

# FILMES DE MANGANITA DE LANTÂNIO DOPADOS COM ESTRÔNCIO OU CÁLCIO PARA A UTILIZAÇÃO COMO CATODO EM PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO<sup>1</sup>

Leonardo Marques Gama<sup>2</sup>  
Herval Ramos Paes Junior<sup>3</sup>

## Resumo

Neste trabalho são analisados os efeitos das condições de deposição e tratamento térmico de filmes de manganita de lantânio intrínsecos ( $\text{LaMnO}_3$ ) e dopados com estrôncio ( $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ ) ou cálcio ( $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ ) visando sua aplicação como catodo em Pilhas a Combustível de Óxido Sólido para operação em temperaturas intermediárias (PaCOS-TI). Estes filmes foram depositados por spray-pirólise sobre substratos de quartzo e aço inoxidável tipo 444. Filmes depositados sobre substratos de aço apresentaram uma maior homogeneidade superficial em comparação aos filmes depositados sobre os substratos de quartzo. Os filmes dopados apresentaram maior número de trincas em relação aos filmes intrínsecos. Filmes dopados com Sr apresentaram valores de condutividade elétrica superiores aos filmes intrínsecos e filmes dopados com Ca depositados sobre substratos de mesmo material.

**Palavras-chave:** Manganita de lantânio; Spray-pirólise; Pilhas a combustível de óxido sólido; Catodo.

## LANTHANUM MANGANITE FILMS DOPED WITH STRONTIUM OR CALCIUM USED AS CATHODES IN SOLID OXIDE FUEL CELLS

### Abstract

In this work are investigated the effects of the deposition conditions and thermal processing of intrinsic ( $\text{LaMnO}_3$ ) and doped with strontium ( $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ ) or calcium ( $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ ) lanthanum manganese films. These films were deposited by spray-pyrolysis method on substrates of quartz and ferritic stainless steel type 444. Films deposited on substrates of stainless steel have shown better surface homogeneity in comparison with the films on quartz substrates. A larger number of cracks were found in doped films. Films doped with Sr have shown higher electrical conductivity values than intrinsic films and doped with Ca deposited on substrates of the same material.

**Key words:** Lanthanum manganese; Spray-pyrolysis; Solid oxide fuel cells; Cathode.

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

<sup>2</sup> Graduando em Engenharia Metalúrgica e de Materiais (UENF), Bolsista de IC/PIBIC.

<sup>3</sup> Engenheiro Eletrônico, D.Sc. Engenharia de Materiais – Professor Associado (LAMAV/UENF).

# 1 INTRODUÇÃO

O cenário mundial de fontes de energia apresenta uma crescente exigência de tecnologias que possuam um baixo impacto ambiental. A tecnologia de Pilhas a Combustível, associada a esta situação, se tornou bastante promissora nos últimos anos. Tendo em vista sua eficiência energética e um uso mais racional da energia do ponto de vista ambiental, seu interesse econômico tem crescido nos últimos anos.<sup>(1,2)</sup> Tipicamente, as pilhas PaCOS funcionam a temperaturas próximas de 1.000 °C. Um dos principais problemas a serem solucionados nestes dispositivos é o desenvolvimento de materiais que resistam a extensos períodos de tempo em temperaturas desta ordem. Portanto, é desejável reduzir a temperatura de operação do dispositivo a valores entre 500 °C a 800 °C. Porém, isto causa um aumento da resistividade e os sobrepotenciais nos eletrodos são ampliados e, assim, o desempenho da pilha diminui. Uma das possíveis soluções para este problema é reduzir a espessura dos materiais utilizados na pilha. Isto propicia uma redução nas perdas ôhmicas, além de facilitar o controle das interfaces onde ocorrem as trocas eletrônicas e iônicas.<sup>(3)</sup> A preparação de materiais na forma de filmes apresenta uma vasta aplicação tecnológica, sendo utilizados em diversos dispositivos, dentre os quais podemos citar dispositivos fotovoltaicos, fotoluminescentes, sensores, baterias de estado sólido, células solares, ferramentas de corte, gravadores, leitores magnetos-ópticos e pilhas a combustível.

