

**IMPLEMENTAÇÃO DE UM SISTEMA DE SPRAY-PIRÓLISE  
AUTOMATIZADO PARA DEPOSIÇÃO DE FILMES CERÂMICOS COM  
GRADIENTE DE FUNCIONALIDADE E DISPOSITIVOS  
MULTICAMADAS**

**OSÉAS PEREIRA ROCHA**

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

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ  
FEVEREIRO – 2017**

# **IMPLEMENTAÇÃO DE UM SISTEMA DE SPRAY-PIRÓLISE AUTOMATIZADO PARA DEPOSIÇÃO DE FILMES CERÂMICOS COM GRADIENTE DE FUNCIONALIDADE E DISPOSITIVOS MULTICAMADAS**

**OSÉAS PEREIRA ROCHA**

"Tese de doutorado 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 do título de Doutor (DSc) em Engenharia e Ciência dos Materiais".

**Orientador: Prof. Herval Ramos Paes Junior**

**FICHA CATALOGRÁFICA PREPARADA PELA BIBLIOTECA DO LENEP**

621.3815

R672i

2017

Rocha, Oséas Pereira

Implementação de um sistema de spray-pirólise automatizado para deposição de filmes cerâmicos com gradiente de funcionalidade e dispositivos multicamadas / Oséas Pereira Rocha. --- Campos dos Goytacazes: Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados, 2017.

xii, 151 f. : il.

Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais).

Área de concentração: Materiais e Meio Ambiente.

Orientador: Herval Ramos Paes Junior.

Bibliografia: f. 134-148

1. Filmes cerâmicos 2. Spray-pirólise 3. Pilha a combustível de óxido sólido 4. Cobaltita férrica de lantânio dopada com estrôncio 5. Zircônia estabilizada com ítria I. Título.


**IMPLEMENTAÇÃO DE UM SISTEMA DE SPRAY-PIRÓLISE  
AUTOMATIZADO PARA DEPOSIÇÃO DE FILMES CERÂMICOS COM  
GRADIENTE DE FUNCIONALIDADE E DISPOSITIVOS  
MULTICAMADAS**

**OSÉAS PEREIRA ROCHA**

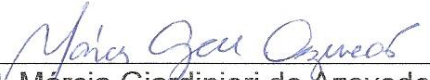
"Tese de doutorado apresentada ao corpo docente do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências necessárias para a obtenção do título de Doutor (DSc) em Engenharia e Ciência dos Materiais".

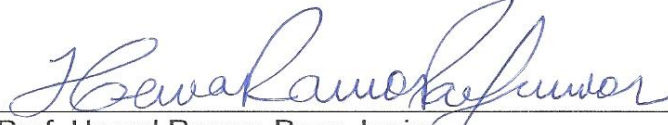
Aprovado em quinze de fevereiro de dois mil e dezessete

Comissão examinadora:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Eduardo Atem de Carvalho  
(PhD. Engenharia Mecânica) - UENF/CCT/LAMAV

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Alzimar Fernandes Gomes  
(D.Sc. Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - FAETEC

  
\_\_\_\_\_  
Prof.<sup>a</sup> Márcia Giardinieri de Azevedo  
(DSc. Engenharia Química) - UENF/CCT/LAMAV

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Herval Ramos Paes Junior  
(D.Sc. Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - UENF/CCT/LAMAV  
(Orientador)

*Dedico esta tese à minha esposa Geruza e  
ao meu filho Caio, pela maravilhosa família  
que somos e por acreditarem neste trabalho.*

## **Agradecimentos**

Agradeço a Deus, em primeiro lugar, por todas as conquistas até este momento. Por preparar o caminho da minha vida, acrescentando pessoas que estão sempre prontas a me ajudar nos momentos em que eu mais preciso.

À minha esposa Geruza Rodrigues de Freitas Rocha e ao meu filho Caio de Freitas Rocha, pelo companheirismo, carinho e compreensão que me fortaleceram, principalmente, nos momentos difíceis dessa jornada.

Em especial Agradeço ao orientador desta tese, professor Herval Ramos Paes Junior, pela extrema dedicação e empenho no transcorrer deste trabalho.

Agradeço o apoio recebido pela equipe docente do LAMAV, em especial aos professores Marcello Filgueira e Márcia Giardinieri pela confiança depositada em minha pessoa e valiosas orientações.

Agradeço a toda equipe técnica do LAMAV, representados pelos colegas Michel Picanço Oliveira, Sílvio Gonçalves Mendes, Renan da Silva Guimarães e Bruno de Souza Barcelos, por todo apoio recebido durante a confecção das partes do sistema desenvolvido para este trabalho. Neste mesmo contexto venho agradecer ao professor Sérgio Tibana e toda equipe do LECIV, em especial aos técnicos André Luís Flor Manhães e Eli Sandro Flor Manhães pela ajuda incondicional dispensada e utilização do laboratório.

Agradeço o apoio dos colegas de pesquisa, em especial o companheiro Sandro Alberto Ibarra Sanchez, e Evanildo dos Santos Leite pelo companheirismo, disponibilidade e apoio moral no transcorrer dos trabalhos executados.

Aos colegas de trabalho, Eduardo de Azevedo cordeiro e Fernando Ullian Caldas, que me apoiaram e me incentivaram durante todo o período deste curso.

Agradeço ao professor Josué Rodrigues Santa Rita pela valiosa ajuda durante a fase inicial do curso, que facilitou a compreensão de grande parte dos fundamentos estudados.

Agradeço ao CNPq, a UENF e ao IFF pela oportunidade e financiamento deste trabalho e a Agência UENF de Inovação – AgiUENF, representada pelo professor Antônio Palma Molina (diretor) e Carlos Diego de Oliveira Azevedo (assessor de patentes), pelo empenho em nos atender no encaminhamento do processo de registro de patente.

Enfim, agradeço a todos que de forma direta ou indireta me ajudaram neste trabalho.

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

## **IMPLEMENTAÇÃO DE UM SISTEMA DE SPRAY-PIRÓLISE AUTOMATIZADO PARA DEPOSIÇÃO DE FILMES CERÂMICOS COM GRADIENTE DE FUNCIONALIDADE E DISPOSITIVOS MULTICAMADAS**

**Oséas Pereira Rocha**

15 de fevereiro, 2017

**Orientador: Prof. Dr. Herval Ramos Paes Jr.**

Este trabalho teve como principal objetivo a construção de um equipamento automatizado para deposição de filmes, utilizando a técnica de spray-pirólise (SPA). Além de permitir a movimentação do atomizador nas coordenadas XYZ durante o processo de deposição, o SPA executa o controle automático do fluxo da solução e da temperatura de substrato. Foi desenvolvida uma interface gráfica, que permite maior facilidade na passagem de parâmetros e monitoramento do processo. Adicionalmente, foi desenvolvido um equipamento semi-automático, que permite a realização dos ensaios de condutividade em função da temperatura em patamares estabilizados, assegurando maior confiabilidade nas leituras realizadas. Os filmes foram depositados em substratos produzidos pela sinterização de nanopó de ZEI, utilizando SPS (*Spark Plasma Sintering*). Os substratos produzidos apresentaram densidade relativa de 97,8%, com aumento de 16,42 nm (ZEI-pó) para 32,08nm (ZEI-Pastilha) no tamanho do cristalito. O SPA permitiu a deposição de filmes multicamadas, de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE, com gradiente de composição. Estes filmes apresentaram aspecto uniforme e são livres de trincas, sugerindo um ajuste nos coeficientes de expansão térmica entre o substrato e o filme. A caracterização por difração de raios X, dos filmes de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE revelou a formação da estrutura perovskita após a etapa de pré-tratamento térmico a 500 °C por 30 minutos, não sendo evidenciadas fases secundárias e o tamanho de cristalito variou entre 15,60 – 20,05 nm. A utilização do SPA permitiu a produção de filme de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE com condutividade elétrica de 282,47 S/cm e energia de ativação de 0,36 eV para temperatura de deposição de 400 °C e tempo de deposição de 40 minutos na etapa de finalização. Os bons resultados obtidos na produção e caracterização dos filmes, associados à facilidade operacional e confiabilidade na manutenção dos parâmetros de deposição, validaram o SPA para melhoramento das pesquisas em deposição de filmes e dispositivos multicamadas por spray-pirólise.

Abstract of Thesis presented to CCT-UENF as a partial requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.) in Engineering and Materials Science degree

**IMPLEMENTATION OF AN AUTOMATED SPRAY-PYROLYSIS SYSTEM FOR DEPOSITION OF CERAMIC FILMS WITH FUNCTIONALITY GRADIENT AND MULTI LAYER DEVICES**

**Oséas Pereira Rocha**

February 15<sup>th</sup>, 2017

**Advisor: Prof. Dr. Herval Ramos Paes Junior.**

This work had as main objective the assembly of an automated equipment for film deposition, using the spray-pyrolysis technique (ASP). In addition to allowing the atomizer to move into the XYZ coordinates during the deposition process, the ASP performs automatic solution flow and substrate temperature control. A graphical user interface has been developed, which allows easier parameter passing and process monitoring. In addition, a half-automatic equipment was developed, which allowed the performance of the conductivity tests as a function of temperature at stabilized levels, ensuring greater reliability in the readings performed. The films were deposited on substrates produced by the sintering of YSZ nanometric powder, using Spark Plasma Sintering (SPS). The produced substrates had a relative density of 97.8%, with increase of 16.42 nm (YSZ-powder) to 32.08nm (YSZ-Pellet) in the crystallite size. The ASP allowed the deposition of multilayer films, of YSZ + YSZ - LSCF + LSCF, with composition gradient. These films presented a uniform appearance and are cracks- free, suggesting an adjustment in the thermal expansion coefficients between the substrate and the film. The X-ray diffraction characterization of the YSZ + YSZ - LSCF + LSCF films revealed the formation of the perovskite structure after the thermal pre-treatment step at 500 °C for 30 minutes, with no secondary phases being detected and the crystallite size ranged from 15.60 to 20.05 nm. The ASP utilization allowed the YSZ + YSZ - LSCF + LSCF film production with electrical conductivity of 282.47 S/cm and activation energy of 0.36 eV for deposition temperature of 400°C, and deposition time of 40 minutes during the finishing step. The good results obtained in the film production and characterization, associated with the operational ease and reliability in the deposition parameters maintenance, validated the ASP for the improvement of the research on films deposition and multilayer devices by spray-pyrolysis.



## ÍNDICE GERAL

ÍNDICE GERAL.....	I
ÍNDICE DE FIGURAS.....	IV
ÍNDICE DE TABELAS.....	X
ABREVIATURAS E UNIDADES DE MEDIDA.....	XI
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
2.1. Pilhas a Combustível .....	5
2.2. Pilhas a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS) .....	5
2.2.1. Princípio de funcionamento da PaCOS. ....	5
2.3. Desempenho de uma PaCOS. ....	7
2.4. Características dos componentes empregados nas PaCOS.....	8
2.4.1. Características do Eletrólito.....	9
2.4.1.1. Eletrólito de Zircônia Estabilizada com Ítria .....	10
2.4.2. Características do Catodo. ....	12
2.4.3. Características do Anodo .....	13
2.5. Eletrodos com estruturas perovskita e condutividade mista.....	17
2.6. Eletrodos com gradiente de funcionalidade.....	19
2.7. Eletrodo de CFLE .....	21
2.8. Preparação de componentes para PaCOS por Spray-Pirólise .....	22
2.8.1. Considerações sobre os sais precursores e solventes.....	26
2.8.2. Influência da temperatura de substrato e tamanho da gota .....	27
2.8.3. Influência do fluxo de solução .....	30
2.8.4. Influência da pressão do gás de arraste.....	31
2.8.5. Influência da distância entre o atomizador e substrato.....	32
2.9. Tratamento térmico de filmes produzidos por spray-pirólise .....	33
2.10. Filmes de CFLE depositados por Spray-Pirólise .....	36
2.11. Sinterização por <i>Spark Plasma Sintering</i> (SPS).....	41
2.11.1. Efeito mecânico: .....	43
2.11.2. Efeito térmico:.....	44
2.11.3. Efeito elétrico:.....	44
2.11.4. Papel da atmosfera: .....	45
2.11.5. Formação de plasma .....	46
2.11.6. Modos de operação básicos para sinterização por SPS. ....	50

2.11.7.	Fabricação de eletrólito para PaCOS utilizando SPS .....	50
3.	MATERIAIS E MÉTODOS .....	58
3.1.	Preparação dos substratos de ZEI .....	59
3.1.1.	Preparação da amostra para sinterização .....	59
3.1.2.	Sinterização das amostras de ZEI .....	61
3.1.3.	Remoção da contaminação por carbono nas amostras .....	62
3.1.4.	Determinação da densidade pelo método de Arquimedes .....	63
3.1.5.	Procedimentos ceramográficos .....	64
3.1.6.	Limpeza do substrato para deposição .....	65
3.2.	Preparação das soluções precursoras .....	65
3.3.	Deposição dos filmes .....	67
3.3.1.	Deposição de filmes de CFLE em substrato de ZEI .....	68
3.3.2.	Deposição do filmes de ZEI em substrato de ZEI.....	68
3.3.3.	Deposição de filmes de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE.....	69
3.4.	Tratamento térmico dos filmes produzidos .....	71
3.5.	Caracterização morfológica .....	71
3.5.1.	Caracterização morfológica do substrato .....	72
3.5.2.	Caracterização morfológica dos filmes .....	72
3.6.	Caracterização estrutural.....	73
3.6.1.	Caracterização estrutural do substrato de ZEI .....	73
3.6.2.	Caracterização estrutural dos filmes de ZEI+ ZEI- CFLE+CFLE.....	74
3.7.	Caracterização elétrica .....	74
3.7.1.	Caracterização elétrica do substrato de ZEI.....	76
3.7.2.	Caracterização elétrica dos filmes de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE .....	77
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	78
4.1.	Construção e avaliação do sistema para obtenção da condutividade elétrica em função da temperatura.....	78
4.1.1.	Construção do aquecedor .....	79
4.1.2.	Construção do painel de controle .....	80
4.1.3.	Avaliação do aquecedor do sistema para obtenção da condutividade elétrica em função da temperatura .....	82
4.2.	Caracterização do substrato de ZEI .....	83
4.2.1.	Definição dos parâmetros de sinterização pelos resultados do teste de densidade de Arquimedes nos substratos de ZEI .....	84

4.2.2.	Caracterização morfológica do substrato de ZEI .....	85
4.2.3.	Caracterização elétrica do substrato de ZEI .....	88
4.2.4.	Caracterização estrutural do substrato de ZEI .....	88
4.3.	Construção e avaliação do SPA .....	90
4.3.1.	Sistema para controle de fluxo de solução precursora .....	90
4.3.2.	Construção do sistema para movimentação do atomizador .....	93
4.3.3.	Construção do aquecedor .....	97
4.3.4.	Construção do painel de controle .....	98
4.3.5.	Programação do microcontrolador .....	100
4.3.6.	Desenvolvimento da interface gráfica do SPA.....	100
4.3.6.1.	Tela de conexão e <i>menu</i> de opções do SPA.....	101
4.3.6.2.	Deposição Básica .....	101
4.3.6.3.	Deposição Gradual.....	104
4.3.7.	Avaliação do sistema de deposição do SPA .....	107
4.3.7.1.	Avaliação do controle de fluxo do SPA em deposição básica .....	107
4.3.7.2.	Avaliação do controle de fluxo em deposição gradual.....	108
4.3.7.3.	Avaliação do sistema de aquecimento do SPA .....	108
4.4.	Propriedades dos filmes produzidos.....	111
4.4.1.	Propriedades morfológicas do filme de ZEI .....	111
4.4.2.	Propriedades morfológica dos filmes de CFLE.....	113
4.4.3.	Propriedades morfológicas dos filmes ZEI+ZEI-CFLE+CFLE .....	114
4.4.4.	Propriedades estruturais dos filmes de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE.....	121
4.4.5.	Propriedades elétricas dos filmes ZEI+ZEI-CFLE+CFLE .....	124
5.	CONCLUSÃO .....	130
5.1.	Conclusão.....	130
5.2.	Trabalhos Publicados .....	132
5.3.	Sugestões para trabalhos futuros .....	132
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	134
7.	ANEXOS.....	149
7.1.	Anexo I - Ficha padrão JCPDS para ZEI8%.....	149
7.2.	Anexo II - Ficha padrão JCPDS para ZrO <sub>2</sub> .....	150
7.3.	Anexo III- Ficha padrão JCPDS para CFLE .....	151

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2-1 Configuração básica de uma célula de PaCOS (a) (adaptado de (Vohs, 2002)); Empilhamento de pilhas unitárias em uma PaCOS(b) (adaptado de (Eziashi <i>et al.</i> , 2013)).	6
Figura 2-2 Influências das perdas no potencial de uma pilha a combustível (Singhal e Kendall, 2003).	7
Figura 2-3 Características gerais necessárias aos componentes de uma PaCOS (adaptado de (Weber e Ivers-Tiffée, 2004)).	9
Figura 2-4 Estabilização da zircônia na forma cúbica pela adição de ítria (adaptado de (Bispo, 2015)).	11
Figura 2-5 Esquema da RTF, em um anodo de PaCOS. (a) Uma partícula ZEI não ativa, (b) Uma partícula de Ni, não ativa, (adaptado de (Gorte e Vohs, 2003)).	14
Figura 2-6 Problema do ciclo redox do anodo cermet Ni-ZEI, a) processo redox e b) mudança dimensional, (Sarantaridis e Atkinson, 2007).	16
Figura 2-7 Aprimoramento da RTF em um anodo de PaCOS pelo uso de materiais de condutividade mista (adaptado de (Zhao <i>et al.</i> , 2013)).	18
Figura 2-8 Diagrama esquemático do conceito de gradiente (adaptado de (Udupa <i>et al.</i> , 2014)).	19
Figura 2-9 Eletrodo com gradiente de porosidade (adaptado de (Hamedani <i>et al.</i> , 2008)).	20
Figura 2-10 Etapas de crescimento de um filme: a) nucleação; b) crescimento do núcleo c) e d) coalescência; f) formação de canais; g) formação de buracos de substrato exposto; h) filme contínuo (adaptado de (Maissel e Glang, 1970)).	23
Figura 2-11 Esquema simplificado de um sistema de deposição de filmes por spray-pirólise.	24
Figura 2-12 Morfologias de filmes depositados por spray-eletrostático em função da temperatura do substrato. (Chen <i>et al.</i> , 1996).	27
Figura 2-13 Modificações sofridas nas gotas no processo de spray-pirólise à medida que são transportadas do bico de atomização para o substrato. a) Com variação de temperatura do substrato (adaptado de (Viguié e Spitz, 1975)); b) Com modificação na dimensão inicial da gota (adaptado de (Siefert, 1984)).	28
Figura 2-14 Mapeamento da temperatura do ar em função da distância até o substrato (adaptado de (Filipovic, 2013)).	30
Figura 2-15 Esquemático do sistema de deposição com movimento equatorial: 1) entrada de solução precursora; 2) atomizador; 3) chapa aquecedora e substrato (Rodrigues, 2008).	31
Figura 2-16 A) Alteração da distribuição do volume de gotas em função da pressão do gás de arraste. Micrografias dos filmes de CFLE (como depositado), com concentração de 0,04M e tempo de 30 min., depositados em diferentes pressões: B) 0,5 bar, C) 1,5 bar, D) 3,0 bar (adaptado de (Beckel <i>et al.</i> , 2006)).	32
Figura 2-17 Influência da temperatura e do tempo de tratamento térmico no tamanho médio do grão, em filmes de CFLE, depositados por spray-pirólise (adaptado de (Beckel <i>et al.</i> , 2008)).	34

Figura 2-18 Influência da temperatura e do tempo de tratamento térmico na porosidade dos filmes de CFLE, (adaptado de (Beckel <i>et al.</i> , 2008)).	34
Figura 2-19 Variação do produto $\sigma T$ em função da temperatura de medida para	35
Figura 2-20 Curvas médias para a variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para filmes de estequiometria $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ tratados termicamente a 800°C: (A) 0 h, (B) 1 h, (C) 2 h, (D) 4 h e (E) 6 h, respectivamente (Guimarães, 2009).	35
Figura 2-21 Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da	36
Figura 2-22 Diagrama esquemático do sistema de deposição por spray-pirólise	37
Figura 2-23 Imagens por microscopia confocal da microestrutura da superfície de filme de CFLE com material composto de transição, depositado em substrato de ZEI, pelo sistema de spray-pirólise modificado: (A) 430X-3D, (B) 430X, (C) 1075X-3D, (D) 1075X, (E) 10682X, (F) 17091X (Guimarães, 2013).	38
Figura 2-24 Variação do produto $\sigma T$ em função da temperatura de medida para filmes de CFLE com camada gradual de CFLE+ZEI, depositados por Spray-pirólise modificado sobre substratos de ZEI com diferentes fluxos, tratados termicamente a 800 °C durante 4 horas (Guimarães, 2013).	39
Figura 2-25 Configuração típica de um sistema SPS (Guillon <i>et al.</i> , 2014).	41
Figura 2-26 Esquemático do fluxo de corrente no caso de: (a) pó e matriz condutores, (b) pó isolante e matriz condutora, (c) pó condutor e matriz isolante (Guillon <i>et al.</i> , 2014).	43
Figura 2-27 Fluxo da corrente pulsada através das partículas do pó. Dissipação de energia em escala microscópica (adaptado de (Suárez <i>et al.</i> , 2013)).	47
Figura 2-28 Exemplo de padrão de pulsos utilizado em SPS (adaptado de (Chunping e Kaifeng, 2013)).	48
Figura 2-29 Exemplos de padrões de pulso em SPS (adaptado de (Chen <i>et al.</i> , 2005)).	49
Figura 2-30 Dependência dos valores de corrente média, pico e RMS no padrão de pulsos (adaptado de (Chen <i>et al.</i> , 2005)).	49
Figura 2-31 Efeito da pressão aplicada, sob temperatura de 1400°C, na densidade relativa e condutividade iônica da amostra de ZEI8% sinterizada por SPS (adaptado de (Chen <i>et al.</i> , 2003)).	52
Figura 2-32 Comparação entre os efeitos da temperatura de sinterização por SPS e convencional, na densidade relativa da amostra de ZEI8%. Para SPS a sinterização foi realizada em 3 min sob pressão de 23 MPa e o convencional foi de 50 MPa por 2 horas (adaptado de (Chen <i>et al.</i> , 2003)).	53
Figura 2-33 Comparação entre os efeitos da temperatura de sinterização por SPS e convencional, na condutividade iônica da amostra de ZEI8%. Para SPS a sinterização foi realizada em 3 min sob pressão de 23 MPa e o convencional foi de 50 MPa por 2 horas (adaptado de (Chen <i>et al.</i> , 2003)).	53
Figura 2-34 Micrografias obtidas por MEV das amostras sinterizadas: a) por SPS; b) por sinterização convencional (Chen <i>et al.</i> , 2003).	54

Figura 2-35 Deslocamento linear do eletrodo e derivada do deslocamento no experimento com 200°C/min de aquecimento e pressão de 106 MPa (adaptado de (Anselmi-Tamburini <i>et al.</i> , 2004)).	55
Figura 2-36 Esquema da modificação na matriz da SPS para elevadas pressões (adaptado de (Anselmi-Tamburini <i>et al.</i> , 2006)).	56
Figura 2-37 EDX da amostra: a) como sinterizada em SPS; b) após remoção do carbono pelo tratamento térmico em temperatura de 900°C, por 2 horas, em ar (adaptado de (Chen <i>et al.</i> , 2003)).	57
Figura 3-1 Metodologia empregada para a produção e caracterização dos filmes com gradiente de composição.	58
Figura 3-2 Esquema das dimensões da matriz e pistões de grafite densificados, utilizados na produção de substratos de ZEI por SPS.	60
Figura 3-3 a) Conjunto (Matriz, pistões e discos de grafite); b) Esquema do posicionamento dos elementos na matriz.	60
Figura 3-4 Fixação da matriz entre os eletrodos na câmara de vácuo.	61
Figura 3-5 Programação de Rampa e patamar de aquecimento, utilizada neste trabalho.	61
Figura 3-6 Programação de rampas e patamares utilizada na produção das amostras para o teste de densidade.	63
Figura 3-7 Aparato utilizado para obtenção do valor da massa imersa da amostra de ZEI para o teste de densidade.	64
Figura 3-8 Equipamento utilizado e ferramenta desenvolvida para o procedimento ceramográfico neste trabalho.	65
Figura 3-9 Ilustração das camadas dos filmes de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE depositados em substrato de ZEI, nesta tese, utilizando o SPA.	69
Figura 3-10 Ilustração do recurso que introduz ciclos de parada no fluxo da solução precursora, durante a deposição dos filmes.	70
Figura 3-11 Esquema simplificado do equipamento utilizado para caracterização elétrica.	75
Figura 4-1 Foto do equipamento (aquecedor e ponteiras) produzido para caracterização elétrica.	79
Figura 4-2 Detalhe do aquecedor com resistência de fio de Kanthal após algumas séries de utilização.	80
Figura 4-3 Esquema de ligação do Relé de Estado Sólido ao controlador de processo e chapa aquecedora do substrato.	80
Figura 4-4 Painel de controle do equipamento construído, nesta tese, para caracterização elétrica: a) vista interior: (1) Controlador de processo, (2) Relé de estado sólido, (3) Contator, (4) Disjuntor geral; b) vista frontal do painel (5) Botão de controle geral, (6) Botão para acionamento do circuito de potência.	82
Figura 4-5 Partida padrão do aquecedor do sistema de caracterização elétrica.	83
Figura 4-6 Fotografia das pastilhas produzidas para este trabalho: a) como sinterizadas; b) após tratamento térmico a 900 °C, em ar, por 2 horas.	83

Figura 4-7 Comparação entre os resultados obtidos por Chen e colaboradores com os obtidos nesta tese (adaptado de (Chen <i>et al.</i> , 2003)).....	85
Figura 4-8 Micrografia confocal do substrato de ZEI com aumento de 430x: (a) após a remoção do grafite; (b) após o lixamento até 1500 <i>mesh</i> ; (c) após o polimento; e (d) eletrólito de ZEI comercial.....	86
Figura 4-9 Linhas sobre as quais foram realizadas as medidas de rugosidade (a) antes do lixamento e (b) após o polimento (c) ZEI comercial.....	87
Figura 4-10 Curvas de caracterização elétrica das amostras ZEI comercial e ZEI produzida.....	88
Figura 4-11 Difratoograma de raios X do pó e da pastilha de ZEI com respectivos planos difratados. ....	89
Figura 4-12 Regulagem de fluxo de solução precursora utilizado em um sistema de deposição de filmes por spray-pirólise convencional. ....	91
Figura 4-13 Esquema do controle de fluxo com acionador de seringa desenvolvido nesta tese.....	92
Figura 4-14 Acionador de seringas desenvolvido e construído nesta tese. ....	92
Figura 4-15 Fotografia da parte eletromecânica do sistema desenvolvido nesta tese: (1), (2) e (3): motores de passo para deslocamento do atomizador nos eixos X, Y e Z, respectivamente; (4): Atomizador; (5): Chapa aquecedora; (6) válvula controladora de pressão para o gás de arraste; (7) suporte para instalação de pirômetro óptico e laser apontador. ....	94
Figura 4-16 Diagrama de tempo dos pulsos produzidos a partir do temporizador “timer 3” para controle de velocidade dos motores de passo que movimentam o atomizador.....	95
Figura 4-17 Varredura executada pelo atomizador durante a deposição: em azul movimento de ida; em vermelho, o movimento de volta. ....	95
Figura 4-18 Destaque para a escala graduada para referenciar a distância entre atomizador e substrato.....	96
Figura 4-19 Interface gráfica para controle manual do eixo Z e acionadores de seringa. ....	97
Figura 4-20 (a): Detalhe da máscara utilizada para limitar a região de deposição do filme no substrato; (b) fotografia de filmes produzidos com uso da máscara.....	98
Figura 4-21 Vista interna do painel de controle do sistema de deposição desenvolvido nesta tese (1) fonte de alimentação; (2) Controlador de temperatura; (3) Relé de estado sólido; (4) Microcontrolador Arduino com <i>Shield</i> RS-485; (5) Interface ( <i>EasyDriver</i> ); (6) Módulo Ponte-H. ....	99
Figura 4-22 Comunicação entre os componentes do sistema desenvolvido nesta tese. ....	100
Figura 4-23 Tela inicial do programa com <i>menu</i> de opções do SPA.....	101
Figura 4-24 Tela de interface para passagem de parâmetro da deposição básica. .	102
Figura 4-25 Esquema exemplificando a instalação de dois acionadores de seringa no sistema de deposição de filmes por spray-pirólise produzido nesta tese.....	105

Figura 4-26 Detalhe do aparato utilizado para combinar duas soluções precursoras. .....	106
Figura 4-27 Interface gráfica para deposição gradual desenvolvida nesta tese.....	107
Figura 4-28 Curva de partida do sistema de aquecimento produzido para esta tese. .....	109
Figura 4-29 Comportamento da temperatura na chapa aquecedora e na superfície do substrato, nas diferentes etapas do teste: (0-1) somente aquecedor ligado; (2-3) aquecedor e exaustor ligados; (4-5) aquecedor, exaustor e o fluxo de ar do gás de arraste ligados; (5-6) aquecedor, exaustor, fluxo de ar do gás de arraste ligados e liberação do fluxo da solução precursora.....	110
Figura 4-30 Micrografia, obtida por microscopia confocal (2136x), do filme de ZEI depositado em substrato de ZEI: fluxo da solução precursora = 0,5 mL/min, temperatura da chapa aquecedora = 400 °C; tempo de deposição = 40 min; com intervalo da 60x60s, com pré-tratamento térmico em 500°C por 30 min e tratamento térmico a 800°C por 4 horas. ....	111
Figura 4-31 Micrografia, obtida por microscopia confocal (2136x), do filme de ZEI depositado em substrato de ZEI: fluxo da solução precursora = 0,5 mL/min; temperatura da chapa aquecedora = 450 °C; tempo de deposição = 40 min, com intervalo da 60x60s; com pré-tratamento térmico em 500°C por 30 min; e tratamento térmico a 800°C por 4 horas. ....	112
Figura 4-32 Micrografias dos filmes de CFLE, depositados sobre substratos de ZEI, obtidas por microscopia confocal (1075x), com tempo de deposição igual a 20 minutos na etapa de finalização: (a) 400°C e (b) 450°C. ....	113
Figura 4-33 Macrografias dos filmes de CFLE depositados durante 30 minutos: (a) sem ciclos de parada; (b) com ciclos de 60x60s.....	114
Figura 4-34 Micrografia confocal (1075x). Vista da superfície dos filmes ZEI+ZEI-CFLE+CFLE, com gradiente de funcionalidade: (a) 400 °C 10 minutos; (b) 400 °C 20 minutos; (c) 450 °C 10 minutos e (d) 450 °C 20 minutos. ....	115
Figura 4-35 Micrografia confocal (1075x). Vista da superfície dos filmes ZEI+ZEI-CFLE+CFLE, com gradiente de funcionalidade: (a) 400 °C 30 minutos; (b) 400 °C 40 minutos; (c) 450 °C 30 minutos e (d) 450 °C 40 minutos. ....	116
Figura 4-36 Microscopia confocal para medição de espessura no filme de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE: Temperatura de deposição = 400°C; tempo de finalização = 40 minutos.....	117
Figura 4-37 Relatório estatístico das medidas realizadas por microscopia confocal para medição de espessura no filme de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE: Temperatura de deposição = 400°C; tempo de finalização = 40 minutos.....	117
Figura 4-38 Micrografia, obtida por microscopia confocal com aumento de 10682x, da vista transversal mostrando as camadas do filme de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE, com gradiente de composição, depositado sobre substrato de ZEI. Temperatura de deposição = 400 °C e tempo de deposição = 20 minutos. ....	119
Figura 4-39 Medição de espessura do filme de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE, com gradiente de composição, depositado sobre substrato de ZEI, utilizando microscopia confocal com aumento de 10682x. Vista da secção transversal mostrando as camadas do filme e medição de espessura. Temperatura de deposição = 400 °C e tempo de deposição = 20 minutos. ....	120



Figura 4-40 Difratoogramas de raios X do substrato de ZEI e dos filmes de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE, com gradiente de composição, depositados em substratos de ZEI: Tempo de deposição = 30 min na etapa de finalização; temperatura de deposição = 400 °C; fluxo da solução precursora = 0,5 mL/min, com intervalos de 60x60s. .... 121

Figura 4-41 Difratoograma de raios X do filme de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE, com gradiente de funcionalidade, depositado em substrato de ZEI: Tempo de deposição = 40 min na etapa de finalização; temperatura de deposição = 400 °C; fluxo da solução precursora = 0,5 mL/min, com intervalos de 60x60s. .... 123

Figura 4-42 Curvas da variação da condutividade elétrica em função da temperatura, dos filmes de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE, depositados a 400°C, com fluxo de 0,5 mL/min e intervalo de 60x60s. .... 125

Figura 4-43 Curvas da variação da condutividade elétrica em função da temperatura, dos filmes de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE, depositados a 450°C, com fluxo de 0,5 mL/min e intervalo de 60x60s. .... 125

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2-1 Comparação entre técnicas de fabricação de eletrodos para PaCOS (adaptado de (Flesner, 2009)).	25
Tabela 2-2 Energias de ativação de filmes de CFLE, com camada funcional com o material compósito de transição CFLE+ZEI, depositados por 20 min sobre substrato de ZEI com diferentes fluxos, tratados termicamente a 800°C durante 4 horas (adaptado de (Guimarães, 2013)).	39
Tabela 3-1 Especificações técnicas do equipamento de SPS, utilizado na produção dos substratos de ZEI.	59
Tabela 3-2 Precursores utilizados na preparação da solução de ZEI.	66
Tabela 3-3 Precursores utilizados na preparação da solução de CFLE.	66
Tabela 3-4 Tempos de deposição em cada etapa dos filmes de ZEI+CFLE-ZEI+CFLE em temperaturas de 400 e 450°C.	70
Tabela 4-1 Densidades relativa e aparente das amostras de ZEI8% produzidas por SPS.	84
Tabela 4-2 Medidas da rugosidade média por linha (Ra) e da média das rugosidades nas cinco linhas (Rm) para a amostra antes do lixamento até 1500 mesh e após o polimento.	87
Tabela 4-3 Medidas de espessura dos filmes de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE, obtidas por microscopia confocal (1075x).	118
Tabela 4-4 Comparação de resultados obtidos para medidas de espessuras dos filmes de CFLE e ZEI produzidos por Guimarães (2013) e os filmes produzidos neste trabalho.	119
Tabela 4-5 Energia de ativação do processo de condução elétrica para os filmes de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE, depositados a 400°C, com fluxo de 0,5 mL/min e intervalo de 60x60s.	126
Tabela 4-6 Energia de ativação do processo de condução elétrica para os filmes de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE, depositados a 450°C, com fluxo de 0,5 mL/min e intervalo de 60x60s.	126
Tabela 4-7 Estado da arte para trabalhos envolvendo deposição de filmes de CFLE, pela técnica de spray-pirólise, com respectivos substratos e valores de energia de ativação (Ea) do processo de condução elétrica, informados.	127
Tabela 4-8 Estado da arte para trabalhos envolvendo eletrodo de CFLE, fabricados por serigrafia e <i>slurry painting</i> (Slurry), com respectivos substratos e valores de energia de ativação (Ea) do processo de condução elétrica, informados.	127
Tabela 4-9 Condutividade elétrica estimada a 800 °C, dos filmes de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE, depositados a 400 °C, com fluxo de 0,5 mL/min, intervalo de 60x60s.	128
Tabela 4-10 Condutividade elétrica estimada a 800 °C, dos filmes de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE, depositados a 450 °C, com fluxo de 0,5 mL/min, intervalo de 60x60s.	128
Tabela 4-11 Condutividade elétrica estimada, a 800°C obtida por diferentes pesquisadores.	129

## ABREVIATURAS E UNIDADES DE MEDIDA

A - Amper

Å - Angstrom =  $10^{-10}$  m

AlN - Nitreto de alumínio

CDG - Céria dopada com gadolína

CDS - Céria dopada com Samário

CERMET - Compósito, obtido a partir da mixagem de metal com cerâmica

CET - Coeficiente de expansão térmica

CFLE - Cobaltita férrica de lantânio dopada com estrôncio

CO - Monóxido de carbono

CVD - Deposição química em fase de vapor

DC - *Direct current* (Corrente contínua)

DRX - difração de raios X

EDX - Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

Ea - Energia de ativação

eV - eletrovolt.

