

FILMES DE LSCF DEPOSITADOS POR SPRAY-PIRÓLISE ¹

Laryssa dos Santos Almeida ²
Valtency Ferreira Guimaraes ³
Herval Ramos Paes Junior ⁴

RESUMO

O emprego de materiais em pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS), dispositivo eficiente e ambientalmente correto para a produção de energia, desperta o desenvolvimento de tecnologias. A cobaltita férrica de lantânio dopada com estrôncio (LSCF) é um material cerâmico com estrutura da perovskita que tem se destacado no ramo de pesquisas para sua utilização como catodo em PaCOS. Os filmes foram sintetizados pela técnica de spray-pirólise em substratos de quartzo. Estudou-se a influência de diferentes tempos de tratamento térmico realizados na temperatura de 800°C nas propriedades dos filmes. As amostras foram analisadas eletricamente através da medida da variação da condutividade elétrica com a temperatura, estruturalmente por difração de raios-X (DRX) e morfologicamente por microscopia ótica (MO). As energias de ativação do processo de condução elétrica variaram entre 0,33 – 0,81 eV.

Palavras-chave: Pilha a combustível de óxido sólido; Spray-pirólise; Filmes de LSCF; Condutividade elétrica.

LSCF FILMS DEPOSITED BY SPRAY-PYROLYSIS

Abstract

The materials used in the solid oxide fuel cells (SOFC), efficient and environmentally correct device for the production of energy, awaken the development of technologies. The lanthanum ferric cobaltite doped with strontium (LSCF) is a ceramic material with the perovskite structure that stands out in the field of research for its use as cathode in SOFC. The films were synthesized by spray-pyrolysis technique on quartz substrates. It was studied the influence of different times of heat treatment performed at a temperature of 800°C in the properties of the films. The samples were characterized electrically by measuring the variation of electrical conductivity with temperature, structurally by X-ray diffraction (XRD) and morphologically by optical microscopy (OM). The activation energies of the electrical conduction process ranged between 0.33 to 0.81 eV.

Key words: Solid oxide fuel cell; Spray-pyrolysis; LSCF films; Electrical conductivity.

¹ *Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

² *Graduanda de Engenharia Metalúrgica e de Materiais /UENF, bolsista PIBIC/UENF.*

³ *Matemático, Químico e Físico, M.Sc., Doutorando PPGECM/UENF, Professor CEDERJ*

⁴ *Eng.º Eletrônico, M.Sc., D.Sc., Professor Associado, LAMAV/CCT/UENF.*

1 INTRODUÇÃO

A pilha a combustível é vista como uma fonte alternativa de energia promissora, por se tratar de uma forma de geração limpa, silenciosa e eficiente. A pilha a combustível é um dispositivo eletroquímico constituído de dois eletrodos (anodo e catodo) separados por um eletrólito em que um combustível e um agente oxidante reagem convertendo diretamente a energia eletroquímica da reação em energia elétrica e térmica.⁽¹⁾

O desenvolvimento de pilhas a combustível de óxido sólido (SOFC) é fundamentalmente dependente do desenvolvimento de materiais cerâmicos específicos por isso tais materiais têm sido estudados amplamente durante várias décadas. Entretanto, ainda existem desafios tecnológicos que precisam ser vencidos, principalmente, em relação à temperatura de operação buscando a possibilidade de um aumento do tempo de vida e a redução dos custos de operação desses dispositivos. Sendo assim, continuam os trabalhos de pesquisa e de desenvolvimento na busca de materiais compatíveis para operacionalizar esses dispositivos em altas temperaturas ($T > 1.000\text{ }^\circ\text{C}$), assim como em temperaturas intermediárias ($500\text{ }^\circ\text{C} - 800\text{ }^\circ\text{C}$).⁽¹⁻³⁾

Os eletrodos deste tipo de pilha devem atender os requisitos necessários para serem compatíveis com o eletrólito sólido, no caso em estudo há interesse na preparação de um material cerâmico para o uso como componente catódico que possua grande atividade catalítica, elevada condutividade eletrônica e alta mobilidade para o transporte de íons óxidos. Para satisfazer estas necessidades, os eletrodos são confeccionados com materiais cerâmicos com estrutura cristalina do tipo perovskita (ABO_3) e com íons lantanídeos na sua composição. Dessa classe de materiais destacam-se as manganitas, cobaltitas e ferritas de lantânio dopadas.⁽²⁻⁴⁾