A escolha do método de deposição do filme está relacionada com a aplicação do material. Até o momento um grande número de técnicas tem sido empregado na preparação de filmes para componentes da pilha, como exemplo: deposição eletroquímica por vapor, deposição química por vapor, deposição física por vapor, deposição por spray assistido por plasma, deposição por spray assistido por chama e spray-pirólise.<sup>(4)</sup> Para este trabalho a técnica escolhida foi a deposição por spray-pirólise. Esta técnica é uma variação do processo de deposição química por vapor. Um spray gerado pela combinação de um gás de arraste e uma solução aquosa contendo os sais solúveis dos elementos do composto desejado, em proporções estequiométricas, é depositado sobre um substrato aquecido. Ocorre a vaporização dos compostos voláteis e a decomposição térmica na superfície do substrato, formando um filme.

Como os demais componentes, o catodo deve obedecer a importantes critérios, como baixo custo, coeficiente de expansão térmica compatível aos outros componentes da pilha, estabilidade de fase, microestrutural e química durante a operação da pilha, alta condutividade elétrica e microestrutura porosa. Além de apresentar alta atividade catalítica para reduzir o oxigênio e ser estável em atmosferas altamente oxidantes.<sup>(1)</sup> Vários óxidos dopados e óxidos mistos têm sido propostos para a atuação como catodo. Os materiais que atualmente apresentam propriedades e custos competitivos são as cerâmicas à base de manganita de lantânio ( $\text{LaMnO}_3$ ) com estrutura perovskita do tipo  $\text{ABO}_3$ . Eles possuem alta eficiência catalítica na redução do oxigênio e são estáveis com relação aos eletrólitos de zircônia estabilizada com ítria. Vários trabalhos realizados na forma mássica demonstraram uma boa condutividade eletrônica.<sup>(5)</sup> A manganita de lantânio dopada com estrôncio é um semicondutor extrínseco tipo p. A condutividade tipo p deve-se à existência de vacâncias de oxigênio, pois ao dopar-se com um íon de valência mais baixa, tal como o  $\text{Sr}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ , a condutividade aumenta significativamente.<sup>(6)</sup> Estes cátions com valência +2 ocupam posições de  $\text{La}^{+3}$  e para

manter o equilíbrio de carga dos íons,  $Mn^{+3}$  oxida-se para  $Mn^{+4}$ . A estequiometria da perovskita resultante é  $La^{+3}_{1-x}Sr^{+2}_xMn^{+3}_{1-x}Mn^{+4}_xO_3$ .

Geralmente as propriedades desses materiais variam com a composição. O que dificulta o desenvolvimento de uma cerâmica que atenda todos os requisitos da pilha simultaneamente.

A condutividade elétrica ( $\sigma$ ) é a grandeza física que indica a facilidade com a qual os portadores de carga de um material serão conduzidos quando sofrem a ação de um campo elétrico. Esta grandeza dependerá das dimensões do corpo e, especificamente, do material usado. Além de depender fortemente da temperatura. Esta dependência pode ser evidenciada na equação de Arrhenius:

$$\sigma = (\sigma_0/T) \exp(-\Delta E/kT) \quad (1.1)$$

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

$$\ln \sigma \cdot T = \ln \sigma_0 - (\Delta E/kT) \quad (1.2)$$

Assim, ao medir a condutividade elétrica destes materiais e representar-se graficamente  $\ln \sigma \cdot T$  versus  $1/T$ , é possível calcular a energia de ativação ( $\Delta E$ ) do processo de condução através da inclinação da reta obtida.

O objetivo deste trabalho é analisar os efeitos das condições de deposição e tratamento térmico de filmes de manganita de lantânio intrínsecos ( $LaMnO_3$ ) e dopados com estrôncio ( $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ ) ou cálcio ( $La_{0,8}Ca_{0,2}MnO_3$ ) depositados por spray-pirólise sobre sua propriedades elétricas e na sua morfologia superficial visando sua aplicação como catodo em Pilhas a Combustível de Óxido Sólido para operação em temperaturas intermediárias (PaCOS-TI).

