

**INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO SOB VÁCUO NA
CONDUTIVIDADE ELÉTRICA E POROSIDADE DE FILMES NÍQUEL -
ZIRCÔNIA ESTABILIZADA COM ÍTRIA (Ni-ZEI), DEPOSITADOS POR
SPRAY-PIRÓLISE**

MAYCON DE ALMEIDA GOMES

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY
RIBEIRO – UENF**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
OUTUBRO – 2011**

**INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO SOB VÁCUO NA
CONDUTIVIDADE ELÉTRICA E POROSIDADE DE FILMES NÍQUEL -
ZIRCÔNIA ESTABILIZADA COM ÍTRIA (Ni-ZEI), DEPOSITADOS POR
SPRAY-PIRÓLISE**

MAYCON DE ALMEIDA GOMES

“Dissertação apresentada ao corpo docente do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências necessárias para a obtenção de título de Mestre (MSc) em Engenharia e Ciência dos Materiais”.

Orientador: Prof. Herval Ramos Paes Jr.

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
OUTUBRO – 2011**

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF

55/2011

Gomes, Maycon de Almeida

Influência do tratamento térmico sob vácuo na condutividade elétrica e porosidade de filmes Níquel - Zircônia estabilizada com Ítria (Ni-ZEI), depositados por spray-pirólise / Maycon de Almeida Gomes. – Campos dos Goytacazes, 2011.

IX, 79f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) -- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes, 2011.

Orientador: Herval Ramos Paes Júnior.

Área de concentração: Materiais e Meio Ambiente.

Bibliografia: 75-79

1. PaCOS 2. Spray-pyrolysis 3. Filmes Ni-ZEI 4. Anodo 5. Comoda funcional I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados II. Título.

CDD

621.38152

**INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO SOB VÁCUO NA
CONDUTIVIDADE ELÉTRICA E POROSIDADE DE FILMES NÍQUEL -
ZIRCÔNIA ESTABILIZADA COM ÍTRIA (Ni-ZEI), DEPOSITADOS POR
SPRAY-PIRÓLISE**

MAYCON DE ALMEIDA GOMES

“Dissertação apresentada ao corpo docente do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências necessárias para a obtenção de título de Mestre (MSc) em Engenharia e Ciência dos Materiais”.

Aprovada em 31 de Outubro de 2011.

Comissão examinadora:

Prof. Cezar Henrique Manzini Rodrigues (D Sc. Eng. e Ciência dos Materiais) - IFES

Prof. José Nilson França de Holanda (D Sc. Eng. e Ciência dos Materiais) - UENF

Prof^a Ana Lucia Diegues Skury (D Sc. Eng. e Ciência dos Materiais) - UENF

Prof. Herval Ramos Paes Jr. (D Sc. Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - UENF
(Orientador)

Dedico esse trabalho aos meus pais, Valter Santana Gomes (em memória) e Josélia Maria de Almeida Gomes, pelos incansáveis momentos de luta com objetivo único de proporcionar boa educação a mim e meus irmãos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por está sempre ao meu lado nos bons e maus momentos, por me dar forças para que eu não desistisse e por me proporcionar uma família maravilhosa onde sempre busquei forças e inspiração.

Quando nos vemos cansados e um pouco perdidos, buscamos as pessoas que amamos para algumas palavras acolhedoras e paz, desta forma agradeço a minha mãe Josélia Maria, ao meu pai Valter Santana (em memória), a meu irmão Bruno Luís e a minha irmã Kíssilla de Almeida.

Agradeço aos meus familiares, em especial meus avós Juca e Enita, que por diversas vezes passaram um pouco de suas experiências de vida e sabedoria, fazendo de suas palavras inspiração para que eu pudesse ultrapassar as barreiras da vida sem atingir outras pessoas.

Agradeço ao meu professor e orientador, Herval Ramos, pela compreensão e sabedoria concedida a mim. Em muitos momentos, onde tive dúvidas sobre diversos assuntos, sabia que podia ir a sala do Herval que ele com sua experiência e racionalidade, me passaria um esclarecimento do que fazer e da forma como fazer. Agradeço ao Prof. Herval pelas precisas correções efetuadas em meus trabalhos ao longo desta jornada. Sempre tive total entendimento que cada correção feita tornaria o meu trabalho cada vez melhor.

Agradeço ao Prof. Alzimar Fernandes, pelos ensinamentos passados para mim, quando foi meu professor, e por ter me indicado para fazer o mestrado com o Prof. Herval.

Agradeço aos colegas de laboratório Ricardo, Lídia, Valtency, Rômulo, Talita pelo companheirismo e pelos momentos de descontração.

Agradeço em especial ao amigo, Josemar de Souza, pela paciência e sabedoria no esclarecimento de dúvidas, sempre atencioso e solícito em me ajudar.

Agradeço aos Professores Sérgio Neves, Angelus, José Nilson, Ana Lúcia, Cezar Henrique, por contribuírem para que eu pudesse concluir o presente trabalho.

Agradeço as funcionárias do CBB, Geovana e Márcia Adriana, que contribuíram realizando análises de MEV dos meus filmes.

Agradeço a todos os funcionários do LAMAV, em especial a Ivanilda, pela amizade.

Enfim, agradeço a todos aqueles que de certa forma contribuíram para que eu desenvolvesse o presente trabalho.

ÍNDICE GERAL	I
ÍNDICE DE FIGURAS	V
ÍNDICE DE TABELAS	IX
CAPÍTULO 1 – Introdução	1
CAPÍTULO 2 – Objetivos	2
CAPÍTULO 3 – Justificativas	3
CAPÍTULO 4 - Revisão Bibliográfica	4
4.1 - Pilha a Combustível	4
4.2 – O sistema PaCOS	4
4.3 – Durabilidade de uma PaCOS	6
4.4 – Configurações possíveis de uma PaCOS	7
4.4.1 – Configurações Planares para uma PaCOS	7
4.5 – Degradação da PaCOS	8
4.5.1 - Perdas nos eletrodos da PaCOS	9
4.5.2 - Polarização por ativação	9
4.5.3 - Polarização Ôhmica	9
4.5.4 - Polarização por concentração	10
4.6 – Anodo	11
4.6.1 – Características do Anodo	11
4.6.2 – A Fronteira de Tripla Fase	13
4.6.3 – Anodo Ni-ZEI	14
4.6.3.1 – Características do anodo Ni/ZEI	14

4.6.3.2 – Filmes Ni-ZEI	16
4.6.3.2.1 – Camada funcional Ni-ZEI para utilização como anodo	17
4.6.3.2.2 – Características Morfológicas dos Filmes Ni-ZEI	17
4.6.3.2.3 – Caracterização Estrutural dos Filmes Ni-ZEI	21
4.6.3.2.4 – Propriedades Elétricas dos Filmes Ni-ZEI	23
4.6.3.2.5 – Condutividade elétrica do filme Ni-ZEI em função da variação de temperatura	24
4.7 – Técnicas de Deposição de Filmes	25
4.7.1 – Deposição Física por Vapor	26
4.7.1.1 – Evaporação por feixe de elétrons	26
4.7.1.2 – Pulverização Catódica (Sputtering)	27
4.7.2 – Deposição Química por Vapor (DQV)	28
4.7.2.1 – Deposição sobre substrato em rotação (Spin-coating) e deposição por imersão (dip-coating).	29
4.7.2.2 – Screen-printing (Serigrafia)	31
4.7.2.3 – Spray-pirólise	32
CAPÍTULO 5 – Metodologia	34
5.1 – Metodologia	34
5.1.1 – Preparação e Limpeza dos Substratos	35
5.1.2- Preparação da Solução Precursora	36
5.1.3 – Deposição dos Filmes de Ni-ZEI	36
5.2 – Caracterização dos Filmes de Ni-ZEI	38
5.2.1 – Caracterização Estrutural	38

5.2.1.1 – Análise do tamanho de cristalitos	39
5.2.1.1.1 – Análise estatística do tamanho de cristalito	39
5.2.2 – Caracterização Morfológica	40
5.2.3 – Caracterização Elétrica	40
5.2.4 – Caracterização Composicional	41
5.2.5 – Tratamento Térmico	41
CAPÍTULO 6 – Resultados e discussão	42
6. 1- Caracterização estrutural	42
6.1.1- Análise da estrutura dos substratos	42
6.1.2- Análise do filme Ni-ZEI como-depositado sobre ZEI prensado	44
6.1.3- Análise do filme Ni-ZEI depositado sobre ZEI prensado e tratado termicamente em atmosfera ambiente	44
6.1.4- Análise do filme Ni-ZEI como-depositado sobre quartzo	45
6.1.5 - Análise dos filmes Ni-ZEI depositados sobre quartzo e tratados termicamente em atmosfera ambiente	48
6.1.5.1 – Efeito do tratamento térmico a 1000 °C por 2 horas	48
6.1.5.2 - Efeito da variação do tempo de deposição	50
6.1.5.3 – Análise do tamanho de cristalitos dos filmes Ni-ZEI	51
6.1.6 – Análise dos filmes Ni-ZEI tratados termicamente em vácuo	53
6.1.6.1 – Efeito da variação do tempo de tratamento térmico	56
6.1.6.2 – Efeito da variação da temperatura de tratamento térmico	58
6.2- Caracterização morfológica	60

6.2.1 – Análise dos filmes Ni-ZEI depositados sobre quartzo	60
6.2.1.1 – Efeito do tratamento térmico em atmosfera ambiente na morfologia dos filmes Ni-ZEI	60
6.2.1.2 – Efeito do tempo de deposição na morfologia dos filmes Ni-ZEI	61
6.2.1.3 – Efeito da temperatura de substrato na morfologia dos filmes Ni-ZEI	62
6.2.1.4 - Efeito da atmosfera de tratamento térmico sob vácuo nos filmes Ni-ZEI	64
6.3–Caracterização elétrica	67
6.4–Caracterização composicional	69
CAPÍTULO 7 – Conclusões e Sugestões	72
7.1 – Conclusões	72
7.2 - Sugestões para continuação deste trabalho	74
Referências bibliográficas	75

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 4.1 – Diagrama esquemático do funcionamento de uma PaCOS	5
Fig. 4.2 – Configurações planares para uma PaCOS (a) suportada pelo eletrólito, (b) suportada pelo catodo, (c) suportada pelo anodo, (d) suportada por substrato poroso e (e) suportada pelo interconector.	8
Figura 4.3 – Diagrama esquemático da Fronteira Tripla Fase Anodo Ni-ZEI	13
Figura 4.4 - Micrografia de MET da seção transversal do particulado Ni-ZEI com 25 % em mol de ZEI (a) partícula de Ni totalmente coberta por partículas de ZEI e (b) partículas de Ni parcialmente coberta por partículas de ZEI	15
Figura 4.5. Esquema de uma PaCOS suportada pelo anodo e com uma camada funcional entre o anodo poroso e o eletrólito	16
Fig. 4.6. Micrografia de MEV dos filmes Ni-ZEI depositados por pulverização catódica sobre substratos de ZEI (a) antes (b) depois do tratamento térmico em atmosfera ambiente a 900 °C por 90 minutos e (c) depois da redução para Ni-ZEI em vácuo a $1,99 \times 10^{-2}$ Torr a 800 °C por 120 minutos	18
Fig. 4.7. Micrografia de MEV da secção transversal dos filmes Ni-ZEI depositados por pulverização catódica sobre substratos de ZEI (a) antes e (b) depois do tratamento térmico em atmosfera ambiente a 900 °C por 90 minutos, e (c) depois da redução para Ni-ZEI em vácuo a $1,99 \times 10^{-2}$ Torr a 800 °C por 120 minutos	19
Figura 4.8. Micrografia obtida por MEV da (a) secção transversal de uma PaCOS (b) e de superfície do anodo Ni-ZEI	21
Fig. 4.9 - Difratoograma de raios-X do anodo NiO-ZEI na proporção 60:40 % em peso sinterizado a 1400°C por 120 minutos.	22
Fig. 4.10 – Fases presentes no filme Ni-ZEI antes e depois do tratamento de redução	23

Fig. 4.11 – Condutividade elétrica do cermeto Ni-ZEI (reduzido) em função da variação de temperatura para diferentes quantidades de formadores de poros acrescentados no anodo	25
Figura 4.12 – Micrografia de MEV da secção transversal do filme Ni-ZEI depositado sobre substrato de aço inoxidável SUS 430	27
Figura 4.13 – Sistema de deposição por Pulverização Catódica (Sputtering)	28
Fig. 4.14 – Processo de obtenção de filmes por (a) Dip Coating e (b) Spin Coating.	29
Fig. 4.15 - Micrografia de MEV da seção transversal de três camadas funcionais na forma de filme, com espessura de aproximadamente 5µm cada, depositadas sobre um anodo poroso Ni-ZEI na forma de volume	30
Fig. 4.16 – Micrografia de MEV da seção transversal de um anodo NiO - ZEI preparado por serigrafia sobre um disco de ZEI, seguido de sinterização em ar a 1350 C por 1 hora e redução em atmosfera de H ₂ a 800 C por 1 hora	31
Figura 5.1 – Metodologia empregada para a produção e caracterização dos filmes Ni-ZEI.	34
Figura 5.2 - Sistema de deposição por Spray-pirólise disponível na Oficina de Filmes do LAMAV/CCT/UENF.	37
Fig. 6.1 – Difratoograma de raios-X do substrato de ZEI prensado e tratado termicamente a temperatura de 1000°C por 120 minutos.	42
Fig. 6.2 - Difratoograma de raios-X do substrato quartzo e tratado termicamente a temperatura de 1000°C por 120 minutos	43
Figura 6.3 – Difratoograma de raios-X de um filme Ni-ZEI (80-20 mol%) como-depositado sobre ZEI prensado.	44
Fig. 6.4 – Difratoograma de raios-X de um filme Ni-ZEI (80-20 mol%) depositado sobre ZEI prensado e tratado termicamente a 1000°C por 2 horas.	45
Fig. 6.5 – Difratoograma de raios-X de um filme NiO-ZEI (80-20 mol%) como-depositado sobre quartzo.	46

Fig. 6.6 – Difratoograma de raios-X de um filme NiO-ZEI 80-20 mol% depositado sobre quartzo e tratamento térmico a 1000°C durante 120 minutos em atmosfera ambiente.	48
Fig. 6.7 – Difratoograma de raios-X de um filme Ni-ZEI 80-20 mol% depositado sobre quartzo durante 20 minutos.	50
Fig. 6.8 – Difratoograma de raios-X de um filme Ni-ZEI 80-20 mol% depositado sobre quartzo durante 30 minutos.	51
Figura 6.9 – Comparação dos difratogramas realizados em um filme NiO-ZEI 80-20 mol% depositado sobre quartzo, inicialmente tratado termicamente a 1000°C por 2 horas em atmosfera ambiente e depois tratado termicamente em vácuo de 1×10^{-5} Torr a 800°C por 2 e 6 horas e a 1000°C por 6 horas.	54
Figura 6.10 - DRX do filme NiO-ZEI depositado sobre substrato de quartzo, primeiramente tratado termicamente a 1000°C por 2 horas em atmosfera ambiente e posteriormente tratado termicamente a 1000°C por 6 horas em vácuo de 1×10^{-5} Torr	55
Fig. 6.11 - Difratoogramas de raios-X realizados no filme Ni-ZEI depositados sobre substrato de quartzo, tratado termicamente a 800°C por (a) 2 horas e (b) 6 horas em vácuo de 1×10^{-5} Torr	56
Fig. 6.12 – Difratoogramas de raios-X realizados no filme NiO-ZEI depositado sobre substrato de quartzo, tratado termicamente em atmosfera ambiente a 1000°C por 2 horas e tratado termicamente por 6 horas a (a) 800°C e (b) 1000°C em vácuo de 1×10^{-5} Torr.	58
Fig. 6.13– Micrografias obtidas por MEV de um filme Ni-ZEI 80-20 mol% depositado sobre quartzo (a) como-depositado e (b) tratado termicamente a 1000°C por 120 minutos em atmosfera ambiente.	61
Fig. 6.14– Micrografias obtidas por MEV de filmes Ni-ZEI 80-20 mol% depositados sobre quartzo por (a) 20 minutos (b) 30 minutos, tratado termicamente a 1000°C por 120 minutos em atmosfera ambiente.	62

- Fig. 6.15 – Micrografias obtidas por MEV de filmes Ni-ZEI 80-20 mol% depositados sobre quartzo, temperatura de substrato (a) 400°C e (b) 450°C, tratado termicamente a 1000°C por 120 minutos em atmosfera ambiente. 63
- Fig. 6.16 – Micrografia obtida por MEV da secção transversal de um filme Ni-ZEI 80-20 mol% depositado sobre quartzo. 63
- Fig. 6.17 - Micrografias obtidas por MEV do filme Ni-ZEI depositado primeiramente tratado termicamente a 1000°C por 2 horas em atmosfera ambiente e depois em atmosfera redutora de vácuo de 1×10^{-5} Torr com aumentos de (a) 1.000, (b) 3.000 e (c) 10.000 vezes. 65
- Fig. 6.18 – Micrografias obtidas por MEV da secção transversal do filme NiO-ZEI depositado, inicialmente tratado termicamente a 1000°C por 2 horas em atmosfera ambiente e depois em atmosfera redutora de vácuo de 1×10^{-5} Torr por 6 horas. 66
- Fig. 6.19 – Análise da condutividade elétrica em função da variação de temperatura do filme Ni-ZEI que foi depositado sobre substrato de quartzo, tratado termicamente em (a) atmosfera ambiente a 1000°C por 2 horas e (b) tratado termicamente em atmosfera de vácuo 1×10^{-5} Torr a 1000°C por 6 horas. 67
- Figura 6.20 - Análise qualitativa feita para demonstração do percentual em peso e atômico dos elementos que pertencem ao filme Ni-ZEI depositado sobre quartzo a um fluxo de solução 1,5 ml/min., sobre uma base com temperatura de 400°C, durante 20 minutos e tratado termicamente em atmosfera ambiente a 1000°C por 2 horas 69
- Figura 6.21 - Análise composicional de EDS realizada no filme Ni-ZEI depositado sobre quartzo a um fluxo de solução 1,5 ml/min., sobre uma base com temperatura de 400°C, durante 20 minutos e tratado termicamente em atmosfera ambiente a 1000°C por 2 horas. 70

Tabela 6.1 - Comparação dos valores de ângulos de radiação CuK α difratados referentes aos compostos NiO e a ZEI, obtidos na literatura e captados através da análise de DRX sobre os filmes Ni-ZEI 80-20 mol % como-depositado.	47
Tabela 6.2 - Comparação dos valores de ângulos de radiação CuK α difratados referentes aos compostos NiO e ZEI, obtidos na literatura e captados através da análise de DRX sobre os filmes Ni-ZEI 80-20 mol % tratados termicamente em atmosfera ambiente a 1000°C por 2 horas.	49
Tabela 6.3 – Análise da largura de pico a meia altura (LPMA) e do tamanho de cristalito (D) dos filmes que foram depositados sobre quartzo com fluxo de 1,5 ml/min., tempos de deposição 20 minutos, temperatura de substrato 400°C e sem tratamento térmico.	52
Tabela 6.4 – Análise da largura de pico a meia altura (LPMA) e do tamanho de cristalito (D) dos filmes sobre substrato de quartzo e tratados termicamente a 1000°C por 2 horas em atmosfera ambiente em função da temperatura e tempo de deposição.	52
Tabela 6.5 – Variação da área abaixo dos picos principais do NiO ₍₁₁₁₎ e do Ni ₍₁₁₁₎ , para os filmes Ni-ZEI depositados sobre substrato de quartzo, tratado termicamente em atmosfera ambiente a 1000°C por 2 horas e tratado termicamente a 800° C por (a) 2 horas e (b) 6 horas em vácuo de 1x10 ⁻⁵ Torr.	57
Tabela 6.6 – Variação da área abaixo dos picos principais do NiO ₍₁₁₁₎ e do Ni ₍₁₁₁₎ , para os filmes Ni-ZEI depositados sobre substrato de quartzo, tratado termicamente em atmosfera ambiente a 1000°C por 2 horas e tratado termicamente por 6 horas a (a) 800° C e (b) 1000°C em vácuo de 1x10 ⁻⁵ Torr.	59
Tabela 6.7 - Análise quantitativa feita para demonstração do percentual em peso e atômico dos elementos que pertencem ao filme Ni-ZEI depositado sobre quartzo, tratado termicamente em atmosfera ambiente a 1000°C por 2 horas.	

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

INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO SOB VÁCUO NA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA E POROSIDADE DE FILMES NÍQUEL - ZIRCÔNIA ESTABILIZADA COM ÍTRIA (Ni-ZEI), DEPOSITADOS POR SPRAY-PIRÓLISE.

Maycon de Almeida Gomes

31 de Outubro de 2011

Orientador: Prof. Herval Ramos Paes Junior.

Neste trabalho foram estudados os efeitos das condições de deposição e tratamento térmico dos filmes Níquel - Zircônia estabilizada com Ítria (Ni-ZEI) depositados por spray-pirólise sobre as propriedades elétricas, morfológicas, estruturais e composicionais do filme Ni-ZEI. Estes filmes foram depositados sobre substrato de quartzo e ZEI prensado. Os tratamentos térmicos foram realizados em atmosfera ambiente a 1000°C por 2 horas e em atmosfera de vácuo de 1×10^{-5} Torr a 800 e 1000°C durante 2 e 6 horas. O tratamento térmico em atmosfera de vácuo propiciou a formação dos poros no filme Ni-ZEI. Alguns parâmetros de deposição, como fluxo e concentração de solução precursora foram mantidos constantes e outros, como o tempo de deposição e a temperatura de substrato, foram variados em 20-30 minutos e 400-450°C, respectivamente. O valor da porosidade encontrado a partir da análise da secção transversal do filme foi 47,78%. A caracterização elétrica mostrou que, o filme Ni-ZEI tratado termicamente sob vácuo teve um comportamento de variação de condutividade em função da temperatura típico de um metal com valor de energia de ativação igual a 0,22 eV. A caracterização por difração de raios-X revelou a formação das fases correspondentes ao NiO, Ni e a ZEI. A caracterização composicional comprovou a boa distribuição e o percentual em peso dos componentes no filme. Os filmes Ni-ZEI fabricados por spray-pirólise apresentam grande potencial para aplicação como anodo em PaCOS.

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

INFLUENCE OF THERMAL PROCESSING IN VACUUM IN THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND POROSITY OF NICKEL FILMS – YTTRIA STABILIZED ZIRCONIA (Ni-ZEI), DEPOSITED BY SPRAY-PYROLYSIS

Maycon de Almeida Gomes

October 31, 2011.

Advisor: Prof. Herval Ramos Paes Junior.

In this work, were studied the effects of the deposition conditions and thermal processing of nickel – yttria stabilized zirconia (Ni-YSZ) deposited by spray-pyrolysis in the electric, morphological, structural and compositional properties. These films were deposited by spray-pyrolysis on quartz and pressed YSZ substrates. The thermal processing were accomplished in air, with heat treatment temperature of 1000°C during 2 hours and in vacuum atmosphere of 1×10^{-5} Torr with heat treatment temperature of 800 and 1000°C during 2 and 6 hours. The analysis of microstructure of the films revealed that the thermal processing under vacuum atmosphere provided the pore formation in Ni-YSZ films. Some deposition parameters how precursor solution flow and concentration were fixed and others, how the deposition time and substrate temperature, were varied in 20-30 minutes and 400-450°C, respectively. The value of the porosity obtained from the cross section film analysis was 47.78%. The electrical characterization revealed that the Ni-YSZ film was heat treated in vacuum atmosphere, the conductivity variation with temperature behavior was typical of metallic material. The activation energy value was 0,22 eV. The characterization by X-ray diffraction revealed the phases corresponding to NiO, Ni and YSZ. The compositional characterization behaved the good distribution and the percentage by weight of the components in the film. Ni-YSZ films produced by spray pyrolysis techniques, show great potential for application as anodes in SOFC.

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

A Pilha a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS) destaca-se diante de outras formas de geração de energia elétrica, por necessitar simplesmente de uma fonte alimentadora de combustível no lado do anodo e outra de oxidante no lado do catodo. Basicamente é um dispositivo composto por um eletrólito e dois eletrodos (anodo e catodo), onde estes estarão em contato com interconectores em um empilhamento. A pilha a combustível é um dispositivo que converte diretamente energia química em energia elétrica (Minh, 2004).

O desempenho de uma PaCOS depende fortemente da estrutura do anodo, que é determinada basicamente pelo método de fabricação do mesmo. Adicionando-se a isso, reações eletroquímicas são bastante diferentes das reações heterogêneas normais, em alguns aspectos (Gorte e Vohs, 2003).

No anodo da PaCOS ocorre a reação eletroquímica entre os íons O^{2-} e o hidrogênio produzindo elétrons, água e calor. O anodo deve possuir alta condutividade elétrica, ser estável química e estruturalmente, e ter porosidade suficiente para permitir o transporte dos íons O^{2-} até a Fronteira de Tripla Fase (FTF) (Singhal, 2003).

Detentor de vantagens como alta atividade catalítica, estabilidade química e mecânica e compatibilidade com materiais de eletrólito e interconector, o cermeto Níquel - Zircônia estabilizada com Ítria (Ni-ZEI) é o material mais extensivamente estudado para utilização como anodo em Pilha a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS) (Lee *et. al.*, 1997).

Existem diferentes técnicas utilizadas para deposição de filmes, dentre elas destaca-se Pulverização catódica (Sputtering), Sol-Gel, Evaporação, Spray-Pirólise etc. A técnica Spray-pirólise é a que foi utilizada neste trabalho para a deposição de filmes Ni-ZEI, para utilização como anodo em PaCOS. Sua grande vantagem em relação às outras técnicas é a facilidade de manuseio do equipamento, baixo custo e o fato de não utilizar vácuo durante a deposição.

CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS

2.1 – Objetivo Geral

Este trabalho visa estudar os efeitos das condições de deposição e tratamento térmico sobre as propriedades estruturais, morfológicas, elétricas e composicionais dos filmes Ni-ZEI.

2.1 – Objetivo Específico

Realizar as análises estruturais por Difração de raios-X(DRX). Espera-se encontrar as fases do óxido de níquel (NiO), níquel metálico (Ni) e da Zircônia estabilizada com Ítria (ZEI 8 % em mol).

Analisar a morfologia dos filmes por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Nestas análises busca-se visualizar a superfície e secções transversais do filme Ni-ZEI, com o objetivo de caracterizar se a estrutura é porosa, se está livre de trincas ou até mesmo se o material adere bem ao substrato. Espera-se conseguir depositar filmes Ni-ZEI com porosidade superior a 35%.

Medir a variação da condutividade elétrica ($S.cm^{-1}$) do filme Ni-ZEI quando for variada a temperatura (K), visando a determinação da energia de ativação (eV) do processo de condução elétrica para este material.

Analisar a composição dos filmes Ni-ZEI por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), com o objetivo de verificar o percentual dos elementos (% em mol) que compõem o filme Ni-ZEI.

Além do estudo das propriedades dos filmes Ni-ZEI para utilização como anodo, espera-se contribuir para preparação de um protótipo de PaCOS, suportada pelo eletrólito, utilizando anodo Ni-ZEI na forma de filme.

CAPÍTULO 3 - JUSTIFICATIVAS

Obter maior conhecimento da preparação e caracterização do anodo de uma PaCOS na forma de filme, haja vista que a maioria dos estudos desenvolvidos até os dias atuais desenvolvem anodo na forma de volume ou de filmes espessos obtidos por outros métodos de deposição.

Contribuir para o desenvolvimento tecnológico através do estudo detalhado das propriedades do filme Ni-ZEI, para utilização como anodo, quando forem variados parâmetros de deposição e condições de processamento térmico.

Verificar a possibilidade de aplicação da técnica de deposição spray-pirólise para fabricação de filmes Ni-ZEI para utilização como anodo em PaCOS. Desta forma, abrir a perspectiva para que outros trabalhos possam ser desenvolvidos utilizando esta técnica, que se destaca pela sua eficiência e pelo seu baixo custo.

Contribuir para o desenvolvimento de um sistema (PaCOS) embasado na tecnologia de filmes, com intuito de reduzir o custo de fabricação, para viabilizar economicamente a aplicação desta fonte alternativa de energia que é ambientalmente correta, devido sua baixa emissão de poluentes na atmosfera ao final das reações químicas, além da eficiência do sistema gerando além da eletricidade, calor e água.

CAPÍTULO 4 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 – Pilha a Combustível

De acordo com Sun e Stimming (2007), Pilha a Combustível é um dispositivo para converter energia química de um gás combustível em energia elétrica e calor sem necessidade de combustão direta para geração de energia, fazendo com que a eficiência deste sistema seja muito maior do que em sistemas de conversão de energia tradicionais. Ainda segundo Sun e Stimming (2007), a tecnologia de conversão de gás combustível em energia elétrica, não produz somas significantes de poluentes como óxidos nitrogenados, sendo assim, Pilha a Combustível está sendo vista como fonte de energia ideal, em sistemas móveis, estacionários e de distribuição de energia.