GΩ - Giga Ohm

GLDEM - Galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio

°C - Grau centígrado

H<sub>2</sub> - Molécula de hidrogênio

H<sub>2</sub>O - Molécula de água

INPI - Instituto Nacional de Propriedade intelectual

JCPDS - *Joint Committee on Diffraction Standards*

KN - Kilonewton =  $10^3$  Newtons.

μm - Micrometro =  $10^{-6}$  metros

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MFG - Materiais com funcionalidade gradual

MLE - Manganita de lantânio dopada com estrôncio

M Pa - Megapascal =  $10^6$  Pascal

mL/min - mililitros por minutos

mm - Milímetro =  $10^{-3}$  metros

Ni- Níquel

NiO - Óxido de níquel

nm – Nanômetro =  $10^{-9}$  metros

O<sub>2</sub> - Molécula de oxigênio  
Pa - Pascal  
PC - Computador pessoal  
PaCOS - Pilhas a Combustível de Óxido Sólido  
PID - Proporcional Integral Derivativo  
PVD - Deposição física em fase de vapor  
RTF - Região de Tripla Fase  
SPA - Spray pirólise Autolmatizado  
SPS - *Spark Plasma Sintering*  
S/cm - Siemens por centímetros  
TiB<sub>2</sub> - Diboreto de titânio  
ZEI - Zircônia estabilizada com ítria

## 1. INTRODUÇÃO

A técnica de spray-pirólise tem sido utilizada para produção de uma grande variedade de filmes, os quais são utilizados em diferentes dispositivos, tais como óxido condutor transparente (Da Silva, 2014), displays planos luminescentes (Henrique, 2014; Viana, 2005) células solares (Manhanini, 2015; Lengruber, 2014), sensores de gás (Sanchez, 2014; Babar *et al.*, 2011) e Pilha a Combustível de Óxidos Sólidos (PaCOS) (Rangel, 2016; Guimarães, 2013). Muitos autores são unânimes em relatar que o método de deposição por spray-pirólise é muito simples, de baixo custo, apresenta elevada taxa de deposição, possui uma boa flexibilidade e viabilidade industrial, sendo considerado um método de alta eficiência (Dhonge *et al.*, 2011). Muitas vezes as propriedades dos filmes finos depositados dependem das condições de preparação (Filipovic, 2013). A principal crítica que envolve a utilização desta técnica, desestimulando o seu uso, é que ela é extremamente dependente da perícia do operador para conseguir reprodutibilidade nos produtos (Rodrigues, 2008). Além disso, os equipamentos utilizados tradicionalmente para este fim dificultam a fabricação de estruturas mais complexas, como estruturas multicamadas e filmes com gradiente de funcionalidade, os quais têm revelado grande aplicabilidade no estado da arte (Udupa *et al.*, 2014).

Este trabalho teve como principal objetivo a fabricação de um equipamento para deposição de filmes por Spray-Pirólise Automatizado (SPA), de forma a permitir um maior controle sobre os parâmetros de deposição, com menor dependência da perícia do operador, bem como possibilitar a deposição de estruturas mais complexas. O equipamento desenvolvido foi registrado no Instituto Nacional de Propriedade intelectual (INPI) sob o código BR 10 2016 027022 7.

Foram desenvolvidos dois programas: um para aplicação em computador pessoal (PC), onde se desenvolveu uma interface gráfica para passagem de parâmetros e monitoração do processo; e outro para o microcontrolador que atua no controle direto do hardware (motores e aquecimento). Neste trabalho o sistema, além de permitir maior controle dos parâmetros de deposição, possibilitou a produção de filmes de ZEI-CFLE com gradiente de composição. Filmes com estas características são fortes candidatos à utilização como eletrodos (anodo e/ou catodo) de PaCOS, principalmente quando o eletrólito é de zircônia estabilizada com ítria (ZEI). O sistema desenvolvido (SPA) fornecerá suporte para diversas

investigações em trabalhos futuros, pois possibilita a deposição de filmes multicamadas, com gradiente de porosidade, gradiente de composição, gradiente de concentração e outras estruturas combinadas, além de maior confiabilidade na definição dos parâmetros de deposição. O SPA possibilita a movimentação do atomizador nas coordenadas XYZ, inferindo maior homogeneidade no produto, bem como permitindo a deposição em mais de uma amostra simultaneamente. Além disso, garante a manutenção do fluxo da solução precursora e temperatura de substrato durante toda deposição. Adicionalmente, a utilização deste sistema, reduziu significativamente o desperdício de material utilizado como precursor que ocorre em sistemas tradicionais.

Outro problema enfrentado pelos pesquisadores do grupo de pesquisa em filmes cerâmicos do LAMAV, diz respeito ao equipamento utilizado para caracterização elétrica, com teste de duas pontas, para avaliação da condutividade em função da temperatura e subsequente determinação da energia de ativação do processo de condução dos filmes produzidos. O sistema convencional introduz uma série de incertezas e falta de confiabilidade nos resultados. Como parte deste trabalho, foi construído um sistema com controle automático de temperatura. Esta modificação permite a estabilização da temperatura em valores programados, aumentando a confiabilidade das medições executadas. Outra melhoria neste sistema foi a modificação nas ponteiros que permitiram a realização dos testes sem a necessidade de uso da cola de prata.

Nos dias atuais, uma grande preocupação com o desenvolvimento de processos de produção de energia limpa e renovável tem motivado uma gama expressiva de pesquisadores. O principal objetivo é reduzir a ameaça ambiental do aquecimento global e superar a natureza finita das reservas de combustíveis fósseis. A inegável importância da energia como propulsora do desenvolvimento, justifica os investimentos em pesquisa de novas formas de produzi-la. Uma das alternativas para a geração de energia com alta eficiência e desprezível emissão de gases poluentes é a pilha a combustível. Atualmente, esta tecnologia representa uma das alternativas mais promissoras para aplicações como fonte de energia elétrica em sistemas estacionários e móveis.

Uma pilha a combustível é um dispositivo que converte diretamente a energia química de um combustível em eletricidade. Entre os diferentes tipos disponíveis, a Pilha a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS) mostrou grande potencial para a

produção em escala comercial. Este tipo de pilha a combustível é chamado PaCOS por causa do eletrólito sólido usado, que é feito geralmente de material cerâmico (Menzler e Tietz, 2010).

Basicamente, uma PaCOS é constituída de um eletrólito interposto entre dois eletrodos (anodo e catodo). A técnica normalmente utilizada para permitir a junção dos eletrodos ao eletrólito consiste em misturar as partículas de um metal a um material cerâmico (preferencialmente do mesmo constituinte do eletrólito), formando assim um compósito conhecido como cermet (cerâmica-metal) para atuar como condutor iônico e eletrônico. Este artifício permite, não só maior aderência entre as partes, como estende a condução iônica do eletrólito para dentro dos eletrodos, aumentando a área funcional para reações eletroquímicas (Singhal e Kendall, 2003). Os metais característicos dos eletrodos da PaCOS normalmente possuem coeficiente de expansão térmica diferente do material utilizado como eletrólito, bem como a dificuldade de conseguir boa aderência entre ambos.

A utilização do níquel (Ni) como metal no cermet está consolidada e é o eletrocatalisador preferido para PaCOS. No entanto, o Ni é também um bom catalisador para a reação de craqueamento na utilização de hidrocarbonetos (Faro *et al.* 2011). A alimentação direta de álcoois numa PaCOS, na presença de um anodo baseado em Ni, resultaria em deposição de carbono e degradação rápida e irreversível (Mirzababaei e Chuang, 2014).

Um dos recursos que vem sendo experimentado por pesquisadores é a substituição total ou parcial do níquel por outro metal (McIntosh e Gorte, 2004; Resini *et al.*, 2008; Fiúza *et al.*, 2010).

Outra opção que tem sido testada nas pesquisas mais recentes é a utilização de estrutura tipo perovskita nas aplicações em PaCOS para operação em temperatura intermediária (550 – 700 °C). Neste contexto a cobaltita férrica de lantânio dopada com estrôncio (CFLE) tem revelado boa aceitação (Faro *et al.*, 2011; Mirzababaei e Chuang, 2014) e sua combinação com o eletrólito zircônia estabilizada com ítria (ZEI) tem apresentado excelentes resultados (Fisher II e Chuang, 2009).

Além da propriedade de ser bom condutor misto (eletrônico e iônico) a perovskita CFLE também apresenta bom desempenho como catalisador para redução de oxigênio, sendo utilizada com eficiência como catodo de PaCOS (Szymczewska *et al.*, 2016; Wang e Mogensen, 2005; Hartley *et al.*, 2000).

O estado da arte aponta para utilização de materiais com gradiente de funcionalidade obtido pela modificação gradual na composição e/ou porosidade dos mesmos. Neste contexto, pesquisadores têm investido no desenvolvimento de eletrodos para PaCOS com funcionalidade gradual. Permitindo melhor ajuste dos coeficientes de expansão térmica com o eletrólito e maior área para realização das reações eletroquímicas.

A descoberta de Nernst (Walther Hermann Nernst) por volta de 1890, sobre as propriedades da Zircônia estabilizada, a qual se comporta como isolante à temperatura ambiente, exibe comportamento de condutor iônico à temperatura entre 600 e 1000 °C e se torna condutor iônico e eletrônico à temperatura em torno de 1500 °C (Singhal e Kendall, 2003), desencadeou uma série de pesquisas que perduram até hoje. A condutividade iônica deste material sugeriu a obtenção de um eletrólito para PaCOS para utilização em temperaturas entre 600 °C e 1000 °C. A zircônia estabilizada com ítria tem sido amplamente utilizada para esta finalidade (Han *et al.*, 2007; Szymczewska *et al.*, 2016).

Uma das técnicas utilizadas para fabricação de eletrólitos para PaCOS é a sinterização de pós cerâmicos. Mais recentemente, pesquisadores têm experimentado, com sucesso, a sinterização por plasma produzido por descarga elétrica (*Spark Plasma Sintering-SPS*).

A sinterização por SPS tem sido muito utilizada nas últimas décadas por suas vantagens em relação ao método tradicional. Embora a maioria dos trabalhos publicados esteja relacionada à pesquisa de materiais considerados de difícil sinterização, como compósitos à base de diboreto de titânio (TiB<sub>2</sub>) e nitreto de alumínio (AlN) (Pessanha Junior, 2014), algumas pesquisas relacionadas à fabricação de eletrólitos para PaCOS têm atraído a atenção de pesquisadores (Anselmi-Tamburini *et al.*, 2006); (Chen *et al.*, 2004); (Chen *et al.*, 2003). Este processo permite a utilização de temperaturas mais baixas e tempos muito menores, comparado com a sinterização convencional, produzindo alta densificação com pequeno crescimento de grãos (Trombini *et al.*, 2007).

Para realização deste trabalho, foram sinterizadas pastilhas de ZEI a partir de nano-pós de zircônia estabilizada com 8%mol de ítria, utilizando o equipamento de SPS disponível no setor de materiais superduros (UENF-CCT-LAMAV). As pastilhas foram utilizadas como substrato (eletrólito) para deposição dos filmes.



## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. Pilhas a Combustível**

A pilha a combustível é um equipamento no qual são consumidos um agente redutor (combustível) e um agente oxidante (comburente), com o objetivo de gerar energia elétrica. Neste equipamento, ao contrário das baterias ou das pilhas convencionais, estes agentes químicos são fornecidos e consumidos continuamente (Amado *et al.*, 2007).

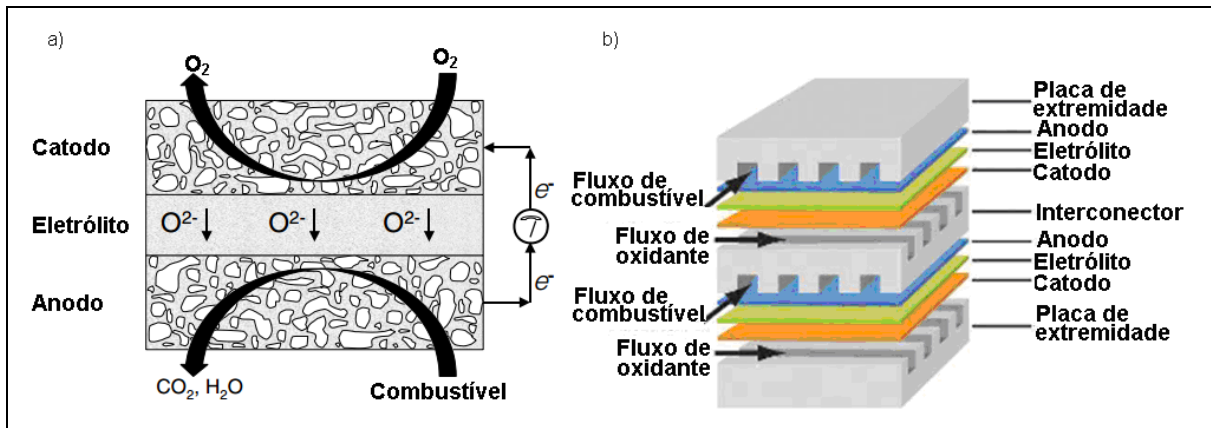
### **2.2. Pilhas a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS)**

Pilhas a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS), destacam-se das demais por possuírem todos os componentes no estado sólido. As PaCOS são consideradas as pilhas a combustível de maior eficiência e operam em altas temperaturas (entre 500°C e 1000°C) (Singhal e Kendall, 2003). Em sistemas projetados para capturar e utilizar o calor residual do sistema (co-geração), a eficiência global de uso do combustível pode chegar a 70% - 90% (Weber e Ivers-Tiffée, 2004). Ao operar em alta temperatura elimina a necessidade de catalisador de metal nobre, reduzindo assim o custo. Também possibilita reformar combustíveis internamente à PaCOS, o que permite a utilização de uma variedade de combustíveis e reduz o custo associado com a adição de um reformador para o sistema.

A operação em alta temperatura tem desvantagens como: um elevado tempo de partida e requer blindagem térmica significativa para reter o calor e proteger as pessoas. Sendo assim, não é interessante para aplicações em veículos e pequenas aplicações portáteis. A alta temperatura de operação, também coloca rigorosos requisitos de durabilidade de materiais. O desenvolvimento de materiais de baixo custo com alta durabilidade em temperaturas operacionais compatíveis é o desafio técnico fundamental que enfrenta essa tecnologia (Singhal e Kendall, 2003).

#### **2.2.1. Princípio de funcionamento da PaCOS.**

Não diferente das demais pilhas, os componentes básicos de uma PaCOS são: eletrólito; anodo e catodo. A Figura 2-1 mostra a configuração básica de uma PaCOS conectada a um circuito externo (a) e o esquema de empilhamento de uma PaCOS com duas pilhas e interconector.



**Figura 2-1** Configuração básica de uma célula de PaCOS (a) (adaptado de (Vohs, 2002)); Empilhamento de pilhas unitárias em uma PaCOS (b) (adaptado de (Eziashi *et al.*, 2013)).

As reações eletroquímicas ocorrem nos eletrodos. No lado do catodo, o gás oxidante ( $O_2$ ) sofre redução ao receber elétrons através do circuito externo dissociando-se e formando íons  $O^{2-}$ . Os íons de oxigênio atravessam o eletrólito em direção ao anodo. No anodo estes íons terão o papel de oxidar o combustível ( $H_2$ ) com liberação de elétrons. Os elétrons são transportados externamente em direção ao catodo, fechando o circuito. Além da produção de eletricidade, este processo produz calor em função das perdas e água como resíduo. Dependendo do combustível utilizado, pode também produzir dióxido de carbono (Venâncio, 2011).

As reações eletroquímicas que ocorrem no anodo, oxidando o combustível e liberando elétrons, podem ser escritas como:



No catodo, a equação que representa a reação eletroquímica, a qual os elétrons recebidos provocam a dissociação da molécula de  $O_2$  em íons é:



As reações eletroquímicas ocorrem numa região definida como camada funcional, que avança de  $10\mu\text{m}$  a  $20\mu\text{m}$  no eletrodo a partir da interface eletrólito/eletrodo (McIntosh e Gorte, 2004). Esta região é chamada Região de Tripla Fase (RTF), onde estão em contato a fase condutora de íons, a fase condutora eletrônica e a fase gasosa (Ayabe *et al.*, 2012).

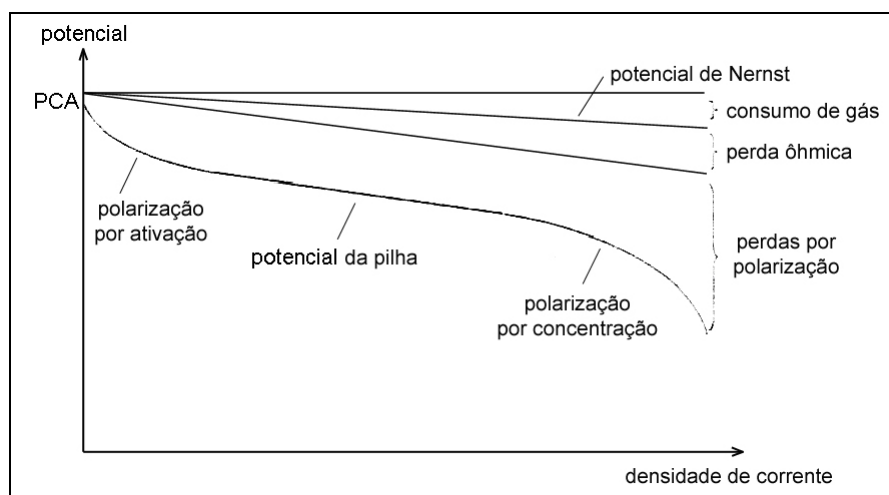
### 2.3. Desempenho de uma PaCOS.

Na prática, o potencial atingido por uma pilha a combustível não é igual ao ideal, devido à ocorrência de perdas inerentes ao processo. Estas perdas são divididas em três categorias: perda ôhmica, perda por polarização por ativação e perda por polarização por concentração (difusão) (Liu *et al.* 2012). Além disso, o potencial real de uma pilha a combustível pode ser alterado por diversos fatores como temperatura de operação, pressão e combustível utilizado. A Figura 2-2 ilustra uma curva esquemática de potencial versus densidade de corrente, onde são mostradas as influências das perdas no potencial de uma pilha a combustível (Singhal e Kendall, 2003).

Desta maneira, costuma-se expressar o potencial de uma PaCOS em função das diversas perdas que estas apresentam. O potencial real de uma pilha a combustível pode ser dada pela equação (Haile, 2003):

$$E = E_{eq} - (E_L + \eta_{\Omega} + \eta_{At} + \eta_{Conc}) \quad (\text{Eq. 2-3})$$

onde  $E_L$  pode ser atribuído ao vazamento de gás através do eletrólito causado por uma selagem ineficiente, ou à presença de pequenas trincas, ou à condutividade eletrônica parcial através deste.



**Figura 2-2** Influências das perdas no potencial de uma pilha a combustível (Singhal e Kendall, 2003).

A perda ôhmica  $\eta_{\Omega}$  é proporcional à densidade de corrente e, portanto, varia de acordo com a lei de Ohm. Depende das resistências oferecidas ao fluxo das cargas elétricas. A perda ôhmica pode ser expressa pela Equação 2-4:

$$\eta_{\Omega} = i \times (R_{\text{eletrônica}} + R_{\text{iônica}} + R_{\text{contato}}) \quad (\text{Eq. 2-4})$$

onde  $R_{\text{eletrônica}}$  se refere à oposição à corrente eletrônica, tanto nos eletrodos como nos coletores de corrente e fios,  $R_{\text{iônica}}$  representa a oposição ao fluxo de íons principalmente no eletrólito e  $R_{\text{contato}}$  corresponde à resistência de contato ou da interface entre os eletrodos e o eletrólito (Haile, 2003).

A perda por ativação ( $\eta_{At}$ ) corresponde à energia de ativação necessária para a transferência de cargas. A polarização por ativação é dominante em baixos valores de densidade de corrente, e depende de alguns fatores como: o material eletrocatalítico e sua microestrutura; atividade dos reagentes e condições operacionais como temperatura e pressão.

A perda por polarização por concentração ou perda por transferência de massa, é causada pelas limitações no transporte de massa dos reagentes aos sítios reativos e para longe deles. Conforme mostrado no gráfico da Figura 2-2, a perda por concentração é a dominante a altas densidades de corrente. A polarização por concentração é extremamente dependente dos coeficientes de difusão dos sistemas binários e dos coeficientes de difusão de Knudsen das espécies envolvidas. A difusão binária quando a interação molécula-molécula é dominante e difusão de Knudsen quando a interação molécula superfície é dominante (Liu *et al.*, 2012). A perda por polarização por concentração também é influenciada pelas pressões parciais dos reagentes e produtos (Liu *et al.*, 2012).

Em PaCOS funcionando a temperaturas baixas, as perdas por polarização por concentração e polarização de ativação são mais significativas. Em contrapartida as perdas ôhmicas são mais significativas nas PaCOS com temperaturas mais altas (Trindade, 2008).

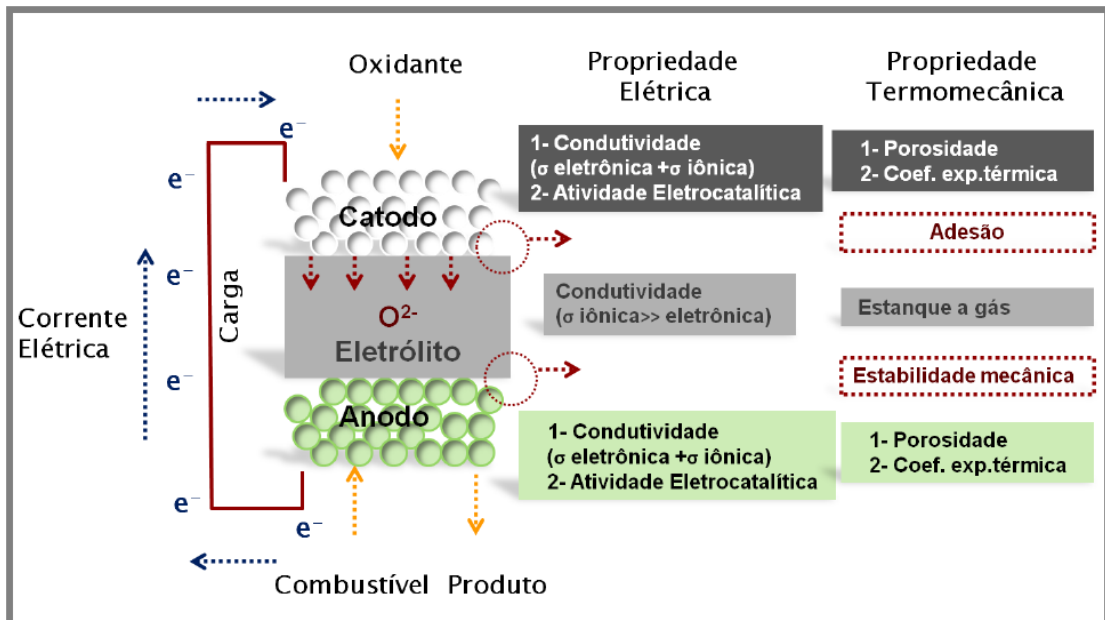
No caso de aplicações com hidrocarbonetos e álcoois, a perda por polarização por concentração deve apresentar valores ainda mais significativos devido ao maior peso molecular com menor difusão do gás combustível (Venâncio *et al.* 2008).

## 2.4. Características dos componentes empregados nas PaCOS

Os materiais constituintes de uma PaCOS devem possuir características químicas e físicas excepcionais para trabalhar em ambientes severos. Mudanças nas condições de operação como altas pressões, altas temperaturas, alteração na

composição do gás e redução da concentração de impurezas são as principais alternativas na busca por maior flexibilidade e desempenho (Venâncio, 2011).

Alguns dos principais requisitos necessários aos componentes de uma PaCOS estão ilustrados na Figura 2-3.



**Figura 2-3** Características gerais necessárias aos componentes de uma PaCOS (adaptado de (Weber e Ivers-Tiffée, 2004)).

### 2.4.1. Características do Eletrólito

Para que um material possa servir de eletrólito sólido deve possuir algumas propriedades essenciais. A principal delas é que deve ser um isolante eletrônico (Haile, 2003; Yamamoto, 2000), ou seja, possuir uma condutividade eletrônica desprezível, mas deve ter uma elevada condutividade iônica (Yamamoto, 2000; Haile, 2003; Gusso, 2008; Venâncio, 2011) na temperatura de operação da pilha.

Segundo Singhal e Kendall (2003), as principais características exigidas do eletrólito são:

- Elevada densidade e estanqueidade para impedir o contato entre os reagentes;
- Condutividade iônica elevada (maior que  $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ ) para conduzir os íons internamente, promovendo o balanço com a corrente eletrônica externa;
- Isolante para condução eletrônica garantindo que a condução elétrica ocorra apenas pelo circuito externo;

- Deve possuir a menor espessura possível para diminuir a resistência iônica;
- Deve possuir a maior área possível, para garantir maior densidade de corrente;
- Deve ser resistente a choque térmico;
- Deve ser economicamente processável.

Adicionalmente, segundo Gusso (2008):

- Deve ser estável quimicamente no ambiente de trabalho, em atmosferas redutoras e oxidantes;
- Deve também possuir boa estabilidade mecânica à temperatura ambiente, para não trincar-se durante a sua fabricação ou durante o tempo de vida útil da PaCOS;
- Deve ter coeficiente de expansão térmica compatível com os demais componentes da PaCOS e também compatibilidade química com estes materiais.

Outra abordagem sobre o eletrólito está relacionada à espécie transportada através dele. Em alguns projetos o eletrólito atua como condutor aniônico e sua função é transportar íons  $O^{2-}$ . Em outra arquitetura, a espécie transportada são íons  $H^+$  e neste caso, o eletrólito é caracterizado como condutor protônico. Nas duas configurações o produto da reação é o mesmo: água. No caso da condução protônica a água se forma no catodo e no caso da condução aniônica, no anodo.

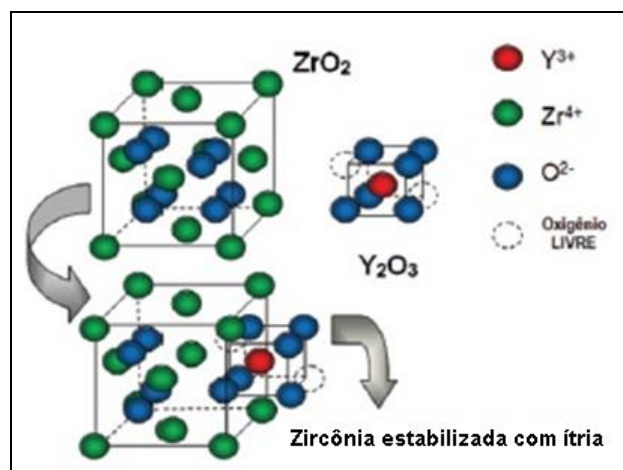
A condução iônica se dá por meio da migração de vacâncias de oxigênio, as quais são defeitos criados na rede cristalina pelo processo de dopagem. As vacâncias são introduzidas quando os compostos são dopados com cátions de menor valência. Dentre os materiais condutores iônicos mais estudados para fins de utilização em PaCOS estão: a zircônia estabilizada com ítria (ZEI), na qual as vacâncias são criadas pela substituição de  $Zr^{4+}$  por  $Y^{3+}$  na faixa de 8 a 10 % em mol, a céria dopada com gadolína (CDG) com substituição de  $Ce^{4+}$  por  $Gd^{3+}$  em 10 ou 20 % em mol, e o galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio (GLDEM) (De Florio *et al.*, 2004).

#### **2.4.1.1. Eletrólito de Zircônia Estabilizada com Ítria**

Na sua forma pura a zircônia não serve como um bom eletrólito, uma vez que sua condutividade iônica é muito baixa. A zircônia estabilizada, especialmente a

estabilizada com ítria, é o eletrólito mais utilizado em PaCOS, pois possui um adequado nível de condutividade iônica e exibe estabilidade em ambas as atmosferas, oxidante e redutora, além de apresentar excelentes propriedades mecânicas (Mogensen, 2004).

À temperatura ambiente, a zircônia pura tem estrutura cristalina monoclinica. A estrutura monoclinica muda para a forma tetragonal acima de 1170°C e para a estrutura cúbica acima de 2370°C. A transformação tetragonal – monoclinica é associada com um aumento do volume da estrutura cristalina (3 a 5%) (Badwal e Foger, 1996). A adição de certa quantidade de dopantes estabiliza a estrutura cúbica da zircônia na temperatura ambiente e impede as transições de fase cristalina. Esta estabilização é feita através da substituição de parte dos cátions  $Zr^{4+}$  por cátions divalentes ou trivalentes, de tamanho apropriado. Esta substituição não somente estabiliza a estrutura cúbica, mas também cria vacâncias de oxigênio, de maneira que ocorra a compensação de cargas. Os dopantes mais utilizados são os óxidos de cálcio, óxido de magnésio, óxido de escândio e, principalmente, o óxido de ítria (Amado *et al.*, 2007). A Figura 2-4 mostra estrutura da zircônia estabilizada com ítria na forma cúbica.



