

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE MANGANITA DE
LANTÂNIO DOPADOS COM ESTRÔNCIO UTILIZADOS COMO
CÁTODOS EM PILHAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO ÓXIDO SÓLIDO**

Selma Aparecida Venâncio

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE
DARCY RIBEIRO - UENF
CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
Agosto - 2005**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE MANGANITA DE
LANTÂNIO DOPADOS COM ESTRÔNCIO UTILIZADOS COMO
CÁTODO EM PILHAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO ÓXIDO SÓLIDO**

Selma Aparecida Venâncio

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO
CENTRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DO
NORTE FLUMINENSE, COMO PARTE
DAS EXIGÊNCIAS PARA OBTENÇÃO DE
TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA
E CIÊNCIA DOS MATERIAIS.

Orientador: Prof. Herval Ramos Paes Junior

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
Agosto - 2005

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE MANGANITA DE LANTÂNIO DOPADOS COM ESTRÔNCIO UTILIZADOS COMO CÁTODO EM PILHAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO ÓXIDO SÓLIDO

Selma Aparecida Venâncio

“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 Mestre (MSc) em Engenharia e Ciência dos Materiais”.

Aprovada em 30 de Agosto de 2005

Comissão Examinadora:

Dr. Gilmar Clemente Silva
(D. Sc. Química) – UFRJ/COPPE/ PEMM

Prof. Paulo Roberto Nagipe da Silva
(D. Sc. Química) – UENF/LCQUI

Prof. Angelus Giuseppe Pereira da Silva
(Ph.D, Ciências Técnicas (Materiais)) - UENF/LAMAV

Prof. Herval Ramos Paes Junior
(D. Sc. Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – UENF/LAMAV (Orientador)

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
AGOSTO DE 2005

**Ao meu querido pai, Domiciano Venâncio e minha querida mãe,
Leni Carolina da Cruz, a vocês é dedicado este trabalho.**

Obrigada por tudo.

AGRADECIMENTOS

Esta página significa, para mim, mais do que uma prática habitual na redação de textos como este, mas especialmente a oportunidade de revelar minha gratidão sincera e profunda àqueles que foram essenciais para a realização desta dissertação.

Agradeço, primeiramente, a Deus, cuja bondade e misericórdia têm se revelado sempre em minha vida, através do amparo constante, da presença reconfortadora e, principalmente, através da renovação das oportunidades.

Ao longo da concepção desta tese, o apoio de diversas pessoas marcou o rumo e a maneira com a qual me dediquei ao trabalho. É inegável que o amor e incentivo foi dado pelas pessoas que mais amo; desta maneira, meus mais profundos agradecimentos a meus pais, irmãos e sobrinhos.

Quando começo a pensar nos difíceis estágios pelos quais passei neste projeto, não posso deixar de agradecer as pessoas que foram importantes na minha vida nesse período:

Ao meu orientador professor Herval Ramos Paes Junior, pela confiança, depositada desde o início do trabalho (que espero ter correspondido). Gostaria de agradecer também pelo apoio, pelos ensinamentos, compreensão, pelas discussões, que foram extremamente úteis. Pelo extraordinário ser humano e competente professor.

É também um prazer agradecer o apoio que recebi durante todo este período por todos meus colegas e amigos do laboratório de filmes finos, os quais compartilharam comigo cada momento desta etapa, sempre tornando a rotina do laboratório mais fácil. Muito obrigada Sarah Rabelo, Josemar Souza, Cláudio André, Cezar Manzini, Cátia Viana, Alzimar Gomes e Victor Barbosa. Em especial, a Sarah Rabelo, sempre solícita, foi muito importante com sua ajuda, amizade, conselhos e sua companhia, e apoio psicológico nos momentos mais críticos, principalmente aos sábados, domingos e feriados que passamos juntos no laboratório.

Gostaria de agradecer também a imensa paciência dos técnicos Carlan Ribeiro, Igo Charli e Ronaldo Quintanilha por todos os "pormenores" resolvidos, agilizando o desenvolvimento deste trabalho.

Sou muito grata ao Prof. Dr. Angelus Giuseppe por todo apoio dado nas análises de microscopia eletrônica de varredura e pelo extraordinário professor, pela amizade, que me faz admirá-lo e respeitá-lo a cada dia mais.

Ao Prof. Jonas Alexandre e o técnico André pelas análises de XPFS, e por toda a atenção dada nas inúmeras visitas ao LECIV.

A Dr. Rosane Magalhães do LCFIS/CCT/UENF, a quem devo algumas análises por difração de raios-X.

Ao CBPF, por toda a atenção dedicada na realização das análises de difração de raios-X, principalmente durante a parte final do desenvolvimento desta dissertação.

Agradeço do fundo do meu coração, as minhas amigas, Amanda Camerini e Karine Godinho. Eu sei que me agüentar por todo esse tempo não deve ter sido fácil, a vocês devo realmente dizer “Muito Obrigada”, por tudo. Foi nesta etapa da vida uma prova difícil, e vocês me ensinaram, a cada dia, que não se pode ser feliz sozinho.

Não posso deixar de agradecer aos grandes amigos que, de uma forma ou de outra, contribuíram para o meu crescimento pessoal e profissional. Aos colegas Bruno Carlos, Luciano José, Sidnei Souza, Marcílio Nunes, Rosenberg, Rodolfo pelas brincadeiras e amizade. Ao Flávio Áries, Djalma Sousa, Elaine Pereira e Èrica Marques, com quem compartilhei alegrias, problemas e dúvidas.

Por fim, gostaria de agradecer ao CNPq (CT-Energ), FAPERJ e UENF, pelo apoio financeiro.

A todos, meus sinceros agradecimentos.

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

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE MANGANITA DE LANTÂNIO DOPADOS COM ESTRÔNCIO UTILIZADOS COMO CÁTODOS EM PILHAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO ÓXIDO SÓLIDO

Selma Aparecida Venâncio

30 de Agosto de 2005

Orientador: Prof. Herval Ramos Paes Junior

Neste trabalho são investigados os efeitos das condições de deposição, dopagem e processamento térmico de filmes de manganita de lantânio intrínsecos (LaMnO_3) e dopados com estrôncio ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ para $0 \leq x \leq 0,4$) depositados por spray-pirólise sobre suas propriedades elétricas, estruturais e morfológicas visando sua aplicação como cátodo em pilhas a combustível de óxido sólido para operação em temperaturas intermediárias (IT-SOFC). Estes filmes foram depositados por spray-pirólise sobre substrato de silício monocristalino (100) tipo p a partir de uma solução precursora contendo nitrato de lantânio, sulfato de manganês e cloreto de estrôncio. Alguns parâmetros de deposição foram fixados e a temperatura do substrato variou entre 350 e 400°C. Os processamentos térmicos dos filmes foram realizados em atmosfera ambiente com temperatura de tratamento de 800, 900 e 1000°C durante 2 horas. A caracterização por difração de raios-X revelou que os tratamentos propiciaram a formação das fases esperadas com a estrutura da perovskita. Na caracterização elétrica observou-se o aumento da condutividade elétrica em relação à do filme intrínseco na medida em que se eleva a concentração de dopante para os filmes tratados a 900 e 1000°C. A análise da microestrutura dos filmes revelou que com o aumento do nível da dopagem com Sr, obtém-se redução no tamanho de grão e aumento na porosidade, apresentando uma espessura adequada para aplicação como cátodo em SOFC.

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

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF LANTHANUM MANGANITE FILMS DOPED WITH STRONTIUM USED AS CATHODES IN SOLID OXIDE FUEL CELLS

Selma Aparecida Venâncio

August 30, 2005.

Advisor: Prof. Herval Ramos Paes Júnior

In this work are investigated the effects of the deposition conditions, doping and thermal processing of intrinsic (LaMnO_3) and doped with strontium ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ for $0 < x \leq 0,4$) lanthanum manganite films deposited by spray-pyrolysis on their electric, structural and morphological properties, seeking its application as cathode in solid oxide fuel cells for operation in intermediate temperatures (IT-SOFC). These films were deposited by spray-pyrolysis on p-type (100) monocrystalline silicon substrates starting from a precursory solution containing lanthanum nitrate, manganese sulfate and strontium chloride. Some deposition parameters were fixed and the substrate temperature varied between 350 and 400°C. The thermal processing of the films were accomplished in air with treatment temperature of 800, 900 and 1000°C during 2 hours. The characterization by X-ray diffraction of revealed that the thermal treatments propitiated the formation of the expected phases with the structure of the perovskite. In the electrical characterization for the heat- treated films at 900 and 1000°C the increase of the electric conductivity was observed in relation to the intrinsic film as increases the Sr concentration on precursory solution. The analysis of the microstructure of the films revealed that with the increase of Sr doping, the grain size decreases and the porosity increases, presenting an appropriate thickness for application as cathode in SOFC.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE FIGURAS	IV
ÍNDICE DE TABELAS	X
ÍNDICE DE NOMENCLATURA	XI
CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 - Pilhas a Combustível	3
2.1.1 - Configuração das Pilhas a Combustível	4
2.1.2 -Principais Vantagens Apresentadas pelas Pilhas a Combustível Quando Comparadas com as Formas Convencionais de Geração de Energia	6
2.1.3 - Principais Tipos de Pilhas a Combustível	6
2.1.4 - Pilha a Combustível de Óxido Sólido	7
2.1.4.1 – Configuração de uma Pilha a Combustível de Óxido Sólido	9
2.1.4.2 - Principais Vantagens da Utilização de Pilhas a Combustível de Óxido Sólido sobre Outros Tipos de Pilhas a Combustível	13
2.1.4.3 - Material Empregado como Cátodo	14
2.2 – Propriedades e Aplicações dos Materiais com Estrutura da Perovskita	18
2.3 - Propriedades Elétricas dos Materiais	20
2.4 - Energia de Onda	22
2.4.1 - Interação Elétron-Fônon: Polarons	23
2.5 - Propriedades da Manganita de Lantânio dopada com Estrôncio	25
2.5.1 - Propriedades Elétricas	25
2.5.1.1 - Coeficiente de expansão térmica	30
2.5.2 - Propriedades Estruturais e Morfológicas	31
2.5.2.1 - Difração de Raios-X	31
2.5.2.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	36
2.6 - Tecnologia de Deposição de Filmes	39

2.6.1 - Método de Deposição Física por Vapor (PVD)	39
2.6.1.1 – Evaporação	39
2.6.1.2 - Pulverização Catódica (Sputtering)	40
2.6.2 - Método de Deposição Química por Vapor (CVD)	41
2.6.3 - Método de Deposição por Spray Assistido por Plasma	42
2.6.4 - Método de Deposição por Spray Assistido por Chama (FAVD)	43
2.6.5 - Sol-gel	43
2.6.6 - Spray – pirólise	44
2.7 - Mecanismo de Crescimento dos Filmes	45
2.7.1 - Estrutura dos Filmes	46
2.7.2 - Aderência do Filme ao Substrato	46
2.8 - Tratamentos Térmicos	46
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS	48
3.1 – Metodologia	48
3.1.1 - Obtenção das Amostras	49
3.1.2 – Preparo e Limpeza dos Substratos	49
3.1.3 - Preparo da Solução Precursora	49
3.1.4 - Deposição dos Filmes	51
3.2 - Pré-Tratamento Térmico	53
3.2.1 - Tratamento Térmico	53
3.3 – Caracterização dos Filmes	54
3.3.1 – Aderência	54
3.3.2 - Caracterização Elétrica	54
3.3.3 - Caracterização Estrutural e Morfológica	55
3.3.3.1 - Difração de Raios – X	55
3.3.3.2 – Análise Química	56
3.3.3.3 – Fluorescência de Raios-X (XRFS)	56
3.3.3.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	57
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	59

4.1- Caracterização dos Filmes de LSM	59
4.1.1 – Caracterização Elétrica	59
4.1.1.1 – Efeito de Degradação dos Filmes	60
4.1.1.2 – Variação da Condutividade Elétrica com a Temperatura para filmes de LSM não Degradados	65
4.1.2 - Caracterização estrutural	70
4.1.2.1 – Filmes Degradados	70
4.1.2.2 – Difractogramas para Filmes de LSM não Degradados	73
4.1.3 – Caracterização Química	77
4.1.4 - Caracterização Morfológica	79
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES	90
SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	92
TRABALHO PUBLICADO	93
CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94

ÍNDICE DE FIGURAS:

Figura 2.1 - Esquema de operação de uma Pilha a Combustível (Haile, 2003).	4
Figura 2.2 - Componentes básicos de uma Pilha a Combustível.	5
Figura 2.3 – Materiais e propriedades elétricas e mecânicas requeridas para uma pilha SOFC (Weber e Tiffée, 2004).	9
Figura 2.4 - Configuração de uma célula unitária de uma Pilha a Combustível de Óxido Sólido SOFC (Minh, 2004).	10
Figura 2.5 - Pilha a Combustível de Óxido Sólido (SOFC) Segmentada em série, (a) configuração unida, (b) configuração tubular (Yamamoto, 2000).	11
Figura 2.6 - Pilha a Combustível de Óxido Sólido (SOFC) tubular (Singhal, 2000).	12
Figura 2.7 - Pilha a Combustível de Óxido Sólido (SOFC) monolítica (Configuração “ <i>coflow</i> ”) (Minh, 2004).	12
Figura 2.8 - Pilha a Combustível de Óxido Sólido (SOFC) planar (Singhal, 2002).	13
Figura 2.9 - Redução do oxigênio em um cátodo condutor eletrônico puro e condutor misto (eletrônico e iônico) (Weber e Tiffée, 2004).	17
Figura 2.10 – (a) Célula unitária da <i>perovskita</i> cúbica perfeita, com o octaedro BO_6 localizado no interior de um cubo formado pelos íons do sítio A. (b) Cristal de uma <i>perovskita</i> , onde se torna clara a simetria cúbica do sítio B (Bisbal et. al., 2001).	19
Figura 2.11 – Gráfico de $\ln \sigma \times 1/T$, para um semiconductor extrínseco do tipo p (Smith, 1996).	22
Figura 2.12 – Variação da condutividade elétrica com a temperatura para filmes de manganita de lantânio intrínsecos e dopados com 5, 10 e 20%at. de Sr, tratados e não tratados termicamente, depositados a temperatura de 425°C sobre substrato de silício (Leite, 2002).	26

- Figura 2.13 - $\ln\sigma T$ versus $1/T$ para amostra na forma de mássica e dois filmes de $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ em substrato de Zircônia, depositados por sputtering e spray-pirólise (Gharbage et. al., 1995). 28
- Figura 2.14 – Variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para filmes de LSM depositados por sol-gel em três etapas com concentração de Sr (a) $X=0$; (b) $X=0,2$; (c) $x= 0,4$ (Gaudon et. al., 2004). 29
- Figura 2.15 - Difractogramas de raios-X para filmes de LaMnO_3 dopados com 0, 5, 10 e 20% de Sr, não tratados (a-h) e tratados termicamente (e-h), depositados a 425°C por spray-pirólise (Leite, 2002). 32
- Figura 2.16 - Difractograma de raios – X de um filme de $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ depositado por spray-pirólise em um substrato de YSZ aquecido a 400°C e tratado termicamente a 900°C por duas horas (Charpentier et. al., 2000). 33
- Figura 2.17 - Difractogramas de raios-X de filmes de LSM depositados por FAVD nas temperaturas de substrato de 330°C (a), 500°C (b) e 710°C (c), respectivamente. (●) fase $\text{La}_{0,82}\text{Sr}_{0,18}\text{MnO}_3$, (Δ) YSZ (Choy et.al.,1997) . 34
- Figura 2.18 - Difractogramas de raios-X para pós de óxidos de LSMx (a) $\text{LSM}_{0,6}$ (b) $\text{LSM}_{0,5}$ (c) $\text{LSM}_{0,4}$ (Gaudon et.al.,2002). 35
- Figura 2.19 - Micrografia do filme $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ preparado por Spray-Pirólise (Gharbage et.al.,1995). 37
- Figura 2.20 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura (detector elétrons retroespalhados) de uma seção transversal de um filme de LSM depositado por spray-pirólise em substrato YSZ (Charpentier et. al., 2000). 38
- Figura 2.21 - Imagem obtida por MEV de uma camada de LSM em um substrato de YSZ (a) morfologia de superfície da camada, (b) vista de uma secção transversal polida da camada. Concentração da solução 0.05M; 1.2mL/min; tempo de deposição 60min (Wang et.al.,2001). 39

- Figura 3.1 - Metodologia empregada para a produção e caracterização dos filmes de manganita de lantânio intrínsecos e dopados com estrôncio. 48
- Figura 3.2 – Diagrama esquemático do sistema de deposição por spray – pirólise disponível na Oficina de Filmes Finos do LAMAV/CCT/UENF. 52
- Figura 3.3 - Diagrama esquemático do difratômetro de raios-X disponível no Laboratório de Ciências Físicas/CCT/UENF. 56
- Figura 3.4 - Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva EDX-700HS/800/900HS disponível no LECIV/CCT/UENF e seu princípio de funcionamento. 57
- Figura 4.1 – Variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para filmes de LaMnO_3 dopados com Sr nas concentrações de 0, 10 e 20 %at., na solução precursora, tratados termicamente a (a) 800°C por duas horas e (b) 1000°C por 30 minutos depositados na temperatura de substrato de 350°C . Tratamento térmico realizado cinco dias após a deposição dos filmes. 61
- Figura 4.2 - Variação da condutividade elétrica com a temperatura para filmes de LaMnO_3 dopados com Sr em 0, 10, 20,30 e 40%at., na solução precursora, depositados na temperatura de substrato de 350°C e Tratados termicamente à 900°C por duas horas. O tratamento térmico foi realizado cinco dias após a deposição dos filmes. 62
- Figura 4.3 - Variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para filmes de LaMnO_3 dopados com Sr nas concentrações de 0,10 e 20%at., na solução precursora, tratados termicamente à 1000°C por trinta minutos e depositados nas temperaturas de substrato de 400°C . O tratamento térmico foi realizado trinta dias após a deposição dos filmes. 64

- Figura 4.4 - Variação da condutividade elétrica com a temperatura para filmes intrínsecos e dopados com Sr nas concentrações de 10, 20, 30 e 40%at., na solução tratada termicamente a 800°C por duas horas, depositados na temperatura de substrato de 400°C. 67
- Figura 4.5 – Variação da condutividade elétrica com a temperatura para filmes intrínsecos e dopados com Sr nas concentrações de 10, 20, 30 e 40%at., na solução precursora, tratados termicamente a (a) 900°C e (b) 1000°C por duas horas, depositados na temperatura de substrato de 400°C. 68
- Figura 4.6 — Variação da energia de ativação para a dependência da condutividade elétrica com a temperatura os filmes de LSM dopados na solução precursora com 0, 10, 20, 30 e 40%at de Sr, depositados em substratos de silício aquecidos a 400°C e tratados termicamente a 800, 900 e 1000°C. 70
- Figura 4.7 – Difratoformas de raios-X para filmes de LaMnO_3 intrínsecos e dopados com Sr nas concentrações de 0, 10 e 20 %at., na solução precursora, tratados termicamente a (a) 800°C por duas horas e (b) 1000°C durante 30 minutos e depositados na temperatura de substrato de 350°C. 72
- Figura 4.8 – Difratoformas de raios-X referentes aos filmes de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ – (a) Intrínseco, (b) 10%, (c) 20% e (d) 30% at Sr depositados na temperatura de substrato de 400°C e tratados termicamente a 1000°C por 30 minutos (cinco dias após a deposição). 73
- Figura 4.9 – Difratoformas de raios-X para filmes de LaMnO_3 intrínsecos e dopados na solução precursora com 10, 20, 30 e 40%at de Sr, depositados a 400°C e tratados termicamente imediatamente a deposição à 800 (a), 900 (b) e 1000°C (c), por duas horas. 76
- Figura 4.10 – Variação da concentração de Sr na solução precursora e nos filmes de LSM determinada por XRFS em função da temperatura de tratamento térmico. 79

- Figura 4.11 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura (detector de elétrons secundários (aumento de 3000 e 1000X)) da superfície de filmes (a - b) LaMnO_3 , (c - d) $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$, (e - f) $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ como depositado, depositados a 400°C . 81
- Figura 4.12 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura (detector de elétrons secundários (aumento 3000X)) da superfície de filmes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x =$ (a) 0; (b) 0,1; (c) 0,2; (d) 0,3 e (e) 0,4, na solução precursora) depositados a 400°C e tratados a 800°C durante 2 horas. 83
- Figura 4.13 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura (detector de elétrons secundários (aumento 3000X)) da superfície de filmes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ $x =$ (a) 0; (b) 0,1; (c) 0,2; (d) 0,3 e (e) 0,4, na solução precursora) depositados a 400°C e tratados a 900°C durante 2 horas. 84
- Figura 4.14 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura (detector de elétrons secundários (aumento 3000X)) da superfície de filmes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x =$ (a) 0; (b) 0,1; (c) 0,2; (d) 0,3 e (e) 0,4, na solução precursora) depositados a 400°C e tratados a 1000°C durante 2 horas. 85
- Figura 4.15 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura (detector de elétrons secundários (aumento 5000X)) da secção transversal de um filme LaMnO_3 depositado a 400°C e tratado a 900°C durante 2 horas. 86
- Figura 4.16 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura (detector de elétrons secundários (aumento 3000X)) da secção transversal de filmes LaMnO_3 intrínseco depositado a 400°C e tratado termicamente a 1000°C durante 2 horas (a) e filmes dopados com 20%at., de Sr na solução precursora tratados termicamente a 900°C (b) e 1000°C (c) por duas horas. 87
- Figura 4.17- Análise de EDS obtida para o filme de LaMnO_3 , tratado termicamente a 1000°C por duas horas. 88

Figura 4.18 – Microanálise (energia dispersiva), de filme de LaMnO_3 tratados termicamente a 1000°C por duas horas, distribuição dos elementos La e Mn.

89

ÍNDICE DE TABELAS:

Tabela 2.1- Principais tipos de Pilhas a Combustível, vantagens e desvantagens atuais e suas aplicações mais relevantes (Brandon, 2003).	7
Tabela 2.2 - Energia de ativação e fator pré-exponencial para várias amostras. Todos os filmes foram tratados termicamente a 900°C. A espessura dos filmes depositados por spray-pirólise foi de 10µm e os depositados por sputtering 1µm (Gharbage et.al.,1995).	27
Tabela 2.3 - Coeficiente de expansão térmica dos materiais usados no estudo. Os coeficientes de expansão térmica foram medidos por um Dilatômetro Adamel DL 24 entre a temperatura ambiente e 1000°C (Gharbage et. al.,1995).	28
Tabela 2.4 - Energia de ativação e condutividade elétrica em 800°C para filmes depositados em três etapas na temperatura de 400°C.	29
Tabela 2.5 – Coeficiente de expansão térmica dos materiais usados no estudo (Flório et.al., 2004).	31
Tabela 2.6 - Parâmetros experimentais para deposição dos filmes La _{0,5} Sr _{0,5} MnO ₃ por RF- Sputtering (Gharbage et.al., 1995).	41
Tabela 4.1- Energia de ativação para os filmes depositados a 350 e 400°C tratados termicamente a 900°C por 2 horas e 1000°C por trinta minutos respectivamente.	65
Tabela 4.2 – Energias de ativação para os filmes depositados a 400°C e tratados termicamente a 800, 900 e 1000°C por 2 horas.	68
Tabela 4.3 - Análise quantitativa dos elementos químicos presentes nos filmes de LSM, realizada por XRFS.	78

ÍNDICE DE NOMENCLATURA

AFC - Pilhas de combustível alcalinas

CVD - Método de deposição química por vapor

EVD - Deposição eletroquímica por vapor

FAVD - Método de deposição por spray assistido por chama

LM - Manganitas De Lantânio

LSM - Manganitas de lantânio dopada com estrôncio

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MCFC - Pilhas de carbonato fundido

MOCVD - Deposição química por vapor a partir de substâncias metalorgânicas

PAFC - Pilhas de combustível ácido fosfórico

PEMFC - Pilhas com membrana de permuta protônica

PVD - Deposição física por vapor

SOFC – Pilhas a combustível de óxido sólido

SOFC-IT - Pilhas a combustível de óxidos sólidos de temperatura intermediária

SPUTTERING-RF - Sputtering por radio frequência

TPB – Limite de Tripla Fase: Eletrodo, Gás Oxigênio e Eletrólito.

YSZ – Zircônia estabilizada com itria (yttria stabilised zirconia)

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1 - Introdução

O desenvolvimento de técnicas baseadas na fabricação de filmes finos, aplicada à ciência dos materiais é, sem dúvida, um dos grandes responsáveis pelo avanço tecnológico experimentado atualmente.

Filmes finos sólidos apresentam uma infinidade de aplicações tecnológicas dentre elas, cita-se: dispositivos fotovoltaicos, fotoluminescentes, sensores, baterias de estado sólido, células solares, pilhas a combustível, ferramentas de corte, gravadores, e leitores magneto-ópticos. As possibilidades de se estender, ainda mais, a gama de aplicações dos materiais, bem como as modulações das diversas propriedades são inúmeras (Alves e Ronconi, 2002).

Materiais cerâmicos vêm sendo amplamente estudados há várias décadas para utilização em pilhas a combustível (SOFC), que são dispositivos para a produção de energia elétrica com elevada eficiência de conversão e sem aparente agressão ao meio ambiente, se comparados com os processos convencionais (Florio et.al., 2004). Os materiais cerâmicos encontram aplicações tanto como eletrólito quanto ânodo, cátodo e interconector, que são os componentes básicos deste dispositivo (Charpentier, 2000). No entanto, para superar os problemas decorrentes da alta temperatura de operação destes dispositivos ($\sim 1000^{\circ}\text{C}$), buscam-se materiais compatíveis para operacionalizar dispositivos nesta temperatura, bem como materiais que permitam a geração de energia elétrica a temperaturas intermediárias, na faixa de $600 - 800^{\circ}\text{C}$ (IT-SOFC). Assim, continua aberto o vasto campo de pesquisa na área de materiais cerâmicos com comportamentos elétrico, químico e mecânico para viabilizar a fabricação de dispositivos para a produção de energia limpa a custos competitivos.

Para este objetivo, os métodos de deposição de filmes finos para sintetizar os componentes da SOFC têm sido altamente desenvolvidos. As técnicas são promissoras para a necessária redução da espessura do eletrólito, assim como a otimização dos eletrodos e interfaces da pilha visando aumentar sua estabilidade e vida útil (Charpentier, 2000). A escolha de uma determinada técnica está diretamente ligada à aplicação requerida do material. Uma avaliação entre as técnicas permite escolher a que propiciará mais uniformidade, homogeneidade,

pureza, baixo custo ou qualquer outra característica requerida do material ou do processo produtivo.

Devido a suas características, a técnica de deposição por spray pirólise é considerada uma das técnicas de deposição mais indicadas para a preparação dos filmes do eletrólito, cátodo e interconectores de células tipo SOFC (Charpentier, 2000).

Filmes com estrutura perovskita são candidatos em potencial para aplicações supercondutoras e sensores, separação de gás, catalítica magnética e eletroquímica (Wang et. al., 2001). A Manganita de Lantânio dopada com estrôncio com estrutura tipo perovskita tem sido considerada o material mais promissor para aplicações como eletrodos que requerem altas temperaturas, como é o caso do cátodo em Pilhas a Combustível de Óxido Sólido (SOFC_s). Este destaque é devido a sua alta condutividade eletrônica, estabilidade química, compatibilidade térmica com eletrólito sólido de zircônia estabilizada com ítrio, e alta atividade catalítica para redução de oxigênio (Wang et. al., 2001).

Neste contexto, insere-se este trabalho que visa a preparação e caracterização estrutural, morfológica e elétrica de filmes de manganitas de lantânio dopados com estrôncio ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ para $0 \leq x \leq 0,4$) usados como cátodo em SOFC, depositados por *spray-pirólise* e tratados termicamente em temperaturas 800, 900 e 1000°C. Para esta aplicação o filme deve ter uma espessura da ordem de 5µm, com porosidade e condutividade elétrica controladas, assim como:

- Realizar a caracterização estrutural dos filmes, bem como avaliar o aspecto microestrutural.
- Medir a espessura dos filmes, e contestar este parâmetro com os resultados de estrutura e condutividade.
- Realizar a caracterização elétrica dos filmes a qual permitirá a avaliação da medida da variação da condutividade elétrica com a temperatura e determinar a energia de ativação deste processo de condução.
- Definir a melhor estequiometria (concentração de x), para aplicação destes filmes como cátodo em pilhas SOFC.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Pilha a Combustível

Pilha a Combustível é um dispositivo eletroquímico que combina um combustível (como hidrogênio, metanol ou etanol) e um oxidante, com a ajuda da eletrocatalise (Wendt, 1997), produz eletricidade, calor e água. É um dispositivo que converte energia química diretamente em energia elétrica e térmica.

Geralmente qualquer gás que sofra oxidação e redução pode ser usado como combustível e oxidante respectivamente. Atualmente, o combustível mais comum é o hidrogênio que tem alta reatividade eletroquímica e pode ser derivado de vários outros combustíveis, tais como: hidrocarbonetos, álcoois ou carvão. O oxigênio é o agente oxidante mais comum, já que se encontra facilmente disponível no ar (Minh, 1993).

Ao ser utilizado gás hidrogênio puro como fonte de energia em uma Pilha a Combustível e oxigênio como oxidante (Wendt, 1997), puro ou advindo do ar atmosférico, a reação química resultante da operação gera, além de eletricidade, calor e vapor de água pura.

O início da pesquisa de Pilhas a Combustível ocorreu há mais de 150 anos, por Sir William Robert Grove. Durante uma experiência de eletrólise da água, quebra da molécula de água em hidrogênio e oxigênio por eletricidade, ele notou que, por um curto espaço de tempo e após seu término, ocorria a passagem de corrente entre os eletrodos, indicando uma reação de sentido contrário ao almejado.

Por terem custo muito elevado sua aplicação prática deu-se somente na década de 60, no programa espacial norte-americano. As Pilhas eram capazes de fornecer energia suficiente para a operação da nave espacial e fornecer, como resíduo, uma substância muito preciosa para os astronautas: água.

Com o grande desenvolvimento na área de materiais nos últimos 15 anos, a tecnologia de Pilhas a Combustível, associada à crescente exigência de baixo impacto ambiental, tornou-se bastante promissora no cenário mundial de energia. Estas podem representar, já em médio prazo, uma alternativa tanto para motores a combustão (unidades móveis), como para geradores de energia de médio porte (100kW) e até plantas da ordem alguns MW de potência (unidades estacionárias). O estudo e desenvolvimento de Pilhas a Combustível associam outras áreas de conhecimento, como, por exemplo, a produção de hidrogênio (combustível da Pilha

a Combustível) a partir da reforma de outros combustíveis (fósseis, de biomassa, etc.), incluindo-se aí o etanol, estratégico para o Brasil (Weber e Tiffée, 2004).

2.1.1 - Configuração das Pilhas a Combustível

Os componentes primários de uma Pilha a Combustível são o eletrólito condutor de íons, um cátodo, e um ânodo, como esquematizado na figura (2.1). Juntos estes três são referidos como uma Pilha a Combustível (Haile, 2003).

As diferentes tecnologias de Pilha a Combustível têm basicamente o mesmo princípio. São compostas por dois eletrodos porosos: o ânodo (terminal negativo) e o cátodo (terminal positivo), e separados por um eletrólito (material impermeável que permite movimento aos íons positivos entre os eletrodos). O ânodo é alimentado pelo combustível, onde ocorre a ionização deste, enquanto que o cátodo é alimentado pelo oxidante. No caso mais simples em que o combustível é hidrogênio, os elétrons liberados pela separação das moléculas de hidrogênio no ânodo, são conduzidos através de um circuito elétrico até ao cátodo, originando uma corrente elétrica contínua. Os íons (neste caso prótons) são transferidos para o cátodo através do eletrólito, onde se associam às moléculas de oxigênio formando moléculas de água (Haile, 2003). Na SOFC o oxigênio na forma de íon (O^{2-}), se difunde no sentido cátodo-eletrólito-ânodo. Ao entrar em contato com o hidrogênio na interface eletrólito/ânodo, eles reagem entre si formando água e liberando dois elétrons por cada molécula de água formada. Estes elétrons são recolhidos por um condutor elétrico transformando diretamente parte da energia de reação em eletricidade (Haile, 2003).

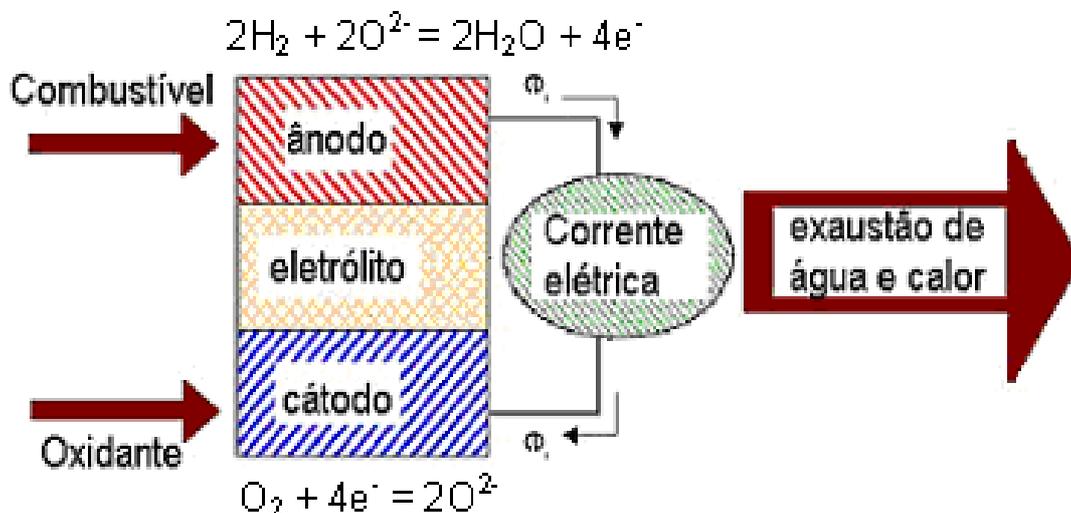


Figura 2.1 - Esquema de operação de uma Pilha a Combustível (Haile, 2003).

As Pilhas a Combustível na prática não são operadas como única unidade. Elas são conectadas eletricamente em série para propiciar um aumento de voltagem. Um componente geralmente denominado como separador bipolar ou interconector conecta o ânodo de uma Pilha a Combustível ao cátodo da próxima Pilha (Minh, 1993).