4.2 – O sistema PaCOS

De acordo com McIntosh e Gorte (2004), Fergus (2006), a Pilha a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS) baseada em um eletrólito condutor de íons oxigênio, tem muitas vantagens com relação a outros tipos de Pilha a Combustível, como PaCMP (Pilha a Combustível de Membrana Polimérica), PaCAF (Pilha a Combustível de Ácido Fosfórico), PaCCF (Pilha a Combustível de Carbonato Fundido), incluindo materiais relativamente baratos, baixa sensibilidade a impurezas no combustível e alta eficiência.

Como desvantagem, a PaCOS apresenta problema de degradação estrutural quando trabalha em longos períodos a temperaturas altas, acima de 800°C.

No sistema PaCOS, o eletrólito fica entre os eletrodos porosos, o anodo e o catodo. Neste conjunto anodo/eletrólito/catodo, o combustível é introduzido no anodo, onde ocorrerá uma reação de oxidação e os elétrons originados da reação são coletados em um circuito externo.

A PaCOS oferece uma tecnologia de baixa poluição para gerar eletricidade eletroquimicamente com alta eficiência. PaCOS planares consistem de um conjunto de pilhas com multicamadas, composta de uma camada de eletrólito denso condutor de íons de oxigênio, de anodos e catodos porosos e interconectores (Abe *et. al.*, 2006).

De acordo com Singhal (2002) e Haile (2003), nas últimas três décadas, PaCOS suportadas sobre o eletrólito de Zircônia estabilizada com Ítria (ZEI), têm sido desenvolvidas para operações na escala de temperatura entre 900 e 1000 °C, ZEI como eletrólito, cermeto de Ni-ZEI como anodo e componentes com estrutura perovskita dopados com estrôncio como catodo.

Na Figura 4.1, é apresentado o diagrama esquemático mostrando como funciona uma PaCOS (Sun, 2007). Iniciando pelo catodo, a molécula de Oxigênio é primeiramente reduzida em ânions de oxigênio, usando elétrons externos a célula, em uma reação de meia célula. Em seguida o gás hidrogênio que se encontra na FTF, reage com o íon de oxigênio, dando origem a elétrons que serão captados por uma corrente externa, além de água e calor.

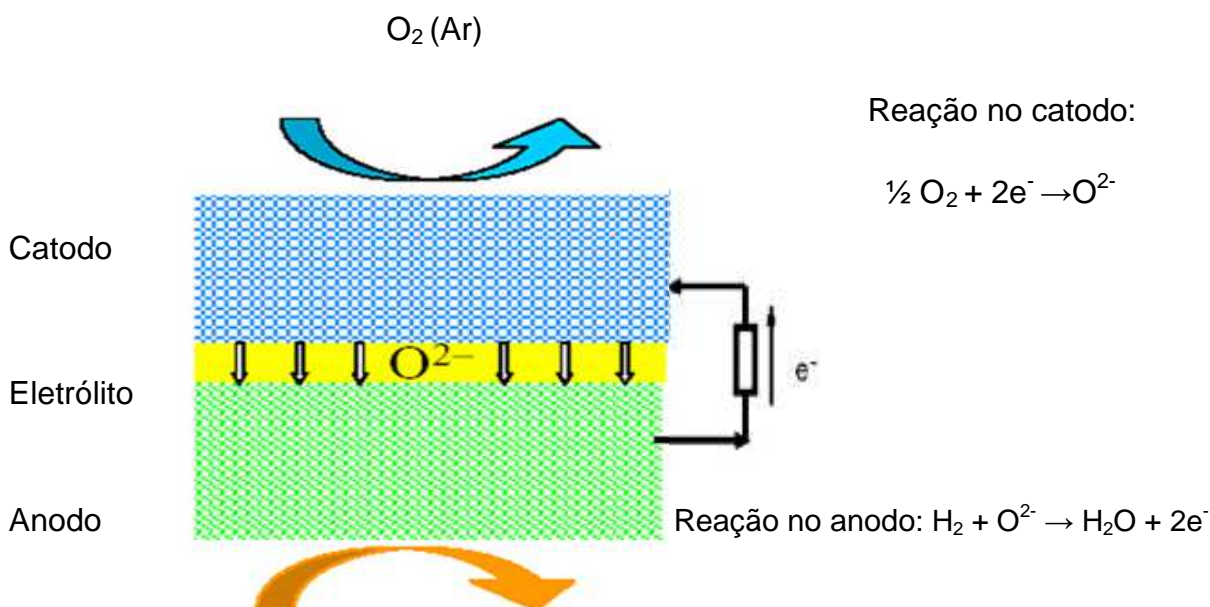


Figura 4.1 - Diagrama esquemático do funcionamento de uma PaCOS (Sun, 2007).

Ainda segundo Sun (2007) em modelos convencionais de PaCOS, a ZEI é utilizado como eletrólito, hidrogênio ou hidrocarbonetos (que deverão sofrer reforma interna ou externa), como combustível e um composto cerâmico metálico de Ni-ZEI, comumente chamado cermeto, como anodo. A reforma interna ou externa está relacionada com a conversão de moléculas de hidrocarbonetos para moléculas de H₂.

Com relação a utilização de combustíveis a base de hidrocarbonetos na PaCOS, os materiais que contém óxidos condutores iônicos e eletrônicos são atrativos para desempenhar função de anodo na pilha. Isso ocorre pois, estes óxidos irão proporcionar um aumento da FTF onde ocorre as reações eletroquímicas (Sun, 2007).

4.3 – Durabilidade de uma PaCOS

De acordo com Yokokawa e Iwanschitz (2008), dentre fatores como custo e desempenho, longa estabilidade da potência gerada é um importante requisito para uma aplicação comercial na tecnologia da PaCOS. Almeja-se que para aplicações como fonte de potência estacionária, o tempo de operação de um modelo convencional seja maior que 40000 horas. Em comparação, 20000 horas ou mais é o tempo de vida requerido para unidades de energia auxiliares em aplicações não-estacionárias. Entretanto estes tempos de duração desejados, ainda não foram encontrados.

Ainda segundo Yokokawa e Iwanschitz (2008), as condições de operação de uma PaCOS conduzem para uma variedade de mecanismos de degradação e representam um desafio interessante no alcance do tempo de vida operacional da mesma. Para aplicações estacionárias, a instabilidade química nas interfaces é um dos principais problemas a ser resolvido, enquanto que em aplicações não-estacionárias, o grande desafio está relacionado à resolução do problema de instabilidade termomecânica da pilha devido a frequência dos ciclos térmicos.

4.4 – Configurações possíveis de uma PaCOS

De acordo com Minh (2004), os modelos de configurações de pilhas mais comuns são: pilha segmentada em série, tubular, monolítica e planar. No modelo tubular mais comumente utilizado, o tubo que suporta o conjunto da pilha, tem a função de catodo. As camadas de eletrólito e anodo são formadas na parte externa do tubo. Nos modelos monolíticos, na maioria das vezes, a pilha é suportada por um eletrólito. Em conjunto de pilhas segmentadas em série, as pilhas são arrumadas em finas camadas sobre um substrato poroso. Na configuração planar, a pilha pode ser suportada pelos eletrodos, pelo eletrólito ou por um suporte externo.

Considerando os objetivos deste trabalho, apenas as configurações planares serão detalhadas.

4.4.1 – Configurações Planares para uma PaCOS

De acordo com Minh (1993), uma PaCOS pode ser montada em várias formas, dependendo do tipo específico de pilha. As configurações planares de uma PaCOS, podem ser divididas em duas categorias: auto-suportada e suportada externamente. Na configuração auto-suportada, um dos componentes da pilha, age como um suporte estrutural da pilha. Logo as pilhas podem ser classificadas como: suportada pelo eletrólito, anodo ou catodo.

Na configuração que tem um suporte externo ao conjunto da pilha, a mesma é formada com a sobreposição de camadas sobre interconector, ou substrato poroso. As diferentes configurações PaCOS, estão esquematicamente demonstradas na Fig. 4.2.

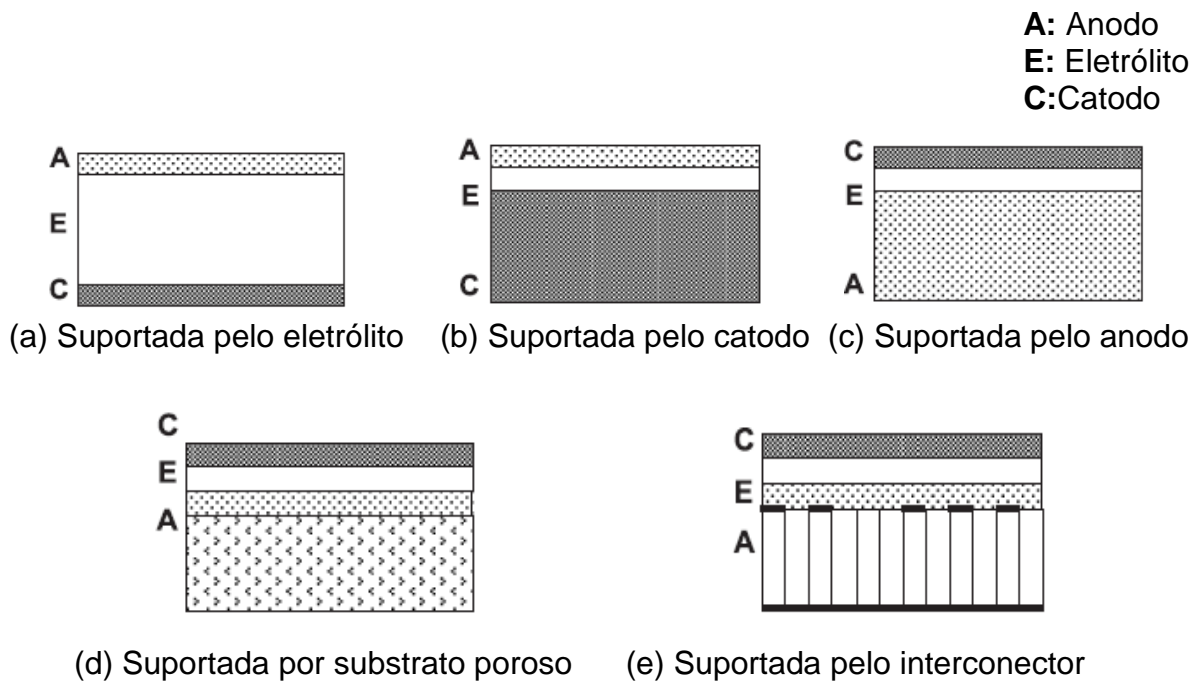


Fig. 4.2 – Configurações planares para uma PaCOS (a) suportada pelo eletrólito, (b) suportada pelo catodo, (c) suportada pelo anodo, (d) suportada por substrato poroso e (e) suportada pelo interconector (Minh, 2004).

4.5 – Degradação da PaCOS

Segundo Yokokawa e Iwanschitz (2008), a degradação é definida como a queda de desempenho da pilha, assim como formação e propagação de defeitos nos materiais que compõem a pilha. Investigações sistemáticas são realizadas para conhecer melhor o fenômeno de degradação da pilha. Como exemplo das investigações, podem ser citados testes de durabilidade, estabilidade de redução e ciclo térmico da pilha.

Ainda segundo Yokokawa e Iwanschitz (2008), para estimar com precisão o tempo de operação de uma pilha, é necessário que se entenda os fenômenos físico-químicos para os diferentes tipos de degradação inerente ao conjunto da pilha.

4.5.1 - Perdas nos eletrodos da PaCOS

Segundo Trindade (2008), existem diversas perdas irreversíveis que ocorrem nos eletrodos das pilhas que impossibilitam que a mesma atinja um potencial ideal.

De acordo com Haile (2003), a voltagem real de uma pilha a combustível pode ser dada pela equação:

$$E = E_{eq} - E_L - \eta_{at} - \eta_{\text{ohmico}} - \eta_{conc} \quad \text{Eq. 4.1}$$

Onde E_{eq} é a voltagem esperada (conforme a equação de Nernst), E_L é a perda devido a vazamentos através do eletrólito (não-estanqueidade), η_{at} é polarização por ativação, η_{ohmico} é a polarização ôhmica e η_{conc} é a polarização por concentração.

4.5.1.1 - Polarização por ativação

A polarização por ativação é dominante em baixos valores de densidade de corrente e depende do material eletrocatalítico e de sua microestrutura, da atividade dos reagentes, da densidade de corrente e das condições operacionais como temperatura e pressão (Singhal e Kendall, 2003).

Segundo Trindade (2008), a polarização por ativação é tida como uma barreira de energia, ou seja, uma energia de ativação necessária para o transporte de cargas entre os condutores eletrônicos e iônicos da reação eletroquímica e está relacionada com a cinética dos eletrodos em seus sítios reacionais.

4.5.1.2 - Polarização Ôhmica

A polarização ôhmica é entendida como uma resistência ao fluxo das cargas elétricas. As perdas causadas por esta são proporcionais à densidade de corrente e, portanto variam de acordo com a lei de Ohm (Trindade, 2008).

A polarização ôhmica engloba a resistência interna do eletrólito, dos eletrodos e as resistências de contato nas interfaces entre eletrodos/eletrólito e entre eletrodos/coletores de corrente (Zhao e Virkar, 2005).

De acordo com Haile (2003), a polarização ôhmica pode ser expressa por:

$$\eta_{\text{ohmico}} = i (R_{\text{eletrônica}} + R_{\text{iônica}} + R_{\text{contato}}) \quad \text{Eq. 4.2}$$

Onde, $R_{\text{eletrônica}}$ se refere à resistência ao fluxo de elétrons, tanto nos eletrodos como nos coletores de corrente e fios, $R_{\text{iônica}}$ representa as resistências ao fluxo de íons no eletrólito e R_{contato} corresponde à resistência de contato ou da interface entre eletrodos e eletrólito.

Para se minimizar este tipo de perda é necessário utilizar um eletrólito fino e/ou com alta condutividade iônica em conjunto com eletrodos com alta condutividade eletrônica e boa aderência ao eletrólito (Haile, 2003).

4.5.1.3 - Polarização por concentração

De acordo com Haile (2003), a perda relacionada à polarização por concentração é causada pelas limitações do transporte de massa dos reagentes aos sítios reativos e para longe deles. É dominante a altas densidades de corrente, e depende fortemente dos coeficientes de difusão dos sistemas binários $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ e $\text{O}_2\text{-N}_2$, dos coeficientes de difusão de Knudsen destas espécies, das pressões parciais dos reagentes e produtos, e da microestrutura dos eletrodos.

4.6 – Anodo

4.6.1 – Características do Anodo

De acordo com Singhal (2000), o anodo de uma pilha a combustível de óxido sólido tem como as principais propriedades e características:

- ▶ Alta condutividade eletrônica, para conduzir os elétrons vindos do circuito externo;
- ▶ Alta condutividade iônica, que permite que os íons circulem por uma região mais ampla do anodo;

- ▶ Porosidade suficiente para permeação dos gases reagentes e os produtos das reações eletroquímicas;
- ▶ Alta atividade eletrocatalítica, responsável pela cinética de oxidação do combustível com os íons que vêm do catodo através do eletrólito
- ▶ Capacidade de promover sítios reativos para as reações eletroquímicas ocorrerem, próximo à interface eletrólito/anodo e pelo seu volume
- ▶ Estabilidade em ambientes redutores

De acordo com Lee *et. al.* (2002) e Lee *et. al.* (2003), o desempenho das propriedades físicas e eletroquímicas dos eletrodos (anodo especificamente) em uma PaCOS, depende fortemente da composição química e morfológica dos mesmos.

Vários materiais foram desenvolvidos tentando suprir as necessidades impostas para um anodo de uma PaCOS. No início do desenvolvimento, metais nobres como ouro e platina, assim como metais de transição chegaram a ser usados para este propósito, mas devido à instabilidade física e química estes foram sendo substituídos com o passar do tempo (Singhal e Kendall 2003).

De acordo com Sun e Stimming (2007), céria dopada tem sido utilizada como material para anodo ou eletrólito na tentativa de reduzir a temperatura de operação da PaCOS. Cerâmicas compostas por Óxido de Cério (CeO_2), apresentam condutividade iônica e eletrônica em atmosfera redutora devido a redução do Ce^{+4} para o Ce^{+3} .

Segundo Marina e Mogensen (1999), anodos compostos por óxido de cério (CeO_2), oferecem alta resistência a deposição do carbono quando a PaCOS trabalha em temperaturas intermediárias (temperaturas menores que $750\text{ }^\circ\text{C}$). Desta forma, possibilitando o abastecimento direto no anodo de combustíveis a base de hidrocarbonetos.

De acordo com Saeki *et.al.* (1994), a maior eficiência na utilização do óxido de cério no anodo só é alcançada quando adiciona-se a esse material, Níquel (Ni), Cobalto (Co) e alguns metais nobres como Platina (Pt), Paládio (Pd) e Rubídio (Ru). Esses materiais facilitam a reforma dos hidrocarbonetos, devido suas funções de quebra de ligações C-H, especialmente para o caso do Rubídio (Ru).

McIntosh *et. al.* (2002), depositaram um filme Céria dopada com Ítria (CDY) $(Y_2O_3)_{0,15}(CeO_2)_{0,85}$ entre eletrólito ZEI e um anodo Ni-ZEI utilizando a técnica de deposição pulverização catódica. Utilizando metano, foi possível ser realizada a oxidação eletroquímica direta deste combustível na PaCOS, em temperaturas baixas, aproximadamente 650 °C. Testes foram realizados no anodo a essa temperatura e nenhuma deposição de carbono ocorreu.

De acordo com McIntosh *et. al.* (2002), Lu *et. al.* (2008) e Steele *et. al.* (1990), problemas relacionados com a deposição do carbono podem ser evitados aprimorando os materiais que são comumente utilizados como anodo na PaCOS. Sendo assim, o anodo composto por Cu-CeO₂-ZEI/CDS (Céria dopada com Samária) demonstrou que a adição do óxido de cério (CeO₂) no cermeto Cu-ZEI/CDS, proporcionou um aumento no desempenho da pilha, especialmente quando os combustíveis a base de hidrocarbonetos foram utilizados.

4.6.2 – A Fronteira de Tripla Fase

De acordo com McIntosh e Gorte (2004), sabe-se que as reações eletroquímicas podem somente ocorrer na fronteira de tripla fase (FTF), a qual é definida como o conjunto de sítios onde o condutor de íon de oxigênio (o eletrólito), a fase metálica condutora de elétrons, e o gás combustível se encontram. Uma ilustração esquemática da região entre o eletrólito e o anodo onde a fronteira de tripla fase existe é mostrada na Figura 4.3.

Sun e Stimming (2007), afirmam que se existir uma falha na conectividade em algum dos componentes da fronteira de tripla fase, a reação não poderá ocorrer. Para que a reação possa ocorrer sem prejudicar o desempenho da pilha, é necessário que os íons provenientes do eletrólito cheguem ao lado onde ocorre a reação, as moléculas de combustível cheguem até a FTF e os elétrons sejam captados.

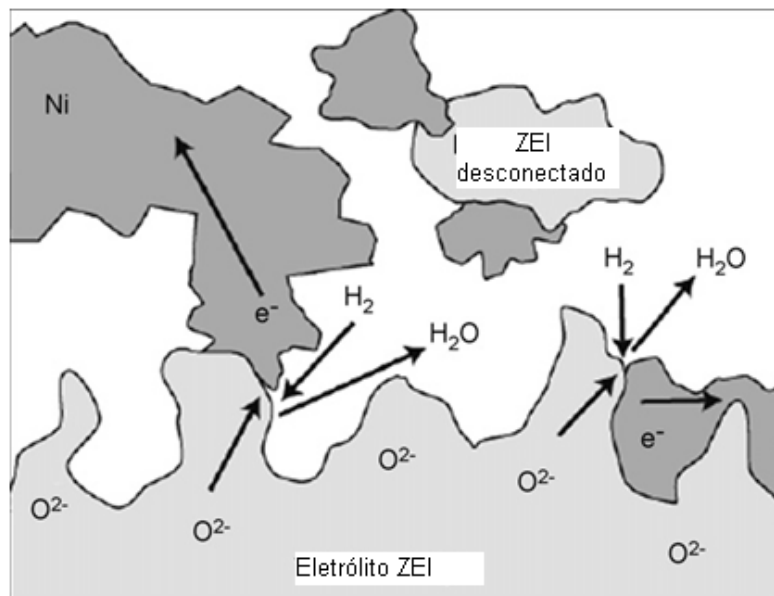


Figura – 4.3 - Diagrama esquemático da Fronteira Tripla Fase para o Anodo Ni-ZEI (Sun e Stimming, 2007).

Segundo Singhal e Kendall (2003), o conceito de FTF têm implicações importantes para a otimização tanto do anodo quanto do catodo. Como exemplo, o “estado da arte” para eletrodos de pilhas a combustível, indica a utilização de uma micro/nano estrutura onde se encontram interconectadas as fases condutoras, eletrônica e iônica, porosidade para a fase do gás e superfícies cataliticamente ativas.

Para o anodo ter um bom desempenho, ele precisa ter uma eficiente fronteira de tripla fase, onde o gás combustível e os íons de oxigênio possam entrar em contato através de caminhos de condução elétrica. Destaca-se isso pois, a conversão ocorre dentro da fronteira de tripla fase no anodo (Singhal e Kendall 2003).

4.6.3 – Anodo Ni-ZEI

4.6.3.1 – Características do anodo Ni/ZEI

Detentor de vantagens como alta atividade catalítica, estabilidade química e mecânica e compatibilidade com o eletrólito e o interconector, cermeto de Ni-ZEI é material mais extensivamente utilizado para anodo de PaCOS (Lee *et. al.*, 1997).

Sun e Stimming (2007), afirmam que o Níquel no cermeto Ni/ZEI, favorece a condutividade elétrica e a atividade catalítica do anodo, tanto em sistemas de oxidação direta do combustível, quanto em sistemas que necessitam fazer reforma de metano para obtenção de hidrogênio livre.

De acordo com McIntosh e Gorte (2004), a ZEI do cermeto Ni-ZEI, favorece o equilíbrio de expansão térmica entre o anodo e o eletrólito ZEI e também auxilia na condutividade iônica do anodo. Destaca-se também que tem a função de suporte estrutural para as partículas de Níquel evitando desta forma a aglomeração deste.

A estabilidade no anodo Ni-ZEI é adquirida quando se controla a aglomeração de partículas de Níquel e mudanças dimensionais em operações de longo-prazo, como exemplo pode-se citar os ciclos térmicos e de redução a altas temperaturas (Kim et. al. 2007).

Segundo Singhal e Kendall (2003), conseguir alcançar uma distribuição uniforme das fases dos componentes (por exemplo: Ni, ZEI e poro) e obter um bom suporte através do esqueleto de ZEI, têm sido destacado como formas de se desenvolver anodo com alto desempenho e grande durabilidade para utilização em PaCOS.

Devido o Óxido de Níquel não formar soluções sólidas com a Zircônia estabilizada com Ítria, mesmo em temperaturas elevadas, estes deverão sempre ser sinterizados para poder formar o compósito NiO-ZEI, para só depois serem reduzidos formando um cermeto poroso Ni-ZEI (Minh, 1993).

Sun e Stimming (2007), afirmam que a utilização do cermeto Ni-ZEI como anodo, propicia a deposição de carbono quando são utilizados hidrocarbonetos para abastecer a PaCOS. Ainda segundo Sun e Stimming (2007), quando utiliza-se o cermeto Ni-ZEI como anodo, o Níquel tende a aglomerar após tempos prolongados de operação da pilha, prejudicando desta forma a condutividade elétrica do anodo.

De acordo com Fukui et. al. (2003), a análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET) do particulado NiO-ZEI, com 25% em mol do conteúdo de ZEI, conforme mostrado na Fig. 4.4, demonstra perfeitamente a interação das partículas de ZEI no NiO. Nota-se que o particulado NiO/ZEI apresenta cores distintas. De acordo com a análise de MET-ADEX (Análise por dispersão de energia de raios-X), foi concluído que a parte mais escura representa as partículas de ZEI, e a parte mais clara representa partículas de NiO. Como pode ser visto na Fig. 4.4(a), as partículas de NiO estão totalmente cobertas pelas partículas de ZEI, enquanto na Fig. 4.4(b), as partículas de ZEI cobrem parcialmente as partículas de NiO. Essa diferença pode ser entendida, como uma falha na conexão interfacial dos elementos de NiO e ZEI.

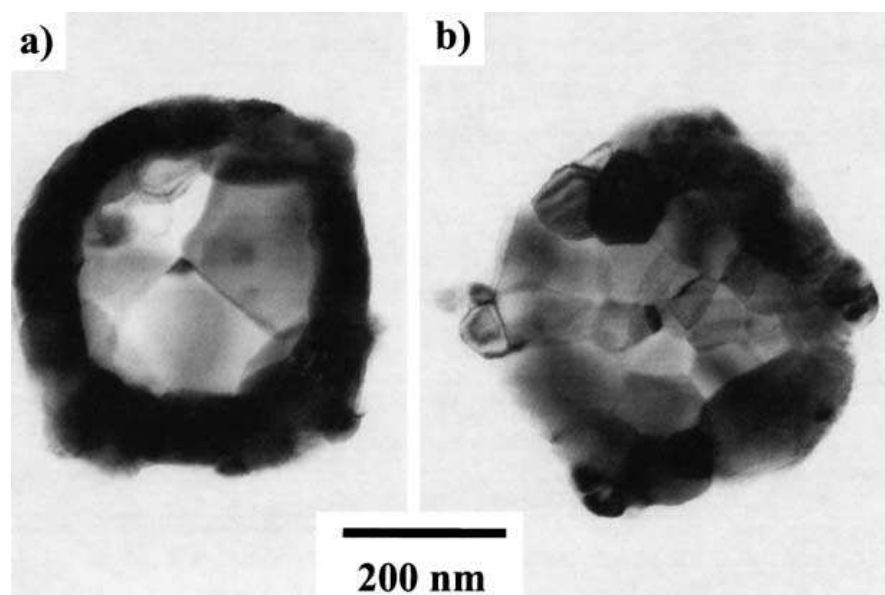


Fig. 4.4. Micrografia obtida por MET da seção transversal do particulado Ni-ZEI com 25 % em mol de ZEI (a) partícula de Ni totalmente coberta por partículas de ZEI e (b) partículas de Ni parcialmente coberta por partículas de ZEI (Fukui *et. al.*, 2003).

4.6.3.2 - Filmes Ni-ZEI

De acordo com Costamagna et. al. (1998), o anodo de uma PaCOS que é fabricado na forma de filme poroso com uma estrutura em escala nanométrica, pode ter uma extensa fronteira de tripla fase e oferecer desempenho compatível com os eletrodos porosos espessos que são comumente utilizados como suporte em PaCOS.

Por outro lado, na PaCOS suportada pelo anodo, o cermeto Ni-ZEI poroso é utilizado como suporte com o objetivo de oferecer resistência mecânica ao conjunto da pilha. Destaca-se que esse anodo pode ter espessura que varia de 200 μ m a 1 mm de espessura. Uma das desvantagens dessa configuração está relacionada com a polarização por concentração no anodo, devido ao fluxo lento de combustível que passa através dele. Para solução deste problema, multicamadas de filmes Ni-ZEI (10 a 40 μ m) têm sido fabricadas com gradiente de composição e microestrutura no intuito de se criar camadas funcionais, para que estas possam ser alojadas entre o eletrólito e o anodo aumentando desta forma a FTF (Singhal, 2003).

4.6.3.2.1 – Camada funcional Ni-ZEI para utilização como anodo

De acordo com Kim *et. al.* (2007), a camada funcional Ni-ZEI (10 a 40 μ m) na estrutura da PaCOS, reduz o efeito da polarização na PaCOS. Essa redução é adquirida devido a capacidade que a camada funcional Ni-ZEI tem em formar uma microestrutura altamente reativa e homogênea.

Zhu e Deevi (2003), também afirmam que as finas camadas funcionais são geralmente utilizadas com o objetivo de aumentar a região da fronteira de tripla fase do anodo e restringir a polarização no anodo.

Na Fig. 4.5, pode ser visto o esquema de uma PaCOS suportada pelo anodo poroso. Como pode ser visto, entre o anodo Ni-ZEI e o eletrólito ZEI, encontra-se a camada funcional Ni-ZEI (Kim *et. al.*, 2007).

