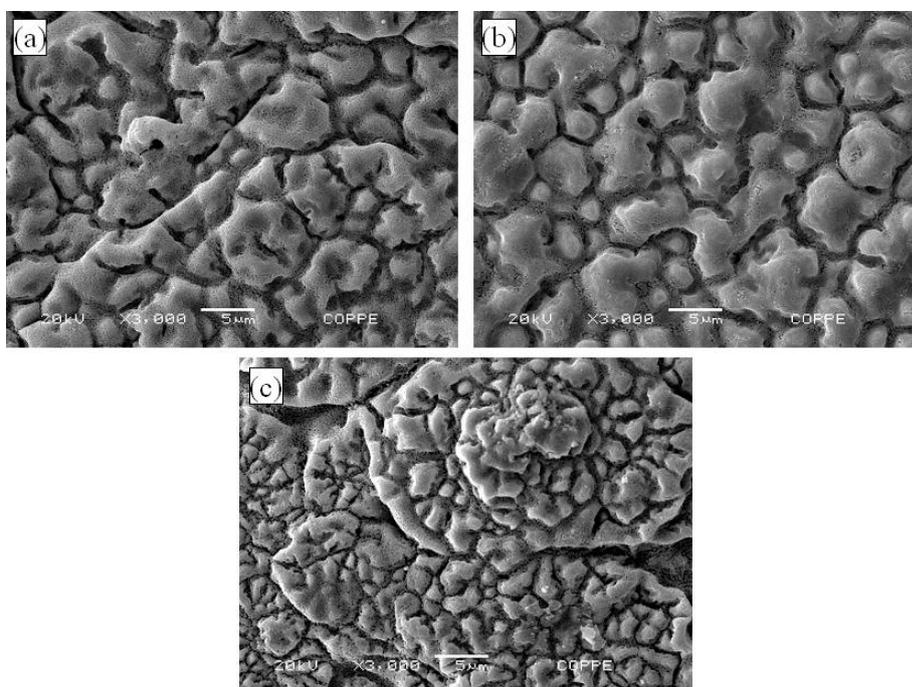


Figura 4.16: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das superfícies de filmes LSM termicamente tratados a 1000°C com taxa de aquecimento controlada a 3°C/min: (a)  $\text{LaMnO}_3$ , (b)  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$  e (c)  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ .

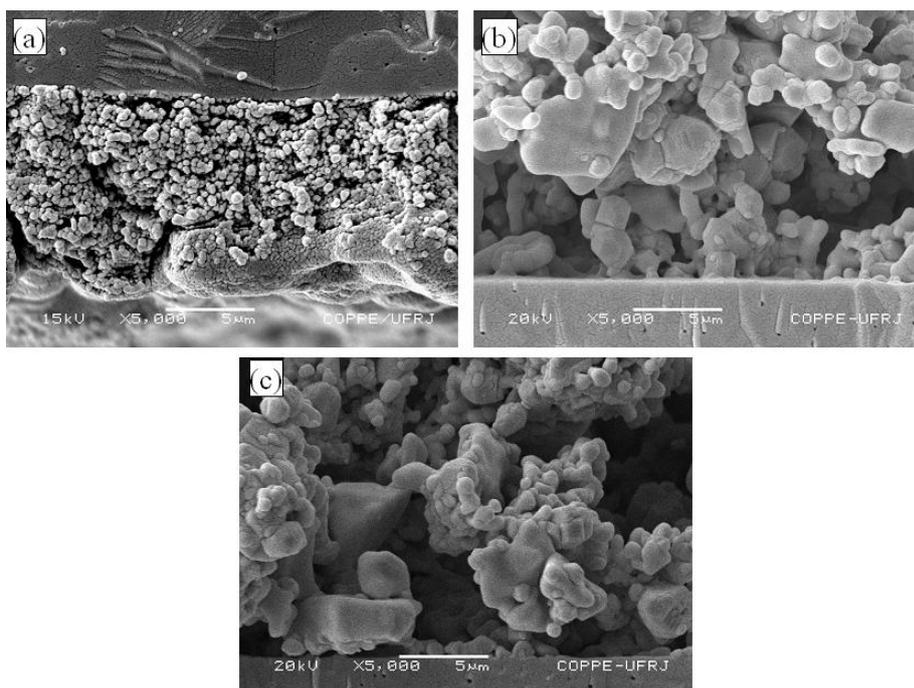


Figura 4.17: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das seções transversais de filmes LSM termicamente tratados a 900°C com taxa de aquecimento controlada a 3°C/min: (a)  $\text{LaMnO}_3$ , (b)  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$  e (c)  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ .

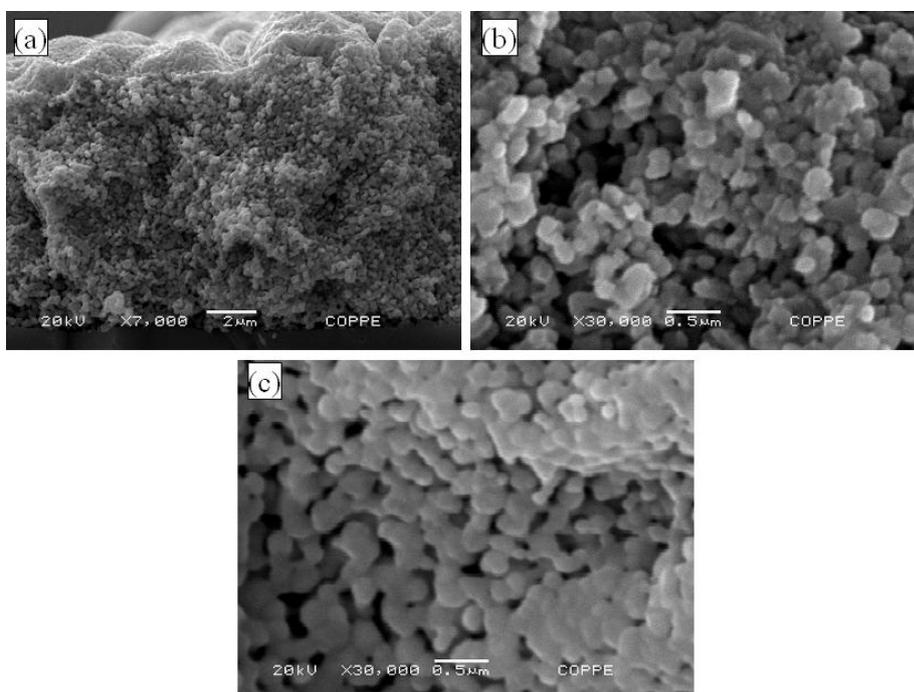


Figura 4.18: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das seções transversais de filmes LSM termicamente tratados a 1000°C com taxa de aquecimento controlada a 3°C/min: (a)  $\text{LaMnO}_3$ , (b)  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$  e (c)  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ .

A morfologia da seção transversal do filme  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$  termicamente tratado a  $900^\circ\text{C}$  é mostrada em diferentes aumentos na Figura 4.19. Nota-se uma estrutura altamente porosa e aderente ao substrato que, como já explicitado, constitui uma característica de suma importância no transporte do gás oxigênio até os sítios de redução.