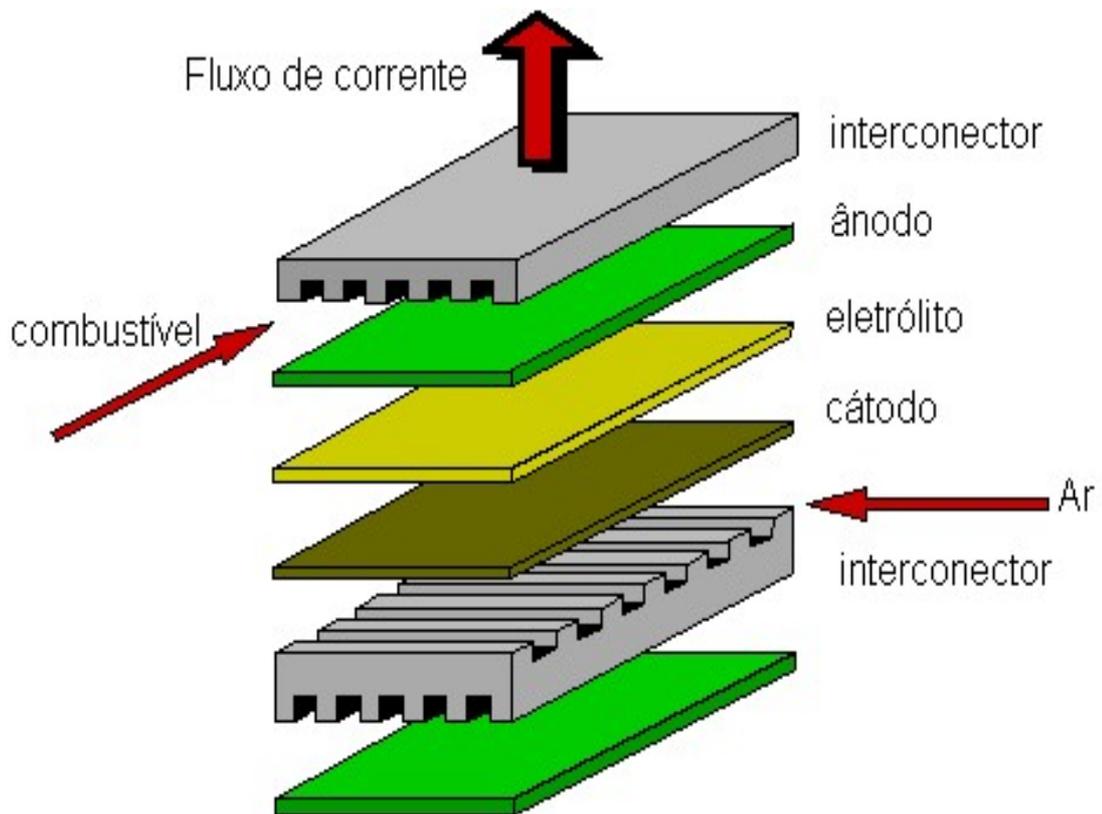


Figura 2.2 - Componentes básicos de uma Pilha a Combustível

(www.spice.or.ip/~fisher/sofc.html).

Cada componente de uma Pilha a Combustível, deve apresentar as seguintes características:

- Estabilidade apropriada (química, de fase, morfológica e dimensional) em ambientes redutores e/ou oxidantes;
- Compatibilidade com os outros componentes como, por exemplo, coeficiente de expansão térmica similar (para evitar separação ou trincas durante a fabricação e operação);
- Condutividade elétrica apropriada;
- Ter alta resistência e tenacidade;
- Facilidade de fabricação e
- Baixo custo.

Ambos, o eletrólito e o interconector devem ser densos de forma a se evitar a mistura dos gases. Por outro lado, o ânodo e o cátodo devem ser porosos para permitir o transporte de gases para os sítios das reações (Minh, 1993).

2.1.2 - Principais Vantagens Apresentadas pelas Pilhas a Combustível quando Comparadas com as Formas Convencionais de Geração de Energia

- Alta eficiência de conversão de energia;
- Construção modular;
- Potencial para co-geração e
- Produção de poluentes em muito menor quantidade (Minh 1993).

O eletrólito pode ser um meio líquido ou sólido e tem grande influência no desempenho e temperatura de funcionamento da Pilha a Combustível. As Pilhas a Combustível são geralmente identificadas pelo tipo de eletrólito empregado. O tipo de eletrólito determina:

- A natureza e pureza do combustível e do oxidante;
- A temperatura de funcionamento da Pilha a Combustível e
- O projeto da Pilha a Combustível.

2.1.3 – Principais Tipos de Pilhas a Combustível

Existem vários tipos de Pilhas a Combustível, classificadas segundo o eletrólito que utilizam, o qual define a temperatura de operação, e varia bastante entre as tecnologias. O interesse por esta alternativa tecnológica tem sido notadamente crescente, tendo em vista que sua eficiência energética é superior a das máquinas térmicas, com benefícios para a economia de combustível e para o uso mais racional da energia do ponto de vista ambiental.

Cada tipo de tecnologia requer materiais e combustíveis particulares. A tabela 2.1 relaciona os tipos de Pilhas a Combustíveis considerados atualmente como os mais promissores para aplicações, com suas principais características, vantagens e desvantagens atuais e suas aplicações mais relevantes, envolvendo materiais constituintes distintos e técnicas de construção diversas (Brandon, 2003).

Tabela 2.1 - Principais tipos de Pilhas a Combustível, vantagens e desvantagens atuais e suas aplicações mais relevantes (Brandon, 2003).

Tipo	Eletrólito	T(° C)	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
PEMFC	Polímero condutor de prótons	20-120	Alta densidade de potência. Operação flexível. Mobilidade	Custo da membrana. Contaminação do catalisador com CO.	Veículos, Espaçonaves, Unidades estacionárias, pequena potência.
PAFC	Ácido Fosfórico 90-100% (H ₃ PO ₄)	160-220	Maior desenvolvimento tecnológico. Tolerância a CO (até 1%)	Vida útil limitada pela corrosão.	Unidades estacionárias.
AFC	KOH concentrado	60-90	Cinética de redução de oxigênio favorável	Vida útil limitada por contaminação do eletrólito com CO ₂ .	Unidades estacionárias. Veículos.
MCFC	Carbonatos fundidos (CO ₃ ²⁻)	600-800	Tolerância a CO/CO ₂ . Eletrodos à base de Ni. Reforma interna.	Corrosão do cátodo. Interface trifásica de difícil controle.	Unidades estacionárias. Cogeração de eletricidade / calor.
SOFC	ZrO ₂ (zircônia dopada)	800-1000	Alta eficiência (cinética favorável). Reforma interna	Problemas de materiais. Expansão térmica.	Unidades estacionárias. Cogeração de eletricidade/calor.

2.1.4 – Pilha a Combustível de Óxido Sólido

Este tipo de Pilha a Combustível tem como característica principal o seu eletrólito de óxido sólido. O campo de aplicação desta Pilha é muito vasto indo desde aplicações elétricas básicas até aplicações industriais. Esta Pilha tem sido identificada como Pilha a Combustível de alta temperatura. Visto não haver eletrólito líquido, o problema da corrosão dos materiais torna-se menos crítico (Singhal, 2002).

Um sistema de Pilha a Combustível de óxido sólido normalmente utiliza um material cerâmico, não poroso e sólido, como o óxido de zircônia, e um estabilizante, como o óxido de ítrio, em pequena quantidade, ao invés de um eletrólito líquido, tal

como nas MCFCs, permitindo que as temperaturas de operação atinjam até 1000°C (www.celulaacombustivel.com.br).

Nestas Pilhas e em altas temperaturas, o óxido de zircônia tem a capacidade de conduzir íons de oxigênio. Desta forma, a energia é gerada pela migração de íons provenientes do cátodo para o ânodo oxidando o gás do combustível, que geralmente é uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono (www.celulaacombustivel.com.br). Nas tecnologias PEMFC e PAFC, a migração de íons é do ânodo para o cátodo, diferentemente das tecnologias MCFC e SOFC. No ânodo das pilhas tipo MCFC e SOFC, ocorre a formação de água, dióxido de carbono (CO₂) e liberação de elétrons (Brandon, 2003).

A eficiência elétrica de uma Pilha a Combustível SOFC varia de 50 a 60% na conversão do combustível em eletricidade, e com co-geração, aproveitando-se o calor de água, pode-se atingir uma eficiência global de 70 a 90% (Weber e Tifée, 2004).

A alta temperatura de funcionamento das Pilhas SOFC tem condicionado a lista de possíveis materiais a serem utilizados nestas Pilhas a Combustível, pois para o seu correto funcionamento, os materiais que a constituem deverão manter as suas características ao longo do tempo de funcionamento da Pilha. Por outro lado, a procura de materiais capazes de desempenhar as funções necessárias para o bom funcionamento da Pilha levou à utilização da zircônia estabilizada com ítrio na camada eletrolítica, visto ser este material um excelente condutor iônico a altas temperaturas. A procura de materiais mais baratos tem sido uma constante, seguindo várias tendências (Tietz, 2002). Procurando materiais que mantenham as suas características a elevadas temperaturas ou tentando diminuir a temperatura de operação da Pilha aumentando o leque de materiais com possível utilização. No entanto, esta última hipótese não tem sido bem sucedida (Tietz, 2002). Naturalmente, os eletrodos e o interconector de uma Pilha SOFC diferem bastante dos materiais empregados nos outros tipos de Pilha, visto se tratar de uma Pilha em que o eletrólito é sólido (Tietz, 2002).

Os materiais da SOFC requerem diferentes especificações. O eletrólito tem que ser denso e apresentar uma condutividade puramente iônica, enquanto os eletrodos (ânodo e cátodo) têm que possibilitar o transporte dos elétrons assim como reagir com gases e produzir reação e, portanto têm que ser porosos. O material do eletrodo deve exibir condutividade elétrica e iônica em combinação com alta

atividade catalítica para uma requerida reação química e eletroquímica. A microestrutura do eletrodo deve exibir um grande número de sítios ativos de reações. A compatibilidade entre os diferentes materiais, o coeficiente de expansão térmica, compatibilidade química e boa adesão na interface tem que ser cumprida (Weber e Tiffée, 2004).

O ânodo das SOFC_s é feito de um cermeto de níquel-zircônia, devendo ser estável em um ambiente redutor, boa condutividade e ter boa porosidade. O cátodo é feito de Manganita de Lantânio dopado com Estrôncio (LSM), o qual deve apresentar a necessária estabilidade em um ambiente oxidante, boa condutividade elétrica e um bom nível de porosidade. A cromita de lantânio dopada com Sr, Ca ou Mg é o material usualmente utilizado como interconector (Haile, 2003). A figura 2.3 apresenta os materiais e as propriedades elétricas e mecânicas de uma única Pilha SOFC.

Materiais	Propriedades elétricas	Propriedades termomecânicas
Manganita de lantânio dopada com estrôncio LSM	Condutividade eletrônica $(\sigma_{el} + \sigma_{ion})$. Atividade catalítica.	Porosidade. Coeficiente de expansão térmica. Aderência.
Zircônia estabilizada com Ítrio (YSZ)	Condutividade iônica $\sigma_{ion} \gg \sigma_{el}$ Atividade catalítica.	estabilidade mecânica. captura gasosa.
Cermeto de Níquel-YSZ	Condutividade eletrônica $(\sigma_{el} + \sigma_{ion})$. Atividade catalítica.	Aderência Coeficiente de expansão térmica. Porosidade.

Figura 2.3 – Materiais e propriedades elétricas e mecânicas requeridas para uma pilha SOFC (Weber e Tifée, 2004).

2.1.4.1. Configuração de uma Pilha a Combustível de Óxido Sólido

As SOFC_s são construídas através de uma colocação seqüencial de várias camadas de material. O caráter sólido dos componentes da Pilha, em princípio, permite qualquer configuração dependendo do projeto específico da Pilha. Cada forma resulta em trajetos distintos de corrente e requer ou incorpora diferentes

configurações da Pilha. As configurações de uma pilha SOFC podem ser classificadas em duas grandes categorias: auto-suportada e com suporte externo. Na configuração auto-suportada, um dos componentes da Pilha (freqüentemente a camada mais espessa) fornece sustentação estrutural da Pilha. Assim, as pilhas podem ser projetadas como suportadas pelo eletrólito, ânodo ou cátodo. Na configuração com suporte externo, a célula unitária é configurada a partir de camadas finas depositadas no interconector ou em uma carcaça porosa (Minh, 2004). As várias configurações da Pilha SOFCs são mostradas esquematicamente na Figura 2.4.

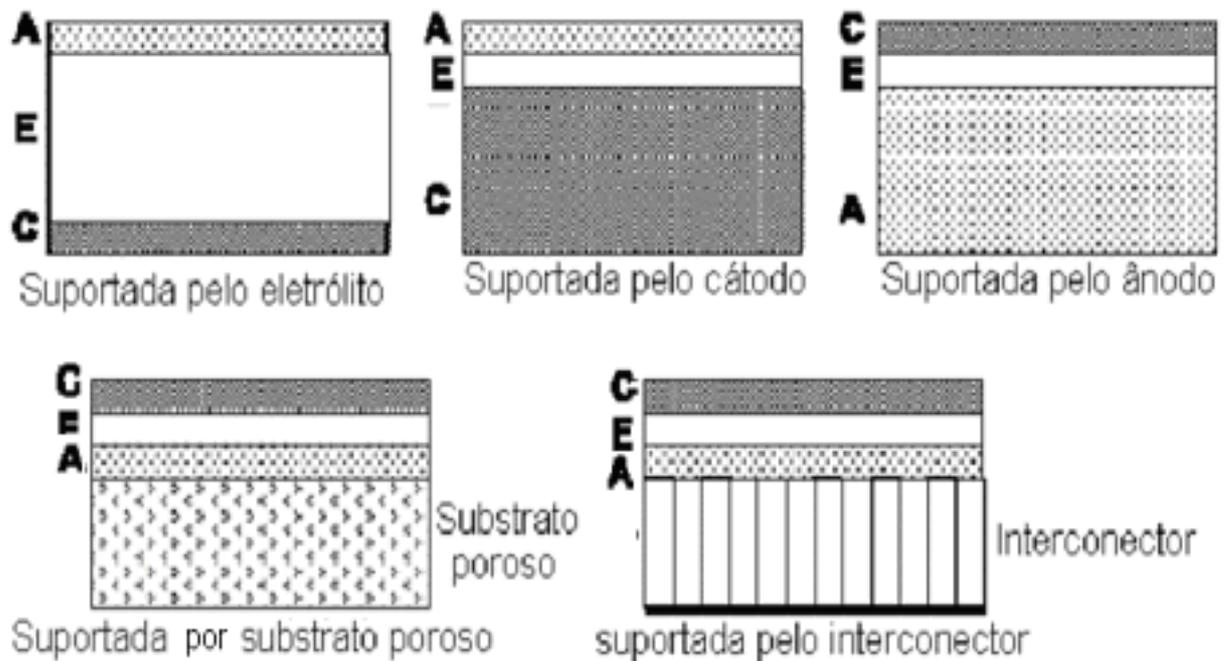


Figura 2.4 - Configuração de uma Célula unitária de uma Pilha a Combustível de Óxido Sólido SOFC (Minh, 2004).

Atualmente são quatro os tipos comuns de SOFC que estão sendo desenvolvidos: Projeto segmentado em série, projeto tubular, projeto monolítico, e o projeto planar. Cada projeto pode ter diversas variações; por exemplo, o projeto tubular pode ter o formato de um tubo (diâmetro 2,2-cm) fechado em uma extremidade ou um microtubo (diâmetro 2-milímetros) aberto em ambas às extremidades.

(a) Projeto da Pilha segmentada em série: Consiste nas Pilhas segmentadas conectadas eletricamente em série. As Pilhas são arranjadas como uma estrutura unida comportada por filmes depositados em uma sustentação porosa (substrato

poroso) ou em uma outra forma com estrutura tubular auto-suportada pelo eletrólito. O interconector proporciona o contato elétrico entre o ânodo de uma pilha e o cátodo da próxima pilha. O combustível flui dentro de uma pilha para a pilha tubular seguinte e o oxidante flui por fora. Algumas vantagens são relevantes nesta configuração da Pilha, entretanto, o projeto da pilha segmentada em série possui trajetos da corrente longos nos eletrodos, tendo por resultado perdas significativas na resistência.

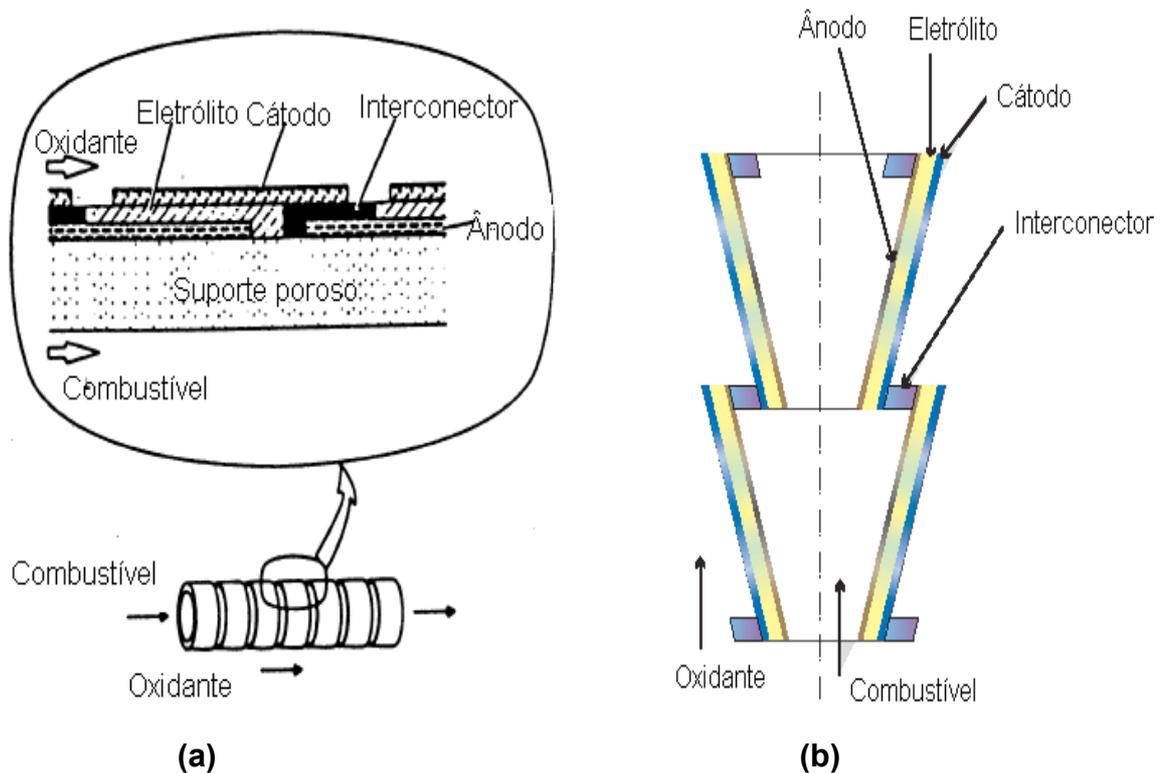


Figura 2.5 - Pilha a Combustível de Óxido Sólido (SOFC) Segmentada em série, (a) configuração unida, (b) configuração tubular (Yamamoto, 2000).

(b) Projeto tubular: neste projeto, a Pilha é configurada como um tubo, uma única Pilha por tubo. Conseqüentemente, cada tubo pode ser considerado como uma pequena pilha. No projeto tubular o mais comum, o tubo é feito do material do cátodo (suportado pelo cátodo) e fechado em uma extremidade. Os tubos de alimentação do ar fazem a tomada do ar incluindo a extremidade do tubo, que flui então para trás ao longo da superfície interior do cátodo. O combustível passa sobre a superfície exterior do ânodo no tubo, induzindo o fluxo do íon através do eletrólito (Minh, 2004), como se pode observar na figura 2.6.

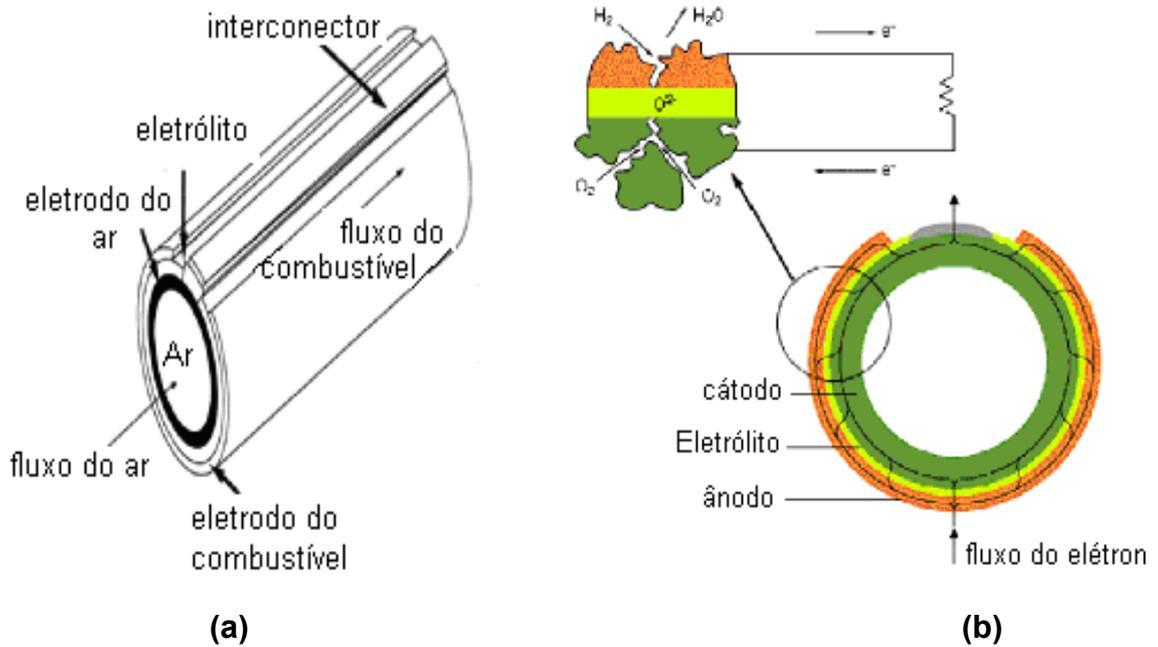


Figura 2.6 -Pilha a Combustível de Óxido sólido (SOFC) tubular (Singhal, 2000).

(c) Projeto monolítico: A Pilha é baseada geralmente na sustentação do eletrólito. Tal Pilha é feita de dois tipos de estruturas laminadas, cada um composto de três componentes: ânodo/eletrólito/cátodo e ânodo/interconector/cátodo. O composto anodo/eletrólito/cátodo é ondulado e empilhado alternativamente entre compostos lisos do anodo/interconector/cátodo. Na versão *coflow* (fluxo em paralelo) (figura 2.7), o fluxo do combustível e o oxidante paralelo em um meio adjacente formado pela superfície ondulada anodo/eletrólito/cátodo e a superfície plana laminada ânodo/interconector/cátodo (Singhal, 2000).

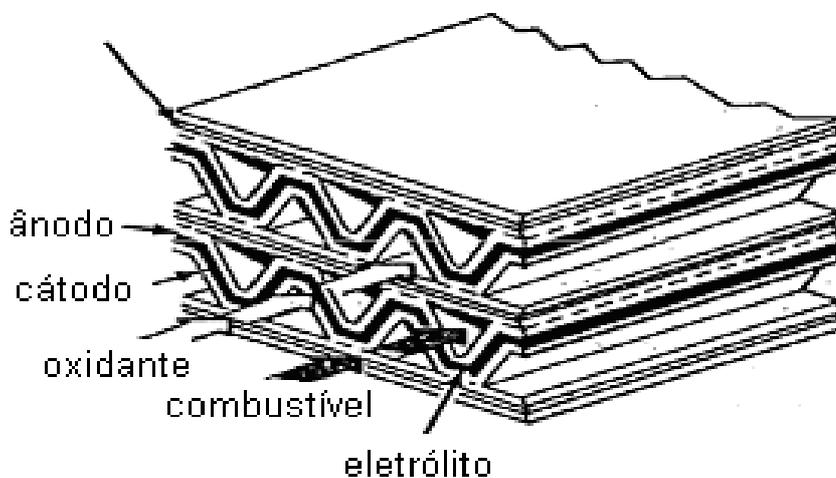


Figura 2.7 - Pilha a Combustível de Óxido Sólido (SOFC) monolítica
Configuração "coflow" (fluxo em paralelo) (Minh, 2004).

(d) Projeto planar: neste projeto, uma única Pilha é configurada como placas lisas que são conectadas eletricamente em série. O cátodo, ânodo e o eletrólito são colocados entre os interconectores, que fornecem o ar e combustível e fazem a conexão elétrica entre o ânodo e o cátodo de pilhas adjacentes. A forma comum da placa é retangular (quadrada) ou circular. Todo tipo de configurações da Pilha (auto-suportada ou suporte-externo) tem sido considerado para o projeto planar (Singhal, 2002).

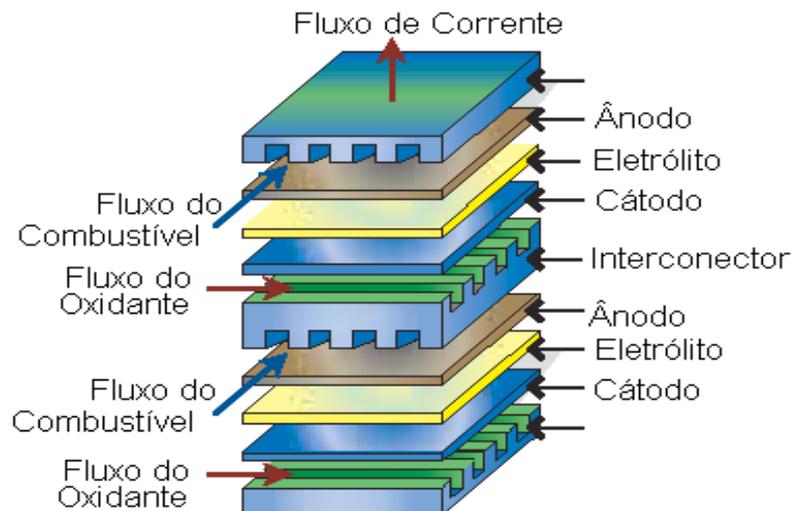


Figura 2.8 - Pilha a Combustível de Óxido Sólido (SOFC) planar (Singhal, 2002).

2.1.4.2 - Principais Vantagens da Utilização de Pilhas a Combustível de Óxido Sólido sobre Outros Tipos de Pilha a Combustível

- Uso de metais não preciosos;
- Não utilização de substâncias líquidas como eletrólito (eliminando problemas de corrosão e manuseio);
- Eletrólito invariável;
- Possibilidade de operação em temperaturas elevadas e
- Podem ser fabricadas em camadas finas e todos os seus componentes podem ter o mesmo formato (Minh, 1993).

Apesar de possuir várias vantagens, as Pilhas a Combustível de Óxido Sólido apresentam restrições quanto ao processamento dos seus materiais; assim como:

- Requer o desenvolvimento de materiais que tenham uma certa condutividade elétrica, permaneçam sólidos a altas temperaturas, sejam quimicamente compatíveis com outros componentes da Pilha, sejam dimensionalmente estáveis, tenham alta durabilidade e sejam fáceis de fabricar;

- Poucos materiais podem operar a altas temperaturas e continuar em seu estado sólido após longos períodos de tempo. Além disso, os materiais selecionados para eletrólito e interconector devem ser densos para prevenir a mistura de combustível e gases oxidantes, e devem ter características de expansões térmicas, dilatações, para evitar rupturas durante os ciclos térmicos;
- Não tem ainda um processo de fabricação simples e
- A tecnologia ainda não está consolidada (Minh, 2004).

2.1.4.3 - Material Empregado como Cátodo

O cátodo de uma Pilha a Combustível é a interface entre o ar (ou oxigênio) 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.

Como os demais materiais utilizados em Pilhas a Combustível de Óxido Sólido, os cátodos devem obedecer alguns critérios gerais:

- Baixo custo e facilidade de fabricação;
- Diferenças mínimas entre os coeficientes de expansão térmica dos diversos componentes da Pilha;
- Estabilidade de fase e estabilidade microestrutural durante operação da Pilha;
- Estabilidade química;
- Compatibilidade com os outros componentes da Pilha, com os quais mantém contato, durante a sua fabricação e operação;
- Alta condutividade elétrica mista, ou seja, iônica e eletrônica;
- Microestrutura estável, mas porosa (variando entre 20 a 40%) durante toda a operação da Pilha (Brugnoni et. al., 1995) e
- Alta atividade catalítica para reduzir o oxigênio e ser estável em atmosferas altamente oxidantes (Florio et. al., 2004).

Vários óxidos dopados e óxidos mistos têm sido propostos para atuar como cátodo. As desvantagens de muitos desses materiais é a expansão térmica, incompatibilidade com o eletrólito e condutividade elétrica insuficiente (Minh, 1993).

Os materiais que na atualidade apresentam estas propriedades a custos competitivos são as cerâmicas à base de manganita de lantânio (LaMnO_3) com estrutura perovskita do tipo ABO_3 . Este material preenche a maior parte dos requisitos para sua utilização como cátodos de Pilhas a Combustível cerâmicas operando em temperaturas próximas de 1000°C . Na estrutura perovskita o cátion do

sítio A apresenta coordenação com 12 íons oxigênio e o cátion do sítio B com 6 íons oxigênio. As perovskitas podem ter ambos os sítios A e B substituídos por outros cátions. Cátions com o raio iônico relativamente grande (Sr^{2+} , por exemplo) substituem preferencialmente os cátions do sítio A e cátions com o raio relativamente pequeno (Co, Fe, Ni, Mn e Cr) ocupam os sítios B. A estrutura cristalina é uma função da composição (substituição nos sítios A e B) e estequiometria do oxigênio, a qual é influenciada pela temperatura e pressão parcial de oxigênio (Florio et.al., 2004). A estequiometria de oxigênio a uma temperatura de operação ($>800^\circ\text{C}$) em função da Po_2 , apresenta um excesso de oxigênio respectivo a sua estequiometria em atmosfera oxidante, podendo ser deficiente em atmosfera redutora. As manganitas de lantânio, com substituição parcial do lantânio por estrôncio são romboédricas à temperatura ambiente, enquanto que a estrutura cristalina do LaMnO_3 é ortorrômbica. Entretanto, a transição da estrutura romboédrica para a estrutura tetragonal e até mesmo cúbica pode ocorrer, dependendo das quantidades substituídas nos sítios A e da temperatura (quanto maior a concentração de Sr, menor a temperatura de transição) (Florio et. al., 2004).

As manganitas de lantânio são semicondutores intrínsecos do tipo *p*. A condutividade tipo *p* da LaMnO_3 deve-se à existência de vacâncias de oxigênio, pois ao dopar-se com um íon de valência mais baixa, tais como Sr, Ca, Ba, Ni ou Mg, nos sítios A ou B a condutividade aumenta significativamente (Minh, 2004). Estes cátions com valência +2 ocupam posições de La^{+3} e para manter o equilíbrio de cargas dos íons, Mn^{+3} oxida-se em Mn^{+4} . A estequiometria da perovskita resultante é $\text{La}^{+3}_{1-x}\text{Sr}_x^{+2}\text{Mn}^{+3}_{1-x}\text{Mn}_x^{+4}\text{O}_3$ (Florio et.al., 2004).

As propriedades elétricas dos compostos (LSM) $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_{3-\delta}$ são determinadas pela estrutura cristalina e pela composição química. Em geral, as propriedades desses materiais variam com a composição. No entanto, nenhuma cerâmica do tipo LSM foi encontrada, até agora, tal que preencha todos os requisitos de condutividade iônica e eletrônica, compatibilidade dos coeficientes de expansão térmica do cátodo e do eletrólito, e estabilidade química nas condições de trabalho de uma Pilha a Combustível de Óxido Sólido. Isso ocorre devido a vários fatores, como a geometria da Pilha e as mudanças causadas nos eletrodos devido às condições de operação da Pilha. Basicamente, a substituição nos sítios A e/ou B modifica várias propriedades dos LSM simultaneamente e nem todas essas modificações são benéficas para o desempenho do cátodo. Por exemplo, o aumento

da quantidade de Sr nos sítios A aumenta a condutividade eletrônica devido a uma mudança na razão Mn^{3+}/Mn^{4+} . No entanto, um aumento na quantidade de dopantes nos sítios A provoca um aumento no coeficiente de expansão térmica, incompatibilizando seu uso com os eletrólitos normalmente utilizados em Pilha a Combustível de Óxido Sólido (Singhal, 2000).

Para aplicações em Pilhas SOFC, mudanças significativas na estequiometria do oxigênio da $LaMnO_3$ devem ser evitadas para minimizar mudanças dimensionais indesejáveis (Minh, 1993).

Em adição a não estequiometria do oxigênio na manganita, a $LaMnO_3$ pode ter também deficiência ou excesso de lantânio. A $LaMnO_3$ com excesso de lantânio pode conter La_2O_3 como segunda fase, a qual tende a se hidratar para $La(OH)_3$. Esta hidratação é indesejável para aplicações em SOFC, porque pode causar a desintegração da estrutura sintetizada da $LaMnO_3$. Uma vez que é muito difícil preparar um material estequiométrico, a $LaMnO_3$ com deficiência de lantânio é a mais recomendada para uso em Pilhas SOFCs (Minh, 1993). O excesso de La no material dificulta a adesão entre o eletrodo e o eletrólito. No entanto, à medida que a deficiência de La aumenta nos sítios A, a atividade do Mn aumenta nos sítios B.

É conveniente indicar que as propriedades de todos os materiais que intervêm em uma pilha tipo SOFC são muito influenciadas pelas condições de síntese (método, temperatura e atmosfera, cristalinidade, tamanho de grão), ou seja, a natureza do material do eletrodo (composição, estabilidade com relação ao eletrólito e coeficiente de expansão térmica), sua microestrutura e valores de condutividade iônica e eletrônica são os critérios de escolha, que devem ser considerados na preparação de cátodos de alto desempenho para Pilhas a Combustível de Óxido Sólido.

A reação de redução do oxigênio no cátodo de uma Pilha a Combustível acontece em uma série de processos na superfície e no volume do cátodo, bem como na(s) interface(s) cátodo/eletrólito e no contorno de fase tripla (TPB), que é a interface entre os poros do material de eletrodo, preenchida pelo gás (ar ou oxigênio), o eletrodo e o eletrólito. Um ou mais destes processos podem ser limitantes nas reações catódicas, e eles podem ser, principalmente: a difusão gasosa (externa ao eletrodo ou em seus poros); adsorção ou dissociação do oxigênio na superfície do eletrodo ou eletrólito; difusão do oxigênio adsorvido sobre

o eletrodo, sobre o eletrólito até o TPB, ou na interface eletrodo/eletrólito; transferência de carga através da interface eletrodo/eletrólito (Florio et. al., 2004).