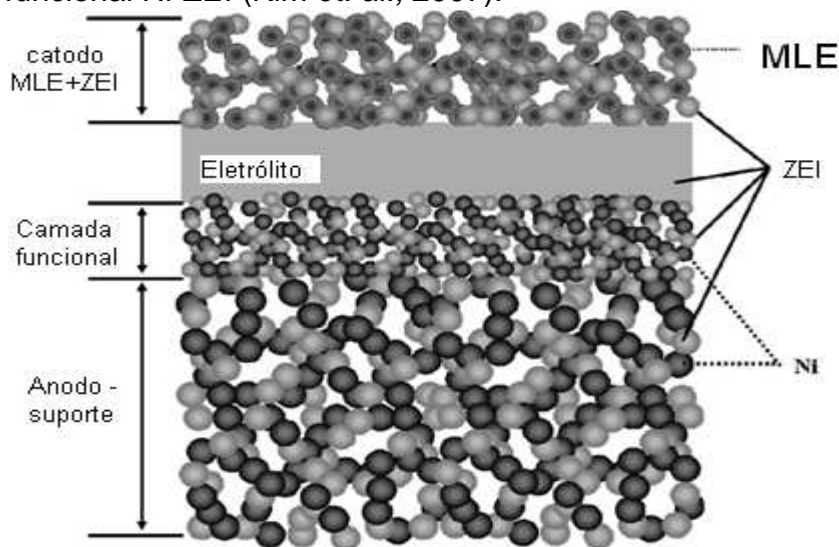


Fig. 4.5. Esquema de uma PaCOS suportada pelo anodo e com uma camada funcional entre o anodo poroso e o eletrólito (Kim *et. al.*, 2007).

4.6.3.2.2 – Características Morfológicas dos Filmes Ni-ZEI

Jou e Wu (2008) depositaram filmes de Ni-ZEI pela técnica de pulverização catódica (co-sputtering) sobre substratos de ZEI. Destaca-se que para fabricação dos substratos de ZEI, aproximadamente 0,3 gramas de pó de óxido de zircônia estabilizado com ítria (8% em mol) foi prensado em um disco de 15 mm de diâmetro com uma pressão de 80 MPa por um tempo de 3 minutos em atmosfera ambiente.

Ainda de acordo com Jou e Wu (2008), nesta técnica foram utilizados dois catodos (alvos bombardeados) que ficaram a uma inclinação de 15° com relação ao substrato de ZEI. O primeiro alvo era composto por Ni com pureza igual a 99.995 %. O segundo alvo era composto por Zr-Y com pureza igual a 99.9%. A proporção dos elementos Zr-Y foi igual a 85.5-14.5 % em peso, respectivamente. As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) mostraram que os filmes como-depositados, ver Fig. 4.6(a), tinham uma superfície homogênea com agregados de Ni/ZEI na escala de dezenas de nanômetro.

Ainda segundo Jou e Wu (2008), as Figuras 4.6(b) e 4.6(c), representam as análises de MEV dos filmes Ni-ZEI, também depositados por pulverização catódica, após o tratamento térmico e após a redução do óxido de níquel (NiO), respectivamente. O tratamento térmico foi, primeiramente, realizado a 900 °C por 90 minutos em atmosfera ambiente. A redução do NiO para Ni, foi realizada em atmosfera de vácuo a uma pressão de $1,99 \times 10^{-2}$ Torr a 800 °C por 120 minutos. A medida de porosidade foi realizada através de técnica de análise de imagem, não especificada pelos autores.

Como pode ser visto na Fig. 4.6(b), os grãos estão com tamanhos maiores, 30nm em tamanho, com uma maior quantidade de poros entre eles. Na Fig. 4.6(c), tem-se o MEV do filme Ni-ZEI após a redução do NiO, demonstrando uma superfície com uma porosidade considerável, estimada pelos autores em aproximadamente 31%. Com relação aos filmes como depositado, ver fig. 4.6(a) e tratado termicamente em atmosfera ambiente a 900°C por 90 minutos, ver fig. 4.6(b), suas porosidades foram estimadas em 3.9 e 5.9%, respectivamente.

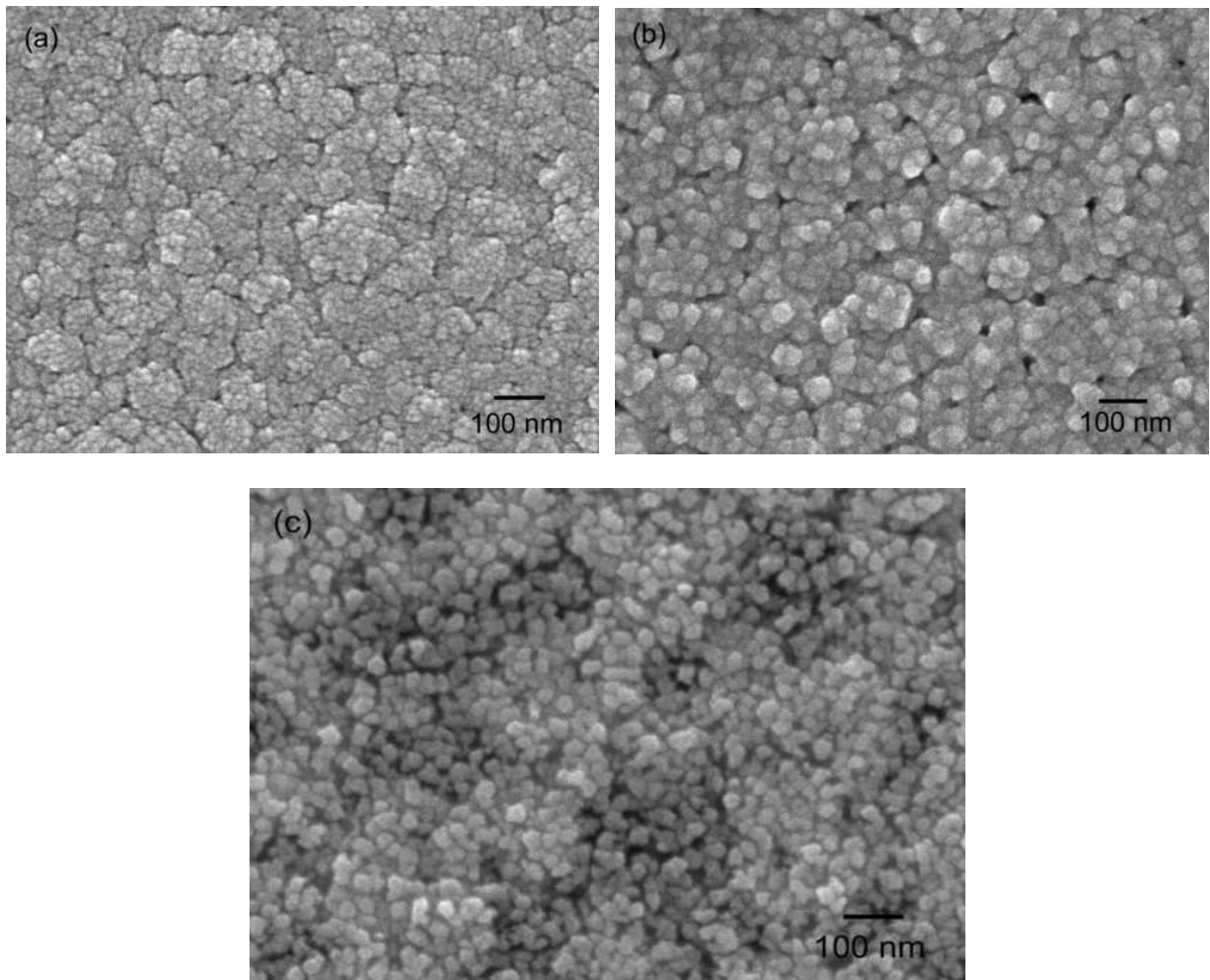


Fig. 4.6. Micrografia de MEV dos filmes Ni-ZEI depositados por pulverização catódica sobre substratos de ZEI (a) antes (b) depois do tratamento térmico em atmosfera ambiente a 900 °C por 90 minutos e (c) de pois da redução para Ni-ZEI em vácuo a $1,99 \times 10^{-2}$ Torr a 800 °C por 120 minutos (Jou e Wu 2008).

Jou e Wu (2008) analisaram a secção transversal dos filmes Ni-ZEI nas condições como-depositado, tratado termicamente em atmosfera de vácuo a 900°C por 90 minutos e reduzido em vácuo a $1,99 \times 10^{-2}$ Torr a 800°C por 120 minutos, ver fig. 4.7.

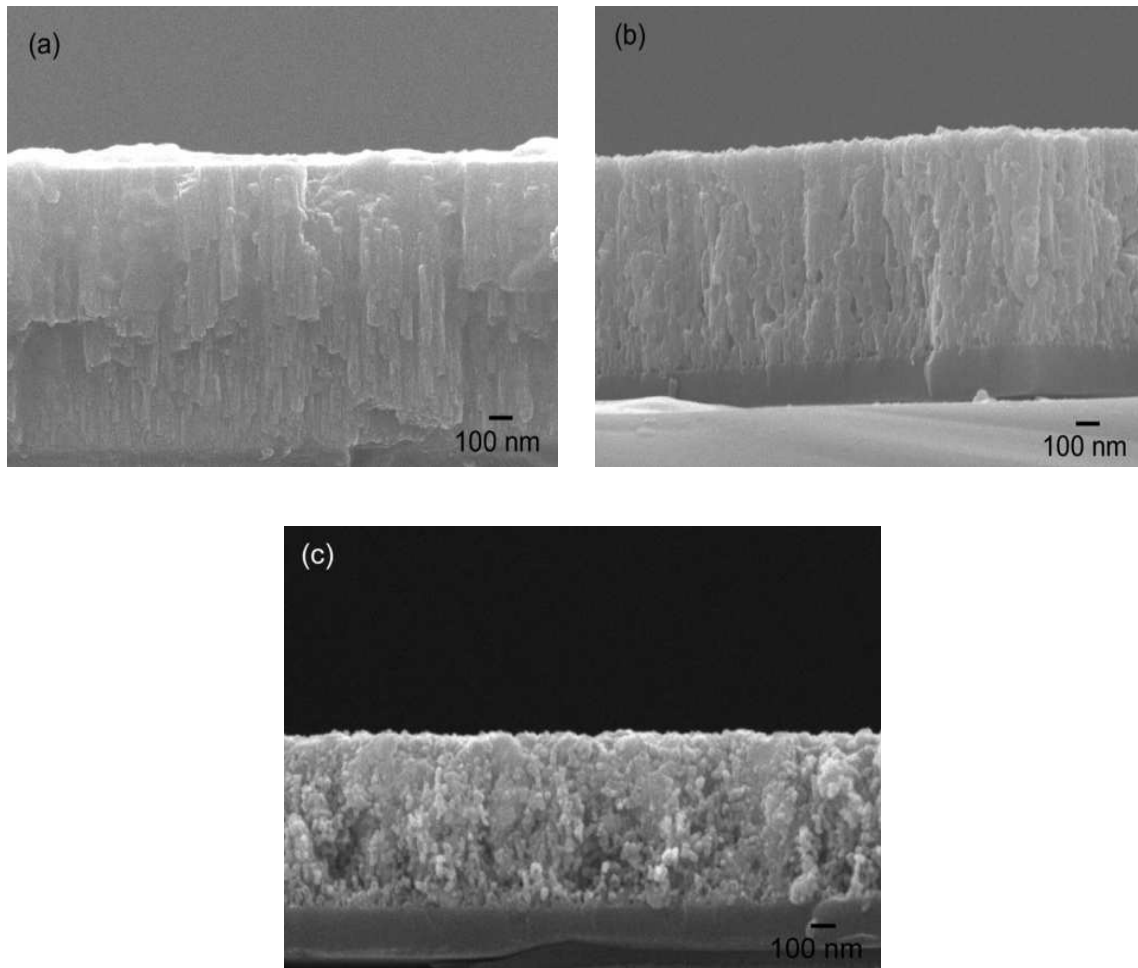


Fig. 4.7. Micrografia de MEV da secção transversal dos filmes Ni-ZEI depositados por pulverização catódica sobre substratos de ZEI (a) antes e (b) depois do tratamento térmico em atmosfera ambiente a 900 °C por 90 minutos, e (c) depois da redução para Ni-ZEI em vácuo a $1,99 \times 10^{-2}$ Torr a 800 °C por 120 minutos (Jou e Wu 2008).

Como pode ser visto na Fig. 4.7 (a), o filme apresenta uma estrutura densa, com crescimento colunar de grãos. No filme tratado termicamente em atmosfera ambiente a 900°C por 90 minutos, ver Fig. 4.7 (b), nota-se uma fusão entre os grãos colunares, além do início da formação de alguns poros. Uma estrutura porosa com grãos em escala de dezenas de nanômetros pode ser observada na secção transversal, ver Fig. 4.7 (c), do filme após a redução do óxido de níquel em níquel metálico. Ainda de acordo com a fig. 4.7(c), a espessura pode ser estimada em aproximadamente em 600 nm.

Abe *et. al.* (2006), utilizaram a técnica de colagem de fitas (tape-casting) para a fabricação do substrato de ZEI e do anodo Ni-ZEI, ver fig. 4.8. A técnica de colagem de fitas consiste na preparação de uma pasta denominada barbotina, que geralmente é composta por substâncias chamadas ligantes e defloculantes, dispersas em uma suspensão, geralmente aquosa. Uma vez fabricada, a barbotina é colocada em um tanque que tem uma fenda de espessura e comprimento controlados. A barbotina passa pela fenda e cai sobre uma película, geralmente de polietileno, uma lâmina então espalha o líquido em uma camada uniforme sobre o filme de polietileno, formando uma fita. O filme desliza em direção a um jato de ar quente e a fita vai secando. Quando o líquido evapora, a substância ligante precipita sobre a superfície das partículas e as une. É esta camada a responsável pela resistência mecânica da fita e por sua maleabilidade.

Segundo Abe *et. al.* (2006), o substrato de ZEI foi fabricado e o anodo Ni-ZEI foi depositado sobre o substrato, ambos pela técnica de colagem de fitas. O conjunto eletrólito e anodo foi sinterizado a uma temperatura de a 1350°C por 2 horas. Por fim o catodo de Cobaltita Férrica de Lantânio dopado com Estrôncio (CFLE) foi fabricado do outro lado do conjunto Ni-ZEI/ZEI, sobre o substrato de ZEI, pela técnica de serigrafia.

A técnica de serigrafia é um dos processos mais simples de impressão direta. Consiste de um bastidor, de arco de madeira, no qual é firmemente esticado um pedaço de tecido fino e resistente, sobre o qual se faz a matriz da figura que se deseja imprimir. A matriz consiste de uma película que veda toda a superfície do tecido esticado no bastidor, exceto nos pontos onde se quer a impressão. Esta se faz pela passagem da tinta através da tela, de modo a recobrir a superfície a ser impressa na formação de uma pasta que é composta por elementos que deverão fazer parte do componente da PaCOS, adicionado a ligantes, e posteriormente estampada sobre um substrato.

A Figura 4.8 (a) mostra a secção transversal da Microscopia Eletrônica de Varredura de uma PaCOS. A espessura da camada densa de eletrólito ZEI foi estimada em $15\mu\text{m}$. Espessuras do anodo e catodo porosos foram estimadas em $570\mu\text{m}$ e $20\mu\text{m}$, respectivamente. Figura 4.8 (b) mostra uma imagem de MEV da superfície de um anodo Ni-ZEI, onde pode se analisar a estrutura de poros em escala micrométrica que é formada homogeneamente. Através de medidas geométricas e de peso, a porosidade foi estimada aproximadamente em 40% (Abe *et. al.*, 2006).

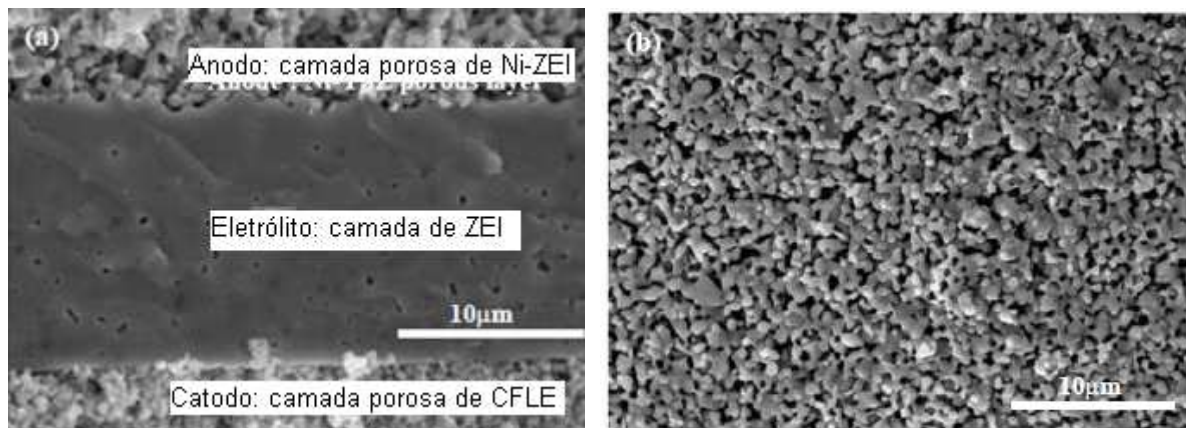


Fig.4.8. Micrografia obtida por MEV da (a) secção transversal de uma PaCOS (b) e de superfície do anodo Ni-ZEI (Adaptado de Abe *et. al.*, 2006).

4.6.3.2.3 – Caracterização estrutural dos Filmes Ni-ZEI

Fig. 4.9 mostra o Difratoograma de Raios-X de um filme NiO-ZEI na proporção 60:40 % em peso, que foi por obtido por deposição eletroforética, e depois tratado termicamente a 1400°C . Como pode ser visto na Fig. 4.9, nota-se os picos característicos das fases cristalinas do NiO e da ZEI indicando a presença de cada espécie (Besra *et. al.*, 2006).

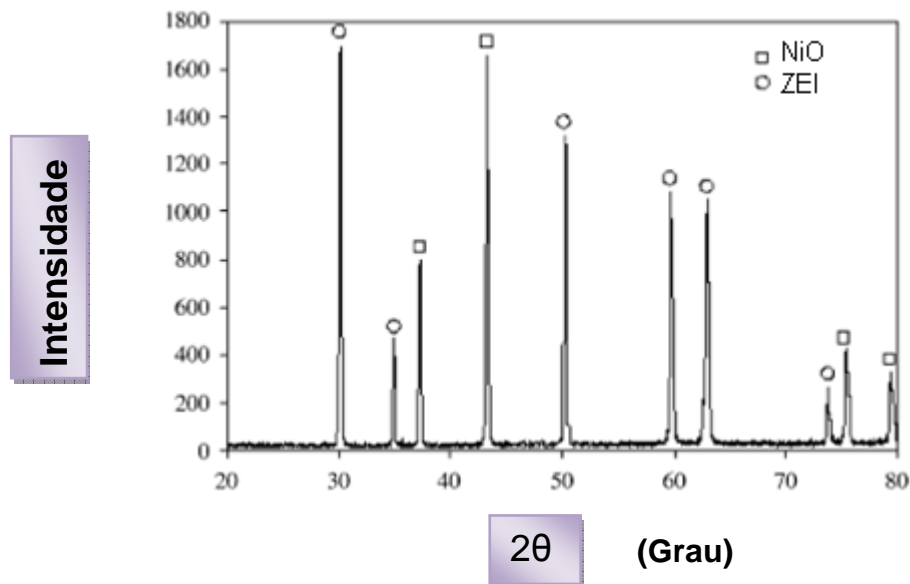


Fig. 4.9 - Difratoograma de raios-X do anodo NiO-ZEI na proporção 60:40 % em peso, sinterizado a 1400°C por 120 minutos (Besra *et. al.*, 2006).

Meng *et. al.* (2009), fabricaram os filmes Ni-ZEI com uma taxa de deposição de 0,6µm / min. através da evaporação simultânea de duas fontes adjacentes de NiO e ZEI. Neste trabalho, substrato de aço inox tipo (SUS 444) foi utilizado como suporte para os filmes de Ni-ZEI.

De acordo com Meng *et. al.* (2009), a Figura 4.10 apresenta os difratogramas de raio-X do filme como-depositado e depois do tratamento térmico em atmosfera de hidrogênio por 2 horas a 800°C, que propiciou a redução do óxido de níquel (NiO) para níquel metálico (Ni). Os picos de difração correspondentes ao NiO, ver Fig.4.10, são percebidos nos filmes como-depositados. Após o tratamento térmico em atmosfera de H₂, o pico principal (111) referente ao Ni, que já existia no filme como-depositado, apresentou-se com maior intensidade.

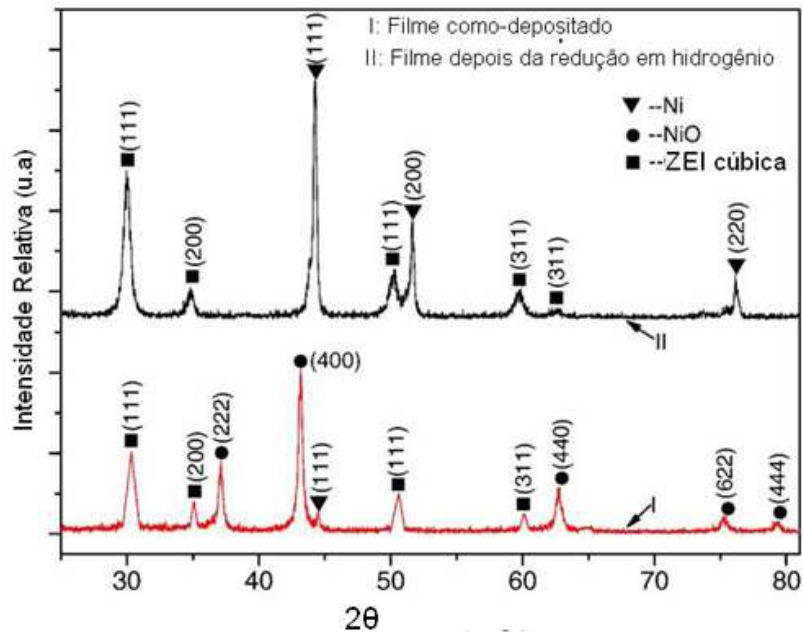


Fig. 4.10 – Fases presentes no filme Ni-ZEI antes e depois do tratamento de redução (Meng *et. al.*, 2009).

4.6.3.2.4 – Propriedades Elétricas dos Filmes Ni-ZEI

A resistividade elétrica é uma grandeza relacionada a uma dificuldade de fluxo dos portadores de carga pela rede de átomos do material. É uma propriedade intrínseca do material, sendo independente das dimensões do corpo estudado, onde:

$$\rho = R \frac{A}{L} \quad \text{Eq. 4.3}$$

Na equação acima o R que representa a resistência do material, A representa a área de seção perpendicular à direção de corrente e o L representa a distância entre dois pontos de medida. A condutividade pode ser expressa segundo a Eq. 4.4

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{RA} \quad \text{Eq. 4.4}$$

A condução elétrica em sólidos é geralmente determinada por dois parâmetros: concentração de portadores, n (número de portadores de carga, q , por unidade de volume), e mobilidade dos portadores, μ . Em termos de n e μ , a condutividade elétrica, σ , pode ser expressa de acordo com a Eq. 4.5:

$$\sigma = nq\mu \quad \text{Eq. 4.5}$$

Para sólidos com mais que um tipo de condutores de carga, a condutividade elétrica é a soma das condutividades parciais, σ_i , de todos os condutores de carga: elétrons, buracos, cátions e ânions, e pode ser expressa segundo a Eq. 4.6:

$$\sigma = \sum \sigma_i = \sum n_i q_i \mu_i \quad \text{Eq.4.6}$$

Na Eq. 4.5, ambos, concentração e mobilidade dos portadores, podem contribuir para uma dependência da condutividade em função da temperatura. Para materiais com banda proibida, ambos os processos podem ser termicamente ativados, e então, a dependência da condutividade elétrica com a temperatura pode geralmente ser descrita por uma equação do tipo Arrhenius, conforme apresentado na Eq. 4.7:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad \text{Eq. 4.7}$$

onde Q é a energia de ativação da condução elétrica, e σ_0 é um fator pré-exponencial.

4.6.3.2.5 – Condutividade elétrica do filme Ni-ZEI em função da variação de temperatura

De acordo com Talebi *et. al.* (2010), a fig. 4.11 mostra a análise da condutividade elétrica em função da variação de temperatura do filme Ni-ZEI que foi fabricado pela técnica de prensagem. O moinho de bolas foi utilizado para misturar pós de zircônia estabilizada com ítria 8 mol%, óxido de níquel e amido de milho por 20 horas. As proporções em peso dos materiais precursores foram 5:5:1, 5:5:2 e 5:5:5, respectivamente. A mistura formada foi seca por 24 horas a 70°C e prensadas formando pastilhas com 13 mm de diâmetro e 0,7 mm de espessura. As pastilhas foram tratadas termicamente por 3 horas a diferentes temperaturas de sinterização na escala de 800 a 1620°C. Posteriormente, as pastilhas foram tratadas termicamente em atmosfera de 7% de hidrogênio (H₂) e 93% de Argônio (Ar) a uma temperatura de 850°C por 5 horas com uma taxa de aquecimento de 3°C/minuto.

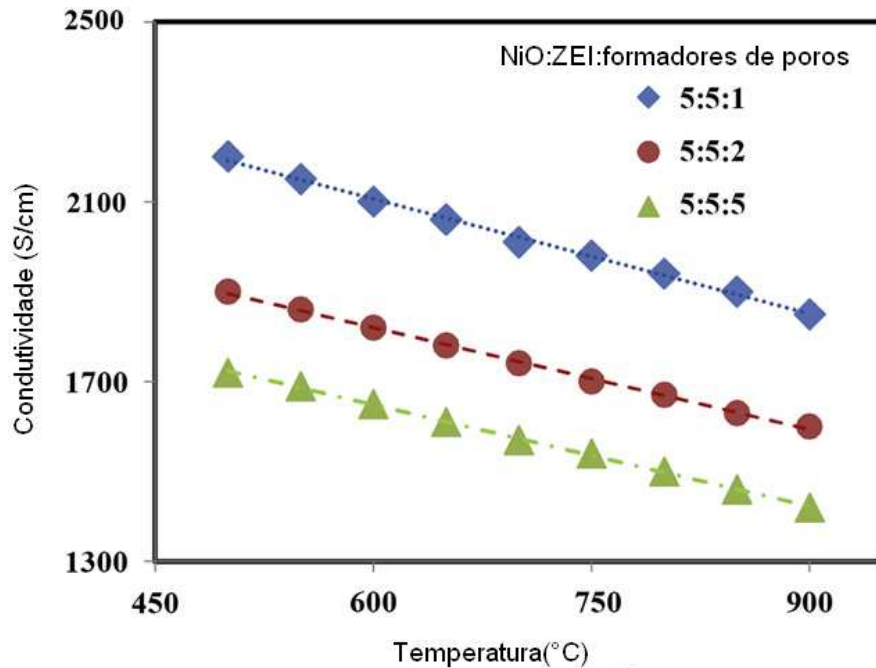


Fig. 4.11 – Condutividade elétrica do cermeto Ni-ZEI (reduzido) em função da variação de temperatura para diferentes quantidades de formadores de poros acrescentados no anodo (Talebi *et. al.*, 2010).

Como pode ser visto na fig. 4.11, a condutividade elétrica aumenta com a redução da temperatura, característica que corresponde a predominância do Ni metálico no cermeto Ni-ZEI. De acordo com Talebi *et. al.* (2010) a melhor condutividade foi encontrada para o cermeto fabricado com menor quantidade de formadores de poros. Talebi *et. al.* (2010) afirmam que menos quantidade de formadores de poros, propicia que as partículas de Ni no filme Ni-ZEI fiquem melhores conectados, permitindo a formação do canal para a condutividade elétrica.

A energia de ativação calculado a partir da inclinação da reta de condutividade em função da variação de temperatura para as pastilhas Ni-ZEI foi de 0,028 eV.

4.7 – Técnicas de Deposição de Filmes

Sabe-se que as propriedades de um material na forma de filmes diferem de acordo com a forma com que estes são depositados. Sendo assim, as propriedades dos filmes são altamente dependentes dos processos de deposição.

De acordo com Beckel *et. al.* (2007) as principais técnicas, na qual os filmes são depositados, são:

1 – DFV (Deposição física por vapor) – que consiste de deposição física a partir da fase de vapor, onde as espécies que produzirão o filme são arrancadas fisicamente de uma material fonte através de aquecimento (feixe de elétrons, radiação, pulsos de laser) ou impacto de íons (Pulverização Catódica). O vapor formado é deslocado até o substrato, onde irá se condensar na forma de um filme. O ambiente de processo é mantido em baixa pressão.

2 – DQV (Deposição química por vapor) que consiste de deposição química a partir da fase vapor, onde os filmes são formados pela reação química de espécies convenientes na superfície do substrato.

4.7.1 – Deposição Física por Vapor

4.7.1.1 – Evaporação por feixe de elétrons

Esta técnica consiste no aquecimento do material fonte através de incidência de feixe de elétrons. As deposições são realizadas em vácuo na faixa de 10^{-6} a 10^{-10} Torr em regime de fluxo molecular. Os átomos que vão para fase vapor, são projetados contra um substrato praticamente sem colisões. Geralmente é necessário que o material fonte tenha elevado grau de pureza (Souza, 2005).