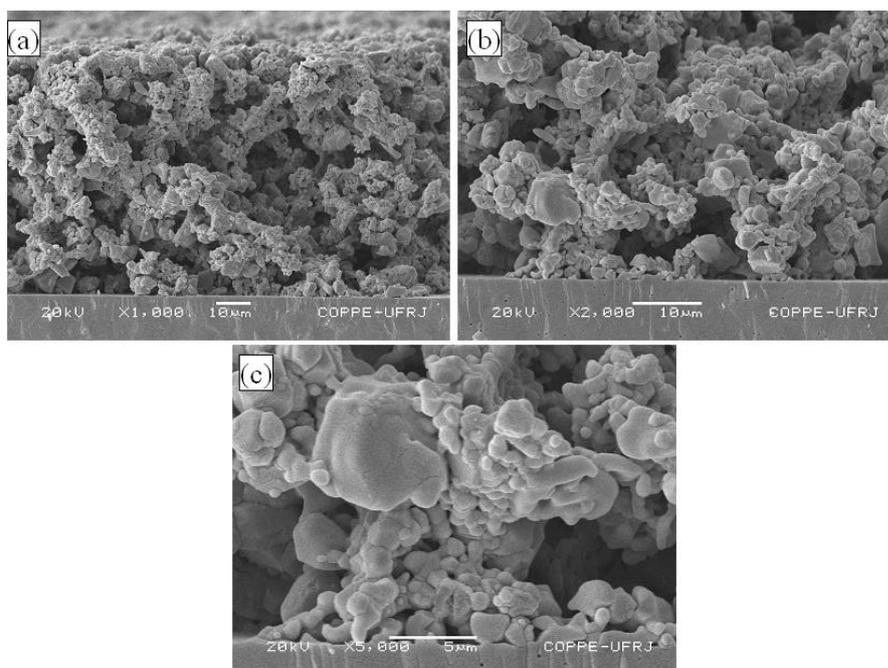


Figura 4.19: Imagens de microscopia eletrônica de varredura mostrando a estrutura porosa de filme  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$  termicamente tratado a  $900^\circ\text{C}$  em diferentes aumentos: (a)  $\times 1.000$ , (b)  $\times 2.000$  e (c)  $\times 5.000$ .

As Figuras 4.20, 4.21 e 4.22 exibem, com maior detalhe, a estrutura dos grãos dos filmes tratados a  $900^\circ\text{C}$ , dopados, respectivamente, em 0, 20 e 40%at. Sr. Os grãos são formados por aglomerados de partículas (ou cristalitos). Estas micrografias indicam que, além da porosidade do filme em si (*macroporosidade*), existe a microporosidade, atribuída aos interstícios presentes nos grãos. Esta porosidade é estimada em torno de 20% nos filmes intrínsecos e 35% nos filmes dopados.

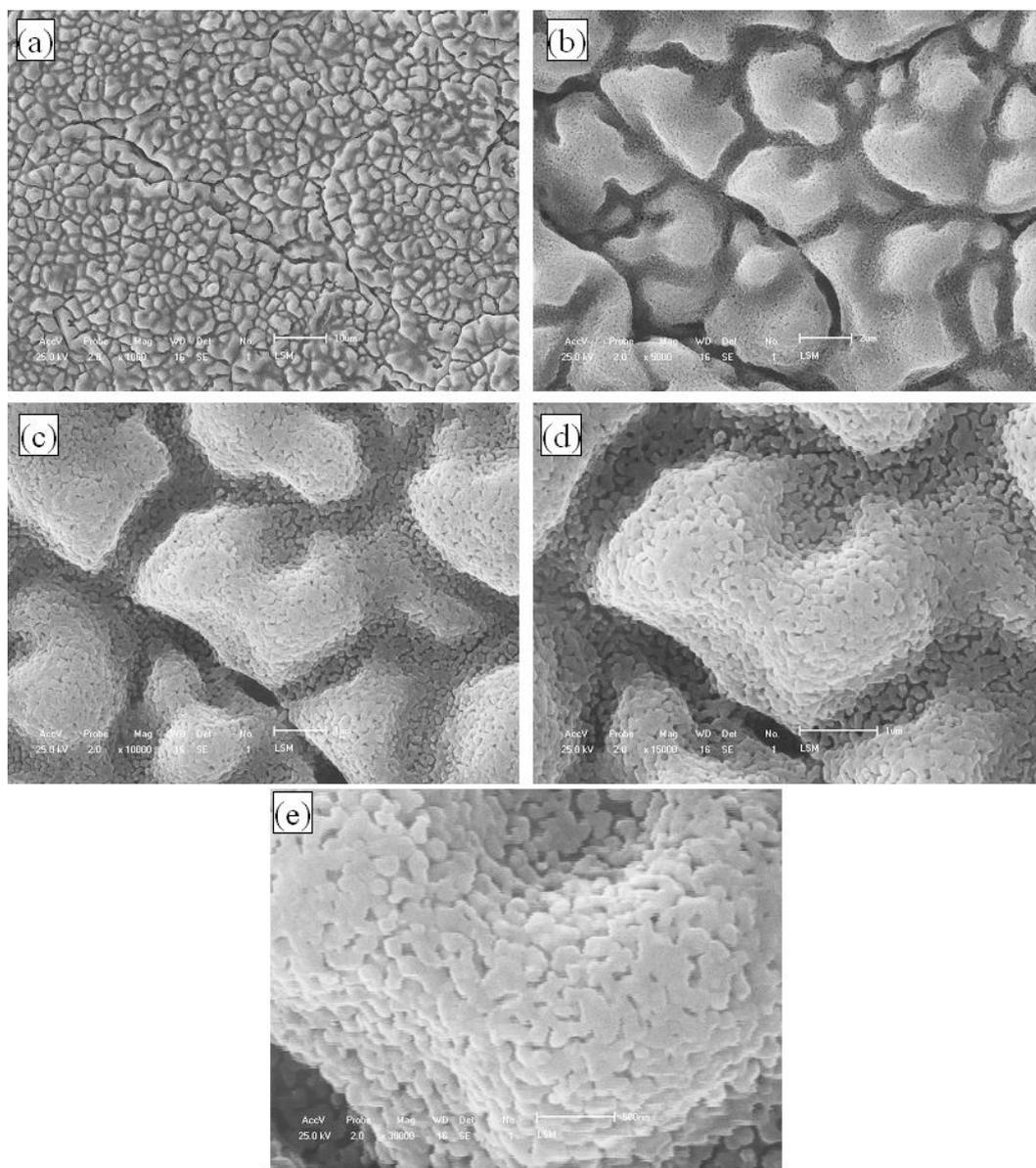


Figura 4.20: Imagens de microscopia eletrônica de varredura mostrando a ampliação da estrutura porosa do filme LaMnO<sub>3</sub> termicamente tratado a 900°C: (a)  $\times 1.000$ , (b)  $\times 5.000$ , (c)  $\times 10.000$ , (d)  $\times 15.000$  e (e)  $\times 30.000$ .

