

Dissertação de Mestrado

Síntese e Caracterização de Nanopós $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,15$ e $0,22$) e Filmes Cerâmicos para Células a Combustível de Óxido Sólido

Daniel Araújo de Macedo

Natal, Março de 2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPÓS $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,15$ E $0,22$) E
FILMES CERÂMICOS PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

DANIEL ARAÚJO DE MACEDO

Orientador: Prof. Dr. Eng. Rubens Maribondo do Nascimento

Co-Orientador: Prof. Ph. D. Antonio Eduardo Martinelli

Natal

2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPÓS $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,15$ E $0,22$) E
FILMES CERÂMICOS PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

Dissertação submetida à

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

como parte dos requisitos para obtenção do grau de

MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

DANIEL ARAÚJO DE MACEDO

Prof. Dr. Eng. RUBENS MARIBONDO DO NASCIMENTO

Natal, Março de 2009.

Divisão de Serviços Técnicos

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede

Macedo, Daniel Araújo de.

Síntese e caracterização de nanopós $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,15$ e $0,22$) e filmes cerâmicos para células a combustível de óxido sólido / Daniel Araújo de Macedo. – Natal, RN, 2009.

97 f.

Orientador: Rubens Maribondo do Nascimento.

Co-orientador: Antonio Eduardo Martinelli.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

1. Manganita de lantânio dopada com estrôncio – Dissertação. 2. Zircônia estabilizada com ítria – Dissertação. 3. Spin coating – Dissertação. 4. Filme cerâmico – Dissertação. 5. Célula a combustível – Dissertação. I. Nascimento, Rubens Maribondo do. II. Martinelli, Antonio Eduardo. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 661.865.4(043.3)

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPÓS $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,15$ E $0,22$) E
FILMES CERÂMICOS PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

DANIEL ARAÚJO DE MACEDO

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de
MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA
sendo aprovada em sua forma final.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Eng. Rubens Maribondo do Nascimento (UFRN) – Orientador

Prof. Ph. D. Antonio Eduardo Martinelli (UFRN) – Examinador Interno

Prof^ª. Dr^ª. Dulce Maria de Araújo Medo (UFRN) – Examinadora Interna

Dr. Fábio Coral Fonseca (IPEN) – Examinador Externo

“Porque melhor é a sabedoria do que os rubis; e tudo o que mais se deseja não se pode comparar com ela”.

Provérbios 8:11.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha querida mãe, Maria das Graças Araújo de Macedo, minha fonte maior de inspiração.

AGRADECIMENTOS

Ao criador e pai, Deus, por toda sorte de bênçãos espirituais a mim concedidas;

Aos Professores Rubens Maribondo do Nascimento e Antonio Eduardo Martinelli, pelo apoio e orientação concedidos durante a realização deste trabalho;

Ao Professor Dr. Carlos Alberto Paskocimas, parceiro de todas as horas na caminhada rumo à excelência da pesquisa científica;

À Professora Dulce Maria de Araújo Melo, pelo incentivo e cooperação no estudo das células a combustível de óxido sólido (SOFC);

Ao amigo Moisés Rômolos, pelas proveitosas discussões envolvendo o tema SOFC;

Aos colegas Francisco Moura Filho, Marcelo Zampieri e à Professora Maria Aparecida Zaghete, pela hospitalidade e apoio prestados durante o período em que estive no Instituto de Química de Araraquara (UNESP);

Ao técnico Rorivaldo, do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC/UFSCar), pelas análises de microscopia eletrônica de varredura;

Aos colegas Eduardo Galvão, Clawsio Cruz, José Eves, João José e Flávio Timóteo, pela amizade e auxílio nas análises de granulometria e na utilização de fornos;

À amiga Laís Vasconcelos, do Laboratório de Tribologia da UFRN, pelas análises de rugosidade superficial;

Ao Eng^o. Werson Magno de Carvalho, pelo apoio nos refinamentos Rietveld.

Aos colegas do Laboratório de Cerâmica e Compósitos da UFRN, os “LEMBROTHERS” Jean Carlos, Pedro Alighieri, Felipe Formiga, João Moreno, Jaquelígia Brito, Janiara Ferreira, Márcio Thompson, Antônio Marcos, Wagner Gomes, Rannier Mendonça, José Carlos, Rosanne de Lima, Laurenia Martins, Jota Carlos, Adeilza Silva e Ricardo Peixoto, pelo espírito de equipe e pelos bons momentos de descontração;

Agradeço especialmente, às “meninas superpoderosas”, Beatriz Cela, Brena Kelly e Grazielle Lopes, pelo fiel companheirismo em todas as etapas deste trabalho;

Ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP – PRH 14), pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1 CÉLULA A COMBUSTÍVEL	22
2.2 CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO (CCOS)	23
2.2.1 Eletrólitos Sólidos	25
2.2.2 Anodo	27
2.2.3 Catodo	28
2.2.2.1 Materiais Empregados como Catodo	29
2.2.2.2 Propriedades Elétricas da Manganita de Lantânio Dopada com Estrôncio	31
2.2.2.3 Coeficiente de Expansão Térmica	32
2.3 SÍNTESE DE PÓS CERÂMICOS	33
2.3.1 Método dos Precursores Poliméricos	34
2.3.2 Preparação de Pós $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,15$ e $0,22$)	36
2.3.3 Processamento por Moagem de Alta Energia	39
2.4 FILMES CERÂMICOS FINOS E ESPESSOS	40
2.4.1 Métodos de Fabricação de Filmes para CCOS	42
2.4.1.1 Método Spin Coating	42
2.5 FILMES DOS COMPONENTES DA CCOS	44
3. MATERIAIS E MÉTODOS	49
3.1 SÍNTESE E PROCESSAMENTO DOS PÓS CERÂMICOS	49
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS CERÂMICOS	52
3.2.1 Fluorescência de Raios X (FRX)	52
3.2.2 Difractometria de Raios X (DRX)	52
3.2.3 Distribuição de Tamanho de Partícula (Cilas)	53
3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	53
3.2.5 Dilatometria	53
3.3 DEPOSIÇÃO DOS FILMES	54
3.3.1 Substratos Utilizados	54
3.3.2 Filmes Finos de LSM 22 em Vidro	55
3.3.3 Intercamada de Zircônia	56
3.3.4 Filmes Finos de LSM 22 em $\text{ZrO}_2/\text{YSZ}/\text{YSZ-NiO}$	56
3.3.5 Deposição da Camada Funcional LSM/YSZ	58
3.3.5.1 Preparo e Deposição das Suspensões LSM 15/YSZ e LSM 22/YSZ	58

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	59
3.4.1 Caracterização Microestrutural (DRX e MEV)	59
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS CERÂMICOS	61
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS	72
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES CERÂMICOS	74
5. CONCLUSÕES	88
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	91
REFERÊNCIAS	92

RESUMO

A manganita de lantânio dopada com estrôncio (LaSrMnO_3 - LSM), com estrutura pseudo-perovskita ou perovskita distorcida, é tradicionalmente o material mais utilizado para aplicação como catodo em célula a combustível de óxido sólido de alta temperatura (800-1000 °C), apresentando, dentre outras propriedades, excelente atividade eletrocatalítica para redução do oxigênio e boa compatibilidade química e térmica com o eletrólito de zircônia estabilizada com ítria (YSZ). Neste trabalho, pós de $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ (LSM 15) e $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$ (LSM 22) foram preparados pela rota dos precursores poliméricos, calcinados a 700 °C e caracterizados por fluorescência de raios X, difratometria de raios X, distribuição de tamanho de partícula, microscopia eletrônica de varredura e dilatometria dos compactados. Filmes finos foram obtidos por spin coating da resina precursora do $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$ em substratos de vidro e YSZ/YSZ-NiO. Foi discutido o efeito da velocidade de rotação e do número de camadas depositadas na microestrutura e morfologia destes filmes. Filmes espessos foram preparados por spin coating de suspensões cerâmicas dos compósitos $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$ e $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$ sobre substratos de YSZ e YSZ/YSZ-NiO. Os filmes obtidos foram tratados termicamente a 500, 1000 ou 1150 °C. A caracterização microestrutural dos filmes foi feita utilizando as técnicas difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura. O método de síntese utilizado e o processamento por moagem de alta energia proporcionaram a obtenção de nanopós com estrutura perovskita, tamanhos de partículas inferiores a 100 nm e morfologias adequadas para a preparação de suspensões cerâmicas para aplicação na forma de filmes espessos. O método de deposição permitiu obter filmes cerâmicos com boa aderência aos substratos e espessuras abaixo de 30 μm . Conclui-se que a aplicação de uma intercamada de ZrO_2 (~ 500 nm) melhora a aderência na interface filme/substrato.

Palavras-chaves: manganita de lantânio dopada com estrôncio, zircônia estabilizada com ítria, spin coating, filme cerâmico, célula a combustível.

ABSTRACT

Strontium-doped lanthanum manganite (LaSrMnO_3 – LSM), with distorted perovskite or pseudo-perovskite, is traditionally the most used material for cathodes in high temperature solid oxide fuel cell (800-1000 °C). This material shows excellent electrocatalytic activity for oxygen reduction and is chemical and thermal stable with the yttria-stabilized zirconia electrolyte (YSZ). In this work $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ (LSM 15) and $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$ (LSM 22) were prepared by the polymeric precursors, calcinated at 700 °C and characterized by X-ray fluorescence, X-ray diffraction, particle size analyses, scanning electronic microscopy and compacts' dilatometry. The thin films were obtained by spin coating of the $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$ precursor resin on glass substrate and YSZ/YSZ-NiO. The rotation speed and the number of layers' deposition effect on the films microstructure and morphology were discussed. Thick films were prepared by spin coating using the ceramic suspensions of the composites $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$ and $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$ on the YSZ and YSZ/YSZ-NiO substrates. The films were thermal treated at 500, 1000 or 1150 °C. The films' microstructure characterization were developed using X-ray diffraction and scanning electronic microscopy. The synthesis method used and the high energy milling process provided the attainment of nanopowders with perovskite structure, particles sizes below 100 nm and suitable morphologies for the ceramic suspensions preparations to thick films application. The deposition method allowed the attainment of ceramic films with good adherence to the substrates and thickness below 30 μm . It was concluded that a ZrO_2 interlayer (~500 nm) improves the adherence at the interface film/substrate.

Keywords: strontium-doped lanthanum manganite, yttria-stabilized zirconia, spin coating, ceramic film, fuel cell.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Representação esquemática das meia-células (CF 15/YSZ ou CF 22/YSZ) e das células unitárias (LSM 22/ZrO ₂ /YSZ/YSZ-NiO, CF 15/ZrO ₂ /YSZ/YSZ-NiO ou CF 22/ZrO ₂ /YSZ/YSZ-NiO).	20
Figura 2.1: Tipos de células a combustível [FLORIO et al, 2004].	23
Figura 2.2: Esquema de uma célula unitária CCOS [GOODENOUGH et al, 2007].	24
Figura 2.3: Representação da estrutura cristalina perovskita [VARGAS et al, 2007].	30
Figura 2.4: Reação de complexação dos cátions metálicos [PESSOA, 2005].	35
Figura 2.5: Reação de esterificação do complexo [PESSOA, 2005].	35
Figura 2.6: Difratomogramas da composição La _{0,85} Sr _{0,15} MnO ₃ [CELA, 2008].	37
Figura 2.7: Difratomogramas da composição La _{0,78} Sr _{0,22} MnO ₃ [CELA, 2008].	37
Figura 2.8: Mecanismo de funcionamento e forças exercidas no moinho de alta energia tipo atritor [SANTOS, 2002].	40
Figura 2.9: Representação das quatro etapas do processo spin coating [LUURTSEMA, 1997].	43
Figura 2.10: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da (a) superfície e (b) da seção transversal de filmes de La _{0,8} Sr _{0,2} MnO ₃ depositados em silício e tratados termicamente a 1000 °C [RABELO et al, 2007].	46
Figura 2.11: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da (a) superfície e (b) da seção transversal de filmes de La _{0,8} Sr _{0,2} MnO ₃ depositados em YSZ e tratados termicamente a 1000 e 900 °C, respectivamente [RABELO et al, 2007].	46
Figura 2.12: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da (a) superfície e (b) da seção transversal de filmes de La _{0,8} Sr _{0,2} MnO ₃ depositados em YSZ e tratados termicamente a 900 °C com taxa de aquecimento lenta [RABELO et al, 2007].	47
Figura 3.1: Moinho de alta energia do tipo atritor utilizado no processamento dos pós.	50
Figura 3.2: Fluxograma da metodologia empregada para a preparação e caracterização dos pós cerâmicos.	51
Figura 3.3: Fluxograma da metodologia empregada para a preparação e caracterização dos filmes finos em substratos de vidro.	55
Figura 3.4: Representação esquemática dos filmes de LSM 22, LSM 15/YSZ ou LSM 22/YSZ com a utilização da intercamada de ZrO ₂ .	56
Figura 3.5: Equipamento Spin Coater Chemat Technology modelo KW-4A.	57
Figura 3.6: Fluxograma da metodologia empregada para a preparação e caracterização dos filmes finos em substratos de ZrO ₂ /YSZ/YSZ-NiO.	57

Figura 3.7: Fluxograma da metodologia utilizada para preparar e depositar as suspensões LSM 15/YSZ e LSM 22/YSZ.	59
Figura 4.1: Difratomogramas de raios X dos pós LSM 15 e LSM 22 obtidos após calcinação a 700 °C por 2 horas.	62
Figura 4.2: Difratomogramas de raios X dos pós de LSM 22 calcinados a 600 °C por 2 h, (a) presença e (b) ausência de fase carbonácea.	63
Figura 4.3: Difratomogramas de raios X observado e calculado do pó de LSM 15 calcinado a 700 °C por 2 horas.	64
Figura 4.4: Difratomogramas de raios X observado e calculado do pó de LSM 22 calcinado a 700 °C por 2 horas.	64
Figura 4.5: Difrátograma de raios X do pó comercial de YSZ.	65
Figura 4.6: Curvas de distribuição granulométrica para os pós de LSM 22-M1, LSM 15, LSM 22 e YSZ.	66
Figura 4.7: Histogramas de distribuição granulométrica para os pós de LSM 22-M1, LSM 15, LSM 22 e YSZ.	67
Figura 4.8: Morfologia das partículas/aglomerados do pó de LSM 22-M1 obtida por microscopia eletrônica de alta resolução (MEV-FEG), aumentos de (a) 90Kx e (b) 250Kx	68
Figura 4.9: Morfologia das partículas/aglomerados do pó LSM 15 obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV).	69
Figura 4.10: Morfologia das partículas/aglomerados do pó LSM 22 obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV).	69
Figura 4.11: Retração linear em função da temperatura para os compactados dos pós LSM 15 e LSM 22.	70
Figura 4.12: Expansão térmica do LSM 15 sinterizado a 1350 °C por 4 h.	71
Figura 4.13: Expansão térmica do LSM 22 sinterizado a 1350 °C por 4 h.	71
Figura 4.14: Difrátograma de raios X do substrato YSZ.	72
Figura 4.15: Difrátograma de raios X do substrato YSZ/YSZ-NiO.	73
Figura 4.16: Substratos YSZ/YSZ-NiO e YSZ contendo a camada funcional CF 15, (a) CF 15/ZrO ₂ /YSZ/YSZ-NiO, (b) CF 15/YSZ/YSZ-NiO e (c) CF 15/YSZ.	73
Figura 4.17: Micrografia da seção transversal do substrato YSZ/YSZ-NiO.	74
Figura 4.18: Difratomogramas de raios X dos filmes finos de LSM 22 depositados a diferentes velocidades de rotação e sinterizados a 500 °C/2h.	75
Figura 4.19: Micrografias obtidas por MEV (a) da superfície, (b) da seção transversal e (c) análise química por EDS para o filme fino depositado a 1500 rpm.	76
Figura 4.20: Micrografias obtidas por MEV da (a) superfície e (b) seção transversal do	77

filme depositado a 2000 rpm.	
Figura 4.21: Micrografia obtida por MEV da superfície do filme depositado a 2500 rpm.	77
Figura 4.22: Difratoograma de raios X do filme fino de LSM 22 depositado em ZrO ₂ /YSZ/YSZ-NiO, após sinterização a 1000 °C por 2 h.	78
Figura 4.23: Micrografias da superfície do filme fino: (a) obtido após aplicação de 2 camadas da resina precursora de LSM 22, (b) trincas superficiais e (c) análise química por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).	79
Figura 4.24: Micrografias da superfície do filme fino obtido após aplicação de 4 camadas da resina de LSM 22.	80
Figura 4.25: Micrografias das estruturas de poro dos filmes finos obtidos após aplicação de (a) 2 camadas e (b) 4 camadas da resina de LSM 22.	80
Figura 4.26: Micrografias das seções transversais dos filmes finos obtidos após aplicação de (a) 2 camadas e (b) 4 camadas da resina de LSM 22.	81
Figura 4.27: Micrografia da superfície do filme fino obtido após aplicação de 4 camadas da resina de LSM 22, aumento de 50000x.	82
Figura 4.28: Difratoograma de raios X da camada funcional CF 15 obtida em ZrO ₂ /YSZ/YSZ-NiO.	83
Figura 4.29: Difratoograma de raios X da camada funcional CF 22 obtida em ZrO ₂ /YSZ/YSZ-NiO.	83
Figura 4.30: Micrografias das estruturas de poro das camadas funcionais obtidas nas células unitárias (a) CF 15/ZrO ₂ /YSZ/YSZ-NiO e (b) CF 22/ZrO ₂ /YSZ/YSZ-NiO e meia-células (c) CF 15/YSZ e (d) CF 22/YSZ sinterizadas a 1150 °C por 6 h.	84
Figura 4.31: Micrografias da (a) seção transversal e da (c) interface camada funcional-eletrólito para a célula unitária CF 15/ZrO ₂ /YSZ/YSZ-NiO.	85
Figura 4.32: Micrografias da (a) seção transversal e da (c) interface camada funcional-eletrólito para a célula unitária CF 22/ZrO ₂ /YSZ/YSZ-NiO.	86
Figura 4.33: Micrografias das seções transversais das meia-células (a) CF 15/YSZ e (b) CF 22/YSZ.	86

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1: Coeficientes de expansão térmica para várias perovskitas a base de LaMnO_3 [JIANG, 2008].	33
Tabela 2.2: Área superficial específica (A_{SE}), tamanho de partícula (D_{BET}), tamanho médio de cristalito (D_{DRX}) e D_{BET}/D_{DRX} para os pós de LSM 15 e LSM 22 calcinados a diferentes temperaturas entre 600 e 900 °C [CELA, 2008].	38
Tabela 3.1: Matérias-primas utilizadas na síntese de 10 g dos pós de LSM 15 e LSM 22.	49
Tabela 4.1: Composições químicas e estequiometrias calculadas e experimentais para os pós $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$.	61
Tabela 4.2: Indicadores de refinamento, quantidade de fases e tamanho médio de cristallitos obtidos pelo Método de Rietveld para os pós de LSM 15 e LSM 22.	63
Tabela 4.3: Fases identificadas, estruturas cristalinas e fichas JCPDS para o pó de YSZ.	64
Tabela 4.4: Fases identificadas, estruturas cristalinas e fichas JCPDS para os filmes das camadas funcionais CF 15 e CF 22 obtidos em substrato de $\text{ZrO}_2/\text{YSZ}/\text{YSZ-NiO}$.	82

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- CCOS: Célula a Combustível de Óxido Sólido.
- SOFC: Solid Oxid Fuel Cell.
- LSM: LaSrMnO_3 , manganita de lantânio dopada com estrôncio.
- YSZ: Zircônia estabilizada com ítria, do inglês *yttria-stabilized zirconia*.
- CCAF: Célula a combustível de ácido fosfórico.
- CCMEP: Célula a combustível de membrana trocadora de prótons.
- CCA: Célula a combustível alcalina.
- CCCF: Célula a combustível de carbonato fundido.
- LSGM: Galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio.
- CFT: Contorno de fase tripla.
- LSCF: Ferrita de lantânio dopada com estrôncio e cobalto.
- CET: Coeficiente de expansão térmica.
- AC: Ácido cítrico.
- EG: Etilenoglicol.
- DRX: Difractometria de raios X.
- ASE: Área superficial específica.
- BET: Brunauer, Emmet e Teller.
- JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards.
- PVD: Physical Vapor Deposition.
- CVD: Chemical Vapor Deposition.
- CDG: Céria dopada com gadolínio.
- MEV: Microscopia eletrônica de varredura.
- ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas.
- FRX: Fluorescência de raios X.
- FEG: Field Emission Electron Guns.
- MFA: Microscopia de Força Atômica.
- EDS: Espectroscopia por energia dispersiva.
- CF: Camada funcional.

1

Introdução

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, os problemas ambientais como a falta de energia e a poluição do ar vêm aumentando mundialmente. Neste sentido, as pesquisas vêm sendo desenvolvidas para solucionar estes problemas, desafiando as novas tecnologias que envolvam processos de geração e distribuição de energia. Neste cenário, podem-se destacar as células a combustível. A célula a combustível é um dispositivo que converte diretamente a energia de reações químicas em água e em energias elétrica e térmica [CHIBA et al, 2007]. Usando hidrogênio puro como combustível este dispositivo somente produz água, eliminando assim todas as outras emissões [AMADO et al, 2007].

Comparadas com as células a combustível de baixa temperatura, as células do tipo óxido sólido (CCOS, SOFC: Solid Oxid Fuel Cell), que operam a temperaturas elevadas (entre 600 e 1000 °C), apresentam como vantagem o fato de não utilizarem catalisadores de metais nobres. Também têm maior eficiência teórica e maior co-produção de eletricidade/calor do que as células de baixa temperatura, tal como a célula de eletrólito polimérico. A alta temperatura favorece a cinética das reações e permite a reforma do combustível no próprio corpo da célula [TODOROVSKA et al, 2005].

Por outro lado, os maiores desafios tecnológicos a serem superados para a viabilização comercial destes dispositivos também estão relacionados às altas temperaturas de operação. Problemas relativos à degradação em longos períodos de operação refletem os diversos fenômenos induzidos termicamente em seus materiais componentes. Nas CCOSs, devido às altas temperaturas de operação e fabricação dos materiais componentes, degradações associadas com, por exemplo, envelhecimento térmico, incompatibilidade de coeficientes de expansão térmica e sinterização, são apontadas como críticas para o desenvolvimento desta tecnologia. Uma alternativa tem sido reduzir a temperatura de operação utilizando eletrólitos de maior condutividade iônica e/ou menor espessura e catodos compósitos LSM/YSZ [FLORIO et al, 2007].

Dentre os materiais para aplicação como catodo em CCOS, a manganita de lantânio dopada com estrôncio ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ – LSM) é tradicionalmente o mais utilizado, por apresentar boa estabilidade química e térmica, alta atividade catalítica para redução de oxigênio a altas temperaturas, coeficiente de expansão térmica similar ao eletrólito sólido de zircônia estabilizada com ítria (YSZ) e alta condutividade eletrônica, obtida pela substituição de cátions La^{3+} por cátions Sr^{2+} [BISBAL et al, 2001; JIAN, 2003].

O LSM apresenta, durante a operação da célula e dos ciclos térmicos a que esta é submetida, modificações microestruturais de superfície que podem comprometer a conexão do catodo com o eletrólito. O uso de uma camada conhecida como funcional (CF) constituída de um compósito contendo os materiais do catodo e do eletrólito é uma alternativa interessante, pois atua como um local de transição entre as propriedades eletrônicas e iônicas além de possuir um coeficiente de expansão térmica mais próximo aos dos materiais em contato. Dentre as vantagens oferecidas pela presença da CF entre os componentes catodo e eletrólito somam-se ainda a diminuição da resistência de polarização devida ao aumento dos pontos de tripla fase e o aumento da aderência na interface eletrólito/eletrodo, diminuindo o risco de fissuras e quebras do material durante a operação e montagem. Vários são os estudos envolvendo esta camada em células mais tradicionais nas quais a zircônia estabilizada com ítria (YSZ) e o LSM são usados como eletrólito e catodo respectivamente [BELARDI et al, 2008].

Na obtenção de meia-células (catodo/eletrólito) e/ou células unitárias (catodo/eletrólito/anodo), vários métodos de deposição de filmes têm sido amplamente desenvolvidos com o intuito de otimizar a estrutura dos eletrodos e as interfaces da célula, aumentando sua estabilidade e vida útil. 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 [VENÂNCIO, 2005]. A técnica de deposição de filmes por rotação do substrato, denominada spin coating, permite fabricar catodos densos ou porosos e camadas finas de eletrólito para CCOS de modo simples e a baixo custo, quando comparada a outras técnicas de deposição [WANG et al, 2008].

Neste trabalho, foram desenvolvidas meia-células e células unitárias do tipo CCOS pela deposição de filmes finos da manganita de lantânio dopada com estrôncio de composição $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$ (LSM 22) e filmes espessos dos catodos compósitos LSM 15/YSZ e LSM 22/YSZ, referentes às camadas funcionais CF 15 e CF 22, respectivamente. Os filmes foram obtidos por spin coating em substratos de YSZ e YSZ/YSZ-NiO, este último apresentando um filme nanométrico de ZrO_2 . O tratamento térmico ocorreu a 1000 °C por 2 h ou 1150 °C por 6 h. A Figura 1.1 ilustra uma representação esquemática das meia-células (CF 15/YSZ ou CF 22/YSZ) e das células unitárias (LSM 22/ ZrO_2 /YSZ/YSZ-NiO, CF 15/ ZrO_2 /YSZ/YSZ-NiO ou CF 22/ ZrO_2 /YSZ/YSZ-NiO).

Um problema normalmente encontrado na preparação de filmes, finos ou espessos, é a falta de aderência, especialmente quando se deposita suspensões cerâmicas. Neste trabalho, a aderência na interface eletrodo/eletrólito foi melhorada por três caminhos: (1) aplicando um filme nanométrico de zircônia sobre o substrato, (2) reduzindo o grau de aglomeração dos pós cerâmicos do catodo e finalmente, (3) depositando suspensões cerâmicas contendo partículas dos materiais de catodo e eletrólito, para obtenção de catodos compostos.

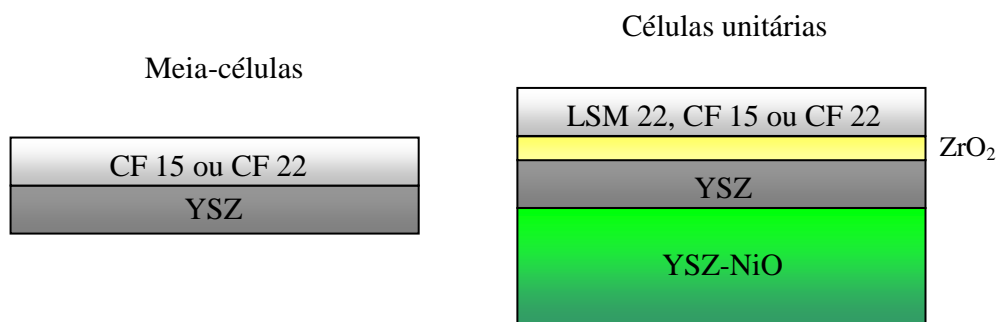


Figura 1.1: Representação esquemática das meia-células (CF 15/YSZ ou CF 22/YSZ) e das células unitárias (LSM 22/ZrO₂/YSZ/YSZ-NiO, CF 15/ZrO₂/YSZ/YSZ-NiO ou CF 22/ZrO₂/YSZ/YSZ-NiO).