A taxa de vaporização, que indica a quantidade de átomos que atingem uma dada área em uma unidade de tempo, é controlada, sobre tudo, pela temperatura de aquecimento da fonte, que pode atingir valores superiores à temperatura de fusão do material (Beckel *et. al.*, 2007).

Meng *et. al.* (2009) fabricaram camadas funcionais Ni-ZEI utilizando a técnica de evaporação por feixe de elétrons. A taxa de deposição de vapor foi igual a $0,6\mu\text{m}/\text{minuto}$ através da evaporação simultânea de duas fontes, ver Fig. 4.12, uma composta por NiO e a outra por ZEI. O filme Ni-ZEI foi obtido após a redução do NiO-ZEI a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas em atmosfera de H_2 . Esse filme foi depositado sobre substrato de aço inoxidável do tipo SUS 430. Durante a deposição do filme Ni-ZEI, o substrato foi aquecido a uma temperatura de $650\text{ }^\circ\text{C}$, e a câmara de deposição foi mantida a uma pressão menor que $7,5 \times 10^{-5}$ Torr.

Segundo Meng *et. al.* (2009), o filme apresentou uma espessura de aproximadamente $11\mu\text{m}$, ver Fig. 4.12, e ficou bem depositado sobre o substrato. O filme Ni-ZEI apresentou poros com diâmetros aproximadamente iguais a $1\mu\text{m}$. A porosidade foi estimada em 33%. A técnica de análise de imagem digital foi utilizada para quantificar a porosidade. Detalhes da técnica de análise de imagens, não foram especificados pelos autores.

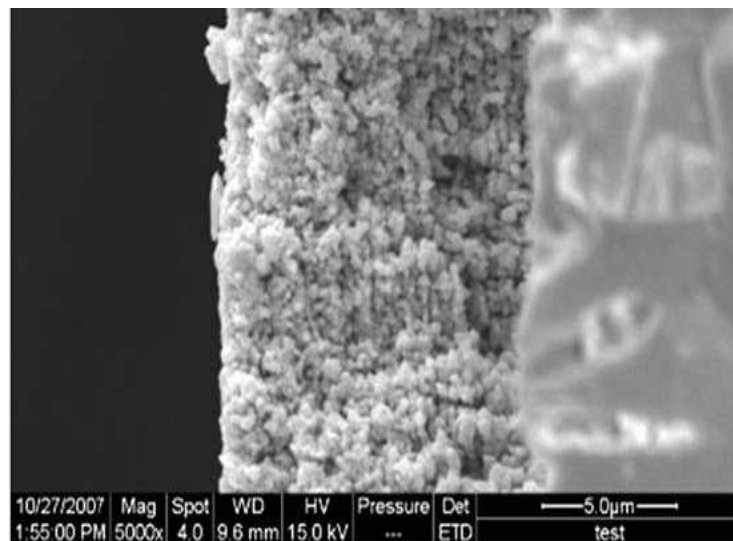


Figura 4.12 – Micrografia de MEV da secção transversal do filme Ni-ZEI depositado sobre substrato de aço inoxidável SUS 430 (Meng *et. al.*, 2009).

4.7.1.2 – Pulverização Catódica (Sputtering)

A Pulverização Catódica é um método de deposição DFV, que consiste no desprendimento do material de partida, de uma superfície sólida, devido ao bombardeamento de íons com transferência de momento.

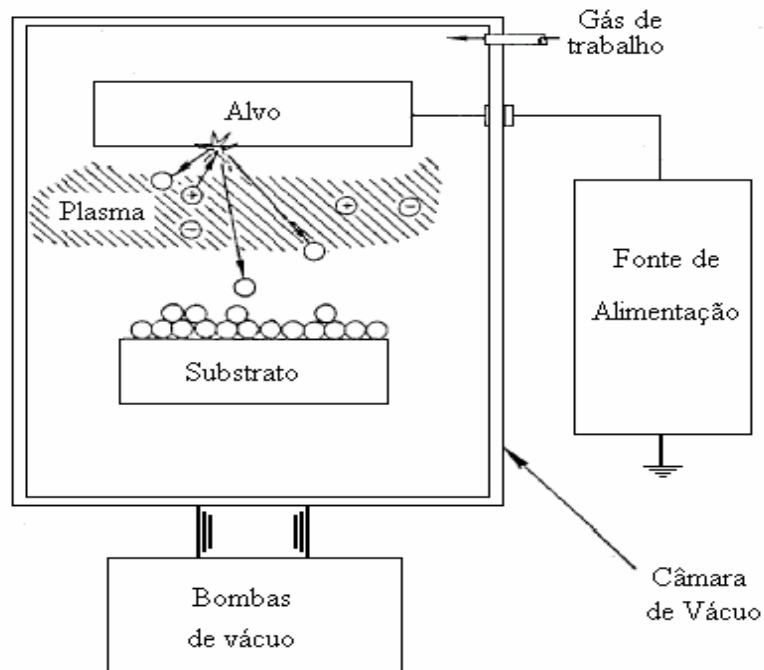


Figura 4.13 – Sistema de deposição por Pulverização Catódica (Sputtering) adaptada de (<http://www.tzm.de/.../aufbautechnik/sputtern.html> em 20/10/2009).

Para desenvolver esta técnica é preciso encher uma câmara a uma pressão na faixa de 1 a 100 mTorr, previamente bombeada, com gás inerte, geralmente argônio (Ar). Os íons (positivos) são produzidos através de uma descarga luminescente e bombardeiam o material fonte, que se encontra num potencial negativo, ejetando átomos que atravessam a região onde ocorre a descarga luminescente, para por último depositarem-se no substrato, conforme mostra a fig. 4.13 (Beckel *et. al.*, 2007).

Jou e Wu (2008) utilizaram esta técnica para produzir filmes Ni-ZEI, conforme descrito no item 4.6.3.2.2.

4.7.2 – Deposição Química por Vapor (DQV)

No processo DQV, reagentes específicos e gases diluentes são introduzidos em determinada quantidade (com fluxo controlado) em uma câmara de reação. Em seguida os gases difundem até o substrato, que se encontra aquecido, para facilitar a reação. Por fim, os reagentes são adsorvidos na superfície e os átomos adsorvidos reagem formando o filme.

A energia necessária para a reação pode ser provida por diferentes fontes, no entanto, a energia térmica é a mais utilizada.

Segundo Beckel *et. al.* (2007), a técnica de deposição química por vapor requer um ambiente de vácuo de baixa pressão permitindo desta forma a fabricação de filmes com alta pureza e alta qualidade.

4.7.2.1 – Deposição sobre substrato em rotação (Spin-coating) e deposição por imersão (dip-coating).

De acordo com Beckel *et. al.* (2007), em ambas as técnicas, deposição sobre substrato em rotação e deposição por imersão, as partículas da dispersão coloidal se transformam numa estrutura gel para que, dessa forma, consigam ser depositadas.

Os processos spin e dip-coating são frequentemente utilizados para produzir revestimentos cerâmicos finos sobre uma grande variedade de substratos. Como pode ser visto na Fig. 4.14 (a) e (b), a deposição de filme utilizando a técnica de spin-coating consiste em depositar uma solução precursora sobre um lado de um substrato em rotação, enquanto que a técnica dip-coating, consiste em imergir parcialmente ou totalmente os dois lados do substrato em uma solução precursora (Beckel *et. al.*, 2007).

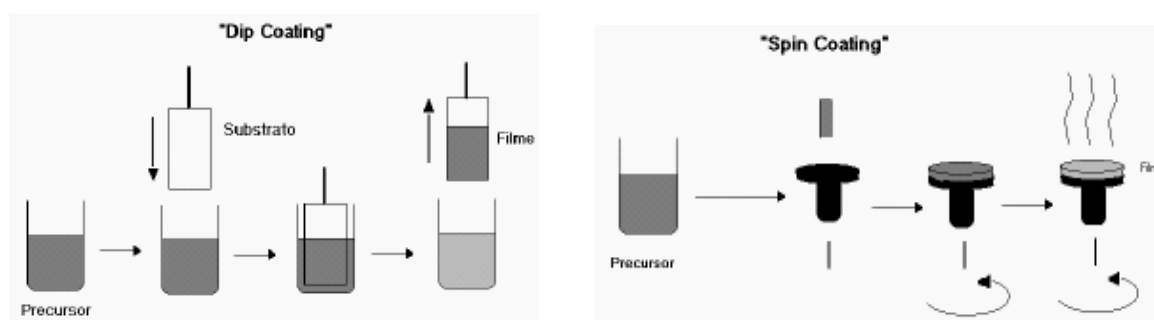


Fig. 4.14 – Processo de obtenção de filmes por (a) Dip Coating e (b) Spin Coating (Nassar e Ciuffi, 2003).

Segundo Lu *et. al.* (2008), para obter o composto da camada funcional Ni-ZEI, ver Fig. 4.15, pós de NiO e ZEI foram misturados em uma proporção em peso de 6:4, respectivamente. Em uma segunda etapa os pós de Ni-ZEI foram misturados a um ligante em uma proporção em peso igual a 4:6, respectivamente. As camadas funcionais foram depositadas sobre o anodo poroso através da técnica de spin-coating a uma velocidade de rotação igual a 8000 rotações por minuto (rpm), durante 90 segundos. Após deposição de cada camada, o conjunto anodo/camada funcional foi tratado termicamente a 420 °C por 5 minutos, para retirada do ligante. As pastilhas de anodo Ni-ZEI que serviram de suporte, foram obtidas através da prensagem de NiO, ZEI e formadores de poros em uma proporção em peso igual a 55:45:27, respectivamente e depois foram sinterizados a 1000 °C por 2 horas.

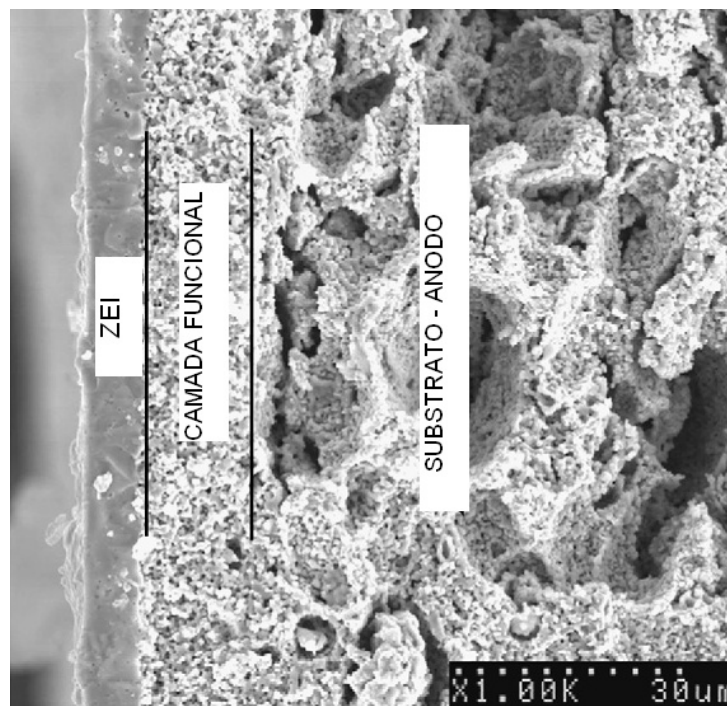


Fig. 4.15 - Micrografia de MEV da seção transversal de três camadas funcionais na forma de filme, com espessura de aproximadamente 5µm cada, depositadas sobre um anodo poroso Ni-ZEI na forma de volume (Lu *et. al.*, 2008).

De acordo com Lu *et. al.* (2008), o objetivo da deposição das camadas funcionais sobre o anodo Ni-ZEI, foi proporcionar uma interface homogênea entre o eletrólito ZEI e anodo Ni-ZEI. Desta forma, pode se comprovar a eficiência da técnica spin-coating para a fabricação de filmes.

4.7.2.2 – Screen-printing (Serigrafia)

A técnica de serigrafia consiste na formação de uma pasta que é composta por elementos que deverão fazer parte do componente da PaCOS, adicionado a ligantes, e posteriormente estampada sobre um substrato.

Na figura 4.16 está apresentado o aspecto do filme Ni-ZEI obtido por serigrafia. Conforme pode ser observado, foi obtido um filme espesso com porosidade estimada em 36%. Nota-se ainda que o tamanho dos grãos e dos poros está em escala micrométrica.

Como pode ser visto na Figura 4.16, filmes espessos de Ni-ZEI foram depositados sobre eletrólito de ZEI utilizando a técnica serigrafia. A Fig. 4.16, mostra a micrografia de seção transversal do filme espesso Ni-ZEI sobre o eletrólito ZEI. A porosidade foi estimada em valores aproximadamente iguais a 36%. Esta porosidade pode ser estimada, pois foi feita uma análise de fração de área, correspondente aos poros, da micrografia de MEV do filme Ni-ZEI. Nota-se que o tamanho dos grãos e dos poros, ver Fig. 4.16, estão em escala micrométrica (Jou e Wu, 2008).

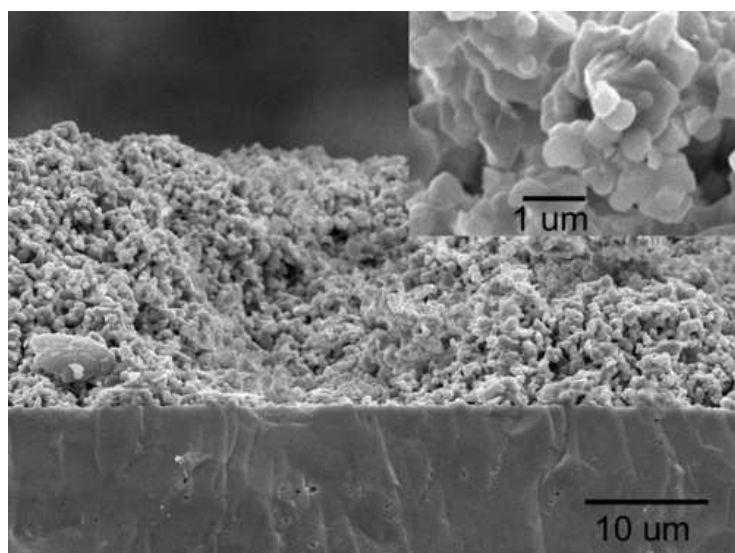


Fig. 4.16 – Micrografia de MEV da seção transversal de um anodo NiO-ZEI preparado por serigrafia sobre um disco de ZEI, seguido de sinterização em ar a 1350 °C por 1 hora e redução em atmosfera de H₂ a 800 °C por 1 hora (Jou e Wu, 2008).

4.7.2.3 – Spray-pirólise

A técnica de deposição de filmes por Spray-pirólise consiste em incidir um spray de uma solução aquosa (geralmente: nitratos, cloretos ou acetatos), contendo sais (cátions) solúveis com átomos do composto desejado, sobre um substrato previamente aquecido (Souza, 2005).

No substrato irá ocorrer a vaporização dos reagentes voláteis e posterior decomposição térmica na superfície do substrato, com nucleação e crescimento do filme (Ohring, 1991).

Os principais parâmetros de deposição desta técnica são:

- ▶ Temperatura de substrato T_s (°C)
- ▶ Composição da solução C (%)
- ▶ Fluxo da solução φ_s (mL/min)
- ▶ Pressão do gás de arraste $P_{\text{gás}}$ (Kgf/cm²)
- ▶ Tempo de deposição t (min.)
- ▶ Distância entre o bico atomizador e substrato d (cm)

Esta técnica, considerada simples e de baixo custo de energia, é empregada com bastante eficiência em relação às técnicas que empregam vácuo. Sua aplicação estende-se a nível industrial, onde é empregada para recobrir grandes áreas. (Viana, 2001).

É importante destacar que a deposição de spray-pirólise por gás pressurizado (DSP) é um processo integrado, que consiste de três passos consecutivos: atomização do líquido em forma de gotas, trânsito das gotas com a atomização do gás e deposição das gotas para a reforma tridimensional (Patil, *et. al.*, 2007; Beckel, *et. al.*, 2007).

Destaca-se também que a técnica de deposição por spray-pirólise, apresenta grande vantagem em relação a outros métodos de vido à facilidade de manuseio do equipamento, baixo custo e a não necessidade de utilização de vácuo durante a deposição (Regragui *et. al.*, 2000).

Entretanto, o método de deposição por spray-pirólise tem como uma das principais desvantagens a dependência do operador em controlar todos os parâmetros de deposição dos filmes.

Fukui *et. al.* (2002) utilizaram a técnica de spray-pirólise para a fabricação de pós-precusores para a deposição dos filmes Ni-ZEI através da técnica de serigrafia.

Fukui *et. al.* (2003) utilizaram a técnica de spray-pirólise para a fabricação de partículas de NiO e ZEI e posteriormente estas foram analisadas por técnicas de microscopia eletrônica de transmissão e de varredura.

Shimada *et. al.* (2011) fabricaram, através da técnica de spray-pirólise, pós-precusores com variado percentual composicional de NiO, ZEI e Ítria dopada com Bário e Zircônia (IBZ). Posteriormente, os pós foram misturados a solventes e dispersantes formando uma pasta, que foi depositada sobre um eletrólito de Céria dopada com zircônia estabilizada com escandia (CZSc) através da técnica de serigrafia.

A técnica de spray-pirólise utilizada por Fukui *et. al.* (2002), Fukui *et. al.* (2003) e Shimada *et. al.* (2011) consiste de uma câmara de atomização com um agitador ultra-sônico, um reator com 4 zonas de aquecimento e um precipitador eletrostático. Sendo assim, primeiramente as gotículas do material precursor são formadas pelo agitador ultra-sônico, depois são carregadas através de um fluxo de ar até um tubo que é composto por 4 zonas de aquecimento e por fim ocorre a formação dos pós no precipitador eletrostático.

A preparação de filmes Ni-ZEI para utilização como anodos em PaCOS será importante para se reduzir as perdas por polarização que ocorrem nos anodos na forma de volume. As camadas funcionais que poderão ser fabricadas nas interfaces entre eletrólito e anodo propiciarão um melhor acoplamento entre estes componentes, reduzindo a polarização por ativação entre o anodo e o eletrólito, propiciando desta forma, uma melhor zona reativa.

Sendo assim, o presente estudo propiciará um maior conhecimento da fabricação e caracterização de anodo Ni-ZEI na forma de filmes depositados por spray-pirólise.

CAPÍTULO 5 – METODOLOGIA

5.1 – Metodologia

Os filmes Ni-ZEI foram depositados por Spray-pirólise em substratos de quartzo e de ZEI. Os parâmetros de deposição como temperatura de substrato, tempo de deposição, atmosfera de tratamento térmico e tempo de tratamento térmico foram variados neste trabalho. A variação dos parâmetros de deposição visa, sobretudo, aumentar a condutividade elétrica e obter filmes porosos. O fluxograma da Fig. 5.1 mostra a metodologia que foi utilizada para produção dos filmes Ni-ZEI, para utilização como anodo em PaCOS.

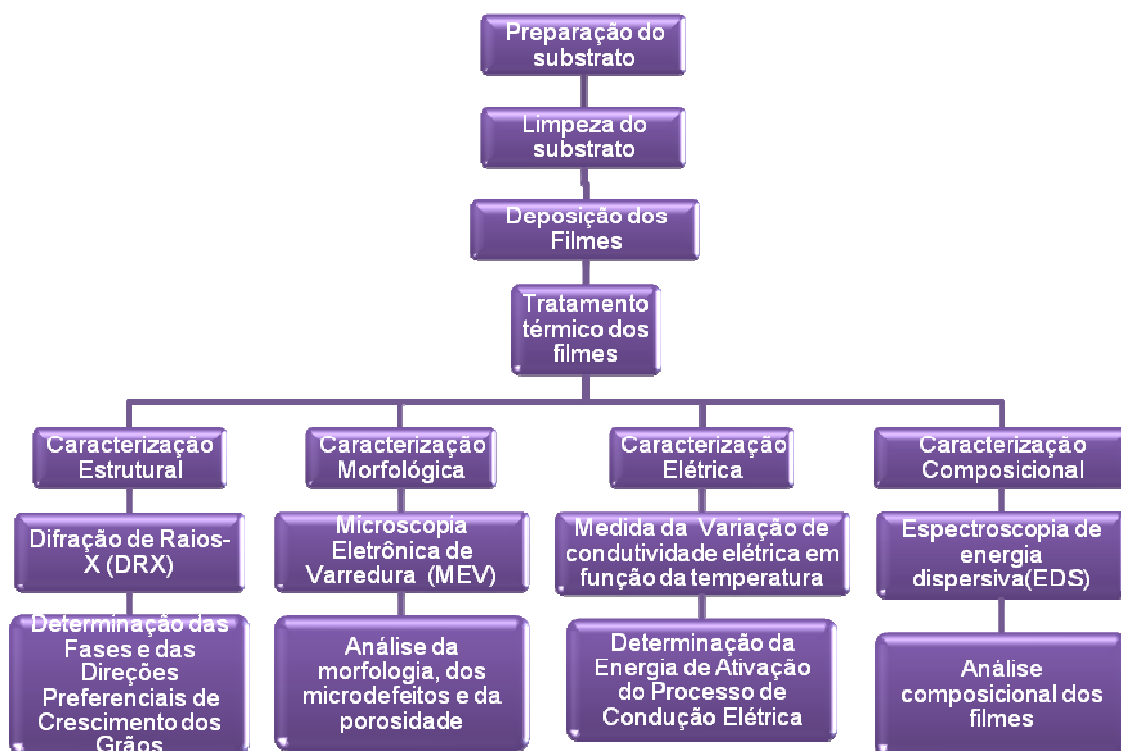


Figura 5.1 – Metodologia empregada para a produção e caracterização dos filmes Ni-ZEI.

5.1.1 – Preparação e Limpeza dos Substratos

Os substratos utilizados foram lâminas de quartzo e pastilhas de ZEI prensadas.

As dimensões para as lâminas de quartzo foram: 25 mm de largura, 25 mm de comprimento e aproximadamente 3 mm de espessura. Para a deposição dos filmes sobre os substratos de quartzo, as etapas do processo de limpeza foram as seguintes:

- ▶ Lavagem das lâminas com água deionizada e detergente neutro;
- ▶ Fervura em água deionizada das lâminas por aproximadamente 15 minutos;
- ▶ Acabado o processo de fervura, as lâminas serão resfriadas e imersas em álcool etílico onde serão levadas ao aparelho de ultra-som por 15 minutos;
- ▶ A secagem das lâminas será feita por sopro de ar comprimido filtrado;

Com relação ao substrato de ZEI prensado, pastilhas com 11 mm de diâmetro e espessura igual a 1 mm foram fabricadas utilizando uma prensa da marca Ribeiro com capacidade de carga 15 toneladas, que se encontra disponível na Oficina de Cerâmicas do Laboratório de Materiais Avançados/CCT/UENF.

Desta forma, na fabricação dos substratos de ZEI, aproximadamente 0,4 grama de pó de óxido de zircônio estabilizado com ítria (8 % em mol; produto da sigma-aldrich) com 99,9% de pureza (com granulometria sub-micrométrica) foi conformado em um disco de 11 mm de diâmetro com uma pressão igual a 1, 052 MPa por um tempo de 3 minutos em atmosfera ambiente. Posteriormente as pastilhas foram tratadas termicamente a 1000°C por 2 horas em atmosfera ambiente.

Para a deposição dos filmes sobre os substratos de ZEI prensados, não houve a necessidade de fazer a limpeza dos substratos, visto que, o molde no qual o substrato foi prensado, já tinha sido lavado com água deionizada e detergente neutro, desta forma sem impurezas para contaminar os substratos de ZEI prensados.

5.1.2- Preparação da Solução Precursora

Para a preparação de 1 litro da solução precursora para a produção de filmes Ni-ZEI, foram misturados com álcool etílico e água deionizada, na proporção em volume 65:35%, respectivamente, sais de: cloreto de zirconila octahidratado ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$), com 99,999% de pureza, nitrato de níquel hexahidratado ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), com 99,99% de pureza, e Cloreto de Ítria hexahidratado ($YCl_3 \cdot 6H_2O$), com 99,999% de pureza), na concentração de 0,25 M. A quantidade em peso para a preparação de 1 litro de solução foram: 58,078 gramas nitrato de níquel hexahidratado ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$); 14,823 gramas cloreto de zirconila octahidratado ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$); 2,426 gramas cloreto de ítria hexahidratado ($YCl_3 \cdot 6H_2O$),

5.1.3 – Deposição dos Filmes de Ni-ZEI

Para o desenvolvimento da pesquisa, foi utilizado o sistema de deposição por spray-pirólise, ver Figura 5.2, disponível na Oficina de Filmes/LAMAV/CCT/UENF.

Como pode ser visto na Fig. 5.2, no recipiente (E) é colocado a solução precursora. O fluxo de solução é controlado pela válvula (D). Posteriormente, a solução passa no interior do bico atomizador (A) pela sua entrada superior (B). O gás de arraste é injetado através da entrada (C).

Quando a solução passa pelo bico atomizador recebe o impacto de um fluxo de gás em alta velocidade, após passar por uma câmara apropriada no interior do bico atomizador (ejetor). Deste modo, forma-se então um spray cônico, composto de gotículas extremamente pequenas de solução, que descem verticalmente atingindo um substrato (M) colocado sobre uma base aquecedora (J).

O substrato é previamente aquecido, uma vez que este fica sobre uma fonte aquecedora (P). Destaca-se que, é necessário que o substrato esteja aquecido, para propiciar o efeito da pirólise. A distância entre o bico atomizador e o substrato é controlada, movendo-se o conjunto recipiente/válvula/bico atomizador ao longo do suporte (F). O obturador (G) tem como função, interromper, quando for preciso, a passagem do spray para o substrato.

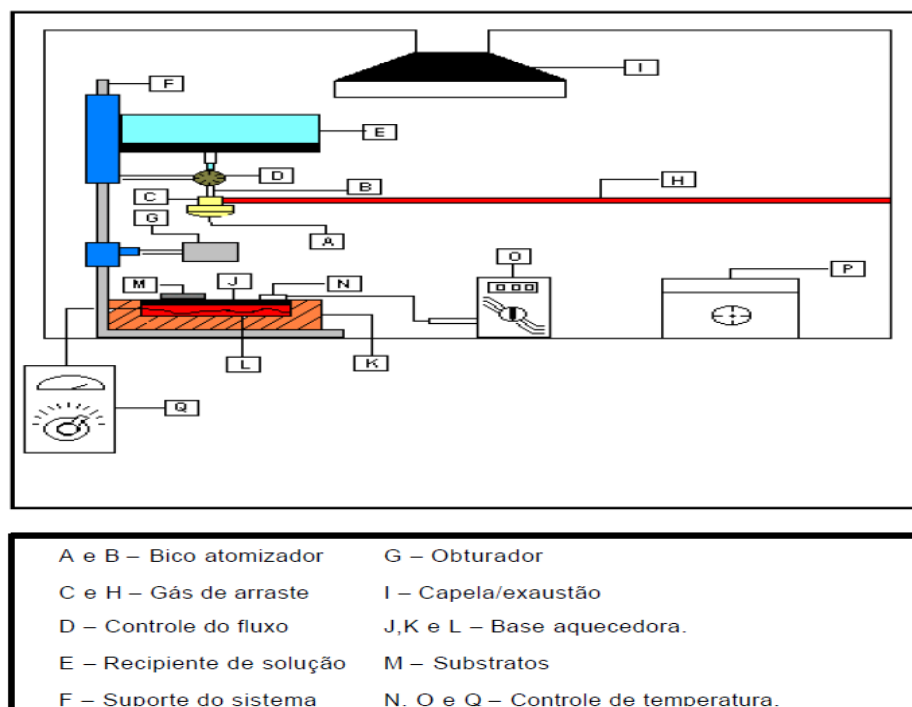


Fig. 5.2 - Sistema de deposição por Spray-pirólise disponível na Oficina de Filmes do LAMAV/CCT/UENF.

Para aquecer e controlar a temperatura do substrato dispõe-se de um aquecedor especialmente projetado. Ele é formado de uma base de aço inoxidável que é aquecida por um resistor (L) de 1000 W de potência. O isolamento térmico é feito por tijolos refratários (K), sendo todo o conjunto revestido por chapas de alumínio.

O controle da temperatura é realizado através de ajustes na fonte AC (Q) regulável. A monitoração da temperatura é feita através de um termopar (N) do tipo K (Cromel-Alumel), ligado a um milivoltímetro digital (O). Todo o processo de deposição de filmes ocorre no interior de uma capela química provida de um sistema de exaustão (I).

Após alguns testes preliminares foram adotados os seguintes parâmetros para a deposição dos filmes Ni-ZEI:

- ▶ Temperatura de substrato – 400 e 450 °C
- ▶ Concentração da solução - 0,25 M
- ▶ Pressão do gás de arraste - 1,5 Kgf/cm²

- ▶ Tempo de deposição - 20 e 30 minutos.
- ▶ Distância bico atomizador e substrato - 35 cm
- ▶ Fluxo da solução – 1,5 mL/min
- ▶ Proporção em porcentagem em mol dos componentes Ni/ZEI – 80/20 % em mol.