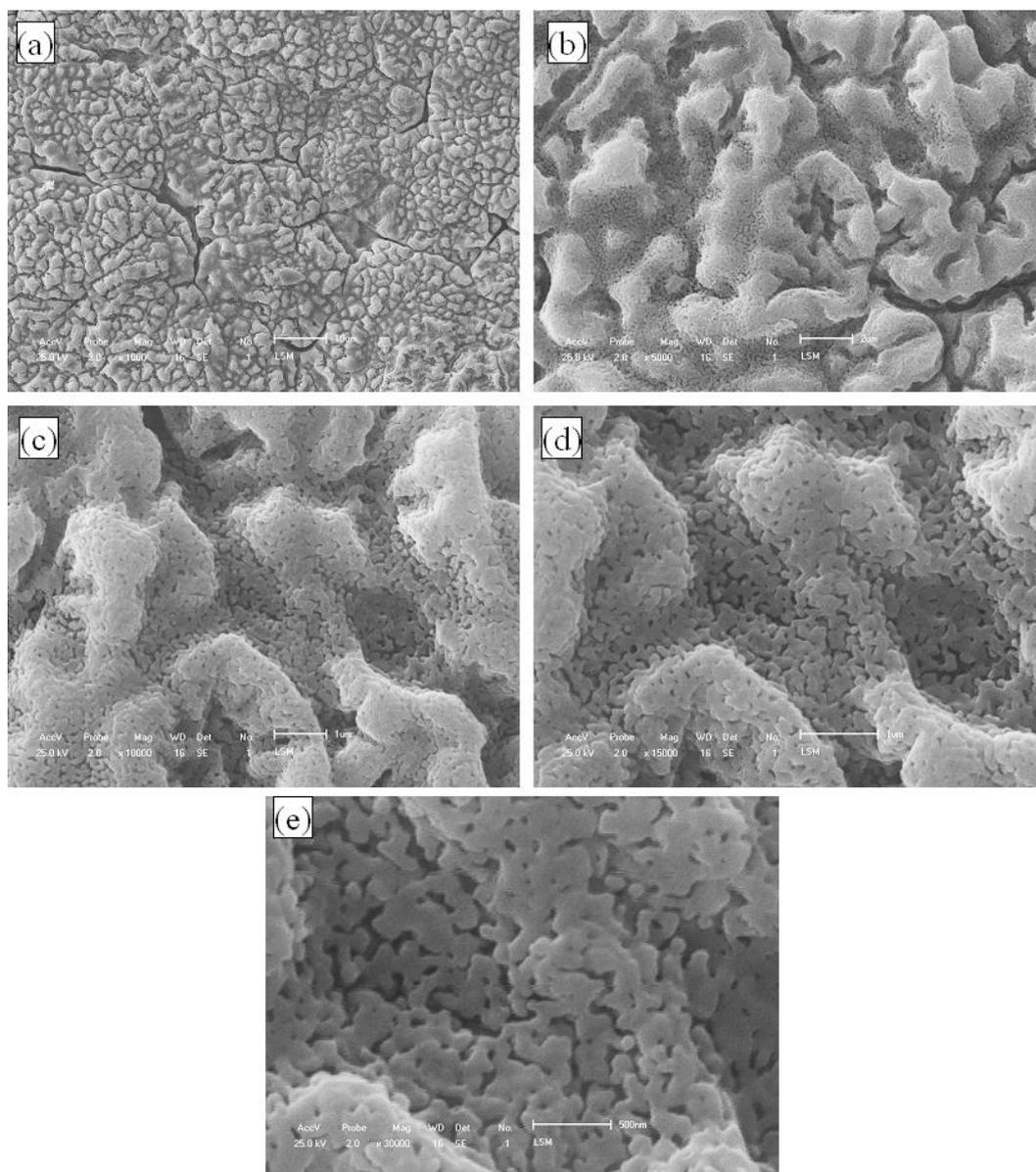


Figura 4.21: Imagens de microscopia eletrônica de varredura mostrando a ampliação da estrutura porosa do filme  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  termicamente tratado a  $900^\circ\text{C}$ : (a)  $\times 1.000$ , (b)  $\times 5.000$ , (c)  $\times 10.000$ , (d)  $\times 15.000$  e (e)  $\times 30.000$ .