**Figura 2-4** Estabilização da zircônia na forma cúbica pela adição de ítria (adaptado de (Bispo, 2015)).

O princípio da eletroneutralidade exige que uma vacância de oxigênio seja gerada para cada dois íons incorporados na rede cristalina. Com o aumento da concentração de dopante a concentração de vacâncias aumenta, resultando em um aumento da condutividade iônica. No entanto, esse aumento apresenta um máximo e depois decresce rapidamente. Este decréscimo da condutividade em altas

concentrações de dopantes é atribuído aos defeitos de ordenamento, vacâncias presas em clusters, ou interação eletrostática. No caso da zircônia estabilizada com ítria, este máximo é obtido com 8% em mol de  $Y_2O_3$  (Haile, 2003).

A zircônia estabilizada com ítria tem uma condutividade iônica adequada a temperaturas acima de  $800^\circ C$ , desde que camadas finas (espessura menor que  $20 \mu m$ ) e densas possam ser fabricadas. Estas camadas devem ser livres de impurezas e com apropriada concentração do dopante. A zircônia estabilizada é quimicamente inerte aos gases reagentes e à maioria dos materiais de eletrodos. A exceção é para catodos que contenham lantânio. Nesse caso, há possibilidade de formação da fase  $La_2Zr_2O_7$  e  $SrZrO_3$  com estrutura pirocloro na interface entre eletrólito e eletrodo (Szymczewska *et al.*, 2016; Steele, 2000). Esta fase apresenta menor condutividade iônica que a zircônia estabilizada e produz um bloqueio à migração de íons  $O^{2-}$  através da interface. Em termos gerais, a zircônia estabilizada com ítria é o eletrólito sólido mais desenvolvido para a fabricação de PaCOS de alta temperatura, comercialmente viáveis.

Os altos custos aliados aos requisitos de materiais têm favorecido o desenvolvimento PaCOS que operem a temperaturas intermediárias ( $500 - 800^\circ C$ ).

A geração de energia em temperaturas mais baixas favorece uma partida mais rápida e ajuda a reduzir a deterioração do desempenho visto em PaCOS de altas temperaturas devido à oxidação de materiais e instabilidade (Hui *et al.*, 2007).

Óxidos condutores iônicos à base de cério, principalmente a céria dopada com gadolínia, apresentam condutividade iônica muito superior à da ZEI. No entanto, alguns autores (Faro *et al.*, 2012; Haile, 2003) têm reportado que as cerâmicas à base de céria se tornam condutores mistos, resultando em curto-circuito interno da pilha, causando um decréscimo na voltagem de circuito aberto e utilização adicional de combustível. Consequentemente haverá uma diminuição da eficiência do sistema (Faro *et al.*, 2012).

#### **2.4.2. Características do Catodo.**

De acordo com o esquema mostrado na Figura 2-3, o catodo deve apresentar boa condutividade mista (iônica e eletrônica) e elevada atividade eletrocatalítica. Ao contrário do que se espera em um eletrólito, o catodo deve facilitar a difusão do gás comburente ( $O_2$ ) até a região de tripla fase. Por este motivo um nível de porosidade elevado é requerido. No entanto, a porosidade muito alta enfraquece o material.



Assim, um controle desta propriedade é de grande importância para o desempenho e robustez da PaCOS (Nascimento e Mohallem, 2009).

Quanto ao coeficiente de expansão térmica, a principal preocupação é que esteja ajustado ao do eletrólito para reduzir as tensões geradas durante a elevação de temperatura evitando fraturas na interface (Nascimento e Mohallem, 2009).

A atividade eletrocatalítica esperada no catodo é a capacidade de atomizar as moléculas de  $O_2$  produzindo assim os íons  $O^{2-}$  os quais serão conduzidos ao anodo através do eletrólito a fim de oxidar o combustível (Nascimento e Mohallem, 2009).

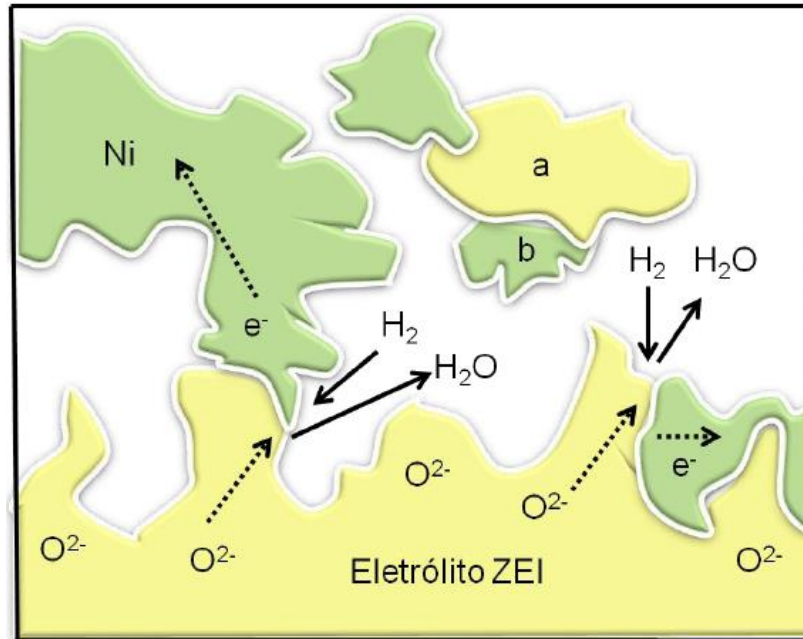
Além das características já citadas, para que esse eletrodo possa apresentar um bom desempenho é necessário que sejam atendidas exigências como: compatibilidade química com o eletrólito, interconectores e selantes e estabilidade química em atmosfera oxidante (Nascimento e Mohallem, 2009).

### **2.4.3. Características do Anodo**

O anodo tem a função de fornecer os sítios onde ocorrem as reações eletroquímicas de oxidação do gás combustível com os íons  $O^{2-}$  além de atuar como catalisador para estas reações. Esse eletrodo também tem a função de fornecer caminhos para que os elétrons produzidos sejam transportados do sítio de reação na interface anodo/eletrólito para os interconectores da PaCOS (Nascimento e Mohallem, 2009).

O desempenho de uma PaCOS é extremamente dependente da estrutura do anodo. Isto significa que o controle da microestrutura durante o processo de fabricação é um fator de extrema importância para o seu desempenho. As reações eletroquímicas ocorrem somente na Região de Tripla Fase (RTF), que é a região onde estão em contato o eletrólito, a fase do metal condutor de elétrons e a fase gasosa. A Figura 2-5 ilustra a região entre o eletrólito e o anodo, onde existe a RTF. Caso haja falha na conectividade em alguma das três fases, a reação não ocorre. Se os íons  $O^{2-}$  conduzidos através do eletrólito não conseguem atingir os sítios das reações, se as moléculas do combustível em fase gasosa não alcançam os sítios das reações, ou se os elétrons não podem ser removidos dos sítios, então esse sítio não pode contribuir para o desempenho da PaCOS. Na prática esta região não se estende mais que aproximadamente 10  $\mu m$  do eletrólito para o eletrodo (Gorte e Vohs, 2003).

Basicamente o anodo é constituído por uma composição de material cerâmico com um metal (cermet). Estes materiais normalmente são imiscíveis e não reativos numa ampla faixa de temperatura. O material cerâmico serve como estrutura onde as partículas de metal estão dispersas, impedindo que elas venham a se aglomerar durante o processo de operação da PaCOS e para ajustar o coeficiente de expansão térmica do anodo ao do eletrólito (Gorte e Vohs, 2003).



**Figura 2-5** Esquema da RTF, em um anodo de PaCOS. (a) Uma partícula ZEI não ativa, (b) Uma partícula de Ni, não ativa, (adaptado de (Gorte e Vohs, 2003)).

Reportando a Figura 2-3 observa-se que as principais propriedades elétricas exigidas do anodo são: atividade eletrocatalítica e condutividade mista (eletrônica e iônica) elevadas. Sob o ponto de vista termomecânico, uma preocupação é com a porosidade adequada e com o coeficiente de expansão térmica. A porosidade, bem como tamanho dos poros e tortuosidade, influencia na difusão do combustível refletindo na taxa de reação, porém o excesso de porosidade fragiliza o eletrodo. Valores típicos para porosidade encontrados em trabalhos estão entre 20% e 40% em volume (Minh, 2004). Quanto ao coeficiente de expansão térmica, a preocupação é que este deve ser compatível com os demais componentes com os quais está em contato, principalmente com o eletrólito para minimizar tensões durante as variações de temperatura na operação. Para minimizar as perdas por polarização por concentração, o anodo deve ser tão fino quanto possível, na ordem de microns (Virkar *et al.*, 2000).

Dependendo do combustível a ser utilizado o anodo deve possuir características que facilite a reforma interna do mesmo.

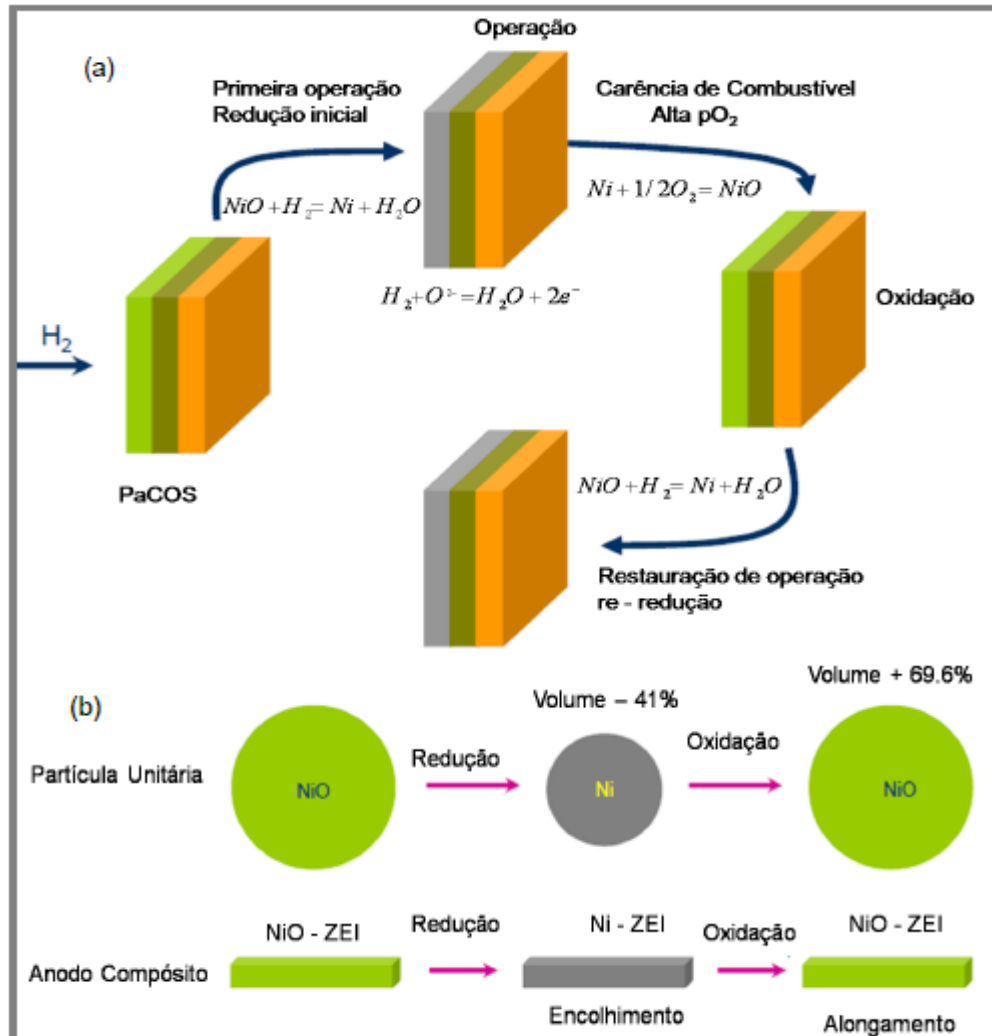
O material de anodo deve possuir, nas condições de operação da PaCOS, boa estabilidade física e química. Um aspecto importante da estabilidade exigida é a manutenção da integridade estrutural em todas as faixas de temperaturas a que este componente está sujeito: da temperatura de sinterização durante a fabricação até as condições normais de operação e ciclagens (Haile, 2003).

A atmosfera redutora presente no anodo da PaCOS permite o uso de metais como níquel, cobalto, platina, paládio, rutênio ou titânio (Wincewicz e Cooper, 2005). Um parâmetro para escolha do metal é a sua capacidade catalítica em função do combustível utilizado, da temperatura de operação da PaCOS e do custo. Normalmente, catalisadores para temperaturas mais baixas são feitos de metais nobres, portanto, mais caros. Até mesmo algumas ligas e combinações de metais, principalmente para o caso de utilização com hidrocarbonetos, estão sendo testadas (Venâncio, 2011).

No cermet anodo, baseado em níquel, o Ni exerce duas funções: catalisar a oxidação do combustível e conduzir elétrons. Apesar das inúmeras vantagens, o cermet anodo baseado em níquel apresenta algumas desvantagens. A primeira desvantagem deste anodo é a instabilidade mecânica causada pelo ciclo redox. Este processo é mostrado na Figura 2-6. O níquel dos cermet's anodos são obtidos pela redução de óxido de níquel (NiO) utilizado na preparação do compósito. Esta etapa provoca um aumento na porosidade do cermet melhorando a difusividade, mas quando exposto novamente ao ar, especialmente em altas temperaturas, ocorre a modificação da microestrutura de Ni para NiO, com um conseqüente aumento do volume, Figura 2-6b. Estas mudanças de fase geram tensões internas na estrutura podendo causar trincas e, eventualmente, a escamação. Este fenômeno tem sido abordado por vários pesquisadores (Pihlatie *et al.*, 2009) e diversas técnicas para minimizar o problema tem sido propostas. Alguns até relatam possíveis soluções, mas a questão também está relacionada à facilidade ou não do método em produzir em grande escala e a fatores econômicos (Sarantaridis e Atkinson, 2007).

O fenômeno de degradação do níquel tem sido estudado por um grupo formado por Chen e colaboradores (2011; 2012). Estes pesquisadores relataram a ocorrência de uma rápida degradação do níquel devido aos ciclos de redox quando a PaCOS está trabalhando sob alta densidade de corrente e, simultaneamente,

baixa quantidade de  $H_2$ . Segundo Chen o fenômeno é favorecido pela elevada relação entre a pressão parcial do  $H_2O$  produzido e a pressão parcial do combustível  $H_2$  no anodo.



**Figura 2-6** Problema do ciclo redox do anodo cermet Ni-ZEI, a) processo redox e b) mudança dimensional, (Sarantaridis e Atkinson, 2007).

Outra desvantagem do cermet baseado em Ni que tem sido relatada é a suscetibilidade à formação de carbono. Apesar de o Níquel ter excelentes propriedades catalíticas para a reforma e/ou oxidação direta do gás natural, a exposição a hidrocarbonetos e álcoois pode resultar em perda de desempenho e danos microestruturais irreversíveis (Venâncio, 2011).

O desenvolvimento de cermet alternativo tem sido proposto por pesquisadores com objetivo de adequar o funcionamento em temperaturas intermediárias bem como neutralizar os problemas citados.

A substituição do cermet baseado em Ni por estrutura tipo perovskita para utilização como eletrodo (anodo e catodo) de PaCOS tem apresentado bons resultados. Um exemplo que tem se destacado nesta aplicação é a cobaltita férrica de lantânio dopada com estrôncio (CFLE) (Faro *et al.*, 2011; Mirzababaei e Chuang, 2014) e sua combinação com o eletrólito ZEI tem apresentado excelentes resultados (Fisher II e Chuang, 2009).

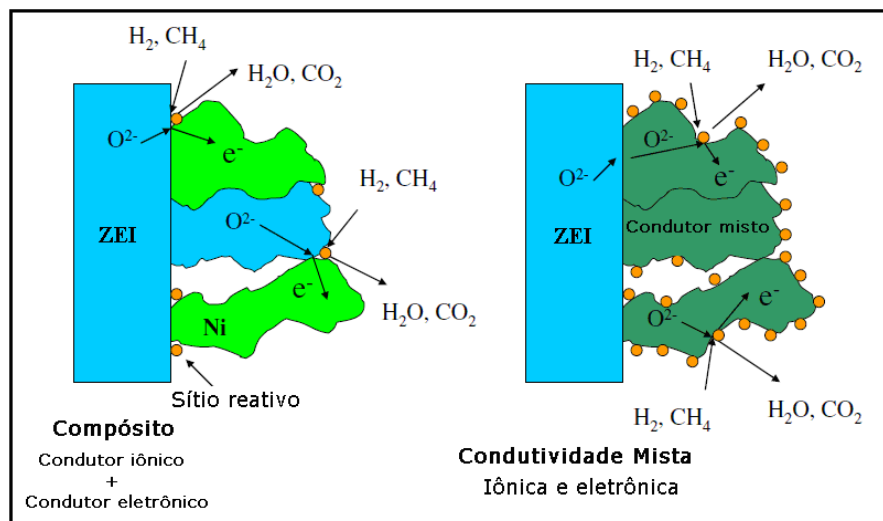
Além da propriedade de ser bom condutor misto (eletrônico e iônico) a perovskita CFLE também apresenta bom desempenho como catalisador para redução de oxigênio, sendo utilizada com eficiência como catodo de PaCOS (Szymczewska *et al.*, 2016; Wang e Mogensen, 2005; Hartley *et al.*, 2000). O CFLE possui boa atividade catalítica para a oxidação direta do metano, e como um óxido de perovskita, pode-se esperar que seja menos suscetível à desativação através da deposição de carbono do que os tradicionais anodos baseados em cermet Ni-ZEI (Hartley *et al.*, 2000). O CFLE com estequiometria  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$  tem sido considerado tanto como anodo como catodo em PaCOS operando a temperaturas intermediárias (550 – 700 °C) (Hartley *et al.*, 2000).

## 2.5. Eletrodos com estruturas perovskita e condutividade mista

Em relação a PaCOS, um dos objetivos de pesquisa mais importante é diminuir a temperatura operacional de 1000 °C no presente para 600 – 800 °C, o que implica em muitas vantagens. Por exemplo, materiais metálicos de baixo custo, tais como aços inoxidáveis ferríticos, podem ser usados como interconectores, o que torna a pilha mais barata e mais robusta. As propriedades mecânicas dos materiais do eletrodo podem ser significativamente melhoradas, conduzindo a uma boa estabilidade em longo prazo. Além disso, a velocidade de partida pode ser maior se a temperatura de operação for reduzida (Yano *et al.*, 2007). No entanto, a diminuição da temperatura de operação, por outro lado, resulta em uma deterioração notável na atividade do eletrodo, especialmente para o catodo (Lai e Barnett, 2007). Portanto, é crítico diminuir a resistência à polarização interfacial catódica a temperaturas reduzidas. Uma estratégia consiste em desenvolver um eletrodo com condutividade mista (iônico / eletrônico) (Xia e Liu, 2002). Estes materiais estendem os locais de redução de oxigênio (no caso do catodo) por toda a interface catodo-O<sub>2</sub>, e oxidação do H<sub>2</sub> (no caso do anodo) por toda a interface anodo-H<sub>2</sub>. Isto traz um aumento substancial no desempenho do eletrodo em temperaturas reduzidas.

Alguns materiais com estrutura perovskita têm recebido atenção especial devido a sua elevada condutividade iônica em temperatura intermediária. Os óxidos com estrutura perovskita têm sido amplamente utilizados em reações de oxidação (Lakshminarayanan *et al.*, 2010).

É de conhecimento que tanto os cátions dos sítios A quanto os cátions dos sítios B podem ser substituídos por cátions de valência diferente criando vacâncias de oxigênio na rede que facilitam a condução de  $O^{2-}$ . Entretanto, quando os sítios B são ocupados por cátions de metais de transição de valência mista, os óxidos de perovskita tornam-se condutores eletrônicos. Usando materiais condutores mistos eletrônicos e iônicos como eletrodo, pode-se aumentar consideravelmente a RTF, como ilustrado na Figura 2-7 (Zhao *et al.*, 2013).



**Figura 2-7** Aprimoramento da RTF em um anodo de PaCOS pelo uso de materiais de condutividade mista (adaptado de (Zhao *et al.*, 2013)).

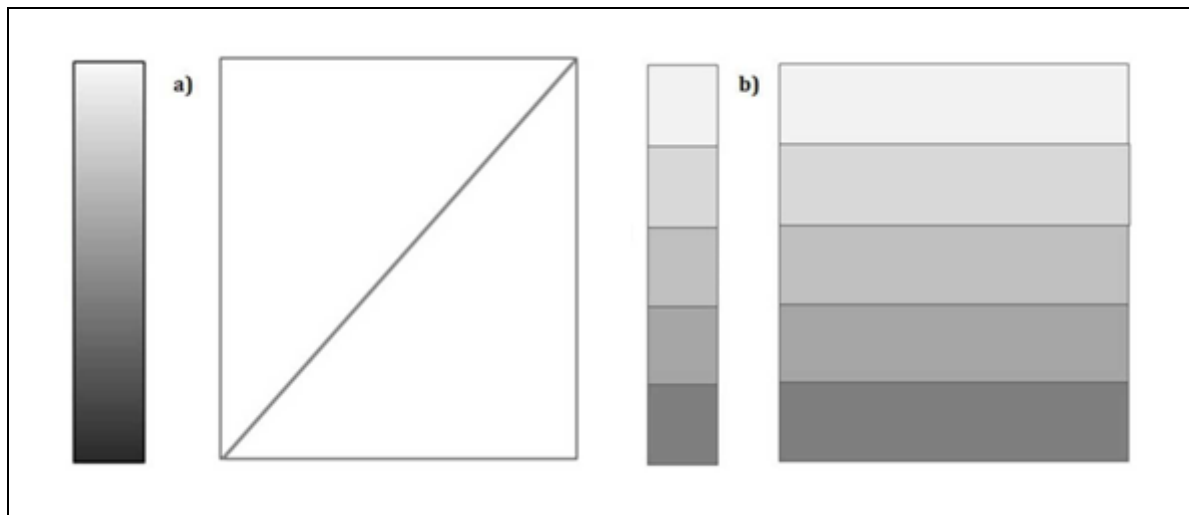
Além disso, os óxidos de perovskita exibem uma excelente estabilidade térmica e mecânica tanto em atmosfera de redução quanto de oxidação a temperaturas elevadas, o que os tornam materiais potenciais para eletrodo (catodo e anodo) de PaCOS (Kim *et al.*, 2001; Liu *et al.*, 2006).

Óxido de perovskita também pode ser utilizado como o anodo de PACOS para oxidação direta de hidrocarbonetos devido à sua boa tolerância à deposição de carbono. Alguns exemplos de perovskitas utilizadas em oxidação direta de hidrocarbonetos são  $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$  (Tao e Irvine, 2003);  $Ce_{0.6}Mn_{0.3}Fe_{0.1}O_2$  e  $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.9}Mn_{0.1}O_3$  (Shin *et al.*, 2011); e  $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$  (Hartley *et al.*, 2000).

## 2.6. Eletrodos com gradiente de funcionalidade

Funcionalidade gradual é um termo que vem sendo empregado na fabricação de materiais que possuem diferentes estruturas ao longo de uma ou mais direção. Materiais com funcionalidade gradual (MFG) apresentam gradiente de composição, porosidade e/ou tamanho de grão em uma, duas ou três dimensões (Guillon *et al.*, 2014). Embora o conceito de MFG já tenha sido publicado em 1972 (Shen e Bever, 1972), o interesse da indústria e da comunidade de pesquisa só surgiu em meados dos anos 80. Inúmeras aplicações em engenharia mecânica, biomateriais, nanotecnologia, elétrica e sistemas térmicos são baseadas na variação local de propriedades dentro do material (Guillon *et al.*, 2014).

O gradiente de funcionalidade pode ser classificado em duas categorias: contínuo, conforme mostrado na Figura 2-8a, e passo a passo, mostrado na Figura 2-8b (Udupa *et al.*, 2014).

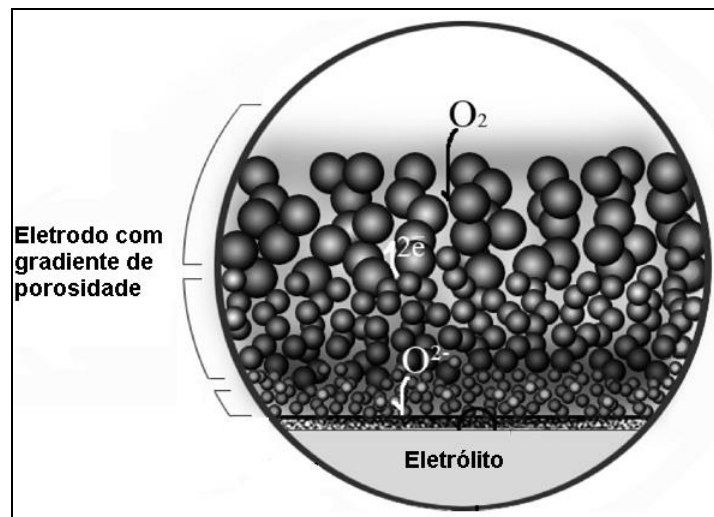


**Figura 2-8** Diagrama esquemático do conceito de gradiente (adaptado de (Udupa *et al.*, 2014)).

Em especial, a produção de eletrodos para PaCOS, com modificação gradual de composição e/ou porosidade, tem atraído a atenção de diversos pesquisadores. Segundo Liu e colaboradores (2007) melhor estrutura funcional para o catodo nas pilhas PaCOS deve possuir gradiente de composição e gradiente de porosidade, consistindo de grãos finos e conseqüentemente, alta área superficial, próxima da superfície eletrodo/eletrólito, e grãos grandes, maiores tamanhos de poros, no lado do ar/oxigênio. Eletrodos com elevada porosidade tendem a diminuir as perdas por concentração, enquanto menor porosidade tende a diminuir as perdas por ativação e melhorar a compatibilidade entre os coeficientes de expansão térmica (eletrodo-

eletrólito). A modificação gradual de porosidade do eletrodo, com maior densidade na interface com o eletrólito e maior porosidade na superfície externa permite uma boa taxa de difusão e a atividade de reação eletroquímica além de melhorar a compatibilidade entre os coeficientes de expansão térmica (Liu *et al.*, 2007; Hamedani *et al.*, 2008). A granulação fina próxima do eletrólito reduz a perdas por polarização por ativação, enquanto a maior porosidade na entrada do gás diminui as perdas por concentração (Singhal e Kendall, 2003).

Hamedani e colaboradores (2008) relataram um aumento em 46% no desempenho da PaCOS com utilização de catodo com três camadas com diferentes porosidades, obtidas pela diferença de granulometria dos pós. Uma ilustração do gradiente de porosidade no eletrodo está presente na Figura 2-9.



**Figura 2-9** Eletrodo com gradiente de porosidade (adaptado de (Hamedani *et al.*, 2008)).

As melhorias recentes no desempenho das PaCOS surgiram através de várias estratégias. Materiais com melhor desempenho eletroquímico e catalítico, bem como microestruturas sob medida mostram desempenho melhorado em relação aos projetos de PaCOS anteriores (Hamedani *et al.*, 2008). Na área de microestrutura, os eletrodos compostos proporcionam uma vantagem significativa para melhorar o desempenho eletroquímico (Mogensen *et al.*, 2000). Devido ao desempenho eletroquímico melhorado, a adição de uma camada intermediária na interface eletrodo / eletrólito tem sido o foco de muitas pesquisas (Virkar, 2000). Tipicamente, a inserção de uma camada intermediária diminui a polarização de ativação ao aumentar eficazmente os limites de tripla fase (Chen *et al.*, 2008). De interesse especial é a incorporação de uma camada intermediária com transição



gradual de funcionalidade de eletrólito para eletrodo (Kong *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2009).

Nos eletrodos com modificação gradual de composição, a camada externa é rica em material eletrônico para facilitar coleta de corrente e a camada interna próxima do eletrólito é rica em material iônico para favorecer o transporte de íons. É também esperado que a composição gradual possa melhorar as propriedades mecânicas da pilha devido à redução no descasamento do coeficiente de expansão térmica (CET) entre os materiais de eletrodo e eletrólito (Hamedani *et al.*, 2008).

## 2.7. Eletrodo de CFLE

A utilização da CFLE como catodo de PaCOS já está com eficiência comprovada, até mesmo comparada à utilização de manganita de lantânio dopada com estrôncio (MLE) utilizando o hidrogênio como combustível gasoso (Mai *et al.*, 2006; Haanappel *et al.*, 2006). As altas densidades de potência vêm permitindo uma redução na temperatura de operação, mantendo o desempenho a níveis dos catodos MLE (Guimarães, 2013; Simrick *et al.*, 2011).

Para Li e colaboradores (2013) a condutividade de materiais com a estrutura perovskita apresentando a estequiometria  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  pode exceder o valor de 300 S/cm na forma de volume. Segundo este grupo, esta composição tem se mostrado atraente e alcançado melhores rendimentos devido ao elevado teor de Fe que diminui o coeficiente de expansão térmica, se comparado às composições com baixos teores de Fe, atribuindo melhor correspondência com o CET mais baixo do eletrólito.

As composições da CFLE com teores mais altos de Sr e Co podem apresentar maior permeabilidade do oxigênio, o que pode exceder em mais de uma ordem de grandeza outros materiais eletrodos. Isso ocorre porque o Sr no sítio A da rede da CFLE age como um receptor, favorecendo a formação de vacâncias de oxigênio. Além disso, os íons de Co no sítio B parecem ter uma menor energia de ligação com o oxigênio do que com os íons Fe. Portanto, é esperado um maior grau de deficiência de oxigênio em composições da CFLE com um teor mais elevado de Co (Tai *et al.*, 1995). Desta forma, além de uma alta condutividade eletrônica, a CFLE exibe também alta condutividade de íons oxigênio, o que pode ampliar a área onde a reação de oxigênio pode acontecer e elevar o coeficiente de troca de

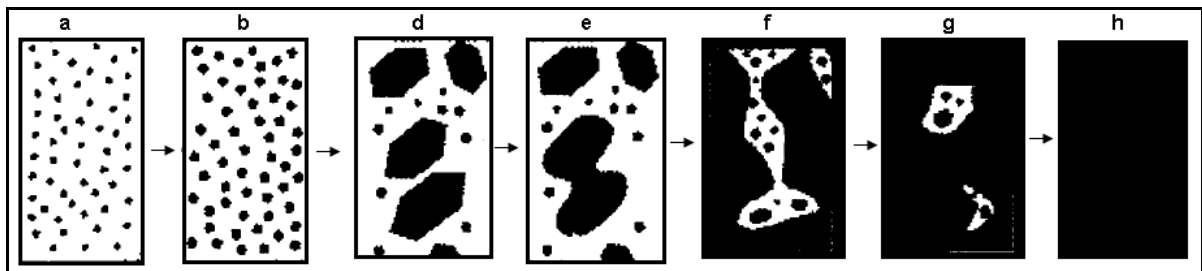
oxigênio na superfície, contribuindo para uma cinética mais rápida na interface gás/catodo (Bebelis *et al.*, 2007).

Nos últimos anos, esforços consideráveis têm sido empregados no estudo de eletrodos para pilhas do tipo PaCOS contendo catodos de CFLE na forma de filmes (Simrick *et al.*, 2012). Simrick e colaboradores (2011) depositaram filme de CFLE em substrato de ZEI, com espessura entre 125 e 471 nm, utilizando deposição à laser pulsado, para atuar como catodo de PaCOS. Beckel e colaboradores (2007) produziram filmes de  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  com espessura de 500 nm utilizando spray-pirólise em substrato de CDG para catodo de PaCOS. Lai e colaboradores (2011) Investigaram a fabricação de micro PaCOS com anodo e catodo de CFLE e eletrólito de ZEI, depositados por pulverização catódica. Guimarães (2013) investigou os efeitos das condições de deposição e processamento térmico de filmes de CFLE com estequiometria  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ , depositados pela técnica spray-pirólise convencional e filmes compósitos (CFLE+ZEI/CFLE) depositados por um sistema de deposição por spray-pirólise modificado para este fim, desenvolvido em seu trabalho. Os filmes compósitos apresentaram redução da incompatibilidade termoelástica e melhor condutividade elétrica, levando a concluir que os filmes com intercamada de transição se mostraram mais adequados para aplicação em pilhas do tipo PaCOS-TI.