O composto LSCF ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ – LSCF) obtido pela técnica de deposição de filmes por spray-pirólise tem se destacado em termos de desempenho.⁽⁵⁾ No entanto, este trabalho consiste em sintetizar filmes de LSCF utilizando a técnica spray-pirólise e estudar a influência dos parâmetros de deposição e das condições de processamento térmico sobre as propriedades dos filmes para sua aplicação como eletrodo catódico de pilhas PaCOS–TI. Para finalizar tais filmes foram caracterizados eletricamente através da medida da variação da condutividade elétrica com a temperatura, estruturalmente por difração de raios-X (DRX) e morfológicamente por microscopia ótica (MO).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Método de Deposição por Spray-pirólise

A técnica de deposição de filmes por spray-pirólise é uma variante dos processos de CVD, na qual se faz incidir um spray de uma solução aquosa (nitratos, cloretos ou acetatos), contendo sais (cátions) solúveis com átomos do composto desejado, sobre um substrato previamente aquecido. No substrato irá ocorrer a vaporização dos reagentes voláteis e posterior decomposição térmica na superfície do substrato, com nucleação e crescimento do filme.⁽⁶⁾

Os principais parâmetros de deposição desta técnica são:

- temperatura de substrato - T_s ($^\circ\text{C}$);
- concentração da solução - C (M);
- fluxo da solução - Φ_s (mL/min);

- pressão do gás de arraste – P_g (Kgf/cm²);
- tempo de deposição – t (min); e
- distância entre o bico atomizador e o substrato – d (cm).

A metodologia empregada para a obtenção dos filmes de LSCF será apresentada nos itens seguintes. Os parâmetros adotados na deposição basearam-se em trabalhos publicados e divulgados referentes a tal composto.

2.2 Preparação e Limpeza dos Substratos

Antes da deposição, os substratos foram obtidos de lâminas de quartzo que são cortadas e limpas de acordo com as seguintes etapas:

- corte dos substratos do tamanho desejado;
- lavagem cuidadosa com detergente neutro para remoção de gordura e pequenas partículas aderidas ao substrato;
- enxágue em água deionizada e fervura na mesma com detergente durante 15 minutos;
- limpeza por ultra-som dos substratos mergulhados em álcool etílico durante 15 minutos; e
- secagem com sopro de ar comprimido.

2.3 Preparação da Solução Precursora

A solução precursora foi preparada utilizando nitrato de lantânio hexahidratado ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Aldrich, 99%), cloreto de estrôncio (SrCl_2) (Aldrich, 99,9%), nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Aldrich, 99,9%) e nitrato de ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) (Aldrich, 99,9%) dissolvidos em água deionizada e álcool etílico na proporção de três partes de álcool para uma parte de água (3:1).

A solução líquida preparada conteve os precursores La:Sr:Co:Fe na razão molar 6:4:2:8 adicionados na ordem citada ao solvente.

2.4 Deposição dos Filmes LSCF

O sistema de deposição por spray-pirólise disponível na Oficina de Filmes - LAMAV na UENF possibilitou a preparação dos filmes de LSCF.

A solução precursora é colocada no recipiente enquanto o substrato é posicionado na chapa aquecida cuja temperatura é controlada por um termopar ligado a um multímetro digital. O fluxo da solução é previamente medido e quando a temperatura de deposição é atingida o bico atomizador recebe a pressão do gás de arraste.

O fluxo da solução, ao sair da extremidade do bico atomizador, recebe um impacto do fluxo do gás de arraste em alta velocidade formando um spray que sai de forma cônica, pela extremidade inferior do bico. Este spray desce e incide perpendicularmente sobre o substrato aquecido sobre a chapa.⁽⁵⁾

Os parâmetros adotados para a deposição dos filmes por spray-pirólise são apresentados no Quadro 1.