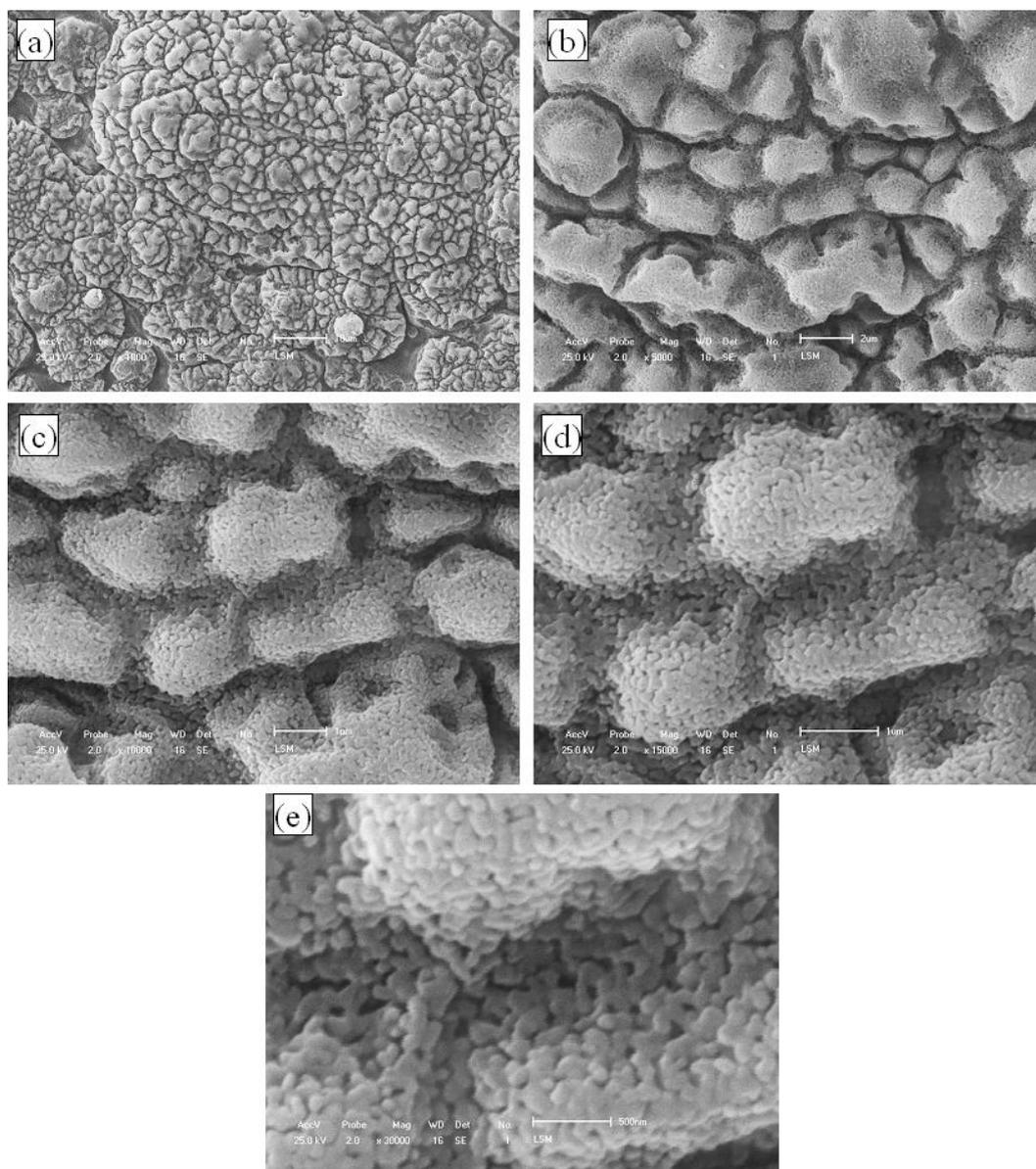


Figura 4.22: Imagens de microscopia eletrônica de varredura mostrando a ampliação da estrutura porosa do filme  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$  termicamente tratado a  $900^\circ\text{C}$ : (a)  $\times 1.000$ , (b)  $\times 5.000$ , (c)  $\times 10.000$ , (d)  $\times 15.000$  e (e)  $\times 30.000$ .

Nas Figuras 4.17(a) e 4.19(a) podem ser estimadas espessuras de  $\approx 10\mu\text{m}$  para os filmes intrínsecos e  $\approx 60\mu\text{m}$  para os filmes dopados. Ressalva-se que o tempo de deposição empregado para obtenção destas amostras foi de 30 min. Desta forma, foram preparados filmes, termicamente tratados a  $900^\circ\text{C}$ , com tempo de deposição reduzido para 15 min a fim de se medir, em segunda análise, suas espessuras. A Figura 4.23 mostra as seções transversais para medida das espessuras de tais filmes. Estes assinalam espessuras de aproximadamente  $4,0\mu\text{m}$  (filme intrínseco) e  $7,0\mu\text{m}$  (filmes dopados), as quais são requeridas para catodos empregados em PaCOS (Charpentier *et. al.*, 2000).

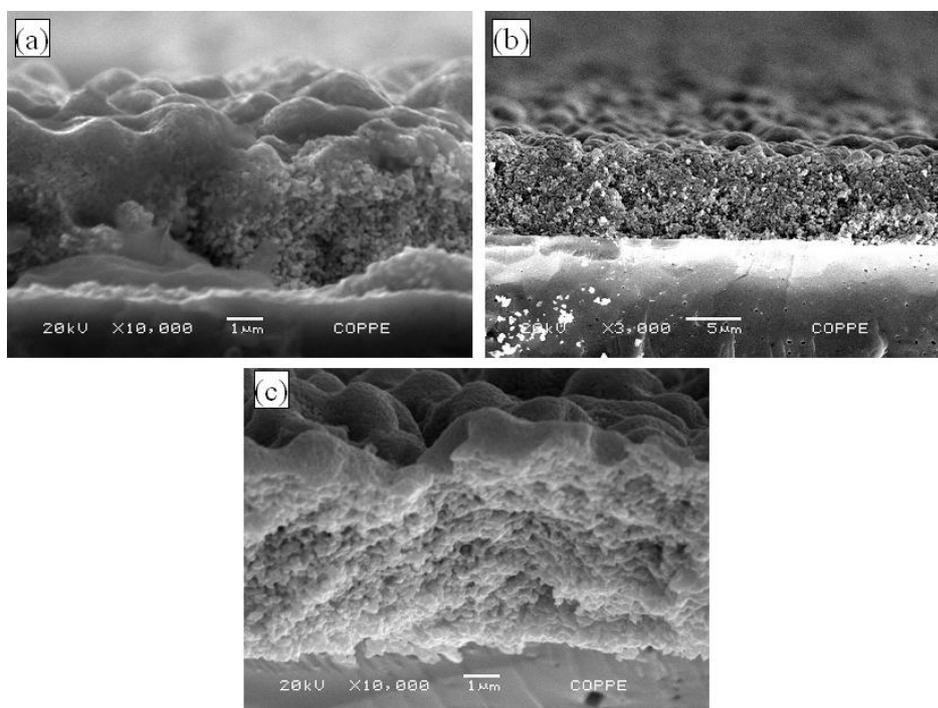


Figura 4.23: Imagens de microscopia eletrônica de varredura para verificação das espessuras das seções transversais de filmes LSM termicamente tratados a  $900^\circ\text{C}$  com tempo de deposição de 15 min: (a)  $\text{LaMnO}_3$ , (b)  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$  e (c)  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ .

Assim sendo, entende-se que a taxa de deposição inicial é mais lenta, pois ainda não se completou a adsorção<sup>4</sup> dos reagentes na superfície do substrato e/ou que os filmes dopados, quando submetidos a tratamento térmico, sofrem maior

<sup>4</sup>Adsorção é o processo no qual as moléculas de um fluido (o adsorvato/adsorbato) formam uma ligação com uma superfície sólida (o adsorvente); o grau de adsorção depende da temperatura, da pressão e da área da superfície. As forças que atraem o adsorvato podem ser químicas ou físicas.

efeito no que diz respeito ao seu crescimento e, conseqüentemente, ao aumento da porosidade.

Destarte, conclui-se que a microestrutura dos filmes LSM está intimamente ligada às condições de preparação e tratamento térmico dos mesmos. As imagens de microscopia eletrônica de varredura revelaram que o aumento na concentração de dopante elevam a espessura e porosidade dos filmes. Mostraram, ainda, que os filmes depositados e termicamente tratados com taxas de aquecimentos mais lentas apresentam superfícies homogêneas, com contornos de grãos bem definidos, alta porosidade e boa aderência ao substrato.

# Capítulo 5

## Conclusões

- As pilhas a combustível constituem uma tecnologia de alta eficiência na conversão de energia química em energia elétrica. São superiores em relação a outras fontes de energia quanto ao seu desempenho, durabilidade, conveniência, custo final e, principalmente, ao que diz respeito à preservação ambiental.
- As variáveis de parâmetros de deposição pelo método de *spray-pirólise* e tratamento térmico permitem a obtenção de uma vasta gama de filmes com as mais diversificadas características e funcionalidades.
- As propriedades estruturais, composicionais, morfológicas e elétricas de filmes de LSM apresentam uma dependência recíproca e mutuamente dependentes dos parâmetros de deposição e de tratamento térmico dos mesmos.
- A temperatura de deposição dos filmes foi fixada em 400°C baseada nas seguintes observações:
  - Uma temperatura mais baixa provoca a formação de um filme denso, com aspecto “molhado”, propício à formação de trincas;
  - Uma temperatura mais elevada resulta em uma redução da taxa de deposição. O que também pode levar à não formação dos filmes pelo fato de a decomposição dos óxidos ocorrer acima dos substratos.