## 2.8. Preparação de componentes para PaCOS por Spray-Pirólise

Muitos materiais empregados em dispositivos eletrônicos são fabricados na forma de filmes, isto é, camadas que variam desde alguns angstroms ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ) até dezenas de microns ( $1 \mu = 10^{-6} \text{ m}$ ). Os filmes podem ser produzidos por vários tipos de materiais como metais, isolantes, semicondutores e supercondutores. Dependendo da aplicação, diferentes métodos de preparação podem ser utilizados. Todos os métodos se baseiam na deposição de átomos ou moléculas sobre a superfície de outro material chamado substrato, que também serve de sustentação para o filme. Normalmente, os filmes são formados pela condensação (solidificação) de átomos ou moléculas de um vapor sobre o substrato. O processo de condensação se inicia pela formação de pequenos aglomerados de material, denominados núcleos, espalhados aleatoriamente sobre a superfície do substrato. Forças de atração eletrostáticas são as responsáveis pela fixação dos átomos à superfície. O mecanismo de fixação é denominado adsorção química quando ocorre

a transferência de elétrons entre o material do substrato e a partícula depositada, e adsorção física se isto não ocorrer. Átomos adsorvidos migram sobre a superfície do substrato interagindo com outros átomos para formar os núcleos. O processo é denominado nucleação. À medida que mais átomos interagem, os núcleos crescem. Quando os núcleos entram em contato uns com os outros ocorre a coalescência que resulta em estruturas maiores. O processo continua formando canais e buracos de substrato exposto, preenchidos com novos núcleos até a formação de um filme contínuo com esquematizado na Figura 2-10 (Tatsch, 2013).



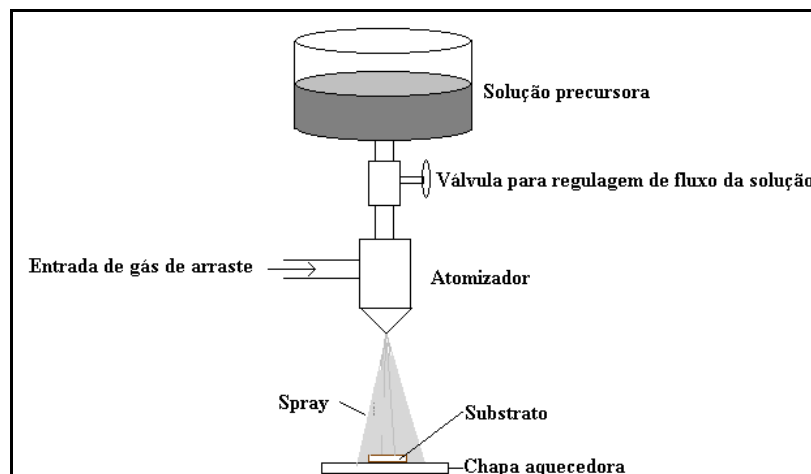
**Figura 2-10** Etapas de crescimento de um filme: a) nucleação; b) crescimento do núcleo c) e d) coalescência; f) formação de canais; g) formação de buracos de substrato exposto; h) filme contínuo (adaptado de (Maissel e Glang, 1970)).

Dentre os métodos mais utilizados para deposição de filmes estão a deposição química em fase de vapor (CVD) e a deposição física em fase de vapor (PVD) (Will *et al.*, 2000). Tanto o método CVD quanto o PVD são utilizados para produção de componentes para PaCOS na forma de filme (Will *et al.*, 2000). A técnica de CVD possui a vantagem de permitir um controle mais preciso das atividades do oxigênio durante a deposição, bem como a capacidade para controlar a microestrutura e a textura dos filmes produzidos, além da capacidade de depositar sobre substratos de grande área com formas complexas. Especialmente, deve ser possível reduzir o teor de impurezas, tais como H<sub>2</sub>O (Takeyama *et al.*, 2006).

A técnica de deposição de filmes por Spray-Pirólise é uma variante do método CVD e consiste em aplicar, através de um spray, uma solução aquosa (nitratos, cloretos, acetatos, acetilacetanoatos, etc.) contendo os sais (cátions) solúveis dos átomos do composto desejado, em proporções estequiométricas, sobre um substrato pré-aquecido. A atomização e transporte do precursor são alcançados por um gás pressurizado como, por exemplo, o ar. A partir do momento que o spray aproxima-se do substrato, os reagentes voláteis são vaporizados e apenas os precursores atingem a superfície do mesmo, onde ocorrerá uma decomposição térmica na

superfície do substrato, com nucleação e crescimento do filme. A Figura 2-11 mostra um esquema simplificado de um equipamento utilizado nesta técnica de deposição.

Ao contrário de muitas outras técnicas de deposição de filmes, a de spray-pirólise representa um método de processamento muito simples e relativamente de baixo custo/benefício (especialmente no que diz respeito ao custo do equipamento). Esta técnica oferece extrema facilidade para preparar filmes de qualquer composição. A técnica de spray-pirólise não requer vácuo e nem o uso de substratos ou produtos químicos de alta qualidade. O método tem sido utilizado para a deposição de filmes densos e porosos, e para a produção de pó. Mesmo os filmes multicamadas podem ser preparados utilizando esta técnica (Perednis e Gauckler, 2005).



**Figura 2-11** Esquema simplificado de um sistema de deposição de filmes por spray-pirólise.

Além de apresentar alta eficiência e flexibilidade na preparação da solução precursora, a técnica de deposição de filmes por spray-pirólise também favorece o controle da forma e tamanho de grão, bem como a composição, homogeneidade e porosidade do filme depositado. O domínio destes parâmetros é de vital importância para redução das perdas nos eletrodos (Beckel *et al.*, 2008).

Aqui vale enfatizar que a porosidade e tamanho médio de grão influenciam na resistência de transferência de carga e condutividade dos eletrodos, e conseqüentemente, no desempenho da PaCOS. Grãos menores aumentam o limite da RTF e conseqüentemente diminuem a resistência de polarização (Muecke *et al.*,

2008). O aumento da porosidade implica em mais caminhos para difusão do gás diminuindo a resistência de transferência de carga.

Filmes porosos são de grande importância para muitas aplicações eletroquímicas, tais como eletrodos de PaCOS.

O estado da arte vem substituindo as tradicionais técnicas de produção de eletrodos baseadas em colagem de fita e serigrafia com adição de formadores de poros, por técnicas de deposição de filmes, tais como deposição a laser e spray-pirólise (Beckel *et al.*, 2008). Esta substituição permite a produção de eletrodos de menor espessura (algumas centenas de nanômetros), favorecendo a utilização de PaCOS em menores faixas de temperatura, e como consequência, aumentando a vida útil do dispositivo.

A Tabela 2-1 exhibe uma comparação entre as principais técnicas utilizadas na produção de componente para PaCOS.

**Tabela 2-1** Comparação entre técnicas de fabricação de eletrodos para PaCOS (adaptado de (Flesner, 2009)).

Técnica	Flexibilidade	Custo	Porosidade (%)
Colagem de fita	Ruim	Alto	0 - 60
Serigrafia	Ruim	Alto	0 - 60
Revestimento por rotação	Sim	Alto	0 - 60
Spray de plasma térmico	Sim	Baixo	5 - 20
Spray eletrostático	Sim	Alto	0 - 60
Spray-pirólise	Sim	Médio	0 - 55

Os principais parâmetros de deposição envolvidos na técnica de deposição por spray-pirólise são:

- Concentração da solução precursora;
- Fluxo da solução precursora;
- Tipo do substrato;
- Temperatura do substrato;
- Distância entre o bico atomizador e o substrato;
- Pressão do gás de arraste;
- Tempo de deposição;
- Tipo de solvente e sal utilizado.

As propriedades dos filmes produzidos por esta técnica são extremamente dependentes destes parâmetros. Apesar de simples e de baixo custo, a principal dificuldade encontrada nessa técnica é o controle de um elevado número de parâmetros para se conseguir a reprodutibilidade dos filmes (Rodrigues *et al.*, 2013).

### **2.8.1. Considerações sobre os sais precursores e solventes.**

O tipo de sal define três parâmetros a serem ajustados (Perednis, 2003):

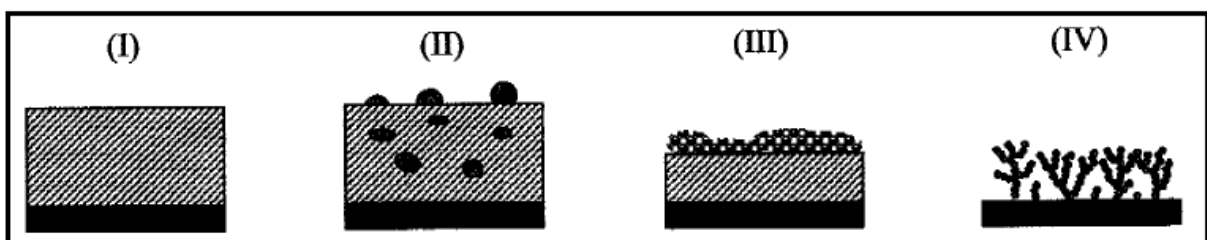
- A temperatura deve ser suficientemente alta para decompor o sal;
- Limite mínimo e máximo da concentração na solução;
- Escolha do solvente em função da solubilidade;

Os principais sais precursores utilizados em spray-pirólise são cloretos, nitratos e metal-orgânico. Os cloretos têm a vantagem de elevada solubilidade em etanol (maior que 0,5 M) e baixo custo. Infelizmente, os cloretos são extremamente agressivos quimicamente (especialmente cloreto de zircônio) e podem causar a corrosão nos equipamentos. Além disso, parte dos íons de cloro pode permanecer no filme depositado, provocando alterações em suas propriedades. As impurezas de cloro também dificultam a cristalização do filme, inicialmente amorfo. Os nitratos aparecem como solução para o problema da corrosão provocada pelos cloretos, porém apresentam maior dificuldade na seleção do solvente. A solubilidade do nitrato de ítrio é adequada em etanol. No entanto, o nitrato de zircônio é pouco solúvel neste solvente (Perednis, 2003). Os sais de metal orgânicos apresentam excelente solubilidade em solventes orgânicos, em contrapartida possuem custo elevado. Alguns exemplos de precursores de metal orgânicos são os acetilacetanoatos, propóxidos e butóxidos.

Quanto ao solvente utilizado, a influência está relacionada ao ponto de ebulição. O uso de solvente com maior ponto de ebulição resulta em filmes mais densos (Chen *et al.*, 1996). O tipo de solvente influencia não só na máxima concentração do precursor, mas também na temperatura de deposição, no valor ótimo de fluxo de solução, e conseqüentemente, na taxa de deposição (Perednis, 2003). Em seu trabalho, Perednis (Perednis, 2003) relata que o ponto de ebulição do solvente define o menor valor de temperatura de deposição possível para obtenção de filme denso e livre de trincas. Quanto menor for o ponto de ebulição do solvente, mais baixa será a temperatura ótima de deposição.

### 2.8.2. Influência da temperatura de substrato e tamanho da gota

A temperatura na superfície do substrato é considerada por vários autores como sendo o mais importante parâmetro no que diz respeito à morfologia do filme depositado. Chen e colaboradores (1996) definem quatro tipos de morfologia, ilustradas na Figura 2-12, em função da temperatura do substrato. Na medida em que se eleva a temperatura, a morfologia pode mudar de denso (I) para denso com partículas incorporadas (II), denso na parte inferior e poroso no topo (III) e poroso com estrutura tipo fractal (IV).



**Figura 2-12** Morfologias de filmes depositados por spray-eletrostático em função da temperatura do substrato. (Chen *et al.*, 1996).

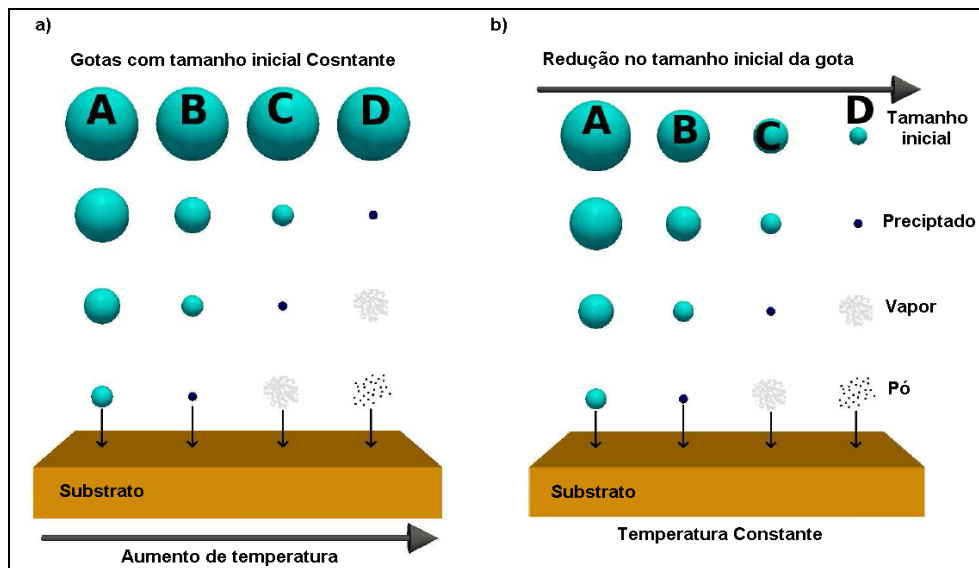
A concentração dos precursores exerce menor influência na morfologia, entretanto uma elevada concentração de sal pode contribuir para o aumento na rugosidade da superfície.

Muitos processos ocorrem simultaneamente quando a gota atinge a superfície do substrato (Perednis e Gauckler, 2005): evaporação do solvente residual, espalhamento da gota e decomposição do sal.

Depois que a gota deixa o atomizador, viaja através do ambiente com uma velocidade inicial determinada pelo atomizador. Na forma de aerossol, as gotas são transportadas com o objetivo de tantas gotículas quanto possível atingirem a superfície. À medida que as gotas se movem através do ambiente, experimentam alterações físicas e químicas representadas na Figura 2-13 (Filipovic, 2013).

Em temperaturas baixas ou com tamanho maior (processo A), as gotas incidem sobre o substrato com elevada quantidade de solvente; em temperatura mais elevada ou reduzindo a dimensão da gota (processo B) o solvente evapora completamente durante o transporte e precipitados secos atingem o substrato, ocorrendo a decomposição; em temperaturas maiores ainda ou menores tamanhos de gotas (processo C) o solvente também evapora antes da gota chegar ao substrato, fundindo e vaporizando o precipitado sem a decomposição e o vapor se

espalha sobre o substrato submetendo-se ao processo de CVD; em temperaturas superiores ou reduzindo ainda mais o tamanho das gotas (processo D) ocorre a vaporização do precursor antes de alcançar o substrato, e conseqüentemente, as partículas sólidas são formadas após a reação química em fase de vapor. Acredita-se que os processos A e D levam a filmes rugosos ou não aderentes. No entanto, o tipo B ou C permite a formação de filmes aderentes de alta qualidade. Porém, o processo C raramente ocorre na maior parte das deposições por spray-pirólise porque, ou a temperatura de deposição é muito baixa para a vaporização de um precursor, ou o sal precursor se decompõe sem fusão e vaporização (Viguié e Spitz, 1975). Em algumas aplicações com spray-pirólise pressurizado, o processo D é utilizado para produção de nanopós.



**Figura 2-13** Modificações sofridas nas gotas no processo de spray-pirólise à medida que são transportadas do bico de atomização para o substrato. a) Com variação de temperatura do substrato (adaptado de (Viguié e Spitz, 1975)); b) Com modificação na dimensão inicial da gota (adaptado de (Siefert, 1984)).

À medida que a gota atravessa o ambiente, há quatro forças que atuam simultaneamente sobre ela, descrevendo sua trajetória. Essas forças são gravitacionais, elétricas, termoforéticas e força de Stokes. Conforme ilustrado na Figura 2-13, as gotículas experimentam evaporação durante o seu percurso, o que afeta a influência das forças sobre a sua trajetória. Alguns resultados experimentais indicam que as partículas sólidas podem formar-se: quando a temperatura do reator é baixa; quando a concentração da solução precursora é elevada; e quando a taxa de fluxo do gás transportador é baixa (Filipovic, 2013).

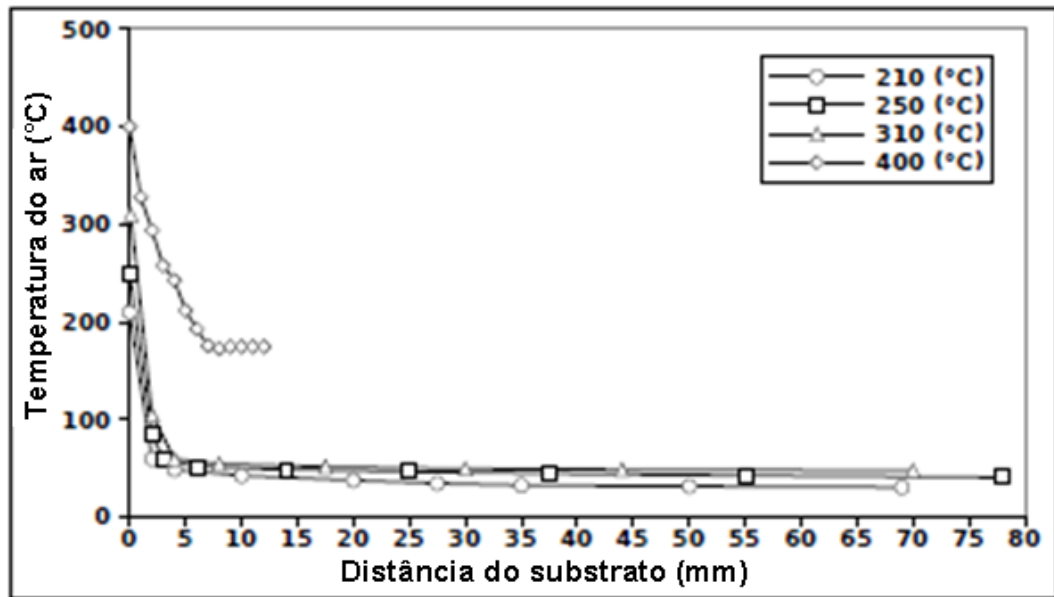


**Força gravitacional:** A força gravitacional é a força que puxa a gota para baixo. O tamanho da força depende da massa da gota viajando. Para pequenas gotas, a força da gravidade é muito pequena para permitir que chegue à superfície antes de ser completamente evaporada. Para gotas maiores, a força da gravidade é a força motriz por trás do transporte (Filipovic, 2013).

**Força elétrica:** A força elétrica é aplicável aos sistemas spray-pirólise que incluem uma fonte elétrica adicional que regula a trajetória da gota. Os atomizadores elétricos de deposição por pulverização usam um campo elétrico forte na interface gás-líquido para gerar gotículas carregadas. Portanto, a força elétrica é o componente principal que impulsiona as gotas para baixo. A força elétrica que atua sobre uma gota é geralmente várias ordens de magnitude maior do que a força gravitacional (Filipovic, 2013).

**Força de Stokes:** A força de Stokes se manifesta devido à resistência do ar no ambiente. É causada pelo atrito entre a gotícula e as moléculas de ar. A força de Stokes é uma componente que depende da velocidade e do tamanho da gota. Grandes gotas que se movem com uma alta velocidade experimentam a maior força de Stokes. Neste ponto cabe ressaltar a influência do exaustor instalado na parte superior das capelas que servem de ambiente de deposição. O fluxo criado tem direção contrária ao movimento das gotas, aumentando assim a resistência do meio.

**Força termoforética:** A força termoforética é uma força retardadora que faz com que as gotículas diminuam significativamente a sua velocidade à medida que se aproximam do substrato aquecido. A Figura 2-14 mostra a distribuição de temperatura perto de um substrato aquecido. É evidente que a temperatura do ar aumenta abruptamente devido ao efeito de arrefecimento por convecção forçada do fluxo de ar quando está próximo do substrato aquecido. Uma vez que a força termoforética depende do gradiente térmico no ambiente de transporte, pode-se concluir que não terá efeito sobre o movimento da gota, quando está a mais de vários (aproximadamente entre 5 e 7) mm do substrato. No entanto, nesta região onde o gradiente térmico é elevado, a força termoforética começa a dominar. Isto é verdade para deposição spray-pirólise pressurizado, onde a força motriz principal é a gravidade. No entanto, para sistemas de deposição por spray eletrostático, a força elétrica é muitas vezes mais forte do que a força termoforética. O aumento da temperatura tem efeitos adicionais sobre a gotícula, como uma redução devido à evaporação na região (Filipovic, 2013).

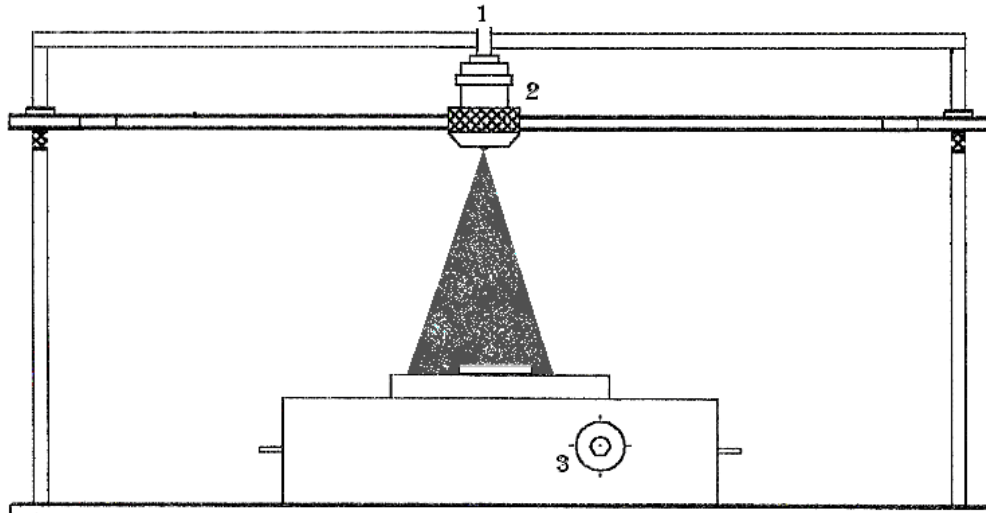


**Figura 2-14** Mapeamento da temperatura do ar em função da distância até o substrato (adaptado de (Filipovic, 2013)).

### 2.8.3. Influência do fluxo de solução

Em geral, o fluxo da solução precursora tem um efeito menor sobre a morfologia do filme. Contudo, não deve ultrapassar um determinado valor, sob a pena de provocar a quebra do filme. O valor máximo depende principalmente do tipo de atomizador, temperatura de deposição, e da distância do bico para o substrato. É um parâmetro que deve ser ajustado em função dos demais. O controle do fluxo de solução também pode ser utilizado para produzir variação na densidade das camadas do filme depositado (Hamedani *et al.*, 2008), bem como garantir a reprodutibilidade nos processos de deposição.

Rodrigues (Rodrigues, 2008) publicou o desenvolvimento de um sistema de deposição com movimento equatorial, conforme esquema mostrado na Figura 2-15. Este sistema, desenvolvido pelo autor, mantém o movimento do atomizador ao longo do eixo X, durante o processo de deposição. Segundo o autor, esta inovação foi capaz de inferir maior homogeneidade na distribuição de partículas e melhorar a condutividade iônica nos filmes produzidos.

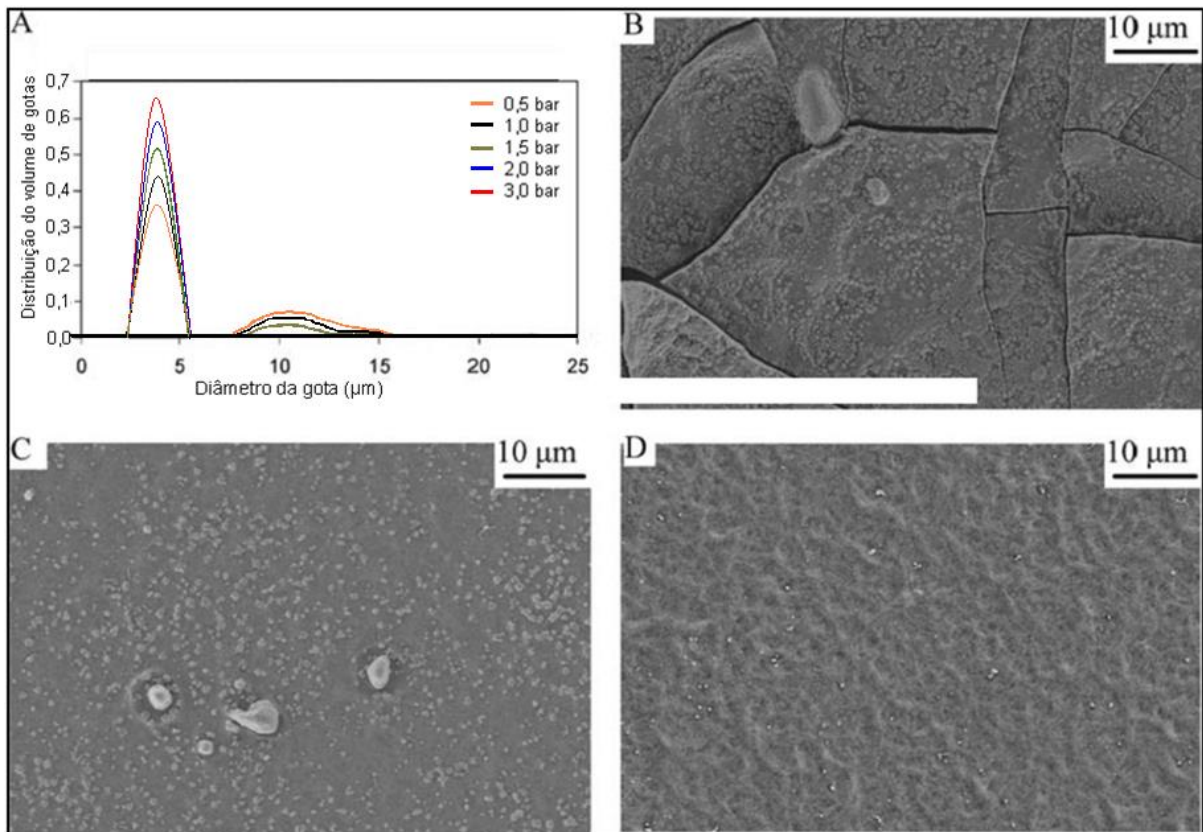


**Figura 2-15** Esquemático do sistema de deposição com movimento equatorial: 1) entrada de solução precursora; 2) atomizador; 3) chapa aquecedora e substrato (Rodrigues, 2008).

#### 2.8.4. Influência da pressão do gás de arraste

Beckel e colaboradores (2006) investigaram a influência da pressão do gás de arraste na morfologia do filme de CFLE. Segundo os autores, aumentar a pressão leva a uma distribuição de volume de gotícula mais uniforme. As Figuras 2-16B a 2-16D mostram uma série de filmes depositados à temperatura padrão, mas a pressões diferentes: O filme depositado a uma pressão mais baixa (de 0,5 bar) apresenta muitas trincas como mostrado na Figura 2-16B. Para uma pressão elevada de 1,5 e 3 Bar, como mostrado nas Figuras 2-16C e 2-16D, não existem trincas. Pelo contrário, com maior pressão, a superfície do filme parece ainda mais regular. A pressão do ar influencia também a cinética de secagem durante a deposição do filme. A escolha de baixa pressão leva a uma evaporação mais lenta do solvente na gotícula e resulta num filme rico em solvente. Após a secagem do filme, o encolhimento diferencial é demasiado elevado, assim são formadas trincas. Em pressões elevadas, a evaporação das gotículas é mais rápida, pelo que o teor em solvente do filme é mais baixo e as trincas são evitadas durante a secagem do filme.

Deve-se, no entanto, observar a temperatura de substrato, pois gotas menores sofrem evaporação mais rápida, conforme visto no item 2.8.2 deste trabalho. Embora sem trincas, o filme produzido pode apresentar uma superfície rugosa e em pó, exibindo uma adesão fraca ao substrato.



**Figura 2-16** A) Alteração da distribuição do volume de gotas em função da pressão do gás de arraste. Micrografias dos filmes de CFLE (como depositado), com concentração de 0,04M e tempo de 30 min., depositados em diferentes pressões: B) 0,5 bar, C) 1,5 bar, D) 3,0 bar (adaptado de (Beckel *et al.*, 2006)).

### 2.8.5. Influência da distância entre o atomizador e substrato

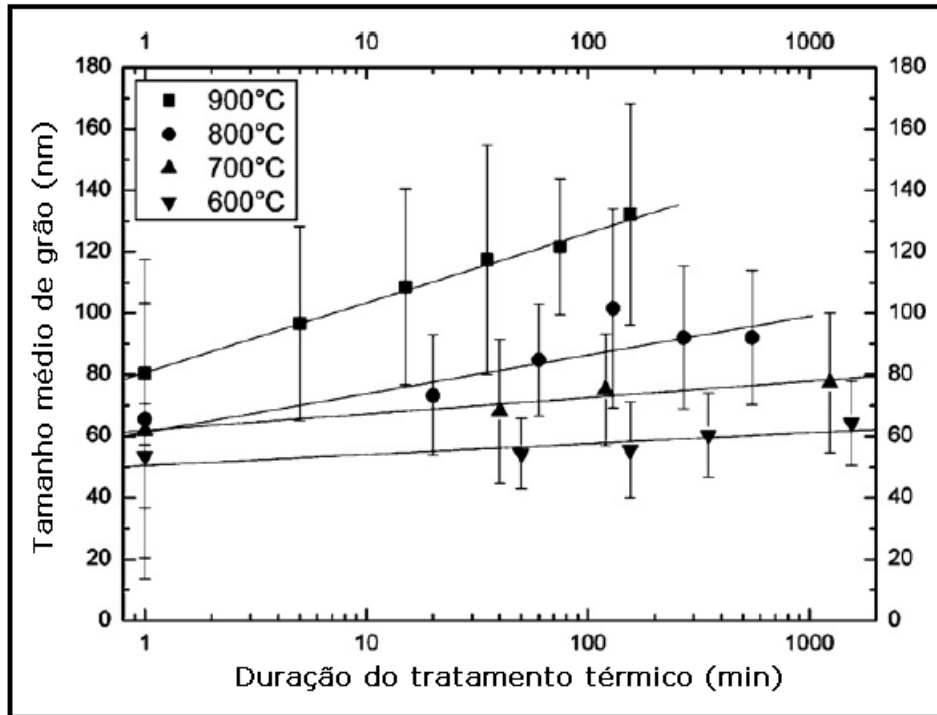
A distância entre o bico atomizador e a superfície do substrato determina a área revestida e a taxa de deposição. Quanto menor for a distância do atomizador para o substrato, mais elevada a taxa de deposição e menor será a área revestida. No entanto, cada instalação de spray-pirólise experimental tem um limite inferior e superior, os quais são determinados, principalmente, pelo tipo de atomizador e o tamanho do substrato. Outro fator que limita a distância mínima é o efeito de arrefecimento pelo fluxo de ar. Em pequenas distâncias ocorre o resfriamento do substrato. Simultaneamente, é necessário mais calor a partir da placa de aquecimento, porque a densidade do fluxo de massa das gotículas aumenta com a diminuição da distância. Por conseguinte, em uma distância crítica do atomizador à superfície do substrato será impossível de atingir a temperatura ótima de deposição (Perednis, 2003).

## 2.9. Tratamento térmico de filmes produzidos por spray-pirólise

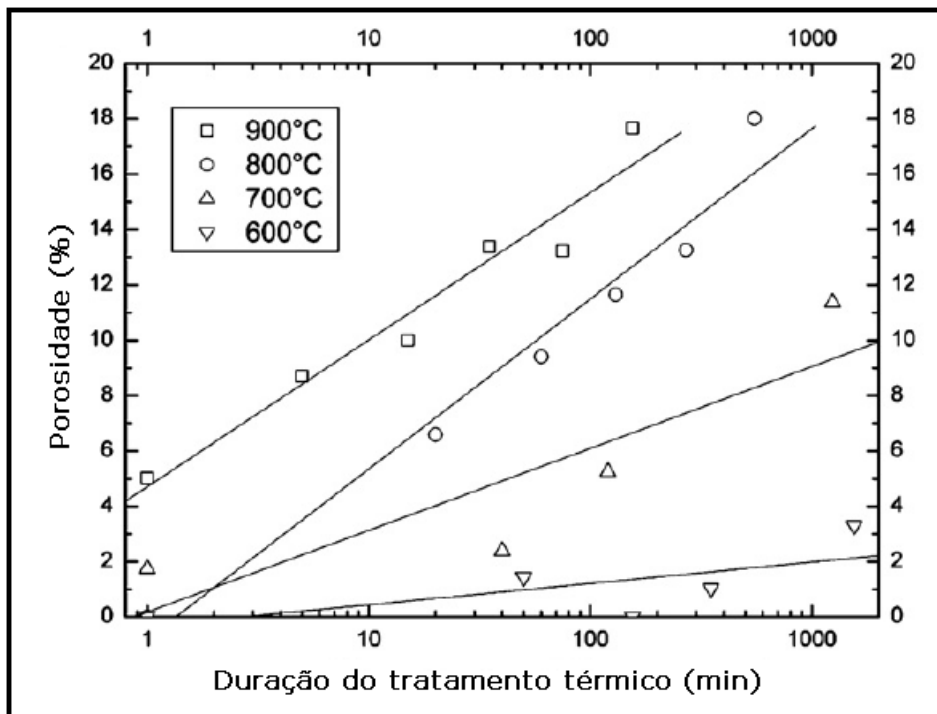
Spray-pirólise é um método de deposição que combina a deposição de material e tratamento térmico em uma só etapa. Esta combinação é vantajosa, uma vez que para algumas espécies depositadas, a cristalização ocorre após a fase de deposição, sem a necessidade de uma segunda fase de tratamento térmico. Quando a temperatura de decomposição das espécies depositadas é maior que a utilizada durante a deposição, podem surgir tensões durante um posterior tratamento térmico levando a fissura do filme. Para evitar a fissuração, a solução deve ser depositada a temperaturas mais elevadas, a fim de completar a reação dos precursores antes da formação do filme sobre o substrato. É importante considerar que a temperatura mais alta pode induzir a formação de partículas de óxido, que podem formar irregularidades sobre o substrato, o que torna difícil controlar a rugosidade da superfície, a densidade, a qualidade e a espessura das camadas depositadas (Halmenschlager *et al.*, 2013).