Quadro 1. Parâmetros de Deposição para filmes de LSCF.

Parâmetros	Valores
Temperatura de substrato (T_s)	400 °C
Concentração da solução (C)	0,03 mol/L
Fluxo da solução (Φ_s)	1mL/min
Pressão do gás de arraste (P_g)	1,5 Kgf/cm ²
Tempo de deposição (t)	20 min
Distância entre o bico atomizador e substrato (d)	26 cm

2.5 Pré-tratamento Térmico

Ao submeter o filme à etapa de pré-tratamento o mesmo ficou cerca de 20 minutos exposto a uma temperatura de 500°C sobre a chapa após deposição para que houvesse secagem do filme depositado e remoção dos solventes residuais.

2.6 Tratamento Térmico

Os tratamentos térmicos foram realizados em forno tipo mufla EDG disponível na Oficina de Filmes – LAMAV / UENF. As amostras, identificadas no Quadro 2, foram analisadas de acordo com a variação do tempo de tratamento térmico a qual foram submetidas e manteve-se a temperatura de 800°C.

Quadro 2. Identificação das amostras de LSCF em função do tempo de tratamento térmico.

Amostra	Tempo de Tratamento Térmico (h)
A	0
B	1
C	2
D	4
E	6

O tratamento térmico visa o melhoramento estrutural dos filmes e a formação da fase perovskita, e assim permite que os filmes obtenham as propriedades requeridas para serem utilizados como catodo em pilhas PaCOS.

2.7 Caracterização Elétrica

A condutividade elétrica dos semicondutores é bastante dependente da temperatura e aumentará mediante o efeito líquido de sua elevação. Através dela pode-se obter a energia de ativação do processo de condução elétrica.⁽⁷⁾

A dependência matemática da condutividade (σ) em relação à temperatura absoluta (T) pode ser expressa pela seguinte equação de Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{KT}\right) \quad (\text{Equação 1})$$

onde: σ = Condutividade elétrica a uma temperatura T;
 σ_0 = Condutividade intrínseca do material;
 E_a = Energia de Ativação para o processo de condução;
 k = Constante de Boltzmann; e
 T = Temperatura (K).

Considerando-se que σ_0 pode ser dependente da temperatura realiza-se a seguinte substituição na Equação 1:

$$\sigma = CT^\eta \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{KT}\right) \text{ (Equação 2)}$$

onde: C é uma constante e η depende do mecanismo de condução. O mecanismo de condução em questão trata-se de pequenos polarons para um sólido iônico polar, justificando o uso de $\eta = -1$ característico.⁽⁸⁾

A equação acima pode ser ajustada com logaritmos naturais, obtendo-se então:

$$\ln \sigma \cdot T = C - \frac{E_a}{K} \cdot \frac{1}{T} \text{ (Equação 3)}$$

Através da determinação do coeficiente angular da reta (Equação 3) que se refere ao valor de $-\left(\frac{E_a}{K}\right)$, obtida pela ferramenta de análise estatística do software Origin 8.0, a energia de ativação é calculada.

$$\Delta E = K \cdot a \text{ (Equação 4)}$$

onde K é a constante de Boltzmann ($8,62 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$) e a é o coeficiente angular da curva em análise.

Existem vários métodos usados para determinação da resistividade elétrica (ρ). Os filmes de LSCF foram caracterizados eletricamente através do método das duas pontas mediante a variação da condutividade elétrica com a temperatura.⁽⁹⁾ A maioria das composições de LSCF demonstrou condutividade elétrica mais elevada em comparação com o catodo de LaMnO_3 dopada com Sr usado atualmente e alta condutividade de íons oxigênio.⁽⁵⁾

A amostra foi colocada em uma chapa aquecedora e conectada a dois contatos ôhmicos coplanares. Estes foram conectados ao multímetro, modelo HP 3440A, operando na função de medida de resistência, programado para que atue com impedância de entrada maior que $10 \text{ G}\Omega$. A temperatura da chapa era controlada através de um termopar.