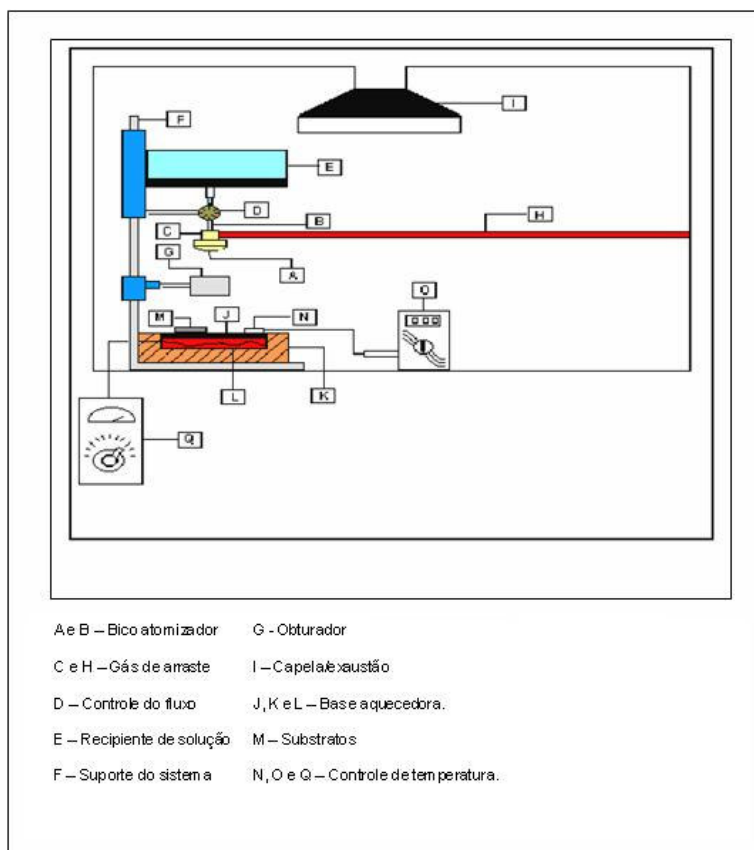
## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

O método de obtenção de filmes de manganita de lantânio intrínsecos e dopados com estrôncio ou cálcio foi a deposição por spray-pirólise em substratos de quartzo ( $0,7 \times 1,0 \text{ cm}^2$ ) e substratos de aço inoxidável ferrítico tipo 444 ( $1,0 \times 1,9 \text{ cm}^2$ ) devidamente preparados. As etapas de preparo das amostras podem ser divididas em 5 passos: corte e limpeza do substrato, preparo da solução, deposição, pré-tratamento térmico e tratamento térmico.

Os substratos, tanto de aço quanto de quartzo, foram cortados em pequenas lâminas retangulares. Após o corte, as lâminas passaram por um rigoroso processo de limpeza com o intuito de obter uma superfície completamente livre de impurezas que possam interferir na adsorção do filme. Os substratos de aço, antes de passarem pela lavagem, são polidos. Assim, os substratos são lavados com água e detergente. Logo depois são lavados por água deionizada. Após a lavagem e secagem das amostras (feita por sopro de ar comprimido filtrado), foi feita uma verificação da superfície das amostras para averiguar a existência de manchas de secagem ou impurezas remanescentes. Os substratos são submetidos à fervura com água deionizada durante 15 minutos. Após o resfriamento da água no recipiente, os substratos são imersos em álcool isopropílico e passam por uma limpeza durante 15 minutos em um aparelho de ultra-som (Maxiclean 1400). Por fim, as lâminas são secas por sopro de ar comprimido filtrado de um compressor de ar (WV 6,0/30 – sem óleo). A solução precursora foi preparada utilizando nitrato de lantânio hexa-hidratado ( $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ), sulfato de manganês mono-hidratado ( $MnSO_4 \cdot H_2O$ ) e cloreto de estrôncio hexa-hidratado ( $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ ), no caso da dopagem com estrôncio, e nitrato de cálcio tetra-hidratado ( $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ), no caso do cálcio. Estes são dissolvidos em água deionizada, segundo a estequiometria,

obtendo-se uma solução 0,025 M de cada sal. Foram depositados filmes nos substratos de aço e quartzo com diferentes dopagens (0, 20%Sr, 20%Ca) e tratados em diferentes temperaturas (900° e 1000°C) por duas horas em atmosfera ambiente.

Para a preparação dos filmes foi utilizado o sistema de deposição por spray-pirólise disponível na Oficina de Filmes no Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV) da UENF. A Figura 1 representa o diagrama esquemático do sistema, onde podem ser observados os principais componentes identificados na legenda.