O material LSM puro é um condutor iônico pobre porque as reações eletroquímicas estão limitadas a uma fronteira da região de três fases eletrólito-gás-eletrodo (TPB: limite de tripla fase). Por este motivo e dado à alta polarização do cátodo à temperaturas inferiores a 800°C (alta resistência Ôhmica), os óxidos mistos do tipo perovskita, com alta condutividade iônica e elétrica parecem ser candidatos idôneos para cátodos. Nestes materiais, o intercâmbio de oxigênio também ocorre na superfície do eletrodo com difusão de íons através do condutor misto, o qual amplia a região em que se produz a atividade eletroquímica e a interface gás-cátodo (limite de dupla fase). No caso do material eletrodo condutor eletrônico puro, semelhante aos metais ou alguns óxidos do tipo perovskita (LSM), as reações eletroquímicas são restringidas aproximadamente aos limites de tripla fase. O transporte de íons do óxido dentro do material do eletrodo é vantajoso com respeito ao número de trajetos de possíveis reações. Conseqüentemente, os eletrodos devem ser um composto que consiste em uma fase condutora eletrônica e iônica ou em um óxido de metal condutor misto para ampliar a área ativa no volume do eletrodo (Fig. 2.9)(Weber e Tiffée, 2004).

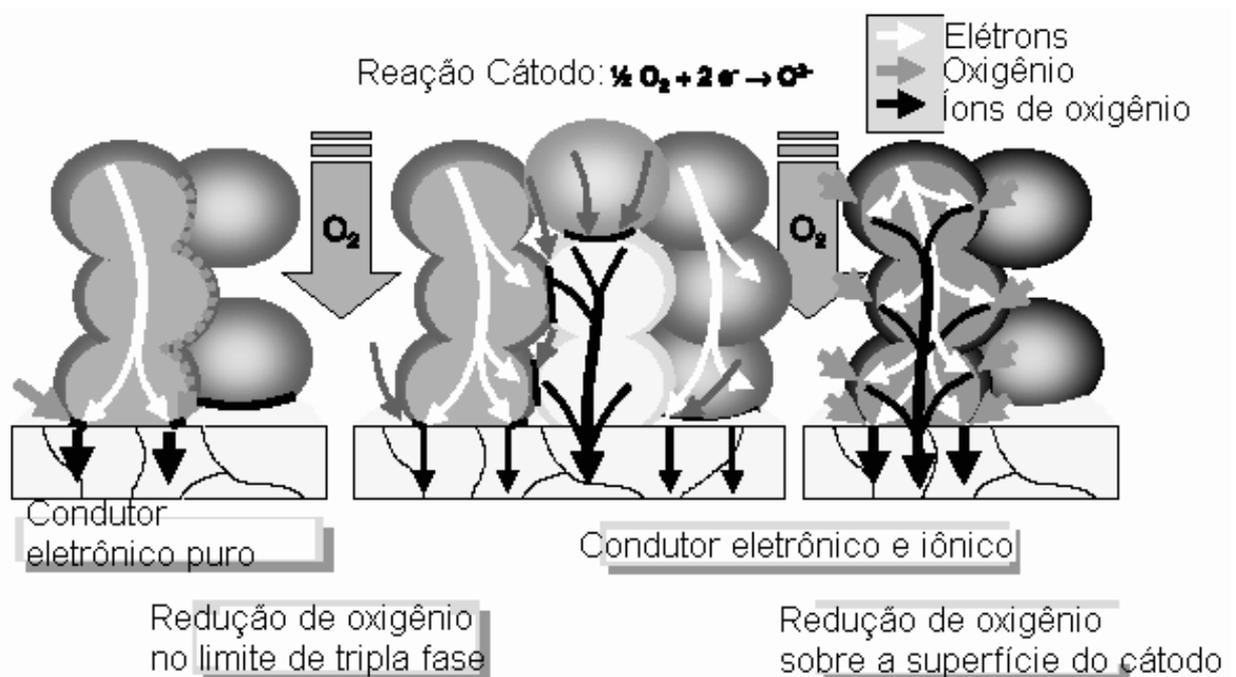


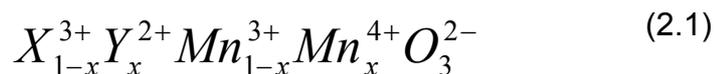
Figura 2.9 - Redução do oxigênio em um cátodo condutor eletrônico puro e condutor misto (eletrônico e iônico) (Weber e Tiffée, 2004).

2.2 - Propriedades e Aplicações dos Materiais com Estrutura da Perovskita

A classe dos materiais conhecida como perovskita ou pseudo-perovskita tem recebido considerável atenção nos últimos anos devido ao fato de poder ser utilizada no desenvolvimento de dispositivos termoeletrônicos. Isso ocorre pelo fato destes possuírem elevados pontos de fusão, ampla faixa de condutividade térmica e elétrica, ferroeletricidade e ferromagnetismo (Raffaella, 1991).

Alguns desses materiais que apresentam uma elevada estabilidade química, termomecânica e elétrica, tais como a manganitas e cromita de lantânio dopadas ou não com alcalinos terrosos, podem ser utilizados em eletrodos de alta temperatura para geração de energia e interconectores de Pilhas SOFC. Esses óxidos podem acomodar em sua rede concentrações substanciais de impurezas com menor valência o que dá origem a vacâncias de oxigênio (Raffelle, 1991).

As manganitas cristalizam-se em uma estrutura *perovskita* ABO_3 , onde se localizam no sítio *A* íons bivalentes e/ou trivalentes. Os íons bivalentes são os alcalinos-terrosos, como Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , enquanto os íons trivalentes são terras-raras, como La^{3+} e Pr^{3+} . A mistura de íons bivalentes e trivalentes no sítio *A* conduz à valência mista dos íons de manganês, localizados no sítio *B*, de tal forma que 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*, conforme demonstra a formulação genérica das manganitas de valência mista:



Em uma *perovskita* perfeita, os íons do sítio *A* e *B* apresentam simetria local cúbica, enquanto os íons organizam-se em um octaedro, envolvendo cada íons do sítio *B*, conforme demonstra a Célula unitária da figura 2.10.

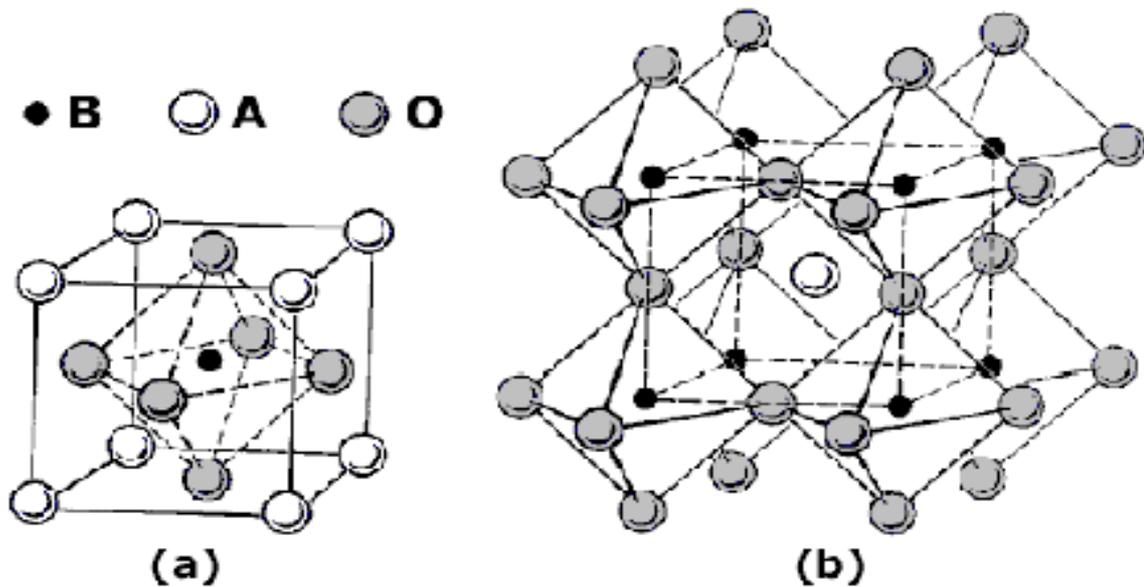


Figura 2.10 – (a) Célula unitária da *perovskita* cúbica perfeita, com o octaedro BO_6 localizado no interior de um cubo formado pelos íons do sítio A. (b) Cristal de uma *perovskita*, onde se torna clara a simetria cúbica do sítio B (Bisbal et. al., 2001).

Grandes partes das manganitas apresentam pequenas distorções a partir da estrutura cúbica ideal das *perovskitas*, formando redes romboédricas, ortorrômbricas, tetragonais e monoclinicas dependendo da deformação estrutural causada pelos elementos no sítio A, pela mistura de íons Mn^{+3} e Mn^{+4} no sítio B e a estequiometria de oxigênio.

Um parâmetro importante para a medição da distorção da rede nesta família de *perovskita* é o fator de tolerância, t , que é definido como:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.2)$$

Onde, r_A , r_O , e r_B são os raios iônicos médios de cada íon A, B e O.

Se $t = 1$, a estrutura cúbica mostrada na Figura 2.10 é estável, enquanto que, se t é diferente de 1, tensões elásticas tenderão a distorcer a estrutura *perovskita* ideal, geralmente sob a forma de rotações dos octaedros de oxigênio. Dependendo dos eixos em que os octaedros são rodados, diferentes variantes da estrutura *perovskita* são geradas (Battabyal e Dey, 2004).

2.3 - Propriedades Elétricas dos Materiais

A condutividade elétrica (σ) para a maioria dos materiais pode ser expressa de acordo com a equação:

$$\sigma = \mu q n \quad (2.3)$$

Onde:

μ ($\text{m}^2/\text{N.s}$) é a mobilidade dos portadores de carga;

q (Coulomb) é a carga elétrica elementar e

n é a densidade desses portadores, ou seja, número de portadores de carga por m^3 (Van Vlack, 1984).

Em um semicondutor os elétrons que saltam para a banda de condução são portadores de carga negativa. A condutividade que eles produzem depende de sua mobilidade μ_n através da banda de condução do semicondutor. As lacunas eletrônicas que são formados na banda de valência são portadores de carga positiva. A condutividade por eles produzida depende de sua mobilidade μ_p através da banda de valência do semicondutor (Van Vlack, 1984). Sendo assim, para materiais semicondutores intrínsecos e extrínsecos a condutividade total será a soma da contribuição dos elétrons e lacunas. Sendo expressa de acordo com a seguinte equação:

$$\sigma = \mu_n q n_n + \mu_p q n_p \quad (2.4)$$

Onde os índices n e p representam os elétrons e lacunas, respectivamente.

A densidade desses elétrons termicamente ativados é dada por (Van Vlack, 1984):

$$n \propto \exp(-\Delta E / kT) \quad (2.5)$$

Onde:

ΔE (eV) é a energia de ativação do processo de condução;

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

T é a temperatura em Kelvin.

Para semicondutores dopados, a diferença é a posição do nível de Fermi, que em um semicondutor do tipo N estará próximo a banda de condução, enquanto que em um semicondutor tipo P, situar-se-á próximo à banda de valência (Rezende, S., 1996).

Além da dopagem, a condutividade elétrica dos semicondutores (σ) é fortemente dependente da temperatura, fora do regime de exaustão ou saturação

das impurezas, quanto maior a temperatura, maior a condutividade elétrica. A dependência da condutividade elétrica com a temperatura pode ser expressa na forma de Arrhenius.

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E / kT) \quad (2.6)$$

Onde:

σ_0 é um fator pré-exponencial

Esta equação é também usada para determinar a energia de ativação do processo de condução, por exemplo, para que ocorra uma transição entre o estado que o portador ocupa e a banda de condução no caso de elétrons. Essa equação pode ser reescrita na forma logarítmica:

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - (\Delta E / kT) \quad (2.7)$$

Pode-se desta forma avaliar o comportamento de um semicondutor extrínseco em relação à temperatura, considerando-se três intervalos de variação distintos: para baixas temperaturas, encontramos o regime de condução ativada, 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 extrínseca. Em 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 (Smith, 1996). Nesta última situação, a concentração de elétrons na banda de condução é aproximadamente igual a concentração de lacunas na banda de valência e crescem segundo a equação (2.5). Assim, ao medir-se a condutividade elétrica (ou resistividade) destes materiais e representar-se graficamente $\ln \sigma$ versus $1/T$, pode-se calcular a energia de ativação (ΔE) do processo de condução, através da inclinação da reta obtida.

Para uma certa faixa de temperatura, conhecida como intervalo de saturação, para semicondutores tipo p, onde todos os átomos aceitadores ficam completamente ionizados, a concentração de lacunas irá por fim torna-se independente da temperatura. O intervalo de temperatura de saturação dos aceitadores é importante para dispositivos semicondutores, pois é um intervalo onde a condutividade elétrica

é praticamente constante durante o funcionamento a essas temperaturas (Smith, 1996).

Quando a temperatura de medida da condutividade ultrapassa o intervalo de saturação, entra-se no domínio intrínseco. As temperaturas elevadas fornecem a energias de ativação suficientes para que os elétrons transponham a energia do GAP do semiconductor. (Smith, 1996). A figura 2.11 apresenta as regiões de domínio do semiconductor extrínseco tipo p em relação ao intervalo da temperatura.

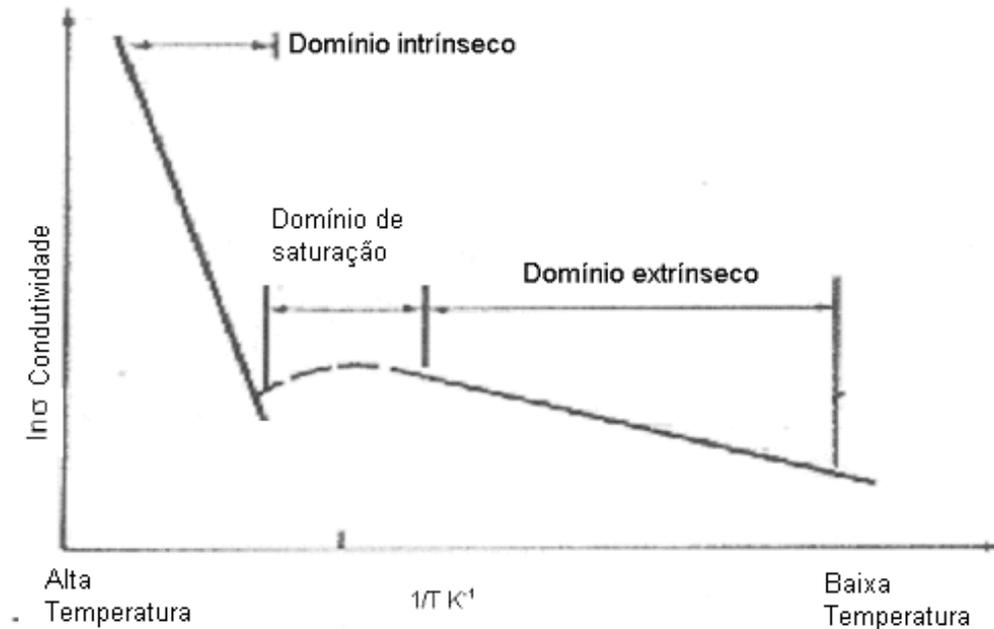


Figura 2.11 – Gráfico de $\ln \sigma \times 1/T$, para um semiconductor extrínseco do tipo p (Smith, 1996)

Um óxido pode predominantemente, sob certa circunstância, apresentar o mecanismo de condução eletrônica. Já sob outras, poderá predominar a condução iônica, ou até mesmo um regime de condução misto. Entretanto, a maioria dos óxidos apresenta um só tipo de portador de carga, o que lhe permite ser classificados como condutores eletrônicos ou iônicos (Wang et.al., 1995).

2.4 - Energia de Onda

As quantizações da onda eletromagnética e da onda dos elétrons são dois exemplos de um fenômeno geral que ocorre com qualquer tipo de onda (Resende, 1996).

Este fenômeno é observado através de diversos efeitos e tem uma explicação na “teoria quântica de campos” na qual qualquer onda é formada por pacotes de energia $\hbar\nu$, que são chamados de quanta de energia. A excitação em um sólido tem

caráter de onda, sendo, portanto quantizada. A quanta das diversas ondas são chamadas de excitações elementares. Assim, um quantum de vibração de rede é um pacote de onda elástica, e recebe o nome de fônon. Existem ainda outras excitações elementares em sólidos. O quantum de onda de spin em materiais magnéticos é o magnon. O de uma onda de plasma num metal ou semiconductor se chama plasmon. Além de outras excitações tais como: polaritons, excitons, polarons, etc (Resende, 1996).

2.4.1 - Interação elétron-fônon: Polarons

Em compostos iônicos assim como óxidos, a mobilidade dos elétrons é determinada em grande parte pela interação com os átomos ou íons de uma rede cristalina. Assim o elétron induz deformação na rede. Esta deformação tende a acompanhar o elétron à medida que este se move através da rede. A combinação do elétron com esta deformação criada é conhecida como polaron.

O deslocamento dos íons produz o aumento da massa efetiva do elétron, este efeito é esperado para ser maior nos cristais iônicos por causa da forte interação coulombiana entre os elétrons e os íons. Em cristais covalentes, o efeito é pequeno porque os átomos neutros possuem uma interação fraca com os elétrons (Kittel, 1978).

É comum falar em pequenos e grandes polarons. O elétron associado com o grande polaron se move em uma banda, mas a massa efetiva aumenta ligeiramente durante a deformação. O elétron associado com um pequeno polaron gasta grande parte de seu tempo preso em um único íon. Para temperaturas elevadas, o elétron se move de um sítio para o outro por meios de saltos (hopping) ativados termicamente; enquanto que para temperaturas baixas o elétron atravessa o cristal, como se estivesse em uma banda com elevada massa efetiva (Kittel, 1978).

Lacunas ou elétrons podem tornar-se auto-aprisionados através da indução de um local assimétrico da rede. Isto ocorre comumente quando a extremidade da banda é degenerada e o cristal é polar (como em haletos alcalinos ou haletos de prata), com forte acoplamento do elétron à rede. O extremo da banda de valência é, com freqüência, mais degenerado do que o extremo da banda de condução. As lacunas parecem ser auto-aprisionadas em todos os halogenetos alcalinos e halogenetos de prata e alcalinos (Kittel, 1978).

A mobilidade dos pequenos polarons é descrita por:

$$\mu = \left[\frac{(1-c)ea^2v_0}{KT} \right] \exp \left[\frac{-E_H}{KT} \right] \quad \text{Onde:} \quad (2.8)$$

- E_H é a energia de salto dos elétrons;
- v_0 é a frequência de tentativa;
- $(1-c)$ é a fração dos sítios não ocupados e
- a é a distância dos saltos .

A altas temperaturas, a mobilidade de pequenos polarons em um material de fase única é proporcional à taxa para saltos (hopping) entre os sítios vizinhos degenerados (Raffaella et. al., 1991).

A taxa “hopping”, então, de portadores, é um pré-fator dependente da temperatura. A dependência da condutividade elétrica com a temperatura é geralmente expressa pela equação derivada da condução de pequenos polarons, sendo importante salientar que σ_0 pode ser dependente da temperatura e portanto, a equação de Arrhenius pode ser expressa como se observa abaixo:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T^s} \exp(-Ea / kT) \quad \text{em que;} \quad (2.9)$$

Onde σ_0 é uma constante, e o valor de s depende do tipo de mecanismo de condução. Sendo, $s=0$ para um semiconductor puro não polar (isto é um semiconductor covalente ideal), $s=-1$ para um sólido altamente iônico onde o mecanismo de grandes polarons opera, e $s=1$ ou $s=3/2$ para um sólido iônico polar onde o mecanismo de pequenos polarons (condução por saltos) opera. Deve-se notar, contudo, no caso de condutores iônicos intrínsecos, que kT representa a soma da energia de formação de defeitos (portadores de carga) e a energia de migração (mobilidade) (Wang et.al., 1995).

A condutividade da manganita de lantânio dopada com estrôncio acontece pelo mecanismo de condução dos pequenos polarons o qual é ativado termicamente (Roosmalen et. al., 1993). A condutividade (σ) mostra ser ativada termicamente com um pré-fator de fórmula T^{-s} com $s=1$ (altas temperaturas), ou $s=3/2$ (menores temperaturas). O logaritmo do produto σT^s exibiu uma linha reta quando plotada como uma função do inverso da temperatura (Raffaella et.al., 1991).

Em resumo, vimos até agora que para um semicondutor a condutividade é dada pela equação (2.6) e, para o mecanismo de elétron-fônon de pequenos polarons, é dado pela equação (2.9).

2.5 - Propriedades da Manganita de Lantânio Dopada com Estrôncio

2.5.1 - Propriedades Elétricas

Os óxidos tipo perovskita podem acomodar concentrações substanciais de impureza de menor valência, o que resulta na formação de vacâncias de oxigênio.

A manganita de lantânio pura e dopada com íons aceitadores mostra um mecanismo de condução tipo-p por saltos ativados termicamente. O valor da condutividade é geralmente muito abaixo daquele para a condutividade metálica e a condutividade aumenta com a temperatura de modo que os dados possam ser adequados com a expressão de Arrhenius (saltos ativados termicamente) (Battabyal e Dey, 2004).

O mecanismo de condução se explica a partir da existência de pares Mn^{3+}/Mn^{4+} , em geral, de pares Mn^{e+}/Mn^{e+1} . O comportamento semicondutor no mecanismo de condução é majoritário através de saltos ativados termicamente de pequenos polarons.

A condutividade eletrônica da $LaMnO_3$ dopada com Sr é influenciada pela temperatura, densidade e microestrutura, composição química e propriedade estrutural. É conhecido que a contribuição iônica, para a condutividade deste material, é várias ordens de magnitude inferior à parcela eletrônica e pode assim ser omitida (Roosmalen et.al., 1993).

Até agora, vários métodos têm sido empregados para sintetizar filmes finos de manganita de lantânio dopado com estrôncio, a fim de adquirir as propriedades necessárias para este material.

Leite (2002), preparou filmes de $LaMnO_3$ intrínsecos e dopados com 5, 10 e 20%at. de Sr na solução precursora, depositados por spray-pirólise na temperatura de 425°C em um substrato de silício monocristalino tratados (1000°C por 30 minutos) e não tratados termicamente. Posteriormente, foi estudada a variação da condutividade elétrica destes filmes com a temperatura. Na figura 2.12 tal variação é apresentada. Nela pode-se observar que (Leite, 2002):

- As variações correspondentes aos filmes não tratados termicamente apresentaram duas regiões distintas com diferentes energias de ativação;

- Todos os filmes dopados, tratados termicamente, apresentaram uma diminuição na condutividade elétrica em relação ao filme intrínseco, mas não apresentaram uma diferença significativa quando comparados entre si;
- Os filmes tratados termicamente apresentaram energia de ativação de 0,17eV para as dopagens de 5 e 10%at e de 0,21 eV para a dopagem de 20%at (Leite, 2002).

Observa-se que o resultado obtido neste trabalho não foi satisfatório, pois a condutividade elétrica da LSM não aumentou com a concentração de estrôncio como era esperado. Além disso, os filmes não foram investigados quanto a porosidade, estabilidade térmica e química, compatibilidades com o substrato de silício e condutividade elétrica na faixa de temperatura de operação da Pilha a Combustível tipo SOFC. Portanto, a atividade de pesquisa neste material deve ser continuada, dentro do enfoque adotado por Leite (2002).

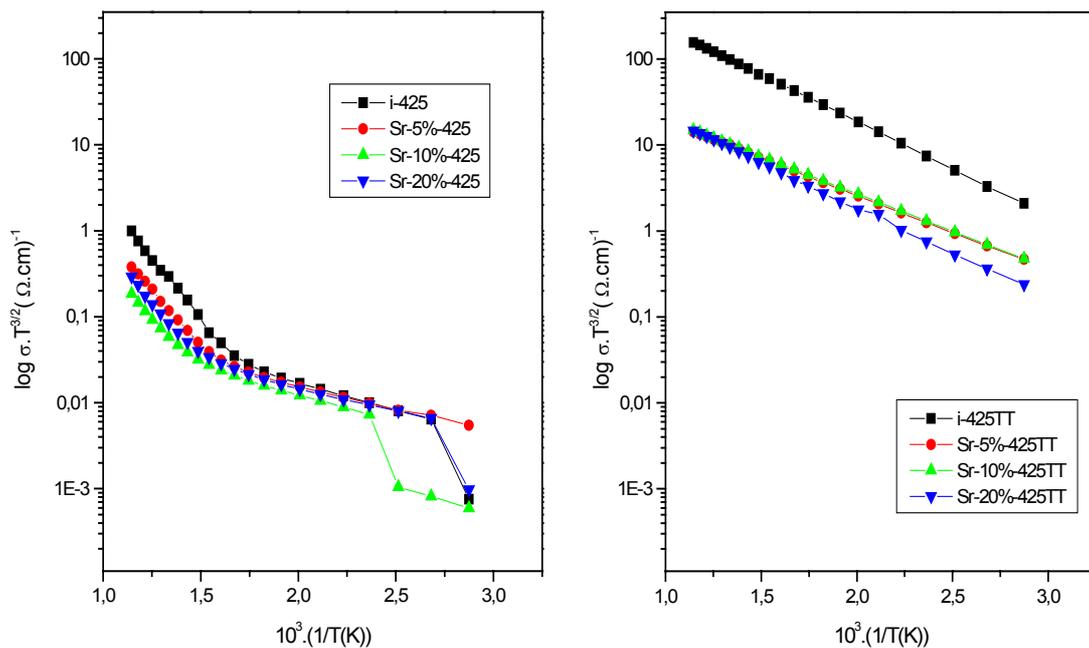


Figura 2.12 - Variação da condutividade elétrica com a temperatura para filmes de manganita de lantânio intrínsecos e dopados com 5, 10 e 20%at.de Sr, tratados e não tratados termicamente, depositados na temperatura de 425°C sobre substrato de silício (Leite, 2002).

Gharbage e colaboradores (1995), estudaram a variação da $\ln \sigma T$ versus $1/T$ para três tipos de amostras de $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ sendo uma em forma mássica e duas na forma de filmes depositados por diferentes métodos, ou seja, sputtering (pulverização catódica) e spray-pirólise em substratos de zircônia. Para todas as

amostras, a condutividade elétrica segue o modelo representado pela equação (2.9), que considera a condutividade dos pequenos polarons. O resultado obtido é mostrado na figura 2.13 e os valores para σ_0 e E_a são mostrados na tabela 2.2. Gharbage e colaboradores (1995), citam que para a amostra em forma de volume, o valor da E_a é coerente com o valor de 0,047 eV obtido por Mackor e colaboradores (1991), já que um aumento relativo da densidade do material induz uma diminuição na energia de ativação.

Os filmes obtidos por sputtering apresentam uma energia de ativação de 0.081 e 0.107 eV para filmes depositados em substratos de zircônia e alumina, respectivamente. Por outro lado, o fator pré-exponencial permanece aproximadamente inalterado. Nos filmes obtidos por spray-pirólise, a energia de ativação é de 0.150 eV, quando o filme foi depositado em zircônia, e 0,200 eV, quando depositado em alumina. Observa-se também que os filmes depositados em substratos de alumina, em ambas as técnicas de deposição, apresentaram uma energia de ativação maior que os filmes depositados em substratos de zircônia. Este fato pode ser atribuído a incompatibilidade térmica entre o filme e o substrato. Na tabela 2.3 são apresentados os coeficientes de expansão térmica dos materiais envolvidos, ou seja, dos filmes e substratos utilizados.

Tabela 2.2 - Energia de ativação e fator pré-exponencial para várias amostras. Todos os filmes foram tratados termicamente a 900°C. A espessura dos filmes depositados por spray-pirólise foi de 10 μ m e os depositados por sputtering 1 μ m (Gharbage et. al., 1995)

Material	Substrato	E_a (eV)	Log σ_0 ($\text{scm}^{-1}\text{k}^{-1}$)
Volume		0.036	5.560
Sputtering	YSZ	0.081	5.380
Sputtering	Alumina	0.107	5.000
Spray	YSZ	0.150	3.790
Spray	Alumina	0.200	4.360

Pode-se observar através da tabela 2.2, que os filmes depositados por sputtering em ambos substratos (alumina, YSZ), apresentaram menor energia de ativação (E_a). Entretanto tendo em vista que a amostra em forma de mássica

apresenta menor E_a e maior condutividade, conclui-se que a densidade e a espessura são os fatores envolvidos neste resultado, ou seja, quanto mais denso o material, menor energia de ativação e maior a condutividade. Sendo assim os filmes depositados por spray com espessura de $10\mu\text{m}$ provavelmente apresentam menor densidade que os filmes depositados por sputtering com espessura de $1\mu\text{m}$.

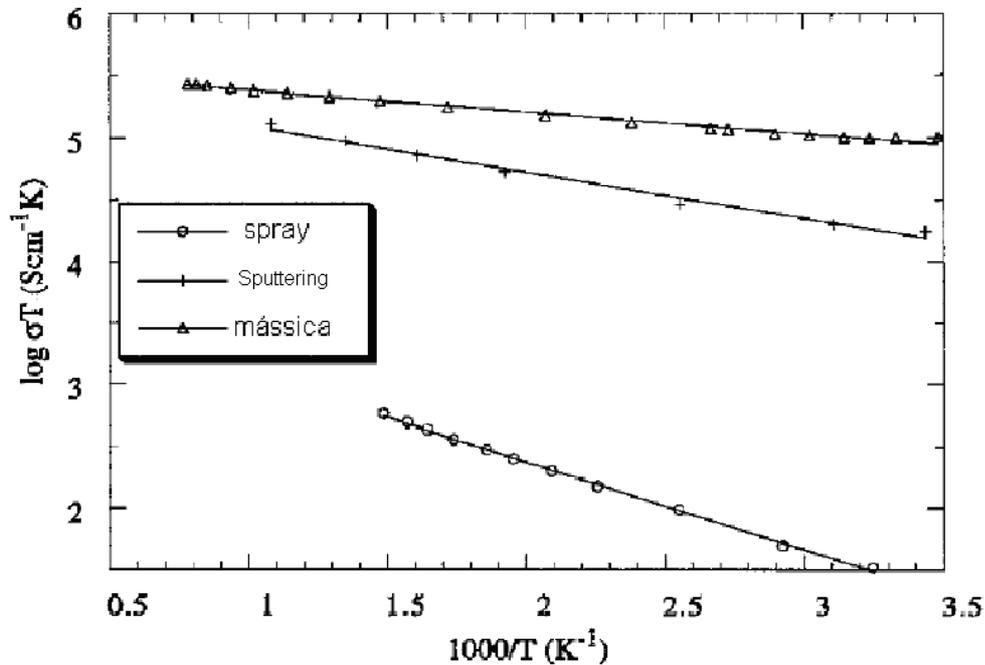


Figura 2.13 - $\ln\sigma T$ versus $1/T$ para amostra na forma mássica e dois filmes de $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ em substrato de Zircônia, depositados por sputtering e spray-pirólise (Gharbage et. al., 1995).

Tabela 2.3 - Coeficiente de expansão térmica dos materiais usados no estudo. Os coeficientes de expansão térmica foram medidos por um Dilatômetro Adamel DL 24 entre a temperatura ambiente e 1000°C (Gharbage et. al., 1995).

Material	Coeficiente de expansão térmica ($^\circ\text{C}^{-1}$)
Al	7.5×10^{-6}
YSZ	10×10^{-6}
$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$	13×10^{-6}

Gaudon e colaboradores (2004), estudaram o efeito da concentração de Sr na manganita de lantânio sobre a condutividade elétrica de filmes de LSM produzidos por sol-gel em substrato de zircônia, dopados com 0, 20 e 40%at. de Sr. Estes filmes foram depositados em três etapas na temperatura de 400°C . Após cada etapa de deposição, o filme foi aquecido na temperatura de 400°C durante duas horas. O

resultado obtido por Gaudon e colaboradores (2004), para a variação da condutividade elétrica da LSM em função da temperatura é mostrado na figura 2.14. Nota-se uma condutividade mais elevada na concentração de 40%at. de Sr, ou seja, a condutividade aumenta com a concentração de estrôncio dentro da faixa investigada como esperado, e, portanto o melhor resultado é observado para concentração de $x=0,4$ (Gaudon et.al., 2004). A energia de ativação e a condutividade em 800°C , para os filmes de LSM com $x=0,2$ e $0,4$ são reportados na tabela 2.4. A condutividade depende de $\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+4}$ e da microestrutura do material (tamanho de grão, porosidade e espessura).

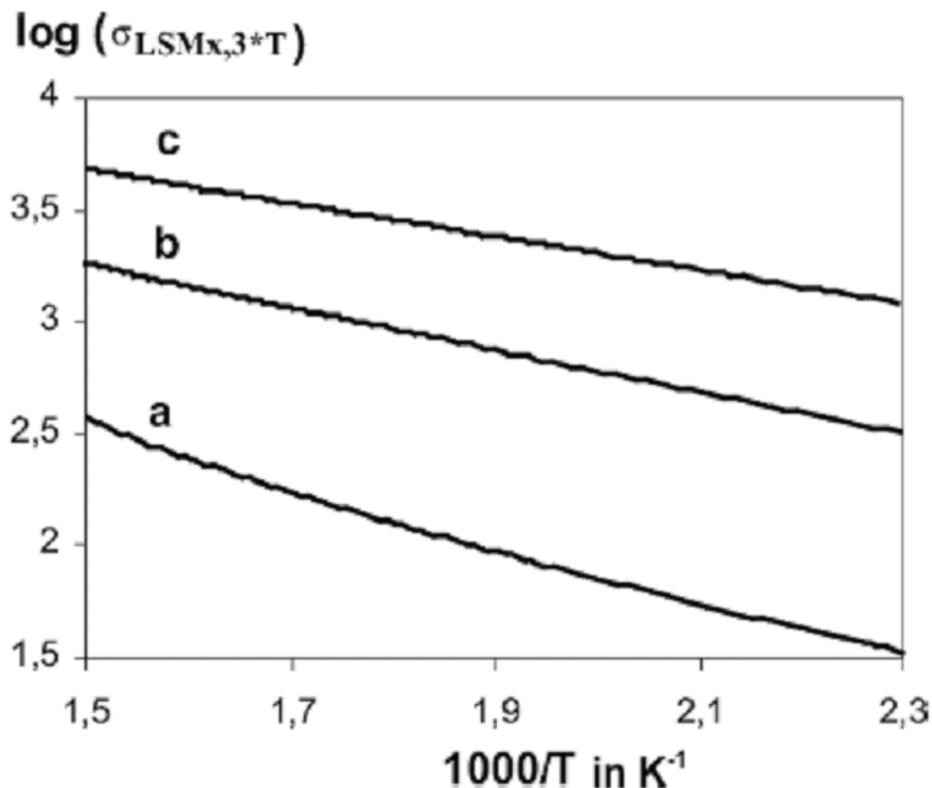


Figura 2.14 - Variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para filmes de LSM depositados por sol-gel em três etapas com concentração de Sr (a) $X=0$; (b) $X=0,2$; (c) $x= 0,4$ (Gaudon et. al., 2004).