5.2 – Caracterização dos Filmes de Ni-ZEI

5.2.1 – Caracterização Estrutural

A caracterização estrutural foi feita através da técnica de difração de raios-X. Foi empregado um método onde a radiação incidente é monocromática e o ângulo de incidência é variável. Neste tipo de análise, os objetivos principais são: a identificação da estrutura cristalina, as fases presentes nos filmes NiO-ZEI, e também a orientação preferencial do crescimento dos grãos quando da utilização de diferentes parâmetros de deposição como tratamento térmico, por exemplo.

O difratômetro DRX 7000 marca SHIMADZU, que se encontra disponível no Laboratório de Materiais Avançados/CCT/UENF, possibilitou que as estruturas cristalinas das amostras dos filmes Ni-ZEI fossem analisadas utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$.

Os parâmetros utilizados na análise por difração de raios-X para os filmes Ni-ZEI como depositado e tratado termicamente em atmosfera ambiente foram:

- Faixa de varredura: 20 – 90°;
- Velocidade de varredura: 2,00 (graus/min.);
- Passo: 0,02 (graus);
- Tempo gasto em cada passo: 0,6 (segundos);

Para os filmes Ni-ZEI que sofreram tratamento térmico, primeiramente em atmosfera ambiente e depois sob vácuo, os parâmetros utilizados na análise por raios-X foram:

- Faixa de varredura: 20 – 90°;
- Velocidade de varredura: 2,00 (graus/min.);
- Passo: 0,05 (graus);
- Tempo gasto em cada passo: 1,5 (segundos);

As identificações das amostras analisadas foram obtidas por comparação com arquivos do padrão JCPDS (Joint Committee on Diffraction Standards) e na literatura específica deste tipo de filme; buscando identificar a estrutura cristalina e as fases presentes nos filmes de Ni-ZEI, identificando também a orientação preferencial de crescimento dos grãos para diferentes parâmetros de deposição e tratamento térmico, ver anexos I, II e III.

5.2.1.1 – Análise do tamanho de cristalitos

Para análise quantitativa do tamanho de cristalitos D_{hkl} , a fórmula de Scherrer foi utilizada. Foram calculados os tamanhos de cristalitos para os picos de maiores intensidades.

$$D_{hkl} = k \cdot \frac{\lambda}{B_{hkl} \cdot \cos(\theta_{hkl})} \quad \text{Eq. 5.1}$$

Onde k é uma constante, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, B_{hkl} é a largura de pico a meia altura e θ é o ângulo de difração de Bragg.

O valor da largura de pico a meia altura (B_{hkl}) foi achado com a utilização do software origin 8.0. O valor utilizado para a constante k foi 0,9. O valor do comprimento de onda λ para a radiação de cobre (Cu) utilizado foi 1,54056 ângstrons e θ é o valor do ângulo de incidência.

5.2.1.1.1 – Análise estatística do tamanho de cristalito

O planejamento fatorial realizado neste trabalho utilizou o programa Modreg para avaliar ao mesmo tempo variáveis de interesse que realmente apresentavam influência significativa nas respostas da análise estatística.

Para realizar o planejamento fatorial, foram escolhidas as variáveis a serem estudadas e os experimentos foram efetuados em diferentes valores destes fatores. A seguir os experimentos foram realizados para algumas combinações possíveis dos níveis selecionados, ver item 6.1.5.3.

Neste planejamento fatorial, primeiramente é feita a matriz planejamento, posteriormente, são criadas as matrizes respostas e por fim os dados são lançados no programa Modreg para que este possa gerar o planejamento fatorial (anexo VII).

5.2.2 – Caracterização Morfológica

A caracterização morfológica é uma análise da topologia da superfície e seção transversal dos filmes Ni-ZEI depositados sobre os substratos de quartzo e ZEI.

A morfologia dos filmes Ni-ZEI foi observada por Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com o propósito de se obter imagens com maiores resoluções, permitindo desta forma, determinar micro-rugosidades, micro-defeitos, espessura e porosidade dos filmes Ni-ZEI. As análises foram feitas em dois microscópios diferentes. Um do modelo SSX-550 e marca SHIMADZU, que se encontra disponível no Laboratório de Materiais Avançados/CCT/UENF e o outro do modelo DSM 962 marca ZEISS que se encontra disponível CBB/UENF.

A análise de porosidade feita neste trabalho, foi embasada em técnicas de estereologia que, fundamenta-se em um conjunto de procedimentos baseados em geometria e probabilidade que, a partir de medições ou contagens de elementos estereológicos de uma imagem plana de estruturas tridimensionais, produza informações sobre características das estruturas originais (da Silva, 2008).

De acordo com da Silva (2008), a fração entre o número de pontos coincidentes com o que se está querendo quantificar e o número de pontos total demarcados na imagem em que se analisa é suficiente para fazer uma estimativa da porosidade do material que está se analisando.

5.2.3 – Caracterização Elétrica

A caracterização elétrica dos filmes Ni-ZEI, foi realizada através da análise da variação da condutividade elétrica em função da variação da temperatura. Como objetivos desta análise, buscou-se determinar a resistividade dos filmes, utilizando-se um sistema de 2 pontas. Neste trabalho também foi verificado a influência dos parâmetros de tratamento térmico sobre as propriedades elétricas dos filmes de Ni-ZEI.

Para medição da condutividade elétrica, foram utilizados dois multímetros. O primeiro da marca ICEL modelo MD-5990, em escala de temperatura, para captação da variação da temperatura e o segundo da marca AGILENT modelo 3458 A, em escala de resistência ôhmica, para captação da resistência dos filmes. Foi utilizado também, um termopar tipo K, uma chapa aquecedora e um programa gráfico de computador (OriginPro 8) para análise dos valores de resistências captados.

A amostra foi colocada sobre a chapa aquecedora, cuja temperatura foi monitorada por um termopar ligado ao multímetro na escala de temperatura.

As medidas de resistência foram realizadas a partir de uma temperatura de 600°C em intervalos decrescentes de 25°C até um valor de 300°C. Os dados obtidos foram transferidos para um software específico (OriginPro 8). Este programa possibilitou construir uma curva de logaritmo da condutividade versus o intervalo da temperatura ($\ln \sigma \times 1/T$), para determinação da energia de ativação (coeficiente angular da reta).

5.2.4 – Caracterização Composicional

Foram determinados qualitativamente a distribuição do material e quantitativamente os elementos presentes nos filmes dos anodos Ni-ZEI, através de um espectrômetro de energia dispersiva (EDS), marca SHIMADZU, modelo EDS-500, disponível no LAMAV/CCT/UENF.

5.2.5 – Tratamento Térmico

Com objetivo de alcançar e/ou aprimorar as fases cristalinas dos componentes dos filmes Ni-ZEI, tratamentos térmicos foram realizados em atmosfera ambiente em um forno marca EDG modelo 3000L e em atmosfera de vácuo de 1×10^{-5} Torr, utilizando-se um forno marca ADIXEN modelo ACS 2000, ambos disponíveis no Laboratório de Materiais Avançados/CCT/UENF.

CAPÍTULO 6 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 - Resultados e discussão

Neste capítulo, serão apresentados os resultados obtidos das caracterizações realizadas sobre os filmes Ni-ZEI depositados sobre substrato de ZEI prensado e de quartzo. Foram feitas as caracterizações estrutural, morfológica, composicional, química e elétrica dos filmes depositados.

Com objetivo de conhecer detalhes relacionados aos defeitos micro-estruturais do filme Ni-ZEI, a análise do tamanho de cristalito também foi realizada neste trabalho.

Os filmes de Ni-ZEI foram depositados em diferentes condições de deposição, por exemplo, variando-se a temperatura de substrato e tempo de deposição. Também foi variada a atmosfera de tratamento térmico sendo utilizadas, atmosfera ambiente e sob vácuo de 1×10^{-5} Torr.

6.1- Caracterização estrutural

A caracterização estrutural realizada por difratometria de raios-X (DRX), apresentou a intensidade dos picos característicos das fases dos elementos pertencentes aos filmes Ni-ZEI que foram depositados.

6.1.1- Análise da estrutura dos substratos

A figura 6.1 apresenta o difratograma de raios-X do substrato de ZEI prensado tratado termicamente a temperatura de 1000°C por 120 minutos.

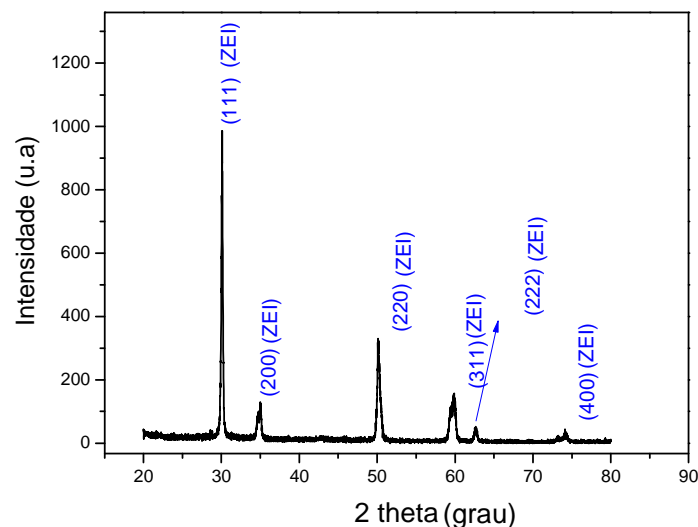


Fig. 6.1 – Difratograma de raios-X do substrato de ZEI prensado e tratado termicamente a temperatura de 1000°C por 120 minutos.

Os picos observados no difratograma de raios-X da fig. 6.1, correspondem à fase cúbica da ZEI, ver anexo III, indexado considerando o arquivo (JCPDS 821246). A figura 6.2 apresenta o difratograma de raios-X do substrato de quartzo tratado termicamente a temperatura de 1000°C por 120 minutos em atmosfera ambiente.

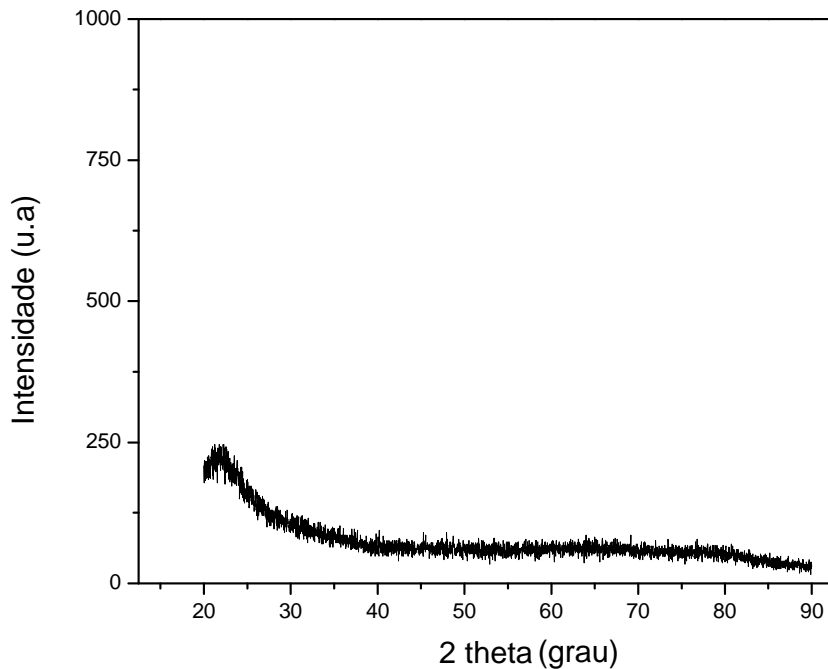


Fig. 6.2 - Difratograma de raios-X do substrato quartzo e tratado termicamente a temperatura de 1000°C por 120 minutos em atmosfera ambiente.

De acordo com Segadães (1987) a tridimita é a forma mais estável da sílica em temperaturas entre 867°C e 1479°C. De acordo com o arquivo JCPDS 0103-78, os picos de maior intensidade para a tridimita são ($2\theta = 9.458^\circ, 9.969^\circ, 10.678^\circ$), ver anexo V. Como a análise foi realizada entre 20 e 90°, os picos correspondentes a tridimita não foram observados.

6.1.2- Análise do filme Ni-ZEI como-depositado sobre substrato de ZEI prensado

A figura 6.3 apresenta o difratograma de raios-X de um filme Ni-ZEI (80-20% em mol) depositado sobre ZEI prensado a um fluxo de solução 1,5 ml/min., temperatura de substrato 400°C, tempo de deposição 20 minutos.

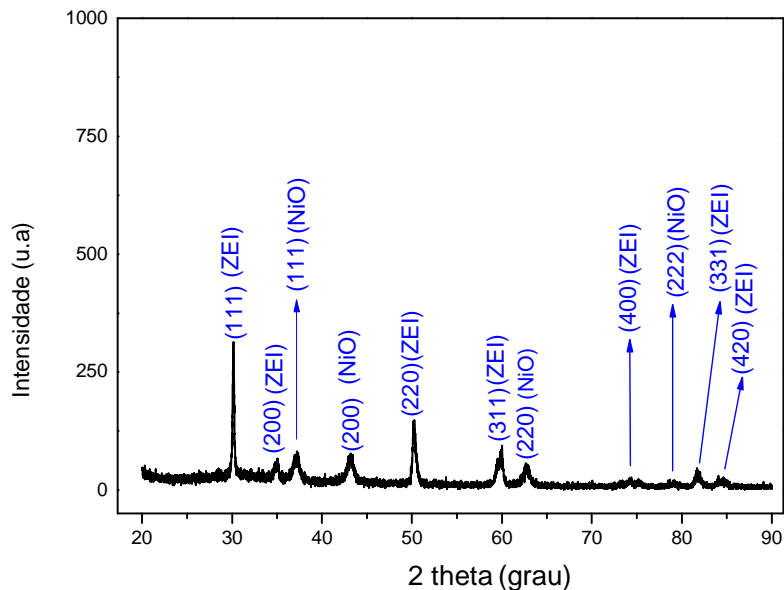


Figura 6.3 – Difratograma de raios-X de um filme Ni-ZEI (80-20 mol%) como-depositado sobre ZEI prensado.

Como pode ser visto na fig. 6.3, os picos correspondentes às fases cúbicas do NiO e da ZEI, de acordo com os arquivos JCPDS 78-0643 e 82-1246, respectivamente, ver anexos II e III, foram identificados no difratograma de raios-X.

6.1.3- Análise do filme Ni-ZEI depositado sobre ZEI prensado e tratado termicamente em atmosfera ambiente

A figura 6.4 apresenta o difratograma de raios-X de um filme Ni-ZEI (80-20 mol%) depositado sobre ZEI prensado a um fluxo de solução 1,5 ml/min., temperatura de substrato 400°C, tempo de deposição 20 minutos e tratado termicamente a 1000°C por 2 horas em atmosfera ambiente.

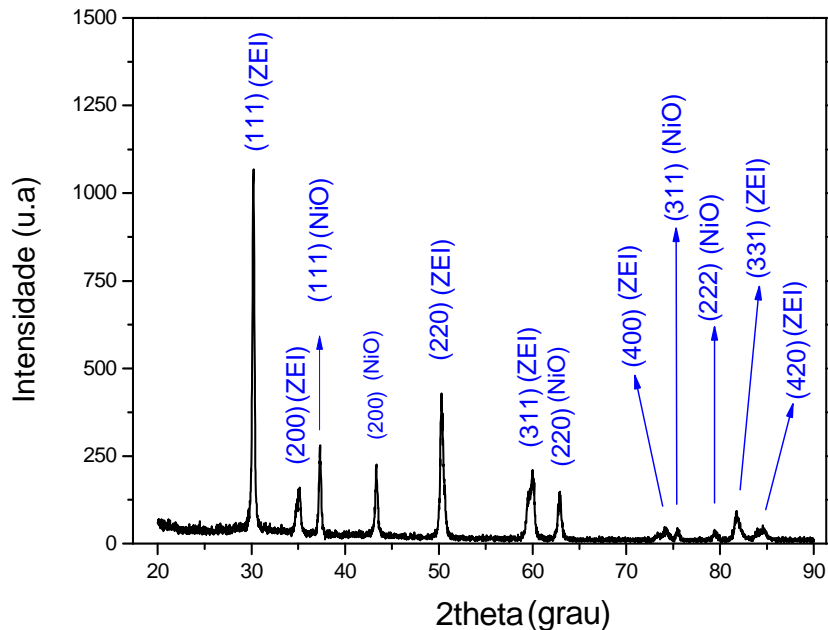


Fig. 6.4 – Difratoograma de raios-X de um filme Ni-ZEI (80-20 mol%) depositado sobre ZEI prensado e tratado termicamente a 1000°C por 2 horas.

Como pode ser visto na fig. 6.4, os picos característicos à fase cúbica do NiO e à fase cúbica da ZEI, ver anexos II e III, respectivamente, apresentam-se mais intensos comparando com os que foram encontrados na fig. 6.3, quando os filmes Ni-ZEI 80-20 mol%, haviam sido somente depositados e não tratados termicamente.

6.1.4- Análise do filme Ni-ZEI como-depositado sobre quartzo

A figura 6.5 mostra o difratograma de raios-X de um filme Ni-ZEI (80-20 mol%), depositado sobre quartzo a um fluxo de solução precursora 1,5 ml/min., temperatura de substrato 400°C, tempo de deposição 20 minutos e sem tratamento térmico.

Como pode ser visto na fig. 6.5, o filme como-depositado já apresentou os picos correspondentes às fases cúbicas do NiO e da ZEI, de acordo com os arquivos JCPDS 78-0643 e 82-1246, respectivamente, ver anexos II e III e também os picos correspondentes à fase romboédrica da ZEI ($2\theta = 44.067^\circ, 64.212^\circ, 77.287^\circ$) de acordo com o arquivo JCPDS 70-0311, ver anexo IV. Foi observado que o pico de maior intensidade é o correspondente ao NiO, e que não teve nenhum pico correspondente a fase do níquel metálico ou do substrato de quartzo.

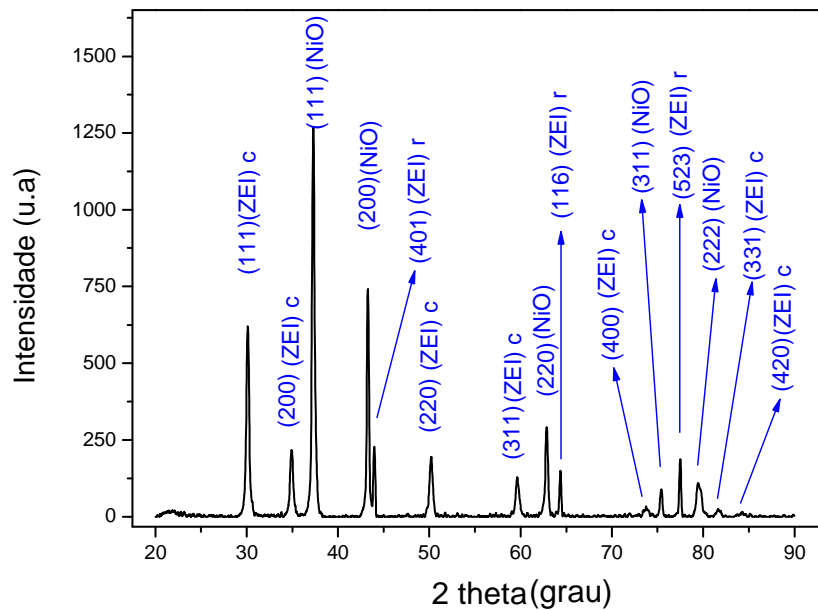


Fig. 6.5 – Difratoograma de raios-X de um filme NiO-ZEI (80-20 mol%) como-depositado sobre quartzo.

A tabela 6.1 apresenta a comparação dos valores dos ângulos de radiação $\text{CuK}\alpha$ difratados referentes aos compostos NiO e ZEI, descritos na literatura e aqueles obtidos neste trabalho para os filmes Ni-ZEI 80-20 mol % NiO-ZEI 80-20 mol% depositado sobre quartzo a um fluxo de solução precursora 1,5 ml/min., temperatura de substrato 400°C , tempo de deposição 20 minutos e sem tratamento térmico.

Tabela 6.1 - Comparação dos valores de ângulos de radiação $\text{CuK}\alpha$ difratados referentes aos compostos NiO e a ZEI, obtidos na literatura e captados através da análise de DRX sobre os filmes Ni-ZEI 80-20 mol % como-depositado.

hkl	2 θ ZEI (cúbica) JCPDS 82-1246	2 θ ZEI Filme Ni-ZEI como- depositado	2 θ ZEI (romboédrica) JCPDS 70-0311	2 θ ZEI Filme Ni-ZEI como- depositado	2 θ NiO Literatura JCPDS 78-0643	2 θ NiO Filme Ni-ZEI como- depositado
111	30.046	30.112	-----	-----	37.265	37.299
200	34.832	34.922	-----	-----	43.298	43.384
401	-----	-----	44.067	43.970	-----	-----
220	50.084	50.201	-----	-----	62.896	62.855
311	59.516	59.656	-----	-----	75.437	75.400
222	62.451	-----	-----	-----	79.432	79.532
116	-----	-----	64.212	64.359	-----	-----
400	73.540	73.746	-----	-----	-----	-----
523	-----	-----	77.287	77.483	-----	-----
331	81.433	81.674	-----	-----	-----	-----
420	84.020	84.256	-----	-----	-----	-----

Como pode ser visto na tabela 6.1, os valores de ângulos de radiação $\text{CuK}\alpha$ difratados referentes aos compostos NiO e ZEI encontrados na análise de DRX realizada nos filmes Ni-ZEI 80-20 mol%, foram próximos aos obtidos na literatura, ver anexos II, III e IV.

6.1.5 - Análise dos filmes Ni-ZEI depositados sobre quartzo e tratados termicamente em atmosfera ambiente

6.1.5.1 – Efeito do tratamento térmico a 1000 °C/ 2 h.

A figura 6.6 mostra o difratograma de raios-X de um filme NiO-ZEI 80-20 mol% depositado sobre quartzo a um fluxo de solução precursora 1,5 ml/min., temperatura de substrato 400°C, tempo de deposição 20 minutos e tratamento térmico a 1000°C durante 120 minutos em atmosfera ambiente.

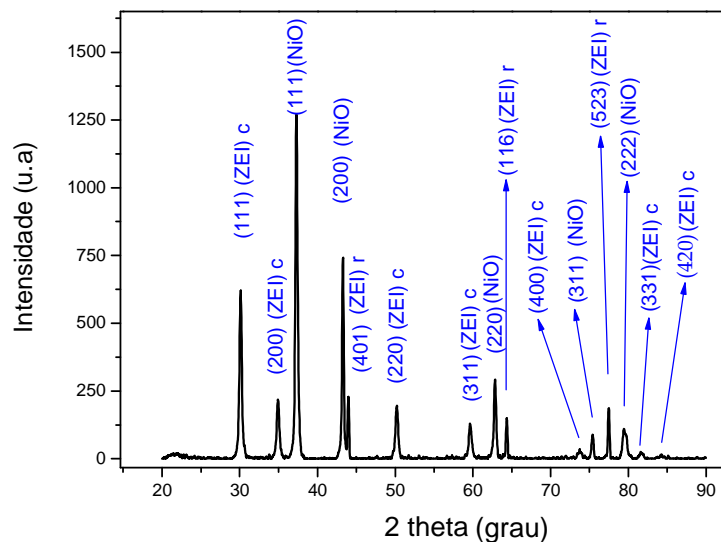


Fig. 6.6 – Difratograma de raios-X de um filme NiO-ZEI 80-20 mol% depositado sobre quartzo e tratamento térmico a 1000°C durante 120 minutos em atmosfera ambiente.

Fazendo uma comparação entre as figuras 6.5 e 6.6, foi observado que não houve um aumento na intensidade dos picos característicos as fases do NiO e a ZEI, mas houve uma redução nos defeitos estruturais do filme, ou seja, o filme ficou melhor estruturalmente. Isto foi analisado com detalhes no item 6.1.5.3 deste trabalho.

A tabela 6.2 apresenta a comparação dos valores de ângulos de radiação CuK α difratados referentes aos compostos NiO e ZEI, obtidos na literatura e captados através da análise de DRX sobre os filmes Ni-ZEI 80-20 mol % tratado termicamente em atmosfera em ambiente a 1000°C por 2 horas.

Tabela 6.2 - Comparação dos valores de ângulos de radiação CuK α difratados referentes aos compostos NiO e ZEI, obtidos na literatura e captados através da análise de DRX sobre os filmes Ni-ZEI 80-20 mol % tratado termicamente em atmosfera em ambiente a 1000°C por 2 horas.

hkl	2 θ ZEI (cúbica) JCPDS 82-1246	2 θ ZEI Filme Ni-ZEI como- depositado	2 θ ZEI (romboédrica) JCPDS 70-0311	2 θ ZEI Filme Ni- ZEI como- depositado	2 θ NiO Literatura JCPDS 78-0643	2 θ NiO Filme Ni-ZEI como- depositado
111	30.046	30.112	-----	-----	37.265	37.299
200	34.832	34.922	-----	-----	43.298	43.271
401	-----	-----	44.067	44.083	-----	-----
220	50.084	50.201	-----	-----	62.896	62.855
311	59.516	59.656	-----	-----	75.437	75.400
222	62.451	-----	-----	-----	79.432	79.532
116	-----	-----	64.212	64.321	-----	-----
400	73.540	73.744	-----	-----	-----	-----
523	-----	-----	77.287	77.378	-----	-----
331	81.433	81.674	-----	-----	-----	-----
420	84.020	84.256	-----	-----	-----	-----

Como pode ser visto na tabela 6.2, os valores de ângulos de radiação CuK α difratados referentes aos compostos NiO e ZEI (cúbica e romboédrica) encontrados na análise de DRX realizada nos filmes Ni-ZEI 80-20 mol%, foram próximos aos obtidos na literatura, ver anexos II, III e IV.

6.1.5.2 - Efeito da variação do tempo de deposição

A figura 6.7 mostra o difratograma de raios-X de um filme NiO-ZEI 80-20 mol% depositado sobre quartzo a um fluxo de solução precursora 1,5 ml/min., temperatura de substrato 450°C tempo de deposição 20 minutos e tratado termicamente a 1000°C por 2 horas em atmosfera ambi ente.

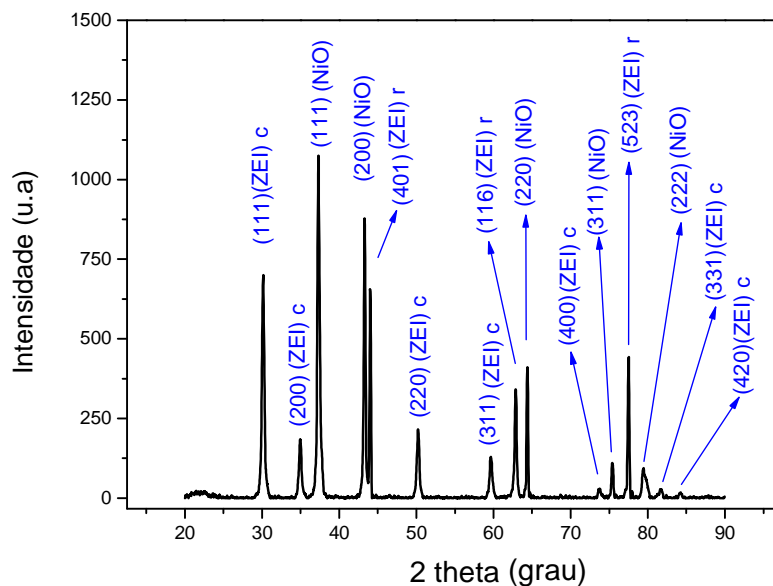


Fig. 6.7 – Difratograma de raios-X de um filme Ni-ZEI 80-20 mol% depositado sobre quartzo durante 20 minutos.

A figura 6.8 mostra o difratograma de raios-X de um filme Ni-ZEI 80-20 mol% depositado sobre quartzo a um fluxo de solução precursora 1,5 ml/min., temperatura de substrato 450°C, tempo de deposição 30 minutos e tratado termicamente a 1000C por 2 horas em atmosfera ambiente.

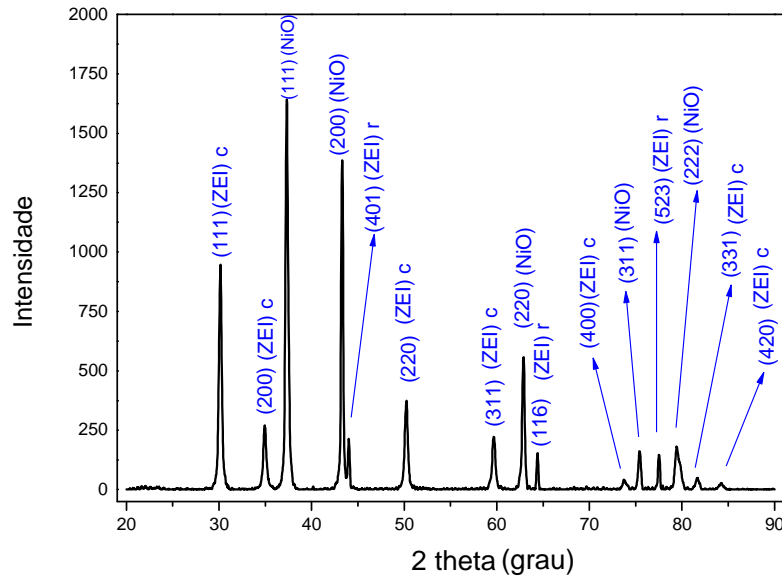


Fig. 6.8 – Difratoograma de raios-X de um filme Ni-ZEI 80-20 mol% depositado sobre quartzo durante 30 minutos.