Foram contemplados os seguintes objetivos específicos:

- Síntese e caracterização dos pós cerâmicos LSM 15 e LSM 22 obtidos a partir do método dos precursores poliméricos e processados por moagem de alta energia;
- Preparação de filmes finos por deposição da resina precursora do LSM 22 e de filmes espessos por deposição de compósitos LSM 15/YSZ (CF 15) e LSM 22/YSZ (CF 22);
- Caracterização estrutural dos filmes cerâmicos por difratometria de raios X;
- Caracterização microestrutural da superfície, da aderência filme/substrato e da espessura das camadas depositadas por microscopia eletrônica de varredura;
- Determinação das estruturas catodo/eletrólito e/ou catodo/eletrólito/anodo mais adequadas para aplicação como meia-célula e/ou célula unitária do tipo CCOS.

2

Revisão Bibliográfica

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. CÉLULA A COMBUSTÍVEL

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

O princípio da célula a combustível foi descoberto por William Grove, em 1839, mas permaneceu até 1959, como pouco mais que uma curiosidade científica, quando a primeira célula a combustível prática foi demonstrada por Francis T. Bacon e J.C. Frost, da Universidade de Cambridge. Desde essa demonstração, as células a combustível têm sido usadas amplamente no programa espacial, mas seus altos custos têm impossibilitado sua utilização como fonte de energia terrestre [MACEDO, 2005].

As células a combustível têm a vantagem de ser altamente eficientes e pouco poluentes. As aplicações mais importantes para tais dispositivos são as centrais de produção de eletricidade, principalmente na forma distribuída, veículos elétricos motorizados e equipamentos elétricos portáteis [SILVA et al, 2007].

Toda célula é composta de uma seqüência de unidades, cada uma com quatro componentes: o eletrólito, o eletrodo para o ar (ar é o oxidante), o eletrodo para o combustível (o mais comum é o hidrogênio), e o interconector. Muitos tipos de células a combustível foram desenvolvidos, sendo as células classificadas geralmente de acordo com o tipo de eletrólito. Os cinco principais tipos são:

- 1- célula a combustível de ácido fosfórico (CCAF), operacional a 180 °C;
- 2- célula a combustível de membrana trocadora de prótons, ou célula a combustível de eletrólito de membrana polimérica (CCMEP), operacional na faixa de temperatura 60-80 °C;
- 3- célula a combustível de eletrólito alcalino (CCA), operacional a temperaturas relativamente baixas (80 °C). Tem sido usada no ônibus espacial como principal fonte de energia. Embora tenha operado confiável e eficientemente em missões espaciais por mais de 40 anos, não tem sido usada para outras finalidades, principalmente por causa do alto custo;

4- célula a combustível de carbonato fundido (CCCF), operacional na temperatura relativamente alta de 650 °C;

5- célula a combustível de óxido sólido (CCOS, SOFC: Solid Oxide Fuel Cell), operacional com praticamente qualquer combustível por causa da alta temperatura de operação (inicialmente 1000 °C e, mais recentemente 500-600 °C) [FLORIO et al, 2004].

Na Figura 2.1 são mostrados esquematicamente os tipos de célula a combustível.

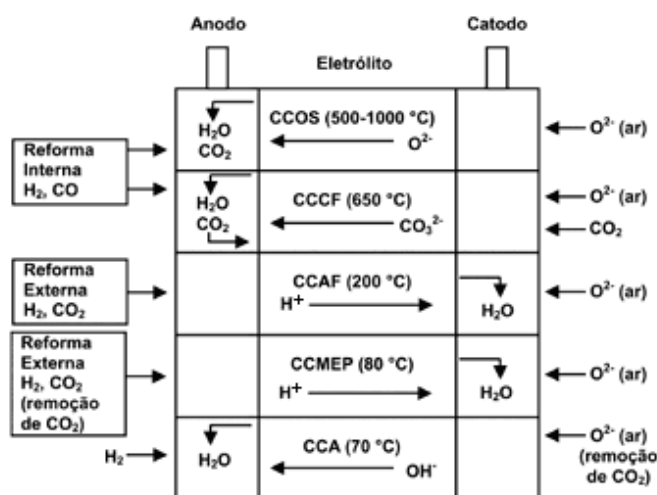


Figura 2.1: Tipos de células a combustível [FLORIO et al, 2004].

2.2. CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO (CCOS)

Dentre os vários tipos de células, a CCOS tem despertado especial interesse, devido à sua alta flexibilidade de combustíveis, uso de materiais não nobres, resistência à contaminantes, alta eficiência e possibilidade de projeto em ampla faixa de potências (desde miliwatts a megawatts). As CCOS funcionam na faixa de temperaturas de 600 a 1000 °C, possibilitando assim alta taxa das reações eletroquímicas, sem a utilização de catalisadores nobres. Devido às altas temperaturas de operação, o combustível pode ser reformado diretamente no anodo, não sendo necessária a utilização de uma unidade de reforma externa. Além disso, a CCOS oferece a possibilidade de co-geração com sistema de turbina a gás, alcançando eficiências acima de 70%. No entanto, os materiais cerâmicos que constituem estas células acarretam dificuldades adicionais na sua utilização, envolvendo custos de fabricação elevados e vários equipamentos adicionais para que a célula produza energia

elétrica. Esse sistema extra engloba o pré-aquecimento do combustível e do ar, o sistema de refrigeração, entre outros. A célula unitária do tipo CCOS, representada esquematicamente na Figura 2.2, consiste essencialmente de dois eletrodos porosos separados por um eletrólito denso, condutor de íons oxigênio. O eletrólito utilizado neste tipo de célula é um óxido metálico sólido e não poroso, usualmente a zircônia estabilizada com ítria (yttria stabilized zirconia - YSZ). Tipicamente o anodo é formado por um eletro-catalisador de metal suportado e o catodo é formado pelo LSM, um óxido misto de lantânio, estrôncio e manganês (LaSrMnO_3). Tanto o catodo quanto o anodo devem ter uma elevada porosidade para permitir uma adequada permeação dos gases (combustível, oxigênio e produtos da reação). Uma característica fundamental do anodo como eletro-catalisador é que deve possuir um elevado teor metálico, acima de 35% vol., para permitir uma boa condutividade elétrica [SILVA et al, 2007].

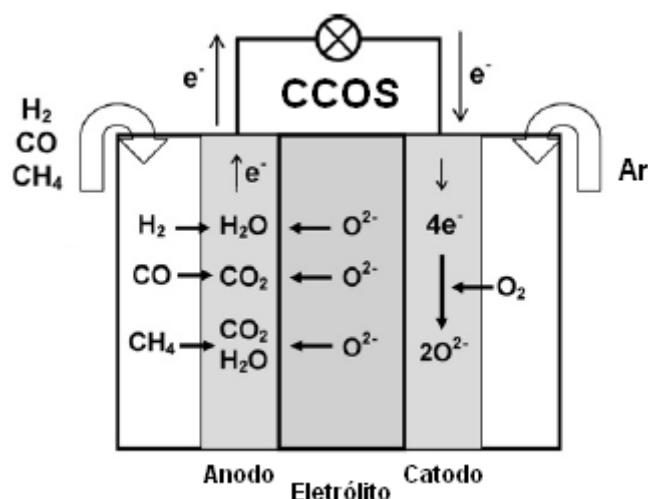


Figura 2.2: Esquema de uma célula unitária CCOS [GOODENOUGH et al, 2007].

Em operação, o catodo atua como um catalisador para a redução de oxigênio ($\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$), com elétrons recebidos do anodo; ele também fornece os íons de oxigênio para o eletrólito. A função do eletrólito é bloquear o fluxo de elétrons do anodo para o catodo dentro da célula e transportar os íons de oxigênio do catodo para o anodo, onde eles oxidam o combustível. A CCOS não é um dispositivo térmico; portanto, a sua eficiência não é limitada pelo ciclo de Carnot. No entanto, isto é o motivo das perdas internas que limitam sua

eficiência, especialmente quando operada a baixas temperaturas [GOODENOUGH et al, 2007].

Várias opções de combustível, tais como gás natural e etanol, são consideradas exequíveis para a operação da CCOS, oferecendo uma dimensão ecológica significativa no problema da conversão eficaz da energia [SILVA e BOAVENTURA, 2007].

Atualmente, H₂ e CO são amplamente produzidos a partir da reforma de hidrocarbonetos. O CO é um principal componente de hidrocarbonetos reformados. É mais prático produzir eletricidade diretamente de hidrocarbonetos.

O gás natural que contém metano com pequenas quantidades de outros hidrocarbonetos é o combustível mais econômico e popular para a maioria dos sistemas estacionários de CCOS [GOODENOUGH et al, 2007].

A aplicação específica da célula, o tipo de combustível, e as propriedades dos eletrólitos sólidos disponíveis determinam a temperatura de operação. Assim, por exemplo, a reforma a vapor de combustíveis fósseis ou derivados de biomassa para a produção de vapores de H₂ e CO para o anodo, requer processadores de combustível operando a temperaturas acima de 700 °C. Desta forma, em última análise, são as propriedades dos eletrólitos sólidos que exercem maior influência no projeto de empilhamentos (necessários para se obter voltagens elevadas) e na seleção de materiais [FLORIO et al, 2004].

2.2.1. Eletrólitos Sólidos

Eletrólitos sólidos são compostos nos quais ocorre condução iônica em uma faixa de temperatura e de pressão parcial dos elementos que os compõem. Devem satisfazer numerosos requisitos, incluindo: rápido transporte iônico, pouca condução eletrônica e estabilidade termodinâmica em uma larga faixa de temperatura e pressão parcial de oxigênio. Devem apresentar expansão térmica compatível com a dos eletrodos e demais componentes da célula, pouca volatilização dos componentes, propriedades mecânicas adequadas e pouca interação com os materiais de eletrodo nas condições de operação [KHARTON et al, 2004].

Idealmente, um eletrólito sólido é um condutor iônico e um isolante eletrônico, sendo empregado em células eletroquímicas, nas quais os reagentes químicos nos dois eletrodos são gasosos ou líquidos. Ele desempenha três funções críticas: a) separar os reagentes, b) bloquear toda corrente eletrônica para que não flua internamente, sendo forçada a fluir em um circuito externo, e c) promover a condução de portadores de carga iônicos, fornecendo uma corrente

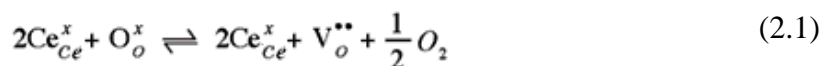
iônica interna que deve balancear a corrente eletrônica do circuito externo. A condutividade elétrica de eletrólitos sólidos para uso em células a combustível deve ser exclusivamente iônica, o portador de carga sendo um íon associado com o oxidante (O_2) ou com o combustível (H_2 , hidrocarbonetos, etc). Então a escolha se reduz geralmente a eletrólitos sólidos condutores de íons O^{2-} ou H^+ [FLORIO et al, 2004].

Os principais condutores de íons oxigênio conhecidos pertencem a quatro grupos estruturais distintos: 1) tipo fluorita, como as zircônias estabilizadas, cerâmicas à base de céria e de δ - Bi_2O_3 ; 2) perovskitas, tais como o galato de lantânio dopado; 3) perovskitas com camadas intercaladas de Bi_2O_3 , conhecidas genericamente como BIMEVOX, e 4) pirocloros, que têm como exemplos típicos $Gd_2Zr_2O_7$ e $Gd_2Ti_2O_7$ [REY et al, 2002].

Para os sistemas à base de ZrO_2 , a máxima condutividade iônica é observada quando a concentração do dopante está próxima ao mínimo necessário para a completa estabilização da fase cúbica fluorita. Esta concentração e a correspondente condutividade dependem da história de processamento e características microestruturais, tais como: segregação de dopante, impurezas, transições de fase limitadas cineticamente e formação de microdomínios ordenados. As faixas de concentração de dopante, para os sistemas mais importantes, que proporcionam o máximo transporte iônico são bem conhecidas. Por exemplo, os mais altos níveis de condutividade na $Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ e $Zr_{1-x}Sc_xO_{2-x/2}$ são observados a $x = 0,08-0,11$ e $0,09-0,11$; respectivamente. Outras adições diminuem a condutividade iônica devido o aumento da associação das vacâncias de oxigênio e cátions dopantes em defeitos complexos de baixa mobilidade. É comumente aceito que esta tendência aumenta com o aumento da diferença entre os raios do hospedeiro e do cátion dopante. Fenômenos similares explicam as variações de condutividade em numerosos sistemas com estrutura fluorita, perovskita e pirocloro [KHARTON et al, 2004].

Zircônia estabilizada com ítria (YSZ) é o material de eletrólito largamente mais aplicado em células a combustível de óxido sólido, devido sua alta condutividade iônica, boa estabilidade química e mecânica e baixo custo de fabricação. O desempenho de uma célula com eletrólito de YSZ diminui consideravelmente para baixas temperaturas de operação devido a redução da condutividade iônica da YSZ e o aumento da resistência a polarização dos eletrodos. Este problema pode ser resolvido usando eletrólitos alternativos com maiores condutividades ou usando filmes finos de YSZ. Células com filmes finos de YSZ podem operar a temperaturas mais baixas e obter desempenho satisfatório [ZHANG et al, 2008].

Soluções sólidas a base de óxido de cério são conhecidas como as mais promissoras a serem aplicadas como eletrólito em células a combustível para operação em baixas temperaturas (500-600 °C), devido à condutividade iônica das mesmas serem maior que a da zircônia estabilizada com ítria. As soluções sólidas de céria com íons de terras raras como gadolínio, ítrio, e samário, apresentam valores de condutividade iônica a 800 °C similares ao da zircônia estabilizada com ítria a 1000 °C ($\sigma = 0,15 \text{ S.cm}^{-1}$). Um dos inconvenientes apresentados pelas soluções sólidas à base de céria é a reação de redução do Ce^{4+} para Ce^{3+} , favorecida em condições de alta temperatura e baixa pressão parcial de oxigênio. O processo de redução da céria pode ser escrito segundo a notação de Kroeger e Vink, usualmente utilizada para a descrição da formação de imperfeições na estrutura cristalina por meio de equações. Assim, a reação de redução pode ser escrita como:



Essa reação de redução traz como consequência aumento na concentração de elétrons e, portanto, da condutividade eletrônica [SOUZA e PAES, 2007].

O óxido de bismuto apresenta o inconveniente de sofrer decomposição a baixas pressões parciais de oxigênio, devido a sua fácil redução o que torna sua utilização questionável embora possua uma elevada condutividade iônica [RANIERI, 2007].

Os eletrólitos à base de galato de lantânio têm condutividade iônica uma ordem de magnitude superior à zircônia estabilizada com ítria. O valor de condutividade iônica mais elevado para o LSGM (galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio) foi determinado para a composição $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,83}\text{Mg}_{0,17}\text{O}_{3-\delta}$ que a 800 °C atingiu $\sim 0,17 \text{ S.cm}^{-1}$ [FLORIO et al, 2004].

2.2.2. Anodo

O composto cerâmica/metal (cermet) poroso de YSZ/Ni é o material de anodo mais comum para aplicações em CCOS por causa de seu custo baixo, boa estabilidade química a altas temperaturas, alta condutividade elétrica fornecida pelo níquel metálico e por apresentar coeficiente de expansão térmica próximo ao YSZ. Este material requer uma carga do metal acima de 35% em volume, a fim de proporcionar uma adequada condutividade elétrica [SILVA e BOAVENTURA, 2007].

Na estrutura do anodo, pelo menos 20% de porosidade é requerida para facilitar o transporte de reagentes e produtos. O níquel atua como um excelente catalisador de reforma e como eletro-catalisador para a oxidação eletroquímica do hidrogênio, enquanto o YSZ constitui uma estrutura para a dispersão das partículas de níquel e inibe a sua coalescência durante a operação da célula [SILVA et al, 2007].

Outros elementos como o cobalto ou metais nobres poderiam ser empregados, mas tornariam o custo do anodo elevado. O rutênio, por exemplo, é indicado por sua melhor resistência durante a sinterização e atividade de reforma mais elevada [RANIERI, 2007].

2.2.3. Catodo

O catodo de uma célula 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 células a combustível de óxido sólido, os catodos devem obedecer alguns critérios gerais:

- baixo custo e facilidade de fabricação;
- diferenças mínimas entre os coeficientes de expansão térmica dos diversos componentes da célula;
- estabilidades de fase, microestrutural e química durante a operação da célula;
- compatibilidade com os outros componentes da célula, com os quais mantém contato, durante a sua fabricação e operação;
- alta condutividade elétrica mista, iônica e eletrônica;
- microestrutura estável, mas porosa, durante toda a operação da célula;
- alta atividade catalítica para reduzir o oxigênio e ser estável em atmosferas altamente oxidantes [FLORIO et al, 2004].

A reação global para a redução do oxigênio no catodo de uma célula a combustível é $O_2 + 2 V_O^{\bullet\bullet} + 4 e^- \rightarrow 2 O_O^x$. Essa reação acontece em uma série de processos na superfície e no volume do catodo, bem como na(s) interface(s) catodo/eletrólito e no contorno de fase tripla (CFT), que é a interface entre os poros do material de eletrodo, preenchidos 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 CFT, ou na interface eletrodo/eletrólito; transferência de carga através da interface eletrodo/eletrólito [JIANG, 2008].

2.2.2.1. Materiais Empregados como Catodo

Os materiais, perovskitas do tipo ABO_3 , mais utilizados como catodos em células a combustível de óxido sólido são as cerâmicas à base de manganita de lantânio ($LaMnO_3$) com substituições dos íons dos sítios A por Sr [BISBAL et al, 2001].

Devido a sua maior condutividade eletrônica sob atmosferas oxidantes o dopante mais comum é o estrôncio [RANIERI, 2007]. A manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM) apresenta alta condutividade eletrônica, pouca condutividade iônica, alta atividade catalítica para redução de oxigênio e compatibilidade química e mecânica com eletrólitos sólidos de zircônia estabilizada com ítria [TADOKORO et al, 2007].

A substituição de íons La^{3+} por Sr^{2+} induz a formação de defeitos na rede, os quais afetam fortemente as propriedades do estado sólido, assim como também, as propriedades catalíticas e resulta em uma transição do estado antiferromagnético para o estado ferromagnético [MARQUES et al, 2002].

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. Na rede cristalina, B é o cátion metálico formador da rede, e A é um cátion diferente do primeiro, chamado de modificador de rede. 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 [GAUDON et al, 2003]. A Figura 2.3 ilustra um esquema de estrutura cristalina tipo perovskita.

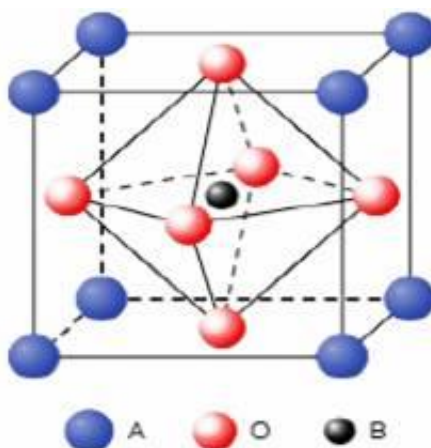


Figura 2.3: Representação da estrutura cristalina perovskita [VARGAS et al, 2007].

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 catodo. 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 utilizados em célula a combustível de óxido sólido [SILVA et al, 2007].

As propriedades elétricas dos compostos $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ (LSM) são determinadas pela estrutura cristalina e pela composição química. Em geral, estas estruturas 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) [JIANG, 2003].

Os materiais à base de $LaMnO_3$ são estáveis em atmosferas oxidantes, requisito para sua utilização como catodo de célula a combustível de óxido sólido na temperatura de operação normal da célula (950-1000 °C). No entanto, esses materiais se decompõem em La_2O_3 e MnO no lado do anodo ou em atmosferas redutoras (em pressões parciais de oxigênio abaixo de 10^{-13} - 10^{-14} atm na temperatura de 1000 °C). Essa decomposição é reversível e dependente da temperatura e da composição do LSM. A condutividade eletrônica do LSM é aproximadamente constante até pressões parciais de oxigênio de 10^{-10} atm na temperatura de 1000 °C, mas diminui rapidamente abaixo dessa pressão. Em termos de estabilidade do catodo

em relação aos outros componentes da célula, o LSM pode ser considerado estável quando em contato com um eletrólito de zircônia-ítria na temperatura de trabalho de uma célula a combustível; no entanto, para temperaturas maiores que 1250-1350 °C há formação de uma camada intermediária da fase pirocloro $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ e/ou SrZrO_3 com condutividade muito menor (2,5 vezes), prejudicando o desempenho da célula [FLORIO et al, 2004; RANIERI, 2007].

A adição do componente do eletrólito ao LSM, formando um catodo compósito (LSM-YSZ), realça dramaticamente o desempenho eletroquímico do eletrodo, proporcionando a redução do oxigênio a temperaturas de aproximadamente 800 °C. Isto é atribuído à ampliação do contorno de fase tripa na interface eletrólito/catodo. Entretanto, a atividade eletroquímica do eletrodo diminui significativamente para temperaturas abaixo de 700 °C [HUANG et al, 2007; ZHANG et al, 2008; PIAO et al, 2008].

Um outro material para catodo é a ferrita de lantânio dopada com estrôncio e cobalto (LSCF), a composição $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ apresenta condutividades eletrônica e iônica de aproximadamente 280 S/cm e 2×10^{-3} S/cm, respectivamente, ambas a 800 °C. Uma desvantagem do ponto de vista físico é o grande coeficiente de expansão térmica (α), maior que o coeficiente de expansão da zircônia estabilizada com ítria ($\alpha = 15,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (20–800 °C) para o $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ versus $\alpha = 10,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para o YSZ). Sabe-se que há uma clara correlação entre alta condutividade iônica e alto coeficiente de expansão térmica. Por esta razão há sempre um compromisso entre a condutividade iônica e o coeficiente de expansão térmica aceitável. A maior desvantagem do LSCF é a baixa estabilidade térmica comparada ao LSM [ULLMANN et al, 2000].

2.2.2.2. Propriedades Elétricas da Manganita de Lantânio Dopada com Estrôncio

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. 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 a indicada na equação abaixo [VENÂNCIO, 2005]:



Além de aumentar a condutividade elétrica, a dopagem com cátions de menor valência que o lantânio evita a transformação de fase ortorrômbica para romboédrica a 387 °C e minimiza a diferença entre os coeficientes de expansão térmica entre LaMnO_3 e YSZ [RANIERI, 2007]. Além da dopagem, a condutividade elétrica dos semicondutores (σ) é fortemente dependente da temperatura, densidade, microestrutura e composição química. 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 [VENÂNCIO, 2005].

A dependência da condutividade elétrica (σ) com a temperatura pode ser expressa na forma de Arrhenius.

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E / kT) \quad (2.3)$$

Onde: σ_0 é um fator pré-exponencial, ΔE é a energia de ativação do processo de condução, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura em Kelvin.

Esta equação é também usada para determinar a equação 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. Esta equação pode ser reescrita na forma logarítmica:

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - (\Delta E / kT) \quad (2.4)$$

2.2.2.3. Coeficiente de Expansão Térmica

Para minimizar as tensões durante a fabricação e operação da célula, a expansão térmica do catodo deve ser similar à dos outros materiais componentes da CCOS, especialmente eletrólito e interconector. O coeficiente de expansão térmica (CET) da LaMnO_3 não dopada é $12,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ na faixa de temperatura 35-1000 °C. A dopagem da LaMnO_3 aumenta o CET do material, e o coeficiente aumenta com o aumento da concentração de Sr. A Tabela 2.1 resume os CETs para a LaMnO_3 dopada e não dopada [JIANG, 2008]. Os catodos

de composições $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$, utilizados neste estudo, apresentam excelente compatibilidade térmica com o eletrólito de YSZ ($\text{CET} = 10,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), diferentemente do que ocorre quando se utiliza, por exemplo, substrato de silício monocristalino ($\text{CET} = 4,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

Tabela 2.1: Coeficientes de expansão térmica para várias perovskitas a base de LaMnO_3 [JIANG, 2008].

Composição	Coeficiente de expansão térmica (10^{-6} K^{-1})
LaMnO_3	12,5
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$	11,2
$\text{La}_{0,84}\text{Sr}_{0,16}\text{MnO}_3$	11,62
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$	12,0
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$	11,7
$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$	10,0

2.3. SÍNTESE DE PÓS CERÂMICOS

A obtenção de materiais cerâmicos avançados com alto valor agregado e funções específicas requer pós inorgânicos com rigoroso controle de composição química, de fase e elevada homogeneidade na distribuição dos dopantes na rede cristalina, bem como o controle das características morfológicas do pó [IMAPES, 2005].

Os métodos de síntese química mais comuns na preparação de pós cerâmicos para aplicação como componentes das células a combustível de óxido sólido são: método dos precursores poliméricos (método Pechini), pirólise por nebulização (spray pyrolysis), co-precipitação, e processos de combustão [ROCHA E MUCCILLO, 2001; AMSIF et al, 2009; DARBANDI et al, 2009; GIL et al, 2009; FU, 2009].

Alguns dos parâmetros mais importantes a serem observados na escolha do método de síntese são aqueles que se direcionam a um melhor controle de área superficial, menor tamanho de partículas e baixo grau de aglomeração. O processamento destes materiais também tem uma influência significativa nas propriedades dos pós e comportamento de

sinterização dos compactos. Os pós cerâmicos nanocristalinos obtidos através de métodos químicos apresentam como principais características intrínsecas a alta reatividade e homogeneidade química, além disso, permitem o emprego de menores temperaturas de sinterização e a obtenção de microestruturas mais homogêneas [MUCILLO et al, 1999].

Neste trabalho, manganitas de lantânio dopadas com estrôncio de composições $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ (LSM 15) e $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$ (LSM 22) foram sintetizadas a partir do método dos precursores poliméricos.

2.3.1. Método dos Precursores Poliméricos

O método dos precursores poliméricos ou método Pechini como é mais conhecido é uma técnica que pode ser aplicada no desenvolvimento de materiais avançados. O processo tem várias vantagens para o processamento de pós cerâmicos, tais como controle preciso e direto da estequiometria, mistura uniforme de multicomponentes em escala molecular e homogeneidade. O método é bastante eficaz para obtenção de sólidos inorgânicos nanométricos e filmes cerâmicos finos. O processo é baseado na capacidade que certos ácidos orgânicos (ácidos alfa-hidroxi carboxílicos), tais como os ácidos láctico, cítrico e o glicólico, possuem de formarem quelatos ácidos polibásicos. Os cátions podem estar na forma de nitratos, cloretos, oxalatos, acetatos ou hidróxidos que são adicionados à solução aquosa concentrada do ácido [MACEDO, 2007].