Os valores de resistividade foram obtidos para faixa de temperatura variando entre 700°C – 400°C em intervalos de 20°C . O tratamento dos dados baseia-se na construção da curva $\ln(\sigma \times T) \times \frac{10^3}{T}$ com o auxílio do software Origin 8.0 e posterior análise da variação da condutividade elétrica com a diminuição da temperatura. Através das curvas obtidas calculou-se a energia de ativação (ΔE) do processo de condução elétrica de cada filme.

2.8 Caracterização Estrutural e Morfológica

A análise estrutural por difração de raios-X é feita para identificar a estrutura cristalina, identificar as fases presentes e quantificar a composição fásica. A análise microestrutural visa à determinação de micro-rugosidades, trincas e possíveis heterogeneidades nos filmes causadas durante o processo de deposição e/ou tratamento térmico.

A identificação das fases dos filmes de LSCF tratados termicamente foi feita utilizando-se um difratômetro de raios-X marca XRD-7000 da Shimadzu, com radiação Cu-K α , passo de 0,02 $^\circ$ e velocidade de varredura de 0,25 $^\circ$ /min. A morfologia foi verificada com a utilização de um microscópio ótico Neophot-32 com sistema de imagem com câmera CCC acoplado através do qual foram obtidas micrografias em campo claro com aumento de 200X e 500X.

3 RESULTADOS

3.1 Caracterização Elétrica

A Figura 1 exibe as curvas representativas para a variação da condutividade elétrica em função da temperatura para as amostras de LSCF tratadas termicamente em distintos intervalos de tempo – A, B, C, D e E.

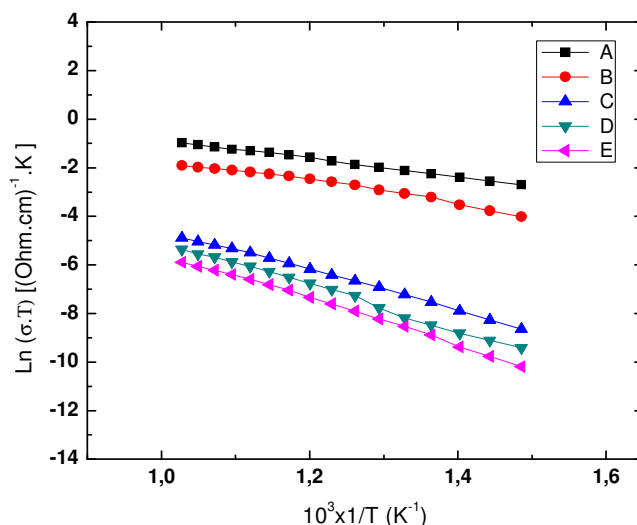


Figura 1. Variação de $\ln(\sigma \times T)$ com o inverso da temperatura de medida para filmes de LSCF depositados com fluxo de solução de 1 ml/min em função do tempo de tratamento térmico.

As energias de ativação das curvas dos filmes relacionados na Figura 1 encontram-se no Quadro 3.

Quadro 3. Variação da energia de ativação do processo de condução elétrica de filmes de LSCF com o tempo de tratamento térmico.

Amostra	ΔE (eV)
A	0,33
B	0,39
C	0,71
D	0,79
E	0,81

3.2 Caracterização Estrutural e Morfológica

A Microscopia Ótica (MO) possibilitou a obtenção de micrografias através das quais se visualizou o aspecto microscópico da superfície dos filmes cerâmicos. É possível a observação da morfologia, de defeitos e descontinuidades estruturais presentes como trincas e sais residuais da solução precursora.

Na análise MO observou-se a morfologia da superfície dos filmes de LSCF obtidos após a etapa de tratamento térmico. A Figura 2 (a-e) apresenta as micrografias das amostras.

Na Figura 3 é apresentado o difratograma de raios-X correspondente à amostra E. Os filmes se mostraram cristalinos combinando bem com a fase ortorrômbica da perovskita, no qual todos os picos correspondem ao padrão JCPDS # 48-0124. Os picos obtidos são comparáveis com os encontrados em difratogramas determinados por Beckel et. al.^(3,10) para os filmes catódicos de LSCF. Não são percebidos picos referentes à fases secundárias do material, uma vez que segundo Beckel et al.⁽¹⁰⁾ fases secundárias se formam apenas para temperaturas de tratamento térmico acima de 1.000°C.