Tabela 2.4 – Energia de ativação e condutividade elétrica em 800°C para filmes depositados em três etapas na temperatura de 400°C .

X	E_a (eV)	σ em 800°C (Scm^{-1})
0	0,223	1,5
0,2	0,185	7
0,4	0,145	15

Lee (2002), afirma em seu trabalho com manganita de lantânio na forma de mássica que quando a quantidade de substituição de La^{+3} por Sr^{+2} aumenta, a condutividade elétrica também aumenta. Quando a quantidade de Sr^{+2} alcança $x=0,5$, uma elevada condutividade é obtida e começa a decair com maiores substituições. Concluiu-se então que a quantidade de substituição de La^{+3} por Sr^{+2} , $x=0,5$ é ótima para material de cátodo, afirmando que quando a quantidade de Sr^{+2} ultrapassar 0,5, a performance do cátodo decai (Lee, 2002). Entretanto há uma contradição com o que foi relatado por Roosmalen e colaboradores (1983), que apesar da condutividade para $x=0,5$ ser a mais elevada, o valor de concentração $x=0,3$ tem recebido maior atenção visto que a sinterabilidade do material é reduzida acentuadamente com o aumento da concentração de Sr. Assim sendo, é importante destacar que a variação da condutividade elétrica do $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ com a concentração de estrôncio parece exibir um máximo. No entanto, a concentração de estrôncio onde a condutividade elétrica máxima é observada não foi perfeitamente determinada e este valor pode variar com o método de preparação do material.

2.5.1.1 – Coeficiente de expansão térmica

Sabendo-se da importância da compatibilidade química entre o filme e o substrato, torna-se necessário conhecer os coeficientes de expansão térmica dos mesmos.

Através da dopagem da LaMnO_3 aumenta-se o coeficiente de expansão térmica do material, e o coeficiente aumenta com o aumento da concentração de Sr. A partir daí, faz-se um estudo sobre os coeficientes de expansão térmica dos materiais envolvidos neste trabalho. Os quais são apresentados na tabela 2.5.

Observa-se que o coeficiente de expansão térmica da LaMnO_3 é $11.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, através da dopagem da LaMnO_3 aumenta-se o coeficiente de expansão térmica do material, e o coeficiente aumenta com o aumento da concentração de Sr. Portanto o coeficiente de expansão térmica da LaMnO_3 é muito maior que o do substrato de silício, sendo $4.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, causando assim uma incompatibilidade térmica entre os mesmos.

Tabela 2.5 – Coeficiente de expansão térmica dos materiais usados no estudo (Florio et.al., 2004).

Materiais	Coeficiente de expansão térmica (10^{-6} K^{-1})
Silício	4,2
LaMnO_3	11,2
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$	12,0
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$	12,4
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$	12,8
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$	13,0

Basicamente, a substituição no sítio A modifica várias propriedades dos LSM simultaneamente e nem todas essas modificações são benéficas para o desempenho do material. Por exemplo, o aumento da concentração de Sr no sítio A aumenta a condutividade eletrônica devido a uma mudança na razão $\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+4}$. No entanto, um aumento da concentração de dopantes no sítio A, provocou um aumento no coeficiente de expansão térmica, aumentando-se assim, a incompatibilidade do filme de LSM com o substrato de silício.

2.5.2 - Propriedades Estruturais e Morfológicas

Um filme com uma determinada porosidade pode ser obtido controlando-se os parâmetros de deposição e as condições de processamento térmico. Assim pode-se obter a fase requerida e a porosidade que é necessária para a redução de oxigênio no cátodo que conduz a um melhor desempenho da Pilha SOFC. Além dos parâmetros de deposição, a técnica de deposição e a adição de dopantes ou impurezas também influenciam a estrutura dos filmes de LaSrMnO_3 , podendo variar tanto às fases presentes, como quanto a temperatura necessária para a formação de determinada fase.

2.5.2.1 - Difração de Raios-X

Analisando-se os difratogramas de raios-X para filmes intrínsecos e dopados com Sr a 0, 5, 10 e 20%at., não tratados e tratados termicamente em 1000°C durante 30 minutos, depositados por spray-pirólise em substrato de silício na temperatura de 425°C , apresentados na figura 2.15, pode-se observar que (Leite, 2002):

- O filme dopado a 20%at., e tratado termicamente apresenta $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ como fase dominante.
- Os filmes dopados e tratados termicamente apresentam uma média da largura de pico a meia altura aproximada da obtida para o filme intrínseco tratado termicamente, ou seja, a cristalinidade dos filmes dopados não difere muito da encontrada para o filme intrínseco tratado termicamente depositado na mesma temperatura.

Leite, 2002 cita que não foi encontrado no arquivo JCPDS disponível, um padrão para identificar as fases de interesse e indexar os picos dos filmes dopados com Sr nas concentrações de 5 e 10%at. No entanto, por comparação com os difratogramas para os filmes dopados a 20%, que é bastante parecido com os difratogramas para o filme intrínseco, há indícios de que as fases de interesse ($\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{MnO}_3$) foram formadas após o tratamento térmico. Estudos realizados por difração de raios-X (Leite, 2002), em filmes de LSM dopados com 20% de Sr, revelaram que o tratamento térmico na temperatura de 1000°C durante 30 minutos, em atmosfera ambiente, propiciou a formação da fase $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$, de acordo com o arquivo JCPDS: [44-1100], para filmes preparados na faixa de temperatura de substrato analisada.

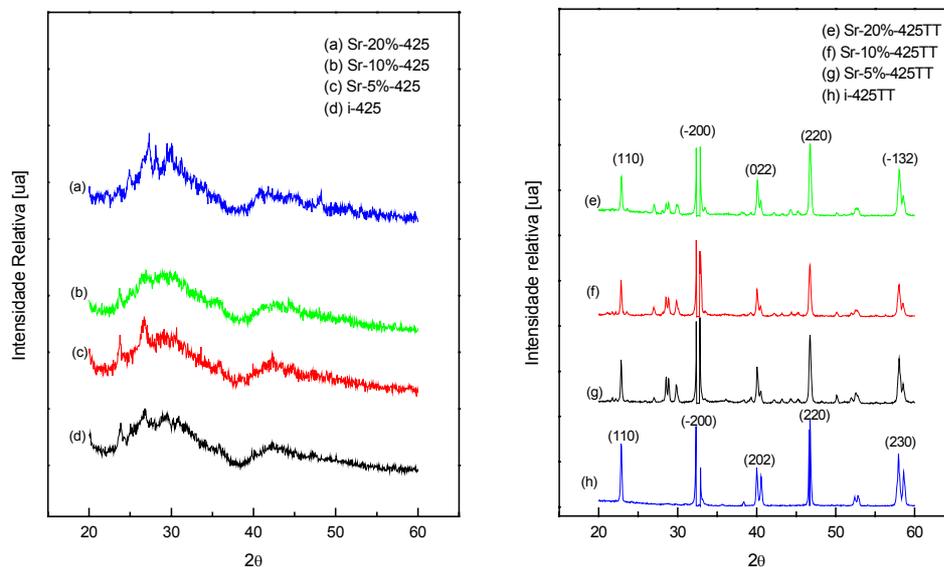


Figura 2.15 - Difratogramas de raios-X para filmes de LaMnO_3 , dopados com 0, 5, 10 e 20%at. de Sr na solução precursora, não tratados (a-d) e tratados termicamente (e-h), depositados a 425°C por spray-pirólise (Leite, 2002).

Filmes de $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ foram depositados por spray – pirólise (ver item 2.6.6) em um substrato de Zircônia aquecido a 400°C e tratado termicamente a 900°C por duas horas (Charpentier et.al., 2002). Na figura 2.16 é apresentado o difratograma deste filme onde todos os picos observados são atribuídos à estrutura perovskita de $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$; não sendo detectada outra fase. A formação da fase $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, de acordo com o arquivo JCPDS: [40-1100] (Charpentier et.al., 2002).

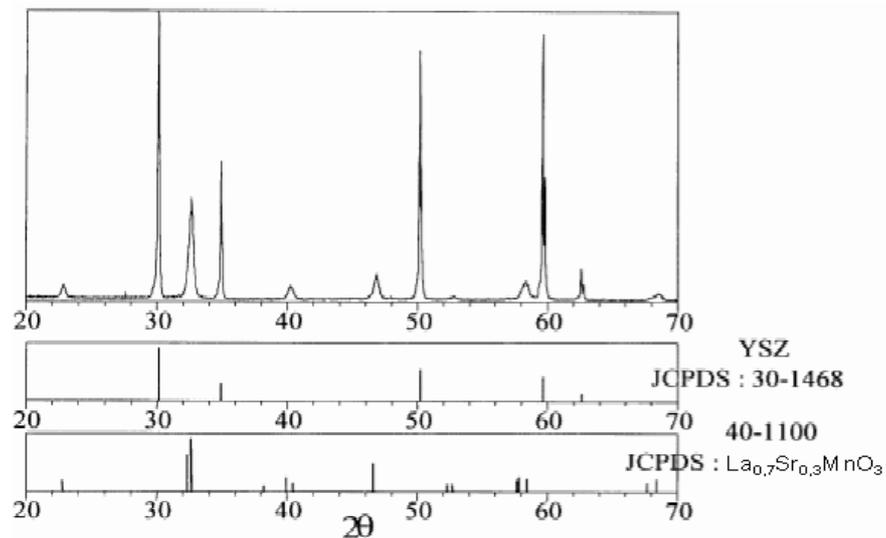


Figura 2.16 - Difratogramas de raios – X de um filme de $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ depositado por spray-pirólise em um substrato de YSZ aquecido a 400°C e tratado termicamente a 900°C por duas horas (Charpentier et.al., 2000).

Pode-se observar que ambos (Leite, 2002) e (Charpentier et. al., 2000) obtiveram a formação da fase de interesse (LSM) após tratamento térmico que pode ser identificada de acordo com o padrão JCPDS, sendo que os filmes foram depositados com diferentes concentrações de estrôncio, depositados e tratados termicamente em diferentes temperaturas e diferentes substratos. Entretanto, obtiveram bons resultados no sentido de viabilizar sua aplicação na área de geração de energia elétrica, ou seja, estes resultados foram obtidos em temperaturas iguais e inferiores à 1000°C . Vale ressaltar que os filmes obtidos por Charpentier e colaboradores (2000), apresentam-se uma microestrutura esperada para ser utilizado como cátodos em SOFC, bastante poroso, não sendo ressaltada a formação de trincas, no entanto estas propriedades não foram estudadas por Leite (Leite, 2002).

Filmes de $\text{La}_{0,82}\text{Sr}_{0,18}\text{MnO}_3$ para aplicação como cátodo poroso foram depositados pela técnica FAVD (ver item 2.6.4). As condições do processo de deposição foram controladas pela variação da temperatura, vazão e a distância entre o spray e o substrato. As condições de deposição e a temperatura foram monitoradas e controladas (Choy et. al., 1997). Os filmes foram depositados com a temperatura de substrato variando entre 300 e 700°C utilizando YSZ (8 mol%) como substrato. Observa-se através da figura 2.17 (a), um difratograma referindo-se a uma estrutura amorfa, quando o filme foi depositado em 330°C. Nesta temperatura não foi possível detectar o pico do substrato devido ao filme ser amorfo e denso com cobertura total da superfície do substrato. Para temperatura de substrato igual a 500°C o filme torna-se mais poroso (ver figura 2.17 (b)), e assim é possível observar a fase cristalina do substrato YSZ juntamente com coberturas amorfas. Na temperatura de substrato de 710°C a fase do filme depositado está próxima da composição do precursor na razão La-Sr-Mn (0,82: 0,18: 1) quando comparado com a difração padrão do pó (ver figura 2.16 (c)) (Choy et.al., 1997). Neste trabalho fica evidente a importância dos parâmetros de deposição na formação e propriedades dos filmes de manganita de lantânio intrínsecos e dopados com estrôncio.

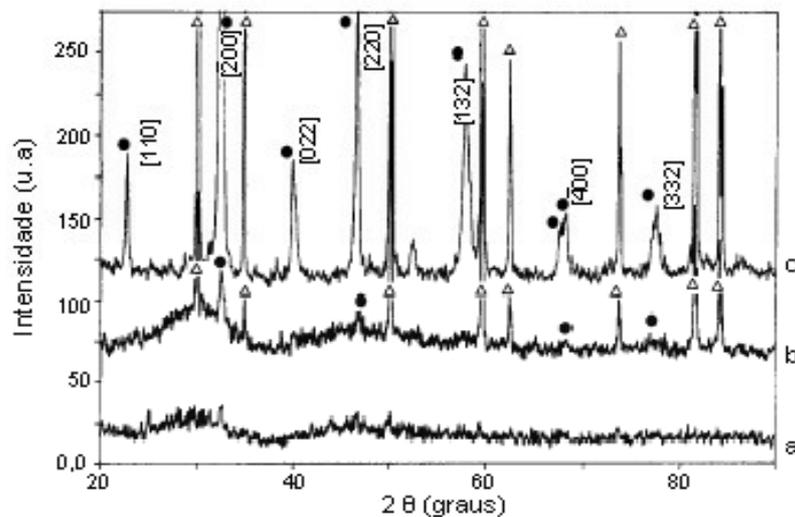


Figura 2.17 - Difratogramas de raios-X de filmes de LSM depositados por FAVD nas temperaturas de substrato de 330°C (a), 500°C (b) e 710°C (c), Respectivamente. (●) fase $\text{La}_{0,82}\text{Sr}_{0,18}\text{MnO}_3$, (Δ) YSZ (Choy et.al., 1997).

Gaudon e colaboradores (2002) estudaram as condições de formação de fases, taxa de incorporação máxima e concentração de estrôncio na estrutura da

perovskita. Análises por difração de raios-X foram feitas nos pós dos óxidos com várias concentrações de estrôncio. Gaudon e colaboradores (2002) citam que o limite de incorporação de estrôncio é 0,5, pois para $x=0,6$, foi detectada a presença da fase La_2O_3 , como pode ser observado nos difratogramas de raios-X, mostrados na figura 2.18.

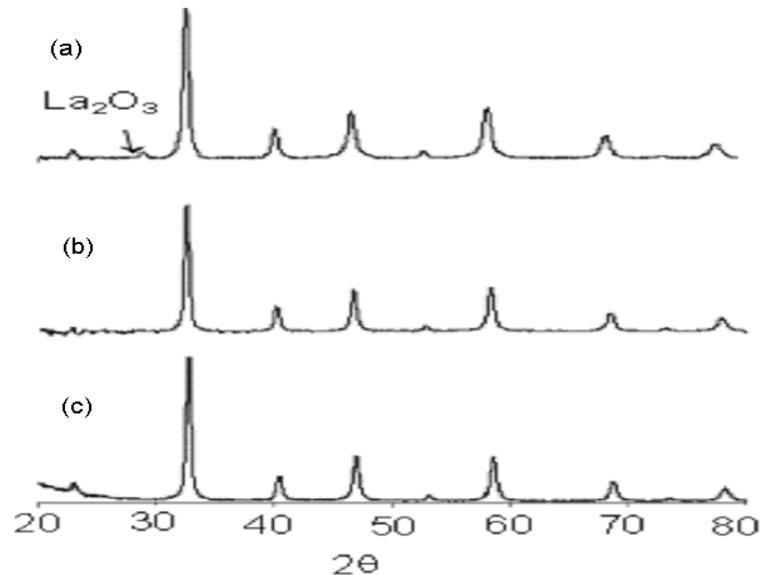


Figura 2.18 - Difratogramas de raios-X para pós de óxidos de LSM_x (a) $\text{LSM}_{0,6}$, (b) $\text{LSM}_{0,5}$, (c) $\text{LSM}_{0,4}$ (Gaudon et.al., 2002).

Gaudon e colaboradores (2002) depositaram filmes de LaSrMnO_3 em substrato de Zircônia pela técnica de deposição sol-gel. A influência da concentração de estrôncio na estrutura da perovskita foi estudada, onde cita que para $0 \leq X \leq 0,3$, a estrutura é romboédrica enquanto torna-se cúbica para $0,3 \leq X \leq 0,5$. A simetria da estrutura da manganita de lantânio é determinada pela concentração de íons Mn^{4+} . Portanto a estabilização de fases cúbicas de LSM_x em altas substituições de composição é devido à substituição de La^{+3} por Sr^{+2} resultando em alto conteúdo de Mn^{4+} . De acordo com Gaudon e seus colaboradores (2002), o número de íons Mn^{4+} nos óxidos de LSM_x é fixado não somente pela introdução de certas quantidades de Sr^{+2} na rede, mas também pela não estequiometria ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$) (Gaudon et.al., 2002). Desse modo pode-se concluir que a estrutura final do composto (concentração de Mn^{4+}), depende da condição de síntese da temperatura, atmosfera e tempo de tratamento térmico.

2.5.2.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise de imagens feitas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é utilizada para medir a porosidade do filme depositado, assim como pode ser utilizada para obter a espessura do mesmo.

Os parâmetros de deposição têm sido amplamente estudados por diversos pesquisadores para investigar a formação, assim, como a microestrutura dos filmes de LSM. Variações nestes parâmetros produzem mudanças na temperatura de deposição e nas características dos filmes como depositados.

Choy e colaboradores (1997), estudaram o efeito da temperatura de deposição na microestrutura dos filmes de $\text{La}_{0,82}\text{Sr}_{0,18}\text{MnO}_3$, depositado por FAVD utilizando Zircônia como substrato, nos quais foram feitas análises de imagem para medir a porosidade presente no filme depositado. As condições de deposição foram monitoradas e controladas e a temperatura variou entre 300 e 740°C. Quando o filme é depositado em uma temperatura considerada baixa de 330°C a microestrutura do filme é bastante densa, na temperatura de 500°C a microestrutura apresenta partículas indicando uma estrutura porosa. Quando a temperatura é suficientemente alta (maior que 700°C) não foi necessário um tratamento térmico, posterior, o filme já exibiu uma microestrutura com distribuição de poros uniforme. Em 300°C o filme revela uma estrutura densa, a porosidade é menor que 7%, e é elevada para 11% na temperatura de deposição de 500°C e aproximadamente 30% em 710°C. O resultado da deposição indica que o aumento da temperatura de deposição aumenta a porosidade no filme, e que a temperatura deve ser controlada em combinação com todos os demais parâmetros (Choy et.al.,1997).

Gharbage e colaboradores (1995), também estudaram o efeito da temperatura de deposição nos filmes de $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$, utilizando uma solução aquosa de nitrato de lantânio $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nitrato de estrôncio $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ e nitrato de manganês $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ os filmes foram depositados por Spray-pirólise sobre substratos de zircônia. Após a deposição os filmes foram tratados a 900°C por quatro horas em ar. Os filmes obtidos são muito dependentes da temperatura deposição e de tratamento térmico. Quando os filmes foram depositados em temperaturas menores de 400°C, apresentam-se uma aparência gelatinosa. Quando expostos ao ar, tornam-se translúcidos em poucas horas. Após o tratamento térmico, um filme aderente foi obtido (Gharbage et.al.,1995). A boa aderência do filme ao substrato após o tratamento térmico é provavelmente devido à

reação com o substrato durante a decomposição do nitrato. Para temperaturas de deposição elevadas, partículas de óxido são formadas previamente na deposição e a aderência torna-se muito pobre. A figura 2.19 apresenta a micrografia deste filme aparentemente denso com várias trincas decorrentes do descasamento térmico do filme com o substrato.

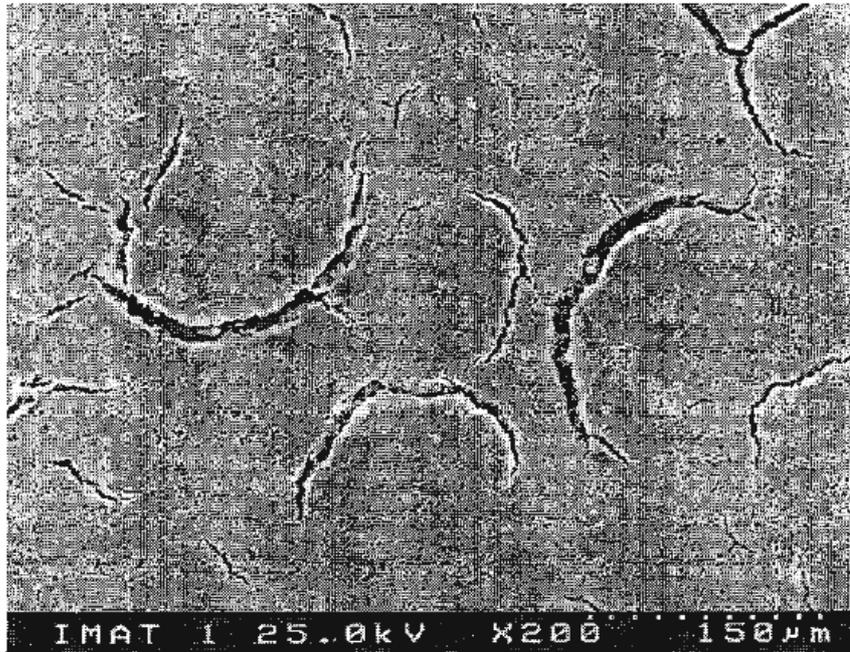


Figura 2.19 - Micrografia do filme $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ preparado por Spray -Pirólise (Gharbage et.al.,1995)

Filmes de LSM, a partir de $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ em uma única concentração de 0,2 mol/L foram depositados por spray-pirólise (ver item 2. 6.6) em um substrato de YSZ em uma temperatura de aproximadamente 400°C . Após a deposição foram recozidos por 2 horas em 900°C em ar. A secção transversal deste filme é mostrada na figura 2.20, que apresenta uma espessura de $5\mu\text{m}$ com uma estrutura muito porosa e uma distribuição uniforme de poros entre 2 e $3\mu\text{m}$ (Charpentier et.al.,2000).

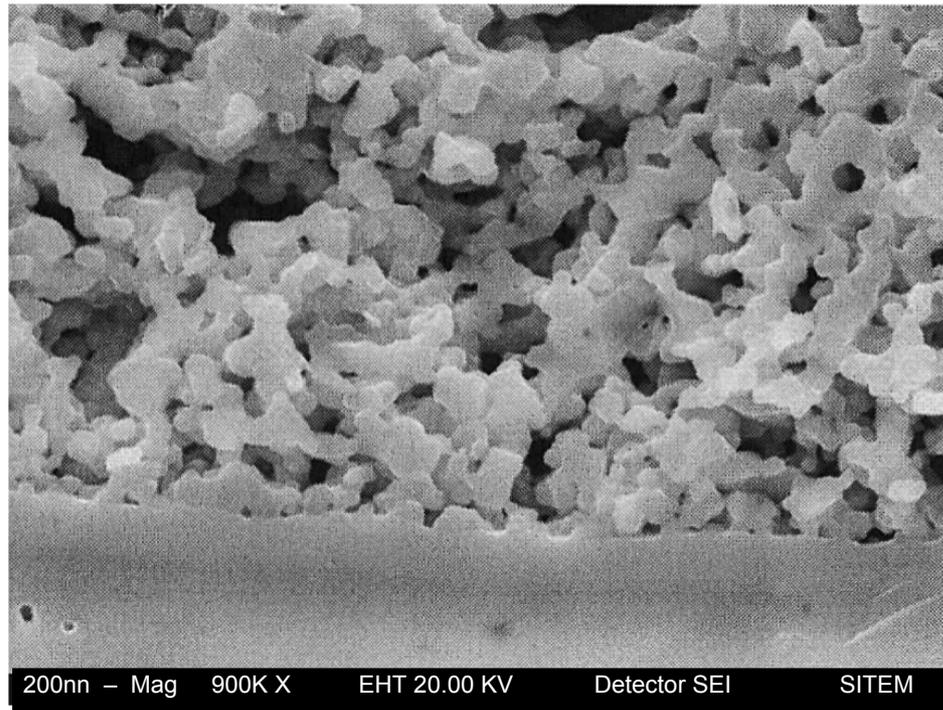


Figura 2.20 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura (detector elétrons retroespalhados) de uma seção transversal de um filme de LSM depositado por spray-pirólise em substrato YSZ (Charpentier et. al., 2000).

A figura 2.21 mostra uma fotografia obtida por MEV de uma seção transversal polida de um filme de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ depositado em um substrato denso de zircônia pela técnica de deposição a vapor assistido por plasma (ver item 4. 6.3). O tamanho dos grãos é bastante uniforme e depende da concentração da solução. Na figura 2.21(b) para uma vista da seção transversal do filme analisada por microscopia eletrônica de varredura, a espessura do filme é estimada em aproximadamente $4\text{-}5\mu\text{m}$. A interface entre a camada e o substrato pode ser observada claramente, ilustrando uma boa aderência da camada no substrato (Wang et. al., 2001).

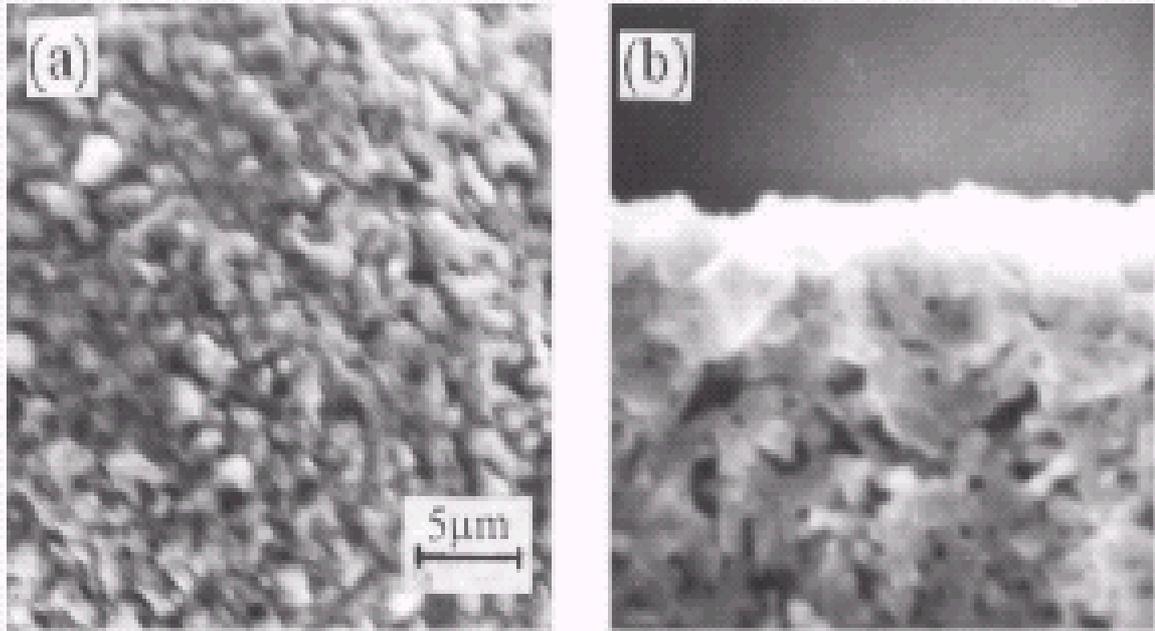


Figura 2.21 - Imagem obtida por MEV de uma camada de LSM em um substrato YSZ (a) morfologia da superfície da camada, (b) vista de uma secção transversal polida da camada. Concentração da solução 0,05M; fluxo 1,2mL/min; tempo de deposição 60min (Wang et. al., 2001).

2.6 – Tecnologia de Deposição de Filmes

Até o momento um grande número de técnicas de deposição tem sido empregado para preparar filmes óxidos de LSM; assim como, outros óxidos componentes da SOFC. Estes filmes podem ser fabricados por deposição eletroquímica por vapor (EVD), deposição química por vapor (CVD), deposição física por vapor (PVD), deposição por spray assistido por plasma, deposição por spray assistido por chama e spray-pirólise (Charojrochkul et. al, 2004).

2.6.1 - Método de Deposição Física por Vapor (PVD)

A evaporação e o sputtering (pulverização catódica) constituem dois dos mais importantes métodos de deposição física por vapor de filmes.

2.6.1.1 - Evaporação

A técnica de deposição denominada evaporação, também é um método de deposição física por vapor e consiste basicamente do aquecimento do material de partida, levando-o a vaporizar-se através de resistência elétrica, radiação ou feixe de

elétrons ou laser, etc. As variações desta técnica estão relacionadas com a forma pela qual a energia é fornecida ao material fonte e em relação ao tipo de reação que ocorre na câmara. As deposições são realizadas em vácuo na faixa de 10^{-6} até 10^{-10} Torr em regime de fluxo molecular, onde os átomos evaporados são projetados contra um substrato praticamente sem colisões. O material escolhido para ser utilizado como fonte deve ser o mais puro possível, normalmente utiliza-se nesta técnica compostos com pureza de 99,999%. A taxa de evaporação, que mede a quantidade de átomos que atingem uma dada área em uma unidade de tempo, é controlada, sobretudo pela temperatura de aquecimento da fonte que atinge valores superiores à temperatura de fusão do material.

Esta técnica apresenta aspectos favoráveis como elevada taxa de deposição, ambiente bem limpo com a utilização de vácuo, permitindo a produção de filmes de alta pureza e de várias classes de materiais. Por outro lado, apresenta restrições na produção de filmes voltados para aplicações magnéticas e de microeletrônica que requerem a utilização de ligas com limitações estequiométricas, de substrato com formato complexo e em alguns casos, boa aderência ao substrato (Ohring, 1991).

2.6.1.2 - Pulverização Catódica (Sputtering)

A pulverização catódica também é um método de deposição física por vapor (PVD). De modo simplificado, pode-se dizer que o mecanismo de deposição de um filme através desta técnica consiste na transferência controlada de átomos de uma fonte para o substrato, onde a formação e a nucleação do filme se processam. No processo de “sputtering”, íons são produzidos em uma descarga luminescente e bombardeiam a fonte ou o alvo (cátodo). Após o bombeamento da câmara de deposição até uma pressão de base, um gás inerte (geralmente argônio) é introduzido e serve de meio onde será estabelecida e sustentada uma descarga. O valor máximo de pressão utilizada é de 100 mTorr. Íons positivos colidem contra o alvo e por transferência de momento, átomos são ejetados e atravessam a região onde há a descarga luminescente depositando-se no substrato. Um dos parâmetros mais importantes desta técnica é o “Sputter Yield” (S) definido como o número de átomos ou moléculas ejetadas a partir da superfície do alvo por íon incidente. Outros parâmetros relevantes nesta técnica são (Ohing, 1991):

- Estado de polarização do alvo e substrato;
- Pressão e gás de trabalho;

- Temperatura do substrato e
- Distância entre alvo e substrato (ânodo).

Gharbage e colaboradores (1995), prepararam filmes de $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ pelos métodos de deposição RF Sputtering, em diferentes substratos (Zirconia e alumina). Os parâmetros experimentais utilizados na preparação dos filmes depositados por Sputtering são dados na tabela 2.6. A espessura do filme durante a deposição foi monitorada, obtendo-se um filme com $1\mu\text{m}$, sendo feito um tratamento térmico em 900°C por quatro horas. Após o tratamento térmico, análise por difração de raios-X, revelou somente picos correspondentes a estrutura da perovskita $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ em todos os substratos. Os resultados experimentais obtidos por microscopia eletrônica de varredura indicam um filme com estrutura densa e com algumas trincas. Sendo que para os filmes depositados por Spray apresentou-se relativamente denso com algumas trincas e com espessura de $10\mu\text{m}$ (Gharbage et.al., 1995).

Tabela 2.6 – Parâmetros experimentais para deposição dos filmes $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ por RF-Sputtering (Gharbage et.al., 1995).

Alvo	$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$
Distância entre o alvo e o substrato	10cm
Fluxo de argônio	$1.1 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$
Fluxo de Oxigênio	$0.27 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$
Pressão Total	0.8 Pa
Potência de RF	300 W
Tempo de deposição	2 h

2.6.2 - Método de Deposição Química por Vapor (CVD)

O processo de deposição CVD consiste na deposição de um material sólido, originado de uma fonte precursora gasosa, líquida ou sólida, sobre um substrato. Este substrato é usualmente aquecido a fim de promover a reação de decomposição do material precursor. As principais vantagens em se utilizar este método estão na capacidade de se produzir uma grande variedade de filmes metálicos, semicondutores e compostos cristalinos ou amorfos, o controle da estequiometria dos filmes produzidos, baixo custo do equipamento e de operação.

Os parâmetros que devem ser controlados nesta técnica são:

- Pressão na câmara;

- Fluxo de gás;
- Temperatura do substrato.

De maneira simplificada, um sistema CVD pode ser dividido nas seguintes partes:

- Sistema de alimentação; reator CVD;
- Forno ou fonte de aquecimento do substrato e
- Sistema de exaustão de gases resultantes do processo (Ohring, 1991).

Atualmente existem muitas variações deste método, que combinam as características dos processos PVD e CVD (Ohring, 1991). Uma variação deste processo é a técnica de deposição química por vapor a partir de substâncias metalorgânicas (MOCVD) chamadas "precuroras" a fim de serem obtidos compostos não-voláteis, como os óxidos, através de reações de decomposição pirolíticas que ocorrem no substrato (Haanappel V.A.C., 1995).

Muitas tentativas têm sido feitas para produzir os componentes óxidos da Pilha a Combustível pelas técnicas de deposição química por vapor metalorgânico (MOCVD) e deposição eletroquímica a vapor (EVD). Estas técnicas de deposição a vapor requerem um aparato cuidadoso e uma controlada atmosfera, que aumenta o custo de fabricação. Portanto, óxidos de multicomponentes e estequiométricos apresentam enormes dificuldades para produção através dos métodos CVD e EVD, porque os diversos precursores têm diferentes índices de vaporização (Choy et. al., 1997).

2.6.3 - Método de Deposição por Spray Assistido por Plasma

O spray assistido por plasma é formado usando um tubo de descarga para a geração de um arco. Este tubo emprega argônio (Ar) como gás primário e hidrogênio como gás secundário. Partículas secas aglomeradas na forma de spray são alimentadas em um tubo vertical através de um funil de carga vibratória e transportadas pelo Ar (Gomes, 2002). Esta técnica de deposição é freqüentemente chamada de técnica de deposição por spray, onde, geralmente um líquido precursor é direcionado sobre um substrato aquecido formando vários filmes, assim como os óxidos (Wang. et.al.,2000).

Wang e colaboradores (2001), afirmaram em seu trabalho que devido à alta densificação de energia, a deposição por plasma é uma eficaz ferramenta para fabricar filmes densos ou porosos óxidos metálicos. Portanto, a técnica de deposição por plasma convencional requer um precursor fonte volátil, que é comumente caro.