**Figura 1:** Sistema de deposição por spray-pirólise (LAMAV/CCT/UENF).

Na tabela a seguir são apresentados os parâmetros de deposição escolhidos.

**Tabela 1:** Parâmetros da deposição dos filmes.

Temperatura de substrato	400 °C
Tempo de deposição	30 min
Pressão do gás de arraste	1,5 kgf/cm <sup>2</sup>
Fluxo da solução	1,5 ml/min
Distância entre o bico e o substrato	35 cm

Inicialmente, põe-se o substrato na chapa de aquecimento (J). O substrato deve ser colocado antes do início do aquecimento, caso contrário o choque térmico causará trincas na lâmina. O aquecimento do substrato é feito através de um sistema constituído pela chapa aquecedora (J), resistor de 1.000W (L), tijolos refratários (K) laterais e inferiores para isolamento térmico da chapa e do resistor.

A solução é colocada no recipiente (E). A válvula (D) controla o fluxo de solução que é admitido pelo bico atomizador (A) através de uma entrada superior

(B). Para a medição do fluxo de solução, antes do início da deposição, com o auxílio de uma proveta e um cronômetro, controla-se a abertura da válvula, permitindo o gotejamento, para que se obtenha um fluxo de 1,5 ml/min. Nesta etapa se utiliza um obturador (G) que está localizado entre o bico atomizador e o substrato aquecido, para evitar que algum respingo durante a medição do fluxo atinja a lâmina. O obturador é mantido até o início da deposição.

A distância entre o bico atomizador e o substrato é controlada pelo deslocamento vertical do conjunto recipiente/válvula/bico atomizador ao longo do suporte (F). A temperatura no substrato é aferida por um termopar inserido dentro da chapa de aquecimento (J), ligado a um multímetro (Q). Através da entrada (C) o bico atomizador recebe um fluxo de gás de arraste que flui por uma linha de ar comprimido (H) obtido por um compressor que é isento de lubrificação e possui um filtro de ar. 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 atomizador. Com um movimento lateral do obturador, libera-se a passagem do spray para o substrato.

Para os filmes depositados a 400°C, foi observada uma aparência gelatinosa horas após a deposição. Por este motivo, os filmes devem passar por uma etapa de pré-tratamento térmico (500°C durante 30 min) para secagem e remoção de solventes residuais. Após esta etapa, o filme é levado para um forno elétrico tipo mufla (EDG), onde será realizado o tratamento térmico. O principal objetivo do tratamento térmico é proporcionar uma reorganização estrutural dos filmes com um eventual crescimento dos grãos cristalinos. O tratamento também serve para amenizar o fato de amostras não tratadas geralmente apresentarem estrutura amorfa devido à baixa temperatura de substrato utilizada (400°C). As amostras devem ser imediatamente tratadas após a deposição, caso contrário ocorre uma degradação das amostras, apresentando um estado oxidado, resultando em modificações de suas propriedades. Os filmes foram tratados à temperatura de 900° ou 1000°C por 2 horas, com a taxa de aquecimento e resfriamento de 3°C/min.

A caracterização elétrica do material é feita de modo que demonstre a variação da condutividade elétrica do filme com a temperatura de medida em função da concentração, do tratamento realizado e do tipo de dopagem. A amostra é colocada em uma chapa aquecedora semelhante a do sistema de deposição. A temperatura da chapa foi controlada através de uma fonte AC, com uso de um termopar. Os valores de resistividade foram obtidos para faixa de temperatura variando entre 700 e 300°C em intervalos de 25°C. Os dados obtidos foram colocados em uma planilha do software Origin pro8. Através destas curvas pode-se calcular a energia de ativação ( $\Delta E$ ) do processo de condução elétrica.