Não foram observadas diferenças significativas nos difratogramas desses filmes para os diferentes tempos de tratamento térmico na temperatura de 800°C conforme relatado em outros trabalhos,^(11,12) nos quais filmes de LSCF foram depositados em condições semelhantes. Deve-se ressaltar que para filmes na condição de como depositados pré-tratados termicamente já se observam os picos correspondentes a fase da perovskita, porém com menor intensidade.

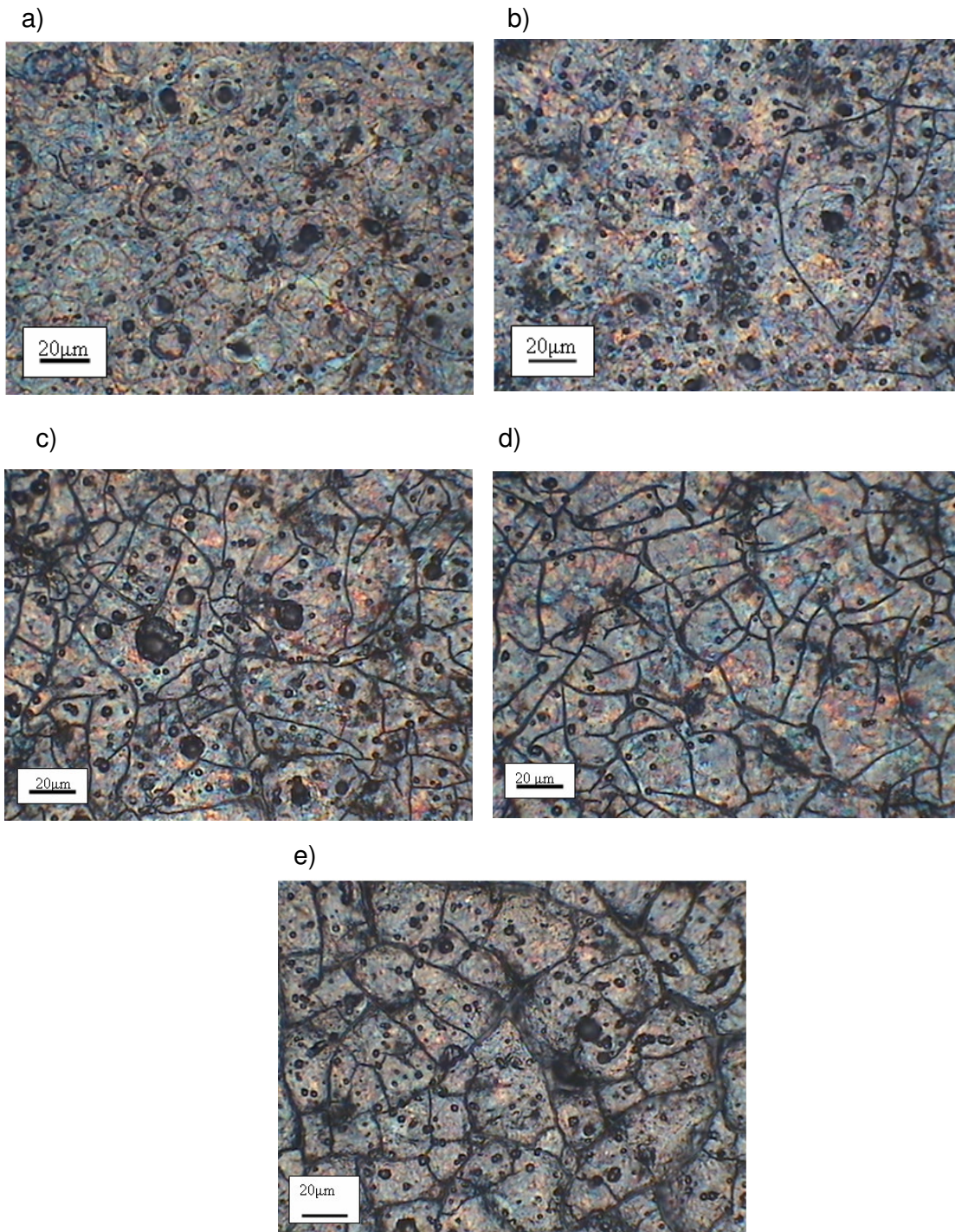


Figura 2 . Micrografias óticas com aumento de 500X dos filmes de LSCF depositados por spray-pirólise: a) Amostra A; b) Amostra B; c) Amostra C; d) Amostra D; e) Amostra E.