Embora o tratamento térmico, em muitos casos, não seja necessário para que ocorra a cristalização e/ou decomposição das espécies, em alguns casos é utilizado para obter a morfologia esperada do filme. Segundo Beckel e colaboradores (2008) o aumento no tamanho médio de grão e da porosidade durante o tratamento térmico está relacionado à temperatura e ao tempo de duração. As Figuras 2-17 e 2-18 mostram exemplos deste efeito, em filmes de CFLE, depositados por spray-pirólise.

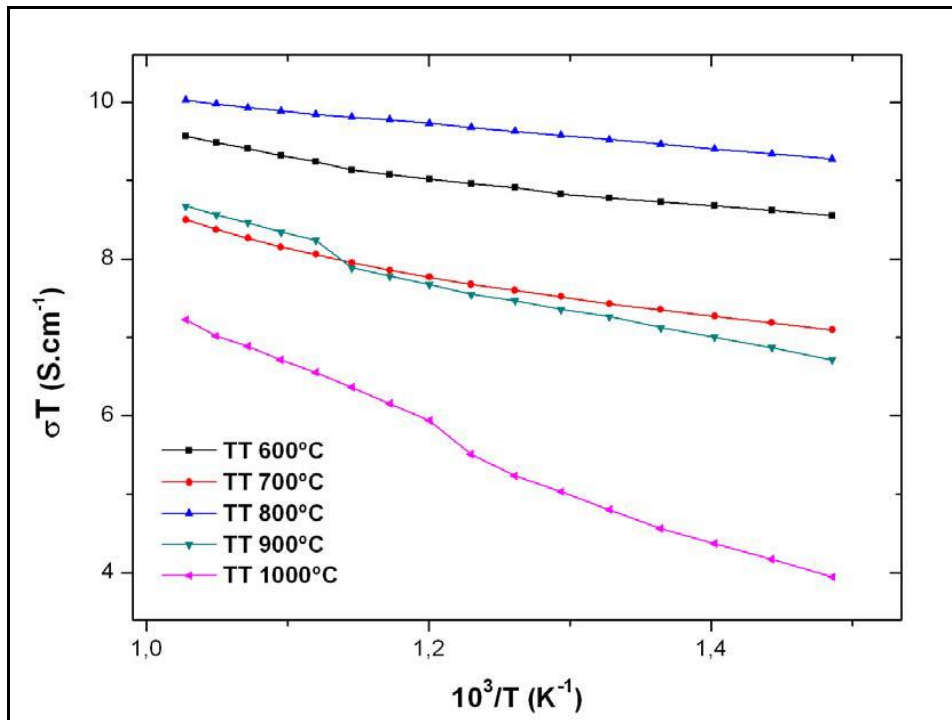
Guimarães (2013) avaliou a influência da temperatura de tratamento térmico na variação da condutividade elétrica em função da temperatura, para filmes de CFLE depositados em substratos de ZEI, tratados termicamente por 4 horas. Os resultados são exibidos na Figura 2-19. É possível observar que o filme tratado à temperatura de 1000 °C apresentou comportamento irregular de condutividade elétrica, com valores de resistência comprometidos, o que pode estar relacionado à etapa de tratamento térmico, pois, como relatado por Beckel (Beckel *et al.*, 2008), fases secundárias podem ser observadas nessa temperatura de tratamento. Ainda pode-se observar que a temperatura de 800 °C foi a que apresentou melhor resultado, exibindo melhor condutividade elétrica. Também foi avaliada por Guimarães (2009) a influência do tempo de tratamento térmico a 800 °C. Os resultados estão exibidos na Figura 2-20. Em conclusão, o melhor resultado foi verificado para duração de 4 horas.



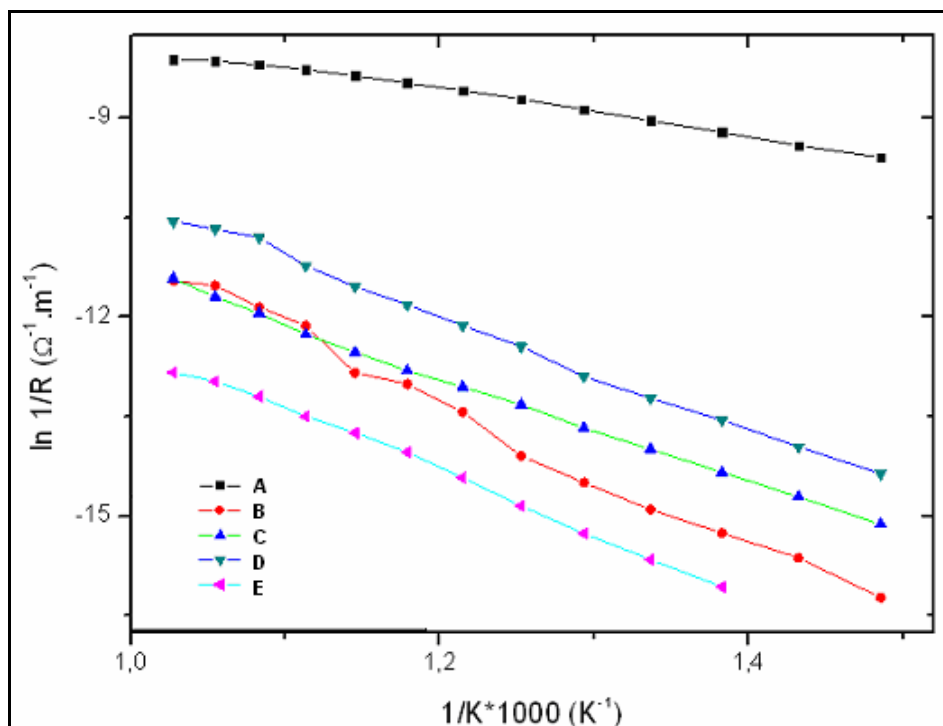
**Figura 2-17** Influência da temperatura e do tempo de tratamento térmico no tamanho médio do grão, em filmes de CFLE, depositados por spray-pirólise (adaptado de (Beckel *et al.*, 2008)).



**Figura 2-18** Influência da temperatura e do tempo de tratamento térmico na porosidade dos filmes de CFLE, (adaptado de (Beckel *et al.*, 2008)).



**Figura 2-19** Variação do produto  $\sigma T$  em função da temperatura de medida para filmes de CFLE depositados em substratos de ZEI, tratados termicamente por 4 horas em diferentes temperaturas (Guimarães, 2013).

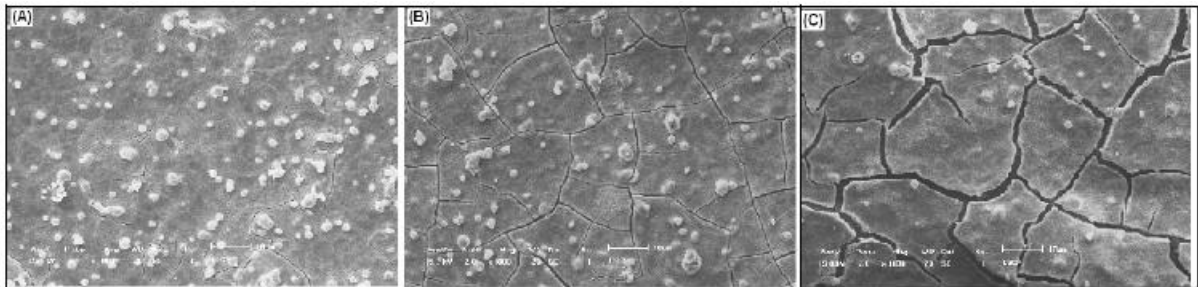


**Figura 2-20** Curvas médias para a variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para filmes de estequiometria  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$  tratados termicamente a 800°C: (A) 0 h, (B) 1 h, (C) 2 h, (D) 4 h e (E) 6 h, respectivamente (Guimarães, 2009).

Rodrigues (2008) avaliou a influência da temperatura e do tempo de tratamento térmico de filmes de ZEI depositados em substrato de ZEI comercial e quartzo. As temperaturas analisadas foram 800, 900 e 1000 °C e tempos de 5h e 30h. Segundo o autor, através da análise dos difratogramas de raios X, verificou-se que os filmes de ZEI 8%mol tratados a 1000°C pelo período de 5 horas, apresentaram-se com maiores tamanhos de cristalito e com estrutura cristalina, resultante da mistura de fases tetragonal/cúbica. A redução da temperatura de tratamento térmico para 800 e 900°C levaram a transições de fases não desejadas, com a identificação do composto  $Y_6ZrO_4$ , cristalizado na fase hexagonal.

## 2.10. Filmes de CFLE depositados por Spray-Pirólise

Guimarães (2009) analisou a influência do tratamento térmico na morfologia de filmes depositados pela técnica de spray-pirólise com a estequiometria  $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ . Foram comparadas micrografias de filmes depositados à temperatura de substrato de 400°C e fluxo da solução precursora de 2 mL/min., tratados a 800 °C durante 2, 4 e 6 horas, apresentadas na Figura 2.21.

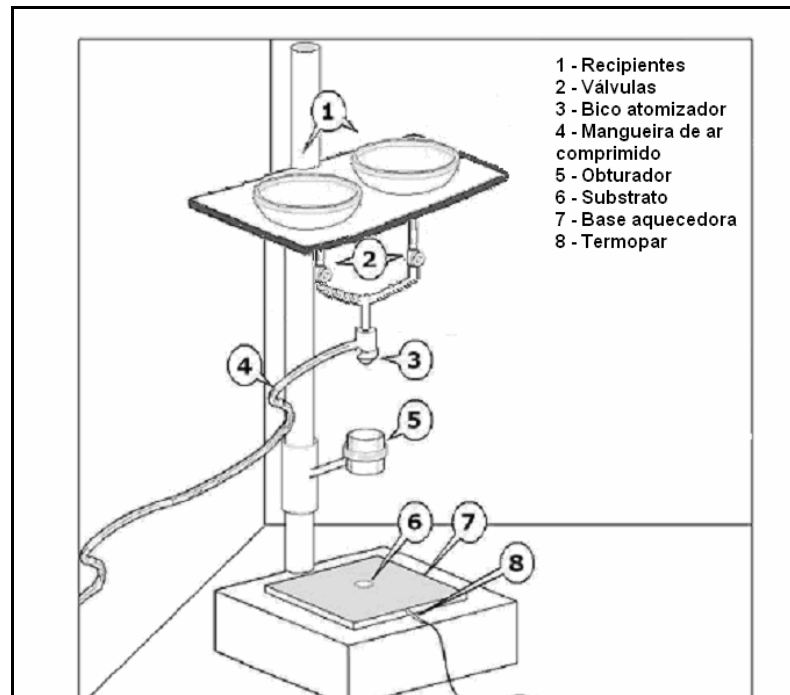


**Figura 2-21** Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da microestrutura da superfície de filmes de CFLE, depositados por spray-pirólise, em substrato de ZEI, a 400 °C com fluxo de solução precursora de 2 mL/min, tratados termicamente a 800 °C durante: (A) 2 h, (B) 4 h e (C) 6 h (Guimarães, 2009).

Os resultados evidenciaram que o aumento no tempo de tratamento, na temperatura adotada, proporciona a diminuição de particulados na superfície dos filmes, aumentando, porém, a presença de trincas, provavelmente devido ao maior descasamento térmico entre o filme e o substrato.

Em 2013, Guimarães (2013) utilizou um sistema de deposição por spray-pirólise modificado (Figura 2-22) para produzir filmes catódicos com uma camada de material composto CFLE+ZEI depositado entre o substrato comercial de ZEI e o filme de CFLE puro.

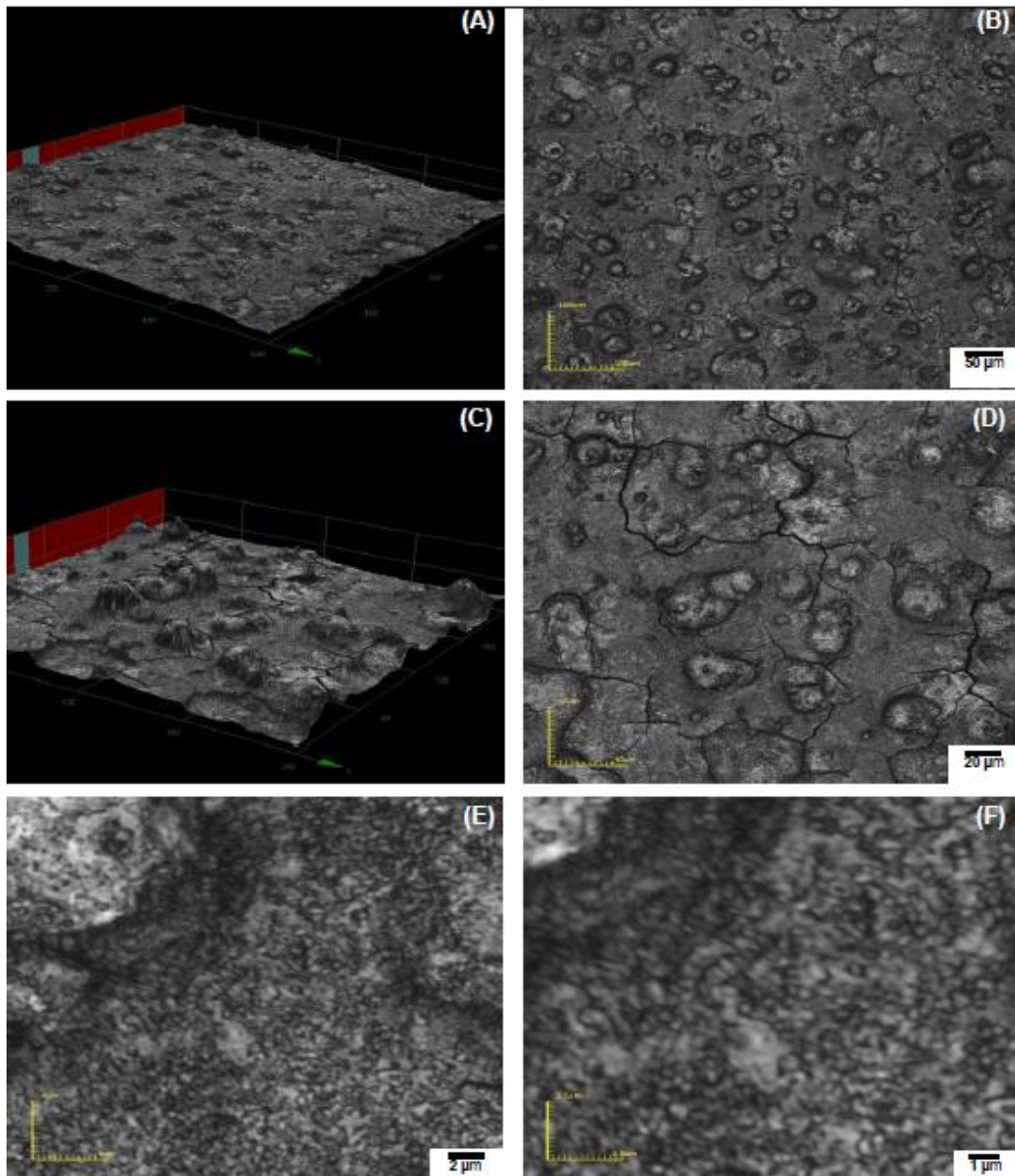




**Figura 2-22** Diagrama esquemático do sistema de deposição por spray-pirólise modificado disponível na Oficina de Filmes do LAMAV/CCT/UENF (Guimarães, 2013).

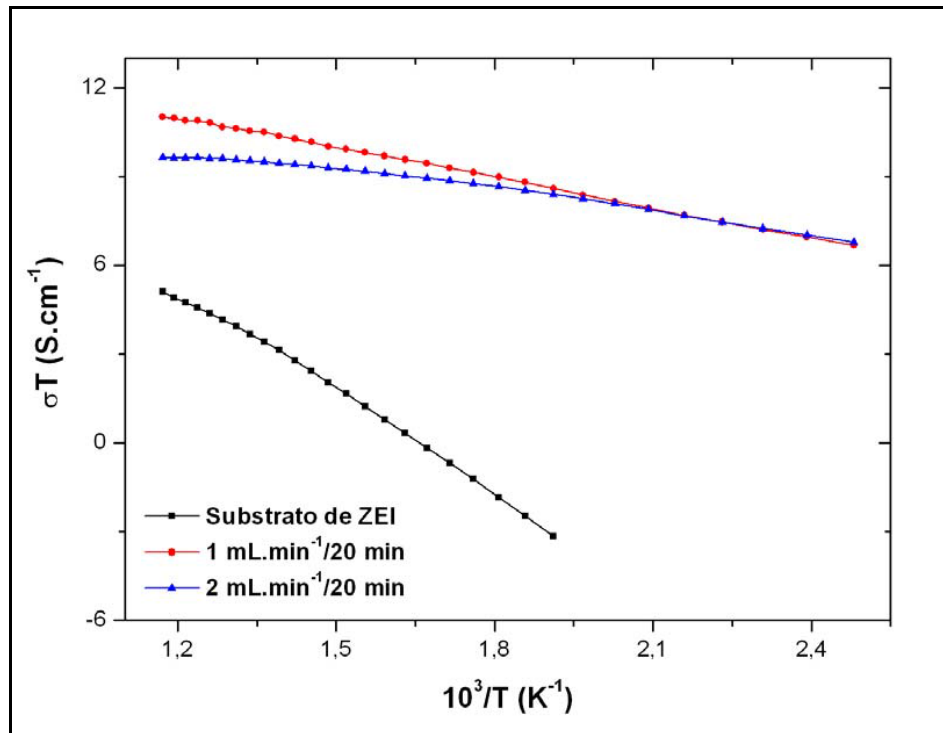
A morfologia foi analisada por microscopia confocal (Figura 2-23). Este sistema de deposição modificado permite a inserção de camadas do compósito em diferentes quantidades e espessuras. Os filmes estudados foram depositados durante 20 minutos, sendo o tempo de inserção da intercamada compósita a metade do tempo total de deposição, com temperatura de substrato igual a 400°C e fluxo da solução precursora de 2 mL/min, tratados termicamente a 800°C por 4 h.

Segundo o autor, a análise das micrografias mostrou menor quantidade de trincas no filme compósito de CFLE+ZEI comparado ao resultado obtido por deposição de filme de CFLE puro o que pode indicar valor de coeficiente de expansão térmica mais próximo ao do eletrólito de ZEI, minimizando o descasamento térmico entre substrato e o filme.



**Figura 2-23** Imagens por microscopia confocal da microestrutura da superfície de filme de CFLE com material composto de transição, depositado em substrato de ZEI, pelo sistema de spray-pirólise modificado: (A) 430X-3D, (B) 430X, (C) 1075X-3D, (D) 1075X, (E) 10682X, (F) 17091X (Guimarães, 2013).

A Figura 2-24 mostra os resultados da caracterização elétrica dos filmes de CFLE contendo uma camada gradual de CFLE+ZEI depositada sobre o substrato de ZEI. O ensaio, realizado pelo teste de duas pontas, mostrou que os valores da energia de ativação do processo de condução elétrica dos filmes compostos variaram entre 0,201eV e 0,301eV, em função do fluxo de solução (tabela 2-2).



**Figura 2-24** Variação do produto  $\sigma T$  em função da temperatura de medida para filmes de CFLE com camada gradual de CFLE+ZEI, depositados por Spray-pirólise modificado sobre substratos de ZEI com diferentes fluxos, tratados termicamente a 800 °C durante 4 horas (Guimarães, 2013).

**Tabela 2-2** Energias de ativação de filmes de CFLE, com camada funcional com o material compósito de transição CFLE+ZEI, depositados por 20 min sobre substrato de ZEI com diferentes fluxos, tratados termicamente a 800°C durante 4 horas (adaptado de (Guimarães, 2013)).

Fluxo de solução (mL/min)	Energia de ativação (eV)
1	0,301
2	0,201

O autor comparou os valores da condutividade elétrica ( $\sigma$ ) para filmes de CFLE, compósito CFLE+ZEI e filme contendo o material compósito de transição CFLE+ZEI/CFLE, estimados à temperatura de 800°C, obtendo respectivamente, 24, 91,6 e 155 S/cm.

Segundo Guimarães (2013), é possível diminuir ainda mais a energia de ativação dos filmes através do aumento do fluxo da solução precursora durante a deposição. Isto resultará em cristalitos de maior tamanho. Porém, isso poderá aumentar a ocorrência de trincas nos filmes, uma vez que uma grande quantidade de gotículas chegaria ao mesmo tempo no substrato, não permitindo a suficiente decomposição dos óxidos em sua superfície.

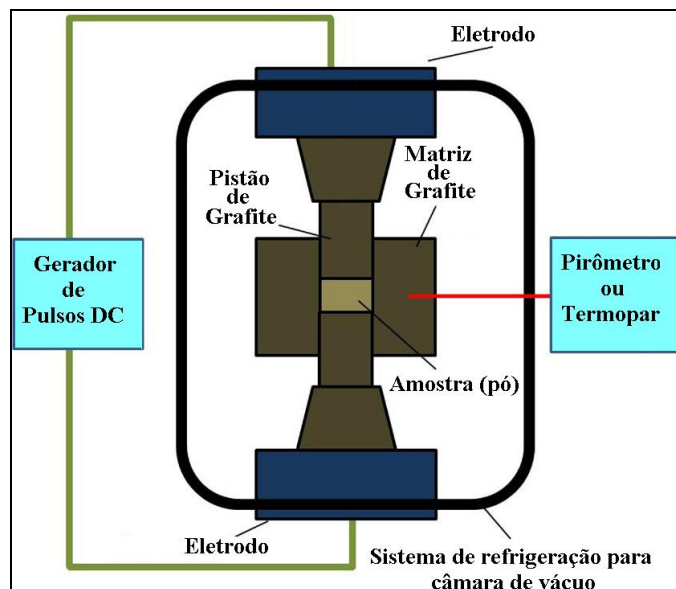
A caracterização estrutural dos filmes compósitos CFLE e CFLE+ZEI/CFLE revelou ausência de fase secundária. Para o filme de CFLE o tamanho do cristalito variou entre 19,32 e 32,06 nm em função da temperatura de tratamento térmico. Para os filmes CFLE+ZEI/CFLE, os cristalitos apresentaram tamanho entre 14,01 e 17,57 nm. O resultado sugere a inibição do crescimento do cristalito em função da presença do material compósito. Este fato pode ser explicado pelas alterações microestruturais dos filmes durante a transição entre as fases amorfo-cristalina, com a redução subsequente da porosidade devido à sinterização com a temperatura de tratamento térmico (Beckel, *et al.*, 2008), e até ao aumento no tamanho médio de grão dos filmes com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

Beckel e colaboradores (2007) investigaram a contribuição catódica para a energia de ativação em filmes de CFLE e filmes compósitos de CFLE+CDG, depositados por spray-pirólise em substrato de CDG. Os resultados mostraram uma redução de energia de ativação de 1,55 para 1,27 eV.

Filme compósito de CFLE+CDG, depositados sobre substrato de ZEI, também foram investigados por Angoua e Slamovic (2012). As soluções precursoras de CFLE e CDG foram preparadas separadamente e, em seguida misturadas, antes do processo de deposição. Um mecanismo obturador automatizado foi utilizado para interromper o fluxo sobre o substrato em intervalos de 40x40s, com objetivo de não permitir uma redução muito grande no valor da temperatura de substrato. Foi avaliada a influência da pressão do gás de arraste, onde a análise morfológica demonstrou que um aumento nesta pressão pode resolver o problema de trincas no filme. Beckel e colaboradores (2008) mediram a distribuição de tamanho das gotículas produzidas no processo de deposição por spray-pirólise. Eles mostraram (Figura 2-16A) que a distribuição de tamanho de gotícula era deslocada com aumento da pressão para uma maior fração de volume de gotículas menores (diâmetro de 5  $\mu\text{m}$ ) em relação a gotículas maiores (entre 7  $\mu\text{m}$  e 20  $\mu\text{m}$  de diâmetro). As gotículas menores têm uma taxa de evaporação do solvente maior devido à sua maior relação área superficial / volume. O filme resultante tem menos solventes e menores tensões de secagem. Além disso, além de gerar gotículas menores, a pressão de ar aumentada acelera a taxa de evaporação do solvente.

## 2.11. Sinterização por *Spark Plasma Sintering* (SPS)

A sinterização por SPS é uma técnica de sinterização rápida que tem despertado muito interesse nos últimos anos. É uma tecnologia de prensagem a quente que permite a densificação de uma ampla gama de materiais em um tempo de processamento muito curto e em temperaturas mais baixas, em comparação com métodos convencionais de sinterização (Demuyneck *et al.*, 2016). Esta técnica é caracterizada pela aplicação simultânea de pressão uniaxial e corrente contínua pulsada através de uma amostra. A configuração típica de um sistema de SPS é mostrada na Figura 2-25 (Guillon *et al.*, 2014).



**Figura 2-25** Configuração típica de um sistema SPS (Guillon *et al.*, 2014).

Neste processo, o pó a ser sinterizado é colocado entre dois pistões no interior de uma matriz cilíndrica (normalmente de grafite). Os pistões conectados aos eletrodos estabelecem a corrente elétrica fornecida pelo gerador de pulsos DC através do cilindro de grafite (matriz) e/ou através da amostra.

A amostra no interior da matriz é comprimida pela aplicação de uma força que mantém a pressão controlada durante todo o processo de sinterização.

O Gerador de Pulsos DC é uma fonte de energia elétrica na forma de corrente unidirecional (DC) com chaveamento eletrônico para produzir ciclos “ligado-desligado” (Chunping e Kaifeng, 2013).

Durante o funcionamento existem dois caminhos possíveis para circulação da corrente elétrica: através do corpo da matriz e através do pó no interior da mesma.

A boa condutividade elétrica dos materiais utilizados (matriz e pistões) permite produzir em baixas tensões (tipicamente abaixo de 10V), altas correntes (tipicamente de 1 a 10 kA), levando a um aquecimento Joule eficiente. Mesmo no caso em que o pó a ser sinterizado seja eletricamente isolante, o calor é transferido rápida e eficientemente para a amostra.

Devido à geometria compacta da matriz e pistões, ciclos de sinterização com taxas de aquecimento de até 1000 °C/min são possíveis e permitem reduzir significativamente a duração total e custos de processo (Suárez *et al.*, 2013). Taxas de resfriamento até 150 °C/min são possíveis por padrão. O resfriamento ativo adicional, sob fluxo de gás, permite atingir taxas de resfriamento de até 400°C/min.

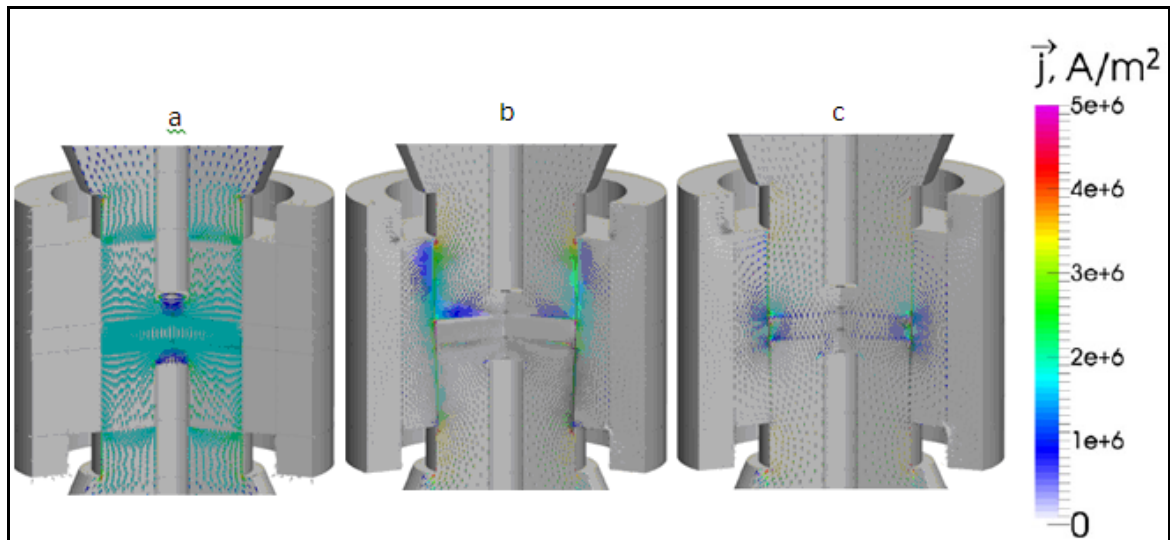
A aplicação simultânea de uma pressão mecânica uniaxial (cargas máximas tipicamente entre 50 e 250 KN) aumenta a densificação. O processo pode ser realizado sob vácuo ou gás inerte à pressão atmosférica (Guillon *et al.*, 2014).

Todas as peças aquecidas são mantidas numa câmara arrefecida à água.

O controle do ciclo de processamento é geralmente feito por medição de temperatura (usando termopares ou pirômetros axiais / radiais), mas também pode ser alcançado por outros métodos, como potência, corrente ou simplesmente por controle de deslocamento do eixo Z (compactação) (Guillon *et al.*, 2014). A temperatura máxima alcançada usando ferramentas de grafite é de 2400 °C.

O aquecimento do conjunto amostra matriz é influenciado pela condutividade do material a ser sinterizado (amostra). Para amostras de material condutor, a resistência total do conjunto diminui fazendo com que maiores valores de corrente sejam necessários para obter a mesma potência elétrica. Guillon e colaboradores (2014) citam a utilização de matriz confeccionada com material isolante para sinterização de pós condutores elétricos (Figura 2-26a). Quando se utiliza uma matriz de grafite, a corrente pode ser forçada a atravessar o material de amostra aplicando revestimentos eletricamente isolantes como camadas de separação na superfície interior da matriz. É possível sinterizar material não condutor (sem mecanismos de sinterização assistidos por corrente) criando um padrão de aquecimento rápido semelhante a um ciclo de prensagem a quente (*hot pressing-HP*) conforme mostra Figura 2-26b. A Figura 2-26c descreve o possível comportamento de um material compósito constituído por duas fases, sendo uma eletricamente isolante e a outra eletricamente condutora (a quantidade da fase condutora abaixo do limiar de percolação). As mudanças na resistividade da amostra

têm consequências ruins na evolução da corrente e da temperatura. À medida que o pó compósito começa a sinterizar, a corrente flui através do molde (Figura 2-26b). Assim que os primeiros percursos elétricos são estabelecidos, a corrente começa a fluir dentro da amostra (Figura 2-26c). Pouco antes de atingir a densidade total, a resistividade pode cair para valores muito baixos, de modo que a amostra atue como coletor de corrente (Figura 2-26a) (Vanmeensel *et al.*, 2007).



**Figura 2-26** Esquemático do fluxo de corrente no caso de: (a) pó e matriz condutores, (b) pó isolante e matriz condutora, (c) pó condutor e matriz isolante (Guillon *et al.*, 2014).

Como descrito a seguir, Guillon e colaboradores (2014) consideram os principais mecanismos envolvidos na sinterização por SPS como sendo: efeito mecânico; efeito térmico; efeito elétrico; e o papel da atmosfera.