- As análises térmicas confirmaram que as temperaturas de tratamento térmico devem ser mantidas, por segurança,  $\geq 900^{\circ}\text{C}$ , haja vista a formação da estrutura da *perovskita* acontece em torno de  $850^{\circ}\text{C}$ .
- Através da análise de raios-X constatou-se que os tratamentos térmicos propiciaram a formação da fase da estrutura da *perovskita* para todos os filmes produzidos. Foram obtidos filmes dopados com Sr com tamanho de cristalito entre 41 e 47nm. Nota-se ainda, não haver a formação de fases secundárias nos filmes provenientes da interação LSM/8ZEI.
- As análises por EDS mostraram que a concentração de dopante nos filmes  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$  é proporcional à concentração de dopante na solução precursora. Apesar de as análises semi-quantitativas por EDS apontarem uma pequena deficiência de Mn no sítio *B* e um excesso de La no sítio *A*, este resultado é irrelevante, uma vez que não foi detectada a formação de segundas fases nas análises de raios-X.
- A condutividade elétrica dos filmes dopados com 20%at. de estrôncio medida a  $800^{\circ}\text{C}$  é mais elevada em relação aos demais filmes nas duas temperaturas de tratamento térmico (6,00 S/cm para o filme tratado a  $900^{\circ}\text{C}$ ). Este comportamento pode ser atribuído aos menores tamanhos de cristalitos calculados para os filmes dopados com 40%at. Isto porque com a diminuição no tamanho dos cristalitos têm-se um elevado número de barreiras de potencial em conjunção com a larga região de depleção na região do contorno de grão o que leva a uma baixíssima mobilidade dos portadores de carga, ainda que a concentração desta seja alta.
- Os filmes termicamente tratados a uma taxa de aquecimento de  $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$  apresentaram grande concentração de trincas, não sendo perceptível a formação de grãos em sua extensão. Assim, novos filmes foram produzidos e termicamente tratados com taxa de aquecimento igual a  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , os quais apresentam morfologia com baixa densidade de trincas, aderência ao substrato, boa formação de grãos e alta porosidade.

- Sugere-se, portanto, que o filme  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$  com tempo de deposição de 15 min, termicamente tratado a  $900^\circ\text{C}$  com taxa de aquecimento de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  é o mais indicado para utilização como catodo em pilhas a combustível do tipo óxido sólido por apresentar maior condutividade elétrica com uma menor temperatura de tratamento térmico.

## Sugestões para futuros trabalhos

- Medir e controlar com maior precisão o fluxo da solução precursora para melhor domínio da espessura e porosidade dos filmes, além do refino da reprodutibilidade das amostras.
- Realizar um estudo comparativo dos métodos de deposição por spray pressurizado, ultrassônico e eletrostático visando uma otimização da microestrutura dos filmes.
- Obtenção e caracterização de catodos dopados com Ca, Fe, Cr, entre outros, a fim de se estudar os diversos efeitos destes dopantes na microestrutura e condutividade elétrica destes filmes.
- Medida de condutividade utilizando o método de quatro pontas e impedância AC que permite avaliar a contribuição da condutividade elétrica do grão e do contorno de grão para a condutividade elétrica total do filme.
- Caracterização das interfaces interconector/anodo/eletrólito/catodo/interconector em parceria com outros pesquisadores.
- Desenvolvimento e teste de desempenho de meias pilhas catodo/eletrólito/anodo/interconector.
- Aplicação do conceito de interface gradual ao catodo da PaCOS-TI, usando dois materiais, a zircônia estabilizada com ítria (ZEI) e a manganita de lantânio dopada com estrôncio, o que pode ser realizado a partir de uma nova configuração no processo de deposição de filmes por *spray-pirólise*. Nesta nova configuração, um bico atomizador com duas entradas de soluções pode ser adotado, admitindo-se, na primeira etapa de deposição, a solução contendo os reagentes da ZEI.
- Sugere-se, ainda, a deposição de filmes com porosidade gradual, que pode ser controlada com a variação do fluxo da solução precursora e da temperatura de substrato.

## Referências Bibliográficas

1. Abrutis, A., Teiserskis, A., Garcia, G., Kubilius, V., Saltyte, Z., Salciunas, Z., Faucheux, V., Figueras, A., Rushworth, S. (2004) *Preparation of dense, ultra-thin MIEC ceramic membranes by atmospheric spray-pyrolysis technique*. Journal of Membrane Science 240:113–122.
2. Agashe, C., Marathe, B.R., Takwale, M.G., Bhide, V.G. (1988) *Structural properties of SnO<sub>2</sub>:F films deposited by spray pyrolysis technique*. Thin Solid Films 164:261–264.
3. Aguiar, P., Adjiman, C.S., Brandon, N.P. (2005) *Anode-supported intermediate-temperature direct internal reforming solid oxide fuel cell II. Model-based dynamic performance and control*. Journal of Power Sources 147:136–147.
4. Amado, R.S., Malta, L.F.B., Garrido, F.M.S., Medeiros, M.E. (2007) *Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações*. Quim. Nova 30:189–197.
5. Anderson, P.W., Hasegawa, H. (1955) *Considerations on Double Exchange*. Phys. Rev. 100:675.
6. Asamitsu, A., Moritomo, Y., Tomioka, Y., Arima, T., Tokura, Y. (1995) *A structural phase transition induced by an external magnetic field*. Nature 373:407.
7. Archibald, W., Zhou, J.S., Goodenough, J.B. (1996) *First order transition at  $T_C$  in the orthomanganites*. Phys. Rev. B 53:14445–14449.
8. Badwal, S.P.S. (2001) *Stability of solid oxide fuel cell components*. Solid State Ionics 143:39–46.

9. Bard, A.J., Faulkner, L.R. (1980) *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Wiley: New York.
10. Billinge, S.J.L., DiFrancesco, R.G., Kwei, G.H., Neumeier, J.J., Thompson, J.D. (1996) *Direct Observation of Lattice Polaron Formation in the Local Structure of  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$* . Phys. Rev. Lett. 77:715.
11. Brandon, N.P., Skinner, S., Steele, B.C.H. (2003) *Recent advances in materials for fuel cell*. Annu. Rev. Mater. Research 33:183–213.
12. Callister, W.D. (2002) *Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução*. LTC 5<sup>a</sup> ed. 427–428.
13. Charojrochkul, S., Choy, K.L., Steele, B.C.H. (2004a) *Flame assisted vapour deposition of cathode for solid oxide fuel cells. 1. Microstructure control from processing parameters*. Journal of the European Ceramic Society 24:2515–2526.
14. Charojrochkul, S., Lothian, R.M., Choy, K.L., Steele, B.C.H. (2004b) *Flame assisted vapour deposition of cathode for solid oxide fuel cells. 2. Modelling of processing parameters*. Journal of the European Ceramic Society 24:2527–2535.
15. Charpentier, P., Fragnaud, P., Schleich, D.M., Gehain, E. (2000) *Preparation of thin film SOFCs working at reduced temperature*. Solid State Ionics 135:373–380.
16. Choy, K.L., Charojrochkul, S., Steele, B.C.H. (1997) *Fabrication of cathode for solid oxide fuel cells using flame assisted vapour deposition technique*. Solid State Ionics 96:49–54.
17. Cortés-Escobedo, C.A., Muñoz-Saldaña, J., Bolarín-Miró, A.M., -de Jesús, F.S. (2008) *Determination of strontium and lanthanum zirconates in YPSZ-LSM mixtures for SOFC*. Journal of Power Sources 180:209–214.