Como pode ser visto na comparação das figuras 6.7 e 6.8, o tempo de deposição influenciou na intensidade dos picos. O filme que foi depositado durante 30 minutos apresentou picos mais intensos que os filmes que foram depositados por 20 minutos. Isso ocorreu, pois o maior tempo de deposição propiciou filmes mais espessos, desta forma, obtendo picos característicos às fases, cúbica do NiO, cúbica da ZEI e romboédrica da ZEI, com maior intensidade, ver anexos II, III e IV, respectivamente.

6.1.5.3 – Análise do tamanho de cristalitos dos filmes Ni-ZEI

De acordo com a literatura o pico de maior intensidade referente à estrutura cúbica do NiO é o (200), ver anexo II. No presente trabalho, o pico com maior intensidade referente ao NiO foi o (111). Sendo assim, a análise do tamanho de cristalito neste trabalho foram referentes ao NiO₍₁₁₁₎ e da ZEI₍₁₁₁₎.

Na tabela 6.3, são apresentados os valores de tamanho de cristalito referente aos picos do NiO₍₁₁₁₎ e da ZEI₍₁₁₁₎ para os filmes que foram depositados sobre quartzo com fluxo de 1,5 ml/min., tempo de deposição 20 minutos, temperatura de substrato 400°C, sem e com tratamento térmico em atmosfera ambiente a 1000°C por 120 minutos, ver fig. 6.5 e 6.6, respectivamente.

Tabela 6.3 – Análise da largura de pico a meia altura (LPMA) e do tamanho de cristalito dos filmes (D) que foram depositados sobre quartzo com fluxo de 1,5 ml/min., tempo de deposição 20 minutos, temperatura de substrato 400°C com e sem tratamento térmico.

Condição pós-deposição	LPMA ₍₁₁₁₎ NiO	D ₍₁₁₁₎ NiO (nm)	LPMA ₍₁₁₁₎ ZEI	D ₍₁₁₁₎ ZEI (nm)
Sem tratamento térmico a 1000°C por 120 min.	0,34534	4,0161	0,36261	3,8244
Tratamento térmico a 1000°C por 120 min.	0,34312	4,0420	0,36163	3,8348

A tabela 6.3 mostra que, como esperado, o tratamento térmico em atmosfera ambiente a 1000°C por 2 horas propiciou maior tamanho de cristalito para o filme Ni-ZEI que foi depositado sobre substrato de quartzo durante 20 minutos, a um fluxo de solução de 1,5 ml/min. e temperatura de substrato de 400°C.

Na tabela 6.4, são apresentados os valores de tamanho de cristalito dos grãos para os filmes que foram depositados com fluxo de 1,5 ml/min. sob substratos de quartzo. Para a análise dos tamanhos de cristalito dos grãos, foi variado, o tempo de deposição dos filmes, 20 e 30 minutos e a temperatura de substrato para deposição dos filmes, 400 e 450 °C.

Tabela 6.4 – Análise da largura de pico a meia altura (LPMA) e do tamanho de cristalito (D) dos filmes sobre substrato de quartzo e tratados termicamente a 1000°C por 2 horas em atmosfera ambiente em função da temperatura e do tempo de deposição.

Tempo de deposição	Temp. de subst.	LPMA ₍₁₁₁₎ NiO	D ₍₁₁₁₎ NiO (nm)	LPMA ₍₁₁₁₎ ZEI	D ₍₁₁₁₎ ZEI (nm)
20 min	400	0,34312	4,0420	0,36163	3,8348
20 min	450	0,36006	3,8519	0,36323	3,8179
30 min	400	0,29165	4,7554	0,33121	4,1870
30 min	450	0,35276	3,9316	0,35402	3,9172

Através da análise da tabela 6.4, pode-se extrair às seguintes conclusões:

- Nos filmes Ni-ZEI que foram depositados sobre substrato de quartzo, a um fluxo de solução de 1,5 ml/min., temperaturas de substrato de 400 e 450°C e tratados termicamente a 1000°C por 2 horas, os que foram depositados por 30 minutos obtiveram maiores valores de tamanho de cristalito referente aos picos do NiO₍₁₁₁₎ e da ZEI₍₁₁₁₎, comparando com os filmes que foram depositados por 20 minutos. Isso ocorreu, pois os maiores tempos de deposição foram importantes para a obtenção de grãos com maior diâmetro, através de filmes mais espessos.
- Nos filmes Ni-ZEI que foram depositados sobre substratos de quartzo, a um fluxo de solução de 1,5 ml/min., durante 20 e 30 minutos e tratados termicamente a 1000°C por 2 horas, os que foram depositados sobre substratos com temperaturas de 400 °C, obtiveram maior cristalinidade (D) referente aos picos principais do NiO₍₁₁₁₎ e da ZEI₍₁₁₁₎, comparando com os filmes que foram depositados sobre substratos aquecidos a 450°C. Este comportamento também está relacionado a uma maior espessura.

Foi realizada uma análise estatística através de um planejamento fatorial (ver anexo VII) como objetivo de analisar o efeito combinado do tempo e temperatura de deposição. A análise não confirmou a existência de um efeito combinado destas variáveis em estudo. A análise obtida do planejamento estatístico confirmou os resultados, qualitativamente descritos nos parágrafos anteriores, ver anexo VII.

6.1.6 – Análise dos filmes Ni-ZEI tratados termicamente em vácuo

De acordo com Jou e Wu (2008), o óxido de níquel que compõe o cermeto NiO-ZEI, deve ser reduzido para níquel metálico. Quando o óxido de níquel se transforma em níquel metálico, ocorre uma contração volumétrica do material que compõe o filme gerando espaços vazios (poros).

Como já citado no item 4.6.1, no anodo, a função dos poros é possibilitar a permeabilidade do combustível e a saída da água e calor proveniente da reação entre o hidrogênio (combustível) e o oxigênio na fronteira de tripla fase.

Todos os filmes Ni-ZEI que foram inicialmente tratados em atmosfera ambiente a uma temperatura de 1000°C durante 2 horas e posteriormente tratados termicamente sob vácuo foram depositados sobre substrato de quartzo a um fluxo de 1,5 ml/min., tempo de deposição 20 minutos, temperatura de substrato 400°C.

A figura 6.9 mostra a comparação dos difratogramas de raios-X realizados nos filmes Ni-ZEI depositados sobre substrato de quartzo. Nesta figura, cada difratograma representa uma determinada condição de tratamento térmico. Foram variadas a temperatura e o tempo de tratamento térmico.

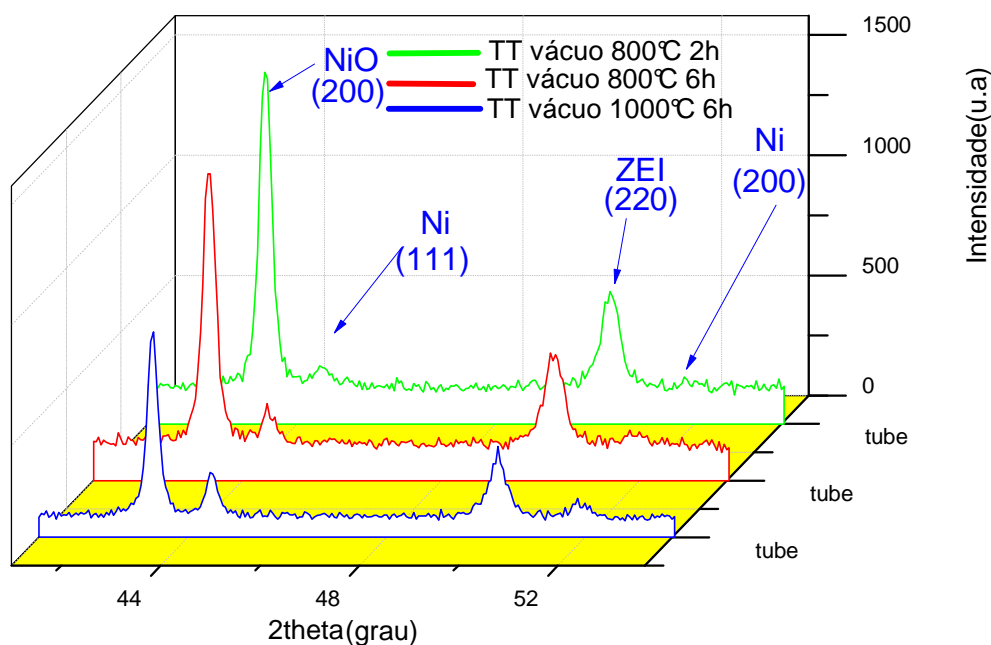


Figura 6.9 – Comparação dos difratogramas realizados em um filme NiO-ZEI 80-20 mol% depositado sobre quartzo, inicialmente tratado termicamente a 1000°C por 2 horas em atmosfera ambiente e depois tratado termicamente em vácuo de 1×10^{-5} Torr a 800°C por 2 e 6 horas e a 1000°C por 6 horas .

Na fig. 6.9 podem ser analisados os picos, principal (111) e secundário (200), de acordo com o arquivo JCPDS 87-0712, ver anexo I, respectivos ao níquel metálico. Destaca-se que, os picos correspondentes ao Ni metálico, só foram detectados quando o filme de Ni-ZEI foi submetido a tratamento térmico em alto vácuo, como pode ser visto nesta figura.

Ainda de acordo com a Fig. 6.9, foi observado que quando o tempo de tratamento térmico a 800°C aumentou de 2 para 6 horas, o pico característico ao óxido de níquel teve sua intensidade reduzida, e o pico característico ao níquel metálico teve sua intensidade aumentada. O último tratamento no qual o filme Ni-ZEI foi submetido, a 1000°C e 6 horas, também foi importante para que os picos, primário e secundário, referentes ao níquel metálico ficassem mais intensos, favorecendo desta forma, a formação dos poros.

A figura 6.10 mostra o difratograma de raios-X realizado no filme Ni-ZEI depositado sobre substrato de quartzo, primeiramente tratado termicamente a 1000°C por 2 horas em atmosfera ambiente e logo depois tratado termicamente a 1000°C por 6 horas em vácuo de 1×10^{-5} Torr.

Como pode ser visto na figura 6.10, a temperatura de 1000°C e o tempo de tratamento de 6 horas em vácuo de 1×10^{-5} Torr foi a melhor condição para a conversão do NiO para Ni metálico, uma vez que retirou uma maior quantidade de oxigênio na câmara de tratamento térmico, desta forma reduzindo a intensidade do pico característico ao óxido de níquel e aumentando a intensidade do níquel metálico.

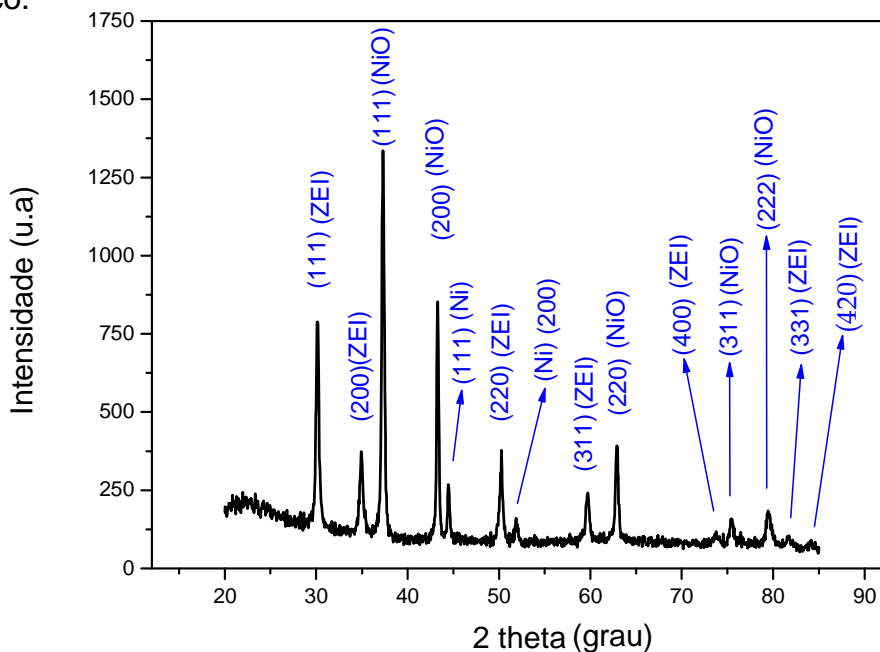


Figura 6.10 - DRX do filme NiO-ZEI depositado sobre substrato de quartzo, primeiramente tratado termicamente a 1000°C por 2 horas em atmosfera ambiente e posteriormente tratado termicamente a 1000°C por 6 horas em vácuo de 1×10^{-5} Torr.

Pode ser visto nas figuras 6.9 e 6.10, que após o tratamento térmico em vácuo de 1×10^{-5} Torr, ocorreu o desaparecimento das fases correspondentes a estrutura romboédrica da ZEI.

6.1.6.1 – Efeito da variação do tempo de tratamento térmico

A figura 6.11 apresenta a comparação entre dois difratogramas de raios-X realizados no filme Ni-ZEI depositado sobre substrato de quartzo. Cada difratograma de raios-X, é representativo de um tempo específico de tratamento térmico em atmosfera de vácuo de 1×10^{-5} Torr, (a) 2 e (b) 6 horas. Como pode ser visto na figura 6.11, o aumento do tempo de tratamento térmico foi fundamental para que o pico característico ao óxido de níquel tivesse uma redução, enquanto que a intensidade respectiva ao níquel metálico tivesse um pequeno aumento.

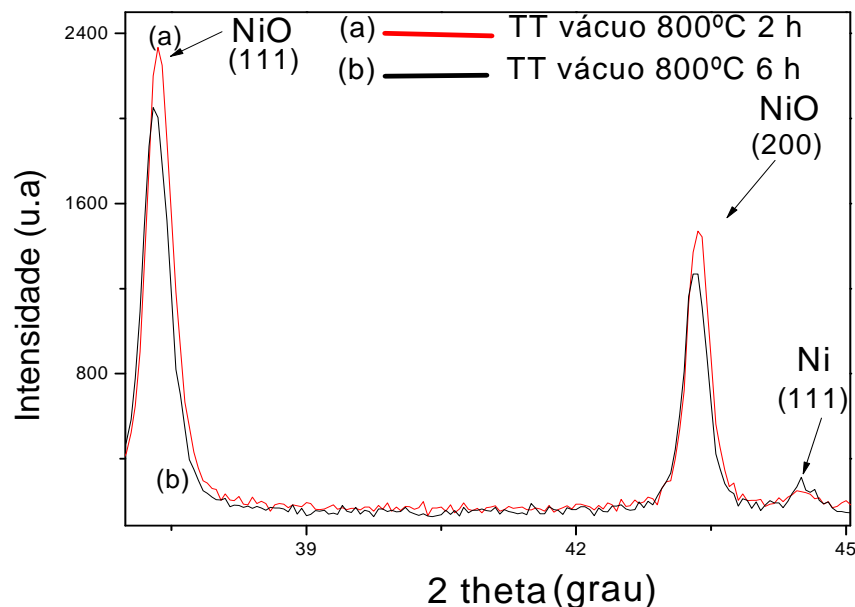


Fig. 6.11 - Difratogramas de raios-X realizados no filme Ni-ZEI depositados sobre substrato de quartzo, tratado termicamente a 800° C por (a) 2 horas e (b) 6 horas em vácuo de 1×10^{-5} Torr.

A Tabela 6.5 apresenta a análise quantitativa realizada através dos picos dos difratogramas de raios-X realizados nos filmes Ni-ZEI depositados sobre substrato de quartzo, tratado termicamente em atmosfera ambiente a 1000°C por 2 horas e tratado termicamente a 800°C por (a) 2 horas e (b) 6 horas em vácuo de 1×10^{-5} Torr. O objetivo da análise foi quantificar o percentual de queda de intensidade do pico principal do NiO, com o percentual de aumento do pico principal do Ni metálico.

Tabela 6.5 – Variação da área abaixo dos picos principais do NiO₍₁₁₁₎ e do Ni₍₁₁₁₎, para os filmes Ni-ZEI depositados sobre substrato de quartzo, tratado termicamente em atmosfera ambiente a 1000°C por 2 horas e tratado termicamente a 800°C por (a) 2 horas e (b) 6 horas em vácuo de 1×10^{-5} Torr.

Tratamento térmico	NiO (111) – 37,26°	Ni (111) - 44,45°
Ni-ZEI TT vácuo 800°C 2h	750,59	30,11
Ni-ZEI TT vácuo 800°C 6h	683,15	31,98
Percentual de variação	8,98%	6,31%

Como pode ser visto na análise da tabela 6.5, à medida que o tempo de tratamento térmico aumentou pode ser observado uma redução na área abaixo do pico NiO(111) em 8,98 % e um acréscimo na área abaixo do pico Ni(111) em 6,31%.

Meng *et. al.* (2009) mostram que o tratamento térmico em atmosfera de hidrogênio por 2 horas a 800°C, propiciou a conversão total do óxido de níquel (NiO) para níquel metálico (Ni), ver fig. 4.10. Uma explicação para a total redução do NiO para Ni no trabalho de Meng *et. al.* (2009), pode ter sido o tratamento térmico em atmosfera de H₂, que favoreceu a reação direta do H₂ com o oxigênio do NiO.

Jou e Wu (2008) também apresentam que o tratamento térmico em atmosfera de vácuo a uma pressão de $1,99 \times 10^{-2}$ Torr a 800 °C por 120 minutos foi suficiente para reduzir o NiO para Ni totalmente. Ainda de acordo com Jou e Wu (2008), devido o filme ter baixa espessura, aproximadamente 350nm, a conversão do NiO para Ni metálico pode ser realizada.

6.1.6.2 – Efeito da variação da temperatura de tratamento térmico

A figura 6.12 mostra a comparação entre dois difratogramas de raios-X realizados no filme Ni-ZEI depositado sobre substrato de quartzo, tratado termicamente durante 6 horas. Cada difratograma de raios-X, é representativo de uma temperatura específica de tratamento térmico em atmosfera de vácuo de 1×10^{-5} Torr, (a) 800 e (b) 1000°C.

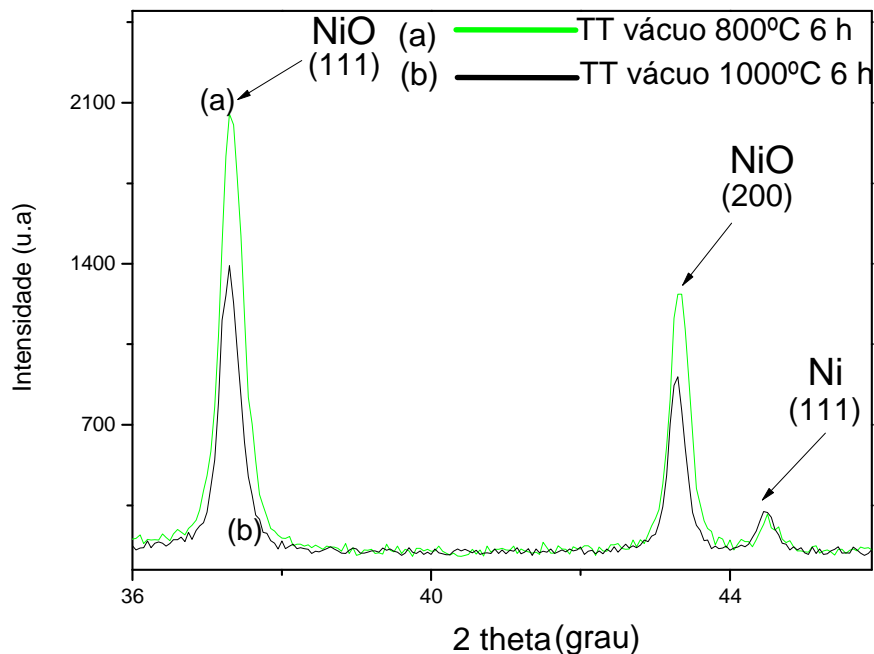


Fig. 6.12 – Difratogramas de raios-X realizados no filme NiO-ZEI depositado sobre substrato de quartzo, tratado termicamente em atmosfera ambiente a 1000°C por 2 horas e tratado termicamente por 6 horas a (a) 800° C e (b) 1000°C em vácuo de 1×10^{-5} Torr.

Como pode ser visto na figura 6.12, o aumento da temperatura de tratamento térmico foi fundamental para que a intensidade dos dois picos característicos ao óxido de níquel tivesse uma substancial redução.

A Tabela 6.6 apresenta a análise quantitativa realizada através dos picos do DRX realizado nos filmes Ni-ZEI depositados sobre substrato de quartzo, inicialmente tratado termicamente em atmosfera ambiente a 1000°C por 2 horas e tratado termicamente em vácuo de 1×10^{-5} Torr por 6 horas (a) 800°C e (b) 1000°C.

Tabela 6.6 – Variação da área abaixo dos picos principais do NiO₍₁₁₁₎ e do Ni₍₁₁₁₎, para os filmes Ni-ZEI depositados sobre substrato de quartzo, tratado termicamente em atmosfera ambiente a 1000°C por 2 horas e tratado termicamente por 6 horas a (a) 800°C e (b) 1000°C em vácuo de 1×10^{-5} Torr.

Tratamento térmico	NiO (111) – 37,26°	Ni (111) - 44,45°
Ni-ZEI TT vácuo 800°C 6h	683,15	31,98
Ni-ZEI TT vácuo 1000°C 6h	395,46	41,85
Percentual de variação	42,11%	23,58%

A tabela 6.6 mostrou que quando a temperatura de tratamento térmico passou de 800 para 1000°C houve uma redução na área abaixo do pico NiO(111) em 42,11% e um acréscimo na área abaixo do pico Ni(111) em 23,58%. Nota-se uma diferença nos percentuais de variação da área abaixo das curvas. A partir desta análise nota-se que os percentuais de variação de área são diferentes. Uma explicação para tal fato é a existência do níquel na composição do filme, mas não com uma estrutura cristalina bem definida. Este resultado também indica que a condição do tratamento sob vácuo ainda deve ser otimizada, variando a temperatura e o tempo de tratamento térmico, para propiciar a conversão total do NiO para Ni metálico.

6.2-Characterização morfológica

A caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura foi realizada com objetivo de analisar a morfologia dos filmes Ni-ZEI.

De acordo com Fukui e colaboradores (2003), para que os filmes Ni-ZEI tenham função de anodo em uma PaCOS, estes necessitam ter valores de porosidade superiores a 30% em volume. Desta forma, a análise morfológica contribui substancialmente neste sentido, pois através da utilização de técnicas de estereologia pode-se estimar quantitativamente a porosidade dos anodos Ni-ZEI (Da Silva, 2008).

6.2.1 – Análise dos filmes Ni-ZEI depositados sobre quartzo

6.2.1.1 – Efeito do tratamento térmico em atmosfera ambiente na morfologia dos filmes Ni-ZEI

A figura 6.13 mostra a comparação de dois filmes NiO-ZEI 80-20 mol% que foram depositados durante 20 minutos sobre quartzo a um fluxo de 1,5 ml/min. e temperatura do substrato 400°C. Na análise são mostrados o filme como-depositado e o filme tratado termicamente a 1000°C por 120 minutos em atmosfera ambiente. Nota-se que a micrografia representativa do filme como-depositado contém menos trincas, comparando com a micrografia do mesmo filme tratado termicamente. Isso ocorreu devido a diferença do Coeficiente de Expansão Térmica (CET) entre o filme e o substrato, quando ocorreu o aumento de temperatura. De acordo com Florio *et. al.* (2004), o valor do CET para o quartzo é $4,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Aruna *et. al.* (1998), fabricaram um anodo Ni-ZEI na forma de volume onde o seu CET era igual a $11,64 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

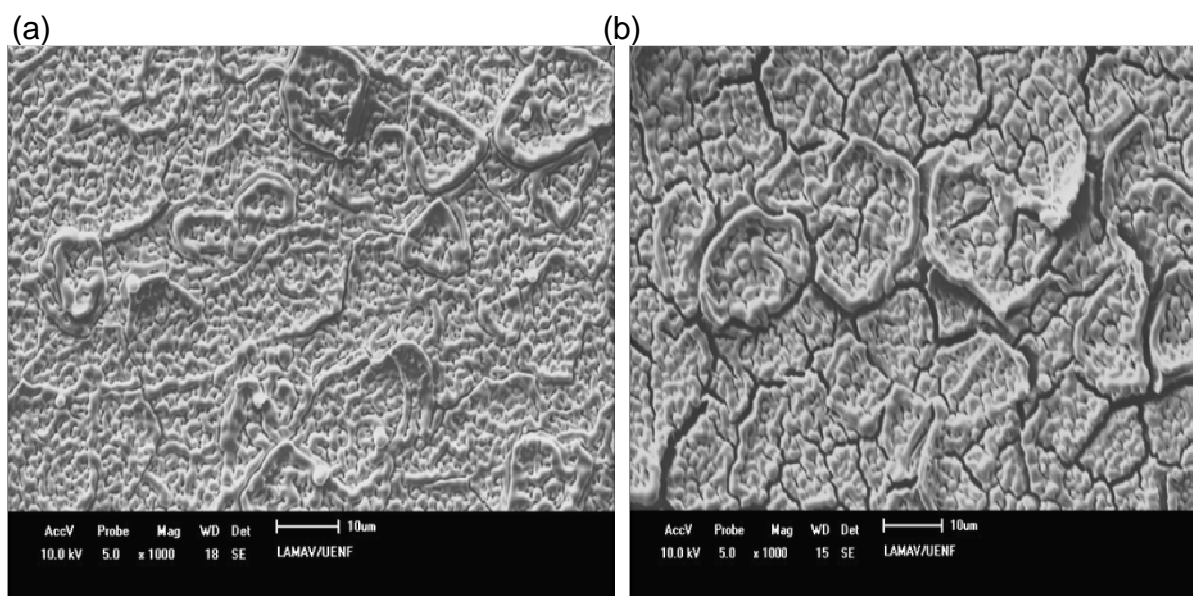


Fig. 6.13– Micrografias obtidas por MEV de um filme Ni-ZEI 80-20 mol% depositado sobre quartzo (a) como-depositado e (b) tratado termicamente a 1000°C por 120 minutos em atmosfera ambiente.

6.2.1.2 – Efeito do tempo de deposição na morfologia dos filmes Ni-ZEI

Na figura 6.14 está sendo mostrada a comparação dos filmes Ni-ZEI 80 -20 mol% que foram depositados sobre quartzo a um fluxo de solução 1,5 ml/min., temperatura de substrato 400°C e tratado termicamente a 1000°C por 120 minutos em atmosfera ambiente. Os tempos de deposição foram 20 e 30 minutos, como pode ser visto nas figuras (a) e (b), respectivamente.

Como pode ser observado na fig. 6.14, o filme que foi depositado durante um período de 20 minutos, apresentou uma estrutura morfológica com grãos menores do que o filme que foi depositado por 30 minutos. Isso ocorreu, pois o maior tempo de deposição foi propício para um maior crescimento de grãos. Pode ser observado também que o desprendimento entre o filme Ni-ZEI e o substrato de quartzo, devido a diferença de CET, propiciou maior efeito no filme que foi depositado por 30 minutos, que é mais espesso e com maior tensão interna, propiciando desta forma mais trincas.