Ácido cítrico (AC) e etilenoglicol (EG) são o par mais amplamente utilizado neste processo. Sob aquecimento, AC com EG sofrem esterificação para produzir uma resina poliéster, assegurando a distribuição homogênea dos íons metálicos constituintes. A habilidade potencial do AC para solubilizar uma larga faixa dos íons metálicos em uma mistura solvente de EG e água é de fundamental importância, especialmente para sistemas envolvendo cátions que possam ser facilmente hidrolizados na forma de precipitados insolúveis na presença de água [CASALI, 2005].

A completa complexação, Figura 2.4, dos cátions torna a solução límpida. O pH ideal de complexação varia entre 1 e 4 dependendo do cátion. Os complexos típicos citrato – íon metálico são muito estáveis em função da forte coordenação que envolve dois grupos carboxílicos e um hidroxílico. Estes quelatos esterificam, Figura 2.5, quando aquecidos com o EG, e polimerizam a temperaturas mais elevadas formando uma resina intermediária que em seguida é calcinada. O aquecimento em temperatura moderada (150 a 250 °C) causa uma

reação de poliesterificação com formação de uma molécula de água. Durante este aquecimento muito do excesso de água é removido, resultando numa resina polimérica sólida. A calcinação da resina em atmosfera oxidativa ou com outros gases causa a quebra de cadeias orgânicas e a carbonização da resina. Aumentando-se a temperatura para 500-900 °C os cátions são oxidados para formar cristaltos de óxidos mistos. A idéia geral do método é distribuir os cátions homogeneamente através da estrutura polimérica. Após a queima o material obtido é um polímero pirolisado, poroso e de fácil desaglomeração, denominado “puff” [PESSOA, 2005].

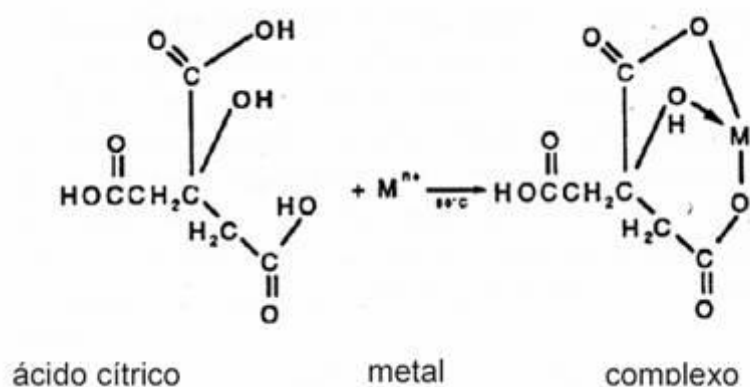


Figura 2.4: Reação de complexação dos cátions metálicos [PESSOA, 2005].

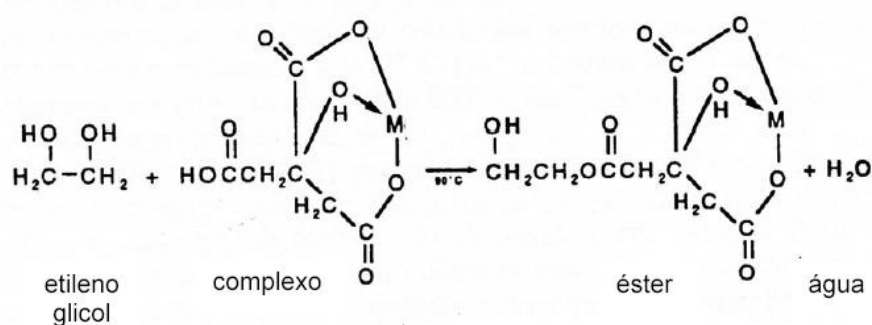


Figura 2.5: Reação de esterificação do complexo [PESSOA, 2005].

Uma etapa crítica no processamento e manutenção de materiais nanoestruturados é o tratamento térmico. A elevada reatividade superficial das partículas facilita a sinterização produzindo, desta forma, aglomerados de tamanho macroscópico que possuem propriedades menos vantajosas que as dos compostos em escala nanométrica. Estudos têm demonstrado que, variando-se a relação ácido cítrico/etilenoglicol, observa-se somente variações nas

temperaturas de eliminação do material orgânico. Outras reações não são observadas [CARRENO, 2002]. A desvantagem do método Pechini está na alta quantidade de matéria orgânica que gera uma grande perda de massa [MARTINELLI, 2007].

A forma e o tamanho das partículas dos pós cerâmicos produzidos pelo método Pechini são determinados principalmente pela morfologia do puff. Portanto, “puff” com alta porosidade e fragilidade são preferidos para produção de óxidos mistos, finos e sem grandes aglomerados [CÂMARA, 2004].

2.3.2. Preparação de Pós $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,15$ e $0,22$)

Pós de manganita de lantânio com substituições de 15 e 22% mol de Sr^{+2} , $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ (LSM 15) e $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$ (LSM 22), respectivamente, foram obtidos a partir do método Pechini dos precursores poliméricos. Os pós precursores foram calcinados às temperaturas de 400, 500, 600, 700, 800 e 900 °C. As fases presentes e o cálculo do tamanho médio dos cristalitos (D_{DRX}) foram determinados por difração de raios X (DRX) em equipamento Shimadzu/XRD-6000. A área superficial específica (ASE) e o tamanho de partícula (D_{BET}) foram obtidos utilizando a técnica desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller (BET) num equipamento Quanta-Chrome/Nova 2000 [CELA, 2008].

Na caracterização estrutural por DRX, Figuras 2.6 e 2.7, as duas composições apresentaram características amorfas a 400 °C, tendo sido observada a formação da fase La_2CO_3 (JCPDS 23-0320) a partir de 500 °C para o LSM 15 e a partir de 600 °C para o LSM 22. A presença deste carbonato pode ser atribuída a não total polimerização com os íons La^{3+} e contribui para um desvio na estequiometria do LSM. Silva *et al* observou que em manganitas de lantânio dopadas com estrôncio obtidas pelo método dos citratos houve formação de fases carbonáceas no intervalo de temperatura entre 300 a 600 °C, sendo decompostas entre 610 e 850 °C [SILVA et al, 2007].

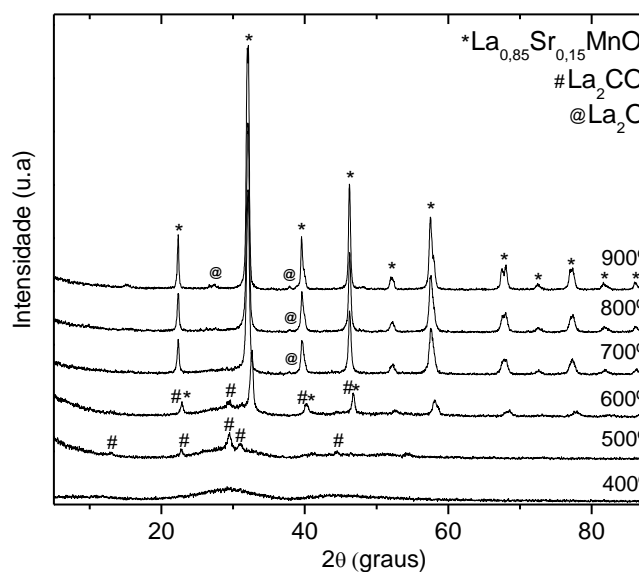


Figura 2.6: Difratomogramas da composição $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ [CELA, 2008].

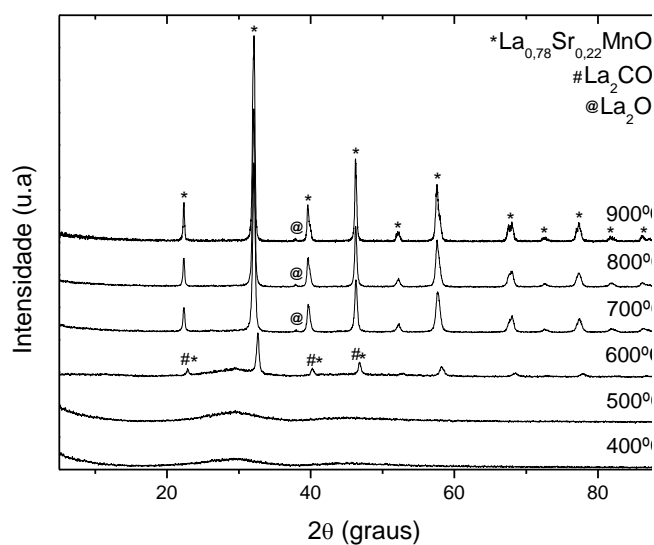


Figura 2.7: Difratomogramas da composição $\text{La}_{0.78}\text{Sr}_{0.22}\text{MnO}_3$ [CELA, 2008].

CELA observou a formação dos primeiros picos característicos da estrutura perovskita à temperatura de 600 °C (JCPDS 88-0059, LSM 15 e JCPDS 53-0058, LSM 22), ainda que sobrepostos aos do carbonato de lantânio. A presença de uma pequena quantidade de La_2O_3 (JCPDS 22-0369), produto da decomposição do carbonato, foi observada para calcinações a

partir de 700 °C, estando de acordo com outros trabalhos encontrados na literatura [GAUDON et al, 2002; CHIBA et al, 2005].

A Tabela 2.2 apresenta os valores de área superficial específica (ASE), tamanho de partícula (D_{BET}) e tamanho médio de cristalito (D_{DRX}) para as duas composições calcinadas entre 600 e 900 °C. O tamanho médio de cristalito variou entre 17,3 e 22,6 nm, para o LSM 15; e entre 19,7 e 25,6 nm para o LSM 22. Os maiores valores de ASE foram observados para a manganita com o maior teor de Sr^{+2} , em todo o intervalo de temperatura estudado, e está de acordo com o observado anteriormente por Nagabhushana e colaboradores [NAGABHUSHANA et al, 2006].

Tabela 2.2: Área superficial específica (ASE), tamanho de partícula (D_{BET}), tamanho médio de cristalito (D_{DRX}) e D_{BET}/D_{DRX} para os pós de LSM 15 e LSM 22 calcinados a diferentes temperaturas entre 600 e 900 °C [CELA, 2008].

Composição	Temperatura de calcinação (°C)	ASE (m ² /g)	D_{BET} (nm)	D_{DRX} (nm)	D_{BET}/D_{DRX}
$La_{0,85}Sr_{0,15}MnO_3$	600	35	26,0	17,3	1,5
	700	21	43,3	19,0	2,3
	800	7	129,9	21,2	6,1
	900	2,5	363,6	22,6	16,1
$La_{0,78}Sr_{0,22}MnO_3$	600	38	24,3	19,7	1,2
	700	26	35,5	21,3	1,7
	800	8	115,4	23,1	5,0
	900	3	307,7	25,6	12,0

A determinação dos tamanhos de partícula revelou valores superiores aos tamanhos médios de cristalito obtidos das análises de DRX, principalmente para os pós calcinados entre 700 e 900 °C. Isso pode ser explicado pelo fato das partículas serem bastante finas e desta forma tender a se aglomerar. A relação D_{BET}/D_{DRX} mostrou que os pós são constituídos de aglomerados de nanopartículas policristalinas, ou seja, constituídas por mais de um cristalito e

que essa relação aumenta em cada sistema com a temperatura de calcinação. Em ambos os sistemas, foram obtidos nanopós ($D_{\text{BET}} \leq 100$ nm) até a temperatura de 700 °C [CELA, 2008].

As duas composições apresentaram pós nanométricos (LSM 15: $D_{\text{BET}} = 43,3$ nm e $D_{\text{DRX}} = 19,0$ nm) e (LSM 22: $D_{\text{BET}} = 35,5$ nm e $D_{\text{DRX}} = 21,3$ nm); pouca aglomeração (LSM 15: $D_{\text{BET}}/D_{\text{DRX}} = 2,3$) e (LSM 22: $D_{\text{BET}}/D_{\text{DRX}} = 1,7$); e estrutura perovskita bem cristalizada com área superficial específica de 21 (LSM 15) e 26 m²/g (LSM 22), quando calcinadas à temperatura de 700 °C. Como as reações nos eletrodos são tipicamente reações heterogêneas nas quais acontece a transferência de carga entre o reagente e o substrato, é importante utilizar um eletrocatalisador com área superficial específica relativamente elevada, pois esta área está associada aos sítios ativos na superfície do catalisador, implicando no aumento da velocidade da reação [CHENA et al, 2007].

Diante destes resultados, os pós de LSM 15 e LSM 22 calcinados à temperatura de 700 °C por 2 h são as melhores opções de materiais cerâmicos, dentre os estudados por CELA, para utilização como catodo de CCOS, uma vez que o processo eletrocatalítico presente neste componente dependente fundamentalmente das características estruturais e superficiais dos pós de partida.

2.3.3. Processamento por Moagem de Alta Energia

A moagem de materiais tem sido um importante componente da indústria de processamento cerâmico e metalurgia do pó. A produção de materiais nanoestruturados foi desenvolvida inicialmente com o objetivo de produzir partículas nanocristalinas (diâmetro médio das partículas de 2 a 20 nm) através da moagem mecânica dos pós de um ou com multicomponentes, utilizando um moinho de alta energia. O moinho do tipo atritor mecânico (*mechanical attritor*), mais comumente conhecido como *Atritor*, é um moinho de alta energia contendo internamente um meio de agitação. Pode ser comparado como um moinho agitador de bolas. Atualmente, o Atritor é um dos equipamentos mais eficientes em moagem fina, e dispersão ou trituração para o processamento de materiais cerâmicos.

A eficiência da moagem pelo Atritor está relacionada com o fato de que toda a energia inserida é usada integralmente na agitação do meio, e não é usada para girar ou vibrar o recipiente, além da carga do meio. A operação do Atritor é simples e efetiva. O material a ser moído é colocado no recipiente estacionário do Atritor com esferas de moagem. O material e as esferas são agitados por um eixo central rotativo com aletas. Ambas as forças de impacto e

cisalhamento resultam na redução do tamanho, assim como a dispersão homogênea da partícula. Essas eficientes forças de impacto e cisalhamento estão ilustradas na Figura 2.8 [SANTOS, 2002].

O presente trabalho trás uma contribuição ao estudo das manganitas de lantânio e estrôncio calcinadas a 700 °C por 2 h e processadas em moinho de alta energia do tipo Atritor.

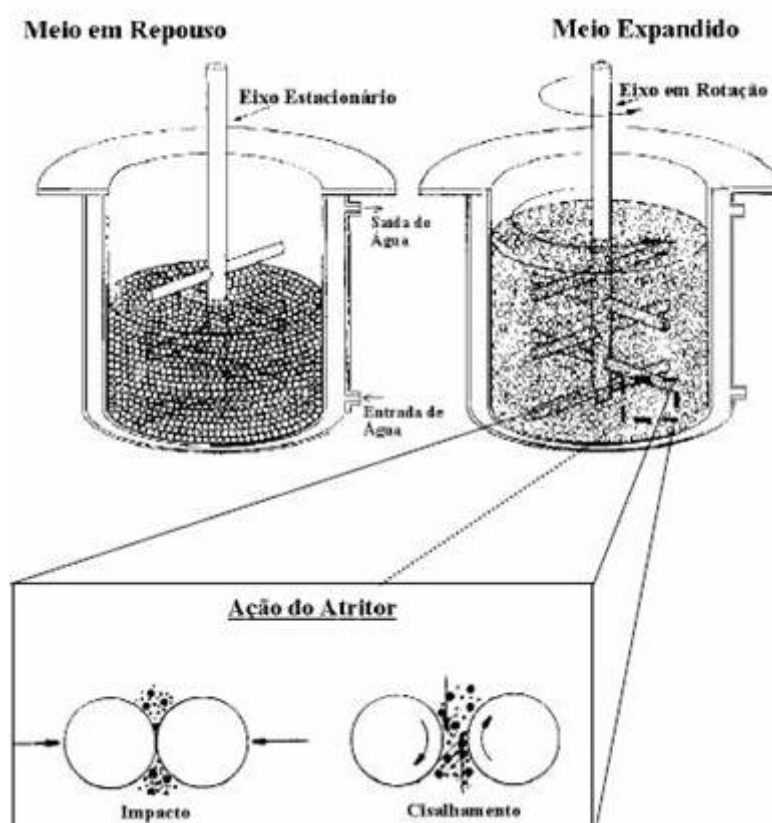


Figura 2.8: Mecanismo de funcionamento e forças exercidas no moinho de alta energia tipo atritor [SANTOS, 2002].

2.4. FILMES CERÂMICOS FINOS E ESPESSOS

Filmes finos cerâmicos são constituídos de camadas de material cerâmico com espessura abaixo de 1 μm , espessuras além deste valor caracterizam filmes espessos [SIGAUD, 2005]. 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 que experimentamos atualmente. Filmes finos sólidos apresentam uma infinidade de aplicações tecnológicas dentre elas, citamos: dispositivos eletrocromicos, fotovoltaicos, fotoluminescentes, sensores, baterias de estado sólido, células solares, gravadores e leitores magneto-ópticos [ALVES et al, 2002].

As células a combustível de óxido sólido suportadas no eletrólito apresentam eletrodos com poucos micrômetros de espessura que podem ser fabricados na forma de filmes cerâmicos espessos.

As técnicas de fabricação de filmes podem ser divididas em três categorias principais. A primeira corresponde à técnica de deposição física a partir da fase de vapor (Physical Vapor Deposition - PVD), na qual espécies químicas são arrancadas de um alvo por evaporação ou impacto de íons (Sputtering), ocorrendo posteriormente a condensação do vapor sobre o substrato. A segunda corresponde à técnica de deposição química a partir da fase de vapor (Chemical Vapor Deposition - CVD), que parte, por exemplo, de organometálicos, sendo que a deposição ocorre sobre a superfície do substrato através de reações químicas entre espécies convenientes. E a terceira corresponde à técnica de deposição de solução química ou suspensão cerâmica, na qual um material líquido é depositado por imersão, ou por gotejamento e posterior centrifugação do substrato [SANTOS, 2007].

A formação de um filme sólido por métodos aditivos envolve uma fonte de material que pode ser o próprio material a ser depositado ou um precursor que será posteriormente convertido no material de interesse depositado. A questão do transporte de massa está ligada especificamente à técnica de deposição envolvida, sendo que o substrato atuará, primordialmente, como suporte mecânico. As propriedades superficiais do suporte e suas interações com o material depositado são de fundamental importância neste processo. A escolha do substrato passa pelas seguintes considerações: i) tipo de superfície; ii) composição; iii) estabilidade química; iv) condutividade térmica; v) estabilidade térmica; vi) porosidade e vii) custo. Uma atenção maior deve ser voltada ao primeiro ponto, uma vez que a superfície do substrato formará a interface com o filme que terá um papel importante em sua adesão [ALVES et al, 2002].

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 [VENÂNCIO, 2005].

2.4.1. Métodos de Fabricação de Filmes para CCOS

Os principais métodos de fabricação de filmes cerâmicos de LSM e dos demais componentes da CCOS são: spray pirólise, colagem de fita (tape casting), calandragem de fita (tape calendering), impressão sobre tela (screen printing), recobrimento por imersão (dip coating), nebulização a úmido (wet spray) e recobrimento sob rotação (spin coating). Nos processos que se utiliza deposição em fase líquida, como efetuado para o processo sol-gel, é importante que a deposição e a evaporação do solvente se dêem de forma que não ocorra a segregação dos precursores, e que a deposição permita controlar simultaneamente a uniformidade e espessura dos filmes, as quais terão conseqüências diretas sobre as propriedades dos materiais processados [HANSCH et al, 2009; JASINSKI et al, 2009; JIANG et al, 2009; RODRIGUES et al, 2008].

2.4.1.1. Método Spin Coating

Dentre os métodos de fabricação de filmes citados anteriormente, o spin coating foi escolhido para a realização deste trabalho por apresentar um excelente controle de processamento, facilidade de utilização e baixo custo, não sendo necessário utilizar sofisticadas técnicas de vácuo acopladas à deposição. Este método é muito utilizado para se depositar finas camadas uniformes sobre substratos planos. Dentre suas aplicações encontram-se a cobertura de telas de televisão coloridas, a deposição de semicondutores ultrafinos e a deposição de componentes de células a combustível de óxido sólido, tais como catodos porosos e camadas finas de eletrólitos [LIMA, 2006; XU et al, 2005; WANG et al, 2008; JASINSKI et al, 2009].

O processo spin coating pode ser dividido em quatro etapas sendo elas a deposição da fase líquida (gel, solução ou suspensão), a aceleração do substrato, a desaceleração do substrato e a evaporação do solvente, conforme Figura 2.9 [LUURTSEMA, 1997].

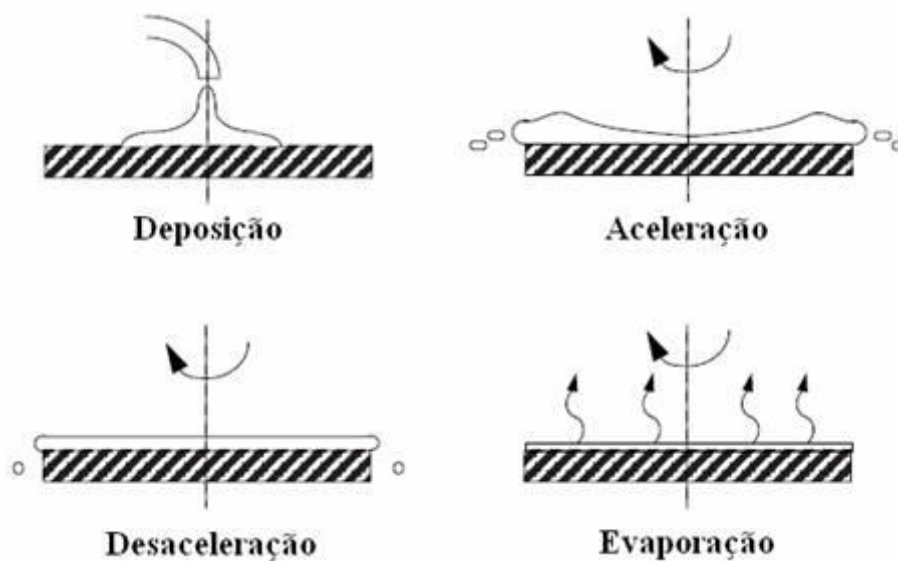


Figura 2.9: Representação das quatro etapas do processo spin coating [LUURTSEMA, 1997].

A etapa de deposição pode apresentar duas variações no que se refere à deposição da fase líquida sobre a superfície do substrato. Para materiais de alta e baixa viscosidade, e na utilização de substratos com grande área para deposição, pode-se optar pela deposição do material químico sobre o substrato imóvel, através do uso de uma pipeta ou de uma espátula, antes do início do processo de espalhamento do material depositado sobre o substrato. Para materiais de baixa viscosidade, pode-se optar pela deposição do material químico com o substrato rotacionando em baixas velocidades de rotação, geralmente abaixo de 500 rpm, através do uso de uma pipeta. Nas etapas de aceleração e desaceleração ocorre o espalhamento da fase líquida de forma que o material químico cubra toda a superfície do substrato de forma homogênea. Nesta etapa, o substrato é acelerado até a velocidade de rotação programada, geralmente entre 500 e 6000 rpm, durante um tempo que pode variar de 10 s até alguns minutos, dependendo da viscosidade do material químico depositado. A etapa de evaporação é caracterizada pela retirada do solvente utilizado na preparação do material a ser depositado. Dependendo da fase líquida utilizada na deposição, pode-se optar pela evaporação do solvente ao ar livre, ou pela evaporação do solvente com o substrato sobre uma chapa aquecida [SANTOS, 2007].

Pode-se dizer que os parâmetros mais importantes para a espessura final do filme obtido por spin coating são: a velocidade de rotação, a concentração da fase líquida (gel,

solução ou suspensão) e os materiais usados (polímero, solvente). Muitos outros fatores ainda influem como a rampa de aceleração do processo, o ambiente em que o processo acontece (umidade do ar, temperatura, etc), o tempo de rotação, o número de deposições, entre outros [LIMA, 2006].

O processo de deposição envolve o dispêndio de uma quantidade excessiva de líquido no centro do substrato, sendo a força centrífuga o agente físico responsável pelo espalhamento do líquido. A quantidade excessiva de líquido é utilizada para evitar descontinuidades no revestimento causadas pela secagem do fluido antes dele chegar à borda do substrato. Um estudo significativo da influência de se utilizar substratos retangulares em deposições por spin coating revelou o aparecimento do efeito *coroa* nas bordas dos substratos, ocasionado pelo acúmulo de material depositado. Para evitar problemas devido a esse fenômeno, toma-se a precaução de se utilizar um substrato de uma polegada quadrada e de se realizar a medida da espessura no centro da amostra [LUURTSEMA, 1997].

Após a deposição do material químico o substrato é submetido ao tratamento térmico adequado para a cristalização do filme.

2.5. FILMES DOS COMPONENTES DA CCOS

Células a combustível do tipo CCOS geralmente operam a temperaturas entre 800 e 1000 °C, uma vez que o eletrólito de YSZ tem baixa condutividade iônica abaixo de 800 °C. Além disso, a taxa de reação eletroquímica diminui consideravelmente com a diminuição da temperatura de operação. Entretanto, altas temperaturas de operação acarretam sérios problemas, dentre os quais se incluem degradação física e química dos componentes da célula, sinterização de eletrodos, difusão interfacial entre eletrólito e eletrodo e tensão mecânica devido os diferentes coeficientes de expansão térmica. Estes problemas têm limitado o desenvolvimento comercial destes dispositivos. Assim, muita atenção tem sido dada ao desenvolvimento de células que operem a temperaturas intermediárias (600-800 °C) (dentro do alcance prático para reformar metano). Menores temperaturas de operação permitem uma escolha mais ampla de materiais interconectores (incluindo ligas metálicas), bem como a diminuição da sinterização de eletrodos e da difusão interfacial entre eletrólito/eletrodo. No entanto, quando a temperatura é reduzida, as perdas ôhmicas através do eletrólito sólido aumentam e os sobre-potenciais nos eletrodos são igualmente ampliados [XU et al, 2005; SOUZA et al, 1997].

As perdas ôhmicas através do eletrólito podem ser minimizadas de duas formas: (1) usando materiais de alta condutividade iônica, tais como céria dopada com gadolínia (GDC) ou galato de lantânio dopado com magnésio e estrôncio (LSGM) como eletrólito ou (2) usando eletrólitos na forma de filmes espessos, com espessura de poucos microns. Métodos baseados no processo sol-gel, tais como spin ou dip coating podem ser usados para produzir estes filmes [PAN et al, 2005].

O emprego de eletrólitos de espessura micrométrica proporciona um aumento na condução das espécies iônicas. Estudos demonstraram que quando se utiliza eletrólito de YSZ de espessura aproximadamente 10 μm a célula opera a temperaturas menores que 700 $^{\circ}\text{C}$, com mínima perda ôhmica. Usando céria dopada como eletrólito, com espessura entre 5 e 10 μm , a célula opera a temperaturas na faixa de 500 $^{\circ}\text{C}$ (algumas das mais baixas temperaturas vistas na literatura) exibindo densidade de corrente de 140 mW/cm^2 . O processamento de eletrólitos na forma de filmes completamente densos em substratos porosos é a chave para se fabricar células CCOS operando a baixas temperaturas com altas densidades de corrente [GORMAN e ANDERSON, 2005].