### 2.11.1. Efeito mecânico:

Quanto ao aspecto mecânico, a tensão de compressão leva a um melhor contato entre as partículas, altera a quantidade e a morfologia desses contatos, melhora os mecanismos de densificação existentes e presentes na sinterização livre (difusão em contorno de grãos, difusão de rede e fluxo viscoso) e/ou ativa novos mecanismos, tais como deformação plástica. Outra contribuição da aplicação da pressão refere-se à quebra de aglomerados moles, formados quando na utilização de nanopó (Quach *et al.*, 2010) e rearranjo de partículas.



### 2.11.2. Efeito térmico:

Quando o mecanismo de densificação dominante (tal como difusão pelo contorno de grão) tem energia de ativação mais elevada do que o mecanismo de engrossamento (como difusão de superfície), alcançar uma temperatura de sinterização rápida pode ser benéfico para aumentar a taxa de densificação enquanto retarda o engrossamento da microestrutura. Utilizar elevada taxa de aquecimento além de inibir o crescimento do grão pode reduzir a interação entre o material a ser sinterizado e a ferramenta de grafite (Guillon *et al.*, 2014).

### 2.11.3. Efeito elétrico:

Os efeitos elétricos podem ser classificados em efeitos de campo e de corrente. Se um pó eletricamente condutor é processado, correntes elétricas elevadas fluem diretamente através do corpo verde em vez de percorrer a matriz. Neste caso, as possíveis interações entre a corrente elétrica e a formação da microestrutura durante a sinterização tornam-se relevantes. Uma vez que o corpo verde não é completamente homogêneo e denso, a corrente elétrica não pode fluir através do material de forma homogênea. Em vez disso, formará uma complicada rede de percursos de corrente de percolação, que é uma consequência da estrutura de empacotamento inicial do corpo verde. O aquecimento Joule, fundamental para o processo SPS, ocorre ao longo dos percursos de corrente de percolação. Os pontos quentes flutuantes formam-se na rede de percolação, caracterizada por densidades de corrente locais elevadas e sobreaquecimento. A temperatura dentro destes pontos quentes pode exceder a temperatura média do processo consideravelmente, levando a mecanismos de formação de microestrutura, que diferem de cenários de sinterização padrão, como por exemplo, fusão parcial e recristalização. Dentro destes caminhos e ainda mais dominante, dentro dos pontos quentes, a densificação se estabelece muito mais rapidamente do que em regiões vizinhas com menor densidade de corrente. Como consequência da compactação contínua, a condutividade do material próximo dos caminhos de corrente aumenta e o padrão de percolação aparece como "queima na microestrutura" (Schwesig *et al.*, 2011).

Outro efeito elétrico percebido em sinterização por SPS é o efeito Peltier. O aquecimento ou resfriamento pelo efeito Peltier ocorre quando uma corrente elétrica flui através de uma interface de materiais que estão em contato e que possuem diferentes coeficientes de Peltier. O aquecimento ou resfriamento entregue à



interface é diretamente proporcional à intensidade da corrente e ao coeficiente de Peltier.

Se um pó metálico é processado, a diferença dos coeficientes Peltier entre o corpo verde e os eletrodos (pistões) é pequena e pode ser negligenciada. A situação é diferente se um pó semicondutor for processado. Os semicondutores têm coeficientes de Peltier muito maiores do que os metais ou o grafite, resultando em considerável aquecimento ou resfriamento Peltier na interface do eletrodo / corpo verde que pode atingir até 10% da potência total de aquecimento fornecida pelo processo.

Diferentemente do aquecimento Joule, o efeito Peltier depende da direção da corrente. Por exemplo, o anodo será adicionalmente aquecido se os portadores de carga majoritários no semicondutor forem elétrons. No caso dos portadores majoritários serem lacunas, o anodo será resfriado. Nos casos em que o controle de temperatura é realizado por um pirômetro próximo do anodo, o efeito Peltier desvia a medição de temperatura e o controle do processo significativamente (Guillon *et al.*, 2014).

Embora seja de conhecimento que campos elétricos (sem fluxo de corrente) afetam o transporte da matéria, a migração dos contornos de grãos e possivelmente defeitos (Raj *et al.*, 2011), as tensões aplicadas em SPS são muito baixas para que estes efeitos possam ser observados (Guillon *et al.*, 2014).

#### **2.11.4. Papel da atmosfera:**

Normalmente, a composição da atmosfera de sinterização e a pressão parcial dos seus constituintes têm influência na estrutura do defeito e na difusividade do material de sinterização. Portanto, a cinética de densificação (Varela *et al.*, 1990), crescimento de grãos (An e Kang, 2011), estabilidade de fase (Biswas e Riley, 2001), número de oxidação ou estequiometria são afetados pela atmosfera de sinterização (Jauregi *et al.*, 1992).

Ao diminuir a pressão do gás na câmara de sinterização, a contaminação superficial das partículas de pó diminui. O vácuo é ainda utilizado para evitar a reação com nitrogênio, hidrogênio ou oxigênio, especialmente para materiais metálicos. É frequentemente estimado que a dessorção ocorra com o aumento da temperatura, mas deve-se notar que para alguns metais, por exemplo, a adsorção de hidrogênio aumenta com a elevação da temperatura. A evaporação do próprio

material de sinterização pode levar a uma alteração na composição / estequiometria e / ou formação de defeitos (Guillon *et al.*, 2014).

Em resumo, as atmosferas presentes em SPS são tipicamente de médio vácuo (na gama de 1 a 10 Pa) ou gás inerte (isto é, argônio ou nitrogênio, até 130KPa) (Angerer *et al.*, 2005) que são atmosferas recomendadas para a sinterização de metais e cerâmicas sem óxido (por exemplo:  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , SiC). No entanto, como a amostra está encerrada na ferramenta de prensagem, a pressão e a composição dentro da ferramenta podem diferir fortemente da atmosfera exterior. Uma rápida dessorção de gás (por exemplo, por decomposição) durante o aquecimento rápido pode criar pressões de gás suficiente para destruir a matriz. Um aumento na concentração de vacâncias de oxigênio pode ser percebido pelo escurecimento das amostras (Guillon *et al.*, 2014).

Quando a ferramenta de grafite padrão começa a reagir, em temperaturas acima de 600 °C, com oxigênio presente na própria amostra, a pressão parcial de oxigênio diminui continuamente dentro do forno e especialmente na ferramenta de prensagem. A formação de monóxido de carbono (CO) devido à reação de umidade adsorvida, oxigênio ou reação de óxidos no material com a matriz de grafite resulta numa atmosfera redutora e pode ocorrer transporte intensivo de fase gasosa entre a amostra e a matriz, desde que exista uma porosidade aberta. Isto pode resultar na redução de óxidos ou mesmo na precipitação de carbonetos e carbono na amostra (Guillon *et al.*, 2014).

### **2.11.5. Formação de plasma**

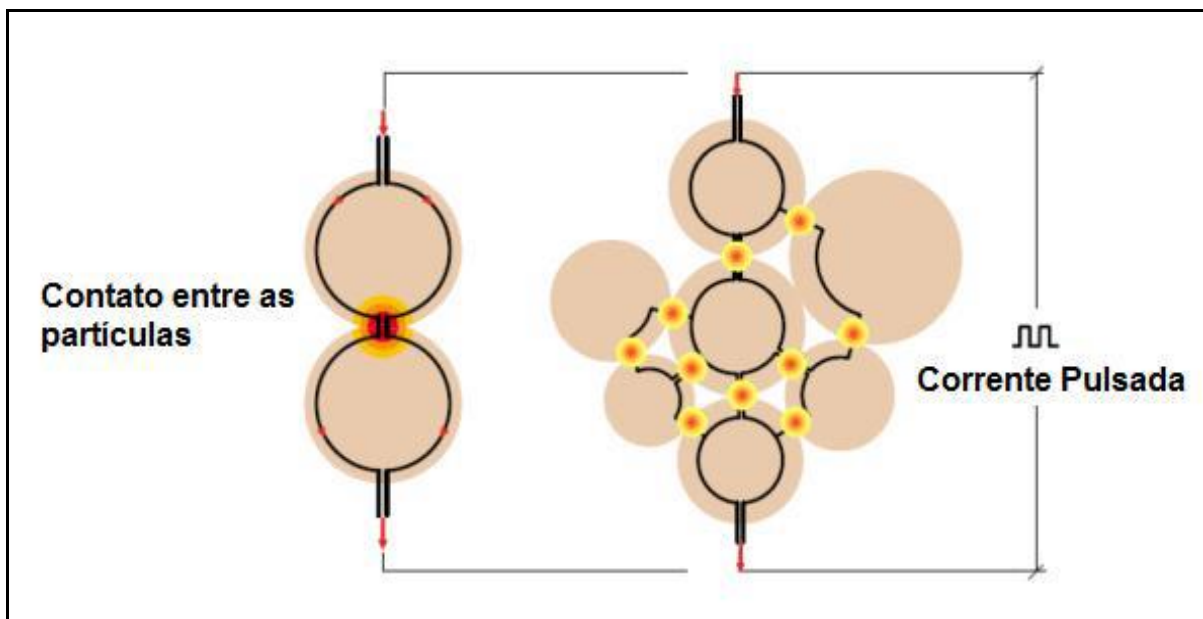
Foi originalmente reivindicado por Inoue e os inventores do processo SPS que os impulsos elétricos geraram descargas de plasma nas regiões de contato entre as partículas. Por este motivo os processos foram denominados sinterização por plasma de faísca (Suárez *et al.*, 2013).

Alguns autores (Anderson *et al.*, 1999; Munir *et al.*, 2006) sugerem que a faísca produzida promove a limpeza da superfície de contato entre as partículas removendo óxidos e melhorando as condições de sinterização.

Em 2013 Suárez e colaboradores (2013) publicaram que até o momento não havia evidência conclusiva para o efeito de uma geração de plasma em SPS. Este papel da corrente tem sido defendido por muitos pesquisadores e tem sido

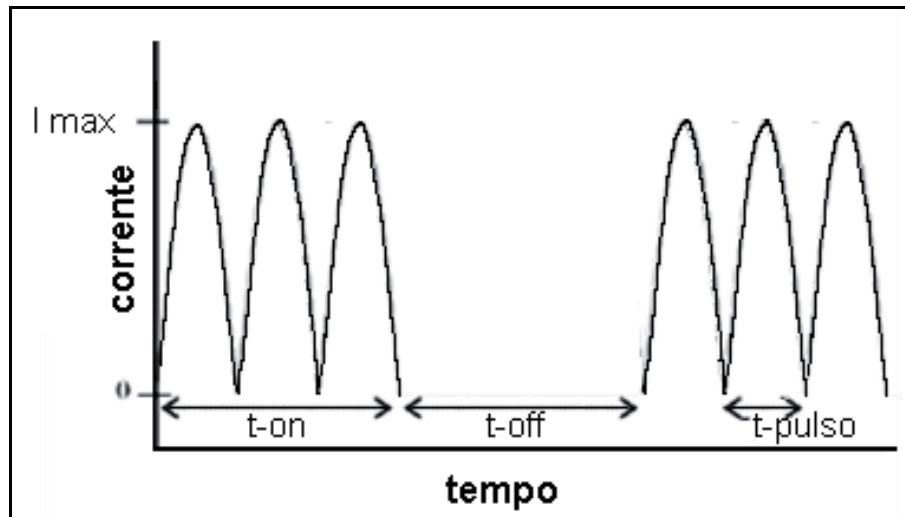
questionado por outros por falta de evidência experimental inequívoca (Munir *et al.*, 2006).

Teoricamente, durante o processo SPS, surge faiscamento no espaço entre partículas adjacentes do material, provocando uma grande elevação de temperatura local levando a vaporização e a fusão das superfícies das partículas de pó. Como consequência, formas confinadas ou "pescoços" são formados em torno do contato entre as partículas. Os pescoços desenvolvem-se gradualmente e a deformação plástica progride durante a sinterização, tendo por resultado um compacto sinterizado que pode chegar a mais de 99% de densidade. Uma vez que apenas a temperatura superficial das partículas aumenta rapidamente, o crescimento dos grãos é inibido podendo obter micro estruturas próximas das dos materiais em pó nos sinterizados (Suárez *et al.*, 2013). O processo é ilustrado na Figura 2-27.



**Figura 2-27** Fluxo da corrente pulsada através das partículas do pó. Dissipação de energia em escala microscópica (adaptado de (Suárez *et al.*, 2013)).

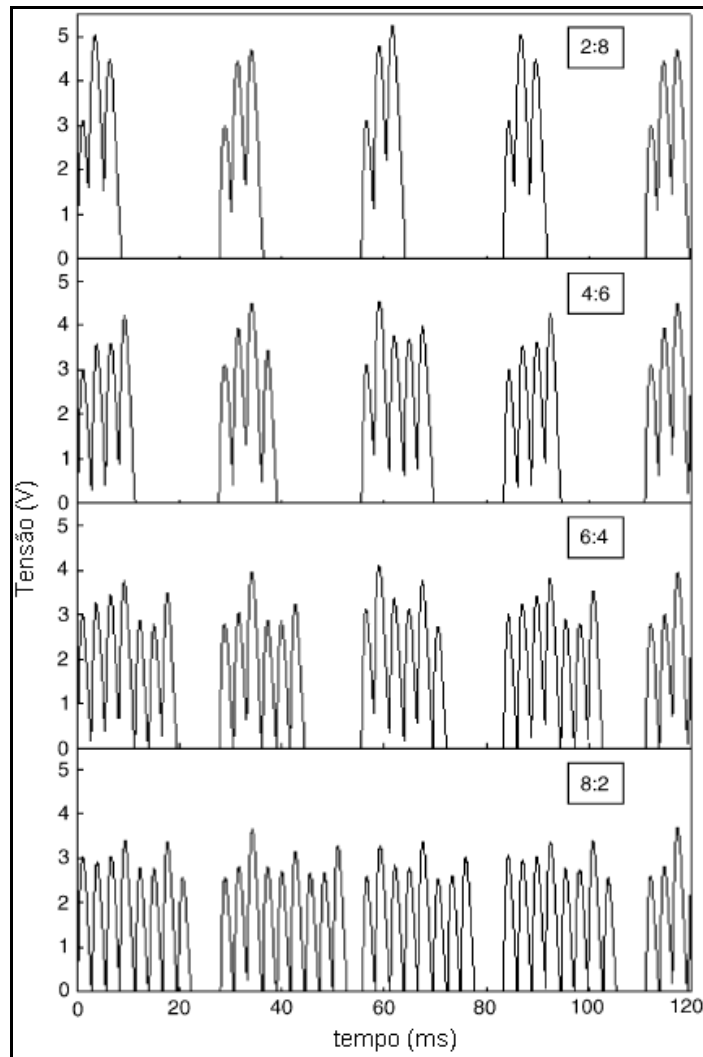
Um aspecto importante no funcionamento da SPS é a utilização de corrente contínua pulsada e seu efeito proposto na criação do plasma e, portanto, sua influência no comportamento de sinterização. A Figura 2-28 mostra um exemplo de padrão de pulsos utilizado em SPS (Chunping e Kaifeng, 2013).



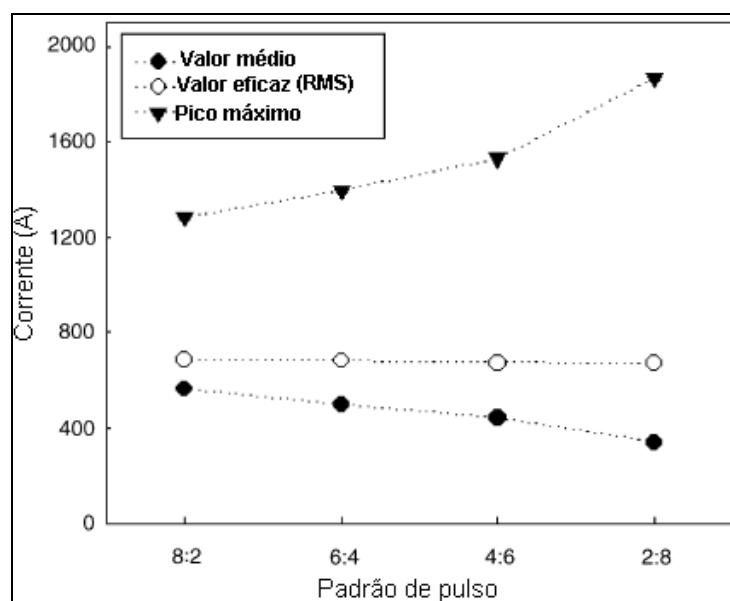
**Figura 2-28** Exemplo de padrão de pulsos utilizado em SPS (adaptado de (Chunping e Kaifeng, 2013)).

Durante o tempo em que a tensão está ligada (*t-on*), partículas adjacentes são aquecidas pela descarga levando à ativação, purificação da superfície externa da partícula e remoção do filme de óxido, auxiliando na rápida difusão de material e migração, promovendo deformação plástica (Tokita, 1999; Chunping e Kaifeng, 2013). Quando a tensão de pulso está desligada (*t-off*), a temperatura diminui rapidamente através da difusão térmica e o material sinterizado é submetido a uma exposição bastante curta à temperatura (Groza e Zavaliangos, 2000). Dependendo do hardware utilizado, é possível definir durações de pulso e pausa ou padrões de pulso mais especializados. (Suárez *et al.*, 2013). A duração típica do pulso é da ordem de alguns milissegundos.

Em alguns aparelhos (como SPS Sumitomo, Modelo 1050), o padrão de pulso pode ser ajustado de 99:1 (ligado: desligado) a 1:9. Exemplos de padrões de pulso utilizados em SPS são ilustrados na Figura 2-29. Estes padrões foram obtidos por medição em experimento realizado por Chen e colaboradores (2005) numa mesma temperatura para que o valor da potência seja o mesmo. Nota-se que na medida em que a relação tempo ligado/tempo desligado aumenta, os valores dos picos de tensão são menores. Isto mantém constante o valor médio da tensão, independentemente do padrão utilizado. Nas mesmas condições, também foram analisados os valores de corrente conforme mostrado na Figura 2-30. É importante notar que o valor eficaz da corrente não se altera, mantendo a potência constante.



**Figura 2-29** Exemplos de padrões de pulso em SPS (adaptado de (Chen *et al.*, 2005)).



**Figura 2-30** Dependência dos valores de corrente média, pico e RMS no padrão de pulsos (adaptado de (Chen *et al.*, 2005)).

### **2.11.6. Modos de operação básicos para sinterização por SPS.**

A prensa SPS, modelo SPS-211Lx-DR. SINTER LAB Jr (fabricada pela Fuji Electronic Industrial Co. Ltd.), disponível no setor de Materiais Super Duros (UENF-CCT-LAMAV) possui dois modos de operação: manual e automático.

No modo manual o aquecimento é controlado pelo valor da corrente o qual é configurado manualmente pelo operador através de um potenciômetro localizado no painel principal. A corrente pode ser mantida em um valor constante ou sofrer intervenções por parte do operador para obter a temperatura desejada. É um modo não convencional e difícil de ser executado, principalmente quando se deseja reprodutibilidade de amostras.

No modo automático, podem-se programar várias rampas e patamares em um controlador de temperatura. Deste modo, o processo de sinterização ocorrerá sem a participação do operador. Da mesma forma pode-se controlar a pressão: modo manual (com interferência do operador) ou utilizando um controlador que permite a programação em rampas e patamares.

### **2.11.7. Fabricação de eletrólito para PaCOS utilizando SPS**

A fabricação de eletrólito para PaCOS utilizando *Spark Plasma Sintering* (SPS) tem se tornado mais comum a cada dia. Apesar de utilizar equipamento de mais alto custo, este método apresenta vantagens impossíveis de serem conseguidas pelo processo convencional de sinterização. O efeito de limpeza promovido pela descarga com conseqüente remoção de óxidos pode melhorar a condutividade iônica nos contornos de grão. Segundo Ma e colaboradores (2004), a segregação de impurezas no contorno de grão diminui a condutividade iônica do eletrólito. O SiO<sub>2</sub> é a principal impureza encontrada na céria e zircônia dopadas. Esta impureza produz um filme fino ao longo do contorno de grão durante a sinterização. Este filme bloqueia o movimento dos portadores de carga através do contorno, reduzindo a condutividade total (Crochemore e Souza, 2009). As elevadas temperaturas necessárias para produção de eletrólitos densos utilizando sinterização convencional acarretam um aumento no tamanho do grão no estágio final. Neste estágio a porosidade residual poderá ser eliminada gradativamente, mas a migração dos contornos de grão, provocada pelo crescimento do grão aprisiona os poros em seu interior e estes se fecham e arredondam tornando mais difícil sua eliminação (Grosso, 2012). Os poros presos nos contornos de grão e nos grãos bloqueiam a

migração de íons de oxigênio e, conseqüentemente, diminuem a condutividade (Liu e Zhang, 2008).

Segundo Khor e colaboradores (2003), em pós cerâmicos ocorre a condução iônica em altas temperaturas. Com a corrente pulsante, o espaço entre os contatos no pó funcionam como pequenos capacitores, e o plasma pode ser gerado pelas descargas elétricas através dessas aberturas. O fenômeno de pulverização a alta temperatura gerado pelo plasma e pela pressão de impacto produzidos pela descarga, elimina o gás absorvente e as impurezas presentes na superfície das partículas de pó.

Chen e colaboradores (2004) adicionaram impurezas de  $\text{SiO}_2$  ao pó comercial de ZEI e sinterizaram pelo método convencional e por SPS. Como resultado a condutividade no contorno de grão das amostras produzidas por SPS mostraram-se bem maiores. Sendo o contorno de grão o maior responsável pelas perdas no eletrólito, o autor sugere que a sinterização por SPS pode levar a aplicação do eletrólito de ZEI em temperaturas mais baixas.

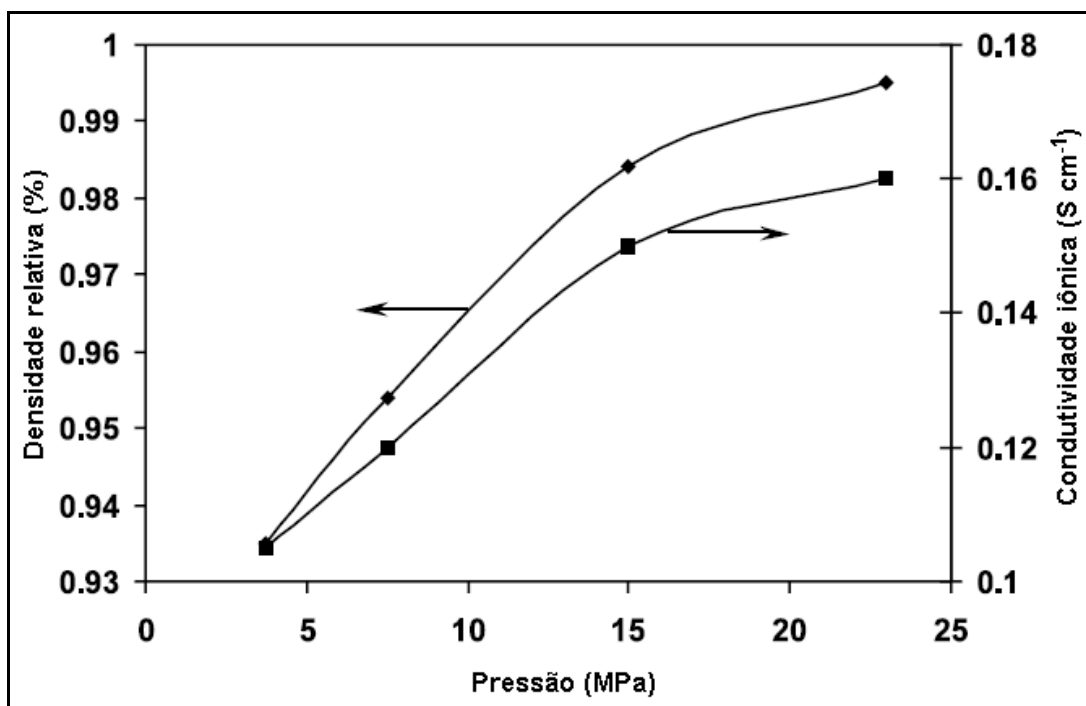
Foi observado por Han e colaboradores (2007) que nos eletrólitos de ZEI a condutividade elétrica diminui com o aumento do tamanho do grão, principalmente em menores temperaturas. Como já foi mencionado, a sinterização por SPS também é caracterizada pelo fato de conseguir elevada densificação com reduzido crescimento de grão. Esta característica aparece como uma grande vantagem desta técnica para produção de substrato de ZEI para aplicação como eletrólito de PaCOS.

Conforme já foi relatado por diversos pesquisadores, a condutividade iônica do ZEI é altamente influenciada pela densidade da amostra (Gibson *et al.*, 1998). Em amostras com altos níveis de porosidade (>10%), observou-se uma grande diminuição na condutividade. A presença de poros prejudica o trajeto de condução entre os grãos, diminuindo a condutividade. A obtenção de uma cerâmica totalmente densa é desejada para alcançar a condutividade máxima. Conseqüentemente, a recente investigação de materiais comerciais tem-se concentrado na produção de pós de zircônia estabilizados com ítria, com granulometria ultrafina, para obter uma alta densidade na sinterização. A utilização de pós com granulação nanométrica associada à sinterização por SPS têm obtido bons resultados.

Chen e colaboradores (2003) investigaram a sinterização de ZEI8% comercial, com tamanho médio de cristalito igual a 50nm, por SPS e por sistema convencional. Para SPS foi utilizado 2g de pó em uma matriz de 15mm. A

sinterização foi realizada com pressão aplicada entre 3,5 MPa e 23 MPa e temperatura entre 900 e 1400 °C. A taxa de aquecimento foi de 100 °C/min. Para o sistema convencional utilizou-se uma matriz de 15 mm, uma pressão de 50 MPa e duração de 2 horas.

A influência da pressão aplicada, na densificação e na condutividade iônica da amostra está mostrada na Figura 2-31. Nota-se um aumento na densidade relativa e na condutividade iônica (0,935 para 0,991 e de 0,105 para 0,16 S cm<sup>-1</sup>), respectivamente, quando a pressão aplicada aumenta de 3,5 para 23 MPa. Também se observa uma tendência a estabilidade quando próximo de 23 MPa.

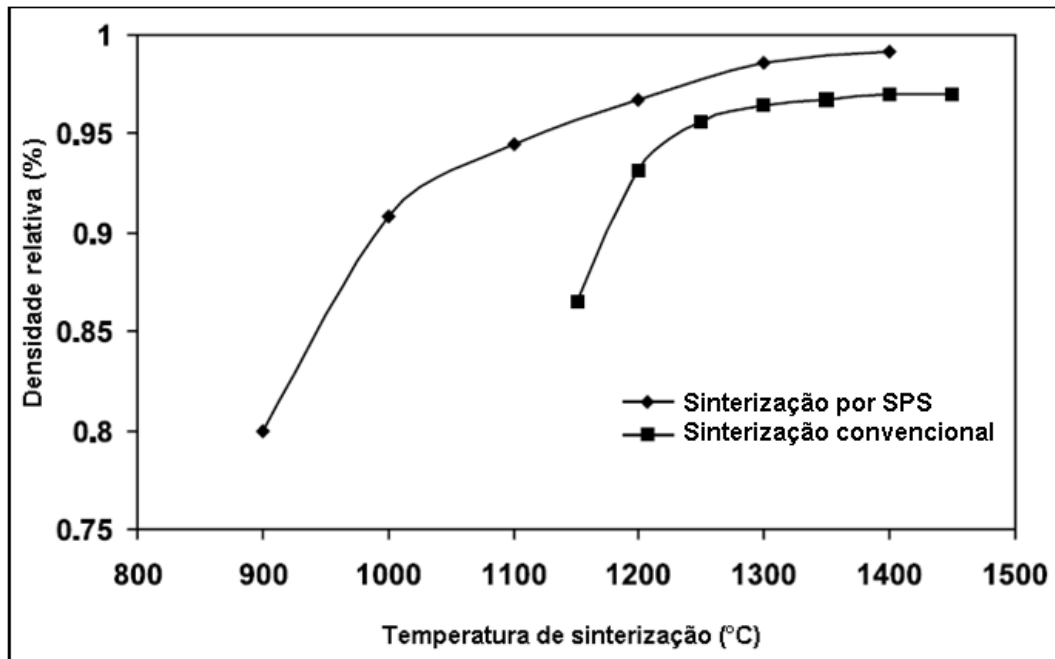


**Figura 2-31** Efeito da pressão aplicada, sob temperatura de 1400°C, na densidade relativa e condutividade iônica da amostra de ZEI8% sinterizada por SPS (adaptado de (Chen *et al.*, 2003)).

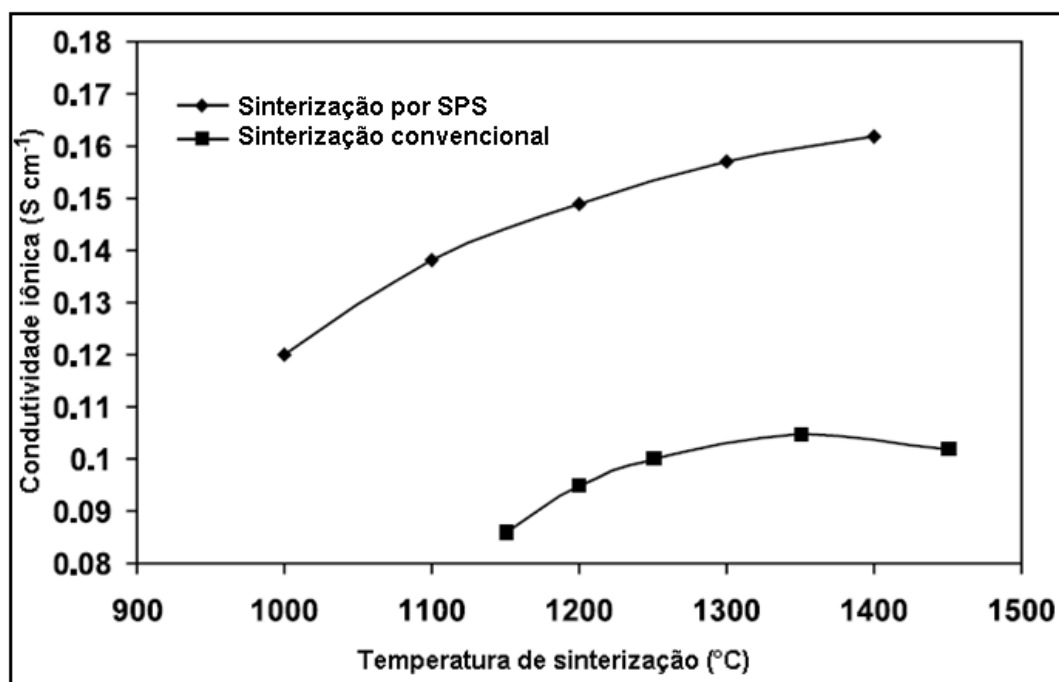
Em comparação com o sistema convencional, a sinterização por SPS obteve maior densificação em todas as temperaturas, sendo a máxima densificação obtida pelo de 99,1%, atingida em 1400 °C e pressão de 23 MPa por 3 minutos. Os valores desta comparação estão mostrados na Figura 2-32. Nota-se que a máxima densidade obtida pelo sistema convencional foi de 97%, atingido em 1450 °C.

A Figura 2-33 mostra a influência dos processos de sinterização na condutividade iônica da amostra de ZEI8%. As amostras produzidas por SPS apresentam valores aproximadamente 50% maiores que o sistema convencional.





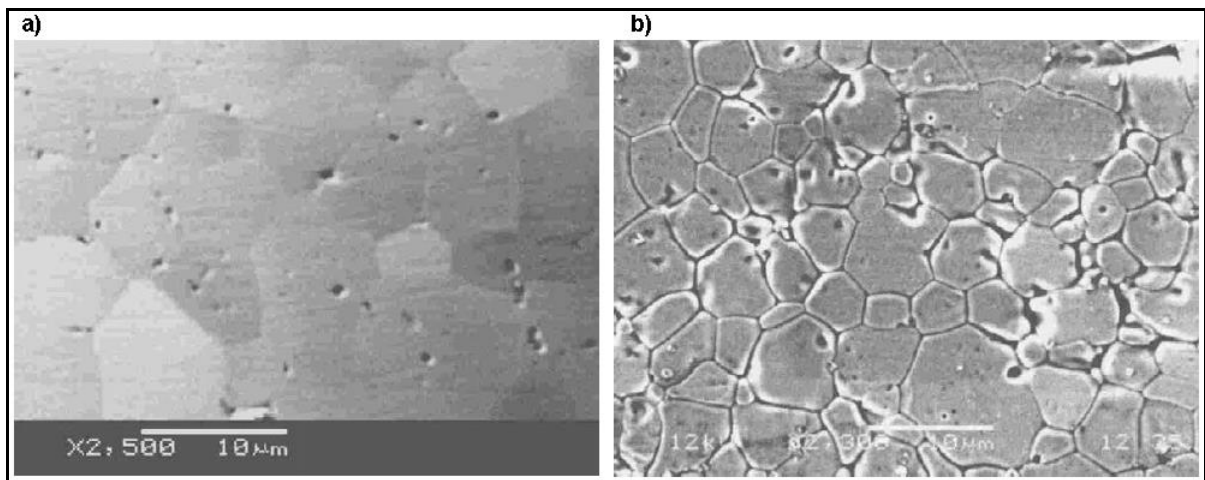
**Figura 2-32** Comparação entre os efeitos da temperatura de sinterização por SPS e convencional, na densidade relativa da amostra de ZE18%. Para SPS a sinterização foi realizada em 3 min sob pressão de 23 MPa e o convencional foi de 50 MPa por 2 horas (adaptado de (Chen *et al.*, 2003)).