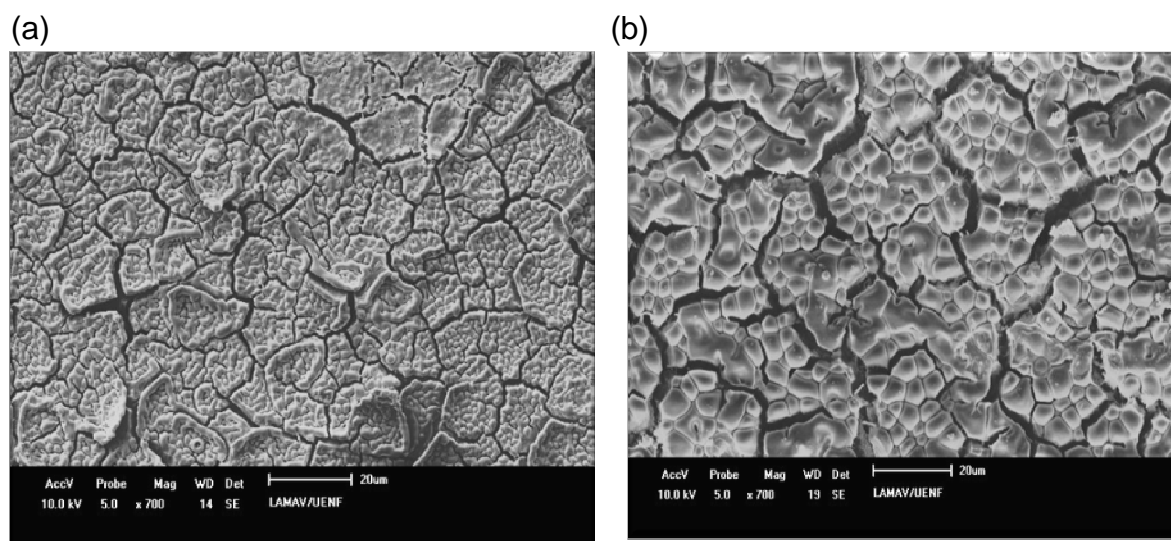


Fig. 6.14– Micrografias obtidas por MEV de filmes Ni-ZEI 80-20 mol% depositados sobre quartzo por (a) 20 minutos (b) 30 minutos, tratado termicamente a 1000°C por 120 minutos em atmosfera ambiente.

6.2.1.3 – Efeito da temperatura de substrato na morfologia dos filmes Ni-ZEI

A fig. 6.15 apresenta a morfologia do filme Ni-ZEI 80-20 mol% depositado sobre quartzo a um fluxo de solução 1,5 ml/min., tempo de deposição 30 minutos, tratado termicamente a 1000C por 120 minutos em atmosfera ambiente. As temperaturas de substrato foram 400 e 450 °C. Como pode ser visto nas figuras (a) e (b) respectivamente. A temperatura do substrato influenciou na formação do filme Ni-ZEI 80-20 mol %. No filme que foi depositado sobre o substrato de quartzo a 400°C, os grãos aparentam ser maiores comparando com o filme que foi depositado sobre quartzo a 450°C. Isso ocorreu, pois a uma temperatura de deposição mais baixa, o filme fica mais espesso.

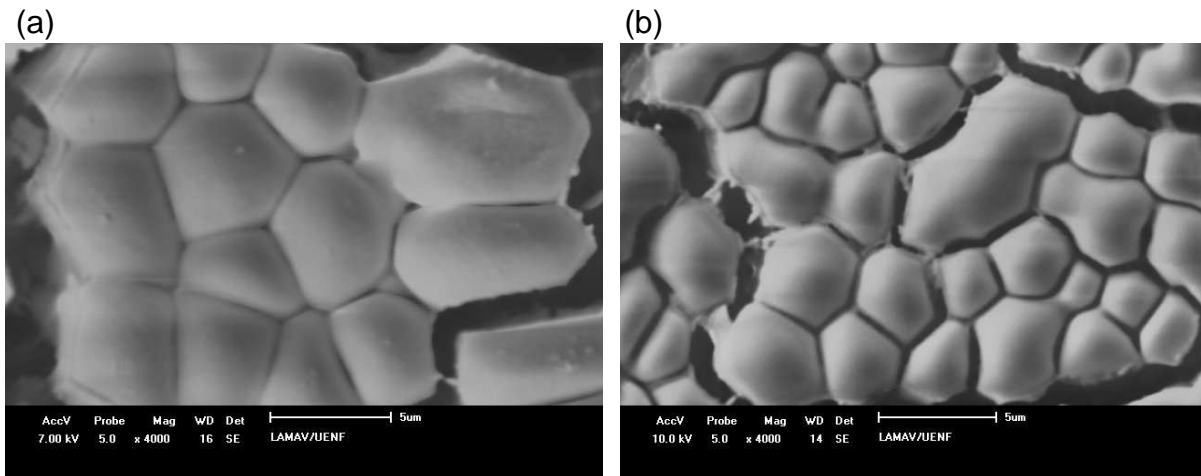


Fig. 6.15 – Micrografias obtidas por MEV de filmes Ni-ZEI 80-20 mol% depositados sobre quartzo, temperatura de substrato (a) 400°C e (b) 450°C, tratado termicamente a 1000°C por 120 minutos em atmosfera ambiente.

A figura 6.16 está representando uma micrografia obtida por MEV da secção transversal do filme Ni-ZEI 80-20 mol% depositado sobre quartzo a um fluxo de solução 1,5 ml/min., tempo de deposição 30 minutos, temperatura de substrato 400°C e tratado termicamente a 1000°C por 120 minutos em atmosfera ambiente. Como pode ser visto na Fig. 6.14(b), a vista de topo do filme mostra um filme denso com delineamento de grãos bem definidos. Nota-se que o filme ficou bem depositado e com uma espessura de aproximadamente 11,5µm. Houve um crescimento de grãos na forma colunar.

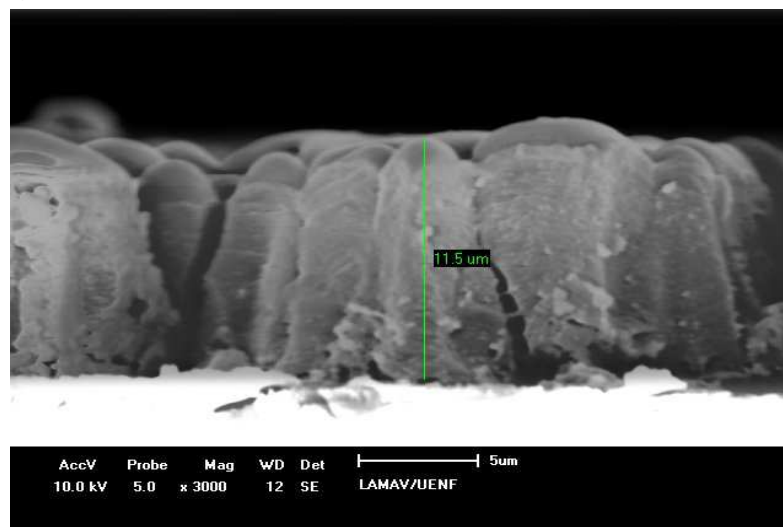


Fig. 6.16 – Micrografia obtida por MEV da secção transversal de um filme Ni-ZEI 80-20 mol% depositado sobre quartzo.

Jou e Wu (2009) analisaram a secção transversal do filme Ni-ZEI, depositado pela técnica de pulverização catódica, como-depositado, tratado termicamente em atmosfera ambiente a 900°C por 90 minutos e tratado termicamente em vácuo de $1,99 \times 10^{-5}$ Torr. Foi constatado que o filme como-depositado e tratado termicamente em atmosfera ambiente apresentava uma estrutura densa com crescimento de grãos, colunar. Foi relatado também que somente após o tratamento térmico em atmosfera de vácuo de $1,99 \times 10^{-5}$ Torr, o filme apresentou uma estrutura porosa, ver fig.4.7.

Desta forma, de acordo com Jou e Wu (2009), o filme Ni-ZEI como-depositado e/ou tratado termicamente em atmosfera ambiente tem estrutura densa com crescimento de grãos colunar, o que também pode ser percebido neste trabalho, ver fig. 6.16, para filmes depositados por spray-pirólise. No entanto deve se destacado que a espessura dos filmes depositados por Jou e Wu (2009) era de aproximadamente 1 μm valor que é baixo para aplicação como anodo em PaCOS.

Como pode ser visto na Fig. 6.16, a medida da espessura do filme aproximadamente igual a 11,5 μm , encontra-se dentro dos limites ideais para utilização de camadas funcionais entre o anodo e o eletrólito. Desta forma o filme depositado neste trabalho apresenta-se mais próximo da aplicação como camada funcional ou anodo em PaCOS, comparando com o filme feito por Jou e Wu (2009).

6.2.1.4 - Efeito da atmosfera de tratamento térmico sob vácuo nos filmes Ni-ZEI

A Fig. 6.17 mostra as micrografias obtidas por MEV, do filme Ni-ZEI que foi depositado durante 20 minutos, a um fluxo de 1,5 ml/min. sobre uma chapa aquecida a 400°C. Esse filme após ser depositado, foi primeiramente tratado termicamente a 1000°C por 2 horas em atmosfera ambiente e depois em atmosfera redutora de vácuo de 1×10^{-5} Torr a 1000°C por 6 horas.

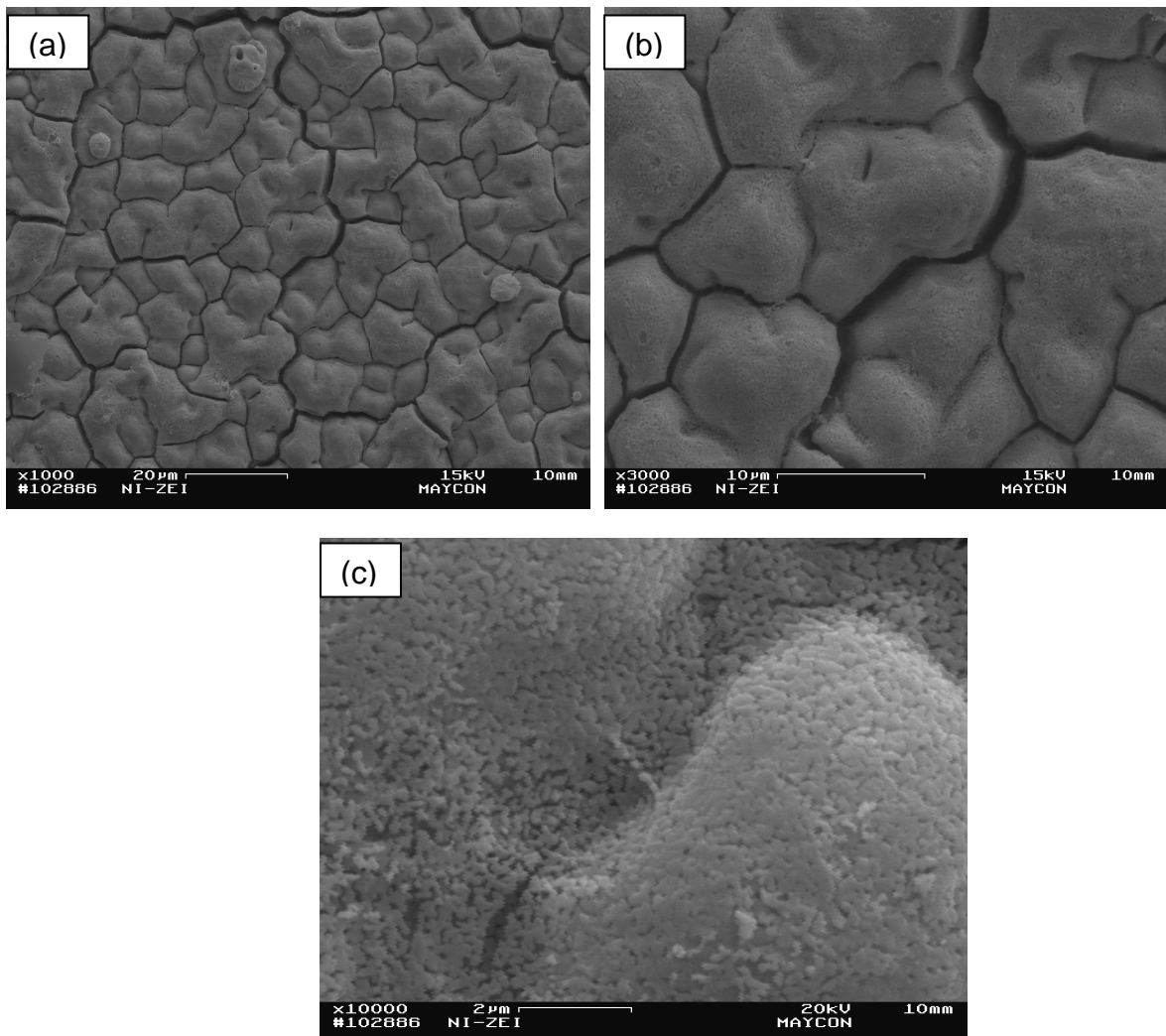


Fig. 6.17 - Micrografias obtidas por MEV do filme Ni-ZEI depositado primeiramente tratado termicamente a 1000°C por 2 horas em atmosfera ambiente e depois em atmosfera redutora de vácuo de 1×10^{-5} Torr com aumentos de (a) 1.000, (b) 3.000 e (c) 10.000 vezes.

Como já citado na metodologia, de Silva (2008), a técnica de estereologia para análise de imagem possibilita o cálculo da porosidade. Como pode ser visto na Fig. 6.17(c), o filme após o tratamento térmico em atmosfera de vácuo apresentou uma estrutura com porosidade igual a 37,92%, detalhes do procedimento adotado podem ser vistos no anexo VI.

De acordo com Meng *et. al.* (2009), o tratamento térmico em atmosfera de alto vácuo, permite a redução do óxido de níquel (NiO) para níquel metálico (Ni). Ainda de acordo com Meng *et. al.* (2009), essa redução favorece a contração volumétrica do material o que gera os vazios (poros).

A Fig. 6.18 mostra a micrografia da secção transversal obtida por MEV, do filme Ni-ZEI que foi depositado durante 20 minutos, a um fluxo de 1,5 ml/min sobre uma chapa aquecida a 400°C. Como já foi citado na Fig. 6.17, esse filme após ser depositado, foi inicialmente tratado termicamente a 1000°C por 2 horas em atmosfera ambiente e depois em atmosfera redutora de vácuo de 1×10^{-5} Torr a 1000°C por 6 horas.

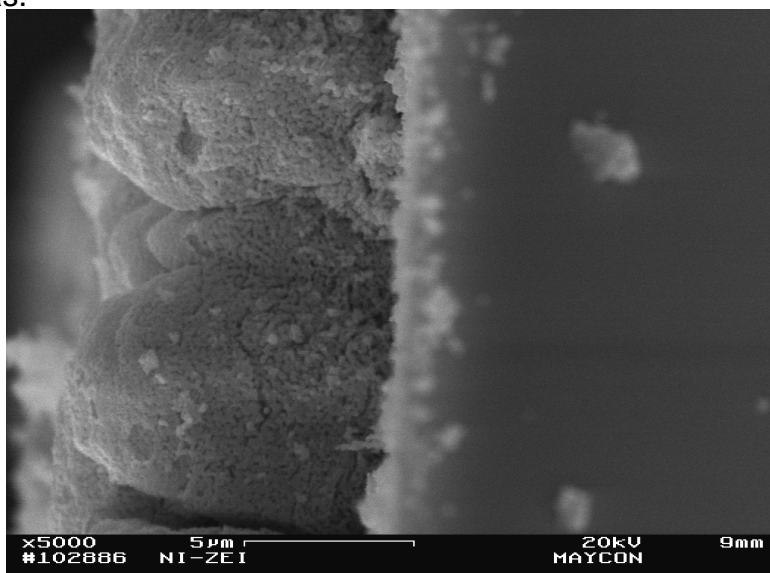


Fig. 6.18 - Micrografias obtidas por MEV da secção transversal do filme NiO-ZEI depositado, inicialmente tratado termicamente a 1000°C por 2 horas em atmosfera ambiente e depois em atmosfera redutora de vácuo de 1×10^{-5} Torr por 6 horas.

Como pode ser visto na Fig. 6.18, o filme ficou depositado com relativa homogeneidade sobre o substrato de quartzo. Como na fig. 6.17(c), a técnica de estereologia para análise de imagem novamente foi utilizada para quantificar a porosidade da secção transversal do filme Ni-ZEI. Desta forma a porosidade foi estimada em 47,78%, ver anexo VI, valor adequado de porosidade para que o anodo seja capaz de prover sítios para a passagem de gases que chegarão a fronteira de tripla fase (hidrogênio), e gases que deverão ser descartados após a reação na fronteira de tripla fase entre o anodo e o eletrólito.

6.3-Caracterização elétrica

As medidas elétricas foram realizadas com objetivo de analisar a condutividade elétrica dos filmes Ni-ZEI.

De acordo com Singhal (2003), é função do anodo, prover sítios para a passagem de gases e ter boa condutividade elétrica. Desta forma, com objetivo de se estudar a característica de condutividade elétrica, os filmes Ni-ZEI foram submetidos a análise de condutividade com variação de temperatura de medida.

A Fig. 6.19 mostra a análise da condutividade elétrica em função da variação de temperatura do filme Ni-ZEI que foi depositado durante 20 minutos a um fluxo de 1,5 ml/min. sobre um substrato com temperatura de 400 °C. Inicialmente, o filme foi submetido a tratamento térmico em atmosfera ambiente a 1000°C por 2 horas e depois tratamento sob vácuo 1×10^{-5} Torr a 1000°C por 6 horas.

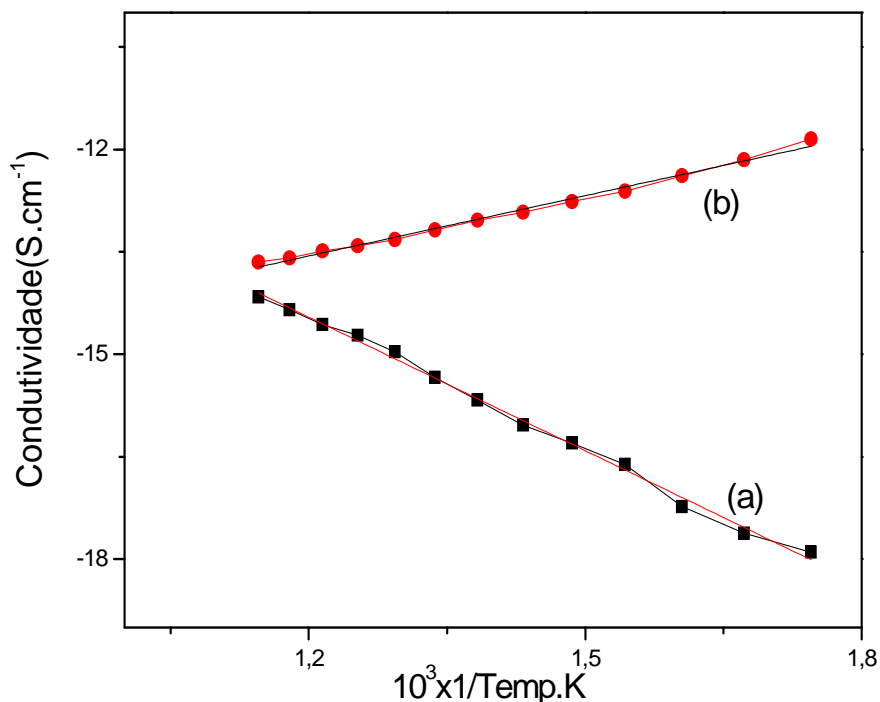


Fig. 6.19 – Análise da condutividade elétrica em função da variação de temperatura do filme Ni-ZEI que foi depositado sobre substrato de quartzo, tratado termicamente em (a) atmosfera ambiente a 1000°C por 2 horas e (b) tratado termicamente em atmosfera de vácuo 1×10^{-5} Torr a 1000°C por 6 horas.

Como pode ser visto na Fig. 6.19 (a), o filme Ni-ZEI quando tratado em atmosfera ambiente apresentou característica de semicondutor, isso ocorreu pois, à medida que se aumentava a temperatura de teste, maior ficava a condutividade elétrica do filme. O valor da energia de ativação calculado a partir da inclinação da reta de condutividade em função da variação de temperatura (300-600°C) para o filme Ni-ZEI, foi igual a 0,46 eV.

De acordo com Meng *et. al.* (2009), o tratamento térmico em atmosfera de alto vácuo, permite a redução do óxido de níquel (NiO) para níquel metálico (Ni). Desta forma, como pode ser visto na Fig. 6.19 (b), o filme Ni-ZEI após o tratamento térmico em atmosfera de vácuo 1×10^{-5} Torr, teve um melhor desempenho de condutividade elétrica em temperaturas menos elevadas, característica da predominância da fase metálica do filme.

O valor da energia de ativação calculado a partir da inclinação da reta de condutividade em função da variação de temperatura (300-600°C) para o filme Ni-ZEI tratado termicamente em atmosfera de vácuo 1×10^{-5} Torr, Fig. 6.19 (b), foi igual a 0,22 eV.

Talebi *et. al.* (2010) encontraram um valor de energia de ativação calculado a partir da inclinação da reta de condutividade em função da variação de temperatura (450-900°C) para o anodo Ni-ZEI igual a 0,028eV. De staca-se que o baixo valor de energia de ativação encontrado por Talebi *et. al.* (2010), foi possível pois fabricaram um anodo na forma de volume, onde todo o óxido de níquel foi convertido para níquel metálico após o tratamento térmico em atmosfera de 7% de hidrogênio (H₂) e 93% de Argônio (Ar) a uma temperatura de 850°C por 5 horas.

6.4-Caracterização composicional

A figura 6.20 mostra a análise de EDS obtida na secção de topo para um filme Ni-ZEI depositado a um fluxo de solução 1,5 ml/min., durante um tempo de 20 minutos sobre um substrato de quartzo aquecido a 400°C e tratado termicamente em atmosfera ambiente a 1000°C por 2 horas. Como pode ser visto na fig. 6.20, os elementos detectados pela análise são Ni, O, Zr, Y, responsáveis pela formação das fases cúbicas da ZEI, do NiO e do Ni.

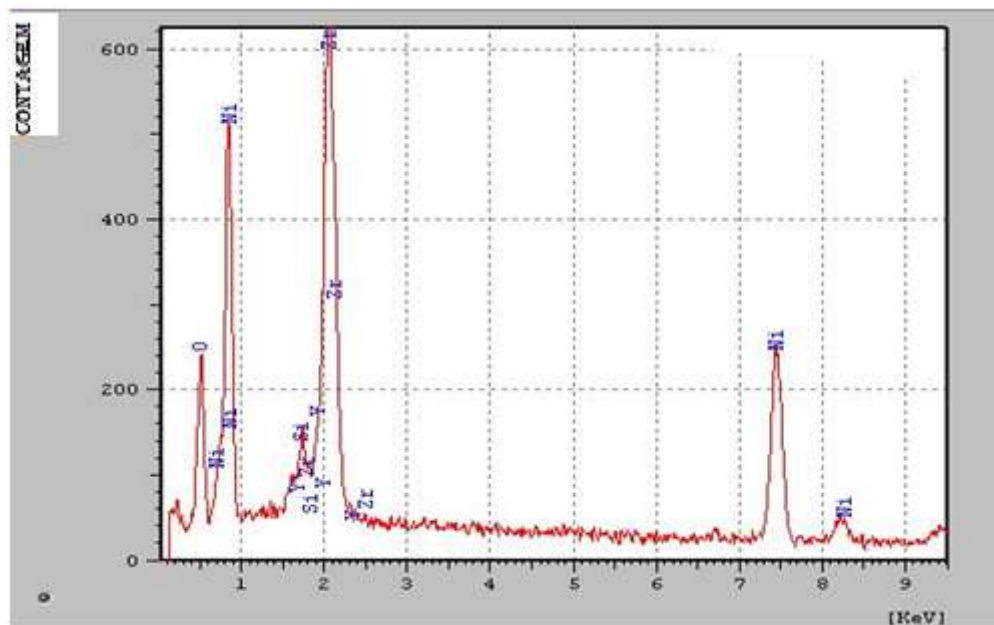


Figura 6.20 - Análise qualitativa feita para demonstração do percentual em peso e atômico dos elementos que pertencem ao filme Ni-ZEI depositado sobre quartzo, tratado termicamente em atmosfera ambiente a 1000°C por 2 horas.

A fig. 6.21 apresenta a análise composicional de EDS realizada no filme Ni-ZEI depositado sobre quartzo a um fluxo de solução 1,5 ml/min., sobre uma base com temperatura de 400°C, durante 20 minutos e tratado termicamente em atmosfera ambiente a 1000°C por 2 horas.

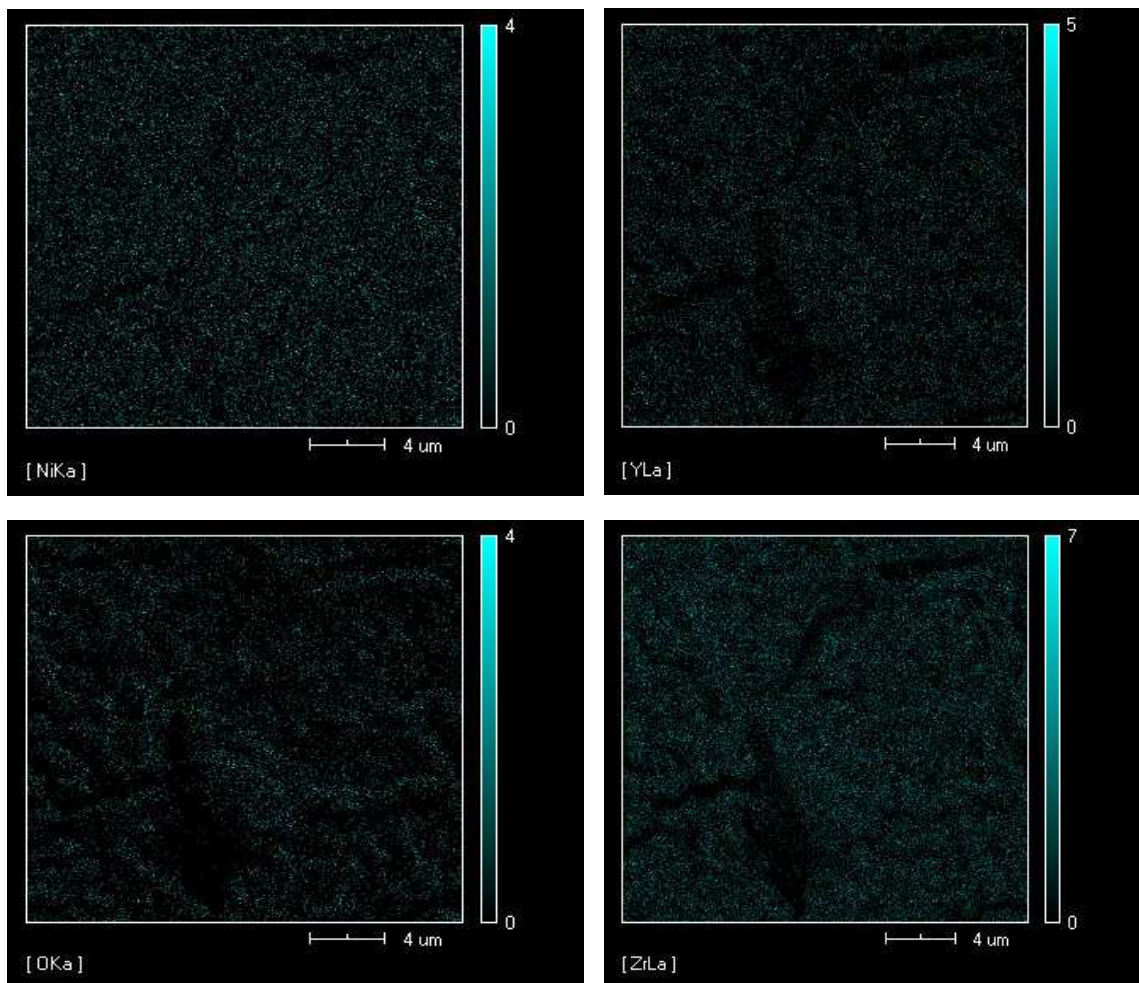


Figura 6.21 - Análise composicional de EDS realizada no filme Ni-ZEI depositado sobre quartzo, tratado termicamente em atmosfera ambiente a 1000°C por 2 horas.

Como pode ser visto na fig. 6.21, a deposição foi bem realizada e permitiu que todos os elementos que faziam parte da solução precursora, fossem distribuídos homogeneamente sobre a superfície do substrato. Na análise, ver fig. 6.21, o silício detectado corresponde à lâmina de quartzo usada como substrato.

A tabela 6.7 mostra a análise quantitativa feita para demonstração do percentual em peso e atômico dos elementos que pertencem ao filme Ni-ZEI depositado sobre quartzo.

Tabela 6.7 - Análise quantitativa feita para demonstração do percentual em peso e atômico dos elementos que pertencem ao filme Ni-ZEI depositado sobre quartzo, tratado termicamente em atmosfera ambiente a 1000°C por 2 horas.

Elemento	Intensidade	Percentual em peso	Percentual atômico
O	1.871	21.224	52.824
Si	0.519	1.341	1.902
Ni	1.913	47.230	32.039
Y	0.708	4.351	1.949
Zr	4.186	25.854	11.286
Total	-----	100.000	100.000

Como pode ser visto na tabela 6.7, a análise composicional foi importante, para comprovar se a quantidade de cada componente químico em porcentagem era similar ao que estava previamente estabelecido no momento da mistura dos componentes, para preparação da solução precursora.

CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

7.1 - Conclusões

Conclui-se que parâmetros de deposição e condições de tratamento térmico, são fatores que influenciam fortemente nas propriedades dos filmes. Desta forma, quando tais fatores são variados, podem-se obter filmes com características diferentes.