Filmes catódicos micrométricos de manganita de lantânio e estrôncio e céria dopada com samária com estrutura porosa uniforme foram satisfatoriamente obtidos utilizando o processo spin coating e etilcelulose como formador de poro [YE et al, 2008].

Filmes de manganita de lantânio dopada com estrôncio nas concentrações de 0, 20 e 40% foram obtidos em substratos de Si (100) e YSZ utilizando os recursos da técnica de spray-pirólise. A Figura 2.10 mostra as imagens de MEV da superfície e da seção transversal do filme de composição $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ depositado em silício. Este filme apresenta aspecto homogêneo e espessura de aproximadamente 5 μm . As várias trincas observadas ao longo do filme são oriundas da diferença do coeficiente de expansão térmica entre o LSM e o Si, que são $13,0 \times 10^{-6}$ e $4,2 \times 10^{-6}/\text{K}$, respectivamente. Outro problema observado neste filme é a sua pouca aderência ao substrato, indicada pela falta de continuidade na interface filme/substrato, conforme Figura 2.10 (b). A Figura 2.11 (a) mostra a superfície do filme depositado em substrato de YSZ, tratado a 1000 $^{\circ}\text{C}$ e com a mesma taxa de aquecimento do filme anterior, 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Observa-se que o filme depositado sobre YSZ apresenta uma diminuição na quantidade de trincas em relação ao depositado sobre silício, uma vez que o coeficiente de expansão térmica do YSZ é da ordem de $10,0 \times 10^{-6}/\text{K}$. Outra importante observação é que o filme sobre YSZ tem uma estrutura porosa com superfície uniforme e lisa, apresentando ainda

boa aderência ao substrato, visto que a interface filme/substrato é contínua, conforme figura 2.11 (b) [RABELO et al, 2007].

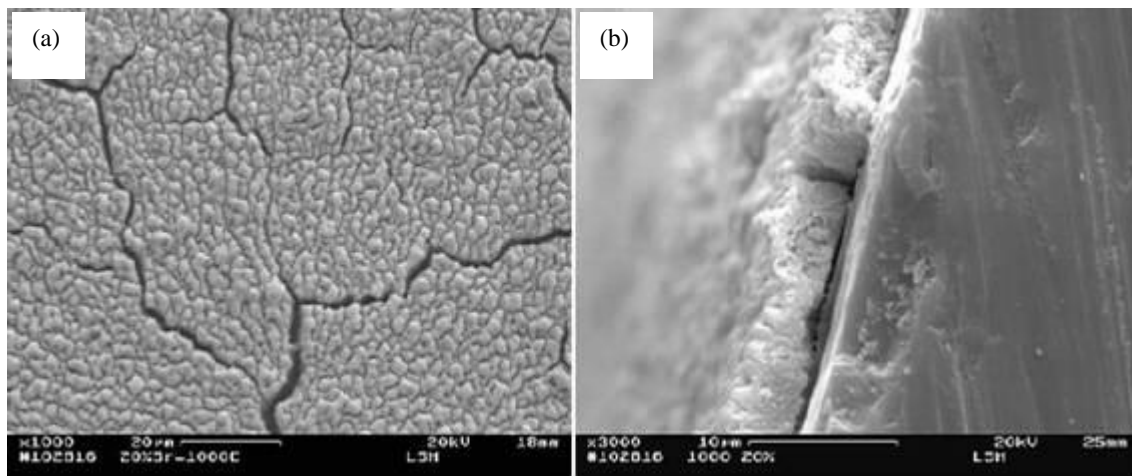


Figura 2.10: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da (a) superfície e (b) da seção transversal de filmes de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ depositados em silício e tratados termicamente a 1000 °C [RABELO et al, 2007].

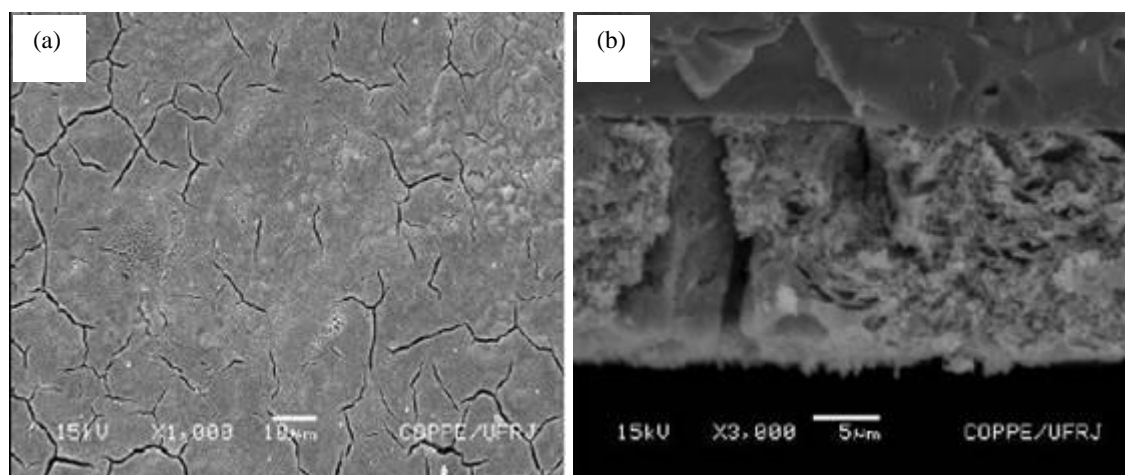


Figura 2.11: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da (a) superfície e (b) da seção transversal de filmes de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ depositados em YSZ e tratados termicamente a 1000 e 900 °C, respectivamente [RABELO et al, 2007].

O problema da considerável quantidade de trincas destes filmes pode ser resolvido quando se realiza o tratamento térmico a taxas de aquecimento e resfriamento lentas. Na Figura 2.12 são observadas a superfície e a seção transversal do filme de LSM sobre YSZ utilizando-se taxas de 3 °C/min. Nesta condição o filme é isento de trincas, apresenta superfície uniforme e interface filme/substrato aderente.

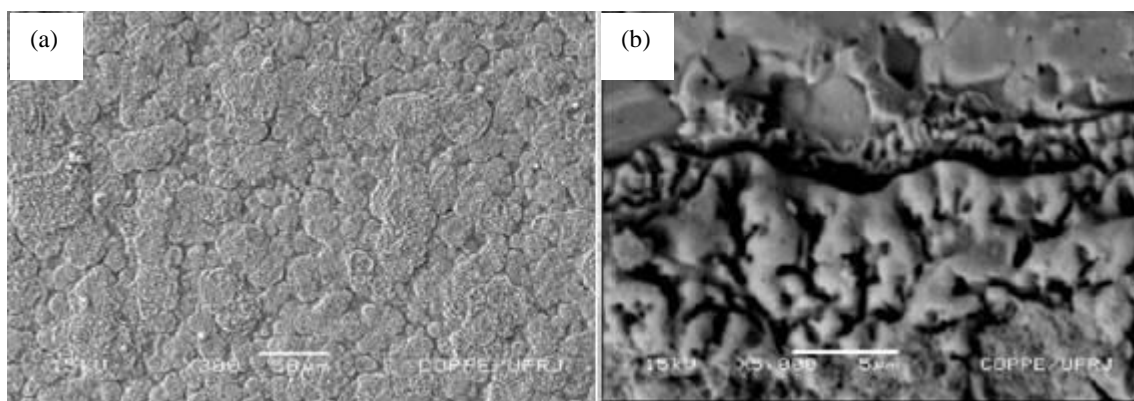


Figura 2.12: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da (a) superfície e (b) da seção transversal de filmes de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ depositados em YSZ e tratados termicamente a 900 °C com taxa de aquecimento lenta [RABELO et al, 2007].

Neste trabalho foram fabricadas estruturas de meia-células (catodo/eletrólito) e células unitárias (catodo/eletrólito/anodo) do tipo CCOS mediante a deposição de filmes finos de $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$ (catodo) e filmes espessos de compósitos LSM/YSZ em dois tipos de substratos (YSZ e YSZ/YSZ-NiO) utilizando os recursos da técnica spin coating.

3

Materials e Métodos

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. SÍNTESE E PROCESSAMENTO DOS PÓS CERÂMICOS

Os pós cerâmicos de composições $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ (LSM 15) e $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$ (LSM 22) foram sintetizados pelo método Pechini dos precursores poliméricos. A procedência, pureza e concentração das matérias-primas utilizadas para a síntese de 10 g de cada composição estão relacionadas na Tabela 3.1.

Foram preparadas soluções de citrato de manganês a partir do nitrato de manganês $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ e ácido cítrico $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ com relação molar 1:3 (metal/ácido cítrico) sob agitação a 60-70 °C por 2 h. As proporções requeridas dos demais nitratos foram adicionadas em intervalos de 1 h. As misturas dos citratos metálicos foram submetidas a agitação mecânica a 80 °C, adicionando-se etilenoglicol $[\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2]$ na proporção em massa de 60:40 (ácido cítrico/etilenoglicol). As soluções foram mantidas sob agitação e aquecimento a 80 °C/2 h para formação das resinas poliméricas precursoras dos pós de LSM 15 e LSM 22. Uma parte da resina precursora do LSM 22 foi separada para posterior aplicação na forma de filmes finos.

Tabela 3.1: Matérias-primas utilizadas na síntese de 10 g dos pós de LSM 15 e LSM 22.

Matéria-prima	Procedência	Pureza (%)	Concentração (g)	
			LSM 15	LSM 22
Nitrato de lantânio	Vetec	>99,0	15,562	14,503
Nitrato de estrôncio	Vetec	>99,0	1,342	1,999
Nitrato de manganês	Vetec	>97,0	10,613	10,778
Ácido cítrico	Cromoline	>99,0	49,233	49,999
Etilenoglicol	Vetec	>99,5	32,822	33,333

As resinas obtidas foram pirolisadas em forno tipo mufla (EDG) a 300 °C por 1 h com razão de aquecimento de 1 °C.min⁻¹. O produto da pirólise é um sólido esponjoso e de fácil desagregação denominado “puff”.

Para cada composição o puff foi desagregado em almofariz, peneirado (ABNT # 98) e submetido a moagem/desaglomeração por 2 h em moinho de bolas, utilizaram-se bolas de zircônia, frasco de polietileno e álcool isopropílico como meio de moagem. Os pós resultantes foram submetidos a secagem rápida em placa pré-aquecida a 110 °C e então calcinados em atmosfera de ar a 700 °C por 2 h à razão de 3 °C.min⁻¹ para eliminar resíduos de matéria orgânica e obter a estrutura perovskita.

O processamento cerâmico do pó de LSM 22 teve continuidade com a sua moagem em moinho de alta energia do tipo atritor por 15 minutos a 400 rpm, resultando no pó denominado LSM 22-M1, como uma referência à sua primeira moagem no Atritor. Uma vez que esta moagem não cumpriu a função de desaglomeração esperada, provavelmente devido a escolha inadequada dos agentes moedores (esferas de 5 mm de diâmetro), um segundo programa de moagem foi proposto visando aumentar a eficiência de desaglomeração, desta vez foram utilizadas esferas de menor diâmetro (0,1 – 0,3 mm) e velocidade de rotação de 500 rpm por 1 h. Os pós de LSM 15 e LSM 22 foram moídos/desaglomerados, um de cada vez, em meio a 60 mL de álcool etílico e 300 g de esferas à base de zircônia, em um moinho Atritor da marca Netzsch do Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) do Departamento de Química da UFPB (ver Figura 3.1). Os pós cerâmicos processados pelo segundo programa de moagem serão designados apenas por LSM 15 e LSM 22, sendo futuramente utilizados na formulação de suspensões alcoólicas para deposição na forma de filmes espessos.



Figura 3.1: Moinho de alta energia do tipo atritor utilizado no processamento dos pós.

A metodologia empregada para a preparação dos pós cerâmicos (síntese, processamento e caracterização) é apresentada no fluxograma da Figura 3.2.

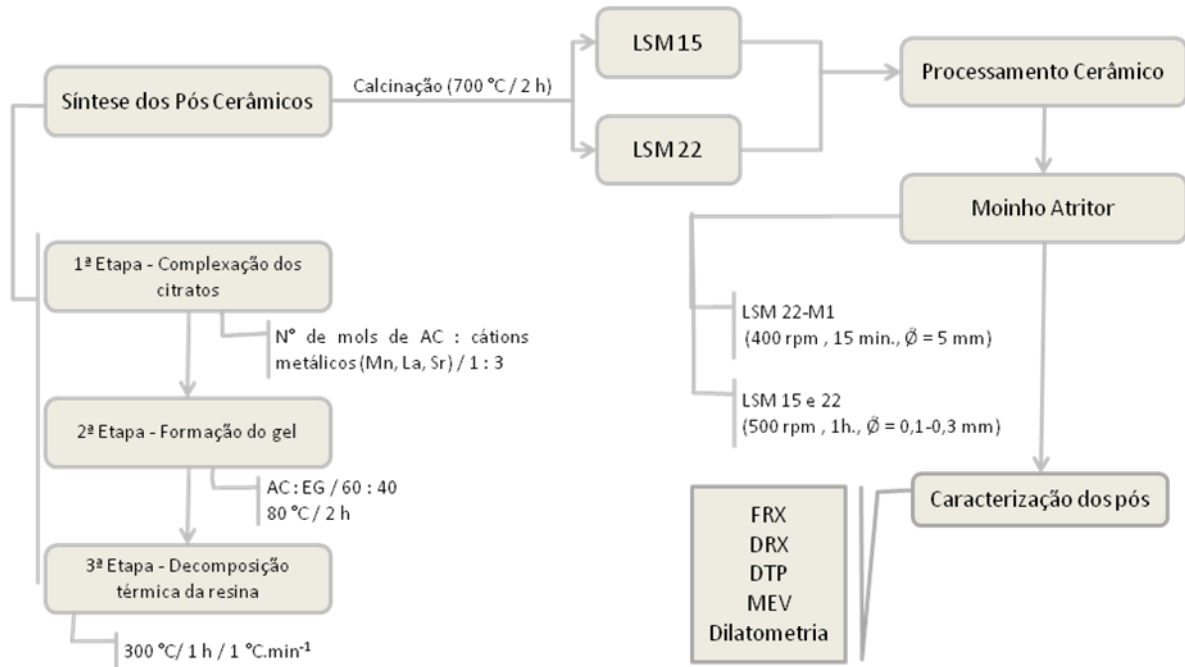


Figura 3.2: Fluxograma da metodologia empregada para a preparação e caracterização dos pós cerâmicos.

3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS CERÂMICOS

3.2.1. Fluorescência de Raios X (FRX)

As composições químicas dos pós de LSM 15 e LSM 22 foram determinadas a partir dos resultados de fluorescência de raios X. As concentrações dos óxidos de La, Sr e Mn foram determinadas em equipamento da Shimadzu modelo EDX-800 do Centro de Tecnologias do Gás (CTGÁS).

3.2.2. Difratomia de Raios X (DRX)

A análise qualitativa das fases cristalinas foi realizada utilizando o banco de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Dentre as vantagens da técnica de difração de raios X para a caracterização de fases, destacam-se a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos (pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina), a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases [PICCOLI et al, 2006].

A confirmação das fases perovskitas e a determinação do tamanho médio de cristalito (Tc) foram feitas mediante refinamento pelo Método de Rietveld, tendo sido utilizado o programa computacional BDWS-9807 [WERSON, 2008].

Os pós cerâmicos de LSM sintetizados por Pechini e o pó comercial de YSZ (4% mol Y_2O_3 - *Tosoh Corporation, Tokyo, Japan*) foram caracterizados por difratometria de raios X em equipamento Shimadzu, modelo XRD-6000, com varredura angular 2θ entre 10° e 80° , passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 0,6 s por passo usando radiação monocromática K_α do Cobre ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$) obtida com 40 kV e corrente de filamento de 30 mA.

O pó de YSZ foi compactado e sinterizado a 1500°C por 4 h, visando produzir pastilhas cerâmicas densas e mecanicamente resistentes para posterior aplicação como substratos na etapa de deposição de filmes espessos; foi também misturado aos pós de LSM no desenvolvimento das camadas funcionais LSM 15/YSZ (CF 15) e LSM 22/YSZ (CF 22).

3.2.3. Distribuição de Tamanho de Partícula (Cilas)

O equipamento utilizado para as análises de tamanho de partículas foi o granulômetro da marca Cilas modelo 1064, com tratamento ultra-sônico por 180 s. Os pós de LSM 22-M1, LSM 15, LSM 22 e YSZ foram previamente dispersos em álcool etílico por meio de agitação magnética.

3.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O pó de LSM 22-M1 foi caracterizado em um microscópio eletrônico com fonte de emissão eletrostática (Field Emission Electron Guns) (FEG / Zeiss-Supra 35). Neste equipamento a área do primeiro foco é de aproximadamente 10 nm e a de magnificação (redução) do feixe de elétrons não precisa ser tão intensa (energia do feixe de aproximadamente 2 – 5 kV) podendo assim alcançar-se resoluções da ordem de 1 a 2 nm.

A caracterização morfológica dos pós de LSM 15 e LSM 22 foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em equipamento da Shimadzu modelo SSX-550 do Centro de Tecnologias do Gás (CTGÁS). As amostras foram dispostas em porta amostras metálicos e recobertas com filme de ouro para assegurar a condutividade elétrica adequada.

3.2.5. Dilatometria

A análise dilatométrica dos pós LSM 15 e LSM 22 calcinados a 700 °C por 2 h e compactados uniaxialmente a 49 MPa foi conduzida a 5 °C.min⁻¹ de 30 a 1400 °C a fim de se determinar o comportamento de retração e a temperatura de sinterização do sistema La_{1-x}Sr_xMnO₃ (x = 0,15 e 0,22). A determinação dos coeficientes de expansão térmica (α) foi conduzida em amostras sinterizadas a 1350 °C por 4 h e ocorreu entre a temperatura ambiente e 1000 °C. Todas as análises foram obtidas em dilatômetro RB-115, da bp Engenharia com o programa RB 3000-20.

3.3. DEPOSIÇÃO DOS FILMES

3.3.1. Substratos Utilizados

Neste trabalho, filmes finos de LSM foram obtidos por spin coating da resina precursora sobre dois tipos de substratos: lamínulas de vidro com 130-160 μm de espessura (24 mm x 24 mm) e meia-células de YSZ/YSZ-NiO (*Forschungszentrum Jülich – FZJ, Germany*). As meia-células são estruturas em duas camadas compostas por um filme denso do eletrólito YSZ, com espessura variando entre 10 e 15 μm , suportado no anodo poroso de YSZ-NiO. Os substratos de YSZ/YSZ-NiO foram caracterizados por difratometria de raios X (análise estrutural) e microscopia eletrônica de varredura de alta resolução – FEG (análise microestrutural da seção transversal). Os substratos obtidos a partir do pó comercial de YSZ foram caracterizados apenas por difratometria de raios X. Anteriormente ao processo de deposição dos filmes, a rugosidade superficial (R_a) dos substratos YSZ/YSZ-NiO e YSZ foi determinada utilizando rugosímetro Taylor Hobson modelo Surtronic 25, do Laboratório de Tribologia da UFRN.

Para serem utilizadas como substratos, as lamínulas de vidro passaram por um cuidadoso procedimento de limpeza necessário para se obter uma boa aderência dos filmes depositados. A seqüência do processo de limpeza destes substratos foi a seguinte:

- Lavagem em água corrente e detergente;
- Fervura em água destilada por 10 min;
- Imersão no ultra-som em acetona por 10 min;
- Secagem por jato de ar medicinal (21% de O_2 e 79% de N_2);
- Imersão no ultra-som em álcool isopropílico por 10 min.

As lamínulas foram deixadas em álcool isopropílico até a hora de serem utilizadas para a deposição. Antes disso foram deixadas na estufa a 110 $^\circ\text{C}$ por 10 minutos para secagem completa [SIGAUD, 2005]. A limpeza da superfície dos substratos de YSZ/YSZ-NiO e YSZ foi realizada com a utilização de acetona e algodão, seguida de secagem no equipamento spin coater. A limpeza do substrato é uma etapa muito importante, isto porque a presença de impurezas e gordura pode modificar a sua energia superficial, diminuindo a molhabilidade do material a ser depositado [TRINDADE et al, 2007].

3.3.2. Filmes Finos de LSM 22 em Vidro

Neste trabalho, a resina precursora do LSM 22 obtida a partir do método dos precursores poliméricos foi inicialmente aplicada sobre substratos de vidro utilizando os recursos da técnica spin coating. A deposição de uma única camada foi realizada utilizando spin em dois estágios, (1°) 500 rpm por 15 s e (2°) 1500, 2000 ou 2500 rpm por 40 seg. Os três conjugados (substrato/filme) obtidos, um para cada velocidade do 2° estágio, foram levados à estufa a 110 °C/10min. e então sinterizados a 500 °C por 2 h utilizando taxa de aquecimento de 1 °C.min⁻¹. A microestrutura dos filmes foi caracterizada por difratometria de raios X em um equipamento Shimadzu, modelo XRD-6000, com varredura angular 2θ entre 10° e 80°; e por microscopia eletrônica de varredura em equipamento Philips/XL-30.

A metodologia empregada no preparo e caracterização destes filmes é apresentada no fluxograma da Figura 3.3.

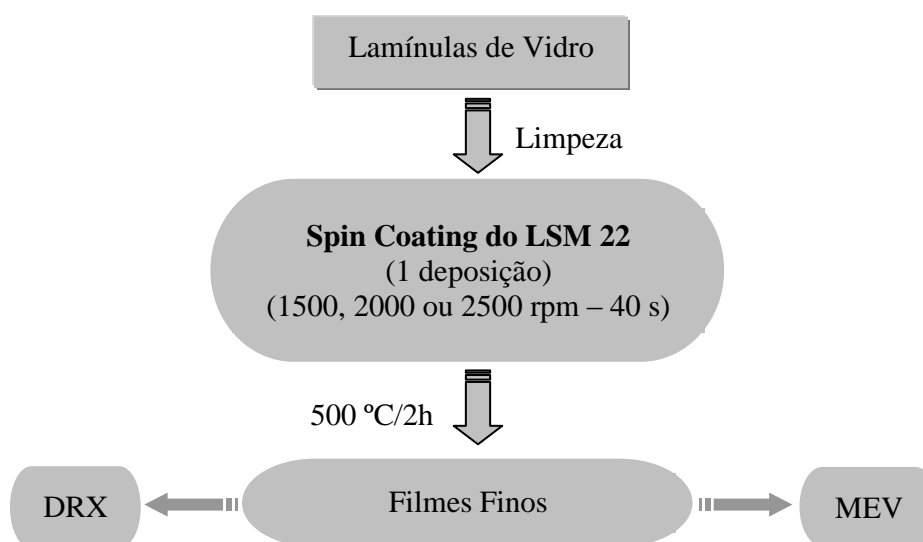


Figura 3.3: Fluxograma da metodologia empregada para a preparação e caracterização dos filmes finos em substratos de vidro.

3.3.3. Intercamada de Zircônia

Filmes finos de zircônia (ZrO_2) sintetizada a partir do método dos citratos foram preparados sobre a meia-célula YSZ/YSZ-NiO com o propósito de produzir uma intercamada reativa que melhorasse a aderência dos filmes de LSM 22, LSM 15/YSZ ou LSM 22/YSZ. A deposição de uma única camada da resina de ZrO_2 foi realizada utilizando spin em dois estágios: (1°) 500 rpm por 15 s e (2°) 5300 rpm por 30 s. Os conjugados substrato/filme foram aquecidos em chapa aquecedora a 110 °C e em seguida sinterizados a 500 °C por 2 h, taxa de aquecimento de 1 °C.min⁻¹. A Figura 3.4 ilustra uma representação esquemática da estrutura dos filmes de LSM 22, LSM 15/YSZ ou LSM 22/YSZ com a utilização da intercamada de zircônia.

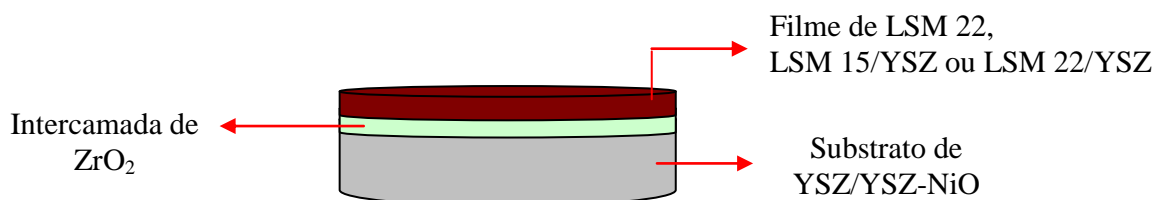


Figura 3.4: Representação esquemática dos filmes de LSM 22, LSM 15/YSZ ou LSM 22/YSZ com a utilização da intercamada de ZrO_2 .

3.3.4. Filmes Finos de LSM 22 em ZrO_2 /YSZ/YSZ-NiO

Os filmes finos de LSM 22 preparados sobre os substratos de YSZ/YSZ-NiO (meia-célula) previamente recobertos com a intercamada de ZrO_2 foram obtidos por deposição da resina obtida pelo método dos precursores poliméricos. A deposição de duas ou quatro camadas foi realizada utilizando spin em dois estágios, (1°) 500 rpm por 15 s e (2°) 3000 rpm por 40 seg.

O processo de deposição ocorreu em um equipamento “Spin Coater” Chemat Technology modelo KW-4A, conforme Figura 3.5. Após cada deposição os filmes foram tratados termicamente a 500 °C por 2 h utilizando taxa de aquecimento de 1 °C.min⁻¹. A etapa final de preparação ocorreu após sinterização das multicamadas à temperatura de 1000 °C por 2 h em forno elétrico convencional, taxa de aquecimento de 3 °C.min⁻¹.



Figura 3.5: Equipamento Spin Coater Chemat Tecnology modelo KW-4A.

A metodologia empregada no preparo e caracterização dos filmes finos sobre os substratos de YSZ/YSZ-NiO é apresentada no fluxograma da Figura 3.6.