2.6.4 - Método de Deposição por Spray Assistido por Chama (FAVD)

Este método tem um princípio similar ao do CVD convencional, no qual o filme é depositado em fase vapor, e apresenta uma combinação spray-pirólise e sistema chama. O método requer um aparato simples e é efetuado em atmosfera aberta. Uma solução atomizada é inserida através de chama onde a decomposição e a reação de combustão ocorrem, resultando em um filme depositado sobre um substrato aquecido. Todo o processo é efetuado em temperatura relativamente baixa e com elevada taxa de deposição (Choy, 1997).

A técnica FAVD tem sido utilizada para depositar filmes de LSM usado como cátodo poroso em SOFC. FAVD é um método eficiente, com um custo eficaz e produz filmes com razoável qualidade em termos de microestrutura e propriedades elétricas. Em muitos trabalhos têm sido estudados os efeitos dos parâmetros de deposição na microestrutura e fases presentes no filme (Charojrochkul et. al, 2004).

Charojrochkul e colaboradores, (2004), afirmaram que o tamanho das partículas no filme varia com a concentração da solução. Para alta concentração da solução partículas maiores são formadas, assim como, para menores concentrações pequenas partículas são formadas. O grau de aglomeração também depende da concentração da solução. Uma maior aglomeração foi obtida para alta concentração do precursor, que também produz maiores partículas.

Uma influência similar também foi observada com o uso da técnica spray-pirólise para produzir filmes de Zircônia, onde o tamanho de partículas formadas depende da concentração da solução. O tamanho das partículas foi pequeno quando a concentração da solução foi reduzida (Charojrochkul et. al, 2004).

2.6.5 - Sol-Gel

O processo sol-gel é um excelente método usado na preparação de materiais vítreos, pós-cerâmicos, peças cerâmicas densas ou porosas, filmes e recobrimentos, e compósitos. Este processo facilita o controle estequiométrico, controle da porosidade, da estrutura cristalina e do tamanho das partículas, que são fatores que influenciam as propriedades óticas, mecânicas, elétricas, magnéticas, biológicas e catalíticas do produto final. Este método consiste em um processo químico realizado a baixas temperaturas, e que sob condições apropriadas, dá origem a um gel úmido, que após etapas tais como envelhecimento, secagem e densificação, forma um produto sólido final. Dependendo do tipo de secagem podemos obter materiais

porosos (chamados de xerogel), ultraporosos (aerogel) ou densos (cerâmicas ou vidros) (Nassar e Ciuffi, 2003).

O método de deposição Sol-gel possui duas variações quanto ao tipo de deposição do filme no substrato:

- “Dip-coating”, que consiste na imersão e emersão do substrato na solução coloidal. Posteriormente, os substratos são aquecidos com o objetivo de promover a evaporação do solvente para a formação do filme.
- “Spin-coating”, no qual após a preparação da solução coloidal, a mesma é gotejada sobre o substrato com uma rotação de 2500 a 3000RPM em tempos de 30s a 1min. Posteriormente, os filmes são secos em um forno para evaporação do solvente e remoção dos resíduos orgânicos (Nassar e Ciuffi, 2003).

2.6.6 – Spray-Pirólise

A técnica de deposição por spray-pirólise é uma variante dos processos CVD. Nesta técnica, um spray formado pelo gás de arraste e solução aquosa (nitratos, acetatos ou cloretos) contendo cátions solúveis incide sobre o substrato que se encontra sobre uma chapa aquecida por uma resistência elétrica. Quando o spray entra em contato com o substrato aquecido ocorre vaporização dos compostos voláteis e conseqüentemente a decomposição térmica na superfície do substrato formando o filme fino (Ohring, 1991).

Um sistema de deposição de filmes finos por spray-pirólise é constituído das seguintes partes:

- Sistema de formação do spray, constituído de: reservatório de solução química, bico atomizador, linhas de solução e gás de arraste; e controles de fluxo de solução e gás de arraste.
- Sistema de aquecimento de substrato.
- Controle de temperatura de substrato
- Sistema de exaustão.

As propriedades dos filmes obtidos por este método dependem basicamente das condições de deposição, ou seja, dos parâmetros de deposição. Os principais parâmetros envolvidos nessa técnica são:

- Temperatura de substrato – T_s ($^{\circ}\text{C}$)
- Concentração da solução – C (M)
- Fluxo da solução – ϕ_s (mL/min)

- Pressão do gás de arraste – P_g (Kgf/cm²)
- Tempo de deposição – t (min)
- Distância entre o bico atomizador e o substrato – d (cm)

Além destes parâmetros, a escolha da solução precursora a ser utilizada é bastante importante, uma vez que ela deve conter os cátions que farão parte do composto que constituirá o filme. Os solventes escolhidos também são relevantes. Geralmente, utiliza-se algum tipo de álcool misturado nas devidas proporções com água deionizada. A água tem como principal objetivo dissociar as moléculas do composto precursor e o álcool por outro lado facilita a volatilização dos compostos que chegam no spray ao substrato aquecido.

Dentre os fatores que tornam o método de deposição por spray-pirólise bastante atraente pode-se destacar:

- Simplicidade: Seu princípio de funcionamento é bastante simples não requerendo o emprego de materiais sofisticados. Além disso, não necessita da utilização de sistemas de vácuo, o que representa uma grande vantagem em relação a outros métodos de deposição.
- Baixo custo: A não utilização de sistema de vácuo, o baixo custo dos materiais utilizados e baixo custo energético tornam o método bastante econômico.
- Versatilidade: Variando-se os componentes das soluções e parâmetros de deposição podem ser produzidos diversos tipos de filmes com diferentes propriedades.
- Eficiência: Para alguns materiais, os filmes finos produzidos por esta técnica têm apresentado propriedades tão boas quanto para os filmes dos mesmos materiais obtidos por outras técnicas.

2.7 - Mecanismos de Crescimento dos Filmes

Normalmente os filmes são formados pela condensação de átomos ou moléculas de um vapor sobre o substrato. O processo de condensação se inicia pela formação de pequenos aglomerados de material, denominados núcleos, espalhados aleatoriamente sobre a superfície do substrato. Forças de atração eletrostáticas são as responsáveis pela fixação dos átomos à superfície. O mecanismo de fixação é denominado adsorção química, quando ocorre a transferência de elétrons entre o material do substrato e a partícula depositada, e adsorção física se isto não ocorrer. A energia de ligação associada à adsorção química varia de 8 a 10 eV e a associada

à adsorção física é de aproximadamente 0.25 eV. Átomos adsorvidos migram sobre a superfície do substrato, interagindo com outros átomos para formar os núcleos. O processo é denominado nucleação. À medida que mais átomos interajam, os núcleos crescem. Quando os núcleos entram em contato uns com os outros ocorre a coalescência que resulta em estruturas maiores. O processo continua até a formação de um filme contínuo (Ohring, 1991).

2.7.1 - Estrutura dos Filmes

Normalmente os filmes são formados por grãos monocristalinos dispostos em várias direções cristalográficas. O tamanho dos grãos depende das condições da deposição e de tratamentos térmicos posteriores. Grãos maiores geralmente estão associados a maiores temperaturas de deposição. A rugosidade de um filme está relacionada com o tamanho dos grãos. Deposições em alta temperatura tendem a produzir filmes menos rugosos. A densidade de um filme pode dar informações sobre sua estrutura física; densidades menores indicam porosidade (Gaudon, 2004).

2.7.2 – Aderência do filme ao substrato

A aderência de um filme depositado deve ser muito boa. O seu desprendimento pode acarretar um comportamento falho dos dispositivos. A aderência depende bastante dos procedimentos de limpeza e da rugosidade do substrato. Um certo grau de rugosidade pode aumentar a aderência por possibilitar uma maior área de contato. No entanto, a rugosidade excessiva pode gerar defeitos de cobertura prejudicando a aderência (Ohring, 1991). A aderência pode ser qualitativamente verificada colando-se uma fita adesiva sobre a superfície do filme. Ao se remover a fita o filme deve permanecer sobre o substrato. Outro método consiste em se raspar a superfície do filme com uma ponta de aço-cromo com tensões variadas até que o filme seja removido (Charojrochkul et. al., 2004). Esta tensão crítica dá informações sobre a aderência do filme.

2.8 -Tratamentos térmicos

Os tratamentos térmicos consistem em aquecer um material até uma determinada temperatura, mante-lo nesta temperatura durante um certo tempo e depois resfria-lo em condições estabelecidas. As atmosferas mais utilizadas para tratamento térmico são as de argônio, hidrogênio e ar ou ainda atmosfera a vácuo.

Com isso, podem ser observadas, de modo geral, alterações nas propriedades elétricas, estruturais e até mesmo nas fases presentes dos filmes.

As propriedades elétricas, estruturais e morfológicas dos filmes são altamente dependentes das condições de deposição e de tratamento térmico às quais os filmes foram submetidos, já que essas propriedades são dependentes do dopante, da adsorção de oxigênio durante a deposição e da desorção de oxigênio durante o tratamento térmico em atmosfera redutora.

A natureza dos filmes de LSM como depositados mostra uma grande dependência com as temperaturas de deposição e de tratamento térmico

A influência do tratamento térmico nos filmes de manganitas de lantânio tem sido amplamente investigada sobre suas propriedades. Diferenças significativas têm sido observadas entre filmes tratados e não tratados termicamente mostrando assim que o tratamento térmico propicia um aumento na condutividade elétrica em relação aos filmes não tratados termicamente, assim como, as fases requeridas dos filmes de manganitas depositados somente são formadas após o tratamento térmico.

Tratamentos térmicos em atmosferas diferentes podem levar a significativas mudanças no comportamento elétrico e magnético das manganitas. Na maioria dos casos provocam uma variação da proporção dos íons de Mn^{+3}/Mn^{+4} e um relaxamento da estrutura (Sasaki et. al.,2001).

CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA

3.1 – Metodologia

A metodologia empregada para obtenção dos filmes de manganita de lantânio intrínsecos e dopados com estrôncio, assim como, os métodos empregados para realizar a caracterização elétrica, estrutural e morfológica destes filmes são apresentados em seqüência no fluxograma da figura 3.1.

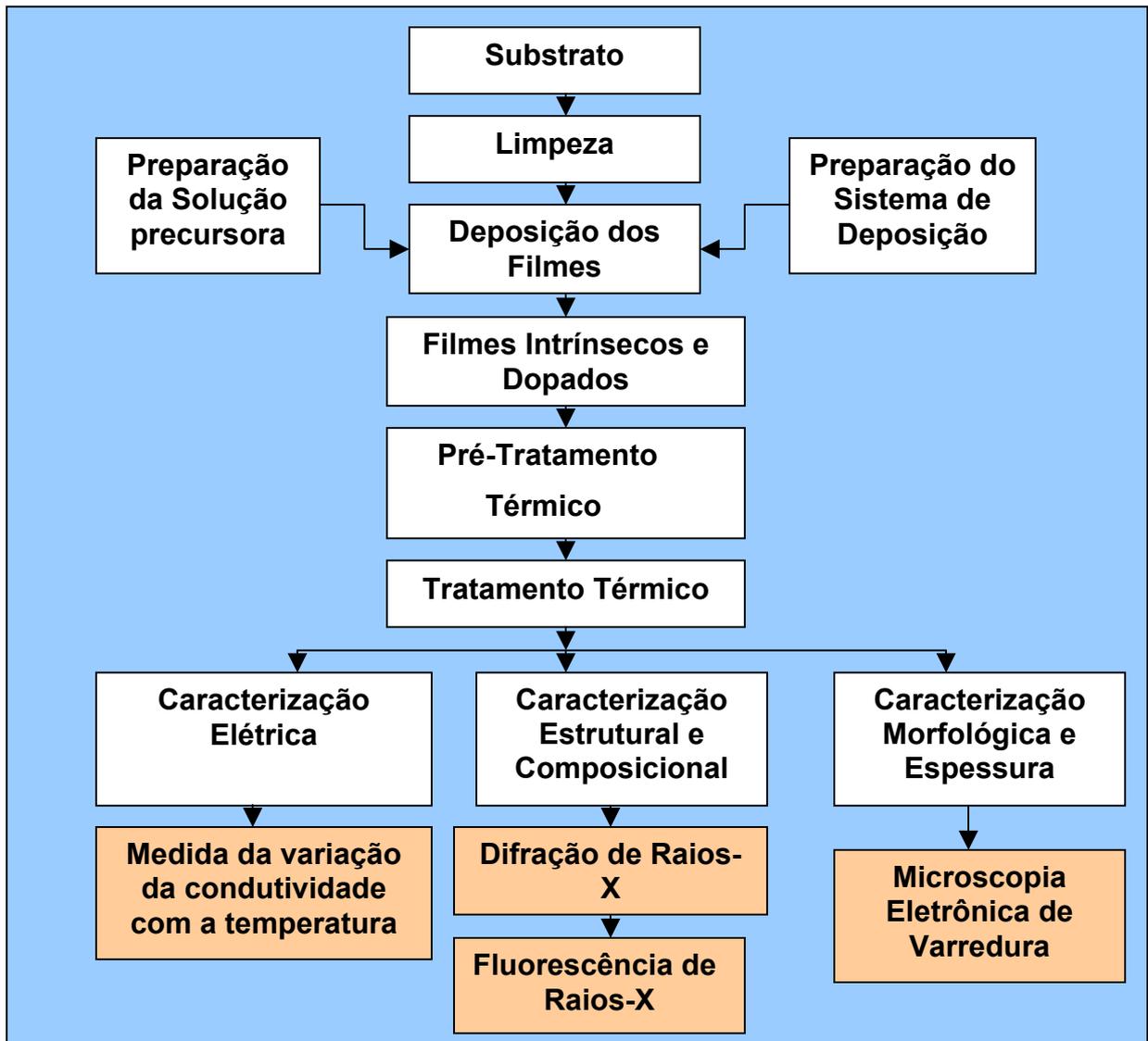


Figura 3.1 - Metodologia empregada para a produção e caracterização dos filmes de manganita de lantânio intrínsecos e dopados com estrôncio.

3.1.1 - Obtenção das amostras

O método de deposição por spray-pirólise foi empregado para a obtenção dos filmes de manganita de lantânio intrínsecos e dopados com estrôncio. Os substratos utilizados na fabricação dos filmes foram de silício monocristalino (100) tipo p com resistividade de 5-7 Ohm.cm, em forma de lâminas com espessura de 450-500 μ m e polido em uma das faces.

Cinco etapas de preparo das amostras podem ser ressaltadas: Corte dos substratos; Limpeza dos substratos; Preparo da solução a ser utilizada na deposição pré-tratamento térmico posterior a deposição e o tratamento térmico.

3.1.2 – Preparação e Limpeza dos Substratos

Antecedendo a limpeza dos substratos os mesmos foram cortados por um disco diamantado em pequenas lâminas retangulares. Após o corte das lâminas os substratos foram limpos seguindo um processo bastante criterioso a fim de garantir completa isenção de impurezas aderidas ao filme.

A limpeza dos substratos utilizados na deposição dos filmes por spray-pirólise segue os procedimentos abaixo:

- Lavagem com água e detergente, usando luvas;
- Lavagem com água deionizada;
- Fervura com água deionizada durante 15 minutos;
- Limpeza com álcool isopropílico durante 15 minutos em aparelho de ultrassom
- Secagem com sopro de ar comprimido filtrado.

A preparação dos substratos requer medidas de limpezas que evitem a contaminação da amostra, pois a contaminação pode alterar as propriedades dos filmes. Assim sendo, é imprescindível que não haja contato direto das mãos com o substrato.

3.1.3 - Preparo da Solução Precursora

A solução precursora foi preparada utilizando nitrato de lantânio hexahidratado ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), sulfato de manganês monohidratado ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e cloreto de estrôncio hexa-hidratado ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dissolvidos em água deionizada, segundo a estequiometria, obtendo-se uma solução 0,025M de cada sal.

Verifica-se na preparação da solução precursora a impossibilidade da utilização de três partes de álcool isopropílico para uma parte de água deionizada

(3:1), assim como para as demais proporções testadas (3:2, 1:1, 1:2 e 1:3), pois ocorre a precipitação de um composto. Devido a este fato, as soluções precursoras para a obtenção dos filmes de manganita de lantânio intrínsecos e dopados com estrôncio foram preparadas utilizando-se somente água deionizada como solvente. A baixa proporção álcool/água resulta na elevação da temperatura de deposição enquanto que elevadas proporções de álcool/água resultam na redução da temperatura de deposição. De acordo com a obtenção destes dados foram adotados os seguintes parâmetros de deposição para este trabalho.

Primeiramente adotou-se os seguintes parâmetros de deposição:

• Temperatura de substrato (T_s)	350 °C
• Tempo de deposição	60 min
• Pressão do gás de arraste	1,5 kgf/cm ²
• Fluxo da solução (ϕ_s)	4,0 mL/min
• Distância entre o bico e substrato (d)	35cm
• Concentração da solução (C)	0,025M

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

Sabendo-se das características desejadas para os filmes, e da importância de obter um filme bastante aderente ao substrato, adotou-se novos parâmetros na tentativa de obter melhores resultados, os quais são descritos abaixo:

• Temperatura de substrato (T_s)	400°C
• Tempo de deposição	60 min
• Pressão do gás de arraste	1,5 kgf/cm ²
• Fluxo da solução (ϕ_s)	3,0 mL/min
• Distância entre o bico e substrato (d)	35cm
• Concentração da solução (C)	0,025M

3.1.4 – Deposição dos Filmes

Nesta Dissertação, o sistema de deposição por spray-pirólise, disponível na Oficina de Filmes Finos/LAMAV/CCT/UENF, foi empregado para a produção de filmes de manganita de lantânio dopados com estrôncio. O diagrama esquemático

deste sistema é apresentado na figura 5.2, onde podem ser observados os seguintes procedimentos e os seus principais componentes identificados pela legenda em anexo ao esquema.

No recipiente (E) é colocada a solução química precursora contendo o cátion de interesse. A válvula (D) controla o fluxo de solução que é admitido pelo bico atomizador (A) através de uma entrada superior (B). Através da entrada (C) o bico atomizador recebe o fluxo do gás de arraste que flui por uma linha de ar comprimido (H) obtido pelo compressor que é isento de lubrificação e possui um filtro de ar.

O fluxo de solução, ao sair da extremidade do bico atomizador, recebe um impacto do fluxo do gás de arraste em alta velocidade formando um spray que sai de forma cônica, pela extremidade inferior do bico atomizador. Este spray desce e incide perpendicularmente sobre um substrato (M) aquecido sobre a base (J).

A distância entre o bico atomizador e o substrato é controlada pelo deslocamento vertical do conjunto recipiente/válvula/bico atomizador ao longo do suporte (F).

A interrupção e a liberação da passagem do spray para o substrato é feita por uma movimentação horizontal adequada do obturador (G).

O aquecimento do substrato é realizado por um sistema que é constituído pela base aquecedora (J), resistor de 1.000W de potência (L), tijolos refratários (K) laterais e inferiores para isolamento térmico da base e do resistor. Todo o sistema é revestido lateral e inferiormente por uma caixa de alumínio.

O controle da temperatura do substrato é realizado através de ajustes na fonte AC (P) regulável. A leitura da temperatura é feita por um termopar (N) tipo cromel-alumel, ligado a um milivoltímetro digital (O).

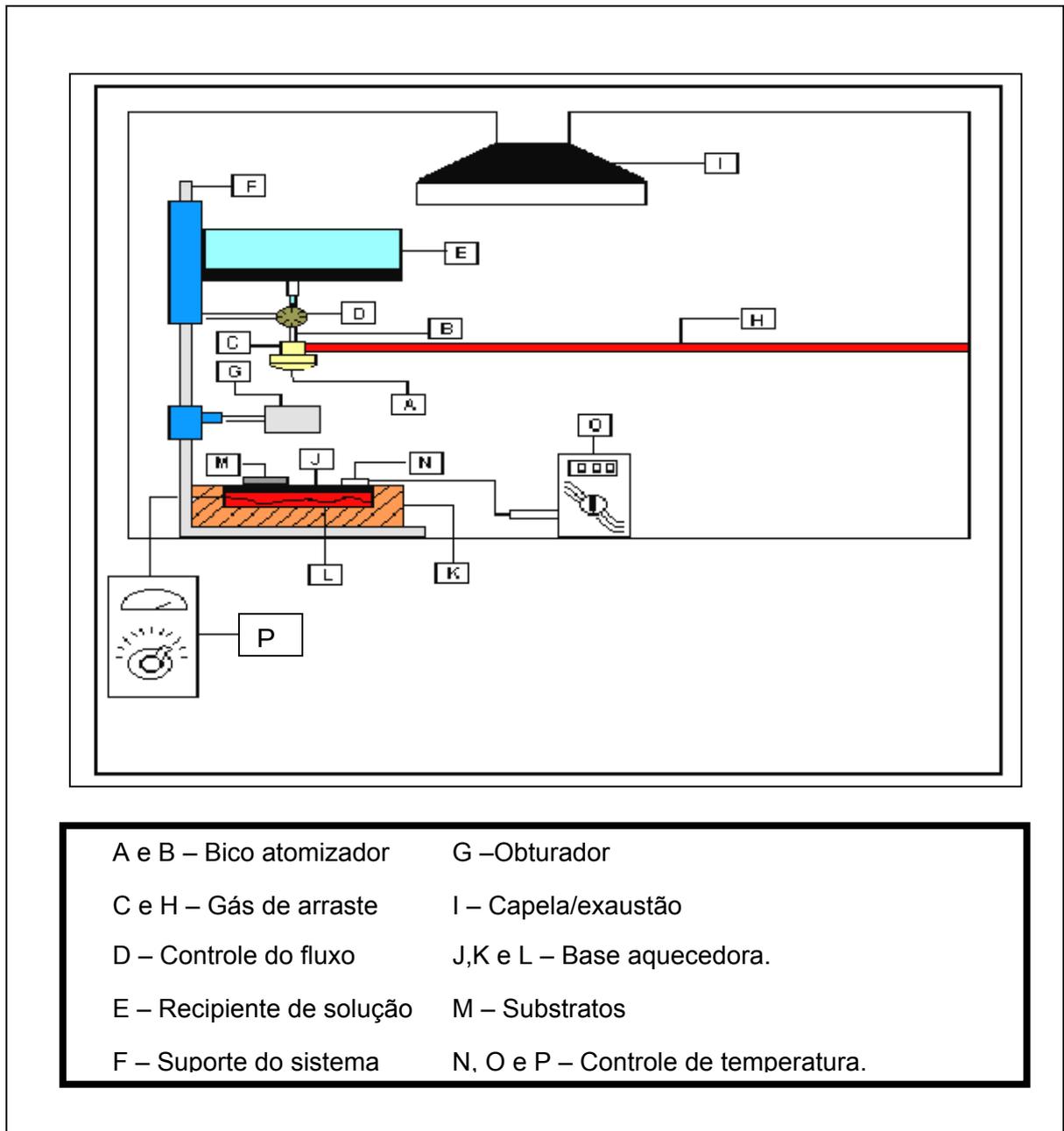


Figura 3.2 – Diagrama esquemático do sistema de deposição por spray – pirólise disponível na Oficina de Filmes Finos do LAMAV/CCT/UENF.

O sistema de formação de spray consiste de bico atomizador, linha de entrada de gases que promove a atomização (ar e/ou nitrogênio), válvula controladora do fluxo da solução. O sistema de aquecimento e controle de temperatura é constituído de uma resistência que promove o aquecimento de uma

chapa de aço galvanizado onde ficam dispostos os substratos, controlador da temperatura e termopar. Os dois sistemas descritos são montados em uma capela por onde os gases voláteis são eliminados através do sistema de exaustão (I).

3.2 - Pré-Tratamento Térmico

A natureza dos filmes de LSM mostra uma grande dependência com as temperaturas de deposição e de tratamento térmico. Para os filmes depositados a temperaturas de 350 e 400°C, foi observada uma aparência gelatinosa horas após a deposição. Portanto, os filmes de manganita de lantânio devem passar por uma etapa de pré-tratamento térmico (500°C durante 30 minutos) para a secagem e remoção dos solventes residuais. Após este pré-tratamento obteve-se um filme aderente ao substrato, a boa aderência dos filmes é provavelmente devido a reação com o substrato durante a decomposição dos sulfatos, nitratos e cloretos.

3.2.1 - Tratamento Térmico

O tratamento térmico de amostras produzidas por spray-pirólise foi reportado em diversos materiais. Com o intuito de melhorar a qualidade estrutural dos filmes, estes foram submetidos a tratamento térmico. O principal objetivo do tratamento térmico é proporcionar uma reorganização estrutural dos filmes, com eventual crescimento dos grãos cristalinos, objetivando a formação de um filme com propriedades esperadas para ser utilizado com cátodo em SOFC. Compensando assim o fato de que as amostras como-depositadas, em geral, apresentam estrutura amorfa devido a baixa temperatura de substrato utilizada.

Com a experiência adquirida em laboratório as amostras devem ser tratadas imediatamente após a sua deposição caso contrário (tratados dias após a deposição), ocorre uma degradação das amostras, tal processo é atribuído um efeito de “envelhecimento” do filme, resultando em modificações de suas propriedades, pois após este tempo os filmes dopados apresentavam um estado oxidado.

O tratamento térmico foi realizado tendo por finalidade conferir as propriedades especiais do filme através da sua estrutura. Os efeitos do processamento térmico nos filmes de manganita de lantânio dopados com estrôncio ($L_{1-x}Sr_xMnO_3$) depositados por spray-pirólise foram investigados sobre suas propriedades elétricas, estruturais e morfológicas, visando sua aplicação como

cátodo em Pilhas a Combustível de Óxido Sólido para operação em temperaturas intermediárias (IT-SOFC).

Neste trabalho, os tratamentos térmicos foram realizados em forno tipo mufla, disponível no LAMAV/CCT/UENF. Inicialmente foram feitos tratamentos térmicos a 800 e 900°C por duas horas e 1000°C por trinta minutos nas amostras depositadas à 350°C, sendo este feito cinco dias após a deposição.

Posteriormente, foram realizados tratamentos térmicos das amostras depositadas a 400°C sob as temperaturas de 800, 900 e 1000°C durante duas horas, tratados imediatamente após a deposição.

3.3 – Caracterização dos Filmes

3.3.1 – Aderência

A aderência dos filmes de manganita de lantânio intrínsecos e dopados com estrôncio tratados termicamente foi avaliada qualitativamente com um simples teste de riscar e com uma fita adesiva.

3.3.2 – Caracterização Elétrica

A caracterização elétrica dos filmes de manganita de lantânio dopados com estrôncio consiste na obtenção da condutividade (resistividade) em relação aos parâmetros dos filmes, como temperatura de deposição, concentração de dopantes, tratamento térmico, etc.

A caracterização elétrica visa também medir a variação da condutividade elétrica com a temperatura, onde a amostra foi colocada em uma chapa aquecedora. Através de dois contatos ôhmicos coplanares (fios de cobre são conectados ao filme com o uso de uma solução de prata condutora) a amostra foi conectada a um multímetro, modelo HP 3440 A, operando na função de medida de Resistência, com impedância de entrada maior que 10GΩ. A temperatura da chapa foi controlada através de uma fonte AC, com o uso de um termopar e um multímetro.

Os valores de resistividade foram obtidos para faixa de temperatura variando entre 650 e 100°C em intervalos de 50°C. Os dados obtidos foram colocados em uma planilha do software Oringin 6.0, onde foram construídas curvas da variação da condutividade elétrica com a temperatura, buscando o melhor ajuste das curvas e verificou assim, qual o tipo de mecanismo de condução elétrica se adequa a esse

material. Através destas curvas também pode se calcular a energia de ativação (ΔE) do processo de condução elétrica.

3.3.3 - Caracterização Estrutural e Morfológica

3.3.3.1 - Difração de Raios-X

A caracterização estrutural que visa identificar a estrutura cristalina e as fases presentes nos filmes de manganita de lantânio dopados com estrôncio foi realizada empregando a técnica de difração de raios-X.

O difratômetro marca SHEIFERT, modelo URD 65 foi o equipamento utilizado com os seguintes parâmetros de medida: comprimento de onda ($1,54\text{Å}$), passo em θ (0,05), tempo de contagem (5s), $2\theta_{\text{inicial}}$ (20) e $2\theta_{\text{final}}$ (80). Neste equipamento um feixe de raios-X é gerado por uma fonte passa por um colimador e incide sobre uma amostra localizada em um suporte onde pode ter movimento de rotação. Este feixe é difratado e colimado novamente atingindo um monocromador secundário, no qual é eliminada a fluorescência da amostra e radiação $K\beta$. Essa radiação monocromática atinge o detector e é transformada em impulsos elétricos, é amplificado e transferido a um computador onde o software APX63 registra-se o espectro (Manual CSM, 1993). A estrutura cristalina das amostras de filme de manganita de lantânio dopado com estrôncio foi analisada utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$.

Na figura 3.3 é apresentado um diagrama esquemático do difratômetro de raios-X utilizado nesse trabalho que se encontra disponível no Laboratório de Ciências Físicas/CCT/UENF. Os espectros de difração de raios-X obtidos podem ser comparados com o arquivo JCPDS (Joint Commite on Difrraction Standards) que possui informações sobre milhares de substâncias inorgânicas, pode-se assim identificar o material que está sendo analisado.

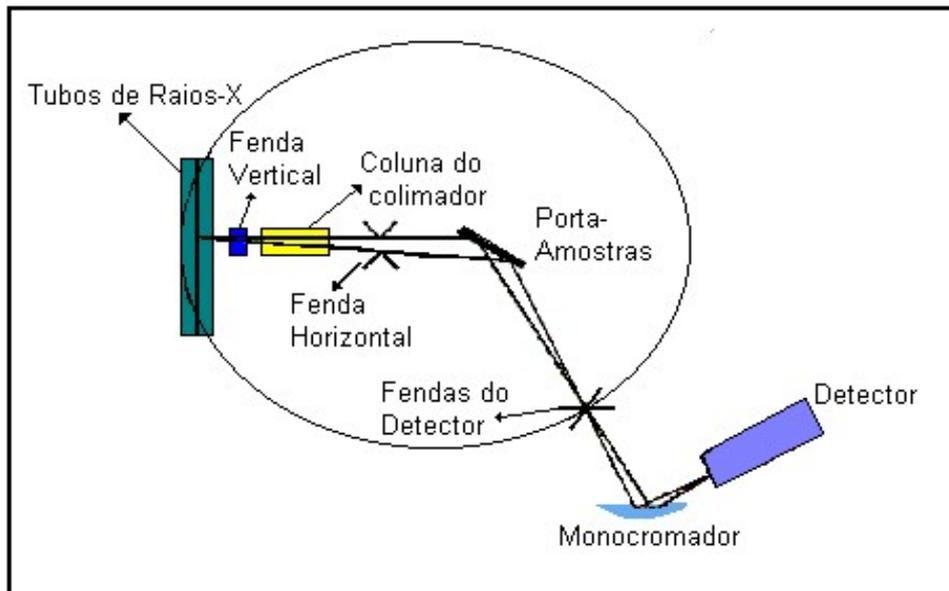


Figura 3.3 – Diagrama esquemático do difratômetro de raios-X disponível no Laboratório de Ciências Físicas/CCT/UENF.

3.3.3.2 – Análise Química

3.3.3.3 – Fluorescência de Raios-X (XRFS)

A fluorescência de raios-X (XRF) utiliza sinais de raios-X para excitar uma amostra desconhecida. Os elementos individuais presentes na amostra emitem seus raios-X característicos (fluorescentes).

O EDX-700/800 detecta estes raios-X e, qualitativamente, determina quais elementos estão presentes no material. O EDX-700/800 é um sistema XRF de energia dispersiva, conhecido como EDS. Isto significa que os raios-X são detectados através de um detector (semicondutor), o qual permite análises simultâneas multi-elementar, possibilitando uma análise extremamente rápida mesmo na faixa de ppm.

Esta técnica de medida analítica não requer preparo das amostras e, portanto poder ser aplicada diretamente no filme.

O espectrômetro de fluorescência de raios-X disponível no LECIV/CCT/UENF empregado na análise dos filmes de manganita de lantânio intrínseco e dopado com estrôncio é apresentado na Figura 3.4.

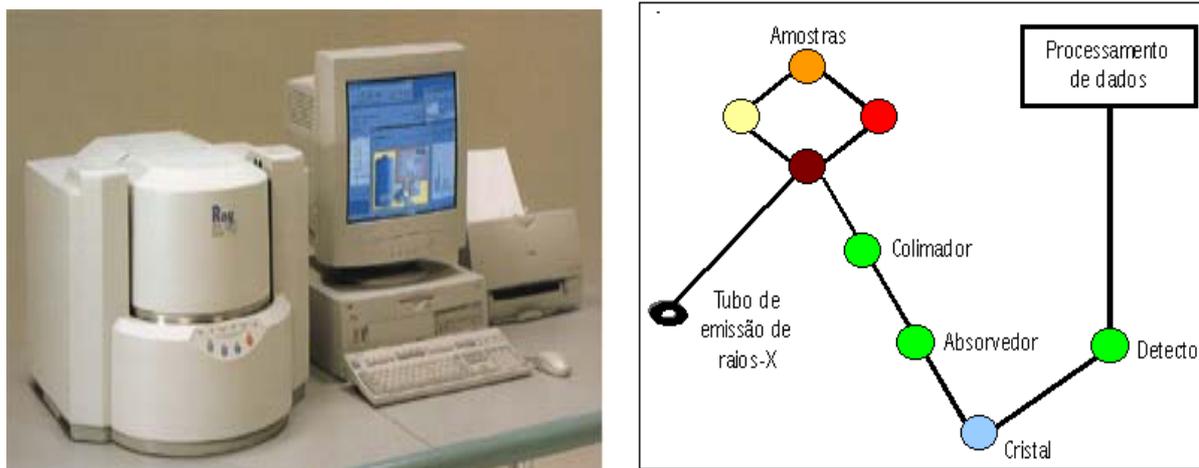


Figura 3.4 – Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva EDX-700HS/800/900HS disponível no LECIV/CCT/UENF e seu princípio de funcionamento.

3.3.3.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização do filme por microscopia eletrônica foi feita para investigar a superfície morfológica e microestrutural do filme, usando-se o equipamento marca Zeiss, modelo DSM 962 disponível no CBB/UENF. Este equipamento opera com elétrons secundários e voltagem de feixe de elétrons entre 10 -20 KV. Primeiramente, foi observada a uniformidade de superfície dos filmes de manganita de lantânio dopado com estrôncio, onde inclui a, forma e tamanho de poros, assim como a distribuição total de poros nos filmes. Em adição, a espessura dos filmes foi estimada, através de uma análise de imagem no MEV, a qual foi feita em uma secção transversal polida do filme juntamente com o substrato, sabendo-se que algumas propriedades dos filmes dependem da espessura dos mesmos, que por sua vez depende de alguns parâmetros de deposição. O conhecimento desta dependência permite uma melhor identificação dos diversos mecanismos envolvidos no processo de deposição, assim como uma melhor reprodutibilidade dos filmes obtidos por spray-pirólise.