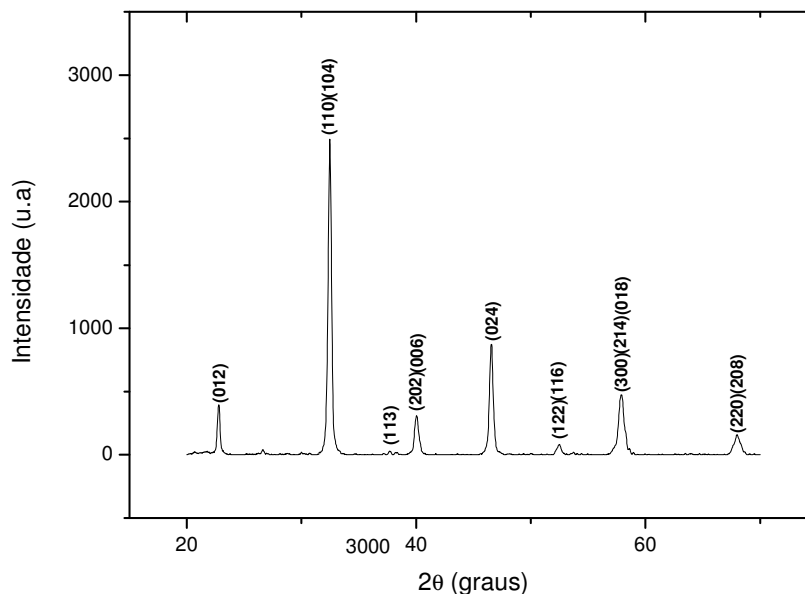


Figura 3. Difratograma de raios-X de filme de LSCF depositado por spray-pirólise – Amostra E.

4 DISCUSSÃO

A condutividade elétrica é uma propriedade que depende das características estruturais do filme, as quais podem variar de acordo com os parâmetros de deposição e condições de tratamento térmico adotados. Na Figura 1 pode-se observar que todos os filmes analisados apresentam um comportamento característico de um material semiconductor. É possível observar uma queda significativa da condutividade elétrica com a temperatura de medida em consequência do tratamento térmico, bem como relacionada com o aumento do tempo de tratamento, na temperatura de 800°C considerada. Resultado similar também foi observado por Guimarães⁽¹²⁾ para filmes de LSCF de mesma composição depositados com um fluxo de solução precursora mais elevado ($\Phi_s = 2$ ml/min). Este decréscimo pode estar relacionado com o aumento da porosidade dos filmes ocasionado pelo tratamento térmico, conforme verificado por análise de microscopia eletrônica de varredura das secções transversais dos mesmos.⁽¹²⁾

Ao medir os valores de condutividade elétrica e energia de ativação de filmes de LSCF depositados em diferentes fluxos espera-se que aqueles depositados com menor fluxo da solução precursora apresentem maiores valores de condutividade elétrica, considerando-se as mesmas condições de tratamento térmico, pois estes tendem a ser mais densos.

Os valores de energia de ativação para o processo de condução elétrica de filmes de LSCF depositados com fluxo de solução precursora de 1 ml/min variaram entre 0,33 eV e 0,81 eV.

Através das micrografias apresentadas na Figura 2 (a-e) torna-se perceptível um aumento do número de trincas nos filmes submetidos a maiores tempos de tratamento térmico. Esta elevação está relacionada ao descasamento do coeficiente de expansão térmica do filme de LSCF e o substrato de quartzo. Fato que também pode contribuir para a degradação na condutividade elétrica dos filmes.