18. Damos, F.S., Mendes, R.K., Kubota, L.T. (2004) *Aplicações de QCM, EIS e SPR na investigação de superfícies e interfaces para o desenvolvimento de (bio)sensores*. Química Nova 27 no.6.
19. de Gennes, P.G. (1961) *Effects of Double Exchange in magnetic crystals*. Phys. Rev. 118:141.
20. de Florio, D.Z., Fonseca, F.C., Muccillo, E.N.S., Muccillo, R. (2004) *Materiais cerâmicos para células a combustível*. Cerâmica 50:275–290.
21. Dyer, C.K. (1999) *Replacing the Battery in Portable Electronics*. Scientific American 281:88–93.
22. Floch, H.G., Belleville, F., Priotton, J.J. (1995) *Sol-gel optical coatings for lasers*. I. Am. Ceram. Soc. Bull. 74:60–63.
23. Gaudon, M., Robert, C.L., Ansart, F., Dessemond, L., Stevens, P. (2004) *Evaluation of sol-gel process for the synthesis of  $La_{1-x}Sr_xMnO_{3+\delta}$  cathodic multi-layers for solid oxide fuel cells*. Journal of Power Sources 133:214-222.
24. Gaudon, M., Robert, C.L., Ansart, F., Stevens, P., Rousset, A. (2002) *Preparation and characterization of  $La_{1-x}Sr_xMnO_{3+\delta}$  powder by sol-gel processing*. Solid State Sciences 4:125–133.
25. Ge, X., Huang, X., Zhang, Y., Lu, Z., Xu, J., Chen, K., Dong, D., Liu, Z., Miao, J., Su, W. (2006) *Screen-printed thin YSZ films used as electrolytes for solid oxide fuel cells*. Journal of Power Sources (em Impressão).
26. Gharbage, B., Mandier, F., Lauret, H., Roux, C., Pagnier, T. (1995) *Electrical properties of  $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$  thin films*. Solid State Ionics 82:85–94.
27. Gomes Neto, E.H. (2005) *Hidrogênio - Evoluir Sem Poluir: A era do hidrogênio, das energias renováveis e das células a combustível*. Brasil H<sub>2</sub>. Fuel Cell Energy.
28. Guo, R.S., Wei, Q.T., Li, H.L., Wang, F.H. (2006) *Synthesis and properties of  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  cathode by gel combustion*. Materials Letters 60:261–265.

29. Hamedani, H.A., Dahmen, K.H., Li, D., Peydaye-Saheli, H., Garmestani, H., Khaleel, M. (2008) *Fabrication of gradient porous LSM cathode by optimizing deposition parameters in ultrasonic spray pyrolysis*. *Materials Science and Engineering B* xx:xx–xx.
30. Hart, N.T., Brandon, N.P., Day, M.J., Lapeña-Rey, N. (2002) *Functionally graded composite cathodes for solid oxide fuel cells*. *Journal of Power Sources* 106:42–50.
31. Haertling, G.H. (1999) *Ferroelectric ceramics: History and technology*. *J. Am. Ceram. Soc.* 82:797.
32. Hotza, D. (1997) *Artigo revisão: colagem de folhas cerâmicas*. *Cerâmica* 43:159–166.
33. Imanishia, N., Matsumura, T., Sumiya, Y., Yoshimura, K., Hirano, A., Takeda, Y., Mori, D., Kanno, R. (2004) *Impedance spectroscopy of perovskite air electrodes for SOFC prepared by laser ablation method*. *Solid State Ionics* 174:245–252.
- Scoping Paper. IPHE
34. Jahn, H.A., Teller, E. (1937) *Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States. I - Orbital Degeneracy* *Proc. Roy. Soc. A* 161:220.
35. Jiang, J., Kucernak, A. (2002) *Nanostructured platinum as an electrocatalyst for the electrooxidation of formic acid*. *J. Electroanal. Chem.* 520:64–70.
36. Jiang, S.P. (2003) *Issues on development of (La,Sr)MnO<sub>3</sub> cathode for solid oxide fuel cells*. *Journal of Power Sources* 124:390–402.
37. Jiang, S.P., Wang, W. (2005) *Sintering and grain growth of (La,Sr)MnO<sub>3</sub> electrodes of solid oxide fuel cells under polarization*. *Solid State Ionics* 176:1185–1191.
38. Jin, S., Tiefel, T.H., McCormack, M., Fastnacht, R.A., Ramesh, R., Chen, L.H. (1994) *Thousandfold Change in Resistivity in Magnetoresistive La-Ca-Mn-O Films*. *Science* 264:413.

39. Jonker, G.H., van Santen, J.H. (1950) *Ferromagnetic compounds of Manganese with Perovskite structure*. Physica 16:337.
40. Kamins, T.I. (1971) *Hall mobility in chemically deposited polycrystalline silicon*. J. Appl. Phys. 42:4357–4365.
41. Karim, D.P., Aldred A.T. (1979) *Localized level hopping transport in La(Sr)CrO<sub>3</sub>*. Phys. Rev. B 20:2255–2263.
42. Kenjo, T., Nishiya, M. (1992) *LaMnO<sub>3</sub> air cathodes containing ZrO<sub>2</sub> electrolyte for high temperature solid oxide fuel cells*. Solid State Ionics 57:295–302.
43. Klug, H.P., Alexander, L.E. (1974) *X-ray diffraction procedures*, John Wiley & Sons, New York.
44. Kordesch, K., Simader, G. (1996) *Fuel Cells and their applications*. New York: VCH Journals.
45. Korotcenkov, G. Brinzari, V., Schwank, J., Kibattista, M., Vasiiev, A. (2001) *Peculiarities of SnO<sub>2</sub> thin film deposition by spray pyrolysis for gas sensor application*. Sensor and Actuator B 77:244–252.
46. Kuo, J.H., Anderson, H.U., Howard, S.A. (1990) *Oxidation-reduction behavior of undoped and Sr-doped LaMnO<sub>3</sub>: Defect structure, electrical conductivity, and thermoelectric power*. J. Solid State Chem. 87:55–63.
47. Kusters, R.M., Singleton, J., Keen, D.A., McGreevy, R., Hayes, W. (1989) *Magneto-resistance measurements on the magnetic semiconductor Nd<sub>0.5</sub>Pb<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub>*. Physica B 155:362.
48. Lanzara, A., Saini, N.L., Brunelli, M., Natali, F., Bianconi, A., Radaelli, P.G., Cheong, S.W. (1998) *Crossover from Large to Small Polarons across the Metal-Insulator Transition in Manganites*. Phys. Rev. Lett. 81:878.
49. Larminie, J. (2002) *Fuel Cells*. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley and Sons, Inc.