O preparo das amostras para a análise da micrografia de topo foi simples, consistiu basicamente em: limpeza do porta - amostras, preparo do filme a ser analisado, aderência do material ao porta-amostras e metalização das amostras, ou seja, os filmes de manganita de lantânio intrínsecos e dopados com estrôncio,

necessitam de um recobrimento condutor sobre a superfície para aterrar os elétrons que as atingem e evitar efeitos de carga que podem distorcer a imagem.

O preparo dos filmes para a análise da espessura através da secção transversal foi relativamente complicado prejudicando assim, a aderência do filme ao substrato. Esta preparação foi feita seguindo os procedimentos descritos abaixo.

- Antecedendo a deposição dos filmes os substratos foram “marcados” por um disco diamantado onde, após a deposição os mesmos juntamente com os filmes, foram rompidos, obtendo assim, a vista da secção transversal do filme com o substrato.
- A secção transversal dos filmes foi submetida a uma lixa com granulométrica de 1200.
- Limpeza no aparelho de ultrasom para isenção de impurezas ocorridas durante o processo de preparação.
- Aderência do material ao porta - amostras e metalização dos filmes.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos, os resultados obtidos para os filmes de manganita de lantânio intrínsecos e dopados com Sr, depositados nas temperaturas de substrato de 350 e 400°C. Estas perovskitas apresentaram problemas de envelhecimento ou degradação das propriedades quando ocorreu um intervalo de tempo de até cinco dias entre a deposição e o tratamento térmico. Este efeito foi observado tanto para a manganita de lantânio intrínseca quanto para a dopada. Com o aumento da concentração de estrôncio no filme, esta degradação é mais significativa.

Em seguida serão apresentados os resultados obtidos na caracterização elétrica de filmes de manganita de lantânio intrínsecos e dopados com Sr nas concentrações 0, 10, 20, 30 e 40%at., sendo estes depositados a 400°C e tratados termicamente imediatamente após a deposição.

Algumas propriedades de interesse, tais como a formação de fases, microestrutura, composição química, e condutividade elétrica do material, são discutidas e comparadas com resultados necessários para utilização dos filmes em pilhas a combustível de óxido sólido.

4.1- Caracterização dos Filmes de LSM

De maneira geral, o desempenho do cátodo é definido por suas propriedades elétricas e eletroquímicas e, portanto, tem uma forte dependência com a sua microestrutura. Desta forma, o controle de parâmetros como composição, tamanho e distribuição de poros é muito importante para a otimização do desempenho da manganita de lantânio intrínseca e dopada com estrôncio usada como cátodo em uma pilha a combustível de óxido sólido.

4.1.1 – Caracterização Elétrica

Tanto os filmes de manganita de lantânio intrínsecos quanto os dopados com Sr, depositados a 350 e 400°C, tratados termicamente cinco dias após a deposição apresentam um efeito de envelhecimento ou degradação das propriedades das amostras, ou seja, após este período os filmes apresentam uma alteração do aspecto de coloração aparentando uma possível oxidação ou hidratação do mesmo. Esse efeito foi mais significativo para os filmes dopados com maiores concentrações

de estrôncio, causando reações adversas em suas propriedades elétricas, não sendo observado efeito significativo nas propriedades estruturais.

4.1.1.1 – Efeito de Degradação dos Filmes

As curvas representativas da variação da condutividade elétrica com a temperatura para filmes de LaMnO_3 intrínsecos e dopados com Sr nas concentrações de 0, 10 e 20 %at., na solução precursora, tratados termicamente (cinco dias após a deposição) à 800°C por duas horas e 1000°C durante 30 minutos depositados na temperatura de substrato de 350°C , são apresentadas na figura 4.1 (a) e (b). Nestas figuras pode-se observar que:

- Existe uma elevação contínua dos valores da condutividade elétrica com a temperatura de medida indicando um comportamento característico para um material semicondutor.
- Os filmes tratados a 800°C por duas horas, dopados com 10%at., de Sr na solução precursora, apresentam valores de condutividade menores que os filmes intrínsecos e os dopados com 20%at., Sr, portanto, observa-se um efeito contrário ao esperado, pois a condutividade elétrica da LSM não aumentou com esta dopagem. Provavelmente, existe uma grande diferença na microestrutura destes filmes, assim como, densidade e espessura dos mesmos, no entanto o filme com a concentração de 20%at. Sr apresenta maior condutividade, característica possivelmente relacionada ao aumento da concentração de estrôncio.
- Para os filmes tratados termicamente à 1000°C por 30 minutos e depositados na temperatura de substrato de 350°C Figura (4.1 (b)), observa-se que para todos os filmes de LSM analisados o tratamento térmico reduz a condutividade elétrica em relação ao filme de manganita de lantânio intrínseco. Nesta temperatura de tratamento térmico, a redução é mais significativa para a dopagem na concentração de 10 %at., provavelmente houve uma pequena incorporação de Sr nos filmes, ou seja, as características do filme intrínseco prevalecem. Efeito semelhante foi observado para os filmes dopados com 10% de Sr na solução precursora e tratados termicamente a 800°C por duas horas.

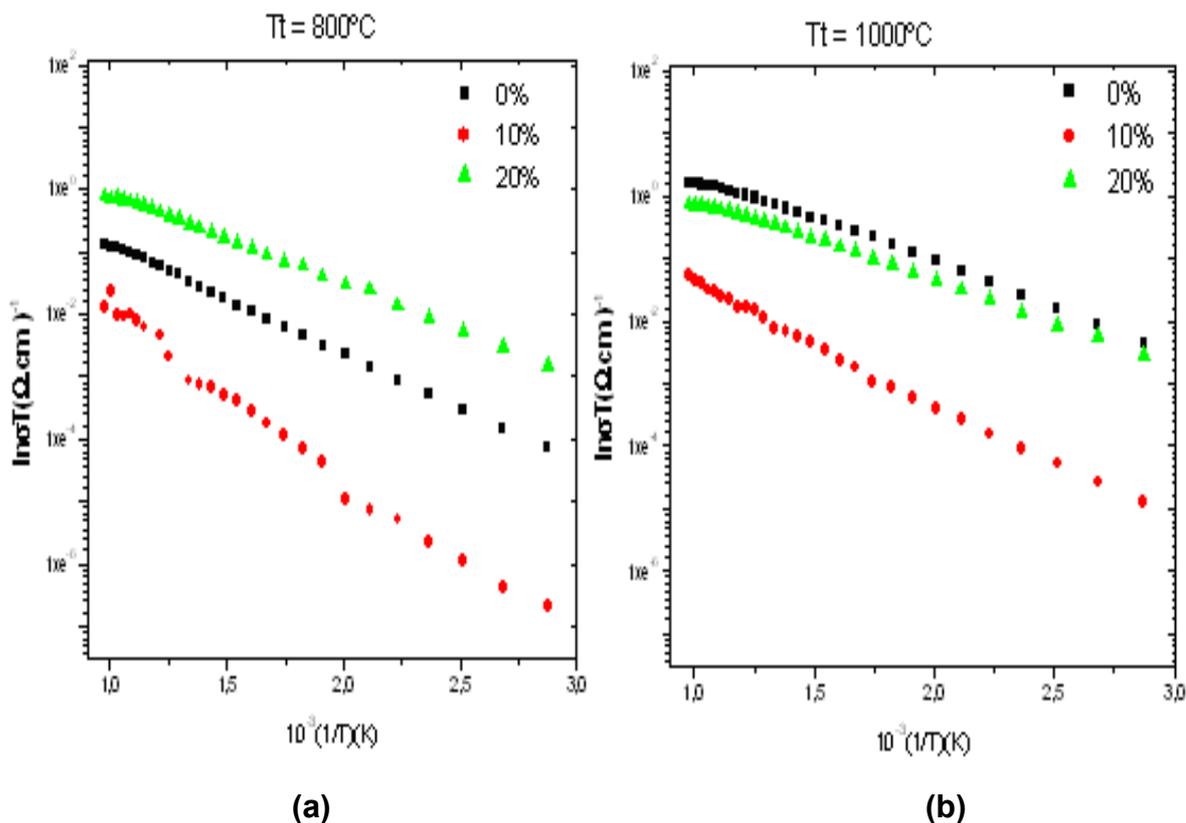


Figura 4.1 – Variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para filmes de LaMnO₃ dopados com Sr nas concentrações de 0, 10 e 20 %at., na solução precursora, tratados termicamente à (a) 800°C por duas horas e (b) 1000°C por 30 minutos depositados na temperatura de substrato de 350°C. Tratamento térmico realizado cinco dias após a deposição dos filmes.

A figura (4.2) apresenta os gráficos da variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para filmes de LSM dopados com Sr nas concentrações de 0, 10, 20, 30 e 40 %at., depositados na temperatura de substrato de 350°C e tratados termicamente à 900°C por duas horas, cinco dias após a deposição. Nesta figura pode-se observar que nos filmes de LSM dopados nas concentrações de 10 e 20% de Sr na solução precursora, o tratamento térmico aumentou a condutividade elétrica em relação ao filme de manganita de lantânio intrínseco. Também se observa uma tendência de maior condutividade elétrica para filmes com concentração de 20% de Sr. Tal fato pode ser explicado pela maior concentração de Sr. Este resultado indica que o mecanismo de condução elétrica predominante neste material é o salto de pequenos polarons ativados termicamente, $\text{Sr}^{+2} \rightarrow \text{Mn}^{+4}$, ou seja, a adição de Sr^{2+} no sítio A causa mudanças nos estados de oxidação dos íons do Mn. A condutividade elétrica de LSM é controlada pela substituição de La^{3+} por Sr^{2+} . A

substituição de La^{3+} por Sr^{2+} é conseqüentemente compensada pela criação de íons Mn^{+4} no sítio *B*.

Observa-se também que nos filmes de LSM dopados nas concentrações de 30 e 40% at., de Sr o tratamento térmico reduz a condutividade elétrica em relação ao filme de manganita de lantânio intrínseco, sendo esta redução mais significativa para a dopagem na concentração de 30%at. Tal efeito provavelmente pode ser explicado por uma microestrutura diferente, significativamente influenciada pela concentração de dopante, pela condição da síntese e o envelhecimento da amostra antes do tratamento térmico. O efeito é mais significativo para as concentrações de 30 e 40% at., de estrôncio, como foi citado anteriormente. Após este intervalo de tempo até a realização do tratamento térmico os filmes nestas concentrações apresentavam uma coloração diferente apresentando uma oxidação ou hidratação.

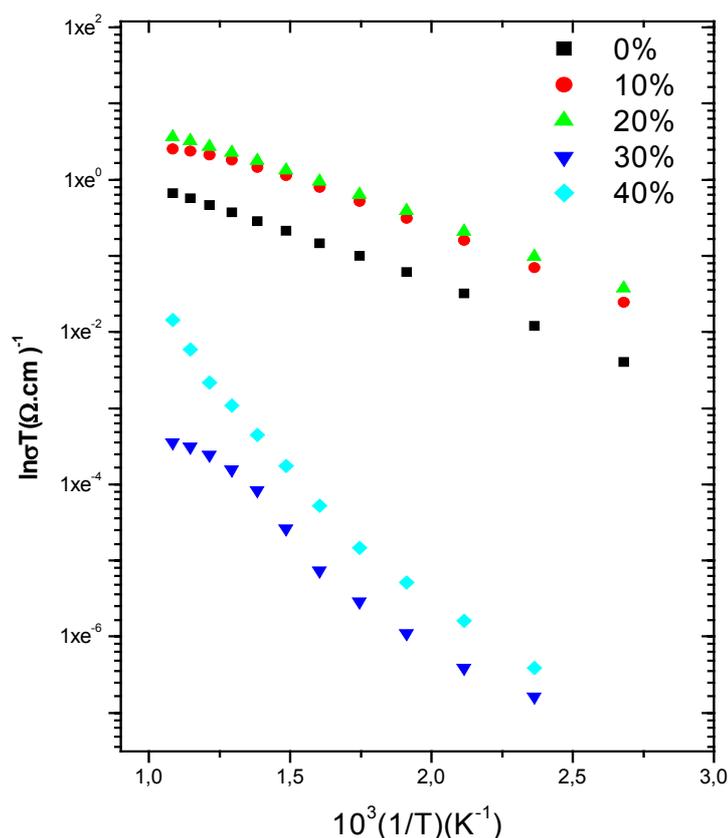


Figura 4.2 – Variação da condutividade elétrica com a temperatura para filmes de LaMnO_3 dopados com Sr em 0, 10, 20, 30 e 40%at., na solução precursora, depositados na temperatura de substrato de 350°C e tratados termicamente à 900°C por duas horas. O tratamento térmico foi realizado cinco dias após a deposição dos filmes.

Na figura (4.3) são apresentados os gráficos da variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para filmes de LSM dopados com Sr nas concentrações de 0, 10, 20,30 e 40 %at. na solução precursora, depositados na temperatura de substrato de 400°C e tratados termicamente a 1000°C por trinta minutos cinco dias após a deposição. Nesta figura pode-se observar que para todos os filmes de LSM envelhecidos e tratados termicamente a dopagem reduz a condutividade elétrica em relação ao filme de manganita de lantânio intrínseco. Na temperatura de deposição de 400°C esta redução é mais significativa para a dopagem na concentração de 10 %at. Nesta figura observa-se o efeito do tempo de envelhecimento da amostra antes do tratamento térmico, pois o filme intrínseco apresentou maior condutividade que os filmes nas demais concentrações, contrariando o esperado a partir da adição de Sr divalente com a respectiva conversão Mn^{+3} para Mn^{+4} .

O fato de o filme intrínseco obter maior condutividade que os filmes dopados, pode também ser explicado por uma pequena concentração de Sr no filme, ou seja, a característica do filme intrínseco permanece, mesmo com o aumento da condutividade com a elevação da concentração de estrôncio, não foi possível obter condutividade superior a do filme intrínseco. Na verdade ocorre uma redução da condutividade dos filmes dopados em relação aos filmes intrínsecos, pois o efeito do dopante é introduzir defeitos na rede.

Na tabela 4.1 são apresentados os valores de energia de ativação para estes filmes e para os filmes de LSM dopados com Sr nas concentrações de 0, 10, 20, 30 e 40% at., depositados na temperatura de substrato de 350°C tratados termicamente a 900°C por duas horas citados anteriormente. Nesta tabela observa-se que:

- Nos filmes dopados a 350°C e tratados termicamente à 900°C, à uma tendência de menor energia de ativação e maior condutividade com o aumento da concentração de Sr, sendo este efeito observado até a concentração de 20% at. na solução precursora, este filme apresenta menor energia de ativação e maior condutividade que os demais. Provavelmente possui maior concentração de estrôncio, causando assim uma elevação da condutividade e decaimento da energia de ativação.

Para os filmes depositados a 400°C e tratados termicamente a 1000°C por trinta minutos pode-se observar uma alta energia de ativação para o filme dopado com 10% at., de Sr na solução precursora e menor energia de ativação para o filme

intrínseco, ou seja, o tratamento térmico não propiciou a elevação da condutividade a medida em que se eleva a concentração de dopante na solução precursora, sendo assim, o filme intrínseco apresenta maior condutividade elétrica que os filmes dopados.

A partir destas informações conclui-se que o aumento da condutividade nos filmes depende das vacâncias de cátions e de oxigênio na rede, sendo que, partes destas vacâncias são minimizadas pela transição de Mn^{+3} para Mn^{+4} .

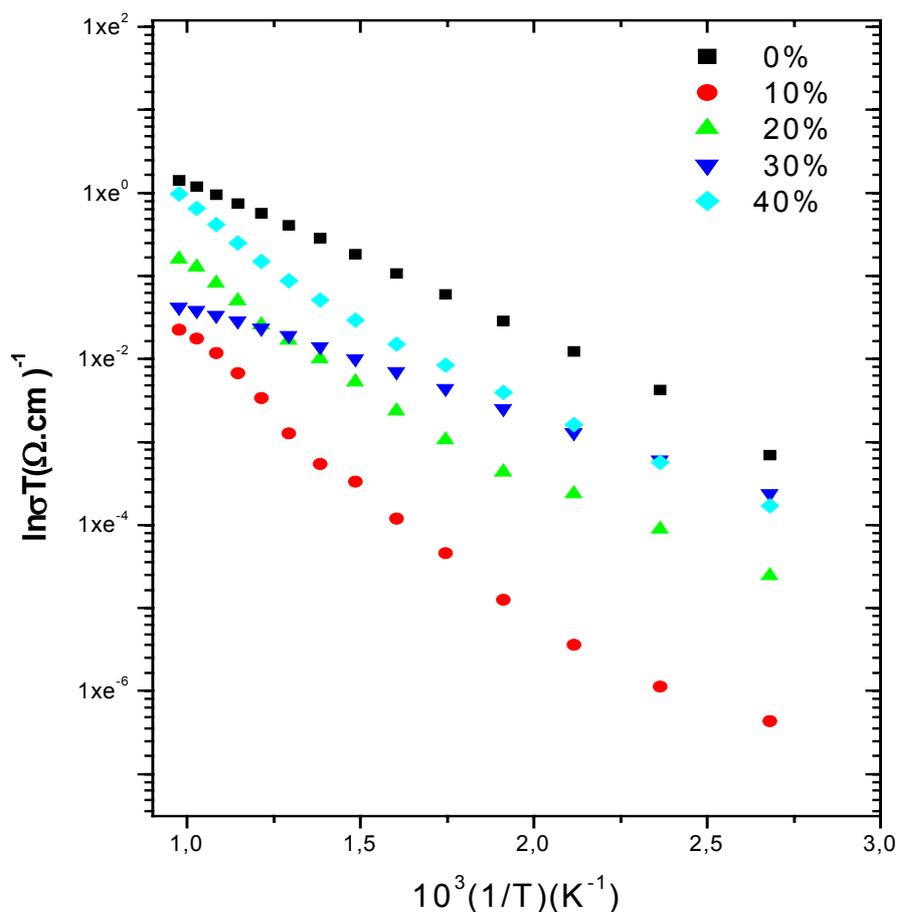


Figura 4.3 - Variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para filmes de $LaMnO_3$ dopados com Sr nas concentrações de 0,10,20, 30 e 40 %at., na solução precursora, tratados termicamente à $1000^{\circ}C$ por trinta minutos e depositados na temperatura de substrato de $400^{\circ}C$. O tratamento térmico foi realizado cinco dias após a deposição dos filmes.

Tabela 4.1 – Energia de ativação para os filmes depositados a 350 e 400°C tratados termicamente a 900°C por 2 horas e 1000°C por trinta minutos respectivamente.

Concentração de Sr (%at.)	Energia de ativação (eV)	
	Td=350°C TT = 900°C	Td=400°C TT = 1000°C
0	0,118	0,163
10	0,111	0,257
20	0,108	0,198
30	0,257	0,117
40	0,306	0,190

Ao adicionar estrôncio nos filmes de manganita de lantânio para adquirir as propriedades necessárias para aplicação como cátodo em pilhas a combustível SOFC, conclui-se que os filmes de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ como depositados são dependentes da temperatura de tratamento térmico bem como do intervalo de tempo entre a deposição e a realização do tratamento térmico. Intervalos de tempo da ordem de dias provocam uma degradação de propriedades dos filmes. Assim, tem-se uma primeira conclusão, que a efetiva incorporação de Sr^{+2} no filme é fortemente dependente das condições de tratamento térmico.

4.1.1.2 – Variação da Condutividade Elétrica com a Temperatura para filmes de LSM não Degradados

Sabendo-se que a condutividade é influenciada pela temperatura, densidade e microestrutura, composição química, e comportamento estrutural do filmes, e que a variação destas propriedades é causada pela temperatura de tratamento térmico. Estudou-se então este comportamento nos filmes de manganita de lantânio intrínsecos e dopados com Sr nas concentrações de 10, 20, 30 e 40%at., na solução precursora, depositados a 400°C e tratados termicamente imediatamente após o pré-tratamento (500°C por trinta minutos) nas temperaturas de 800, 900 e 1000°C por duas horas. Adianta-se que a influência das condições de processamento térmico nas propriedades é relevante, assim como, a concentração de dopante no filme.

A variação da condutividade elétrica com a temperatura para filmes de LaMnO_3 intrínsecos e dopados com estrôncio nas concentrações de 10, 20, 30 e 40%at., na solução precursora, depositados em temperaturas de substrato de 400°C e tratados termicamente a 800, 900 e 1000°C por duas, imediatamente a deposição, são apresentadas na figura (4.4) e (4.5) a - b. Nestas figuras pode-se observar que:

- Existe uma elevação contínua dos valores da condutividade elétrica com a temperatura de medida indicando um comportamento característico para um material semicondutor para todas as amostras analisadas;
- O tratamento térmico a 800°C por duas horas propicia um aumento na condutividade elétrica dos filmes dopados em relação ao filme intrínseco. A condutividade elétrica dos filmes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ aumenta com o aumento da concentração de dopante até 30%at de estrôncio na solução precursora, sendo que na concentração de 40%at., na solução precursora, observa-se um decréscimo na condutividade, característica possivelmente relacionada com a baixa temperatura de tratamento térmico empregada. Este fato pode ser explicado também pela combinação de diferenças na microestrutura, concentração de portadores de cargas e mobilidade, que dependem também da concentração de Sr no filme.
- Para todas as concentrações de estrôncio nos filmes tratados a 800°C por duas horas, existe uma tendência de maior energia de ativação do que os filmes tratados a 900 e 1000°C, ver tabela (4.2).
- Para todos filmes tratados a 900 e 1000°C por duas horas, a condutividade elétrica segue o modelo que considera a condutividade dos pequenos polarons. A diferença de valência entre La^{+3} e Sr^{+2} em $\text{L}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ é compensada pela formação de íons Mn^{+4} . O aumento da quantidade total de íons Mn^{+4} é igual ao aumento da quantidade de portadores de cargas e, portanto, a condutividade elétrica se eleva. Pode-se observar, também, que para todos os filmes de LSM analisados o tratamento térmico aumenta a condutividade elétrica em relação ao filme intrínseco. Quando a concentração de Sr^{+2} alcança $x = 0,4$, propicia uma elevação da condutividade elétrica em relação às demais concentrações, parecendo indicar que a dopagem nesta concentração é a mais adequada para a aplicação como material de cátodo, sendo este efeito mais significativo para o tratamento térmico a 1000°C.

Pode-se observar através da Tabela 4.2 que os filmes tratados a 1000°C, apresentam menor energia de ativação (E_a) e condutividade elétrica mais elevada que os filmes tratados a 800 e 900°C. Estes valores de energia de ativação podem ser comparados aos valores encontrados na literatura, pois para os filmes dopados com 40%at de Sr na solução precursora obteve-se uma energia de ativação (0,088eV) menor que a obtida por Gharbage (1995), para filmes de $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ (0,15eV).

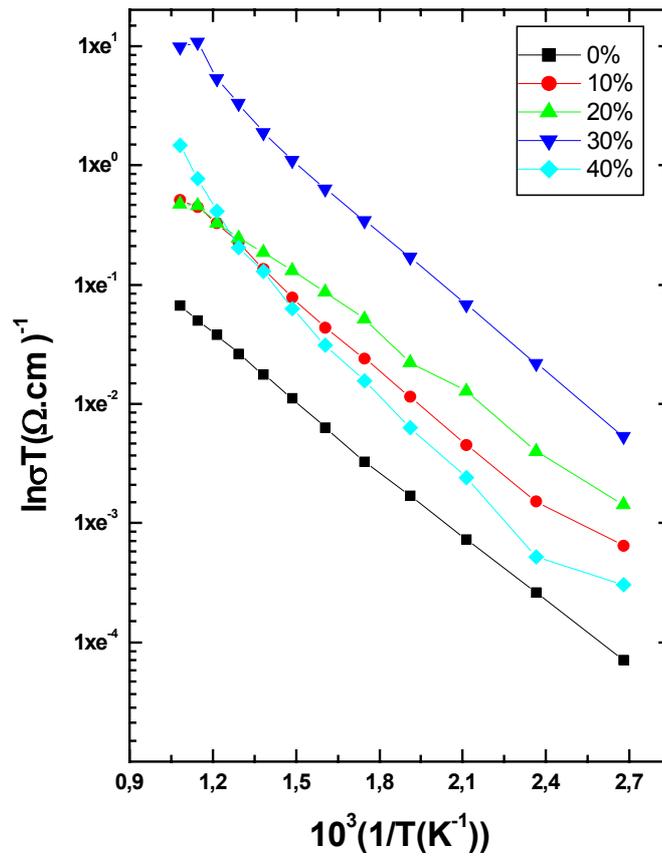


Figura 4.4 - Variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para filmes intrínsecos e dopados com Sr nas concentrações de 10, 20, 30, 40%at., na solução precursora, tratados termicamente a 800°C por duas horas e depositados na temperatura de substrato de 400°C.

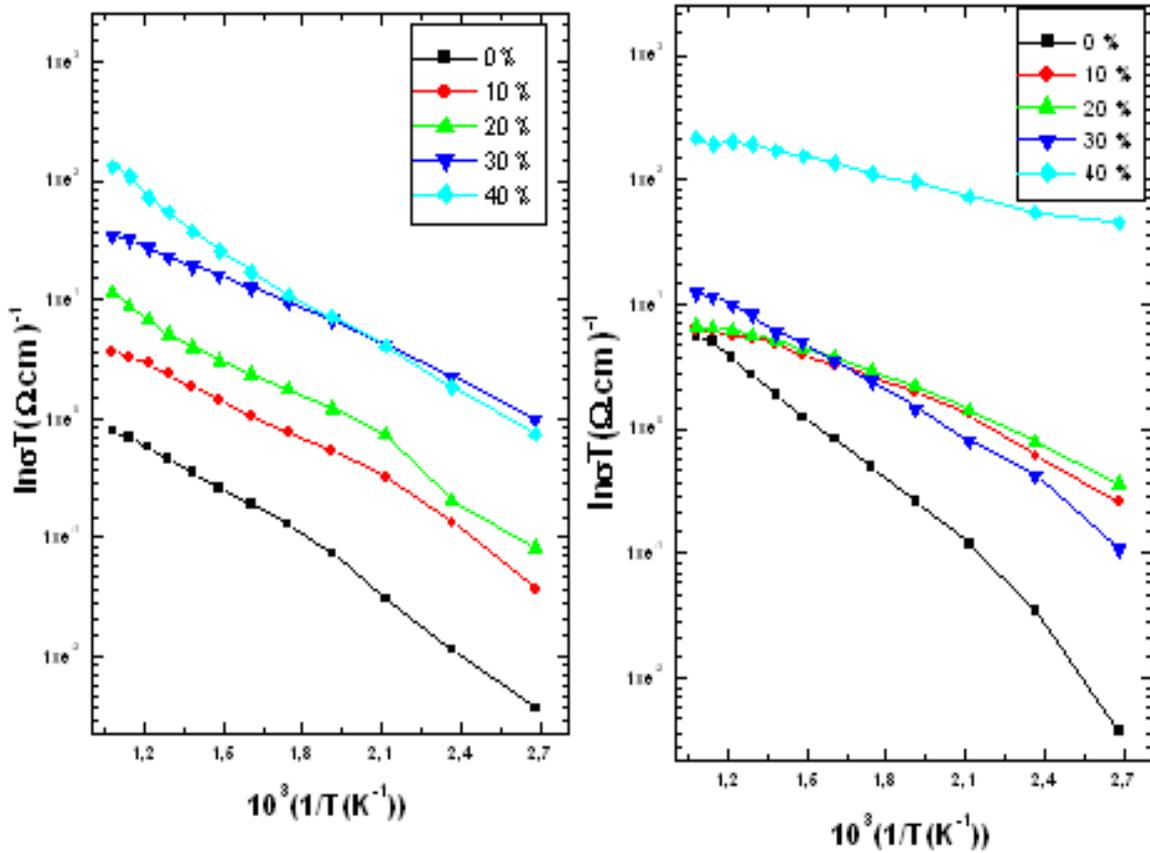


Figura 4.5 – Variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para filmes intrínsecos e dopados com Sr nas concentrações de 10, 20, 30, 40%at., na solução precursora, tratados termicamente a (a) 900°C e (b) 1000°C por duas horas, depositados na temperatura de substrato de 400°C.

Tabela 4.2 – Energias de ativação para os filmes depositados a 400°C e tratados termicamente a 800, 900 e 1000°C por 2 horas.

Concentração de Sr (%at.)	Energia de ativação (eV)		
	TT = 800°C	TT = 900°C	TT = 1000°C
0	0,16149	0,17529	0,21105
10	0,16529	0,15198	0,12234
20	0,14024	0,15917	0,11666
30	0,17882	0,13118	0,15758
40	0,20283	0,16977	0,08833

A figura 4.6 mostra a variação da energia de ativação para a dependência da condutividade elétrica com a temperatura para os filmes de LSM dopados na solução precursora com 0, 10, 20, 30 e 40%at., de Sr tratados termicamente a 800, 900 e 1000°C, Como pode ser observado, a condutividade elétrica eleva-se com o

aumento da concentração de Sr. Outro efeito da incorporação de Sr observado é uma tendência de menor energia de ativação com o aumento de Sr⁺² no filme. Este fato provavelmente pode ser explicado devido ao pequeno raio iônico dos íons de Mn⁺⁴ em relação os íons Mn⁺³, ou seja, o aumento de Sr na rede pode resultar em uma grande concentração de íons Mn⁺⁴, os quais tem raio iônico menor que os íons Mn⁺³. A introdução de Sr pode distorcer o ângulo de ligação Mn-O-Mn gerando, assim, uma menor energia de ativação. Além disso, a menor condutividade elétrica é observada para os filmes intrínsecos. Tal como é previsto na literatura, (Gaudon e colaboradores, 2002) este resultado pode ser explicado pela diferença de energia de saltos dos elétrons entre os íons Mn⁺³ e Mn⁺⁴, haja vista que, os parâmetros de rede das manganitas diminuem com o aumento da concentração de Sr⁺².

No entanto, os filmes tratados termicamente a 1000°C e dopados com 30%at., na solução precursora apresentam uma pequena elevação da energia de ativação em relação às demais concentrações de Sr. Este fato, pode estar associado à presença de defeitos na microestrutura dos filmes, sendo que, efeito semelhante foi observado para o filme tratado termicamente a 900°C e dopado na concentração de 40%at., de Sr na solução precursora.

Observa-se também uma tendência de menor energia de ativação e maior condutividade à medida que se eleva a temperatura de tratamento térmico, $E_{at} 800^{\circ}C > E_{at} 900^{\circ}C > E_{at} 1000^{\circ}C$, ou seja, o tratamento térmico propicia uma redução nos valores de energia de ativação do processo de condução elétrica, estando estes de acordo com valores relatados na literatura (Roosmalen.et.al.,1993).

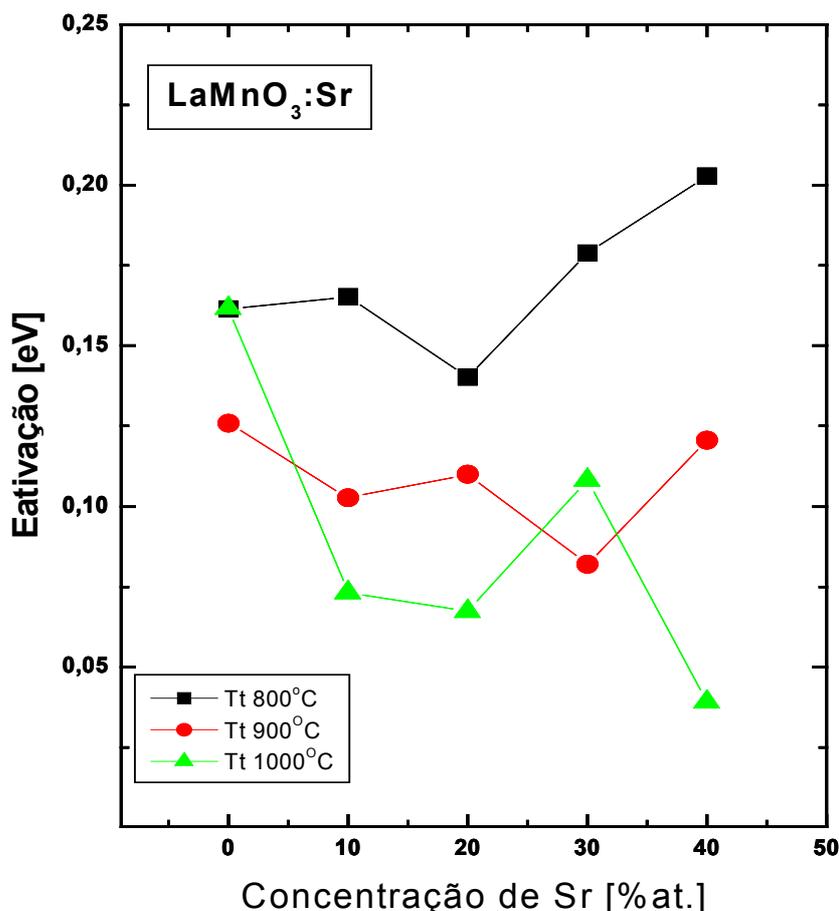


Figura 4.6 – Variação da energia de ativação para a dependência da condutividade elétrica com a temperatura para os filmes de LSM dopados na solução precursora com 0, 10, 20, 30 e 40%at de Sr, depositados em substratos de silício aquecidos a 400°C e tratados termicamente a 800, 900 e 1000°C.

4.1.2 - Caracterização Estrutural

4.1.2.1 – Filmes Degradados

Os difratogramas de raios-X para os filmes precursores de LaMnO₃ intrínsecos e dopados com 10 e 20% de Sr na solução precursora, tratados termicamente, na temperatura de 800°C por duas horas e 1000°C por trinta minutos em atmosfera ambiente (cinco dias após a deposição), com a temperatura de deposição de 350°C são apresentados respectivamente na figura (4.7 (a)) e (4.7 (b)). Nestas figuras pode-se observar que:

- O tratamento térmico propiciou a formação da estrutura da perovskita para os filmes intrínsecos e dopados com 10 e 20%at., de Sr na solução precursora. Nestas

condições as fases presentes correspondem à composição LaMnO_3 , $\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$.

- Os filmes dopados com 10% at. de Sr, apresentam menores intensidades dos picos de difração, característica possivelmente relacionada a uma menor espessura. Os espectros obtidos apresentam o comportamento similar ao relatado na literatura (Charpentier et.al.,2000). Este resultado pode também explicar o fato deste filme apresentar menor condutividade que os filmes intrínsecos.
- Os filmes dopados com Sr a 20%at., na solução precursora, tratados termicamente apresentam $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ como fase dominante, identificada de acordo com o arquivo JCPDS:[44-1100].
- A cristalinidade do filme LSM não difere muito da encontrada para o filme intrínseco depositado na mesma temperatura de substrato, dentro das faixas de concentração de Sr e tratados a 800°C por duas.
- O filme intrínseco tratado a 800°C , por trinta minutos, apresenta-se uma pequena estrutura amorfa em aproximadamente $\theta=25$, provavelmente pelo pequeno tempo de tratamento, sabendo-se que os filmes de manganita de lantânio intrínsecos e dopados, não tratados termicamente, possivelmente não apresentam a estrutura da perovskita.