- O maior tempo de deposição (30 minutos) e a menor temperatura de substrato (400°C) nos filmes Ni-ZEI que foram depositados sobre substratos de quartzo, a um fluxo de solução de 1,5 ml/min., proporcionaram um filme mais espesso com maior tamanho de grão(D).
- O tratamento térmico em atmosfera de vácuo 1×10^{-5} Torr, no filme Ni-ZEI que foi depositado sobre substrato de quartzo, foi fundamental para o surgimento do pico correspondente ao Ni metálico e surgimento da porosidade.
- O tratamento térmico em vácuo de 1×10^{-5} Torr, proporcionou o desaparecimento dos picos de difração correspondentes a fase da ZEI com estrutura romboédrica.
- Os tratamentos térmicos realizados em atmosfera de vácuo 1×10^{-5} Torr, dentro da faixa de temperatura de tratamento (800 e 1000°C) e de tempo de tratamento (2 e 6h), pode ser observado que o filme Ni-ZEI, tratado termicamente a 1000°C por 6 horas, obteve maior eficiência na conversão do NiO para Ni metálico.
- A micrografia representativa do filme Ni-ZEI 80-20 mol% que foi depositado durante 20 minutos sobre quartzo a um fluxo de 1,5 ml/min., temperatura do substrato 400°C e que foi tratado termicamente a 1000°C por 2 horas em atmosfera ambiente, apresentou trincas (comparando com o mesmo filme como-depositado) proveniente do descasamento térmico entre o filme e o substrato durante o aumento de temperatura no tratamento.

- A porosidade do filme Ni-ZEI depositado sobre quartzo, primeiramente tratado termicamente a 1000°C por 2 horas em atmosfera ambiente e em seguida tratado a 1000°C por 6 horas em atmosfera de vácuo de 1×10^{-5} Torr, foi estimada a partir de micrografias de topo e transversal, em 37,92 e 47,78%, respectivamente. Os valores de porosidade são adequados para que o anodo seja capaz de prover sítios para o transporte das moléculas de H₂ e vapor de H₂O.

- A análise da condutividade elétrica do filme Ni-ZEI depositado sobre quartzo, apenas tratado termicamente a 1000°C por 2 horas em atmosfera ambiente apresentou um comportamento típico de material semicondutor. Já a análise da condutividade elétrica do filme Ni-ZEI 80-20 mol% que além do tratamento térmico em atmosfera ambiente, posteriormente foi tratado a 1000°C por 6 horas sob vácuo de 1×10^{-5} Torr apresentou um comportamento típico de material metálico, devido a predominância do Ni metálico no anodo Ni-ZEI. Os valores das energias de ativação calculados a partir das inclinações das retas de condutividade em função da variação de temperatura (300-600°C) para os filmes Ni-ZEI, apenas tratados em atmosfera ambiente e tratados em atmosfera ambiente e posteriormente sob vácuo, foram iguais a 0,46 e 0,22 eV, respectivamente.

- A análise composicional do filme comprovou a quantidade de cada elemento químico em porcentagem no filme, além da distribuição homogênea dos componentes do filme Ni-ZEI sobre a superfície do substrato.

- Os resultados obtidos nessa dissertação para filmes de Ni-ZEI demonstraram pela primeira vez a potencialidade da utilização da técnica de spray-pirólise para produção de anodos Ni-ZEI para PaCOS. Também deve-se ressaltar que os resultados encontrados neste trabalho foram similares aos obtidos por técnicas de deposição mais sofisticadas como pulverização catódica e evaporação por feixe de elétrons.

7.2 – Sugestões para continuação deste trabalho

- Otimizar as condições de tratamento térmico do filme Ni-ZEI em alto vácuo visando assim uma conversão total do óxido de níquel para níquel metálico;
- Utilizar uma câmara para tratamento térmico dos filmes Ni-ZEI com atmosfera controlada de H₂ em temperaturas até 1200°C;
- Depositar filme Ni-ZEI sobre eletrólito ZEI comercial, para teste em meia célula;
- Depositar camadas funcionais entre eletrólito ZEI e filme Ni-ZEI com gradiente de concentração e porosidade;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abe, H., Murata, K., Fukui, T., Moon, W.-J., Kaneko, K., Naito, M. (2006) Microstructural control of Ni-YSZ cermet anode for planer thin-film solid oxide fuel cells. *Thin Solid Films*. 496: 49– 52.
- Aruna, S. T., Muthuraman, M., Patil, K. C. (1998) Synthesis and properties of Ni-YSZ cermet: anode material for solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*. 111: 45-51.
- Beckel, D., Biebele-Hutter, A., Harvey, A., Infortuna, A., Muecke, U. P., Prestat, M., Rupp, J. L. M., Gauckler, L. J. (2007). Thin films for micro solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*. 173: 325-345.
- Besra, L., Zha, S., Liu, M. (2006) Preparation of NiO-YSZ/YSZ bi-layers for solid oxide fuel cells by electrophoretic deposition. *Journal of Power Sources*. 160: 207-214.
- Costamagna, P., Costa, P., Antonucci, V. (1998) Micro-modelling of solid oxide fuel cell electrodes. *Electrochimica Acta*. 43: 375-394.
- Da Silva, A. G. P. (2008) *Curso de Introdução à Estereologia – Programa de Pós - Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais*. Campos dos Goytacazes/RJ - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro.
- Fergus, J.W. (2006) Oxide anode materials for solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*. 177: 1529–1541.
- Florio, D. Z., Fonseca, F. C, Muccillo, E. N. S., Muccillo, R., (2004) Materiais cerâmicos para célula combustível. *Cerâmica*. 50: 275-290
- Fukui, T., Ohara, S., Naito, M., Nogi, K., (2002) Performance and stability of SOFC anode fabricated from NiO-YSZ composite particles. *Journal of Power Sources*. 110: 91-95.

- Fukui, T., Ohara, S., Naito, M., Nogi, K., (2003) Performance and stability of SOFC anode fabricated from NiO/YSZ composite particles. *Journal of the European Ceramic Society*. 23: 2963–2967.
- Fukui, T., Ohara, S., Naito, M., Nogi, K., (2003) Synthesis of NiO-YSZ composite particles for an electrode of solid oxide fuel cells by spray pyrolysis. *Powder Technology*. 132: 52-56.
- Giroto, E. M., Santos, I. A. (2003) Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente. *Química Nova*. 25: 639-647.
- Gorte, R. J., Vohs, J. M. (2003) Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons. *Journal of Catalysis*. 216: 477-486.
- Haile, S. M. (2003) Fuel cell materials and components. *Acta Materialia*. 51: 5981-6000.
- Hatae, T., Nakuda, N., Taniyama, T., Yamazaki, Y. (2004) Low temperature preparation and performance of Ni/YSZ anode with a multi-layered structure for SOFC. *Journal of Power Sources*. 135:25-28.
- Jou, S., Wu, T-H. (2008) Thin porous Ni–YSZ films as anodes for a solid oxide fuel cell. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 69: 2804 - 2812.
- Kim, S-D., Moon, H., Hyun, S.-H., Moon, J., Kim, J., Lee, H.-W. (2007) Ni-YSZ cermet anode fabricated from NiO-YSZ composite powder for high-performance and durability of solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*. 178: 1304–1309.
- Lee, C.H., Lee, H.Y., Oh, S.M. (1997) Microstructure and anodic properties of Ni/YSZ cermets in solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*. 98: 39-48.
- Lee, J.H., Heo, J.W., Lee, D.S., Kim, J., Kim, G.H., Lee, H.W., Song, H.S., Moon, J.H. (2003) The impact of anode microstructure on the power generating characteristics of SOFC. *Solid State Ionics*. 158: 225–232.

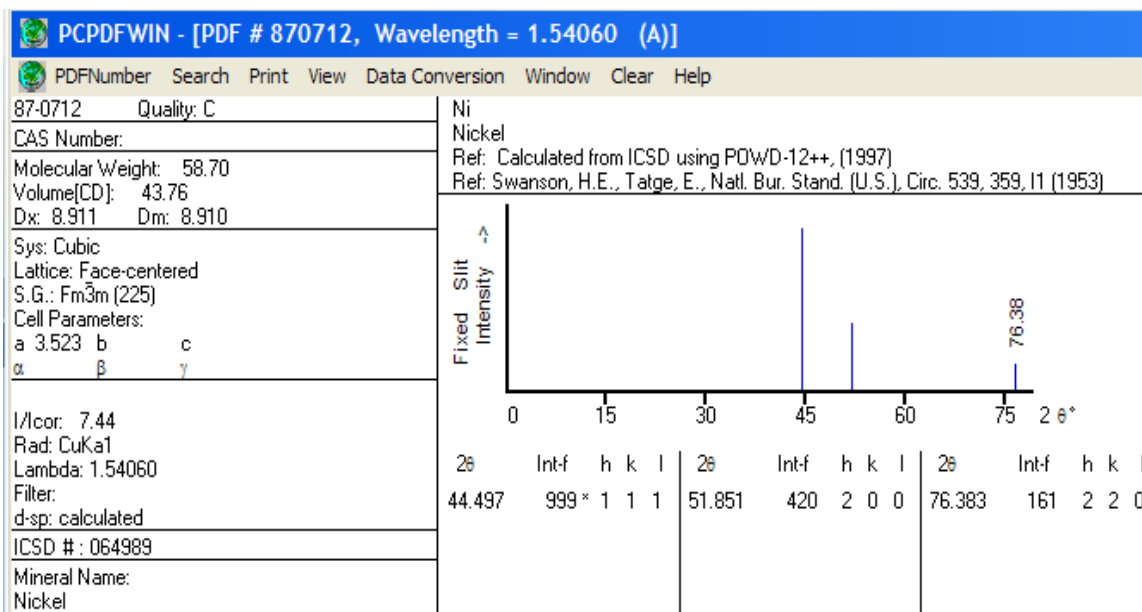
- =====
- Lee, J.H., Moon, H., Lee, H.W., Kim, J., Kim, J.D., Yoon, K.H. (2002) Quantitative analysis of microstructure and its related electrical property of SOFC anode, Ni-YSZ cermet. *Solid State Ionics*. 148: 15–26.
 - Lu, Z., Chen, K., Chen, X., Ai, N., Huang, X., Su, W. (2008) Performance of an anode-supported SOFC with anode functional layers. *Electrochimica Acta*. volume e páginas.
 - Marina, O.A., Mogensen, M. (1999) High-temperature conversion of methane on a composite gadolinia-doped ceria-gold electrode. *Applied Catalysis. A* 189: 117–126.
 - McIntosh, S., Vohs, J.M., Gorte, R.J. (2002) An examination of lanthanide additives on the performance of Cu-YSZ cermet anodes. *Electrochimica Acta*. 47: 3815-3821.
 - McIntosh, S., Gorte, R.J. (2004) Direct hydrocarbon solid oxide fuel cells. *Chemical Reviews*. 104: 4845-4865.
 - Meng, B., Sun, Y., He, X. D., Peng, J. H. (2009) Fabrication and characterization of Ni-YSZ anode functional coatings by electron beam physical vapor deposition. *Thin Solid Films*. 517:4975-4978.
 - Minh, N.Q. (1993) Ceramic fuel cells. *Journal of the American Ceramic Society*. 76: 563–588.
 - Minh, N.Q. (2004) Solid oxide fuel cell technology-features and applications. *Solid State Ionics*. 174: 271–277.
 - Nassar, E. J., Ciuffi, K. J. (2003) Filmes de titânio-silício preparados por spin e dip-coating. *Química Nova*. 26: 674 – 677.
 - Ohring, M. (1991) *The Materials Science of Thin Films*. Vol. 3 e 4, 79-177. Academic Press, Inc.
 - Patil, B.B., Pawar, S. H. (2007) Spray pyrolytic synthesis of samarium doped ceria ($\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$) films for solid oxide fuel cell applications. *Applied Surface Science* vol. 253, pp. 4994-5002.

- =====
- Regragui, M., Addou, M., Outzorhit, A., Bernéde, J. C., Idrissi, E. E. (2000) Preparation and characterization of pyrolytic spray deposited electrochromic tungsten trioxide films. *Thin Solid Films*. 358: 40-45.
 - Saeki, M.J., Uchida, H., Watanabe, M. (1994) *Catalysis Letter*. 26: 149–157.
 - Segadães, A. M., *Diagramas de fases: Teoria e aplicação em cerâmica*. 1º ed. São Paulo/SP: Edgar Blucher LTDA.
 - Shimada, H., Takami, E., Takizawa, K., Hagiwara, A., Ihara, M. (2011) Highly dispersed anodes for solid oxide fuel cells using NiO/YSZ/BZY triple-phase composite powders prepared by spray pyrolysis. *Solid State Ionics*. 193: 43-51
 - Singhal, S. C. (2000) Advances in solid oxide fuel cell technology. *Solid State Ionics*. 135: 305-313.
 - Singhal, S.C. (2002) Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications. *Solid State Ionics*. 152-153: 405-410.
 - Singhal, S. C., Kendall, K. (2003) High temperature solid oxide fuel cells: Fundamentals, design, and applications. 1. ed. Kidlington: Elsevier, 405 p.
 - Steele, B.C.H., Middleton, P.H., Rudkin, R.A. (1990) Material science aspects of SOFC technology with special reference to anode development. *Solid State Ionics*. 40/41: 388-393.
 - Souza, J. (2005) *Filmes finos de óxido de cério depositados por spray-pirólise*. Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais. Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 87p.
 - Sun, C., Stimming, U. (2007) Recent anode advances in solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*. 171: 247–260.
 - Talebi, T., Sarrafi, M. H., Haji, M., Raissi, B., Maghsoudipour, A. (2010) Investigation on microstructures of NiO-YSZ composite and Ni-YSZ cermet for SOFCs. *International Journal of Hydrogen Energy*. 35: 9440-9447.

- Trindade, G. S. (2008) *Fabricação e caracterização de Pilhas a Combustível de Óxido Sólido suportadas pelo eletrólito com anodo de Níquel / Zircônia estabilizada com Ítria*. Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais - Rio de Janeiro – RJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, 74p.
- Viana, C. C. B. (2001) *Caracterização estrutural e ótica de filmes finos de Alumina dopados com Cério depositados por Spray-Pirólise*. Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, número de pág.
- Yokokawa, H., Tu, H., Iwanschitz, B., Mai, A. (2008) Fundamental mechanisms limiting solid oxide fuel cell durability *Journal of Power Sources*. 182: 400-412.
- Wilson, J.R., Kobsiriphat, W., Mendoza, R., Chen, H.Y., Hiller, J.M., Miller, D.J., Thornton, K., Voorhees, P.W., Adler, S.B., Barnett, S.A. (2006) *Nature Materia*. 5: 541-544.
- Zhao, F., Virkar, A.V. (2005) Dependence of polarization in anode-supported solid oxide fuel cells on various cell parameters. *Journal of Power Sources*. 141: 79-95.
- Zhu, W. Z., Deevi, S. C. (2003) A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells. *Material Science of Engineering*. A 362: 228-239.
- <http://www.tzm.de/.../aufbautechnik/sputtern.html> em 20/10/2009.

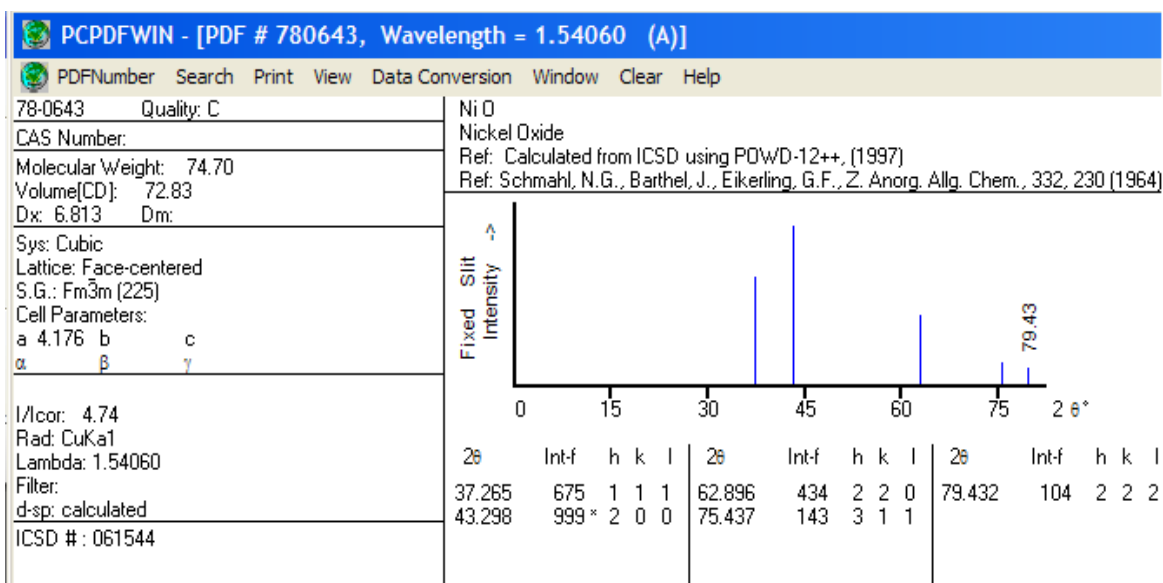
ANEXO I

Padrão de difratograma de Níquel metálico (Ni):



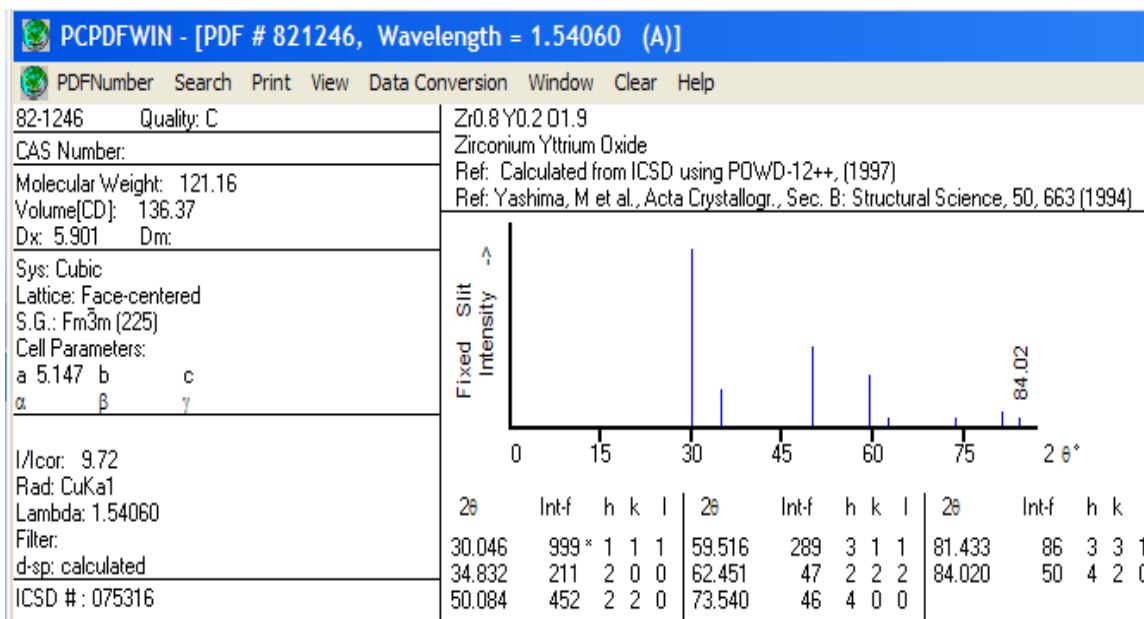
ANEXO II

Padrão de difratograma de Óxido de Níquel (NiO):



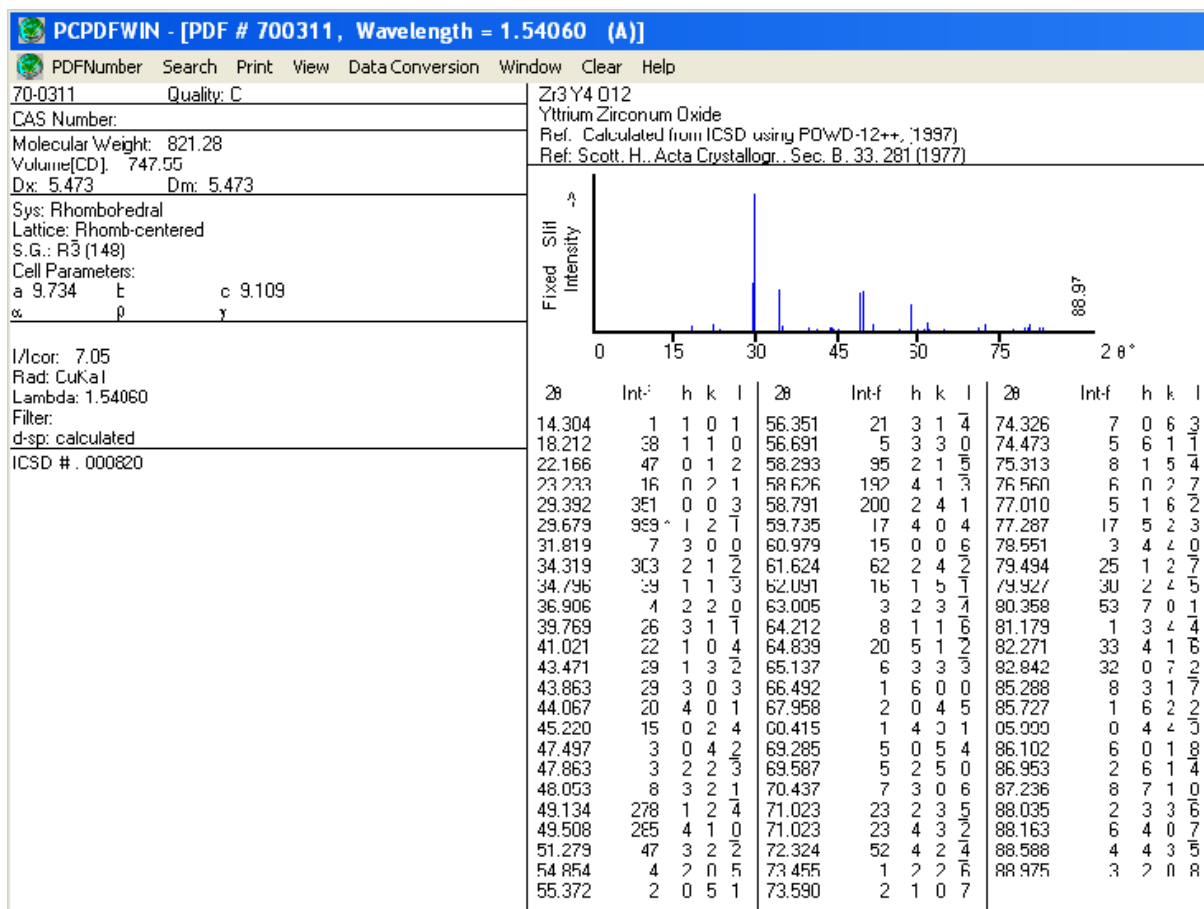
ANEXO III

Padrão de difratograma da Zircônia estabilizada com Ítria (ZEI):



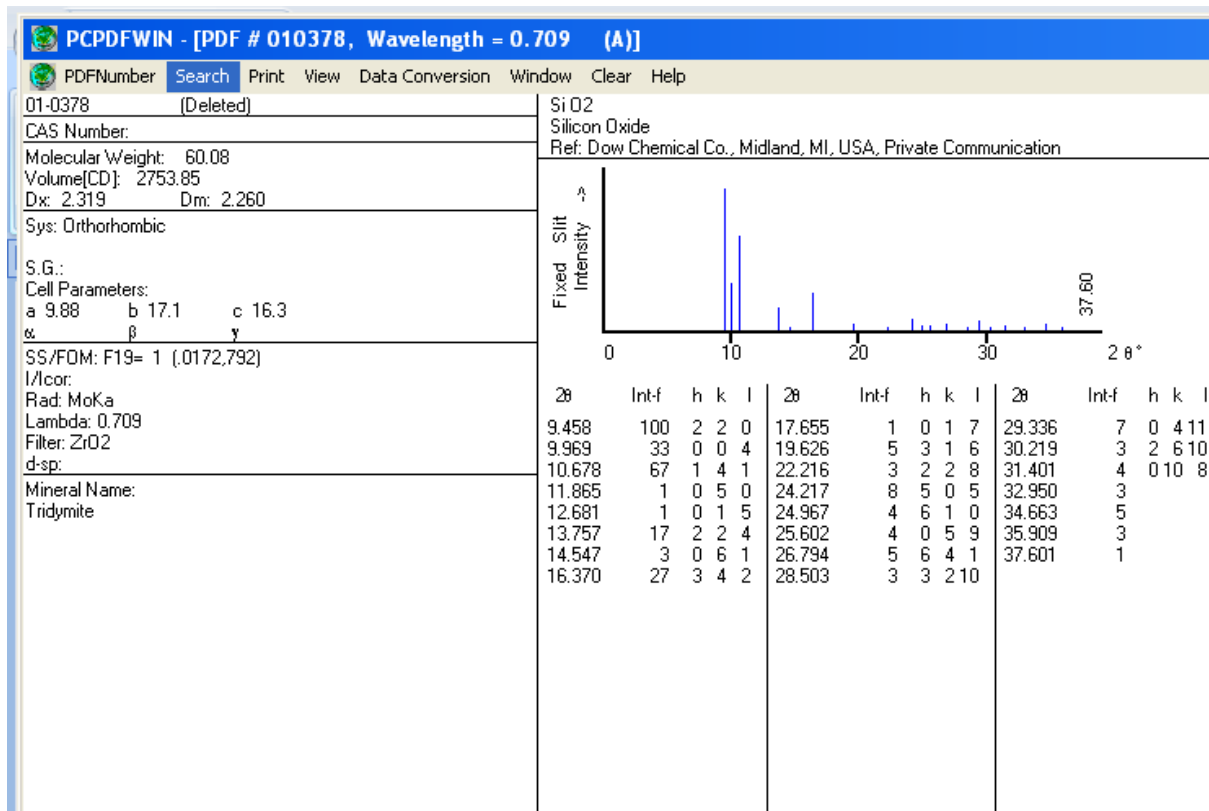
ANEXO IV

Padrão de difratograma da estrutura romboédrica da Zircônia estabilizada com Ítria (ZEI):



ANEXO V

Padrão de difratograma da estrutura tridimita da sílica (SiO₂):



ANEXO VI

Figura analisada	Espaçamento entre linhas vertical e horizontal	Total de pontos (Tp)	Total de pontos coincidentes com poros (Tpcp)	Relação de pontos (porosidade) (Tpcp/Tp)
Figura 6.17(c)	4 mm	1872	710	37,92%
Figura 6.18	4 mm	473	226	47,78%

Análise quantitativa de porosidade em micrografia obtida por MEV do filme Ni-ZEI depositado durante 20 minutos, a um fluxo de 1,5 ml/min. sobre uma chapa aquecida a 400°C, inicialmente tratado termicamente a 1000°C por 2 horas em atmosfera ambiente e depois em atmosfera redutora de vácuo de 1×10^{-5} Torr por 6 horas.

ANEXO VII
DADOS DE ENTRADA

ENSAIOS	TAMANHO DE CRISTALITO(D)	Tempo de deposição	Temperatura de substrato	Variável 1	Variável 2
1	4.0420	20 min.	400	-1	-1
2	3.8519	20 min.	450	-1	+1
3	4.7554	30 min.	400	+1	-1
4	3.9316	30 min.	450	+1	+1

Obs.1: Foi adotado a simbologia (-1) para os valores extremos inferiores do tempo de deposição e da temperatura de substrato e a simbologia (+1) para os valores extremos superiores dos parâmetros de deposição tempo de deposição e temperatura de substrato.

RESULTADOS DA MODELAGEM

ENSAIO	RESPOSTA	RESPOSTA PREVISTA	RESÍDUO
1	4.0420	4.2004	-0.15843
2	3.8519	3.6935	0.15843
3	4.7554	4.5970	0.15842
4	3.9316	4.0900	-0.15842

COEFICIENTES DO POLINOMIO AJUSTADO (1 = TERMO CONSTANTE)

1	4.1452
2	0.1983
3	-0.2535

Expressão: $Y = 4.1452 + 0.1983 X1 - 0.2535 X2$

Obs.2: De acordo com a expressão formulada a partir dos coeficientes do polinômio ajustado, nota-se que a medida que se aumenta o tempo de deposição(X1), o tamanho de cristalito aumenta(Y) e a medida que se aumenta a temperatura de substrato(X2), a cristalinidade (Y) diminui.

ANALISE DA VARIANCIA

FONTE DE VARIACAO	SOMA QUADRATICA	GRAUS DE LIBERDADE	MEDIA QUADRATICA	TESTE F
REGRESSAO	0.4143	2	0.2071	
RESIDUOS	0.1004	1	0.1004	2.0631
TOTAL	0.5146	3		

0% DE VARIANCIA EXPLICADA = 80.4924

Obs.3: Destaca-se que o baixo valor de variância (80.4924), não é suficiente para fazer uma análise do efeito combinado das variáveis X1 e X2.