50. Laukhin, V., Abad, L.L., Balcells, L., Fontcuberta, J., Martínez, B., Gorbenko, O., Kaul, A. (2005) *Charge inhomogeneities in  $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$  epitaxial thin films*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 290–291:921–923.
51. Leite, H.M.E. (2002) *Caracterização estrutural e elétrica de filmes finos de manganita e cromita de lantânio*. Monografia de graduação. Universidade Estadual Norte Fluminense.
52. Lei, Y., Ito, Y., Browning, N.D., Mazanec, T.J. (2002) *Segregation effects at grain boundaries in fluorite-structured ceramics* Journal of the American Ceramic Society 85:2359-2363.
53. Lenormand, P., Castillo, S., Gonzalez, J.R., Laberty-Robert, C., Ansart, F. (2005) *Lanthanum ferromanganites thin films by sol–gel process. Influence of the organic/inorganic R ratio on the microstructural properties*. Solid State Sciences 7:159–163.
54. Li, C.J., Li, C.X., Wang, M. (2005) *Effect of spray parameters on the electrical conductivity of plasma-sprayed  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  coating for the cathode of SOFCs*. Surface and Coatings Technology 198:278–282.
55. Lim, D.P., Lim, D.S., Oh, J.S., Lyo, I.W. (2005) *Influence of post-treatments on the contact resistance of plasma-sprayed  $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$  coating on SOFC metallic interconnector*. Surface and Coatings Technology 200:1248–1251.
56. Mackor, A., Koster, T.P.M., Kraaijkamp, J.G., Gerretsen, J., van Eijk, J.P.G.M. (1991) *Proc. Second Intern. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells*. Brussels, Belgium pp. 463-471.
57. McIntosh, S., Gorte, R.J. (2004) *Direct Hydrocarbon Solid Oxide Fuel Cells*. Chemical Reviews 104:4845–4866.
58. Mendelson, M.I. (1969) *Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics*. J. Am. Ceram. Soc. 52:443–446.
59. Messias, F.R., Vega, B.A.V., Scalvi, L.V.A., Siu Li, M., Santilli, C.V., Pulcinelli, S.H. (1999) *Electron scattering and effects of sources of light on photoconduc-*

- tivity of SnO<sub>2</sub> coatings prepared by solgel.* Journal of Non-Crystalline Solids 247:171–175.
60. Messing, G.L., Zhang, S.C., Jayanthi, G.V. (1993) *Ceramic powder synthesis by spray pyrolysis.* J. Am. Ceram. Soc. 76:2707-2726.
61. Minh, N.Q. (1993) *Ceramic Fuel Cells.* Journal of the American Ceramic Society 76:563–588.
62. Minh, N.Q., Montgomery, K., in: Stimming, U., Singhal, S.C., Tagawa, H., Lehner, W. (Eds.) (1997) Proc. 5th Int. Conf. Solid Oxide Fuel Cells, Electrochemical Society, Pennington, NJ, p. 153.
63. Minh, N.Q. (2004) *Solid oxide fuel cell technology features and applications.* Solid State Ionics 174:271-277.
64. Mizusaki, J., Yamauchi, S., Fueki, K., Ishikawa, A. (1984) *Nonstoichiometry of the perovskite-type oxide La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CrO<sub>3-δ</sub>.* Solid State Ionics 12:119–124.
65. Mothé, C.G., Azevedo, A.D. (2002) *Análise Térmica de Materiais.* São Paulo, iEditora.
66. Nagabhushana, B.M., Chakradhar, R.P.S., Ramesh, K.P., Shivakumara C., Chandrappa, G.T. (2006) *Low temperature synthesis, structural characterization, and zero-field resistivity of nanocrystalline. La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3+δ</sub> (0.0 ≤ x ≤ 0.3) manganites.* Materials Research Bulletin 41:1735-1746.
67. Neagu, R., Perednis, D., Princivalle, A., Djurado, E. (2006) *Zirconia coatings deposited by electrostatic spray deposition. Influence of the process parameters.* Surface and Coatings Technology 200:6815–6820.
68. Neamen, D.A. (2003) *Semiconductor Physics and Devices.* McGraw-Hill 3<sup>a</sup> edição.
69. Ohring, M. (1991) *The materials science of thin films.* Academic Press, Inc. 79–177.

70. Orlando, M.T.D., Cunha, A.G., Freitas, J.C.C., Orlando, C.G.P., Bud'ko, S., Giordanengo, v, Sato, I.M., Martinez, L.G., Baggio-Saitovitch, E.M. (2002) *Structure and magnetotransport properties in plasma-sprayed  $\text{La}_{0.78}\text{Sr}_{0.22}\text{MnO}_3$  thick film*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 246:10–15.
71. Peña-Martínez, J., Marrero-López, D., Ruiz-Morales, J.C., Buergler, B.E., Núñez, P., Gauckler, L.J. (2006) *Fuel cell studies of perovskite-type materials for IT-SOFC*. Journal of Power Sources 159:914–921.
72. Perednis, D., Wilhelm, O., Pratsinis, S.E., Gauckler, L.J. (2005) *Morphology and deposition of thin yttria-stabilized zirconia films using spray pyrolysis*. Thin Solid Films 474:84-95.
73. Rabelo, S.S., Venâncio, S.A., Paes Jr, H.R., Silva, G.C., de Miranda, P.E.V., (2007) *Influência do substrato nas propriedades estruturais e morfológicas de filmes de manganita de lantânio dopados com estrôncio depositados por spray-pirólise*. Revista Matéria 12:44-53.
74. Rabin, B.H. (1990) *Modified tape casting method for ceramic joining: application to joining of silicon carbide*. J. Am. Ceram. Soc. 73:2757–2759.
75. Rambabu, B., Ghosh, S., Zhao, W., Jena, H. (2006) *Innovative processing of dense LSGM electrolytes for IT-SOFC's*. Journal of Power Sources 159:21–28.
76. Regragui, M., Addou, M., Outzourhit, A., Bernéde, J.C., Idrissi, E.E. (2000) *Preparation and characterization of pyrolytic spray deposited electrochromic tungstem trioxide films*. Thin Solid Films 358:40–45.
77. Reis Junior, M.S. (2003) *Não-Extensividade Magnética em Manganitas*. Tese de Doutorado. Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas.
78. Rubio-Zuazo, J., Andrés, A., Taboada, S., Prieto, C., Martínez, J.L., Castro, G.R. (2005) *Correlation between atomic structure and magnetic properties of  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  thin films grown on  $\text{SrTiO}_3$  (100)*. Physica B 357:159-164.