Observa-se que, para ambas composições, os filmes apresentam formação de fase única com estrutura da perovskita. Essa interpretação é possível devido à existência de picos bem definidos correspondentes as fases LaMnO_3 , $\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$.

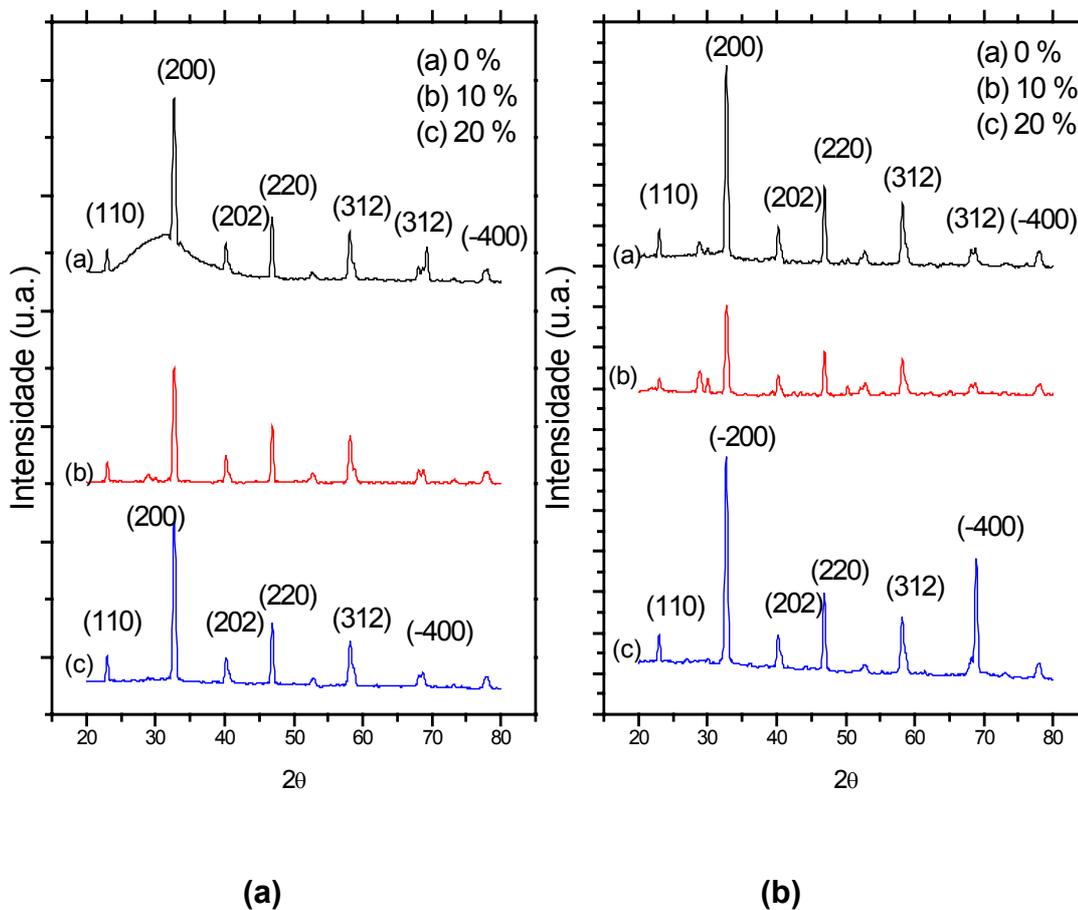


Figura 4.7 – Difratomogramas de raios-X para filmes de LaMnO_3 intrínsecos e dopados com Sr nas concentrações de 0, 10 e 20 %at., na solução precursora, tratados termicamente à (a) 800°C por duas horas e (b) 1000°C durante 30 minutos (cinco dias após a deposição) e depositados na temperatura de substrato de 350°C .

Na figura 4.8 são apresentados os difratogramas de raios-X para os filmes de LaMnO_3 intrínsecos e dopados com Sr em 10, 20 e 30%at. na solução precursora, tratados termicamente na temperatura de 1000°C por trinta minutos (cinco dias após a deposição), com a temperatura de deposição de 400°C (Figura 4.8). Nesta figura observa-se que o tratamento térmico propiciou a formação da estrutura da *perovskita* para os filmes intrínsecos e dopados com todas as concentrações de Sr. Nestas condições, as fases presentes correspondem à composição LaMnO_3 , $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$, não sendo encontrados no arquivo JCPDS disponível, padrões para investigar as fases de interesse e indexar os picos dos filmes LSM dopados nas concentrações de

10 e 30%at.. No entanto, pode-se considerar que existem indicações de que as fases $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ foram formadas após o tratamento térmico.

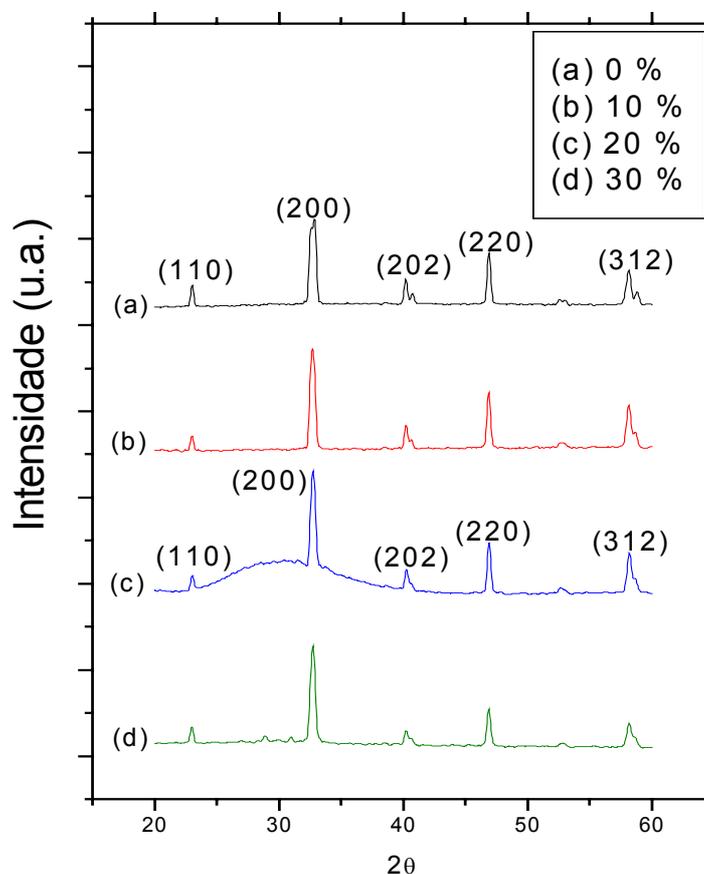


Figura 4.8 – Difratomogramas de raios-X referentes aos filmes de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ – (a) Intrínseco, (b) 10%, (c) 20% e (d) 30% at Sr depositados na temperatura de substrato de 400°C e tratados termicamente a 1000°C por 30 minutos (cinco dias após a deposição).

4.1.2.2 – Difratomogramas para Filmes de LSM não Degradados

Os espectros de difração de raios-X para os filmes precursores de LaMnO_3 intrínsecos e dopados na solução precursora com 10, 20, 30 e 40%at de Sr, depositados a 400°C e tratados termicamente imediatamente após a deposição a 800 , 900 e 1000°C por duas horas, são apresentados respectivamente na figura 4.9 de a - c.

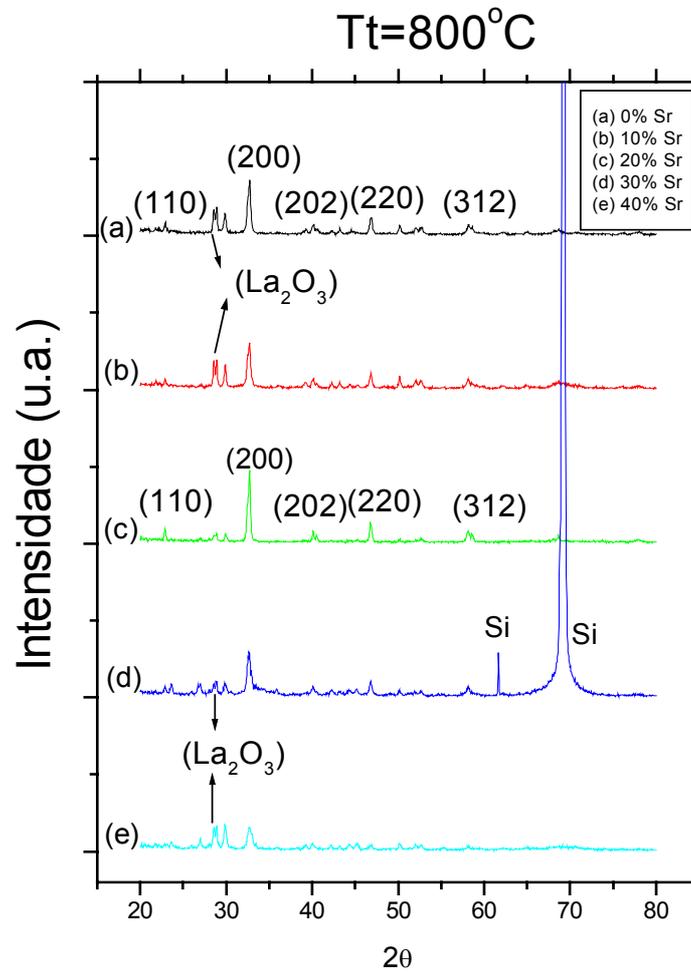
Os difratogramas de raios-X para estes filmes intrínsecos e dopados tratados termicamente em três diferentes temperaturas, mostrado na figura 4.9, confirmam

que para os filmes tratados a 800°C a formação de fase foi incompleta, somente a 900 e 1000°C ocorreu a formação completa da fase da manganita depositada. Além disso, só foi possível identificar as fases presentes correspondentes à composição LaMnO_3 (JCPDS: 33-713) e $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ (JCPDS: 40-1100). A identificação das fases presentes nos filmes $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ não pode ser efetuada utilizando-se os padrões JCPDS atualmente disponíveis. No entanto, pode-se considerar que existem indicações de que estas fases foram formadas após o tratamento térmico. A formação de fase neste caso entra em contradição com os resultados obtidos pela análise quantitativa dos elementos presentes nos filmes por FRX, a qual indica que a concentração de dopante no filme é bem menor que a concentração da solução precursora, (ver item 4.13).

A partir da figura 4.9 observa-se também que:

- Nos filmes tratados a 900°C em atmosfera ambiente, por duas horas, foram detectados, somente picos relacionados à fase perovskita da manganita de lantânio.
- Os filmes tratados termicamente a 1000°C e dopados na solução precursora nas concentrações de $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$, apresentam as fases La_2O_3 e MnO como segunda fase. A presença da fase La_2O_3 , possivelmente pode ser explicada pela elevação da concentração de Sr^{+2} , pois, de acordo com dados da literatura (Gaudon et.al., 2002) esta fase é detectada para altas concentrações de estrôncio, sendo que a incorporação máxima parece ser influenciada pelo raio iônico do cátion substituído. Quando a fase La_2O_3 é precipitada há indicação que houve menos formação da fase da manganita, havendo também excesso de lantânio formando La_2O_3 e excesso de um composto com Sr, que provavelmente ficou amorfo. Além disso, a segunda fase MnO foi detectada somente para os filmes de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$, sendo assim, parte desta manganita se decompôs em La_2O_3 e MnO . No entanto, nesta concentração as vacâncias de cátions começam a saturar e ocorre a formação da fase MnO .
- Os filmes tratados termicamente a 800°C por duas horas, apresentam menores intensidades dos picos de difração quando comparados com os filmes tratados a 900 e 1000°C. Além disso, em todas as concentrações de dopante (Sr^{+2}) foi detectada a presença da segunda fase La_2O_3 , sendo este efeito possivelmente justificado por um excesso de lantânio na rede. Além disso, este excesso de lantânio também foi confirmado através da análise química destes filmes, que será discutida a seguir, no item 4.1.3.

- Os filmes tratados termicamente a 800°C dopados na solução precursora com 30%at., de estrôncio apresentam picos de difração correspondentes ao substrato de silício. Provavelmente, este filme apresenta uma microestrutura mais porosa, ou é menos espesso tornando possível detectar estes picos do substrato.



(a)

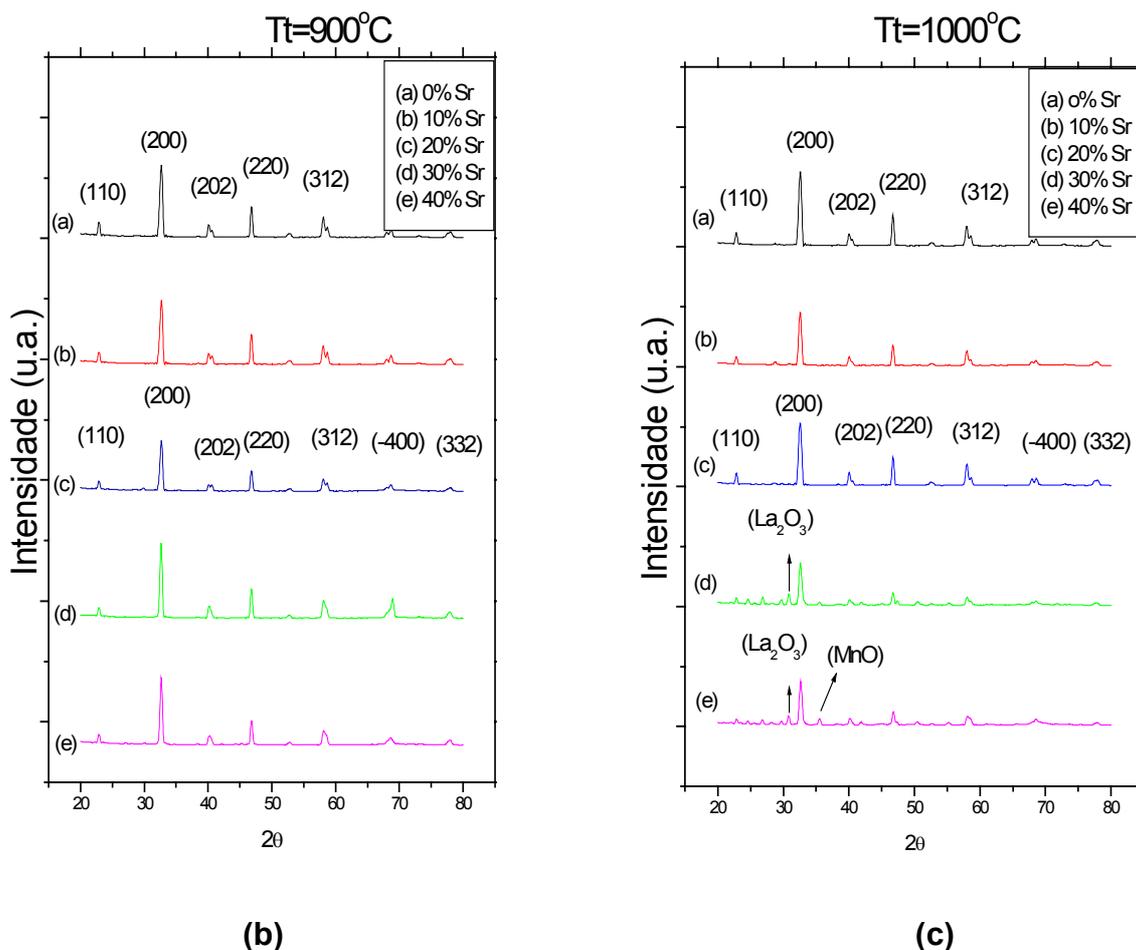


Figura 4.9 – Difratomogramas de raios-X para filmes de LaMnO_3 intrínsecos e dopados na solução precursora com 10, 20, 30 e 40%at de Sr, depositados a 400°C e tratados termicamente imediatamente a deposição à 800°C (a), 900°C (b) e 1000°C (c), por duas horas.

Através dos resultados obtidos nos difratogramas, pode-se concluir que a estrutura final dos filmes é fortemente dependente das condições de síntese e tratamento térmico. No entanto, a formação de segunda fase nos filmes provavelmente ocorreu devido às condições de preparação. Sabendo-se da importância de uma estequiometria precisa, a preparação do material com deficiência de lantânio neste caso poderia evitar a presença da fase La_2O_3 e evitaria uma saturação de vacâncias de cátions em baixas concentrações de Sr^{+2} .

4.1.3 – Caracterização Química

Em geral, nos filmes LSM a substituição de pequenas quantidades de Sr nos sítios A aumenta a estabilidade com relação aos eletrólitos. À medida que aumenta a razão entre as quantidades dos elementos Sr e La, ocorre uma tendência de formação das fases correspondentes a cada concentração. A não estequiometria dos sítios A no LSM também influencia a estabilidade do material. No entanto, à medida que a deficiência de La aumenta nos sítios A, a atividade do Mn aumenta nos sítios B. O composto LSM preparado com um pequeno excesso de La nos sítios A favorece a formação da fase (La_2O_3). Além disso, o excesso de La também provoca instabilidade no material durante a sua armazenagem à temperatura ambiente, levando à formação de hidróxido de lantânio, o qual reage facilmente com o CO_2 da atmosfera formando carbonato de lantânio (Florio et.al., 2000)

Neste trabalho o estudo feito através da técnica de fluorescência de raios-X (XRFS) mostra a concentração de estrôncio nos filmes de manganita de lantânio.

A composição química dos filmes de manganita de lantânio dopados com estrôncio, nas concentrações de 10, 20,30 e 40% at., na solução precursora, tratados a 800, 900 e 1000°C por duas horas são apresentados na tabela 4.3. Através destas observações experimentais, pode-se concluir que:

- Com o aumento da temperatura de tratamento térmico, diminui a concentração de La_2O_3 e aumenta a concentração de Sr.
- Os filmes dopados com 40% at., de Sr na solução precursora, em todas as temperaturas de tratamento térmico analisadas, apresentam menor quantidade de La_2O_3 , maior concentração de estrôncio e manganês no filme. No entanto, nesta concentração há uma evidência de maior influência do dopante nas propriedades elétricas do filme.

Tabela 4.3- Análise quantitativa dos elementos químicos presentes nos filmes de LSM, realizada por XRFS.

Concentração de Sr na solução (%at.)	Composição química do filme	Temperatura de tratamento térmico		
		TT=800°C (%)	TT=900°C (%)	TT=1000°C (%)
0	La	64.955	62.878	61.451
	Sr	0.005	0.012	0.013
	Mn	35.040	37.110	38.536
10	La	61.028	61.805	62.764
	Sr	1.113	0.796	0.795
	Mn	37.859	37.399	36.441
20	La	62.225	59.096	62.284
	Sr	2.991	1.326	2.977
	Mn	34.784	39.578	34.739
30	La	57.166	55.637	55.656
	Sr	3.268	3.597	2.154
	Mn	39.566	40.797	42.190
40	La	50.322	49.959	51.068
	Sr	2.877	5.247	4.478
	Mn	46.802	44.959	44.454

O efeito da adição de estrôncio nos filmes fica evidente, pois à medida que aumentou a concentração de estrôncio na solução precursora, aumentou-se também a concentração no filme. No entanto, à medida que a deficiência de La aumenta no sítio A, a atividade de Mn aumenta no sítio B. Neste estudo foi observado que apesar da baixa concentração de estrôncio, presente nos filmes, ocorre a elevação da concentração dos íons Mn^{+4} devido à substituição de La^{+3} por Sr^{+2} , que pode se confirmado através da figura 4.10. No entanto, para todos os filmes e em todas as concentrações, foi observada uma deficiência em manganês e um excesso de lantânio. Este resultado possivelmente comprova que esse filme possui um excesso de oxigênio, caracterizando a formação de vacâncias catiônicas. Logo, estamos diante de uma manganita com deficiência em manganês, sendo que partes dessas vacâncias são minimizadas pela transição Mn^{+3} para Mn^{+4} .

A estequiometria e, portanto a simetria da estrutura da manganita de lantânio é muito sensível ao processo de preparação, sendo assim, o número de íons Mn^{+4} nos óxidos de LSM é fixado não somente pela introdução de Sr^{+2} na rede, mas

também pela não estequiometria que depende da atmosfera, temperatura e tempo de tratamento térmico.

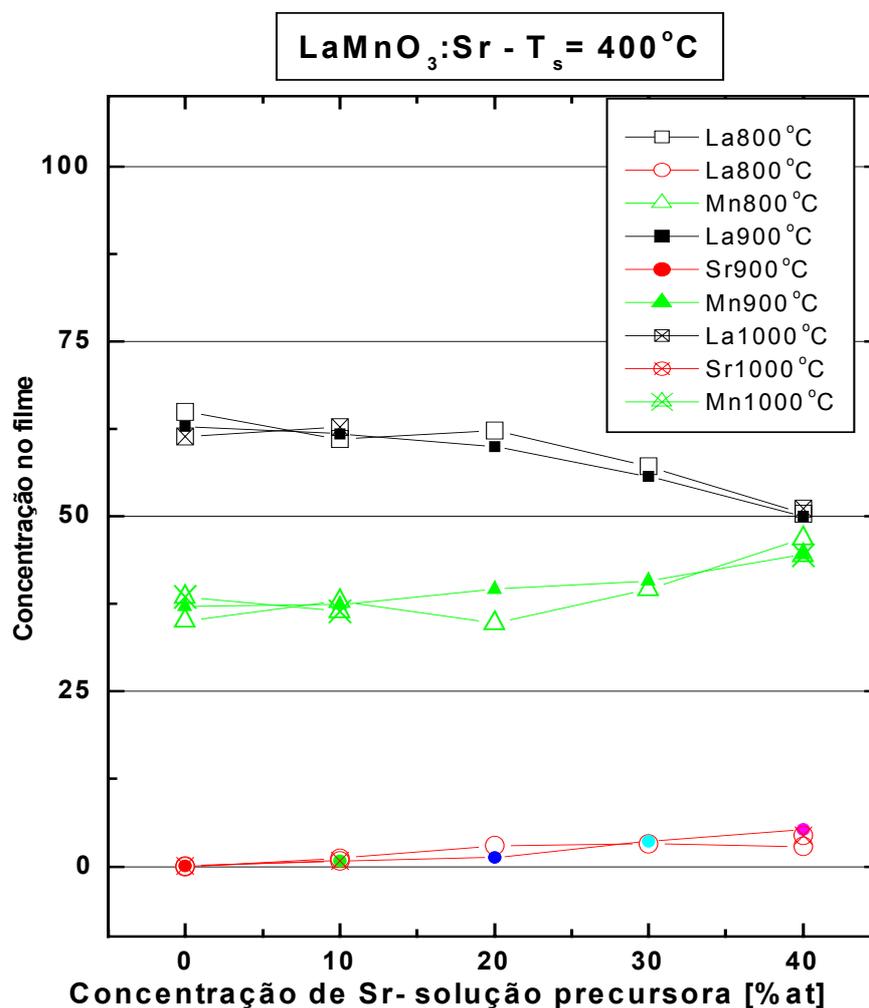


Figura 4.10 – Variação da concentração de Sr na solução precursora e nos filmes de LSM determinada por XRFS em função da temperatura de tratamento térmico.

4.1.4 - Caracterização Morfológica

A microestrutura dos filmes obtidos pela técnica de *spray-pirólise* é bastante sensível às condições de deposição e processamento térmico, sendo muito importante para determinar as suas propriedades.

A dopagem da manganita de lantânio no sítio A também influencia a estabilidade do material, o composto LSM, podendo acarretar problemas de tempo de vida, incompatibilidade química com o substrato, e aumentar a diferença apresentada entre os coeficientes de expansão térmica do filme com o substrato.

A microestrutura dos filmes de LM e LSM depositados em substrato de silício, também sofre grande influência, pelos diferentes coeficientes de expansão térmica, causando um descasamento térmico dos filmes com o substrato, provocando assim trincas nos filmes.

As figuras 4.11 de a-f apresentam a morfologia de superfície para os filmes de LaMnO_3 como depositados, obtidos por microscopia eletrônica de varredura. Como se pode observar a superfície dos filmes apresenta-se bastante homogênea, os grãos são bastante uniformes como esperado a partir da temperatura de deposição de 400°C . Os filmes apresentam um número muito pequeno de trincas quando comparado com os filmes tratados termicamente, pois este efeito está relacionado à incompatibilidade térmica da LaMnO_3 com este substrato. Este resultado indica que os parâmetros adotados para a síntese do filme estão dentro da perspectiva para se produzir filmes utilizados em SOFC. Através desta figura observa-se também que os filmes dopados na solução precursora com 20% at., de Sr, apresentam maior tamanho de grãos que os filmes intrínsecos, no entanto o tamanho de grão diminui e aumenta a porosidade para os filmes dopados com 40%at de Sr.

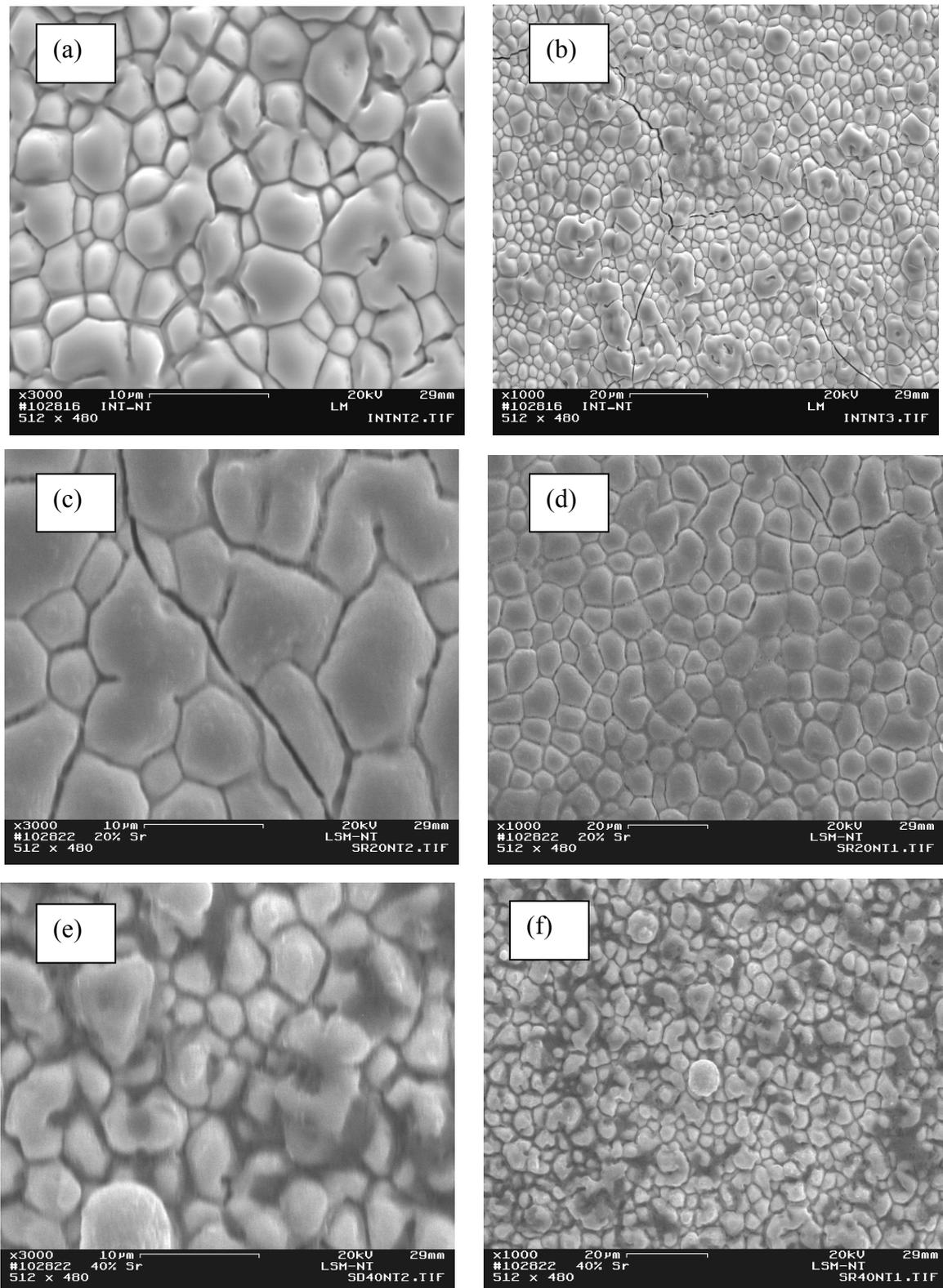


Figura 4.11 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura (detector de elétrons secundários (aumento de 3000 e 1000X)) da superfície de filmes (a - b) LaMnO_3 , (c - d) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, (e - f) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ como depositado, depositados a 400°C .

As Figuras 4.12, 4.13 e 4.14 de a - e mostram as micrografias de topo, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, de filmes LSM dopados com estrôncio nas concentrações de 0, 10, 20, 30 e 40% at., na solução precursora, depositados a 400°C e tratados termicamente a 800, 900 e 1000°C por duas horas, imediatamente após a deposição. Através da análise destas figuras observa-se que:

- A micrografia da superfície varia com a concentração de Sr para uma dada temperatura de tratamento térmico, apresenta-se não homogênea com forma irregular de grãos. A homogeneidade aumenta e o tamanho de grão diminui para maiores concentrações do dopante (Sr).
- Pode-se verificar que na faixa de parâmetros analisada um aumento na concentração de dopante na solução precursora resulta em aumento da porosidade do filme e redução no tamanho de grão.
- Os filmes LM intrínsecos e dopados com Sr em 10%at., na solução precursora, tratados termicamente a 900°C, apresentam uma microestrutura de topo aparentemente densa, ou seja, uma capa densa cobrindo os poros dos filmes. Este resultado pode ser confirmado através da micrografia da secção transversal deste filme intrínseco apresentado na figura 4.15.
- Os filmes dopados com Sr nas concentrações de 20, 30 e 40%at. apresentam-se com microestrutura com maior porosidade.
- A elevação da temperatura de tratamento térmico resulta no aumento da porosidade do filme.
- As micrografias dos filmes revelam a existência de trincas, que indicam um descasamento das propriedades térmicas do filme e substrato. Com o aumento da concentração de dopantes nos filmes, aumenta o número de trincas, assim como, aumenta o coeficiente de expansão térmica do filme, mas diminui a intensidade das aberturas das trincas. Este resultado está de acordo com o relato de Gharbage e colaboradores (1995), que produziram filmes de $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ pela técnica de deposição spray-pirólise. Estes filmes revelaram trincas com aberturas de 1 a 10 μm , sendo estas derivadas de um descasamento térmico do filme com o substrato de zircônia.
- Os filmes tratados a 800°C apresentam um número menor de trincas em relação aos filmes tratados a 900 e 1000°C, indicando que com o aumento da temperatura de tratamento os efeitos do descasamento térmico entre o filme e o substrato de silício são maiores.

- Com o aumento da temperatura de tratamento térmico, observa-se um aumento do tamanho de grãos para uma mesma concentração de dopantes (coalescência).

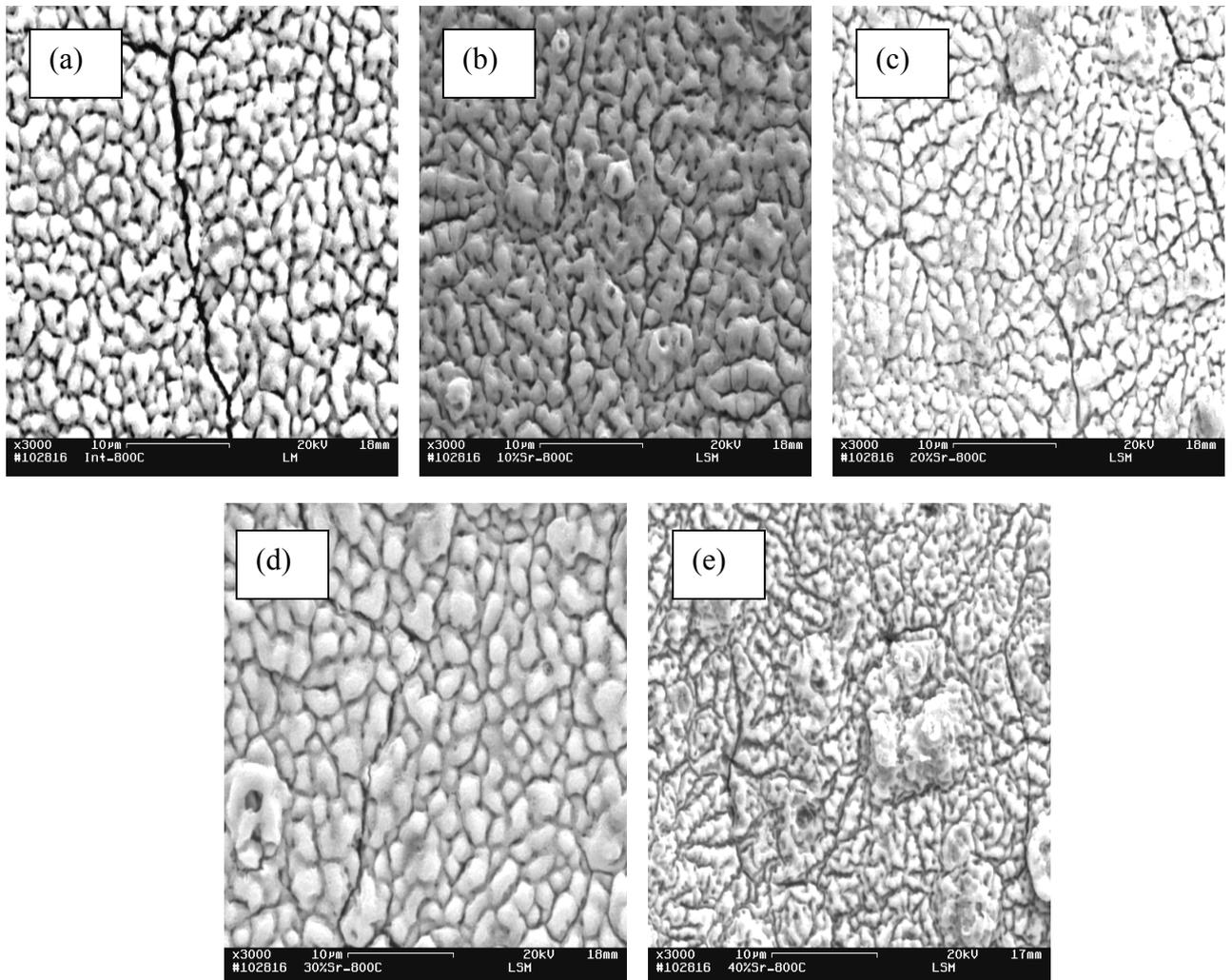


Figura 4.12 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura (detector de elétrons secundários (aumento 3000X)) da superfície de filmes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x =$ (a) 0; (b) 0,1; (c) 0,2; (d) 0,3 e (e) 0,4 na solução precursora) depositados a 400°C e tratados a 800°C durante 2 horas.