**Figura 2-33** Comparação entre os efeitos da temperatura de sinterização por SPS e convencional, na condutividade iônica da amostra de ZE18%. Para SPS a sinterização foi realizada em 3 min sob pressão de 23 MPa e o convencional foi de 50 MPa por 2 horas (adaptado de (Chen *et al.*, 2003)).

As micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (Figura 2-34) mostram que tamanho de grão da amostra de SPS é maior, porém

apresenta maior uniformidade do que a do material convencionalmente sinterizado. Grandes poros podem ser observados em ambos os limites de grão e dentro dos grãos para as amostras convencionalmente sinterizadas. Para as amostras produzidas por SPS, a maioria dos poros é encontrada dentro dos grãos, e apenas um pequeno número de poros é observado no contorno do grão.

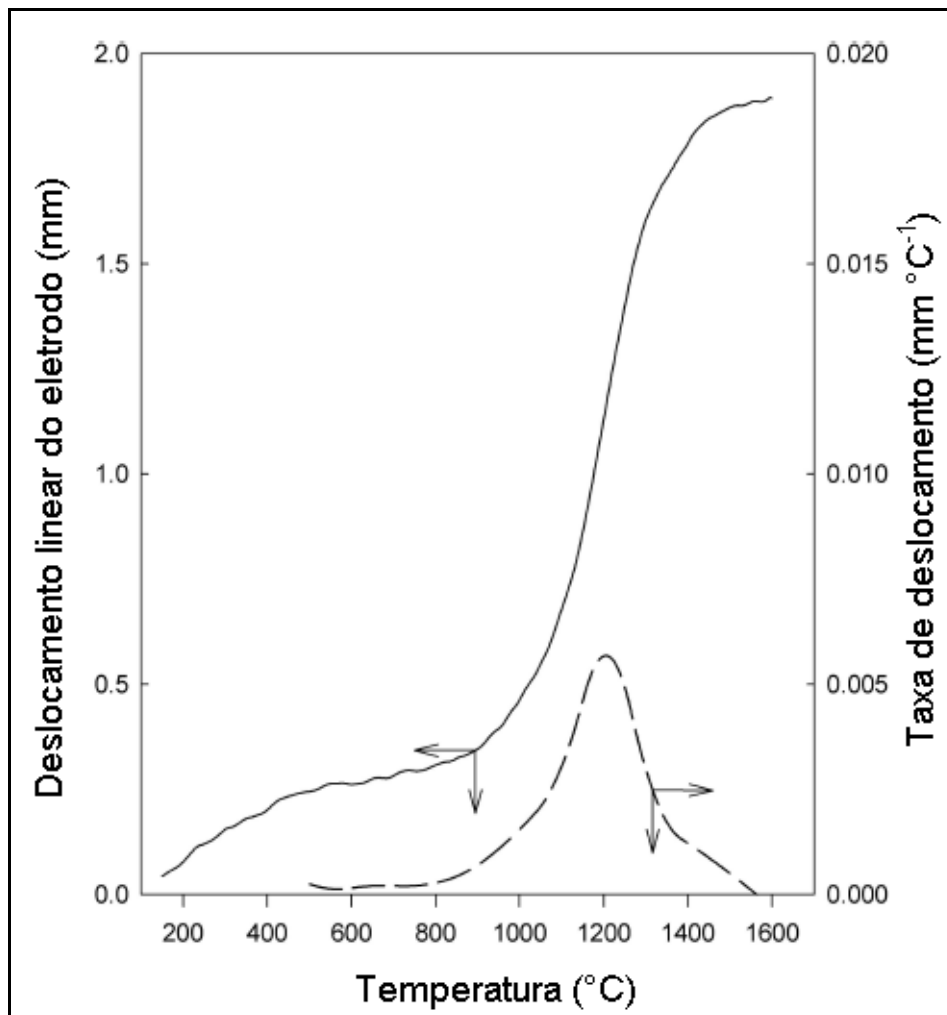


**Figura 2-34** Micrografias obtidas por MEV das amostras sinterizadas: a) por SPS; b) por sinterização convencional (Chen *et al.*, 2003).

Anselmi-Tamburini e colaboradores (2004) investigaram a influência da temperatura de sinterização, taxa de aquecimento, padrão de pulsos de corrente contínua, tempo de sinterização e pressão de sinterização sobre a densidade final e o tamanho de grão da amostra de ZE18%. Foi utilizada 3g de pó, com tamanho de cristalito igual a 21 nm e matriz de 19 nm. As pastilhas resultantes tiveram espessuras entre 2 e 3 mm. Os experimentos foram conduzidos em pressões de sinterização entre 15 a 141 MPa. Durante o resfriamento rápido da amostra, a pressão foi aliviada para evitar trincas na amostra. Taxas de aquecimento entre 50 e 300 °C/min foram utilizadas.

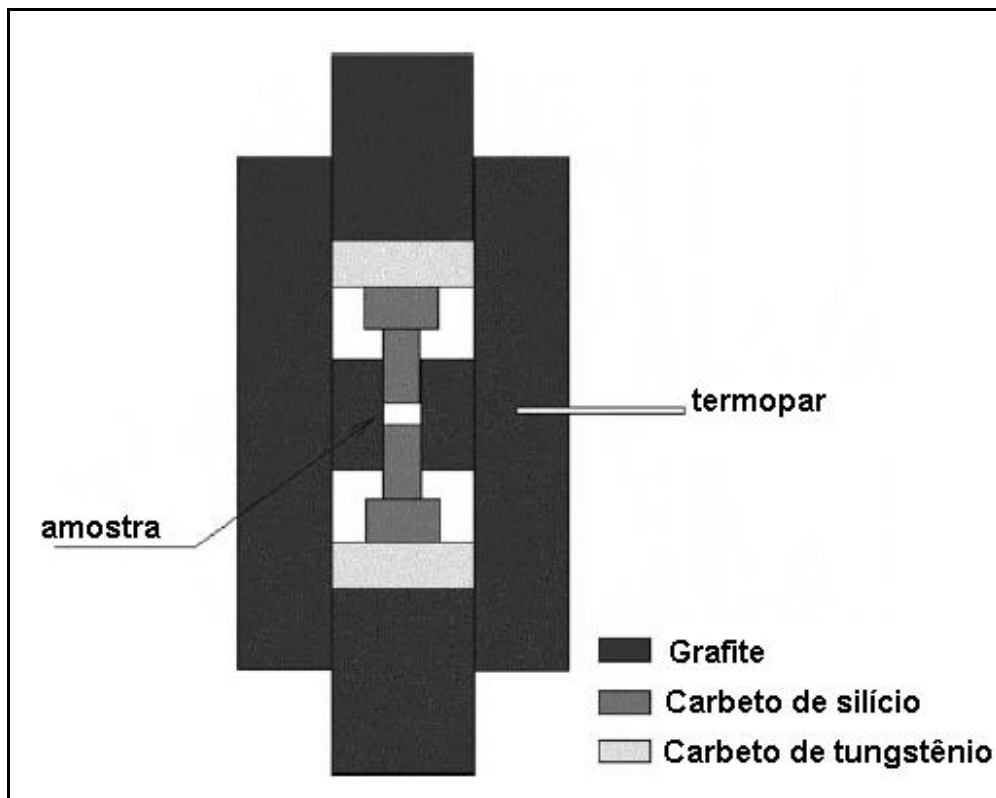
Nesta investigação, a densificação foi monitorizada em tempo real pelo deslocamento linear de um dos dois eletrodos da SPS. O gráfico (Figura 2-35) resultante exibe a curva de densificação em função da temperatura. O deslocamento linear do eletrodo corresponde à variação na espessura da amostra devido à densificação. Uma densificação tipicamente moderada pode ser observada em temperaturas inferiores a 600 °C. Este comportamento pode estar relacionado ao rearranjo de partículas, uma vez que as amostras neste ponto não mostraram evidência de sinterização. O processo de densificação principal começou acima de

800 °C e tornou-se significativo acima de 1000 °C. A taxa de densificação máxima foi observada a cerca de 1200 °C. Concluindo a investigação este grupo relata que: a dependência da densificação em relação à temperatura mostrou um máximo a 1200°C, resultando em zircônia quase totalmente densa com um tamanho de cristalito de cerca de 100 nm; A taxa de aquecimento (50 – 300 °C/min) e o tempo de sinterização (5-16 minutos) não tiveram influência significativa na densidade final e no tamanho dos cristalitos; Os padrões de pulso variando de 2:2 a 48:2 (ligado:desligado) não tiveram influência na densidade ou no tamanho dos cristalitos. No entanto, a pressão aplicada teve uma influência significativa na densidade final, mas sem efeito aparente no tamanho do cristalito para uma temperatura de sinterização de 1200 °C e um tempo de permanência de 5 minutos.



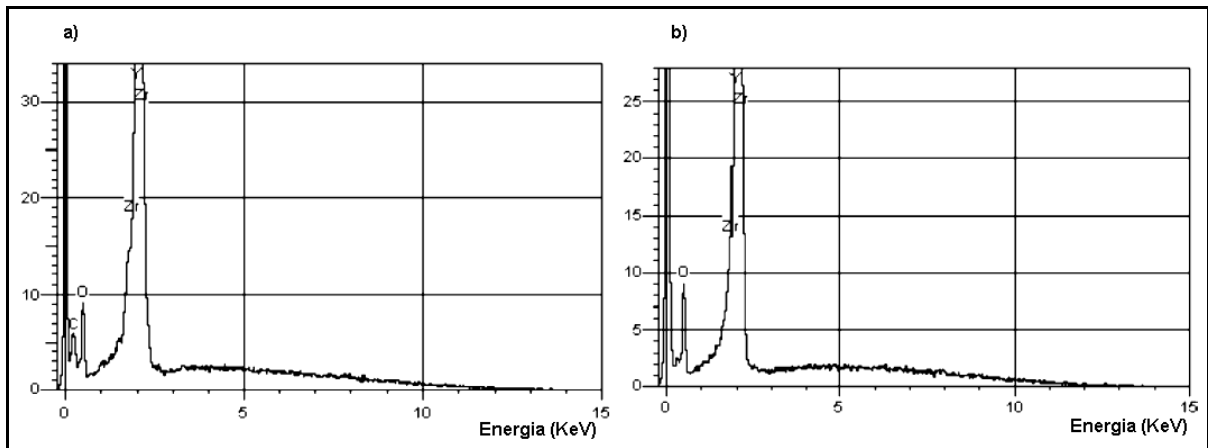
**Figura 2-35** Deslocamento linear do eletrodo e derivada do deslocamento no experimento com 200°C/min de aquecimento e pressão de 106 MPa (adaptado de (Anselmi-Tamburini *et al.*, 2004)).

Anselmi-Tamburini e colaboradores (2006) implementaram modificações na matriz e pistões da SPS de tal forma que puderam atingir pressão igual a 1 GPa durante a sinterização. Como resultado, a temperatura para sinterização da ZE18% pode ser reduzida. A densificação de 98% foi conseguida na temperatura de 930 °C com taxa de aquecimento de 200 °C/min e tempo de permanência de 5 minutos. O crescimento do grão foi de 6,6 nm para  $15,5 \pm 3,2$  nm. As modificações na estrutura das matrizes estão ilustradas na Figura 2-36.



**Figura 2-36** Esquema da modificação na matriz da SPS para elevadas pressões (adaptado de (Anselmi-Tamburini *et al.*, 2006)).

No processo de sinterização por SPS, devido à utilização de material de grafite, é comum a amostra sofrer contaminação por carbono. Chen e colaboradores (2003) utilizaram um método para remoção desta contaminação o qual consiste em um tratamento térmico a 900 °C por 2 horas em presença de ar. A Figura 2-37 mostra comparação de resultados da análise por espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX), das amostras como sinterizadas e após o tratamento térmico para remoção da contaminação por carbono. É possível notar que o pico referente ao carbono desaparece totalmente após o tratamento.



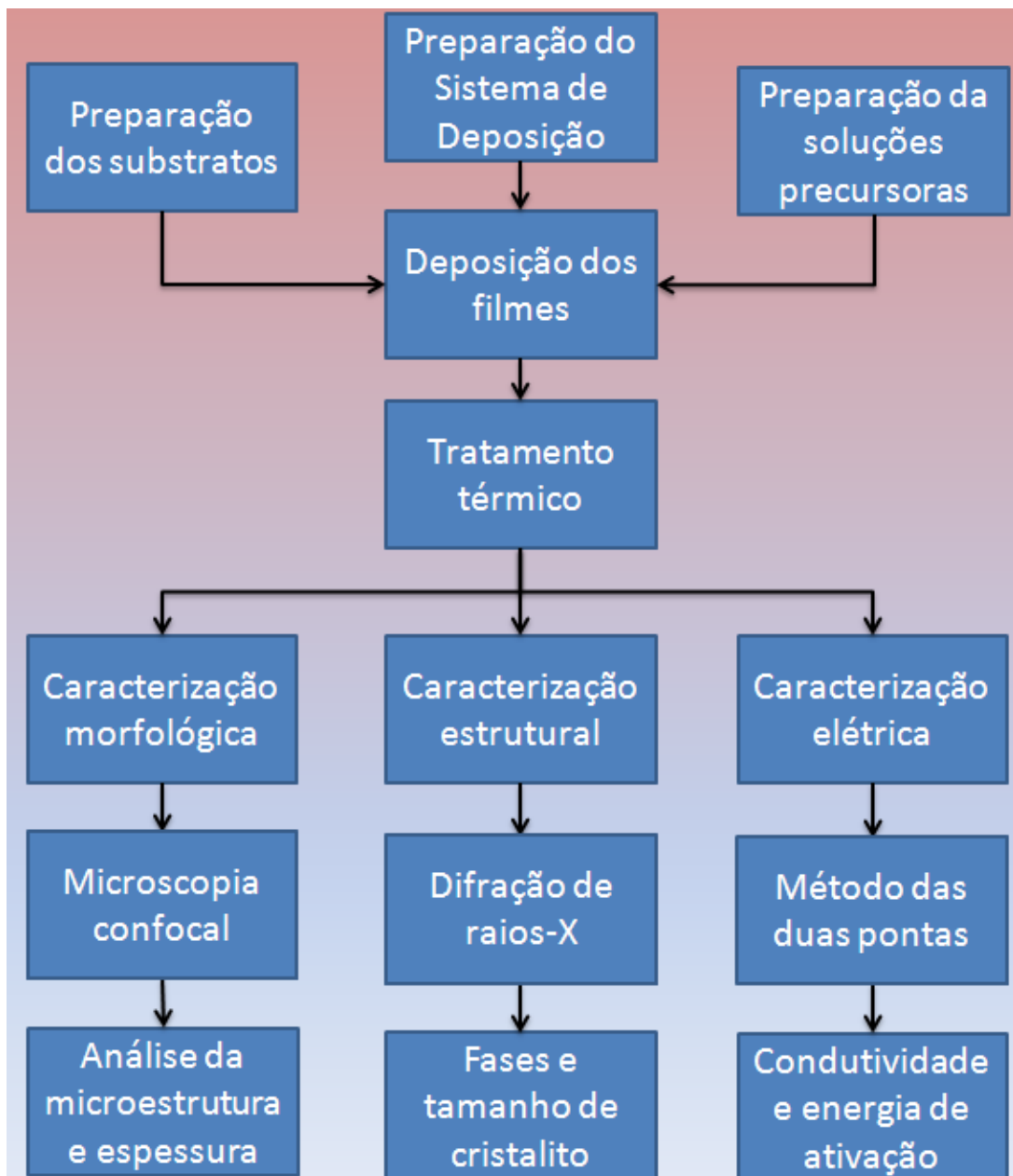
**Figura 2-37** EDX da amostra: a) como sinterizada em SPS; b) após remoção do carbono pelo tratamento térmico em temperatura de 900°C, por 2 horas, em ar (adaptado de (Chen *et al.*, 2003)).

Diante do contexto desta revisão bibliográfica, este trabalho teve como desafio o desenvolvimento de um sistema de deposição de filmes por spray-pirólise automatizado (SPA), cuja principal característica é a facilidade na produção de filmes e estruturas multicamadas, incluindo camadas com transição gradual, ao mesmo tempo em que confere homogeneidade no filme pela movimentação do atomizador nas coordenadas XY. Além do desenvolvimento do sistema de deposição de filmes por spray pirólise automatizado, a produção de filme multicamada de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE, utilizando SPA, depositados em substrato de ZEI, produzidos por SPS, é também investigada nesta tese.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

A descrição detalhada do desenvolvimento e avaliação do sistema de deposição de filmes por spray-pirólise automatizado, bem como as inovações no sistema de caracterização elétrica, estão apresentadas no capítulo 4 deste trabalho.

Aqui serão descritas as metodologias para produção e preparação dos substratos, preparação e deposição dos filmes e caracterização das amostras produzidas, conforme apresenta o fluxograma da Figura 3-1.



**Figura 3-1** Metodologia empregada para a produção e caracterização dos filmes com gradiente de composição.

### 3.1. Preparação dos substratos de ZEI

Os substratos foram produzidos por sinterização na prensa SPS, modelo SPS-211Lx-DR. SINTER LAB Jr (fabricada pela Fuji Electronic Industrial Co. Ltd.), disponível no setor de Materiais Super Duros (UENF-CCT-LAMAV). Algumas das especificações técnicas de interesse estão mostradas na Tabela 3-1.

**Tabela 3-1** Especificações técnicas do equipamento de SPS, utilizado na produção dos substratos de ZEI.

Carga máxima (KN)	20
Corrente máxima (A)	1000
Curso de sinterização (mm)	50
Distância entre os eletrodos (mm)	200 (aberta)
Temperatura máxima de sinterização (°C)	2500
Menor deslocamento do eixo Z perceptível (mm)	0,01 (leitura digital)
Limite de vácuo (Pa)	6
Tempo para atingir 6 Pa de vácuo (min)	15
Medição de temperatura com termopar tipo K (°C)	Até 1000
Medição de temperatura com pirômetro óptico (°C)	600 a 3000

#### 3.1.1. Preparação da amostra para sinterização

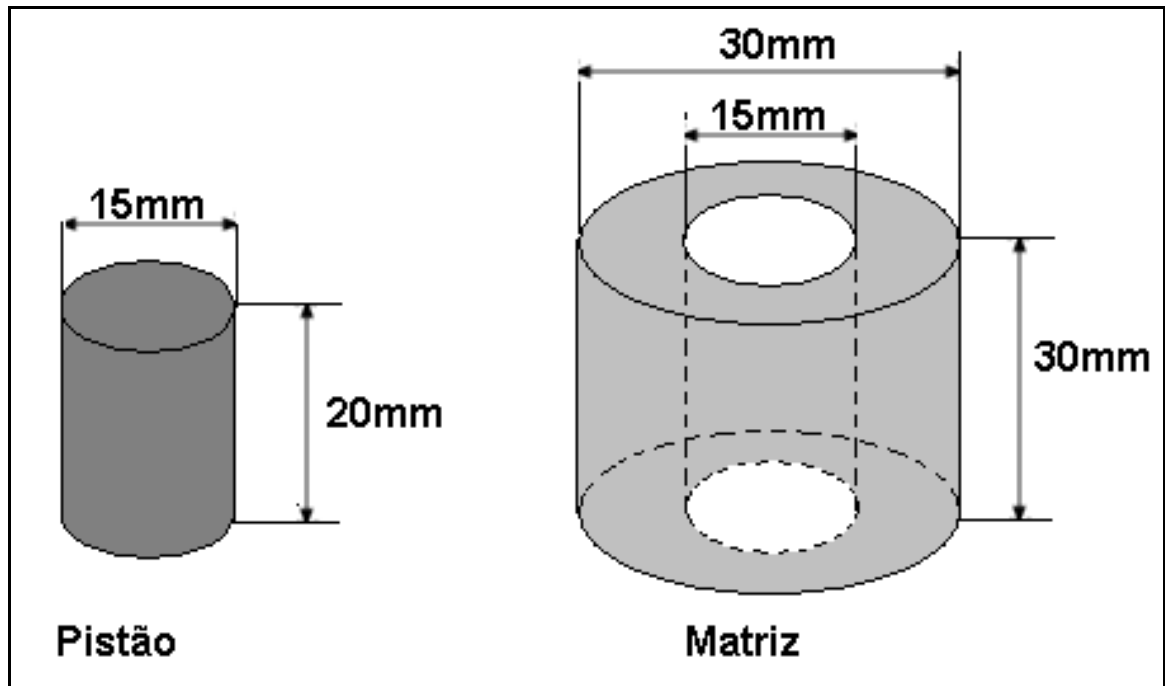
Cada pastilha foi confeccionada utilizando 0,85 gramas de pó de zircônia estabilizada com 8% de ítria, com tamanho de cristalito menor que 20 nm, fornecido por Sigma-Aldrich.

Os pós foram pesados em uma balança analítica da marca Gehaka modelo AG 200 com resolução de 0,0001g.

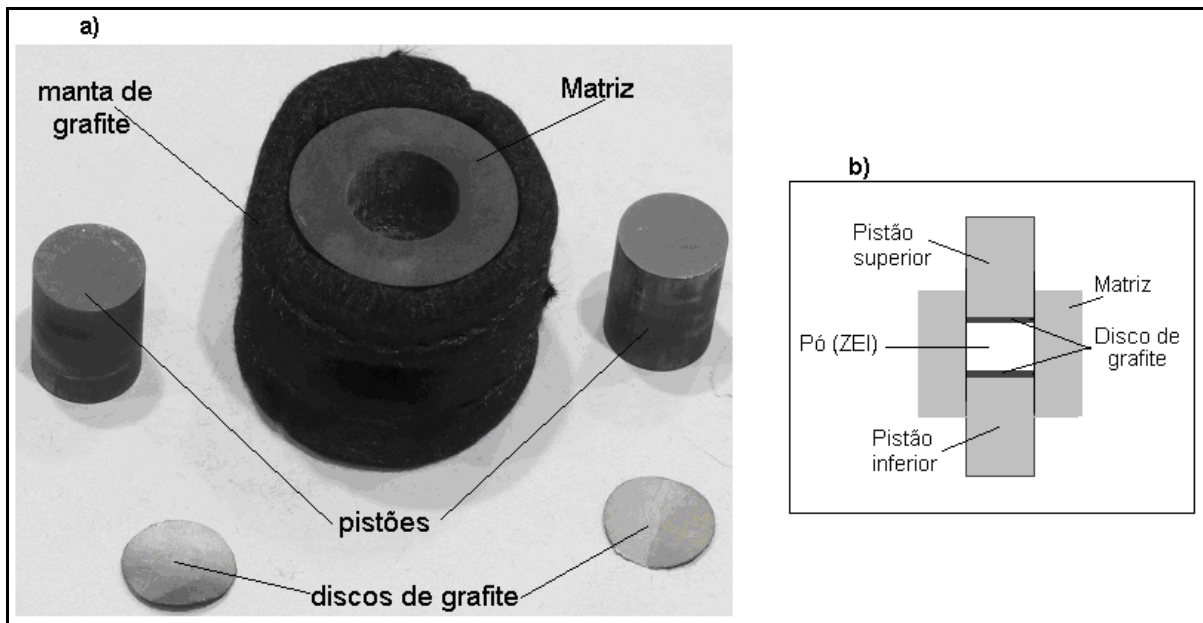
Foram utilizados matriz e pistões de grafite densificados, cujas dimensões estão informadas na Figura 3-2.

Discos de grafite foram inseridos na separação do pó com os pistões para proteção da ferramenta, bem como melhorar os contatos entre pistão e matriz. Uma manta de grafite foi colocada em torno do corpo da matriz para diminuir as perdas de calor e reduzir o desgaste das ferramentas por oxidação. A Figura 3-3 mostra as ferramentas utilizadas e esquema do posicionamento dos elementos no interior da

matriz, para produção dos eletrólitos de ZEI. O pó foi inserido na matriz numa montagem conforme o esquema mostrado na Figura 3-3b.



**Figura 3-2** Esquema das dimensões da matriz e pistões de grafite densificados, utilizados na produção de substratos de ZEI por SPS.

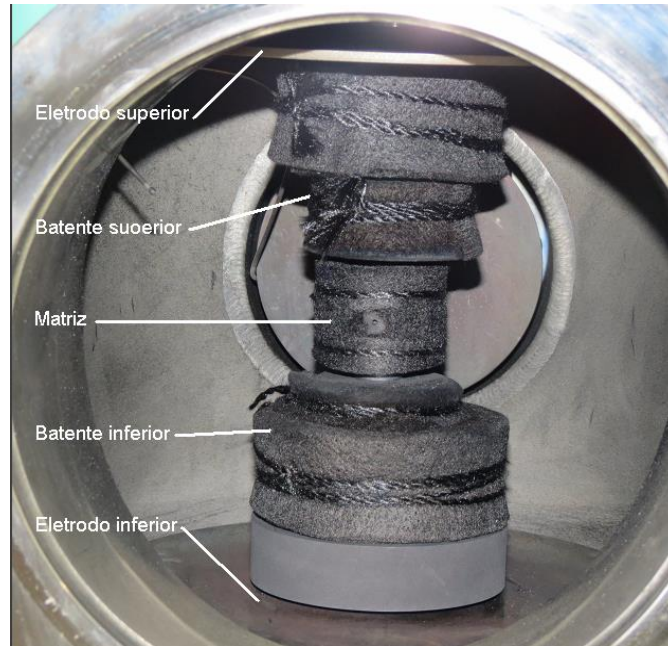


**Figura 3-3** a) Conjunto (Matriz, pistões e discos de grafite); b) Esquema do posicionamento dos elementos na matriz.



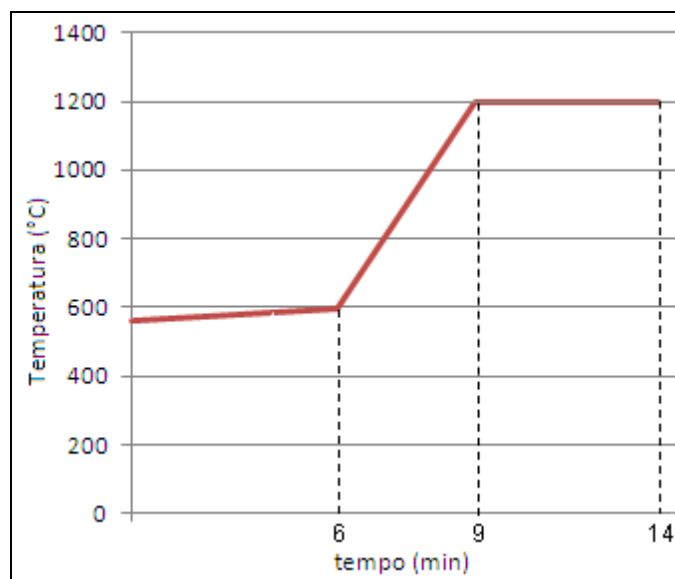
### 3.1.2. Sinterização das amostras de ZEI

Após o preenchimento da matriz com pó a ser sinterizado, o conjunto foi levado para o interior da câmara conforme mostra a Figura 3-4. Em seguida a câmara foi fechada e a bomba de vácuo foi ligada.



**Figura 3-4** Fixação da matriz entre os eletrodos na câmara de vácuo.

O programa de temperatura utilizado nesta tese está mostrado na Figura 3-5.



**Figura 3-5** Programação de Rampa e patamar de aquecimento, utilizada neste trabalho.

Durante todo o processo (aquecimento e tempo de permanência), a pressão de compactação foi mantida em 23 MPa, sendo reduzida lentamente durante o resfriamento para evitar trincas nas amostras. Tanto o valor da pressão de compactação, quanto à estratégia de aliviar a pressão durante o resfriamento foram utilizados em função da sugestão na revisão bibliográfica (Anselmi-Tamburini *et al.*, 2004; Chen *et al.*, 2003). A pressão no interior da câmara variou entre 6 e 10 Pa.

Pelo fato de se utilizar pirômetro óptico para leitura de temperatura e sua sensibilidade iniciar em 600 °C, o fabricante recomenda que o tempo inicial seja de aproximadamente 6 minutos. Este procedimento evita que haja uma grande ultrapassagem do valor da temperatura, quando o pirômetro começar a leitura.

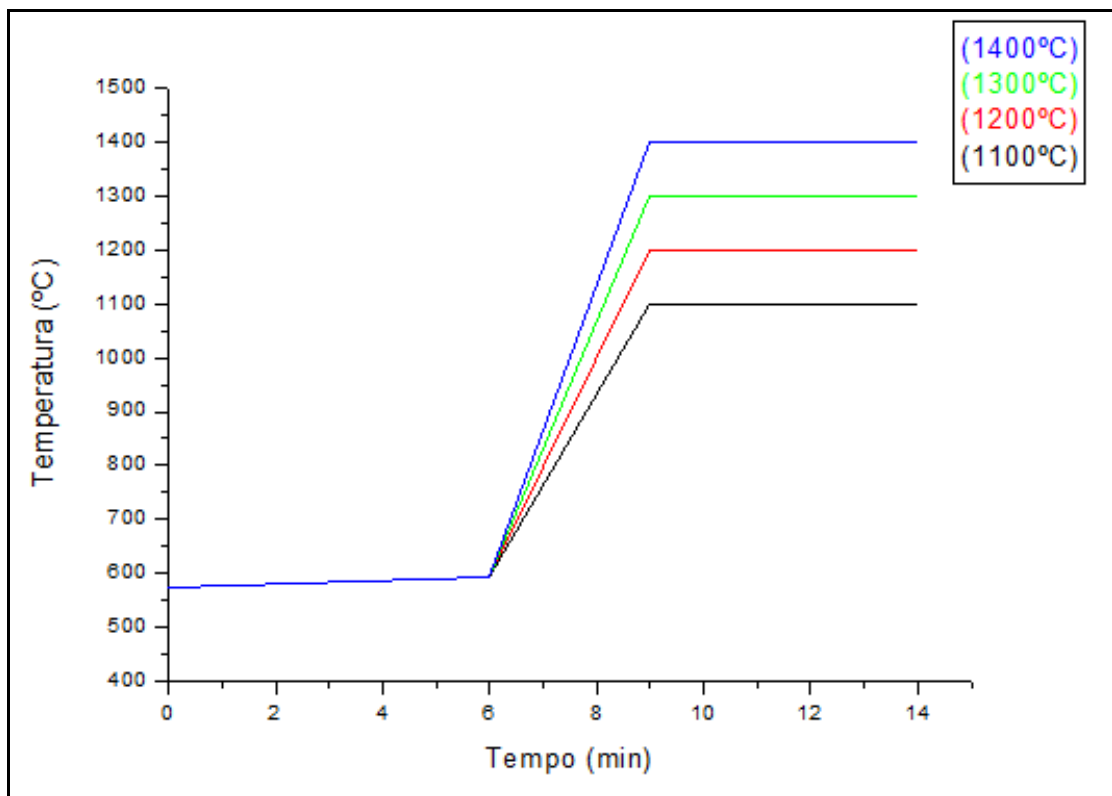
Durante o tempo em que o pirômetro não está sensibilizado, ele envia o valor de 575 °C para o controlador. Por este motivo, o passo zero da programação tem este valor de temperatura como *set-point*. Isto diminui a diferença entre o valor a ser atingido e a temperatura atual, fazendo com que o controlador não aumente demasiadamente a corrente no início do processo. No primeiro passo (*step* 01) programa-se para uma temperatura de 600 °C com tempo de 6 minutos. Desta forma, a temperatura segue uma rampa teórica de aproximadamente 3,3 °C/min, com baixo valor de corrente (aproximadamente 100 A). Este valor de corrente é configurável na opção “limite mínimo de saída” (*Output limit: L*) e é recomendado pelo fabricante, um valor em torno de 10 % do máximo (1000A neste modelo). Assim sendo, a máquina manterá uma corrente de 100A (10% de 1000A) durante este passo. Este procedimento visa impedir que a corrente seja zerada, e provoque seu desligamento espontâneo, até que o pirômetro seja sensibilizado.