79. Senguttuvan, T.D.; Samanta, S.B.; Sood, K.N.; Malhotra, L.K. (2006) Phases in copper-stabilized zirconia solid oxide fuel cells anode material. *Materials Chemistry and Physics*, v. 95, p. 197-201.
80. Shannon, R.D., Prewitt, C.T. (1970) *Revised values of effective ionic radii*. *Acta Cryst.* B26:1046.
81. Shuk, P., Tichonova, L., Guth, U. (1994) *Materials for electrodes based on rare earth manganites*. *Solid State Ionics* 177:177–184.
82. Suda, S., Itagaki, M., Node, E., Takahashi, S., Kawano, M., Yoshida, H., Inagaki, T. (2006) *Preparation of SOFC anode composites by spray pyrolysis*. *Journal of the European Ceramic Society* 26:593–597.
83. Takeda, Y., Nakai, S., Kojima, T., Kanno, R., Imanishi, N., Shen, G.Q., Yamamoto, O. (1991) *Phase relation in the system  $(La_{1-x}A_x)_{1-y}MnO_{3+z}$  (A=Sr and Ca)*. *Mater. Res. Bull.* 26:153–162.
84. Todorovska, R., Petrova, N., Todorovsky, D. (2005) *Spray-pyrolysis deposition of  $LaMnO_3$  and  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  thin films*. *Applied Surface Science* 252:3441–3448.
85. Tovstolytkin, A., Pogorily, A., Vovka, A., Podyalovskii, D., Lezhnenko, I., Matviyenko, A. (2004) *Magnetoresistance and phase separation in thin films of moderately Sr-doped manganites*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 272:1839–1840.
86. Tuller, H.L., Schoonman, J., Riess, I. (1997) *Oxygen Ion and Mixed Conductors and their Technological Applications*. Kluwer Academic Publishers 368.
87. van Roosmalen, J.A.M., Huijsmans, J.P.P., Plomp, L. (1993) *Electrical conductivity in  $La_{1-x}Sr_xMnO_{3+\delta}$* . *Solid State Ionics* 66:279–284.
88. Venâncio, S.A. (2005) *Síntese e caracterização de filmes de manganita de lantânio dopados com estrôncio utilizados como cátodos em pilhas a combustível do tipo óxido sólido*. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Norte Fluminense.

89. Venâncio, S.A., Rabelo, S.S., Paes Jr., H.R. (2005) *Influência das condições de processamento térmico nas propriedades elétricas e estruturais de filmes de manganita de lantânio dopados com estrôncio*. 49° Congresso Brasileiro de Cerâmica.
90. von Helmolt, R., Wecker, J., Holzapfel, B., Schultz, L., Samwer, K. (1993) *Giant Negative Magnetoresistance in Perovskite like  $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_x$  Ferromagnetic Films*. Phys. Rev. Lett. 71:2331–2333.
91. Wang, H.B., Gao, J.F., Peng, D.K., Meng, G.Y. (2001) *Plasma deposition of  $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$  thin films on yttria-stabilized zirconia from aerosol precursor*. Materials Chemistry and Physics 72:297–300.
92. Weber, A., Ivers-Tiffée, E. (2004) *Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications*. Journal of Power Sources 127:273–283.
93. Wollan, E.O., Koehler, W.C. (1955) *Neutron-diffraction study of the magnetic properties of the series of Perovskite-type compounds  $[(1-x)La_xCa]MnO_3$* . Phys. Rev. 100:545–563.
94. Wu, G.R., Sasaki, M., Isa, T., Negishi, H., Inoue, M., Gao, W.X., Xiong, G.C. (2001) *Small polaron effect on carrier recombination in perovskite manganite thin films*. Solid State Communications 118:419–424.
95. Yan, C.H., Huang, Y.H., Wang, Z.M., Zhu, T., Liao, C. S. (2000) *Microstructure and transport properties of sol-gel fabricated  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  nanocrystalline on Si(100) substrates*. Thin Solid Films 366:302–305.
96. Yang, C.C.T., Wei, W.C.J., Roosen, A. (2003) *Electrical conductivity and microstructures of  $La_{0.65}Sr_{0.3}MnO_3$  8 mol% yttria-stabilized zirconia*. Materials Chemistry and Physics 81:134-142.
97. Zha, S., Zhang, Y., Liu, M. (2005) *Functionally graded cathodes fabricated by sol-gel/slurry coating for honeycomb SOFCs*. Solid State Ionics 176:25–31.

98. Zhang, Y., Gao, J., Peng, D., Guangyao, M., Liu, X. (2004) *Dip-coating thin yttria-stabilized zirconia films for solid oxide fuel cell applications*. *Ceramics International* 30:1049–1053.
99. Zener, C. (1951) *Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic compounds of Manganese with Perovskite structure*. *Phys. Rev.* 82:403–405.
100. <http://ferroeletricos.com/perovskita.html>, acesso em 27 de fevereiro de 2009.
101. <http://fisica.ufpr.br/cyro/silicio.htm>, acesso em 02 de fevereiro de 2005.
102. <http://people.na.infn.it/perroni/researchnew/research.htm>, acesso em 20 de janeiro de 2009.
103. <http://www.celulaacombustivel.com.br>, acesso em 25 de abril de 2008.
104. <http://www.buchmann.ca/Article1-page1.asp>, acesso em 10 de fevereiro de 2009.
105. <http://www.iphe.net/partners/brazil.html>, acesso em 10 de fevereiro de 2009.
106. <http://www.kerafol.com>, acesso em 15 de dezembro de 2007.
107. <http://www.spice.or.ip/fisher/sofc.html>, acesso em 15 de dezembro de 2005.

# Índice Remissivo

- adsorção, 46, 48, 111  
anodo, 4, 11, 15
- captura múltipla, 34  
caracterização, 76, 78, 80, 81, 101  
catodo, 4, 11, 12, 15, 19, 21, 69, 71  
CET, 12, 26  
CFT, 21, 103  
condutividade elétrica, 18, 29, 33, 37, 38,  
80  
condutividade iônica, 10, 12, 15, 49
- deposição por sol-gel, 22, 53, 55  
DFV, 39  
difração de raios-X, 22, 23, 78, 88–91  
dip coating, 54  
DLP, 43  
DQV, 45  
DSAC, 49  
DSAP, 48  
DSE, 51  
DSP, 51  
DSU, 51  
DTA, 77, 83  
DTG, 77, 82  
dupla-troca, 18, 33
- eletrólito, 5, 10, 14, 15, 22, 58
- energia de ativação, 31, 34–38, 55, 80,  
99  
equação de Arrhenius, 31, 35, 38, 80  
equação de Scherrer, 79, 91  
fluxo de solução, 60, 61  
interconector, 13  
interface gradual, 115  
LSM, 12, 15, 18, 22, 23, 25–27, 33, 36,  
69  
MEV, 24–26, 60, 63, 66, 81, 101  
MODQV, 46  
MRC, 19  
PaCOS, 10, 14, 19, 71, 115  
PCA, 14  
PCAF, 14  
PCCF, 14  
PCMP, 14  
perovskita, 12, 18–23, 88  
pilhas a combustível, 3, 9, 14  
polarons, 31, 32  
porosidade, 11, 13, 21, 24–26, 52, 53,  
55, 62, 70, 101, 103, 106  
resistência elétrica, 29  
resistividade elétrica, 29

screen printing, 57  
selante, 14  
semicondutor, 14, 29–31, 33  
sistema de deposição, 72, 73  
slip casting, 56  
slurry coating, 58  
solução precursora, 53, 54, 60, 63, 64,  
66, 73  
spin coating, 55  
spray-pirólise, 23, 51, 60, 62, 67, 73, 101,  
115  
sputtering, 35, 40  
  
tamanho de cristalito, 79, 91, 92, 96, 98–  
100  
tape calendering, 58  
tape casting, 56  
temperatura do substrato, 60  
tempo de deposição, 65, 66, 75, 101  
TGA, 77, 82  
tratamento térmico, 23, 25, 69, 75, 80,  
88, 101  
  
ZEI, 10, 26, 71