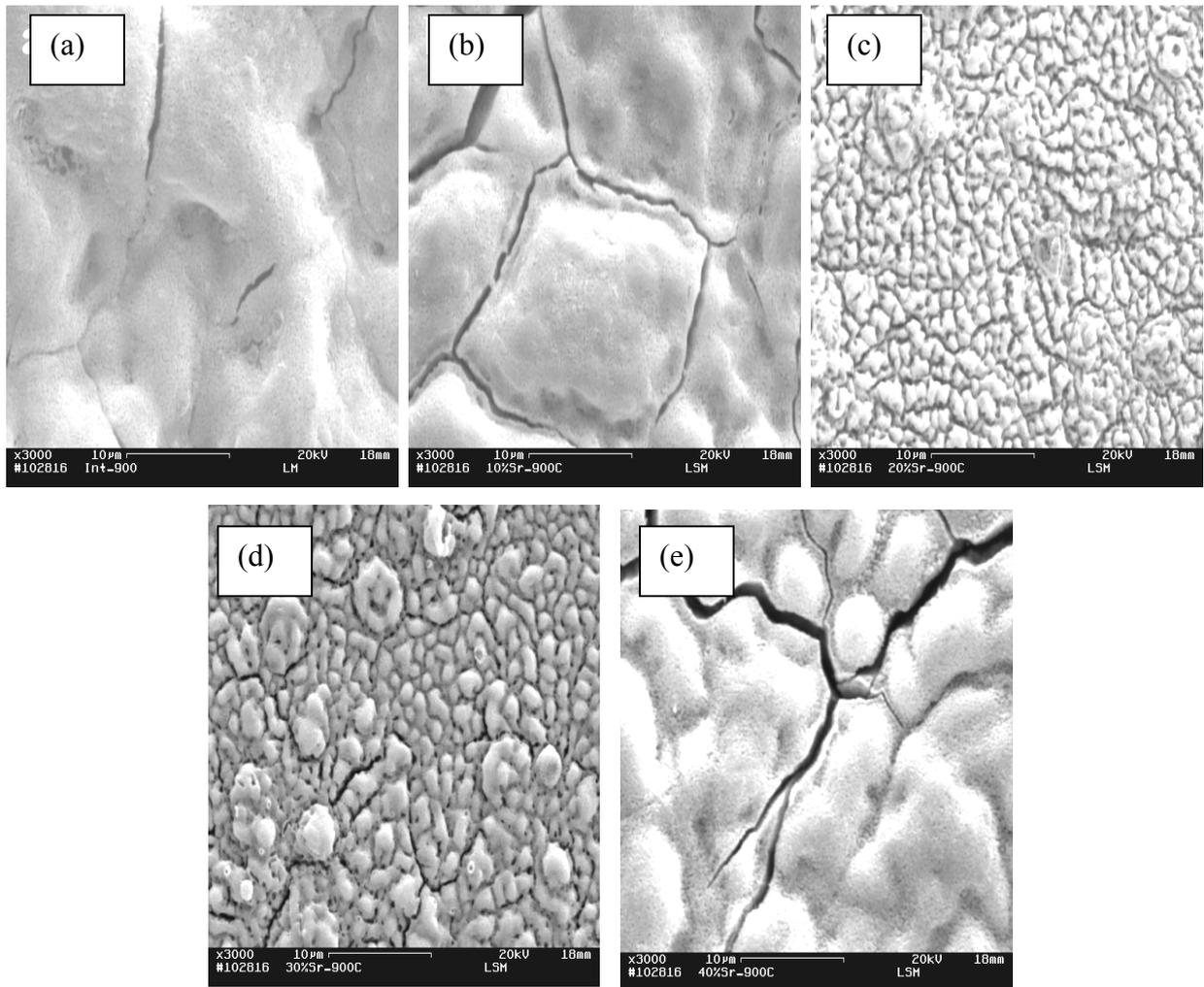


Figura 4.13 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura (detector de elétrons secundários (aumento 3000X)) da superfície de filmes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ $x =$ (a) 0; (b) 0,1; (c) 0,2; (d) 0,3 e (e) 0,4 na solução precursora) depositados a 400°C e tratados a 900°C durante 2 horas.

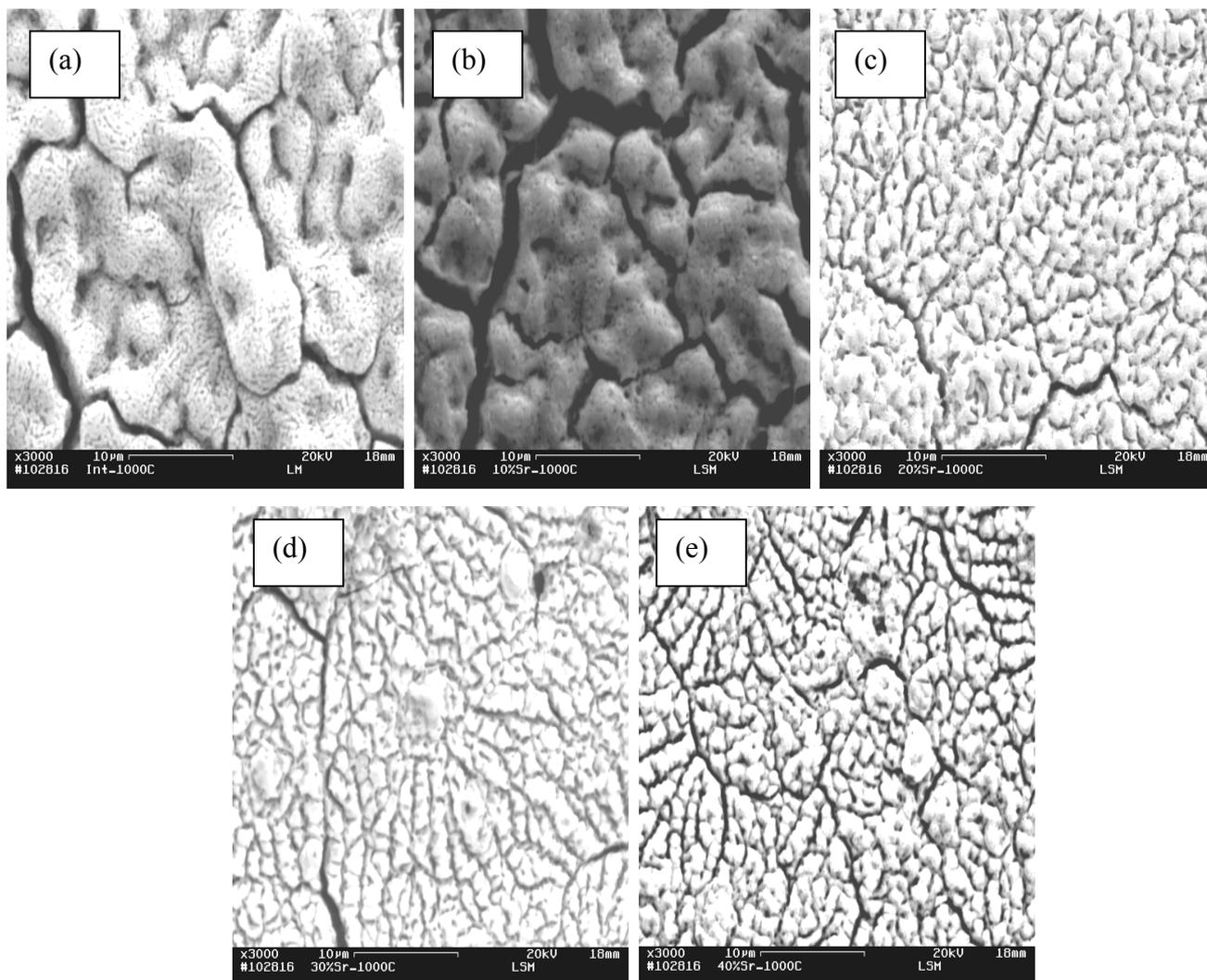


Figura 4.14 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura (detector de elétrons secundários (aumento 3000X)) da superfície de filmes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x =$ (a) 0; (b) 0,1; (c) 0,2; (d) 0,3 e (e) 0,4 na solução precursora) depositados a 400°C e tratados a 1000°C durante 2 horas.

Para o cátodo de uma SOFC, a porosidade é muito importante para o fornecimento de oxigênio através dos poros no limite de tripla fase onde ocorre a redução. A figura 4.15 mostra a vista de uma seção transversal de um filme de LaMnO_3 intrínseco, tratado termicamente a 900°C por duas horas. Através desta figura pode-se observar uma microestrutura bastante porosa com distribuição uniforme dos poros. A partir daí, considera-se que os filmes de manganita de lantânio dopados com estrôncio apresentam uma microestrutura mais porosa, sendo que esta porosidade se eleva à medida que aumenta concentração de Sr^{+2} no filme. Esse resultado pode ser confirmado através das micrografias de topo, observadas anteriormente.

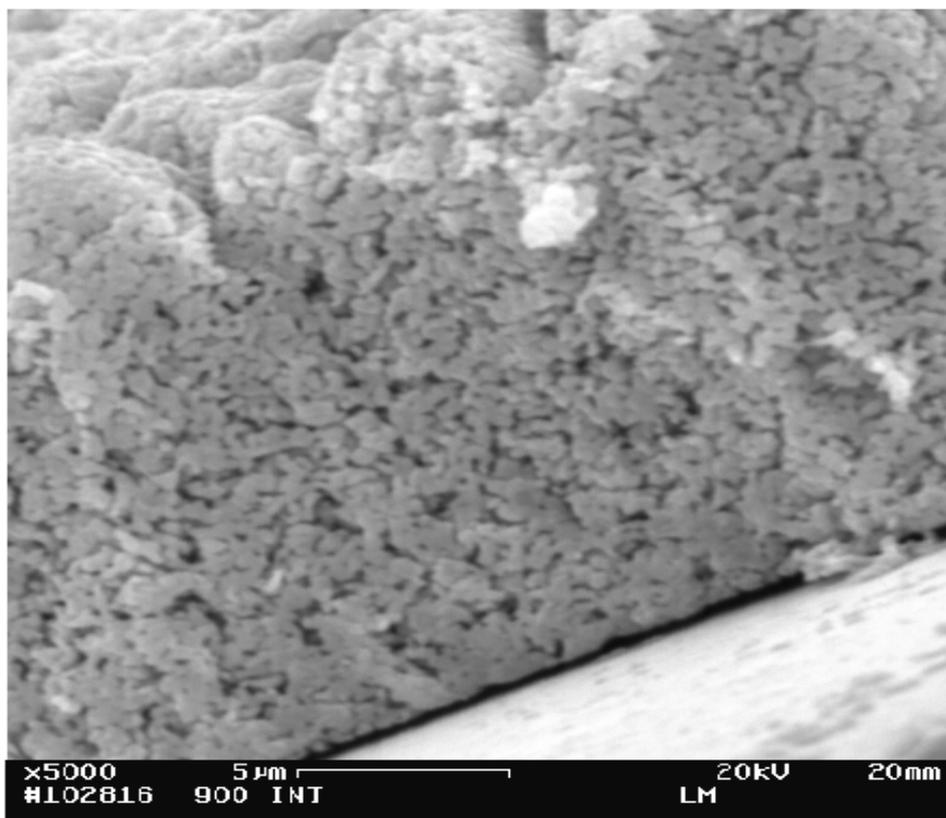


Figura 4.15 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura (detector de elétrons secundários (aumento 5000X)) da secção transversal de um filme LaMnO_3 depositado a 400°C e tratado a 900°C durante 2 horas.

A figura 4.16 de a-c, mostra a vista de uma secção transversal para o filme intrínseco tratado termicamente a 1000°C por duas horas (a) e filmes dopados com 20%at., de Sr na solução precursora tratados termicamente a 900°C (b) e 1000°C (c) por duas horas, através da análise desta figura pode-se observar que:

- Os filmes apresentam uma espessura estimada para sua aplicação como cátodo em SOFC, em uma média de $4\text{-}5\mu\text{m}$ após uma deposição de 60 minutos.
- Tanto o filme intrínseco quanto os filmes dopados com 20%at., de Sr apresentam uma microestrutura bastante porosa.
- Os filmes como depositados e tratados termicamente mostram ser bastante aderentes ao substrato de silício, mas devido ao método de preparação para a obtenção da micrografia da secção transversal, o filme pode ter sido removido do substrato como se pode observar.

Tendo vista que os parâmetros para a síntese adotados foram os mesmos para todos os filmes produzidos neste trabalho, pode-se considerar que estes apresentam uma espessura na faixa de $4\text{-}5\mu\text{m}$.

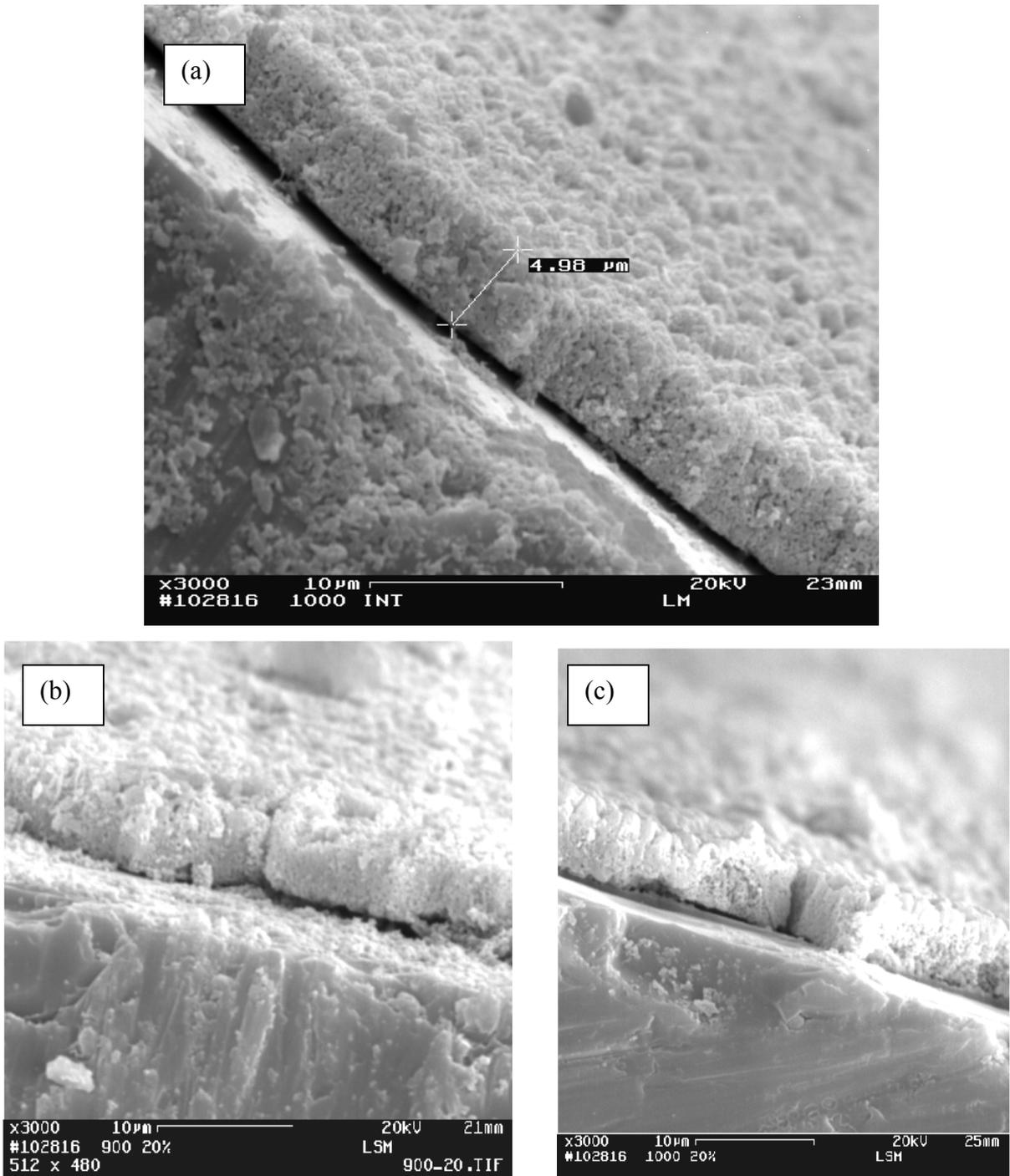


Figura 4.16 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura (detector de elétrons secundários (aumento 3000X)) da secção transversal de filmes LaMnO_3 intrínseco depositado a 400°C e tratado termicamente a 1000°C durante 2 horas (a) e filmes dopados com 20%at., de Sr na solução precursora tratados termicamente a 900°C (b) e 1000°C (c) por duas horas.

A figura 4.17, mostra a análise de EDS obtida através de uma secção transversal para o filme intrínseco tratado termicamente a 1000°C por duas horas, sendo possível identificar quais os elementos da composição. Os elementos detectados pela análise são o *La*, *Mn* e *O*, sendo estes, da fase da perovskita do tipo LaMnO_3 . Na análise o silício detectado corresponde à lamina de silício usada como substrato. O elemento Au corresponde à metalização das amostras usada para as observações no MEV.

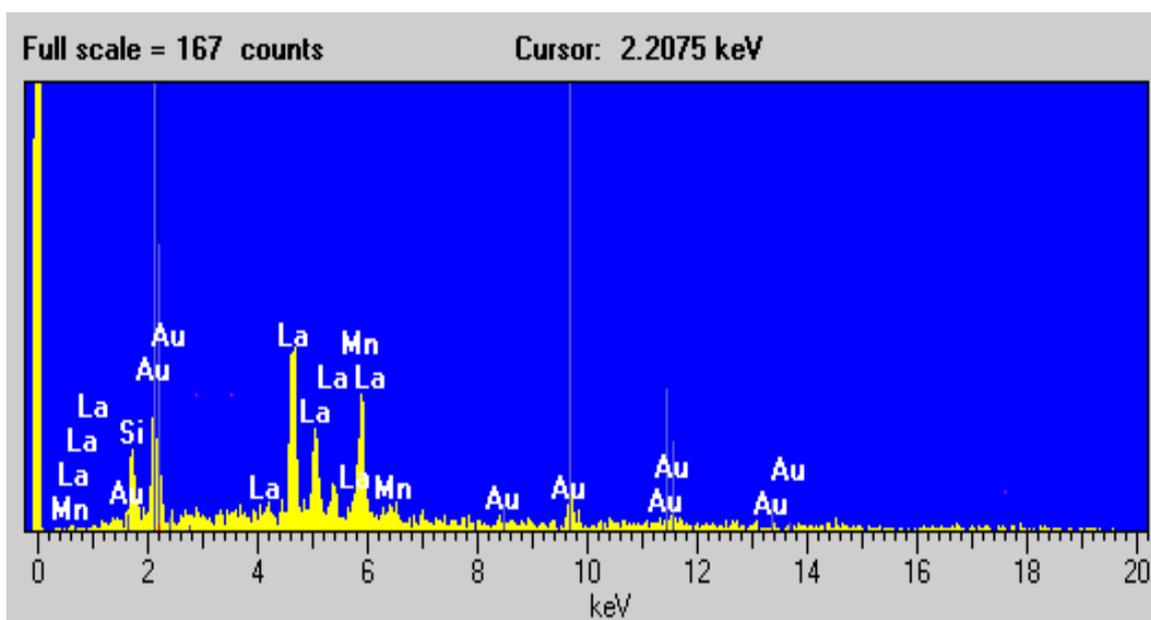


Figura 4.17- Análise de EDS obtida para o filme de LaMnO_3 , tratado termicamente a 1000°C por duas horas.

A microanálise feita para o filme intrínseco tratado termicamente a 1000°C por duas horas confirma a formação do filme LaMnO_3 . Isso mostra que a composição do filme de LaMnO_3 corresponde a concentração da solução inicial. A distribuição dos elementos na amostra é suficientemente uniforme como pode ser observado na faixa mais clara da figura 4.18.

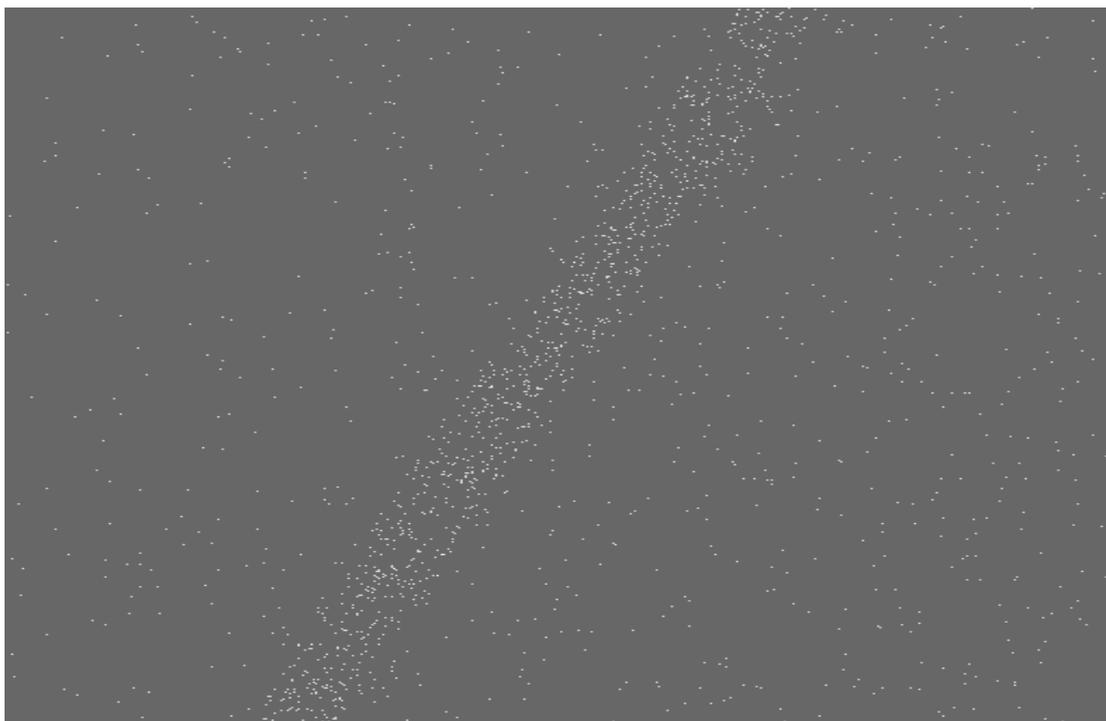


Figura 4.18 – Microanálise de filme de LaMnO_3 tratado termicamente a 1000°C por duas horas mostrando a distribuição dos elementos La e Mn.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

Neste trabalho pode-se concluir que as propriedades da LSM para aplicação em uma SOFC são muito influenciadas pelas condições de síntese (método, temperatura e atmosfera). Os parâmetros para a síntese dos filmes de LSM foram fixados para serem produzidos por spray-pirólise, onde, foi demonstrado que o filme obtido por este processo é muito dependente das condições de tratamento térmico, assim como, da temperatura de deposição. As fases de interesse LaMnO_3 , $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ são formadas após ao tratamento térmico realizado na temperatura de 800, 900 e 1000°C.

- Os filmes depositados a 350 e 400°C tratados termicamente a 1000°C por 30 minutos e 800 e 900°C por duas horas, tratados termicamente cinco dias após a deposição apresentaram um efeito de degradação, considerando a condutividade elétrica.
- A melhor temperatura de deposição para filmes de manganita de lantânio intrínsecos e dopados com Sr em concentrações de até 40 %at. é de 400°C, sendo necessário um tratamento térmico imediatamente após a deposição, evitando assim, um efeito de degradação nos filmes, e adquirindo as propriedades necessárias para estes filmes considerando-se a cristalinidade, condutividade elétrica e a morfologia.
- Nos filmes tratados a 800°C ocorre à formação da fase da perovskita, mas a condutividade elétrica indica que à necessidade da elevação da temperatura ou do tempo de tratamento térmico.
- O mecanismo de condução elétrica predominante em filmes LSM é o salto de pequenos polarons ativados termicamente. A medida que se eleva a temperatura de tratamento térmico diminui a energia de ativação da LSM e aumenta a condutividade, concluindo-se assim os melhores resultados são obtidos para os filmes tratados termicamente a 900 e 1000°C por duas horas imediatamente após a deposição. Observou-se que a condutividade elétrica varia com o conteúdo de Sr, obtendo um valor mais elevado para $x=0.4$, ou seja, dentro da faixa de concentração

investigada. Com o aumento da concentração de Sr nos sítios A aumentou a condutividade eletrônica, devido a uma mudança na razão Mn^{3+}/Mn^{4+} .

- A análise da microestrutura por MEV revela uma microestrutura bastante porosa, característica necessária para redução de oxigênio na pilha SOFC e após sessenta minutos de deposição obtém-se uma espessura variando entre 4-5 μ m.
- Nas micrografias dos filmes de LSM como depositados, foi observado pequeno número de trincas quando comparados com os filmes tratados termicamente. O número de trincas é mais significativo para os filmes com maiores concentrações de Sr e na temperatura de tratamento térmico de 1000°C. Assim fica evidente o efeito da elevada diferença entre os valores de coeficiente de expansão térmica do filme e substrato de silício, no presente trabalho.

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Depositar filmes de manganita de lantânio intrínsecos e dopados com estrôncio sobre substrato de zircônia estabilizada com ítria, sendo este o material utilizado como eletrólito em SOFC, tendo-se assim, o objetivo de investigar os filmes de LSM em condições similares as da utilização em pilhas SOFC.
- Caracterizar as interfaces eletrólito/cátodo e cátodo/interconector.
- Produzir filmes com deficiência de La no sítio A, com o objetivo de aumentar a estabilidade do LSM e dificultar a formação da fase La_2O_3 .
- Verificar os efeitos nas propriedades elétricas, estruturais e morfológicas da adição de outros dopantes, tais como cálcio e cromo.
- Realizar medida da condutividade elétrica (σ) usando o método quatro pontas, na faixa de temperatura de operação da pilha SOFC, bem como utilizar a técnica de medida de impedância AC.
- Utilizar outras técnicas de caracterização do material tais como; análise térmica (DTA e TG), que juntamente com a técnica de difração de raio-X podem indicar as temperaturas de deposição e de processamento térmico mais adequadas para otimizar as características dos filmes
- Desenvolver cátodos para pilhas SOFC com o conceito de interface gradual em concentração.

TRABALHO PUBLICADO

- **Venâncio, S.A.; Rabelo, S.S.; Paes Jr., H.R.** Influência das Condições de Processamento Térmico nas Propriedades Elétricas e Estruturais de Filmes de Manganita de Lantânio Dopados com Estrôncio, 49^o Congresso Brasileiro de Cerâmica ABC (2004), São Pedro (SP).

CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVES, O. L. e RONCONI, C.M. (2002), “Decomposição de precursores metalorgânicos: uma técnica química de obtenção de filmes finos”, Química Nova, Vol.25, nº1, 69-77, 2002.
- ARBILLA, G., CORRÊA, S.M.e CARVALHO, M. (1996), Ciência Hoje. Vol 21 nº. 122.
- BADWAL, S.P.S., JIANG, S.P., LOVE, J., NOWOTNY, J., REKAS, M. e VANCE, E.R. (2001), “A manometric method for determination of chemical diffusion in perovskite-type cathode materials of solid oxide fuel cell”, 27, pp.431-441.
- BATTABYAL, M. e DEY, T.K. (2004), “ Thermal conductivity of silver doped lanthanum manganites between 10 and 300K” Journal of Physics and Chemistry of Solids, 65, pp. 1895-1900.
- BISBAL, R., DELEAL.C., ZAMBRANO. A. e NGLLEE .Y (2001), “Estudio de lantano manganitas substituidas por estroncio”, Revista de la Facultad de Ingenieria C.C.Venezuela, vol.16.nº2.pp.61.
- BRANDOM, N.P., SKINNER, S., e STEELE, B.C.H. (2003), ”Recent advances in materials for fuel cell”, Annu. Rev. Mater. Research, 33, pp. 183-213.
- BRUGNONI; C., DUCATI, V., SCAGLIOTLI; M. (1995), “SOFC cathode/electrolyte interface. Part I: Reactivity between $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ and $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ”, solid state ionics, 76, pp.177-182.
- CALLISTER, W. D. (2002), “Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução” 5ª edição, Livros Técnicos e Científicos Editores S.A.
- CHAROJROCHKUL, S., CHOY, K. L., e STEELE, B. C. H. (2004), “ Flame assisted vapour deposition of cathode for solid oxide fuel cells. 1.

- Microstructure control from processing parameters”, Journal of the European Ceramic Society, 24, pp. 2515-2526.
- CHARPENTIER, P., FRAGNAUD, P.D.M., e SCHLCICH, E.G. (2000), “Preparation of thin film SOFC_s working at reduced temperature”, Solid State Ionics, 135, pp.373-380.
 - CHOY, K.L., CHAROJROCHKUL, S., e STEELE, B.C.H. (1997),”Fabrication of cathode for solid oxide fuel cells using flame assisted vapour deposition technique”, Solid State Ionics, 96,pp.49-54.
 - CULLITY, B.D. (1978), Elements of X-Ray Diffraction.2^a edição. Addison-Wesley Series Publishing Company, Inc.547p.
 - FLORIO, D.Z., FONSECA, F.C., MUCCILLO, E.N.S., e MUCCILLO.R. (2004),”Materiais Cerâmicos para Células a Combustível”, Cerâmica,50 pp.275-290.
 - GAUDON, M., LABERTY-ROBERT, C., ANSART, F., DESSEMOND, L., e STEVENS, P. (2004), “Evaluation of sol-gel process for the synthesis of La_{1-x}Sr_xMnO_{3+δ} cathodic multilayers for solid oxide fuel cells”, Journal of Power Sources, 133, pp.214-222.
 - GAUDON, M., LABERTY-ROBERT, C., ANSART, F., STEVENS, P., e ROUSSET, A. (2002),”Preparation and characterization of La_{1-x}Sr_xMnO_{3+δ} (0≤x≤0.6) powder by sol-gel processing”, Solid State Sciences, 4,pp.125-133.
 - GHARBAGE, B., MANDIER, F., LAURET, H., ROUX, C., e PAGNIER, T. (1995), “Electrical properties of La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ thin films”, Solid State Ionics, 82,pp.85-94.
 - GOMES, A. F. (2002) “Filmes finos de Cromita de Lantânio intrínsecos e dopados com Ca e Mn”. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Norte-Fluminense-UENF, 79p.

- HAANAPPEL, V.A.C. (1995), "The mechanical properties of thin lamina films deposited by metal-organic chemical vapour deposition", *Thin Solid Films*, 254,153-163.
- HAILE, S. M. (2003). "Fuel cell materials and components", *Acta Materialia*, 51,pp.5981-6000.
- HAMMOUCHE, A., SCHOULER, E.J.L., e HENAULT, M. (1988), "Electrical and thermal properties of Sr-doped lanthanum manganites", *Solid State Ionics*, 28-30,pp.1205-1207.
- KITTEL, CHARLES (1978), *Introdução à Física do Estado Sólido*. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois S. A. , 572p
- LEE, HONG-KI (2004), "Electrical characteristics of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ for solid oxide fuel cell", *Materials Chemistry and Physics*, 77, pp.639-646.
- 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-UENF.
- MINH, N.Q. (1993), "Ceramic Fuel Cells", *Journal of the American Ceramic Society*. 76. pp.563-588.
- MINH, N.Q. (2004), "Solid Oxide Fuel Cell Technology-Features and Applications", *Solid State Ionics*. 174.pp.271-277.
- NASSAR, E.J., e CIUFFI, K.J. (2003), "Filmes de Titânio-Silício preparados por "Spin "e" Dip-Coating ", *Quim. Nova*, vol.26. n°5,674-677.
- OHRING, M. (1991) "The Materials Science of Thin Films", cap.3 and 4, pp 79-177 e 195-243. Academic Press, Inc.

- RAFFAELLE, R., ANDERSON, H.V., SPARLIN, D.M., e PARRIS, P.E. (1991) “Transport anomalies in the high-temperature hopping conductivity and thermopower of Sr-doped $\text{La}(\text{Cr,Mn})\text{O}_{3+\delta}$ ”, *Physical Review B*, vol 43 n°10.
- REZENDE, S.M. (1996) - “A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos”, cap5, Editores da Universidade Federal de Pernambuco.
- ROOSMALEN VAN, J.A.M., HUYSMANS, J.P.P e PLOMP, L. (1993), “Electrical conductivity in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ”, *Solid State Ionics*, 66, pp.279-284.
- SASAKI, G.R. W.M., NEGISHI., T.I.H, INOUE, M., GAO, W.X., e XIONG,G.C. (2001), “Small polaron effect on carrier recombination in perovskite manganite thin films”, *Solid State Communications*,118,pp.419-424.
- SINGHAL, S.C. (2000), “Advances in Solid Oxide Fuel Cell Technology ”, *Solid State Ionics*,135, pp. 305-313.
- SINGHAL, S.C. (2002), “Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, an military applications”, *Solid State Ionics*,152-153,pp. 405-410.
- SMITH, WILLIAM F. (1996) *Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais*. Lisboa-Portugal: Editora McGraw-Hill, 892p.
- TIETZ, F., BUCHKREMER, H.P., e STOVER, D. (2002), “Components Manufacturing for Solid Oxide Fuel Cells”, *Solid State Ionics*, 152/153, pp.373-381.
- VAN VLACK, L.H. (1984)- “Princípio de Ciência e Tecnologia dos Materiais”, cap5, 5ª edição, editora Campus.
- WANG, C., AKBAR S. A., CHEN W., e PATTON V.D., (1995) – “Electrical Properties of High- Temperature Oxides, Borides, Carbides, and Nitrides”, *Journal of Materials Science*, vol.30, pp.1627-1641.

- WANG, H.B., GAO, J.F., PENG, D.K., e MENG, G.Y. (2001) - "Plasma deposition of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ thin film on Ytria-stabilized Zirconia from aerosol precursor", *Materials Chemistry and Physics*, 72,pp297-300.
- WANG, H.B., MENG, G.Y., e PENG, D.K. (2000), "Aerosol and plasma assisted chemical vapour deposition process for multi-component oxide $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ Thin film", *Thin Solid Films*, 368,pp.275-278.
- WEBER, A., e TIFFÉE-ELEN, I. (2004), "Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFC_s) in stationary and mobile applications": *Journal of Power Sources*, 127,pp.273-383.
- www.spice.or.jp/~fisher/sofc.html#links
- www.celulaacombustivel.com.br
- YAMAMOTO, O., (2000), "Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects", *Electrochimica Acta*, 45,pp.2423-2435.