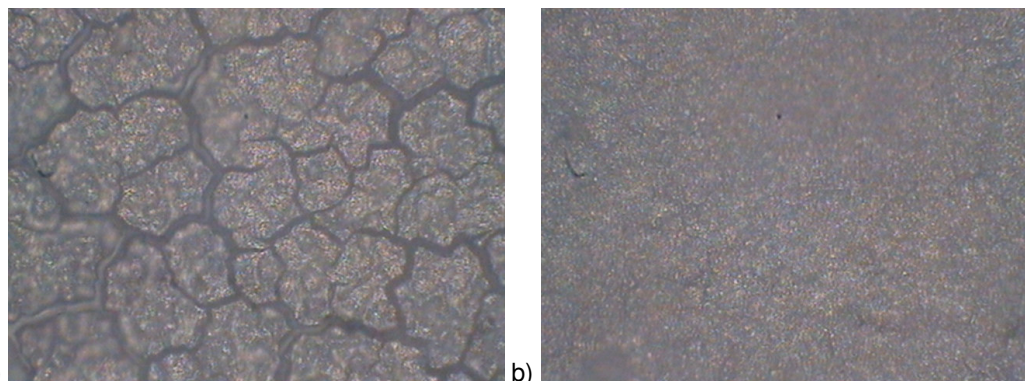
Foram obtidas micrografias da superfície dos filmes depositados através da microscopia ótica. As imagens foram obtidas nas funções de campo claro, nos aumentos de 200X e 500X com utilização de um Microscópio Ótico Neophot 32, disponível no LAMAV/CCT/UENF.

### **3 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Os resultados obtidos para a caracterização da morfologia da superfície dos filmes são baseados nas imagens obtidas por microscopia ótica. Foi possível confirmar a grande dependência da morfologia superficial dos filmes em relação aos parâmetros de deposição. Foi observado que pequenas alterações na pressão do

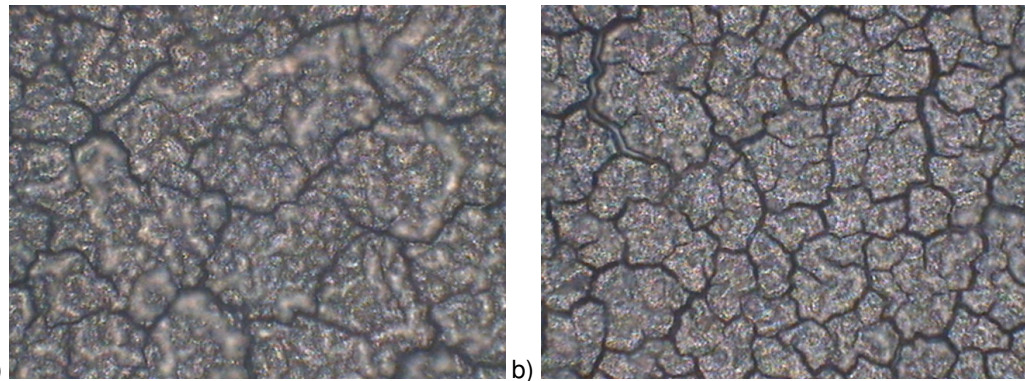
gás de arraste, no fluxo da solução precursora ou na temperatura do substrato provocam problemas na aderência do filme ao substrato.

Outro fator observado é que os filmes depositados em quartzo apresentaram um maior número de trincas em relação aos filmes depositados em aço (Figura 1). Isto deve está relacionado com a maior diferença entre os coeficientes de expansão térmica entre o filme e aquele substrato. As micrografias mostram também uma menor rugosidade dos filmes depositados em aço em relação aos filmes em quartzo.



**Figura 2:** Micrografias óticas de filmes  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$  depositados em quartzo (a) e em aço (b) tratados termicamente a  $900^\circ\text{C}$  por 2 horas. 500x em campo claro.

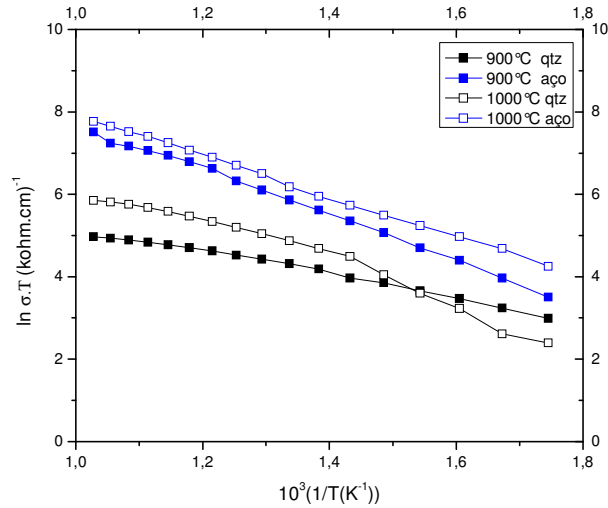
Filmes dopados apresentaram maior número de trincas que os filmes intrínsecos, (Figura 3) o que está de acordo com a literatura apresentada por Gharbage.<sup>(5)</sup>



**Figura 3:** Micrografias óticas de filmes de  $\text{LaMnO}_3$  (a) e  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$  (b) depositados em quartzo tratados termicamente a  $1000^\circ\text{C}$  por 2 horas. 500x em campo claro.