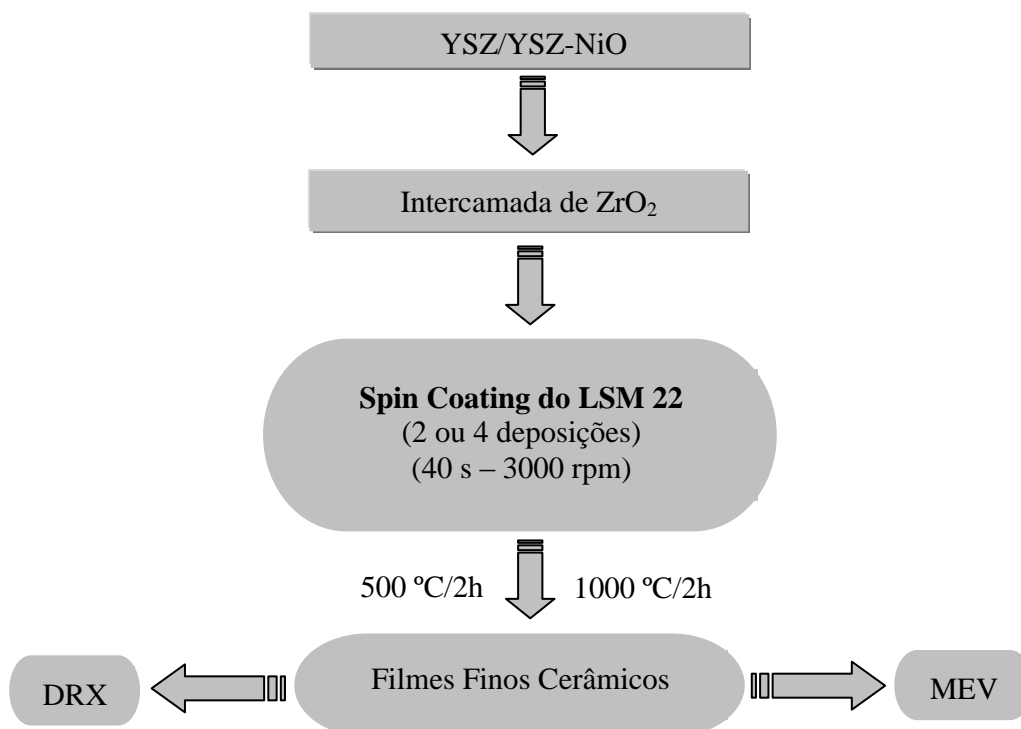


Figura 3.6: Fluxograma da metodologia empregada para a preparação e caracterização dos filmes finos em substratos de $ZrO_2/YSZ/YSZ-NiO$.

3.3.5. Deposição da Camada Funcional LSM/YSZ

De acordo com a literatura, a espessura para a camada funcional (CF) deve ser acima de 10 μm , pois abaixo deste valor não há percolação iônica e eletrônica suficiente para o material ser um bom condutor misto. A espessura otimizada está entre 10 e 35 μm , nesta faixa de espessura não há mudanças significativas na atividade eletroquímica da CF [BELARDI et al, 2008].

Neste trabalho, duas composições de camada funcional LSM/YSZ, denominadas CF 15 e CF 22, foram produzidas utilizando o método spin coating e suspensões cerâmicas dos compostos $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$ (LSM 15/YSZ) e $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$ (LSM 22/YSZ), respectivamente.

3.3.5.1. Preparo e Deposição das Suspensões LSM 15/YSZ e LSM 22/YSZ

As suspensões utilizadas neste trabalho consistiram de 87,5% em massa das misturas cerâmicas LSM 15/YSZ ou LSM 22/YSZ e 12,5% em massa de etilcelulose como formador de poro. A proporção LSM/YSZ adotada foi de 1/1 em massa. Cada mistura LSM/YSZ foi homogeneizada e moída em moinho de bolas por 24 h. O solvente utilizado foi etanol e a relação em massa líquido/sólido adotada foi de 14. No preparo de cada suspensão, a etilcelulose foi inicialmente dissolvida em etanol, em seguida os pós cerâmicos foram adicionados na proporção pré-estabelecida e a mistura homogeneizada em banho ultrassônico durante 1 h. As suspensões foram depositadas sobre substratos em repouso e o seu espalhamento a altas velocidades produziu as camadas funcionais (CF 15 e CF 22) e removeu o solvente à temperatura ambiente. Os substratos utilizados foram $\text{ZrO}_2/\text{YSZ}/\text{YSZ}-\text{NiO}$ e YSZ. Após 20 deposições à velocidade de 3000 rpm por 30 s, as amostras foram tratadas termicamente a 400 $^{\circ}\text{C}$ por 2 h, taxa de aquecimento de 2 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, para eliminação da etilcelulose; e em seguida sinterizadas a 1150 $^{\circ}\text{C}$ por 6 h, taxa de aquecimento de 3 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, para formar as estruturas das meia-células (CF 15/YSZ e CF 22/YSZ) e das células unitárias (CF 15/ $\text{ZrO}_2/\text{YSZ}/\text{YSZ}-\text{NiO}$ e CF 22/ $\text{ZrO}_2/\text{YSZ}/\text{YSZ}-\text{NiO}$). A Figura 3.7 ilustra o fluxograma da metodologia utilizada para preparar e depositar as suspensões LSM 15/YSZ e LSM 22/YSZ.

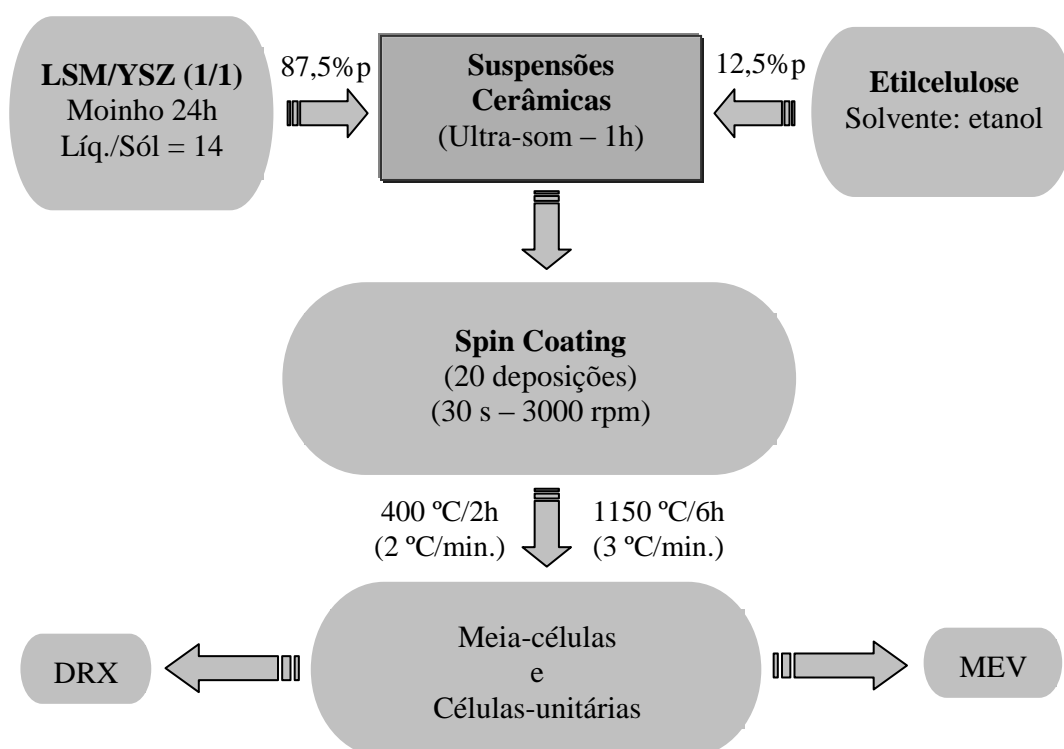


Figura 3.7: Fluxograma da metodologia utilizada para preparar e depositar as suspensões LSM 15/YSZ e LSM 22/YSZ.

3.4. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

3.4.1. Caracterização Microestrutural (DRX e MEV)

A investigação das estruturas cristalinas e a identificação das fases presentes nos filmes cerâmicos obtidos em substratos de YSZ e $ZrO_2/YSZ/YSZ-NiO$ foram realizadas pela técnica de difração de raios X (DRX) em equipamento Shimadzu, modelo XRD-6000, com varredura angular 2θ entre 10° e 80° , passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 0,6 s por passo usando radiação monocromática K_α do Cobre ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$) obtida com 40 kV e corrente de filamento de 30 mA. A microestrutura da superfície, a aderência filme/substrato e a espessura da camada depositada foram determinadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em equipamento da Shimadzu modelo SSX-550.

4

Resultados e Discussão

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS CERÂMICOS

- Fluorescência de Raios X (FRX)

Na caracterização por fluorescência de raios X os pós cerâmicos de composições $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ (LSM 15) e $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$ (LSM 22), calcinados a 700 °C por 2 h, tiveram os teores dos elementos La, Sr e Mn determinados em percentagem mássica dos seus respectivos óxidos, e por meio de cálculos estequiométricos, foram encontrados os valores em percentagem molar. A Tabela 4.1 apresenta as composições químicas e as estequiometrias calculadas e experimentais para os pós em estudo.

Tabela 4.1: Composições químicas e estequiometrias calculadas e experimentais para os pós $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$.

Estequiometria Calculada	Composição Química (% em massa)	Estequiometria Experimental
$\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$	$\text{La}_2\text{O}_3 = 61,67$	$\text{La}_{0,838}\text{Sr}_{0,162}\text{MnO}_3$
	$\text{MnO} = 30,85$	
	$\text{SrO} = 7,26$	
$\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$	$\text{La}_2\text{O}_3 = 58,43$	$\text{La}_{0,776}\text{Sr}_{0,224}\text{MnO}_3$
	$\text{MnO} = 30,85$	
	$\text{SrO} = 10,48$	

A proximidade entre as estequiometrias calculadas e experimentais evidencia a excelência do método dos precursores poliméricos e o controle das condições de síntese na obtenção das manganitas de lantânio dopadas com 15 e 22% em mol de estrôncio.

- Difratometria de Raios X (DRX)

Os dados de difração para os pós cerâmicos das manganitas de lantânio dopadas com 15 e 22% mol de estrôncio foram obtidos para as amostras calcinadas a 700 °C por 2 h, sendo ilustrados os seus difratogramas de raios X na Figura 4.1. Verificou-se que os picos de difração estão de acordo com as cartas JCPDS 88-0059 e 53-0058, para as perovskitas LSM 15 e LSM 22, respectivamente. Observou-se a formação de uma pequena quantidade da fase secundária La_2O_3 (JCPDS 73-2141). Gaudon *et al* também identificou a presença de La_2O_3 em manganitas de lantânio e estrôncio [GAUDON *et al*, 2002]. A fase La_2O_3 é atribuída à decomposição do La_2CO_3 , que é obtido quando da não total polimerização com os íons La^{3+} . A otimização das condições de síntese, permitindo complexar melhor os cátions metálicos em solução, e o tratamento térmico dos pós precursores em duas etapas: (1) 400 °C/2 h e (2) 600 °C/2 h, são procedimentos simples que possibilitam a eliminação da fase carbonácea. Estes procedimentos visam eliminar o máximo de carbono em baixa temperatura, tendo em vista que nos tratamentos térmicos em temperaturas elevadas há formação de carbono residual gerador de CO_2 altamente reativo para formação de carbonato. A Figura 4.2 ilustra os difratogramas de raios X para os pós de LSM 22 calcinados a 600 °C com e sem a presença de fase carbonácea, indicando que as práticas de reduzir o teor de carbono no pó precursor, mediante tratamento térmico, e complexar melhor os cátions em solução são alternativas eficientes para a eliminação desta fase.

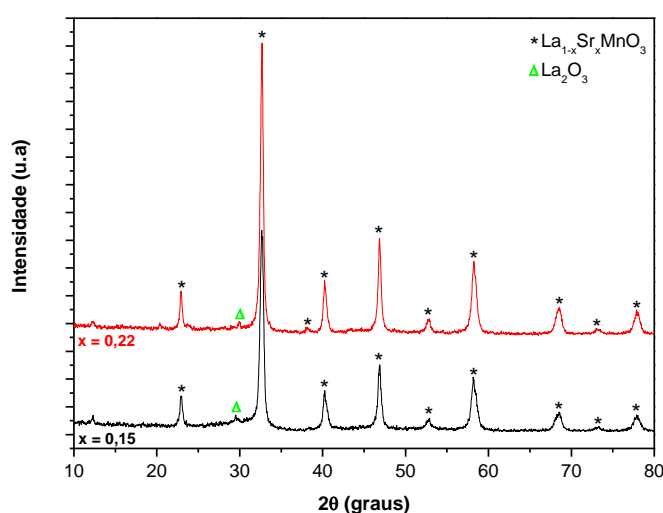


Figura 4.1: Difratogramas de raios X dos pós LSM 15 e LSM 22 obtidos após calcinação a 700 °C por 2 h.

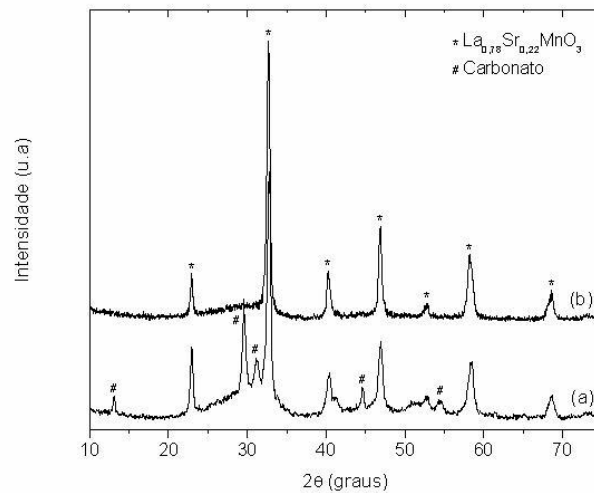


Figura 4.2: Difratomogramas de raios X dos pós de LSM 22 calcinados a 600 °C por 2 h, (a) presença e (b) ausência de fase carbonácea.

A confirmação das fases perovskitas e do La_2O_3 , assim como a determinação do tamanho médio de cristalito (T_c) foram feitos mediante refinamento pelo Método de Rietveld. O refinamento indicou LSM com estrutura romboédrica e grupo espacial $R3c$. A Tabela 4.2 apresenta os indicadores para os refinamentos (R_{wp} , R_{exp} e S), as quantidades de cada fase e os valores de T_c para os pós de LSM 15 e LSM 22. A qualidade do refinamento pode ser monitorada pelo valor de S , que é obtido segundo a expressão $S = R_{wp}/R_{exp}$. Este indicador apresentou baixos valores, demonstrando que o refinamento foi realizado com sucesso. As Figuras 4.3 e 4.4 ilustram os difratogramas observado e calculado para as duas composições em estudo. Os tamanhos médio de cristalito serão posteriormente relacionados aos tamanhos de partícula obtidos por MEV.

Tabela 4.2: Indicadores de refinamento, quantidade de fases e tamanho médio de cristalitos obtidos pelo Método de Rietveld para os pós de LSM 15 e LSM 22.

Pó	Indicador			Quantidade de Fase (%)		Tamanho de Cristalito (nm)	
	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	S	LSM	La_2O_3	LSM	La_2O_3
LSM 15	19,16	15,88	1,20	95,74	4,26	16,77	18,19
LSM 22	18,29	15,40	1,18	97,61	2,39	22,77	13,02

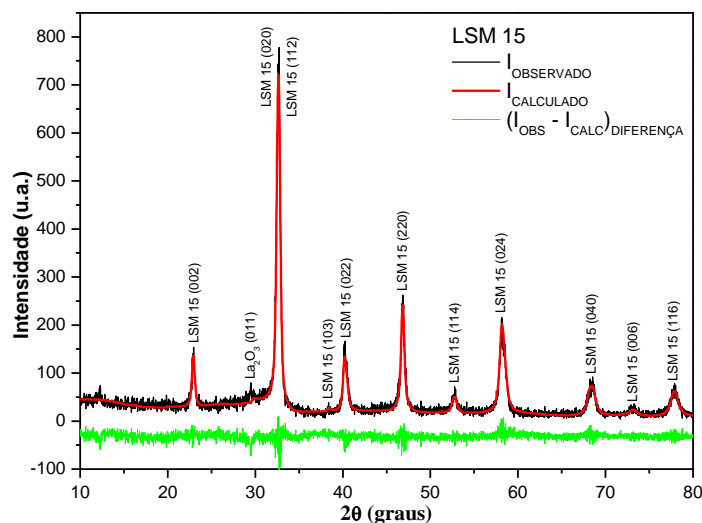


Figura 4.3: Difratogramas de raios X observado e calculado do pó de LSM 15 calcinado a 700 °C por 2 h.

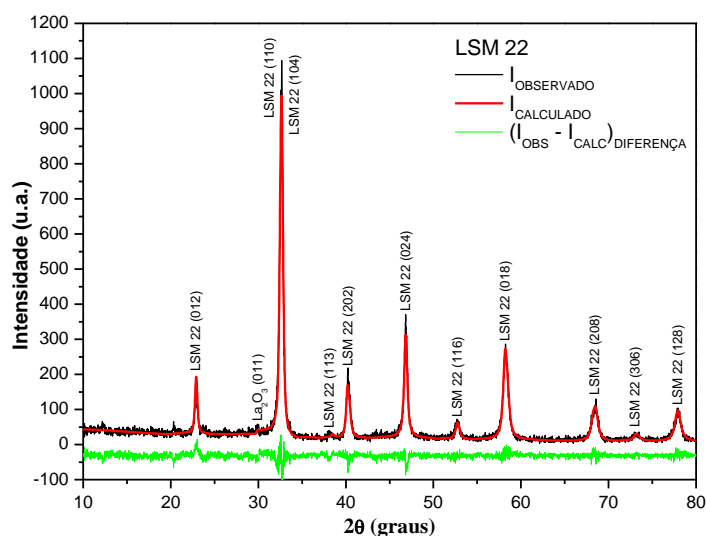


Figura 4.4: Difratogramas de raios X observado e calculado do pó de LSM 22 calcinado a 700°C por 2 h.

A Figura 4.5 ilustra o difratograma de raios X obtido para o pó comercial de YSZ utilizado na preparação de substratos para deposição de filmes por spin coating e na formulação de suspensões cerâmicas para obtenção dos catodos compósitos LSM 15/YSZ e LSM 22/YSZ. As fases identificadas, as estruturas cristalinas e as fichas JCPDS utilizadas para comparação são resumidas na Tabela 4.3:

Tabela 4.3: Fases identificadas, estruturas cristalinas e fichas JCPDS para o pó de YSZ.

Ficha JCPDS	Fase	Estrutura Cristalina
82-1242	YSZ - t	Tetragonal
81-1319	ZrO ₂ - m	Monoclínica

No difratograma estão presentes picos de difração referentes à zircônia estabilizada com ítria tetragonal (YSZ - t) e à zircônia monoclínica (ZrO₂ - m). A mistura dessas fases no pó YSZ é atribuída ao fenômeno de desestabilização que ocorre na zircônia dopada com quantidades inferiores a 6% em mol de agentes estabilizantes quando do seu processamento por moagem de alta energia. A aplicação deste material em eletrólitos sólidos e catodos compostos pode comprometer o desempenho da célula a combustível pela ausência da fase cúbica, de maior condutividade iônica, entretanto este pó foi utilizado neste trabalho visando solucionar problemas de aderência na interface filme/substrato e obter microestruturas adequadas para a reação de redução do oxigênio no catodo.

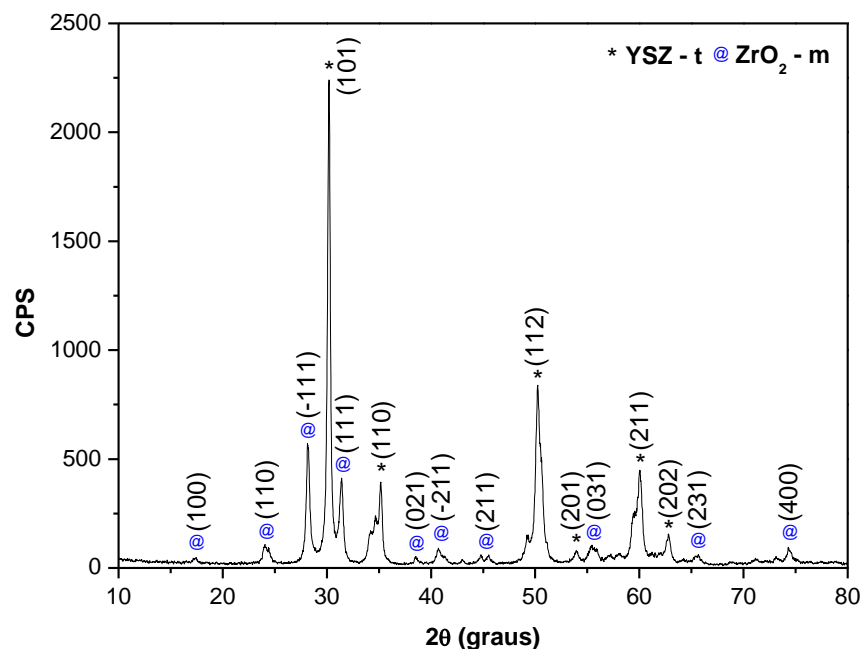


Figura 4.5: Difratograma de raios X do pó comercial de YSZ.

- Distribuição de Tamanho de Partícula (Cilas)

Nas Figuras 4.6 e 4.7 são ilustradas as curvas de distribuição granulométrica e os histogramas obtidos por espalhamento (ou difração) de laser para os pós de LSM 22-M1, LSM 15, LSM 22 e YSZ. O histograma do LSM 22-M1 apresentou uma larga faixa de tamanho de partícula com distribuição trimodal, característica de pó aglomerado. Para este material o tamanho médio a 50% (d_{50}) observado foi de 2,88 μm .

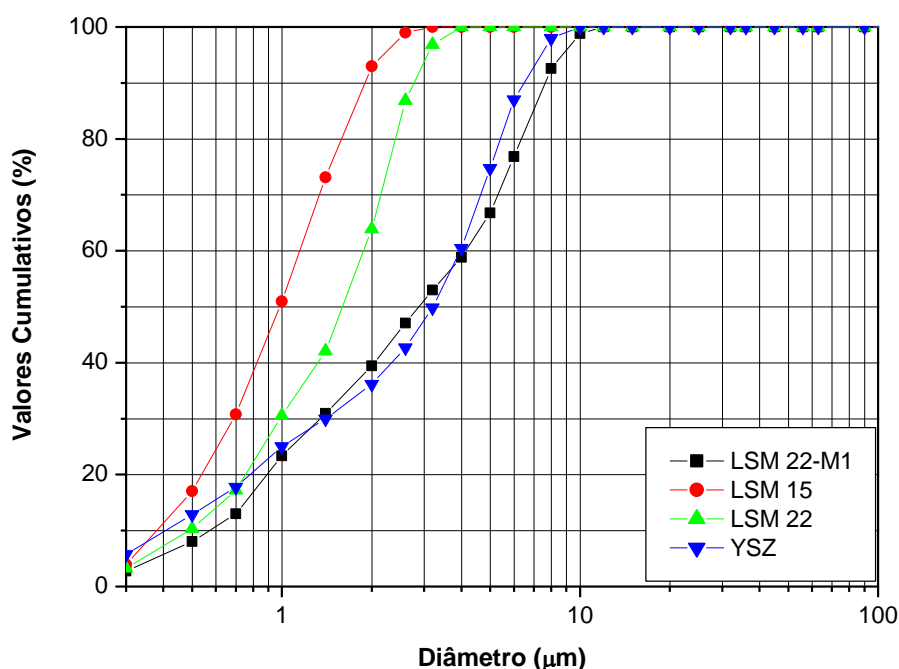


Figura 4.6: Curvas de distribuição granulométrica para os pós de LSM 22-M1, LSM 15, LSM 22 e YSZ.

Os histogramas dos pós de LSM 15 e LSM 22 apresentaram faixas de distribuição granulométrica similares, sendo observada uma distribuição unimodal para o LSM 15 e uma redução para bi-modal para o LSM 22, indicando a eficiência da segunda rota de processamento cerâmico em moinho Atritor adotada com a finalidade de reduzir a aglomeração. Os tamanhos médios de partícula/aglomerado foram de 1,09 e 1,63 μm e os tamanhos médios a 50% (d_{50}) foram de 0,98 e 1,59 μm para os pós LSM 15 e LSM 22, respectivamente. A pequena diferença entre o tamanho médio e o d_{50} é atribuída à não ocorrência de uma distribuição estatística normal das curvas de tamanho de

partícula/aglomerado. O pó YSZ apresentou uma faixa de tamanho de partícula similar ao LSM 22-M1, com tamanho médio a 50% (d_{50}) de 3,21 μm . Tais granulometrias são similares às encontradas na literatura para pós de LSM obtidos por rota química [CHIBA et al, 2005], sendo adequadas para a preparação de catodos compósitos LSM/YSZ obtidos por deposição de suspensões cerâmicas.

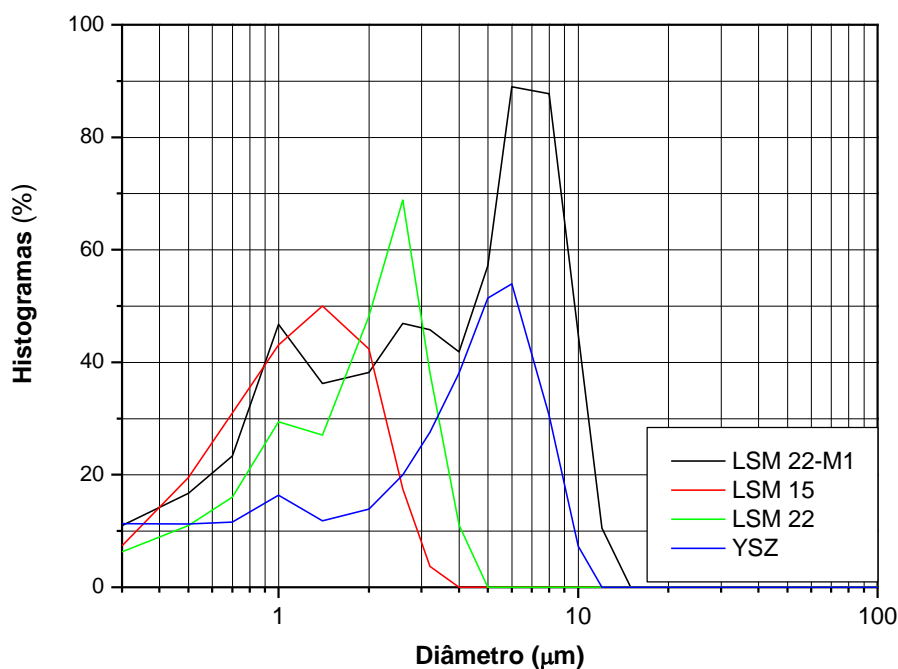


Figura 4.7: Histogramas de distribuição granulométrica para os pós de LSM 22-M1, LSM 15, LSM 22 e YSZ.

- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das partículas/aglomerados do pó LSM 22-M1 obtida por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG) é apresentada na Figura 4.8. Observa-se que o pó se encontra na forma de aglomerados micrométricos (corroborando o valor de 2,88 μm encontrado para d_{50}) de nanopartículas com tamanhos na faixa de 30 nm. Sabe-se que os sistemas particulados apresentam certas características que podem gerar uma série de dificuldades durante as etapas de processamento e conformação. Em decorrência da sua elevada área superficial por unidade de volume, esses sistemas são bastante influenciados por forças superficiais entre as partículas, dentre as quais se destaca a força atrativa de van der

Waals [OLIVERIA et al, 2000]. O método químico dos precursores poliméricos utilizado neste trabalho proporciona a obtenção de pós extremamente finos, com partículas de dimensões entre 1 μm e 1 nm, que apresentam forte tendência à aglomeração pela atuação das forças de van der Waals. Neste trabalho, a aglomeração natural dos pós obtidos por rota química foi ainda acentuada, no caso do LSM 22-M1, quando do seu processamento inadequado em moinho atritor. O elevado grau de aglomeração deste pó inviabiliza a sua utilização em suspensões cerâmicas para preparação de filmes finos e/ou espessos com boa aderência na interface filme/substrato. Desta forma, um novo programa de processamento cerâmico no Atritor se fez necessário para a obtenção de pós menos aglomerados e com maior potencial para aplicação na forma de filmes cerâmicos com boa aderência ao substrato.