Os resultados obtidos por DRX mostram que a estrutura dos filmes é fortemente dependente das condições de síntese e do tratamento térmico. Nos difratogramas de raios-X para estes filmes é possível identificar as fases correspondentes da perovskita de acordo com o padrão JCPDS #48-0124. Não houve formação de fases secundárias. Os resultados obtidos são similares aos relatados por Beckel et al.^(3,10) para os filmes catódicos de LSCF.

5 CONCLUSÃO

A caracterização elétrica mostrou que ocorre uma degradação da condutividade elétrica para amostras submetidas a tratamento térmico a 800 °C. O nível de degradação e a energia de ativação do processo de condução elétrica aumentam com o incremento do tempo de tratamento térmico. O aparecimento crescente de trincas e o aumento da porosidade durante o tratamento térmico dificulta o desempenho dos filmes de LSCF como catodo em pilhas PaCOS, uma vez que, caso fossem empregados como elemento catódico trabalhariam em temperaturas em torno de 800°C durante consideráveis intervalos de tempo de operação. O tratamento térmico propiciou a formação da estrutura cristalina da perovskita. Assim sendo, torna-se necessário investigar um procedimento para estabilizar as características elétricas e morfológicas destes filmes durante a operação nestas temperaturas.

Agradecimentos

Aos técnicos do Laboratório de Filmes – LAMAV Edmar Vaz de Deus da Silva e Lídia Chagas Carvalho Gomes. Ao PIBIC/UENF pela bolsa e ao CNPq/CT-Energia pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 FURTADO, J.G.M.; SILVA, C.A.S. Materiais cerâmicos para células a combustível de óxido sólido. Revista Metalurgia & Materiais, v. 64, n. 594, p. 569 – 571, nov.2008.
- 2 VARGAS, R.A.; CHIBA, R.; ANDREOLI, M.; SEO, E.S.M. Síntese e caracterização dos pós de $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ e $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$. Revista Matéria, v.12, n.1, p.8- 21, 2007.
- 3 BECKEL, D.; MUECKE, U.P.; GYGER, T.; FLOREY, G.; INFORTUNA, A.; GAUCKLER, L.J. Electrochemical performance of LSCF based thin film cathodes prepared by spray pyrolysis. Solid State Ionics, v.178; n.5-6, p.407-415, jan. 2007.
- 4 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, v.30, n.1, p.189-197, 2007.
- 5 MAGUIRE, E.; GHARBAGE, B.; MARQUES, F.M.B.; LABRINCHA, J.A. Cathode Materials for intermediate temperature SOFCs. Solid States Ionics. v.127, n.3, p. 329 – 335, jan. 2000.
- 6 VENÂNCIO, S. A. Síntese e caracterização de filmes de manganita de lantânio dopados com estrôncio utilizados como catodos em pilhas a combustível de óxido sólido. Dissertação de Mestrado; UENF; Campos dos Goytacazes; RJ; Agosto -2005.
- 7 CALLISTER JR., WILLIAM D.; Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. 5.Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.
- 8 KARIM, D. P., ALDRED, A. T.; Localized level hopping transport in $La(Sr)CrO_3$. Physical Review B. v. 20, n.6, p.22 - 57, set.1979.
- 9 GIROTO, E. M., SANTOS, I. A.; Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente; *Química Nova*; v. 25; n.4; p. 639 – 647, jul. 2002.

- 10 BECKEL, D. DUBACHB, A., GRUNDY, A. N., INFORTUNA, A., GAUCKLER, L.J.; Solid-state dewetting of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3\pm\delta}$ thin films during annealing. Journal of the European ceramic Society. v. 28, p. 49-60, 2008.
- 11 GUIMARAES, V. F., ALMEIDA, L. S., PAES Jr., H. R.; Filmes de Cobaltita Férrica de Lantânio Dopados com Estrôncio (LSCF) para aplicação em Pilhas PaCOS-TI. Submetido para publicação na Revista Matéria.
- 12 GUIMARÃES, V. F.; Preparação e caracterização de catodos de cobaltita férrica de lantânio dopada com estrôncio (LSCF) para pilhas PaCOS – TI. Dissertação de mestrado defendida em fevereiro de 2009 no PPGECEM/UENF.