A caracterização elétrica mostrou que para todos os filmes analisados, um acréscimo na temperatura de medida elevou os valores de condutividade obtidos. E que os filmes depositados em quartzo apresentaram menores valores de condutividade em relação aos filmes depositados em aço (Figuras 4-6).

Para os filmes intrínsecos (Figura 4), os filmes tratados a  $1.000^\circ\text{C}$  apresentaram os maiores valores de condutividade e energia de ativação, para ambos os substratos. Para filmes depositados em substratos de mesmo material, os filmes tratados a  $900^\circ\text{C}$  apresentaram menores valores de energia de ativação que os filmes tratados a  $1.000^\circ\text{C}$ .

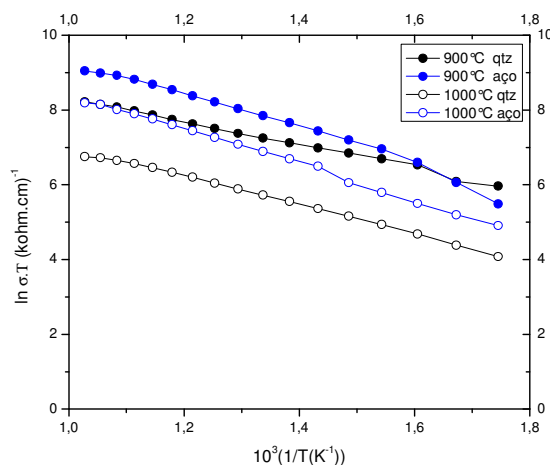


	Ea (eV)
900°C qtz	0,2407
900°C aço	0,3248
1000°C qtz	0,4741
1000°C aço	0,4258

**Figura 4:** Variação de  $\ln \sigma.T$  com o inverso da temperatura ( $1/T$ ) e energia de ativação ( $E_a$ ) de filmes de  $\text{LaMnO}_3$  depositados em substratos de quartzo (qtz) e aço inox tipo 444 (aço) tratados em 900° e 1.000°C por 2 horas.

Os filmes dopados com Sr em 20%at. (Figura 5) apresentaram valores de condutividade maiores que os filmes intrínsecos. Com a dopagem ocorreu uma mudança na razão  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ . Um aumento na temperatura de medida forneceu energia para um incremento na densidade de portadores de carga, o que causa um acréscimo na condutividade elétrica do material.

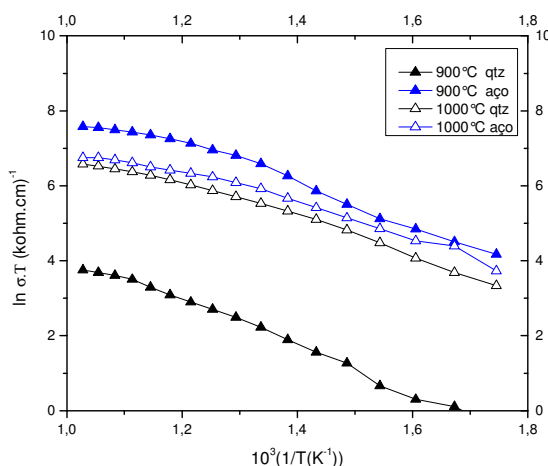
Para estes filmes, os filmes tratados a 900°C apresentaram os maiores valores de condutividade e os menores valores de energia de ativação para ambos os substratos. Para os filmes tratados a mesma temperatura, os menores valores de energia de ativação foram obtidos para os filmes depositados em quartzo.



	Ea (eV)
900°C qtz	0,2695
900°C aço	0,4079
1000°C qtz	0,3275
1000°C aço	0,4968

**Figura 5:** Variação de  $\ln \sigma.T$  com o inverso da temperatura ( $1/T$ ) e energia de ativação ( $E_a$ ) de filmes  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$  depositados em substratos de quartzo (qtz) e aço inox tipo 444 (aço) tratados em 900° e 1000°C por 2 horas.