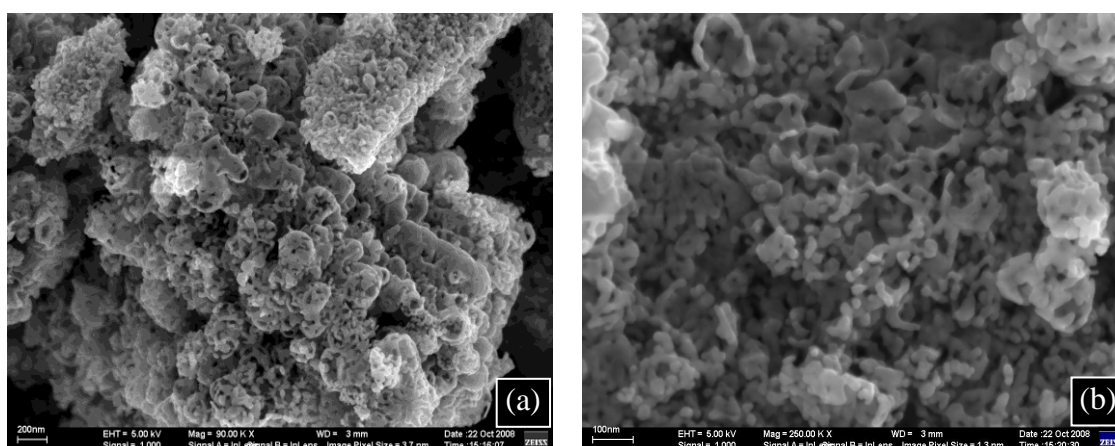


Figura 4.8: Morfologia das partículas/aglomerados do pó de LSM 22-M1 obtida por microscopia eletrônica de alta resolução (MEV-FEG), aumentos de (a) 90KX e (b) 250KX.

As Figuras 4.9 e 4.10 ilustram as morfologias das partículas/aglomerados dos pós LSM 15 e LSM 22 (após segundo processamento no atritor). É evidente a capacidade de moagem/desaglomeração que este moinho proporciona quando reduz os aglomerados para a escala sub-micrométrica. O estado menos aglomerado destes pós corrobora os resultados obtidos nos ensaios de distribuição granulométrica.

Os tamanhos de partícula (< 100 nm) observados por MEV revelaram valores superiores aos tamanhos médios de cristalito (< 23 nm) determinados pelo método de Rietveld. Isto pode ser explicado pela pouca aglomeração remanescente do processamento no

atritor, evidenciando que os pós são constituídos de aglomerados de nanopartículas policristalinas.

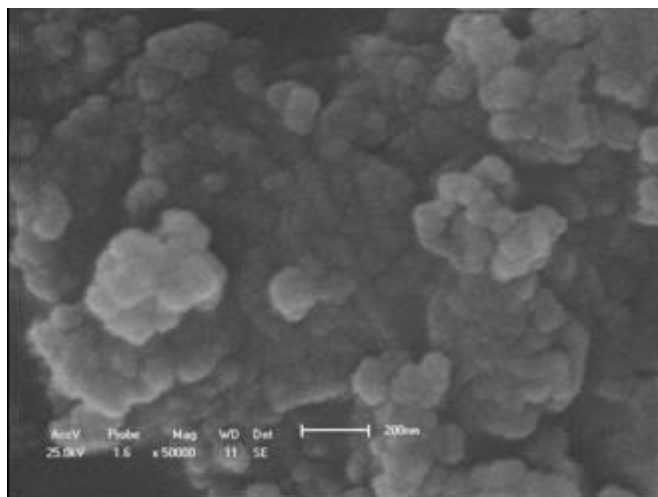


Figura 4.9: Morfologia das partículas/aglomerados do pó LSM 15 obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

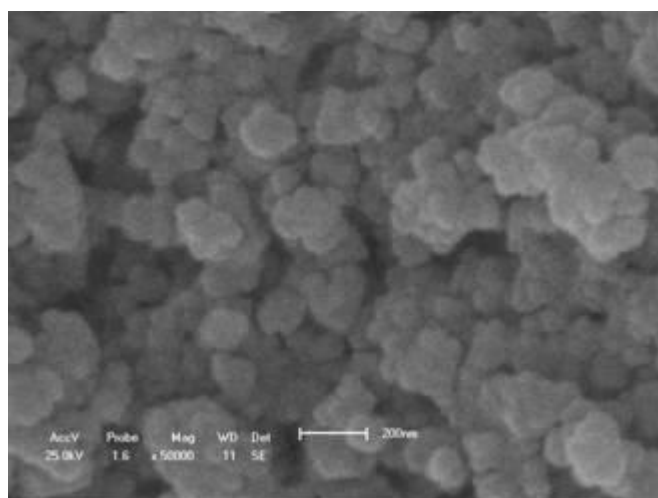


Figura 4.10: Morfologia das partículas/aglomerados do pó LSM 22 obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

- Dilatometria

A Figura 4.11 ilustra as curvas de retração linear durante a sinterização de amostras compactadas dos pós LSM 15 e LSM 22 previamente calcinados a 700 °C por 2 h. A sinterização ocorreu da temperatura ambiente até 1400 °C, em atmosfera de ar. A análise comparativa destas curvas indica que os compactados de LSM 15 e LSM 22 apresentaram máximas retrações lineares de 23,1 e 16,3%, respectivamente. A maior porcentagem de retração observada para o LSM 15 é devida à maior sinterabilidade das suas partículas com menor tamanho médio de cristalito. A temperatura de sinterização adotada como ideal para o processo de densificação das amostras foi determinada, na região de máxima retração linear, como sendo o ponto pelo qual passa a tangente de maior inclinação (ponto de inflexão), tendo sido encontrada a temperatura de 1350 °C.

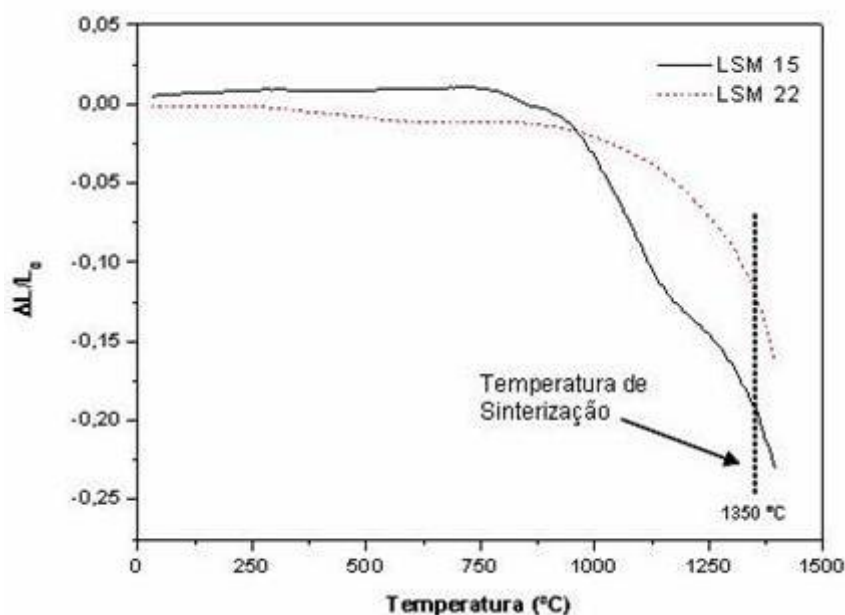


Figura 4.11: Retração linear em função da temperatura para os compactados dos pós LSM 15 e LSM 22.

As curvas da expansão térmica como uma função da temperatura, para as amostras de LSM 15 e LSM 22 sinterizadas a 1350 °C por 4 h foram obtidas entre a temperatura ambiente e 1000 °C (Figuras 4.12 e 4.13). Neste intervalo de temperatura as composições em estudo apresentaram comportamento de expansão similar. Os coeficientes de expansão térmica (α)

foram determinados ajustando-se cada curva experimental para uma reta, pelo método dos mínimos quadrados, tendo sido encontrados os valores de α iguais a $12,2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ e $11,7 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, para o LSM 15 e o LSM 22, respectivamente. Os valores de α obtidos neste trabalho estão próximos aos encontrados na literatura [GHOSH et al, 2005; JIANG, 2008; SAHU et al, 2009], e são razoavelmente similares ao do eletrólito de zircônia estabilizada com 8% mol de ítria ($\alpha = 10,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$). O coeficiente de expansão térmica do catodo deve coincidir com os dos outros componentes da célula, evitando o trincamento deste dispositivo durante os ciclos térmicos.

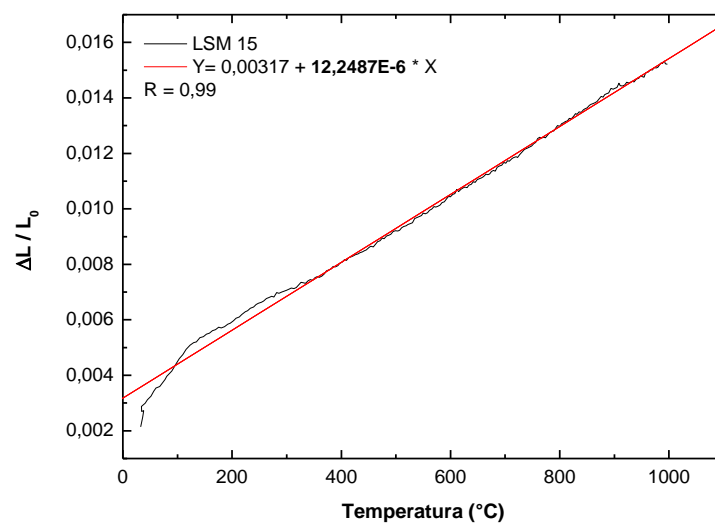


Figura 4.12: Expansão térmica do LSM 15 sinterizado a 1350 °C por 4 h.

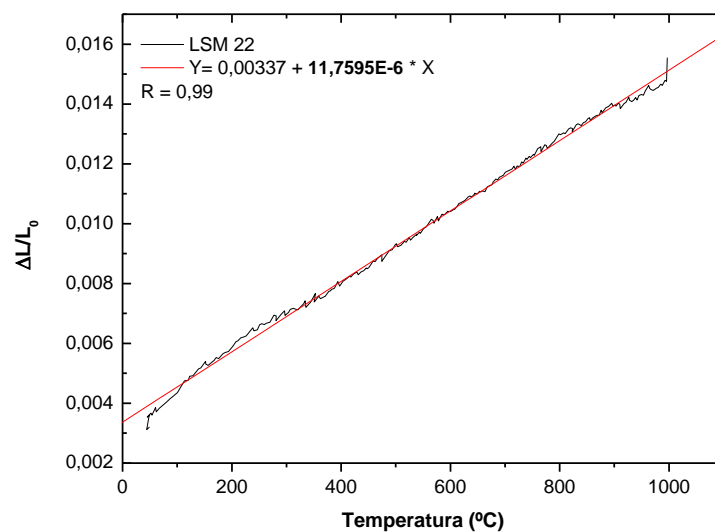


Figura 4.13: Expansão térmica do LSM 22 sinterizado a 1350 °C por 4 h.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS

As Figuras 4.14 e 4.15 ilustram os difratogramas de raios X dos substratos YSZ e YSZ/YSZ-NiO (meia-célula), respectivamente. O substrato YSZ foi obtido por sinterização de compactados do pó comercial a 1500 °C por 4 h. No seu difratograma estão presentes os picos de difração referentes à fase YSZ tetragonal (YSZ – t, JCPDS 82-1242) e à zircônia monoclinica (ZrO_2 – m, JCPDS 81-1319). A menor quantidade de zircônia monoclinica na cerâmica sinterizada, quando comparada ao material particulado, é devida à restrição imposta pelos contornos de grão no sentido de dificultar a transformação tetragonal \rightarrow monoclinica.

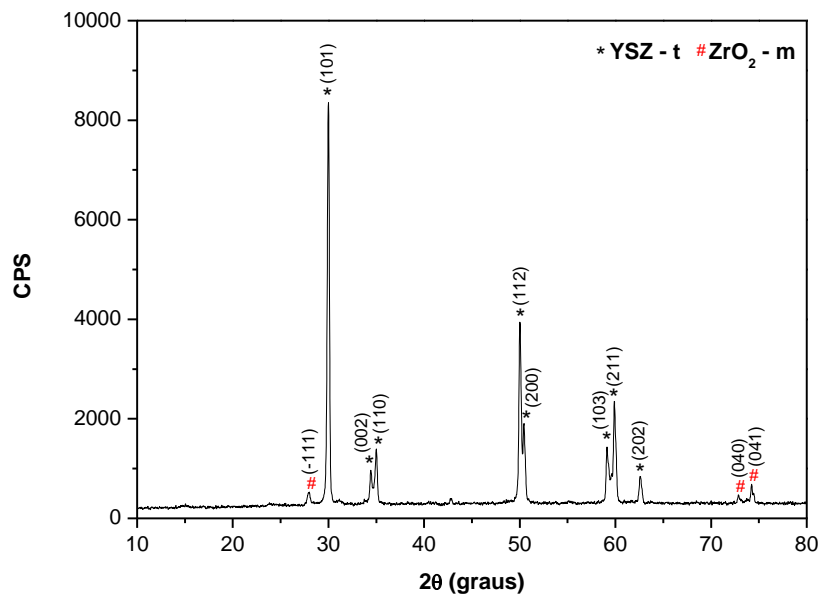


Figura 4.14: Difratograma de raios X do substrato YSZ.

No difratograma do YSZ/YSZ-NiO estão presentes apenas os picos de difração referentes às fases cúbica do YSZ (JCPDS 30-1468) e do NiO (JCPDS 47-1049).

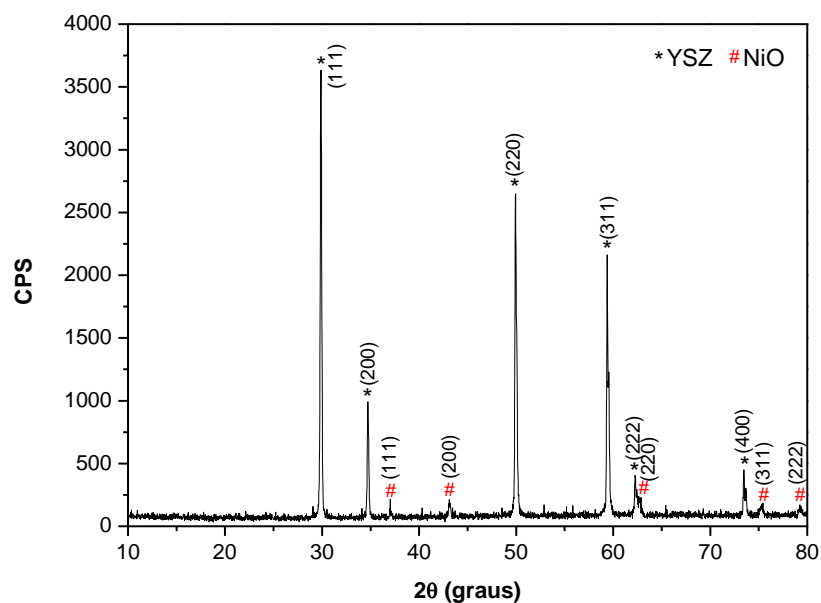


Figura 4.15: Difratoograma de raios X do substrato YSZ/YSZ-NiO.

As rugosidades superficiais (R_a) encontradas para os substratos YSZ/YSZ-NiO e YSZ foram de 356 e 522 nm, respectivamente. A Figura 4.16 ilustra os efeitos da rugosidade e da intercamada de ZrO_2 sobre o filme da camada funcional CF 15. Observa-se que para o substrato menos rugoso (YSZ/YSZ-NiO) a aplicação de uma intercamada de zircônia evita o surgimento de falhas de recobrimento (a). Por outro lado, para substratos mais rugosos, tal como o YSZ (c), mesmo na ausência da ZrO_2 o filme não apresentou falhas na superfície.

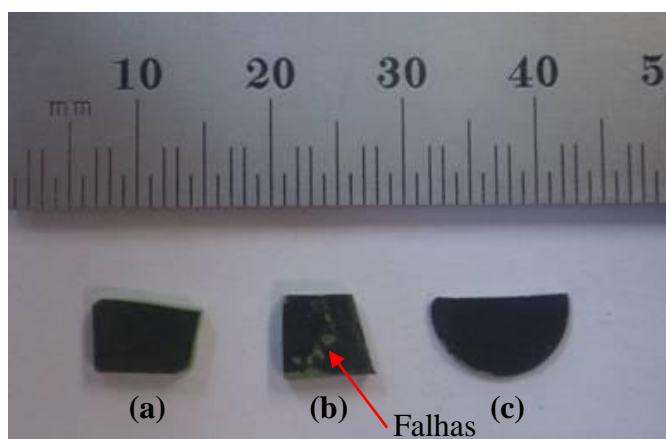


Figura 4.16: Substratos YSZ/YSZ-NiO e YSZ contendo a camada funcional CF 15, (a) CF 15/ ZrO_2 /YSZ/YSZ-NiO, (b) CF 15/YSZ/YSZ-NiO e (c) CF 15/YSZ.

A Figura 4.17 ilustra uma micrografia da seção transversal, obtida por FEG, para o substrato YSZ/YSZ-NiO. Observa-se que a meia-célula é constituída pelo anodo poroso de YSZ/NiO e por um filme denso do eletrólito YSZ com espessura em torno de 13 μm .

Neste trabalho, a utilização do substrato YSZ/YSZ-NiO possibilitou o desenvolvimento de células unitárias suportadas no anodo pela preparação de filmes do compósito LSM/YSZ sobre o eletrólito denso de YSZ. A célula a combustível suportada no anodo tem como principal vantagem uma resistência ôhmica do eletrólito substancialmente menor, permitindo, portanto, uma temperatura de operação mais baixa [FLORIO et al, 2006].

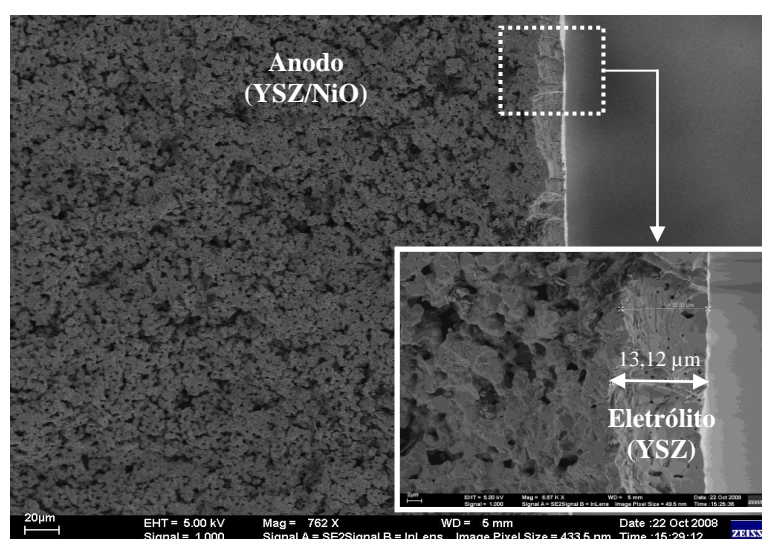


Figura 4.17: Micrografia da seção transversal do substrato YSZ/YSZ-NiO.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES CERÂMICOS

- Filmes finos de $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$ em substratos de vidro

A Figura 4.18 ilustra os difratogramas para os filmes finos obtidos por spin coating da resina precursora do LSM 22 em substratos de vidro. Utilizou-se spin em três velocidades (1500, 2000 e 2500 rpm) e a etapa de sinterização ocorreu a 500 $^{\circ}\text{C}$ por 2 h. Como se percebe, o tratamento térmico adotado propiciou a formação de filmes amorfos. A tendência à formação da estrutura perovskita do LSM 22 é observada por comparação com carta JCPDS 53-0058. A orientação do conjunto de planos (110), referentes ao pico de maior intensidade

($2\theta \approx 32$) do LSM 22, sugere que para temperaturas de sinterização mais elevadas há formação da perovskita $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície e da seção transversal, assim como a análise química por EDS para o filme fino obtido com velocidade de 1500 rpm, são ilustradas na Figura 4.19.

Na Figura 4.20 são ilustradas as micrografias da superfície e da seção transversal do filme depositado utilizando spin a 2000 rpm, e na Figura 4.21 é observada a micrografia da superfície do filme depositado a 2500 rpm.

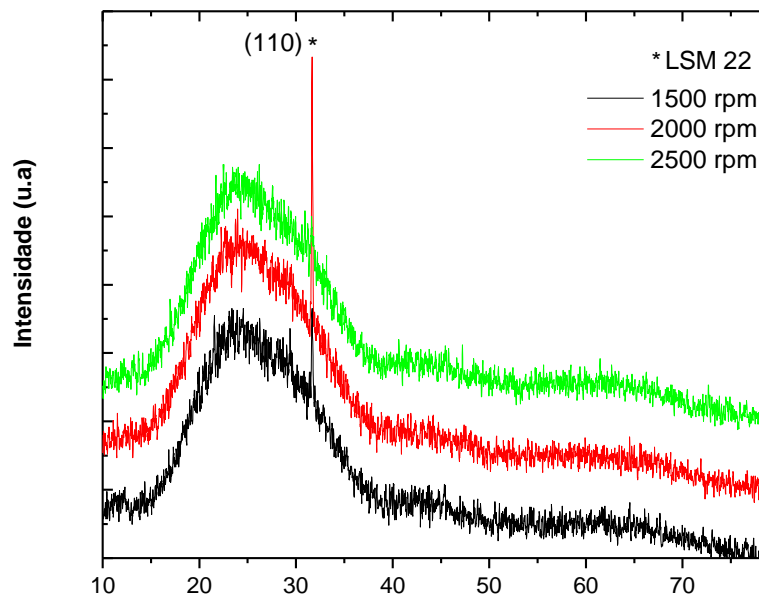


Figura 4.18: Difratomogramas de raios X dos filmes finos de LSM 22 depositados a diferentes velocidades de rotação e sinterizados a 500 °C/2h.

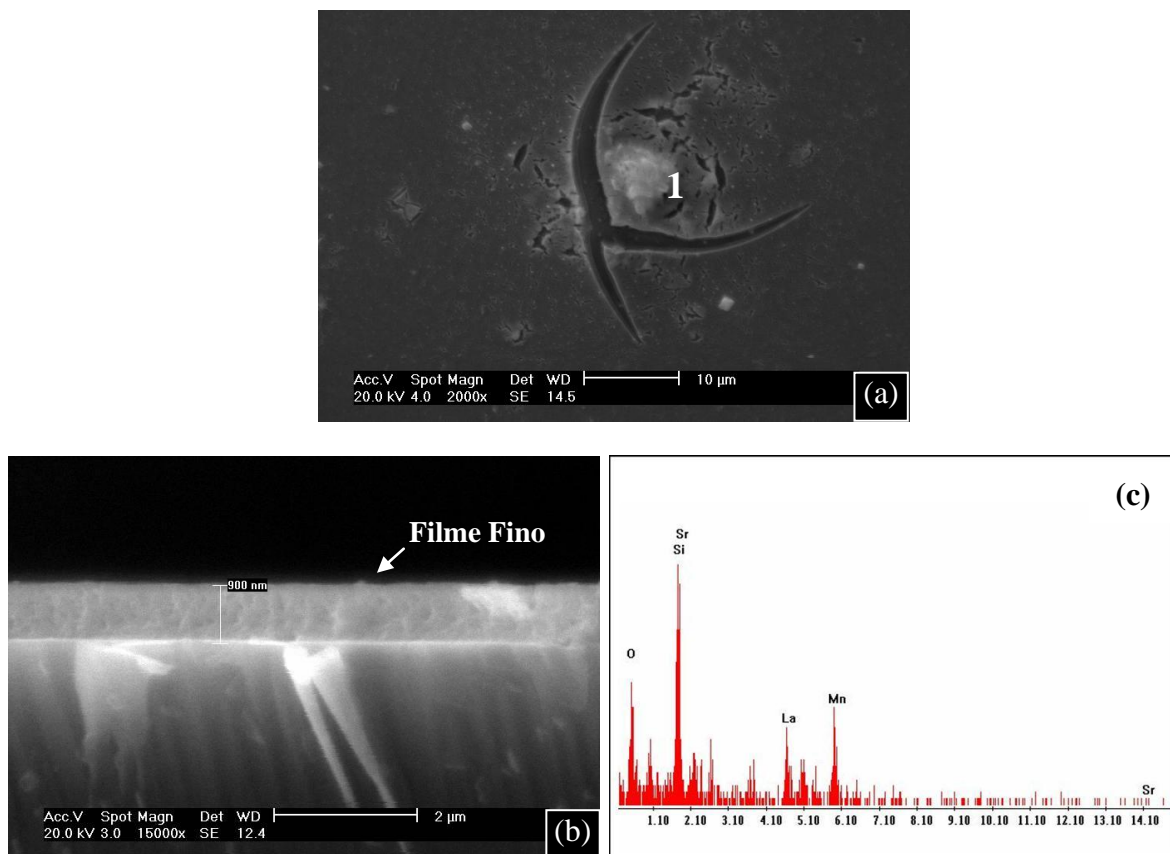


Figura 4.19: Micrografias obtidas por MEV (a) da superfície, (b) da seção transversal e (c) análise química por EDS para o filme fino depositado a 1500 rpm.

A Figura 4.19(a) ilustra uma partícula de impureza (indicada pela numeração 1), como a provável responsável pelo surgimento da fratura micrométrica do tipo concoidal, típica de filme amorfo. Para contornar este problema, o uso de uma sala limpa com sistema para controle das partículas dispersas no ambiente é recomendável.

Observa-se que independentemente da velocidade de rotação, todos os filmes apresentaram superfícies contínuas e com poucas trincas. Percebe-se também que o número e a extensão destes defeitos tende a diminuir com o aumento da velocidade de rotação. O surgimento de trincas em filmes mais espessos (obtidos a baixas velocidades) é esperado, pois durante o processo de cristalização, passa-se de uma estrutura muito desordenada para uma estrutura cristalina. O fato de o material estar se ordenando faz com que a mesma quantidade deste ocupe um menor volume, assim, quanto maior o volume do filme amorfo, e conseqüentemente sua espessura, maior será a retração do filme durante o processo de cristalização e maior será a tensão na superfície durante este processo. As trincas então

ocorrem devido ao fato da estrutura do filme não suportar a tensão superficial criada durante o tratamento térmico [MAMBRINI, 2004].

As micrografias das seções transversais relevam uma boa aderência filme/substrato e permitem quantificar os valores de espessura como estando entre 900 e 322 nm, para os filmes depositados a 1500 e 2000 rpm, respectivamente. A análise química por EDS obtida para o filme depositado a 1500 rpm confirma a presença dos elementos La, Sr, Mn, e O, a identificação do elemento Si é atribuída ao substrato de vidro. O aspecto denso destes filmes sugere que eles não são adequados para desempenhar a função de catodo poroso da célula a combustível de óxido sólido.

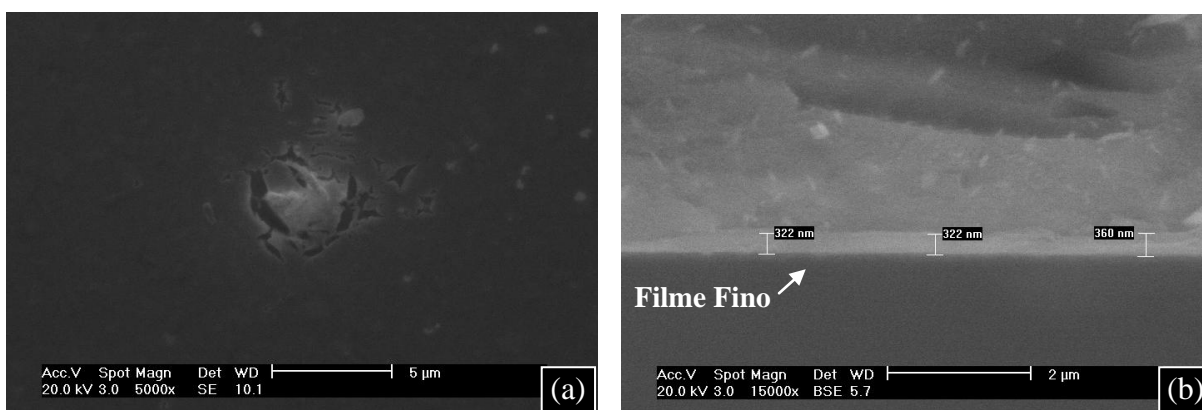


Figura 4.20: Micrografias obtidas por MEV da (a) superfície e (b) seção transversal do filme depositado a 2000 rpm.

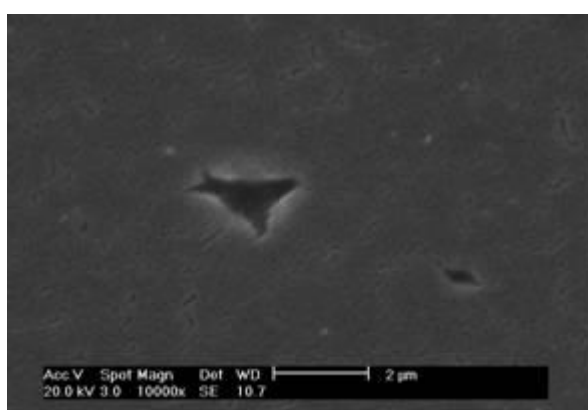


Figura 4.21: Micrografia obtida por MEV da superfície do filme depositado a 2500 rpm.

- Filmes finos de $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$ (LSM 22) em substratos de $\text{ZrO}_2/\text{YSZ}/\text{YSZ-NiO}$

A Figura 4.22 ilustra o difratograma de raios X do filme fino de LSM 22 obtido por deposição de quatro camadas da resina polimérica sobre o substrato de YSZ/YSZ-NiO apresentando intercamada de ZrO_2 , após sinterização a 1000 °C por 2 h. No difratograma foram identificados os picos de difração referentes às fases LSM 22 (JCPDS 53-0058), zircônia monoclínica ($\text{ZrO}_2 - m$, JCPDS 81-1319), YSZ cúbica (JCDPS 30-1468) e NiO (JCPDS 47-1049), estes últimos referentes ao substrato YSZ/YSZ-NiO e à intercamada de zircônia. Observou-se a formação de resíduos da fase La_2O_3 (JCPDS 73-2141), provavelmente devido um pequeno excesso de lantânio na preparação da resina precursora do LSM 22.

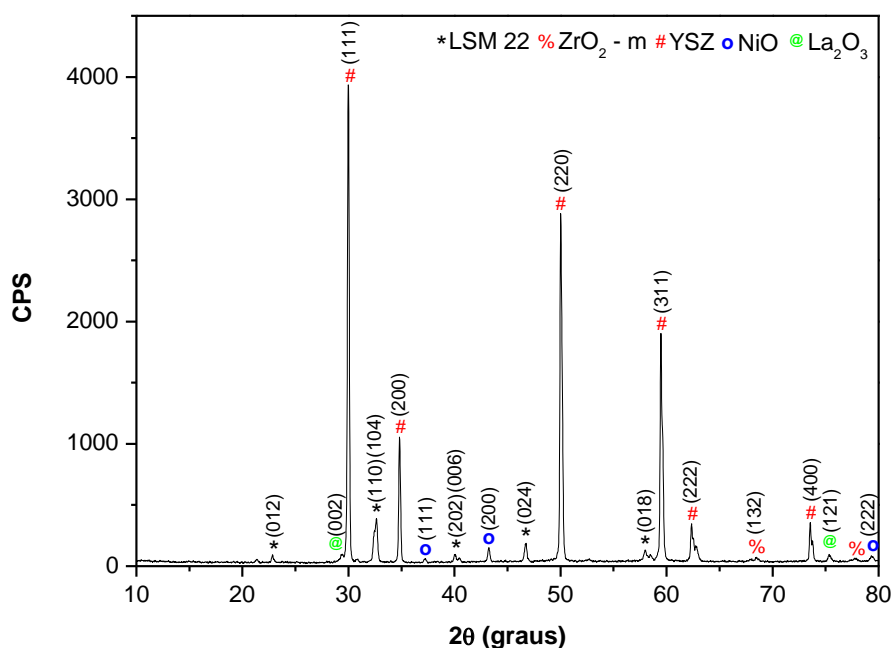


Figura 4.22: Difratograma de raios X do filme fino de LSM 22 depositado em $\text{ZrO}_2/\text{YSZ}/\text{YSZ-NiO}$, após sinterização a 1000 °C por 2 h.

A análise morfológica das superfícies dos filmes finos obtidos por deposição da resina precursora do LSM 22 sobre os substratos de $\text{ZrO}_2/\text{YSZ}/\text{YSZ-NiO}$ é ilustrada nas Figuras 4.23 e 4.24. Nestas micrografias, observa-se claramente a tendência à redução da quantidade e extensão das trincas superficiais com o aumento do número de camadas depositadas. É

importante ressaltar que o tratamento térmico utilizando taxas de aquecimento mais lentas, da ordem de $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$, poderiam contribuir para a formação de filmes isentos de trincas superficiais [MAIA, 2006]. A trinca micrométrica ilustrada na Figura 4.23 (b) é típica de partícula contaminante proveniente do ambiente. A análise química por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) realizada nos pontos (A) e (B) releva a existência dos elementos La, Sr e Mn no filme e dos elementos Zr e Y na superfície do substrato.

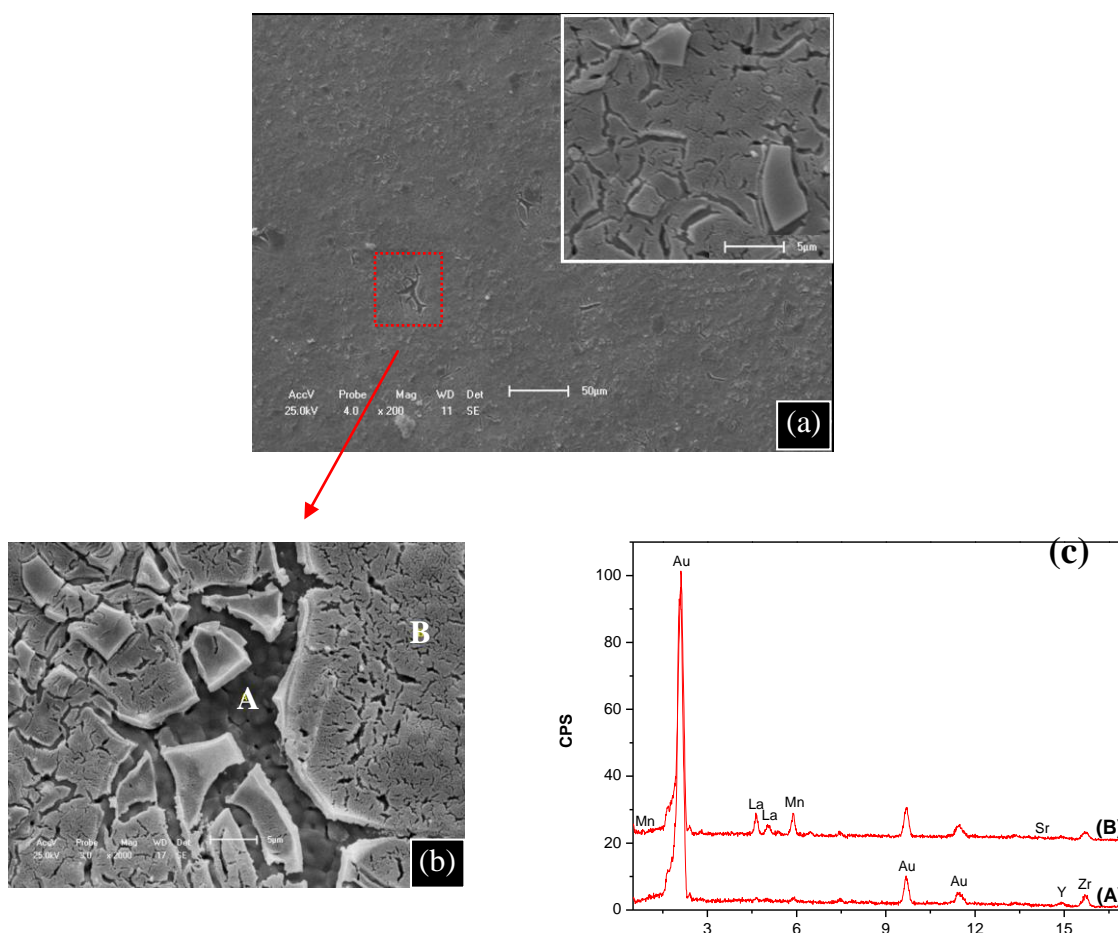


Figura 4.23: Micrografias da superfície do filme fino: (a) obtido após aplicação de 2 camadas da resina precursora de LSM 22, (b) trincas superficiais e (c) análise química por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

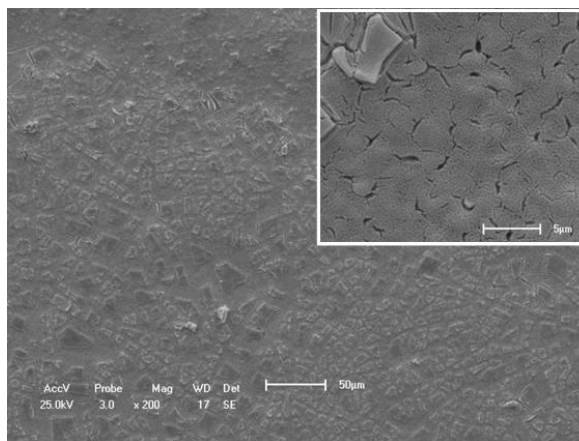


Figura 4.24: Micrografias da superfície do filme fino obtido após aplicação de 4 camadas da resina de LSM 22.

As micrografias das estruturas de poro e das seções transversais dos filmes finos preparados por deposição de duas e quatro camadas da resina precursora são ilustradas nas Figuras 4.25 e 4.26. As morfologias das superfícies relevam partículas de aproximadamente 200 nm de diâmetro e porosidade substancial.

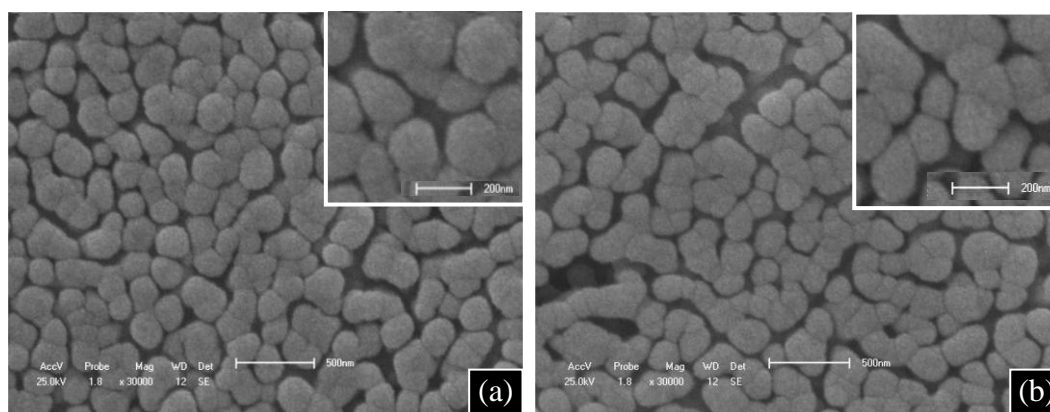


Figura 4.25: Micrografias das estruturas de poro dos filmes finos obtidos após aplicação de (a) 2 camadas e (b) 4 camadas da resina de LSM 22.

O aumento da aderência entre os filmes de LSM (indicados pela numeração 2) e os substratos de YSZ/YSZ-NiO, foi proporcionado pela aplicação de uma intercamada nanométrica de ZrO_2 (indicada pela numeração 1) pré-formada sobre o anodo YSZ/YSZ-NiO. Os filmes apresentam microestrutura de partículas finas e espessuras de aproximadamente 500

nm e 1 μm , para a ZrO_2 e o LSM, respectivamente. São observadas sobreposições de camadas densas, sugerindo que a porosidade observada nas superfícies não se estende tridimensionalmente ao longo dos filmes. Desta forma, o spin coating de resinas obtidas pelo método dos precursores poliméricos inviabiliza a preparação de catodos de alta porosidade, podendo vir a ser utilizado para a produção de eletrólitos densos.

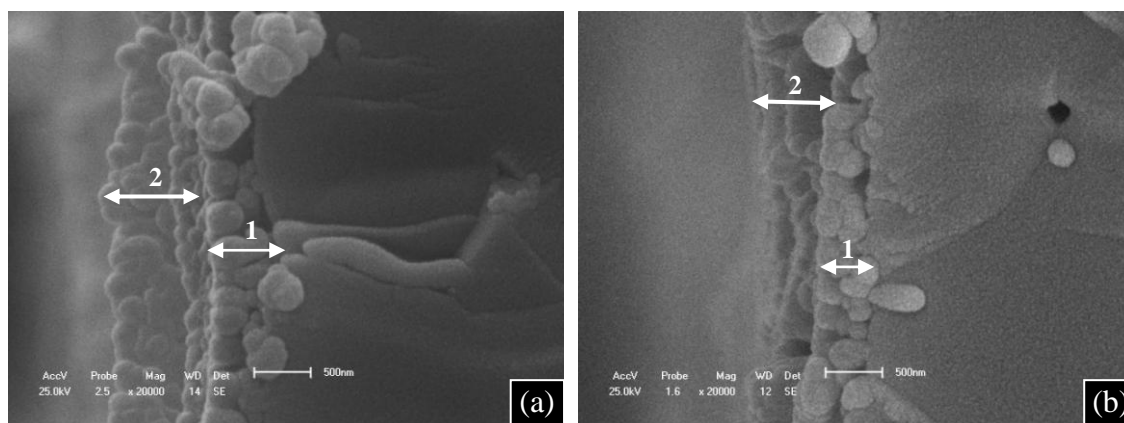


Figura 4.26: Micrografias das seções transversais dos filmes finos obtidos após aplicação de (a) 2 camadas e (b) 4 camadas da resina de LSM 22.

A microestrutura das interfaces LSM 22/ ZrO_2 e ZrO_2 /YSZ para o filme preparado por deposição de quatro camadas da resina, Figura 4.27, releva a similaridade de textura entre a intercamada nanométrica de ZrO_2 e o filme micrométrico de YSZ que compõe a meia-célula YSZ/YSZ-NiO. Esta observação é suficiente para identificar a intercamada de ZrO_2 e quantificar a sua espessura, uma vez que não foi possível realizar a análise química por energia dispersiva (EDS) utilizando aumentos tão elevados (na ordem de 50000x).

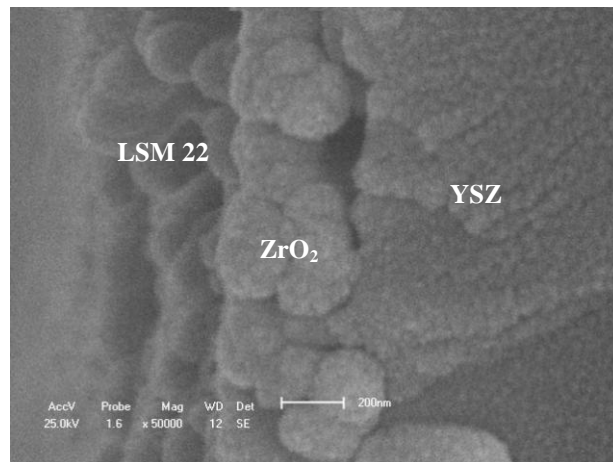


Figura 4.27: Micrografia da superfície do filme fino obtido após aplicação de 4 camadas da resina de LSM 22, aumento de 50000x.

- Filmes Espessos das Camadas Funcionais (CF 15 e CF 22)

As Figuras 4.28 e 4.29 ilustram os difratogramas de raios X para os filmes espessos obtidos por deposição das camadas funcionais CF 15 (LSM 15/YSZ) e CF 22 (LSM 22/YSZ) sobre substratos de $ZrO_2/YSZ/YSZ-NiO$, após sinterização a $1150\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h. As fases presentes, as estruturas cristalinas e as fichas JCPDS utilizadas para comparação são resumidas na Tabela 4.4, a ficha do LSM 22 é a mesma citada anteriormente.

Tabela 4.4: Fases identificadas, estruturas cristalinas e fichas JCPDS para os filmes das camadas funcionais CF 15 e CF 22 obtidos em substrato de $ZrO_2/YSZ/YSZ-NiO$.

Ficha JCPDS	Fase	Estrutura Cristalina
88-0059	LSM 15	Romboédrica
30-1468	YSZ – c	CFC
82-1242	YSZ – t	Tetragonal
47-1049	NiO	CCC
73-0444	$La_2Zr_2O_7$	CFC
89-5592	Y_2O_3	CCC
76-0167	$SrZrO_3$	Cúbica

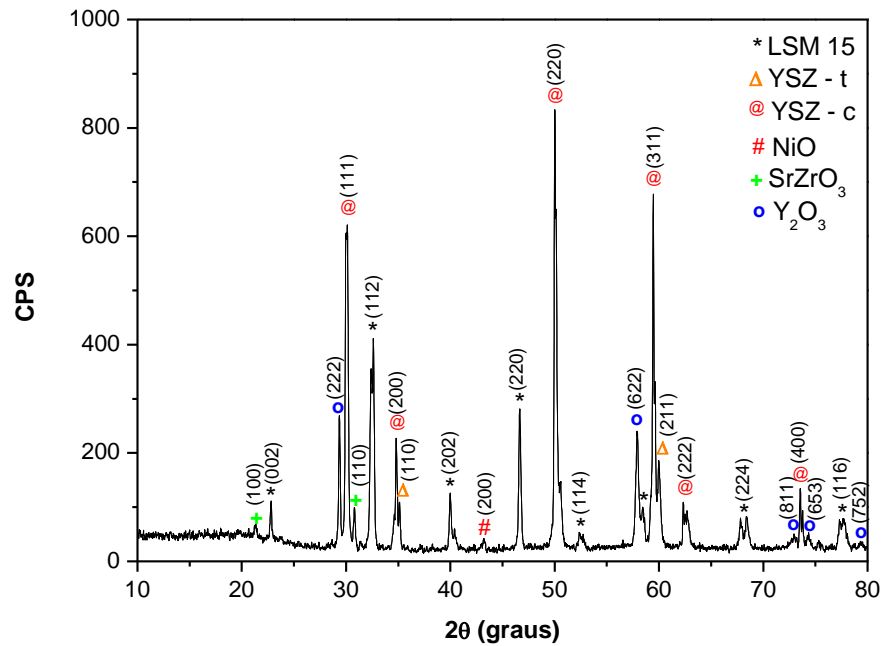


Figura 4.28 Difratoograma de raios X da camada funcional CF 15 obtida em $ZrO_2/YSZ/YSZ-NiO$.

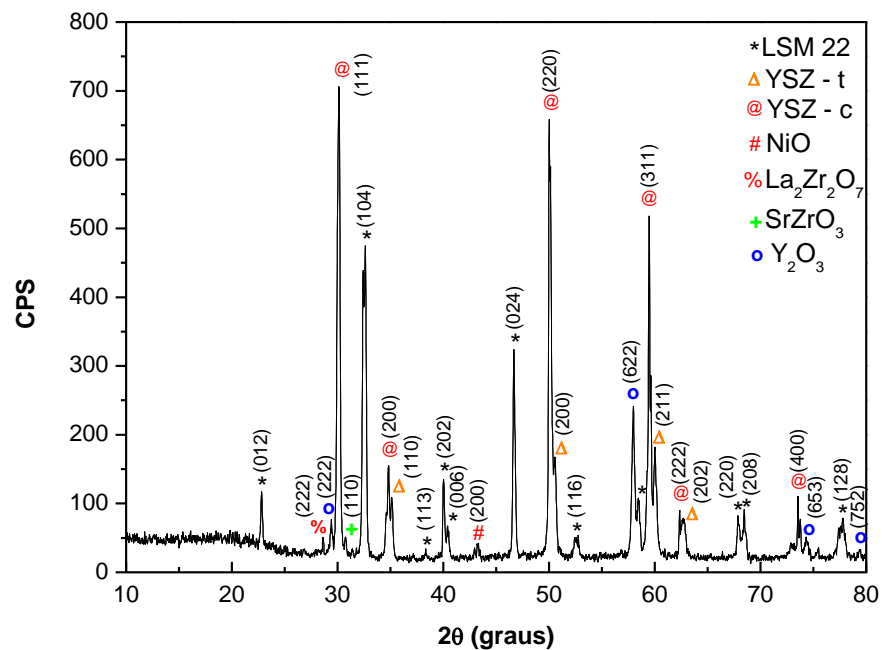


Figura 4.29: Difratoograma de raios X da camada funcional CF 22 obtida em $ZrO_2/YSZ/YSZ-NiO$.

Nestes difratogramas, além das fases referentes às camadas funcionais (LSM e YSZ tetragonal) e aos substratos (YSZ cúbica e NiO), foram identificados picos de difração relacionados à estrutura pirocloro dos zirconatos de estrôncio (SrZrO_3) e de lantânio ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$), produtos da reação química entre LSM e YSZ a temperaturas acima de $1100\text{ }^\circ\text{C}$. A segregação da fase Y_2O_3 provavelmente tem relação com a desestabilidade química das misturas LSM/YSZ [RANIERI, 2007]. A redução da temperatura de sinterização pode ser adotada como uma solução alternativa a fim de se evitar a formação de tais fases, que podem comprometer o bom funcionamento da CCOS.

A Figura 4.30 ilustra as micrografias das estruturas de poro das camadas funcionais obtidas nas células unitárias (a) CF 15/ ZrO_2 /YSZ/YSZ-NiO e (b) CF 22/ ZrO_2 /YSZ/YSZ-NiO e nas meia-células (c) CF 15/YSZ e (d) CF 22/YSZ.

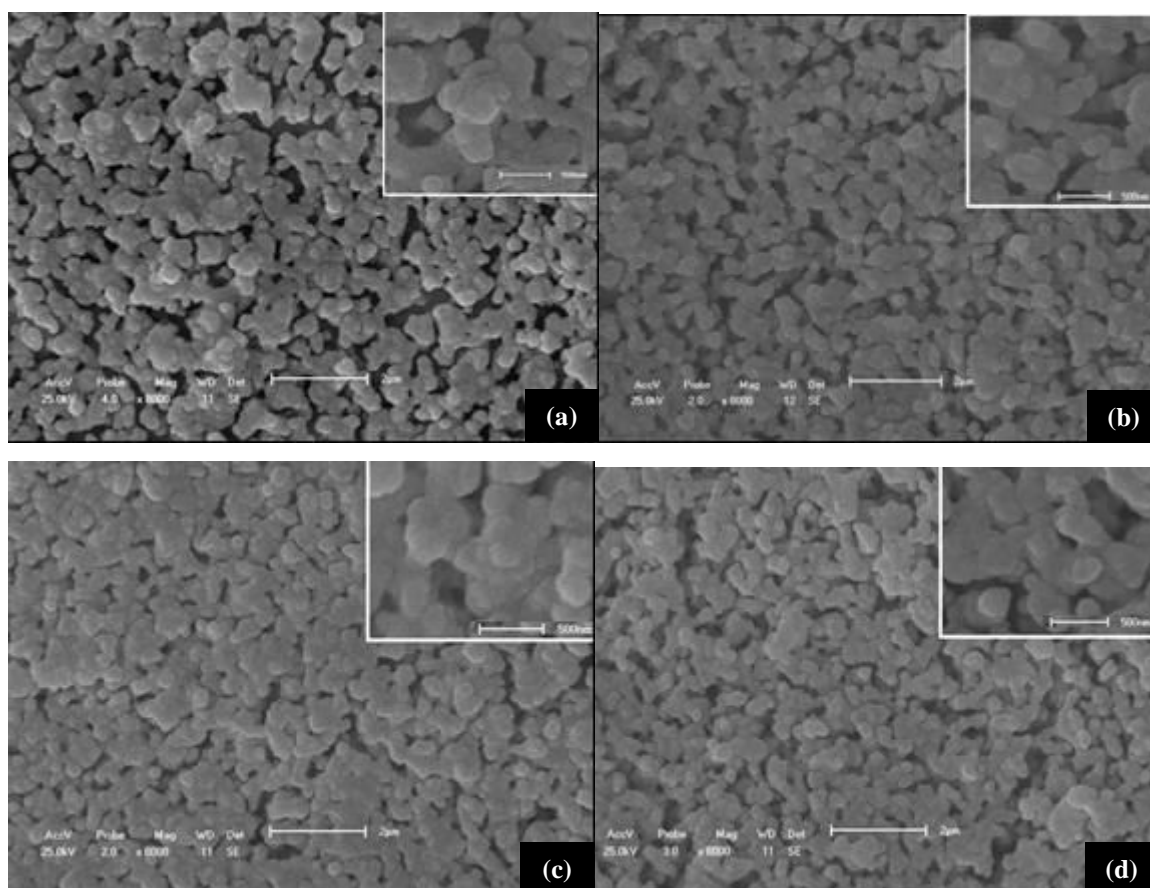


Figura 4.30: Micrografias das estruturas de poro das camadas funcionais obtidas nas células unitárias (a) CF 15/ ZrO_2 /YSZ/YSZ-NiO e (b) CF 22/ ZrO_2 /YSZ/YSZ-NiO e nas meia-células (c) CF 15/YSZ e (d) CF 22/YSZ sinterizadas a $1150\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h.