Para os filmes dopados com Ca em 20%at. (ver figura 6) depositados em quartzo, o filme tratado a 1.000°C apresentou condutividade bem mais elevada que o filme tratado a 900°C. Porém, os filmes depositados em aço quando tratados a 1.000°C apresentaram valores inferiores aos dos filmes tratados a 900°C. Para filmes depositados em substratos de mesmo material, os menores valores de energia de ativação foram encontrados para os filmes tratados a 1.000°C. Para filmes tratados a mesma temperatura, os menores valores foram observados para os filmes depositados em aço.



	Ea (eV)
900°C qtz	0,5823
900°C aço	0,4405
1000°C qtz	0,3941
1000°C aço	0,3568

**Figura 6:** Variação de  $\ln \sigma.T$  com o inverso da temperatura ( $1/T$ ) e energia de ativação ( $E_a$ ) de filmes  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$  depositados em quartzo (qtz) e em aço inox tipo 444 (aço) tratados em 900° e 1.000°C por 2 horas.

## 4 CONCLUSÃO

No presente trabalho foi possível concluir que as propriedades dos filmes de manganita de lantânio depositados por spray-pirólise são altamente dependentes dos parâmetros utilizados para a deposição. Variações nos parâmetros podem alterar as propriedades do filme, prejudicando o seu mecanismo de condução elétrica.

Filmes depositados sobre substratos de quartzo apresentaram uma menor homogeneidade superficial em comparação aos filmes depositados sobre os substratos de aço inoxidável ferrítico tipo 444.

Os filmes dopados apresentaram maior número de trincas em relação aos filmes intrínsecos.

Filmes dopados com Sr em 20%at. apresentaram valores de condutividade elétrica superiores aos filmes intrínsecos e filmes dopados com Ca depositados sobre substratos de mesmo material.

Os maiores valores de condutividade elétrica foram encontrados para os filmes  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$  depositados sobre aço e tratados termicamente a 900°C. Os menores valores de energia de ativação foram encontrados para os filmes  $\text{LaMnO}_3$  depositados sobre quartzo e tratados termicamente a 900°C.



## Agradecimentos

PIBIC/UENF pela bolsa de Iniciação Científica e ao CNPq/CT-Energia pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

- 1 FLORIO, D.Z., FONSECA, F.C., MUCCILLO, E.N.S., e MUCCILLO.R. (2004), "*Materiais Cerâmicos para Células a Combustível*", Cerâmica, 50 pp.275-290.
- 2 WEBER, A., e TIFFÉE-ELEN, I. (2004), "*Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications*": Journal of Power Sources, 127, pp.273-383.
- 3 CHARPENTIER, P., FRAGNAUD, P.D.M., e SCHLICHT, E.G. (2000), "*Preparation of thin film SOFCs working at reduced temperature*", Solid State Ionics, 135, pp.373-380.
- 4 CHAROJROCHKUL, S., CHOY, K. L., e STEELE, B. C. H. (2004), "*Flame assisted vapour deposition of cathode for solid oxide fuel cells. 1. Microstructure control from processing parameters*". Journal of the European Ceramic Society, 24, PP. 2515-2526.
- 5 GHARBAGE, B., MANDIER, F., LAURET, H., ROUX, C., e PAGNIER, T. (1995), "Electrical properties of  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  thin films", Solid State Ionics, 82, pp.85-94.
- 6 MINH, N.Q. (2004), "*Solid Oxide Fuel Cell Technology-Features and Applications*", Solid State Ionics. 174, pp.271-277.
- 7 VENÂNCIO, S.A. (2005) – "*Síntese e Caracterização de Filmes de Manganita de Lantânio Dopados com Estrôncio Utilizados como Catodo em Pilhas a Combustível do Tipo Óxido Sólido*" Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais – PPGECM/UENF.
- 8 GAUDON, M., LABERTY-ROBERT, C., ANSART, F., STEVENS, P., E ROUSSET, A (2002), 'Preparation and characterization of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,6$ ) powder by sol-gel processing", Solid State Science, 4, pp. 125-133.
- 9 TODOROVSKA, R., PETROVA, N., TODOROVSKY, (2006) "Spray-pyrolysis deposition of  $\text{LaMnO}_3$  and  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  thin films", Applied Surface Science, 252, pp. 3441-3448.