As porosidades superficiais desses filmes foram calculadas usando um analisador de imagem, tendo sido encontrados os valores de 18,2; 11,8; 11,3 e 20,5%, para as amostras a), b), c) e d) respectivamente. As porosidades obtidas foram diferentes uma vez que foram feitas deposições sobre dois substratos diferentes. Nos filmes depositados sobre o mesmo tipo de substrato, percebeu-se que as microestruturas com distribuição mais homogênea de partículas finas desenvolveram maior porosidade, do contrário, os filmes menos porosos foram aqueles com maior aglomeração de partículas. O diâmetro médio de poros também foi calculado por análise de imagens, tendo sido encontrado entre 219 e 294 nm. As microestruturas de superfície mais adequadas para aplicação como catodos de célula a combustível apresentam pequeno tamanho de partícula, alta porosidade e elevadas áreas de superfície específica, permitindo uma rápida difusão do oxigênio através do catodo [PIAO et al, 2008].

A redução da temperatura de sinterização para 900-1000 °C poderia resultar em microestruturas com partículas mais finas, porosidades mais elevadas, devido a menor densificação dos filmes e ainda evitar a formação de fases secundárias isolantes.

As micrografias das seções transversais e das interfaces camada funcional-eletrólito para as células unitárias CF 15/ZrO₂/YSZ/YSZ-NiO e CF 22/ZrO₂/YSZ/YSZ-NiO e para as meia-células CF 15/YSZ e CF 22/YSZ são ilustradas nas figuras 4.31, 4.32 e 4.33.

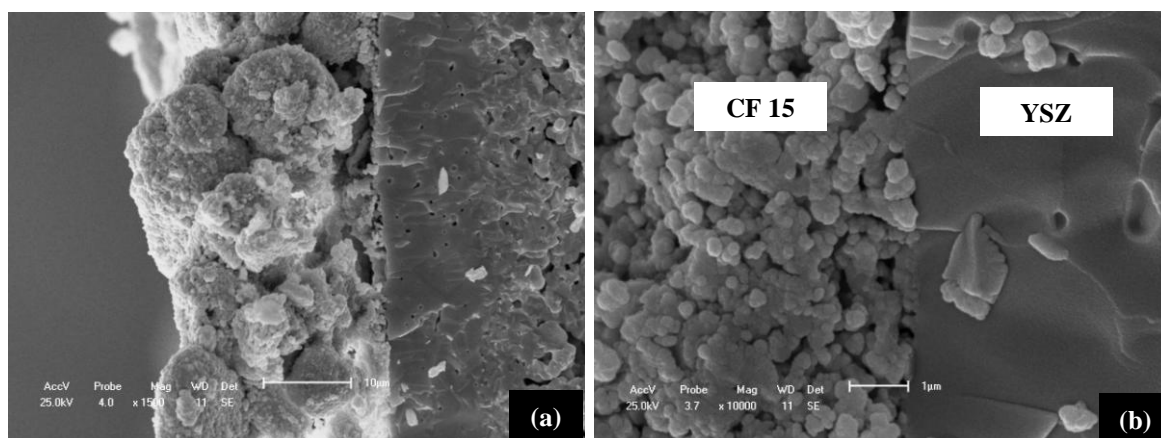


Figura 4.31: Micrografias da (a) seção transversal e da (b) interface camada funcional-eletrólito para a célula unitária CF 15/ZrO₂/YSZ/YSZ-NiO.

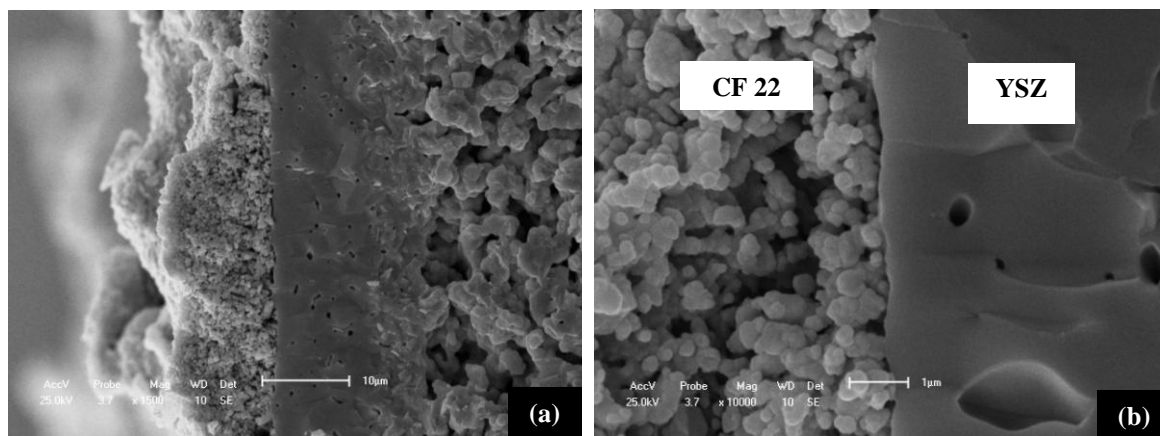


Figura 4.32: Micrografias da (a) seção transversal e da (b) interface camada funcional-eletrólito para a célula unitária CF 22/ZrO₂/YSZ/YSZ-NiO.

As imagens obtidas por MEV indicam que a aplicação da intercamada de ZrO₂ melhora a aderência na interface filme/substrato. Do contrário, a Figura 4.33 (b) ilustra a menor aderência do filme quando da não utilização desta intercamada. Independente do tipo de substrato utilizado (ZrO₂/YSZ/YSZ-NiO ou YSZ) as espessuras das camadas funcionais variam entre 19 e 29 μm. A literatura especializada relata que esta é a faixa de espessura otimizada para a camada funcional LSM/YSZ, por não apresentar mudanças significativas na sua atividade eletroquímica [BELARDI et al, 2008]. Neste trabalho, a camada funcional com maior potencial para aplicação como catodo composto foi encontrada na célula unitária CF 15/ZrO₂/YSZ/YSZ-NiO, por apresentar porosidade, espessura e aderência adequadas.

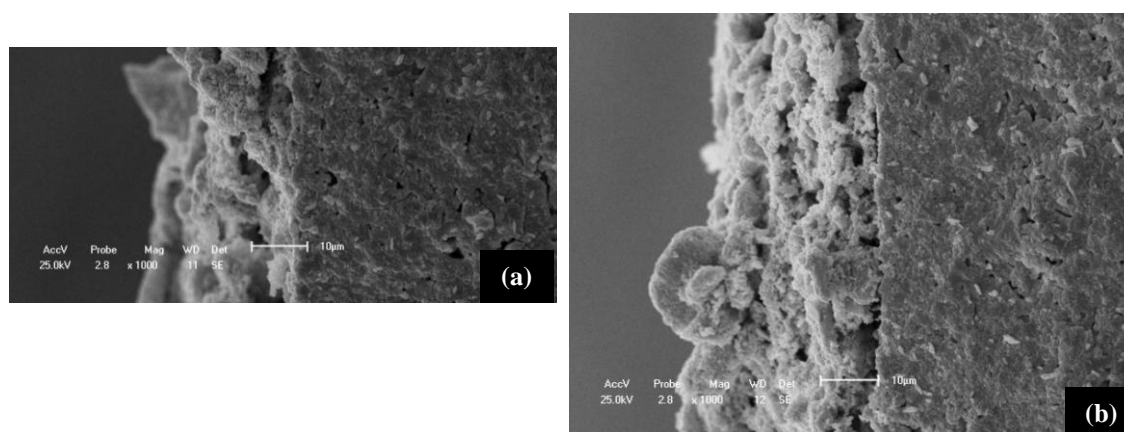


Figura 4.33: Micrografias das seções transversais das meia-células (a) CF 15/YSZ e (b) CF 22/YSZ.

5

Conclusões

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados experimentais, as seguintes conclusões foram formuladas:

- O método dos precursores poliméricos, combinado ao processamento cerâmico por moagem de alta energia, proporcionou a obtenção de pós $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,15$ ou $0,22$) nanocristalinos com estreita faixa de distribuição de tamanho de partícula/aglomerado e reduzido grau de aglomeração;
- Os resultados da análise dilatométrica mostraram que as composições $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$ apresentam coeficientes de expansão térmica (α) similares e compatíveis com o do eletrólito YSZ, o que é desejável a fim de se evitar o trincamento da CCOS durante a sua operação;
- Nos filmes finos de LSM 22 obtidos em substratos de vidro, após sinterização a 500 °C por 2 h, observou-se a ocorrência de apenas 1 pico característico da fase perovskita, sugerindo que temperaturas mais elevadas devem ser adotadas para total cristalização dos filmes;
- Nos filmes de LSM 22 e das camadas funcionais CF 15 e CF 22 em substratos de $\text{ZrO}_2/\text{YSZ}/\text{YSZ}-\text{NiO}$, além das fases perovskitas (LSM 15 e LSM 22) foram encontradas pequenas quantidades dos óxidos de lantânio (La_2O_3) e ítrio (Y_2O_3), e dos zirconatos de lantânio ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) e estrôncio (ZrSrO_3), fases secundárias que podem comprometer o bom funcionamento da CCOS;
- O spin coating de resinas obtidas pelo método dos precursores poliméricos inviabiliza a preparação de catodos de alta porosidade, podendo vir a ser utilizado para a produção de eletrólitos densos;
- Os filmes compósitos de LSM/YSZ apresentaram porosidade de até 20,5%, próxima da requerida para uma rápida difusão do oxigênio através do catodo (20-40%);

-
- A análise microestrutural por MEV indicou a eficiência da intercamada nanométrica de ZrO_2 no aumento da aderência filme/substrato;
 - A estrutura catodo/eletrólito/anodo contendo a camada funcional CF 15 e intercamada de ZrO_2 (CF 15/ ZrO_2 /YSZ/YSZ-NiO), reuniu as melhores características de porosidade, espessura e aderência filme/substrato, sendo a mais indicada para aplicação como célula unitária do tipo CCOS.

6

Sugestões para Trabalhos

Futuros

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros propõem-se:

- Estudar a reologia de suspensões cerâmicas dos compósitos LSM/YSZ;
- Correlacionar o desempenho elétrico dos filmes obtidos com suas respectivas microestruturas;
- Preparar filmes catódicos de LSM e LSM/YSZ utilizando outras técnicas de deposição;
- Estudar as propriedades magnéticas de filmes finos das manganitas de lantânio dopadas com estrôncio;
- Utilizar intercamadas de céria dopada com terras raras.

REFERÊNCIAS

- ALVES, O. L., RONCONI, C. M., GALEMBECK, A. Decomposição de precursores metalorgânicos: uma técnica química de obtenção de filmes finos. *Química Nova*, vol. 25, pp. 69-77, 2002.
- AMADO, R. S., MALTA, L. F. B., GARRIDO, F. M. S., MEDEIROS, M. E. Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações. *Química Nova*, vol. 30, n. 1, 2007.
- AMSIF, M., MARRENO-LÓPEZ, D. MAGRASÓ, A., PEÑA-MARTÍNEZ, J., RUIZ-MORALES, J.C., NÚÑES, P. Synthesis and characterisation of BaCeO₃-based proton conductors obtained from freeze-dried precursors. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, pp. 131–138, 2009.
- ATKINSON, A., BARNETT, S., GORTE, R.J., IRVINE, J.T.S., MCEVOY, A.J., MOGENSEN, M., SINGHAL, S.C., VOHS, J. Advanced Anodes for high-temperature Fuel Cells. *Nature Materials*, vol. 3, n. 1, pp. 17-27, 2004.
- BELARDI, R.M., DOMINGUES, R.Z., MATENCIO, T., BRANT, M.C. A importância da camada funcional em meia-células catódicas para pilhas PaCOS. *Matéria*, vol. 13, n. 3, pp. 522 – 532, 2008.
- BISBAL, R., LEAL, C., ZAMBRANO, A., LEE, Y. N. Revista de la Facultad de Ingenieria de la U.C.V., vol. 16, nº 2, pp. 61-67, 2001.
- CÂMARA, M. S. C. Síntese e caracterização a nível nanométrico da fase Li₂(M)Ti₃O₈, M = Zr, Co e Ni pelo método Pechini. 2004. 132f. Tese de Doutorado – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- CARRENÕ, N. L. V., LEITE, E. R., SANTOS, L. P. S., FILHO-LISBOA, P. N., LONGO, E., ARAÚJO, G. C. L., BARISON, A., FERREIRA, A. G., VALENTINI, A., PROBST, L. F. D. Síntese, caracterização e estudo das propriedades catalíticas e magnéticas de nanopartículas de Ni dispersas em matriz mesoporosa de SiO₂. *Química Nova*, vol. 25, n. 6, pp. 935-942, 2002.
- CARVALHO, W. M. Estudo da moagem de alta energia e sinterização de pós compósitos W-Cu. 2008, 70f. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- CASALI, G. P. Pigmentos cerâmicos nanométricos à base de CeO₂ dopado com Pr₆O₁₁, NiO e CoO. 2005. 133f. Tese de Doutorado – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- CELA, B. Síntese e caracterização de La_{1-x}Sr_xMnO₃ (x = 0,15 e 0,22) para catodo de SOFC visando utilização de gás natural como combustível. 2008. 58f. Monografia – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

CHENA, K., LU, Z, CHENB, X., AI, N., HUANG, X., DU, X., SU, W. Development of LSM-based cathodes for solid oxide fuel cells based on YSZ films. *Journal of Power Sources*, vol. 172, pp. 742–748, 2007.

CHIBA, R., VARGAS, R. A., ANDREOLI, M., SEO, E. S. M. Pós de manganito de lantânio dopado com estrôncio utilizado como catodo em células a combustível de óxido sólido. *Revista Ciências Exatas*, vol. 11, n. 1, p. 71-79, 2005.

CHIBA, R., VARGAS, R. A., ANDREOLI, M., SEO, E. S. M. Influência das concentrações do dopante estrôncio na síntese de manganito de lantânio. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

CHIBA, R.; VARGAS, R.A.; ANDREOLI, M. e SEO, E.S.M. Catodo para célula a combustível de óxido sólido: síntese e caracterização de manganito de lantânio dopado com estrôncio. *Matéria*, vol. 12, n. 3, 2007.

DARBANDI, A. J., ENZ, T., HAHN, H. Synthesis and characterization of nanoparticulate films for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, v. In, p. Press, 2009.

FLORIO, D. Z., FONSECA, F. C., FRANÇA, Y. V., BERTON, M. A. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

FLORIO, D. Z., FONSECA, F. C., MUCCILLO, E. N. S., MUCCILLO, R. Materiais cerâmicos para células a combustível. *Cerâmica*, vol. 50, nº. 316, pp. 275-290, 2004.

FLORIO, D. Z., VARELA, J. A., FONSECA, F. C., MUCILLO, E. N. S., MUCCILLO, R. Direcionamentos da tecnologia industrial de células a combustível de óxidos sólidos. *Química Nova*, vol. 30, n. 5, pp. 1339-1346, 2007.

FORNER, A. A. C. Magnetismo a temperatura ambiente em polímeros derivados de politiofeno sintetizados eletroquimicamente. 2003. 170f. Tese de Doutorado – Universidade Federal do São Carlos, São Carlos.

FU, Y. P. Ionic conductivity and mechanical properties of Y₂O₃-doped CeO₂ ceramics synthesis by microwave-induced combustion. *Ceramics International*, vol. 35, pp. 653–659, 2009.

GAUDON, M.; LABERTY-ROBERT, C.; ANSART, F.; STEVENS, P., ROUSSET, A. New chemical process for the preparation of fine powders and thin films of LSM_x-YSZ composite oxides. *Solid State Sciences*, vol. 5, pp. 1377-1383, 2003.

GAUDON, M.; LABERTY-ROBERT, C.; ANSART, F.; STEVENS, P., ROUSSET, A. Preparation and characterization of La_{1-x}Sr_xMnO_{3+δ} (0 ≤ x ≤ 0,6) powder by sol-gel processing. *Solid State Sciences*, vol. 4, pp. 125-133, 2002.

- GHOSH, A., SAHU, A.K., GULNAR, A.K., SURI, A.K. Synthesis and Characterization of Lanthanum Strontium Manganite. *Scripta Materialia*, vol. 52, pp. 1303-1309, 2005.
- GIL, V., TARTAJ, J., MOURE, C. Chemical and thermomechanical compatibility between Ni–GDC anode and electrolytes based on ceria. *Ceramics International*, vol. 35, pp. 839–846, 2009.
- GOODENOUGH, J.B., HUANG, Y.-H. Alternative anode materials for solid oxide fuel cells *Journal of Power Sources*, vol. 173, pp. 1–10, 2007.
- GORMAN, B. P., ANDERSON, H. U. Processing of composite thin film solid oxide fuel cell structures. *Journal American Society*, vol. 88, pp. 1747-1753, 2005.
- HANSCH, R., CHOWDHURY, M. R. R., MENZLER, N. H. Screen printing of sol–gel-derived electrolytes for solid oxide fuel cell (SOFC) application. *Ceramics International*, vol. 35, pp. 803–811, 2009.
- HUANG, W., GOPALAN, S., PAL, U. Measurement of partial oxygen ion conductivity of Sr-doped lanthanum manganita. *Journal of Power Sources*, vol. 173, pp. 887–890, 2007.
- IMAPES, *Revista Científica*, vol. 3, n. 3, 2005.
- JASINSKI, P., MOLIN, S., GAZDA, M., PETROVSKY, V., ANDERSON, H. U. Applications of spin coating of polymer precursor and slurry suspensions for Solid Oxide Fuel Cell fabrication. *Journal of Power Sources*, v. In, p. Press, 2009.
- JIANG, S.P. Issues on development of (La,Sr)MnO₃ cathode for solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, vol. 124, pp. 390–402, 2003.
- JIANG, S. P. Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells: a review. *Journal Materials Science*, vol. 43, pp 6799–6833, 2008.
- JIANG, Z., ZHANG, L., CAI, L., XIA, C. Bismuth oxide-coated (La,Sr)MnO₃ cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells with yttria-stabilized zirconia electrolytes. *Electrochimica Acta*, vol. In, p. Press, 2009.
- KHARTON, V.V., MARQUES, F.M.B., ATKINSON, A. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review. *Solid State Ionics*, vol. 174, pp. 135-149, 2004.
- LIMA, J. P. H. Redes neurais artificiais aplicadas à otimização de processos de deposição de filmes finos poliméricos. 2006. 105f. Dissertação de Mestrado – Universidade de São Paulo, São Paulo.
- LUURTSEMA, G. A. Spin coating for rectangular substrates. 1997. Dissertação de Mestrado – University of California, Berkeley.
- MACEDO, D. A. Síntese e processamento por moagem de alta energia de materiais aplicados a células a combustível de óxido sólido. 2007. 56f. Monografia – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

MACEDO, M. C. Síntese e caracterização de manganitas de lantânio e zircônia estabilizada com ítria visando sua aplicação como componentes de células a combustível de óxidos sólidos. 2005. 84f. Monografia – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

MAIA, L. J. Q. Síntese e caracterização de filmes finos do sistema Y_2O_3 - Er_2O_3 - Al_2O_3 - B_2O_3 para aplicação como amplificadores ópticos planares. 2006, 246f. Tese de Doutorado – Universidade de São Carlos, São Carlos.

MAMBRINI, G.P. Filmes finos de $LaNiO_3$ depositados sobre substratos monocristalinos pelo método dos precursores poliméricos. 2004, 98f. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de São Carlos, São Paulo.

MARQUES, R. F. C., JAFELICCI JÚNIOR, M., SANTOS, C. O. P. JARDIM, R. F., SOUZA, J. A., GODOI, R. H. M., VARANDA, L. C. Nanoparticles of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ perovskites. *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 38, n. 5, pp. 2892-2894, 2002.

MARTINELLI, D. M. H. Síntese e caracterização de catalisadores de $LaNiO_3$ não suportados e suportados em Al_2O_3 e ZrO_2 para a reforma a vapor do metano. 2007. 92f. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

MUCCILLO, R., MUCCILLO, E. N. S. Pesquisa e desenvolvimento em cerâmicas eletroeletrônicas no IPEN. *Cerâmica*, vol. 45, nº. 294, p.13-19, 1999.

NAGABHUSHANA, B.M.; CHAKRADHAR R.P.S; RAMESH, K.P.; SHIVAKUMARA, C.; CHANDRAPPA, G.T. Low temperature synthesis, structural characterization, and zero-field resistivity of nanocrystalline $La_{1-x}Sr_xMnO_{3+\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 0.3$) manganites. *Materials Research Bulletin*, vol. 41, pp. 1735–1746, 2006.

OLIVEIRA, I. R., STUDART, A. R., PILEGGI, R. G., PANDOLFELLI, V. C. *Dispersão e Empacotamento de Partículas*, Fazenda Arte Editorial, São Paulo (2000).

PAN, Y., ZHU, J. H., HU, M. Z., PAYSANT, E. A. Processin of YSZ thin films on dense and porous substrates. *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, pp. 1242– 1247, 2005.

PESSOA, R. C. Estabilização da zircônia em matriz de sílica amorfa. 2005. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

PIAO, J. SUN, K. ZHANG, N., XU, S. A study of process parameters of LSM and LSM-YSZ composite cathode films prepared by screen-printing. *Journal of Power Sources*, vol. 175, pp. 288–295, 2008.

PICCOLI, R., MEXIAS, A., FIGUEIRA, R., MONTEDO, O. Características das principais técnicas analíticas aplicadas à caracterização de materiais. 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006, Foz do Iguaçu, Paraná.

RABELO, S. S., VENÂNCIO, S. A., PAES JR, H. R., SILVA, G. C., MIRANDA, P. E. V. Influência do Substrato nas Propriedades Estruturais e Morfológicas de Filmes de Manganita de Lantânio Dopados com Estrôncio Depositados por Spray-Pirólise. *Matéria*, vol. 12, n. 1, pp. 44 – 53, 2007.

- RANIERI, A. R. Estudo da formação de fases secundárias no compósito LSM/YSZ. 2007, 92f. Dissertação de Mestrado – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- REY, J. F. Q., MUCCILLO, E. N. S. Parâmetros de rede em condutores de íons oxigênio com estrutura fluorita: estudo da solução sólida céria-ítria. *Cerâmica*, vol. 48, n. 307, pp.157-162, 2002.
- ROCHA, R. A., MUCCILLO, E. N. S. Efeito da temperatura de calcinação e do teor de dopante nas propriedades físicas da céria-gadolínia preparada pela complexação de cátions com ácido cítrico. *Cerâmica*, vol. 47, n. 304, pp. 219-224, 2001.
- RODRIGUES, C.H.M., TONIATO, M., PAES JR, H.R. Deposição de filmes de ZEI 8% em mol por sistema de spray pirólise modificado. *Matéria*, vol. 13, n. 3, 2008.
- SAHU, A. K., GHOSH, A., SURI, A. K. Characterization of porous lanthanum strontium manganite (LSM) and development of yttria stabilized zirconia (YSZ) coating. *Ceramics International*, vol. In, p. Press, 2009.
- SANTOS, C. M. Caracterização de filmes finos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ e $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ produzidos via síntese química. 2007. 115f. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual Paulista, Bauru.
- SANTOS, L. P. S. Caracterização óptica e estrutural de PbTiO_3 nanoestruturado obtido por moagem mecânica de alta energia. 2002. 57f. Dissertação de Mestrado – Universidade de São Paulo, São Carlos.
- SIGAUD, L. M. Caracterização da emissão de radiação na faixa de UV induzida por elétrons em materiais em forma de filmes finos. 2005, 112f. Dissertação de Mestrado - Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro.
- SILVA, M. A., ALENCAR, M. G. F., FIÚZA, R. P., BOAVENTURA, J. S. Preparação e Avaliação de Célula a Combustível do Tipo PaCOS Unitária com Anodo a base de Níquel e Cobalto. *Matéria*, vol. 12, n. 1, pp. 72 – 85, 2007.
- SILVA, M. A., BOAVENTURA, J. S., ALENCAR, M. G., CERQUERIA, C. P. Prototype development of solid oxide fuel cells with direct reformation. *Matéria*, vol. 12, n. 1, 2007.
- SILVA, W. J., MELO, D. M. A., SOARES, S. F. C. et al. Síntese de manganita de lantânio com substituição parcial do La por Sr pelo método citrato. *Matéria*, vol.12, n.º.1, p.65-71, 2007.
- SOUZA, J., PAES JR., H. R. CeO_2 thin films deposited by spray pyrolysis. *Matéria*, vol. 12, n. 1, 2007.
- SOUZA, S., VISCO, S., J., JONGHE, L. C. Thin-film solid oxide fuel cell with high performance at low-temperature. *Solid State Ionics*, vol. 98, pp. 57-61, 1997.
- TADOKORO, S. K., MUCCILLO, E. N. S. Microstructure and electrical conductivity in $\text{Ce}_{0.85}\text{Y}_{0.15-x}\text{R}_x\text{O}_{2-\text{delta}}$ (R=Pr, Tb). *Cerâmica*, vol. 53, n. 325, 2007.

- TODOROVSKA, R., PETROVA, N., TODOROVSKY, D. Spray pyrolysis deposition of YSZ and YSZ-Pt composite films, *Applied Surface Science*, vol. 252, pp. 1266-1275, 2005.
- TRINDADE, G. S., VILLALOBOS, P. R., MIRANDA, P. E. V. Fabricação de suspensões cerâmicas para anodos de PaCOS suportadas pelo eletrólito. *Matéria*, vol. 12, n. 1, 2007.
- ULLMANN, H., TROFIMENKO, N., TIETZ, F., STÖVER, D., AHMAD-KHANLOU, A. Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes. *Solid State Ionics*, vol. 138, pp. 79–90, 2000.
- VARGAS, R.A., CHIBA, R., ANDREOLI, M., SEO, E. S. M. Síntese e caracterização dos pós de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. *Matéria*, vol. 12, n. 1, 2007.
- VENÂNCIO, S. A. Síntese e caracterização de filmes de manganita de lantânio dopados com estrôncio utilizados como cátodos em pilhas a combustível do tipo óxido sólido. 2005. 117f. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual do Norte Fluminense.
- WANG, Z., WENG, W., CHEN, K., SHEN, G., DU, P., HAN, G. Preparation and performance of nanostructured porous thin cathode for low-temperature solid oxide fuel cells by spin-coating method. *Journal of Power Sources*, vol. 175, pp. 430–435, 2008.
- XU, X., XIA, C. HUANG, S., PENG, D. YSZ thin films deposited by spin-coating for IT-SOFCs. *Ceramics International*, vol. 31, pp. 1061–1064, 2005.
- YE, F., WANG, Z., WENG, W., CHENG, K., SONG, C., DU, P., SHEN, G., HAN, G. Spin-coating derived LSM-SDC films with uniform pore structure, *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 5206–5209, 2008.
- ZHANG, M., YANG, M., HOUA, Z., DONGA, Y., CHENGA, M. A bi-layered composite cathode of $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ -YSZ and $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ - $\text{La}_{0,4}\text{Ce}_{0,6}\text{O}_{1,8}$ for IT-SOFCs. *Electrochimica Acta*, vol. 53, pp. 4998–5006, 2008.