### **3.1.3. Remoção da contaminação por carbono nas amostras**

Após a sinterização, a superfície das pastilhas fica contaminada com uma quantidade considerável de carbono em função do contato com as folhas de grafite. Esta contaminação certamente compromete a propriedade elétrica do eletrólito. Seguindo a orientação encontrada no item 2.11.7 da revisão bibliográfica (Chen *et al.*, 2003), as amostras produzidas foram tratadas termicamente por 2 horas em temperatura de 900 °C em presença de ar, no interior de um forno marca EDG modelo 3000L. As taxas de aquecimento e resfriamento foram iguais a 10 °C/min no programa, porém o resfriamento natural é sempre menor que estes valores, principalmente nas temperaturas mais baixas.

### 3.1.4. Determinação da densidade pelo método de Arquimedes

O teste de densidade das pastilhas de ZEI foi realizado com objetivo de estabelecer a melhor temperatura de permanência durante a sinterização. Foram produzidas quatro amostras com respectivas programações mostradas na Figura 3-6. Durante todo o processo (aquecimento e tempo de permanência), a pressão foi mantida em 23 MPa, sendo reduzida lentamente durante o resfriamento para evitar a formação de trinca devido ao resfriamento rápido.



**Figura 3-6** Programação de rampas e patamares utilizada na produção das amostras para o teste de densidade.

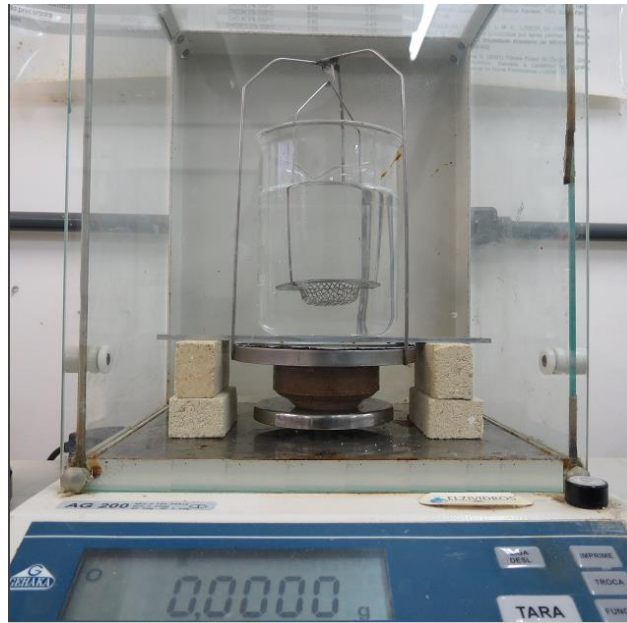
Após a sinterização, as amostras passaram pelo processo de remoção do carbono e então, foram submetidas ao teste de densidade de Arquimedes.

O ensaio de densidade foi executado de acordo com a metodologia descrita pela norma ASTM C373 para determinação das massas: seca e imersa. A densidade aparente foi calculada pela Equação 3-1. O aparato utilizado para obtenção do valor da massa imersa foi produzido pela equipe técnica do LAMAV e encontra-se disponível no setor de Materiais Superduros no CCT-LAMAV-UENF e está mostrado na Figura 3-7.

$$D_C = \frac{m_s}{m_s - m_I} \quad (\text{Eq 3-1})$$

Onde:

- $D_C$  é a densidade aparente da amostra;
- $m_s$  é a massa da amostra seca;
- $m_I$  é a massa da amostra imersa;

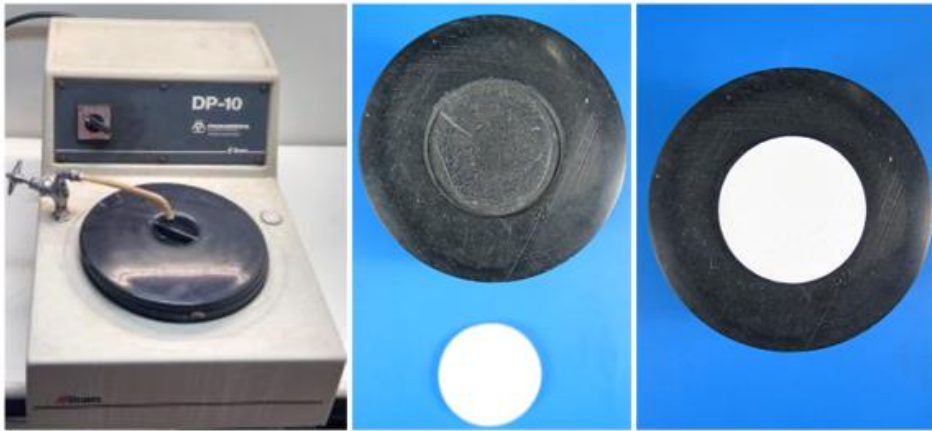


**Figura 3-7** Aparato utilizado para obtenção do valor da massa imersa da amostra de ZEI para o teste de densidade.

### 3.1.5. Procedimentos ceramográficos

Após o tratamento para a remoção do carbono, as pastilhas apresentaram um elevado grau de rugosidade. O procedimento ceramográfico foi realizado em uma politriz modelo DP-10 Struers-Panambra, disponível na oficina de Metalografia do CCT-LAMAV-UENF. Na preparação da superfície para a deposição do filme foram utilizadas lixas com granulações de 100, 150, 220, 320, 500, 600, 1200 e 1500 *mesh*. No lado oposto, somente a lixa 100 foi utilizada com objetivo apenas de melhorar o contato com a chapa aquecedora. Devido à dificuldade de embutimento em resina para este procedimento, foi preparado um suporte, com baquelite descartado de experimentos anteriores. Utilizando um torno mecânico foi feito um rebaixo de 0,5 mm com diâmetro igual ao das pastilhas. Com ajuda de fita adesiva de dupla face, a pastilha foi fixada no interior do rebaixo durante o lixamento. A

Figura 3-8 mostra foto do equipamento utilizado e ferramenta desenvolvida para este trabalho.



**Figura 3-8** Equipamento utilizado e ferramenta desenvolvida para o procedimento ceramográfico neste trabalho.

### 3.1.6. Limpeza do substrato para deposição

O processo de limpeza do substrato e preparação para deposição do filme foi realizado em três etapas:

- Lavagem com água corrente deionizada e detergente neutro;
- Limpeza com ultrassom durante 15 minutos, mergulhados em álcool etílico.
- Secagem com sopro de ar comprimido filtrado.

### 3.2. Preparação das soluções precursoras

As soluções precursoras foram preparadas pela dissolução dos sais precursores em água deionizada e destilada misturada com etanol na razão 1:3.

Os sais utilizados para a preparação da solução precursora de zircônia estabilizada com ítria 8% em mol, com a estequiometria  $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$ , foram dissolvidos numa concentração de 0,03M. Conforme descrita na revisão bibliográfica, segundo Haile (2003) esta é a estequiometria para ZEI com melhor condutividade iônica. Além disso, o substrato também possui esta estequiometria.

A Tabela 3-2 relaciona as substâncias usadas como reagentes para preparação da solução precursora de ZEI.

**Tabela 3-2** Precursores utilizados na preparação da solução de ZEI.

Substância	Procedência	Pureza
Cloreto de zircônia $ZrCl_4$	Aldrich	99,0
Cloreto de ítria hexahidratado $YCl_3 \cdot 6H_2O$	Aldrich	99,9

Para solução de cobaltita férrica de lantânio dopada com estrôncio, com estequiometria  $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$  dos filmes de CFLE, foram utilizados os sais relacionados na Tabela 3-3 com concentração de 0,03M, conforme sugerido na literatura (Guimarães, 2013). A estequiometria escolhida para a CFLE tem sua eficiência comprovada tanto como catodo quanto como anodo de PaCOS (Hartley *et al.*, 2000). A análise da estrutura cristalina desta estequiometria, depois de submetida ao ensaio de 475h, revelou que o CFLE é estável no ambiente do anodo, sob fluxo de  $H_2$  e  $CH_4$  a  $750\text{ }^\circ\text{C}$ , retendo a sua estrutura de perovskita ao longo de todo ensaio (Mirzababaei e Chuang, 2014). Também colabora com a decisão de utilizar esta estequiometria, o fato de existir uma grande quantidade de trabalhos publicados sobre sua utilização como catodo para PaCOS (Guimarães, 2013; Szymczewska *et al.*, 2016; Wang e Mogensen, 2005), que comprovaram sua eficiência. Finalmente, é a mesma estequiometria distribuída por grandes fornecedores de materiais para PaCOS (Fuel Cell Materials, por exemplo) para utilização como catodo, tanto na forma de pó, pasta, fita ou pastilha.

**Tabela 3-3** Precursores utilizados na preparação da solução de CFLE.

Substância	Procedência	Pureza
Nitrato de lantânio hexahidratado $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Aldrich	99,0
Cloreto de estrôncio hexahidratado $SrCl_2 \cdot 6H_2O$	Aldrich	99,9
Nitrato de cobalto hexahidratado $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Aldrich	99,9
Nitrato férrico nonahidratado $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Aldrich	99,9

Estas soluções precursoras foram utilizadas para deposição de filmes de ZEI, CFLE e filmes com gradientes de composição com configuração ZEI+ZEI-CFLE+CFLE em substrato de ZEI.

### 3.3. Deposição dos filmes

Um sistema de deposição de filmes por spray-pirólise automatizado (SPA) foi construído para este trabalho. Além de conferir movimentação ao atomizador nas coordenadas XYZ o sistema dispõe de um controle automatizado para o fluxo da solução precursora e temperatura da chapa aquecedora de substrato. Adicionalmente, uma função que executa ciclos programáveis de parada do fluxo de solução durante o processo foi implementada com objetivo de permitir intervalos de pré-secagem durante a deposição. Uma interface gráfica permite ao operador informar os parâmetros do processo. A descrição detalhada da construção e avaliação deste sistema se encontra no Item 4.3 desta tese.

Após a preparação e limpeza dos substratos, foi iniciada uma série de testes de funcionamento do sistema.

Alguns parâmetros foram mantidos constantes em todas as deposições tais como:

- Distância do atomizador ao substrato = 25 cm;
- Fluxo da solução precursora = 0,5 mL/min;
- Deslocamento do eixo X = 2 cm;
- Deslocamento do eixo Y = 2 cm;
- Temperatura de pré-tratamento térmico = 500 °C;
- Tempo do pré-tratamento térmico = 30 minutos.
- Utilização de seringa padrão de 60 mL.
- Pressão do gás de arraste = 0,5 Kgf/cm<sup>2</sup>.
- Agulha tipo cateter 22G com 400 µm de diâmetro interno

Sobre o substrato de ZE1 foram depositados filmes de: ZE1; CFLE e filmes com gradiente de funcionalidade contendo três camadas: ZE1+ ZE1-CFLE+CFLE.

Após a construção e avaliação do sistema SPA, foram depositados filmes contendo apenas uma camada de CFLE sobre substrato de ZE18%. Foi analisada, através da caracterização morfológica, a influência da introdução de intervalos no fluxo da solução precursora, conforme descrito no item 4.3.6.2 desta tese.

Também foi utilizado o SPA para produção de filme contendo apenas uma camada de ZE18% depositado em substrato de ZE18%. Este filme foi caracterizado apenas morfológicamente, com objetivo de verificar a compatibilidade para com o substrato.

Posteriormente, os filmes com transição gradual, conforme ilustrado na Figura 3-9, foram depositados em duas temperaturas diferentes e com variação do tempo de deposição na camada final (CFLE), alterando apenas a quantidade de CFLE depositado. Estes filmes foram caracterizados elétrica, morfológica e estruturalmente.

### 3.3.1. Deposição de filmes de CFLE em substrato de ZEI

Como se trata de deposição de apenas um precursor utilizou-se a opção “Deposição básica” do *menu* inicial conforme descrito no Item 4.3.6.2 desta tese.

Os parâmetros diferenciados foram:

- Temperatura da chapa aquecedora do substrato= 400 e 450°C;
- Tempo de deposição = 20 minutos;
- Intervalo 0 x 0 (sem parada).

Também foi depositado um filme a 500°C e tempo de 30 minutos em deposição contínua (sem intervalos) e outro, com intervalos de 60x60s para avaliar a influência da técnica escrita no item 4.3.6.2 desta tese.

### 3.3.2. Deposição do filmes de ZEI em substrato de ZEI

Com objetivo de verificar a influência dos parâmetros escolhidos, na morfologia do filme, uma vez que será utilizado com camada inicial para o filme com gradiente de composição, foi depositado filme de ZEI8% em substrato de ZEI8%.

Como se trata de deposição de apenas um precursor utilizou-se a opção “Deposição básica” do *menu* inicial, conforme descrito no Item 4.3.6.2 desta tese.

Os parâmetros diferenciados foram:

- Temperatura da chapa aquecedora do substrato= 400 e 450 °C;
- Tempo de deposição = 40 minutos;
- Intervalo = 60x60s (ver item 4.3.6.2 desta tese).

A temperatura de deposição (chapa aquecedora) de 400 °C foi escolhida por apresentar bons resultados em publicações: Guimarães (2013) depositou filme de ZEI-CFLE em substrato de ZEI e Rodrigues (2008), depositou filme de ZEI em substratos de quartzo e de ZEI.

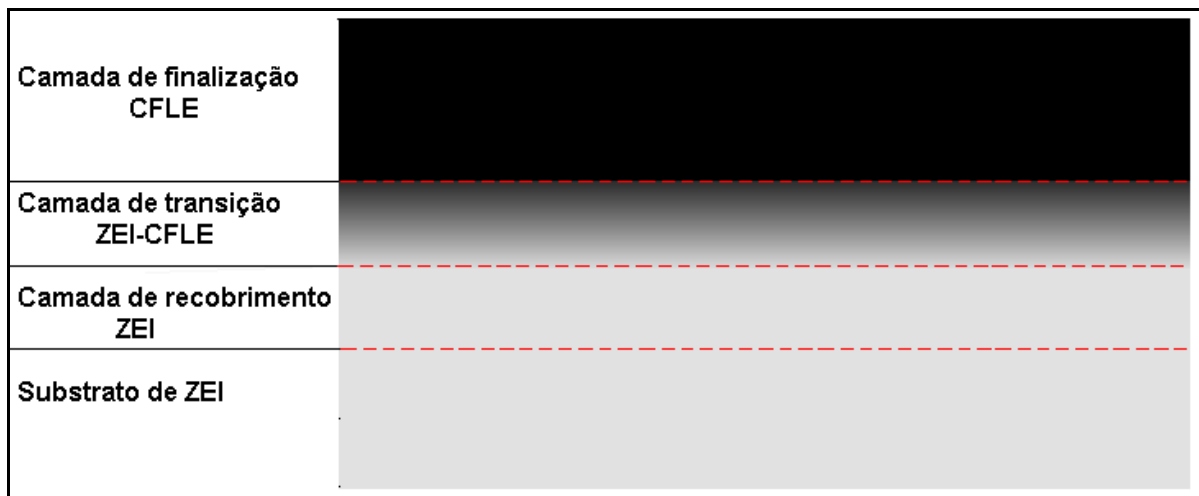
Também foi utilizada temperatura de deposição em 450 °C com finalidade de comparação na morfologia, visto que ambas as temperaturas serão utilizadas na deposição dos filmes com gradiente de composição.



### 3.3.3. Deposição de filmes de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE

O sistema de deposição de filmes por spray-pirólise automatizado permite o controle do fluxo de mais de uma solução simultaneamente. Este recurso foi utilizado para permitir a produção de filmes com gradiente de composição. Uma descrição detalhada sobre este recurso se encontra no item 4.3.6.3 desta tese.

Os filmes de três camadas, contendo ZEI+ZEI-CFLE+CFLE foram depositados sobre substrato de ZEI conforme ilustração na Figura 3-9.



**Figura 3-9** Ilustração das camadas dos filmes de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE depositados em substrato de ZEI, nesta tese, utilizando o SPA.

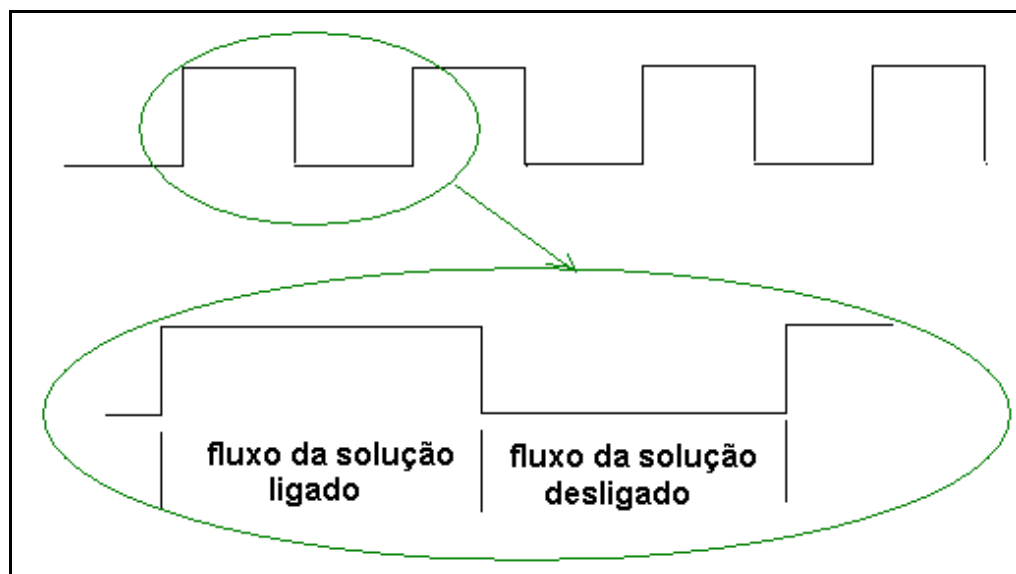
Foram depositados filmes nas temperaturas de 400 e 450 °C. Em cada temperatura foi produzida uma amostra com tempo de finalização igual a: 10; 20; 30; e 40 minutos, conforme mostrado na Tabela 3-4.

Na primeira etapa (tempo de recobrimento), apenas a solução de ZEI foi depositada e por um período de 5 minutos. Seguindo esta etapa, sem interromper o processo, iniciou-se o período de transição com duração de 5 minutos. Neste intervalo o fluxo da solução de ZEI foi reduzido ao tempo que o de CFLE foi aumentado até transferência total. Na última etapa (finalização), apenas a solução de CFLE foi depositada nos tempos mencionados. Os demais parâmetros foram comuns a todos os filmes produzidos e foram especificados no item 3.3 desta tese.

**Tabela 3-4** Tempos de deposição em cada etapa dos filmes de ZEI+CFLE-ZEI+CFLE em temperaturas de 400 e 450°C.

Amostra	Tempo de recobrimento (camada inicial) (min.)	Tempo da camada de transição (min.)	Tempo de finalização com filme de CFLE (min.)
5+5+10	5	5	10
5+5+20			20
5+5+30			30
5+5+40			40

Todas estas amostras de filme com gradiente de funcionalidade ZEI+ZEI-CFLE+CFLE foram produzidas utilizando o recurso de intervalos, ilustrado na Figura 3-10.



**Figura 3-10** Ilustração do recurso que introduz ciclos de parada no fluxo da solução precursora, durante a deposição dos filmes.

O sistema foi programado para introduzir ciclos de paradas programadas no fluxo da solução precursora, conforme os parâmetros informados na interface, com objetivo de permitir uma pré-secagem dos filmes, reduzindo a quantidade de solvente acumulado. Nestes filmes, este parâmetro foi configurado com intervalos de 60x60s, isto é, intervalo de 60 segundos com o fluxo da solução desligado para cada 60 segundos de filme depositado.

### **3.4. Tratamento térmico dos filmes produzidos**

Para promover a secagem e remoção dos solventes residuais, os filmes passaram por uma etapa de pré-tratamento térmico a 500 °C durante 30 minutos, conforme sugerido por alguns pesquisadores, como Guimarães (2013) em filmes de CFLE e ZEI-CFLE sobre substrato de ZEI, Rabelo *et al* (2007) e Venâncio (2005), em filme de manganita de lantânio dopado com estrôncio em substrato de ZEI. O pré-tratamento possui também a finalidade de conferir maior aderência dos filmes aos substratos. Em alguns casos é suficiente para promover a total cristalização do filme, dispensando tratamento térmico posterior (Halmenschlager *et al.*, 2012).

Este pré-tratamento foi realizado no interior da capela de deposição, sem remover a amostra. Os parâmetros “tempo de tratamento térmico” e “temperatura de tratamento térmico” foram informados na interface do programa. Após encerrar a etapa de deposição o sistema foi programado para elevar, automaticamente, a temperatura para o valor informado dando início ao tratamento. Depois de decorrido o tempo informado, o sistema desligou o aquecedor da chapa e o resfriamento seguiu naturalmente.

Seguindo esta etapa, os filmes foram tratados termicamente a 800°C por 4 horas em atmosfera ambiente, com base nos resultados obtidos por Guimarães (2009; 2013), no tratamento térmico dos filmes catódicos de CFLE, filmes compósitos de CFLE+ZEI e filmes com camada funcional: CFLE-CFLE+ZEI. Foi utilizado um forno marca EDG modelo 3000L. As taxas de aquecimento e resfriamento das amostras foram de 3°C/min.

### **3.5. Caracterização morfológica**

Todas as caracterizações morfológicas das amostras desta tese foram realizadas através da análise topográfica com utilização de microscopia confocal em microscópio Olympus modelo LEXT OLS4000 e microscópio óptico Olympus modelo SZ61 com câmera digital 1.3 Mega Pixels Moticam 1000 Motic acoplada, disponíveis no Setor de Materiais Superduros CCT-LAMAV. A microscopia óptica foi utilizada apenas para obter imagem que contemplasse toda a superfície (vista de topo) de algumas amostras.

A microscopia confocal teve como objetivo principal detectar imperfeições nas superfícies (vista de topo) analisadas. Adicionalmente, foram tomadas medidas de

rugosidade nas superfícies dos substratos e medidas de espessura nos filmes produzidos com gradiente de funcionalidade através das micrografias da secção transversal. As micrografias obtidas nos microscópios, confocal e óptico, consistiram numa importante ferramenta de análise, uma vez que os filmes não necessitaram de uma preparação prévia, possibilitando visualização de imagens sem qualquer alteração nas características das amostras.

### **3.5.1. Caracterização morfológica do substrato**

Além da análise topográfica pelas imagens, realizou-se, também no microscópio confocal, a medida da rugosidade em linha das amostras antes e após a ceramografia. Esta análise foi realizada com o parâmetro Ra ( $\mu\text{m}$ ), que corresponde à média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento (picos e vales) em relação à linha média dentro do percurso de medição. Foram utilizadas cinco linhas horizontais ao longo da imagem capturada a fim de obter a rugosidade média. As caracterizações morfológicas foram realizadas em três etapas: após a retirada do carbono; após o lixamento das amostras; e após o polimento. Todos os resultados foram comparados com um eletrólito de ZEI comercial.

### **3.5.2. Caracterização morfológica dos filmes**

A caracterização morfológica dos filmes consistiu na observação de imagens topográficas das amostras, avaliando a uniformidade da superfície, presença de defeitos e possíveis heterogeneidades dos filmes causadas durante o processo de deposição e/ou tratamento térmico.

As análises morfológicas realizadas nos filmes de CFLE e de ZEI foram realizadas apenas para detectar imperfeições nas superfícies analisadas.

Nos filmes de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE, além dessas verificações, foram tomadas medidas de espessura dos filmes através de imagens da secção transversal dos filmes com o substrato, utilizando microscopia confocal.

Todas as imagens foram obtidas após o tratamento térmico.

Os filmes de CFLE, depositados em substrato de ZEI, com tempo de 30 minutos em temperatura de 500 °C foram analisados por microscopia óptica e confocal.

### 3.6. Caracterização estrutural

Por se tratar de uma técnica amplamente utilizada na determinação das fases presentes nos sólidos cristalinos, a técnica de difração de raios X (DRX) foi empregada na caracterização estrutural tanto dos eletrólitos produzidos quanto nas análises dos filmes conduzidas nesta tese. Foi utilizado difratômetro de raios X Shimadzu XRD-7000 (disponível no LAMAV), operando a 40kV e com corrente de 30mA. Os parâmetros empregados em todos os ensaios foram:

- Radiação: Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ );
- Faixa de varredura ( $2\theta$ ):  $20^\circ$  a  $70^\circ$ ;
- Velocidade de varredura:  $1,2^\circ/\text{min}$ ;
- Passo:  $0,02^\circ$ ;
- Tempo de contagem: 2s.

A identificação das fases presentes nas amostras analisadas foi realizada por comparação com arquivos do padrão JCPDS (*Joint Committee on Diffraction Standards*).

Com base na análise dos difratogramas, foi calculado o tamanho dos cristalitos segundo a equação de Scherrer (eq 3-2).

$$D_{hkl} = k \cdot \frac{\lambda}{B_{hkl} \cdot \cos\theta} \quad (\text{Eq 3-2})$$

onde:

- $D_{hkl}$  é o tamanho do cristalito obtido a partir do pico de maior intensidade ( $hkl$ ) na direção de raios X;
- $k$  é uma constante (fator de forma) relacionada ao tipo de cristalito apresentado pelo material ( $\approx 0,9$ );
- $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente, no caso  $\lambda \text{ Cu-K}\alpha = 1,54056 \text{ \AA}$ ;
- $B_{hkl}$  é a largura de pico a meia altura;
- $\theta$  é o ângulo de difração de Bragg.

#### 3.6.1. Caracterização estrutural do substrato de ZEI

Foram analisados o pó e o substrato de ZEI. Esta caracterização teve como objetivo analisar a possibilidade de formação de fases secundárias pela

contaminação durante o processo de sinterização. Também foi analisada a influência do processo no crescimento dos cristalitos.

### **3.6.2. Caracterização estrutural dos filmes de ZEI+ ZEI-CFLE+CFLE**

A caracterização estrutural dos filmes com gradiente de funcionalidade de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE, teve como objetivo verificar a formação da fase perovskita CFLE e existência de possíveis fases secundárias formadas durante a deposição do filme. Adicionalmente, esta análise permitiu verificar a influência do tratamento térmico na cristalização dos filmes. A análise foi conduzida em um filme de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE com gradiente de funcionalidade, depositado a 400 °C (temperatura da chapa aquecedora) com cinco minutos de deposição de ZEI, mais cinco minutos de deposição com transição gradual e contínua de ZEI para CFLE, e com mais trinta minutos de finalização com apenas CFLE. Também foram analisados filmes com 40 minutos na finalização. A equação de Scherrer foi utilizada para determinar os tamanhos dos cristalitos antes e depois do tratamento térmico.

### **3.7. Caracterização elétrica**

A caracterização elétrica consiste em analisar o comportamento da condutividade elétrica das amostras em função da temperatura na qual a mesma se encontra. Os resultados obtidos permitem também, determinar a energia de ativação do processo de condução elétrica dessas amostras.

O sistema de aquecimento, bem como as sondas de contato para esta tarefa também foram construídos durante este trabalho. Maiores detalhes estão descritos no item 4.1 deste trabalho.

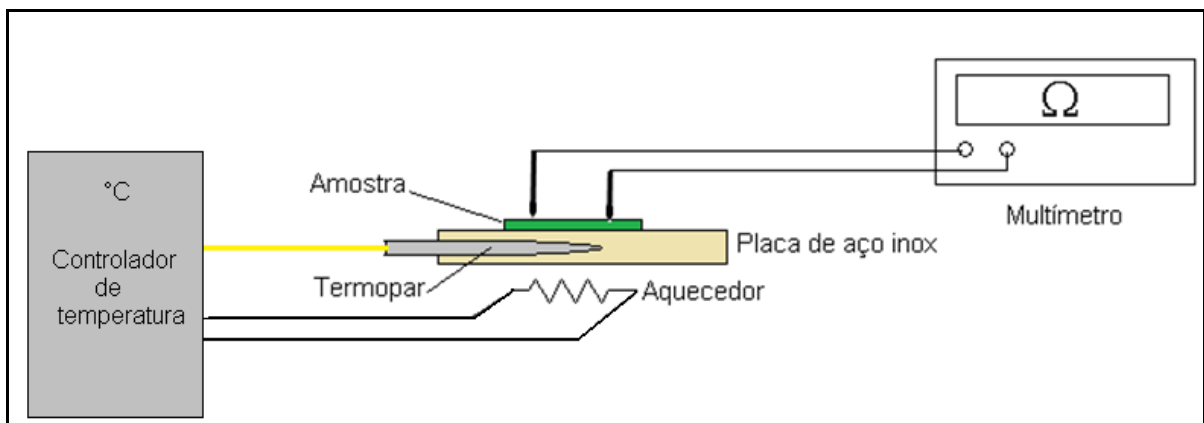
Esta caracterização foi utilizada tanto para analisar o comportamento do substrato produzido quanto o do comercial. Os resultados foram comparados com objetivo de validar a técnica utilizada nesta tese.

Adicionalmente, a técnica foi utilizada para analisar a influência dos parâmetros de deposição na condutividade e energia de ativação do processo de condução dos filmes com gradiente de funcionalidade.

A amostra foi colocada sobre uma chapa aquecedora, no interior de uma câmara, conforme ilustrado na Figura 3-11, e uma sonda de duas pontas foi utilizada para estabelecer a conexão entre a superfície da amostra e um multímetro digital de

alta impedância de entrada (maior que 10 GΩ) modelo HP 34401 A, operando na função de resistência. Um termopar tipo K, foi utilizado para enviar informação de temperatura da chapa ao controlador.

A Figura 3-11 ilustra as conexões no sistema utilizado para caracterização elétrica.



**Figura 3-11** Esquema simplificado do equipamento utilizado para caracterização elétrica.

Para obter o valor da condutividade utilizou-se o valor da resistência em cada temperatura medida e da espessura da amostra. A condutividade foi calculada pela equação (eq-3-3):

$$\sigma_{(T)} = \frac{1}{R_{(T)} \cdot t} \times \frac{L}{d} \quad (\text{Eq 3-3})$$

onde:

- $\sigma_{(T)}$  é a condutividade elétrica da amostra, na temperatura  $T$ , em S/cm;
- $R_{(T)}$  é a resistência elétrica, medida na amostra, na temperatura  $T$ , em  $\Omega$ ;
- $t$  é a espessura do filme, em cm;
- $L$  corresponde à distância entre as ponteiros da sonda, em cm;
- $d$  é a medida do diâmetro das extremidades das ponteiros, em cm;

Devido ao fato dos valores de  $L$  e  $d$  permanecerem constantes, em função da estrutura física do sistema, com  $L=1$  e  $d=0,1$ , a equação pode ser escrita como:

$$\sigma_{(T)} = \frac{1}{R_{(T)} \cdot t} \times 10 \quad (\text{Eq 3-4})$$

O comportamento da condutividade em função da temperatura foi analisado graficamente e, utilizando a equação de Arrhenius (eq 3-5), foi calculada a energia de ativação do processo de condução.

$$\sigma_{(T)} = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{KT}\right) \quad (\text{Eq 3-5})$$

onde:

- $\sigma_{(T)}$  é a condutividade elétrica a uma determinada temperatura;
- $\sigma_0$  é o fator pré-exponencial;
- $E_a$  é a energia de ativação para transporte de carga;
- $K$  é a Constante de Boltzmann;
- $T$  é a temperatura em Kelvin;

Para linearizar a equação e construir o gráfico realizou-se a seguinte transformação:

$$\sigma.T = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{KT}\right) \quad (\text{Eq 3-6})$$

$$\ln(\sigma.T) = \ln \sigma_0 - \left(\frac{E_a}{KT}\right) = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{K} \cdot \frac{1}{T} \quad (\text{Eq 3-7})$$

O gráfico é construído com  $(\ln(\sigma.T))$  em função de  $\left(\frac{1}{T}\right)$ .

### 3.7.1. Caracterização elétrica do substrato de ZEI

A resistência elétrica do substrato foi medida num intervalo de temperatura entre 700 e 380 °C. A temperatura foi elevada até 700 °C, e aguardou-se 20 minutos para estabilizar, então realizou-se a leitura da resistência. O procedimento foi repetido com a diminuição de 20 °C no valor da temperatura e 20 minutos de estabilização para realizar a próxima leitura. O resultado foi comparado ao comportamento da ZEI comercial.



### **3.7.2. Caracterização elétrica dos filmes de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE**

Seguindo a etapa de deposição e tratamento térmico, os filmes de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE foram submetidos à caracterização elétrica.

A resistência elétrica dos filmes foram medidas num intervalo de temperatura entre 600 e 275 °C. A temperatura foi elevada até 600 °C, e aguardou-se 20 minutos para estabilizar, então realizou-se a leitura da resistência. O procedimento foi repetido com a diminuição de 25 °C no valor da temperatura e 20 minutos de estabilização para realizar a próxima leitura.

O principal objetivo desta caracterização foi analisar o comportamento (condutividade e energia de ativação do processo de condução elétrica) dos filmes de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE, em função da temperatura de deposição e tempo na etapa de finalização.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

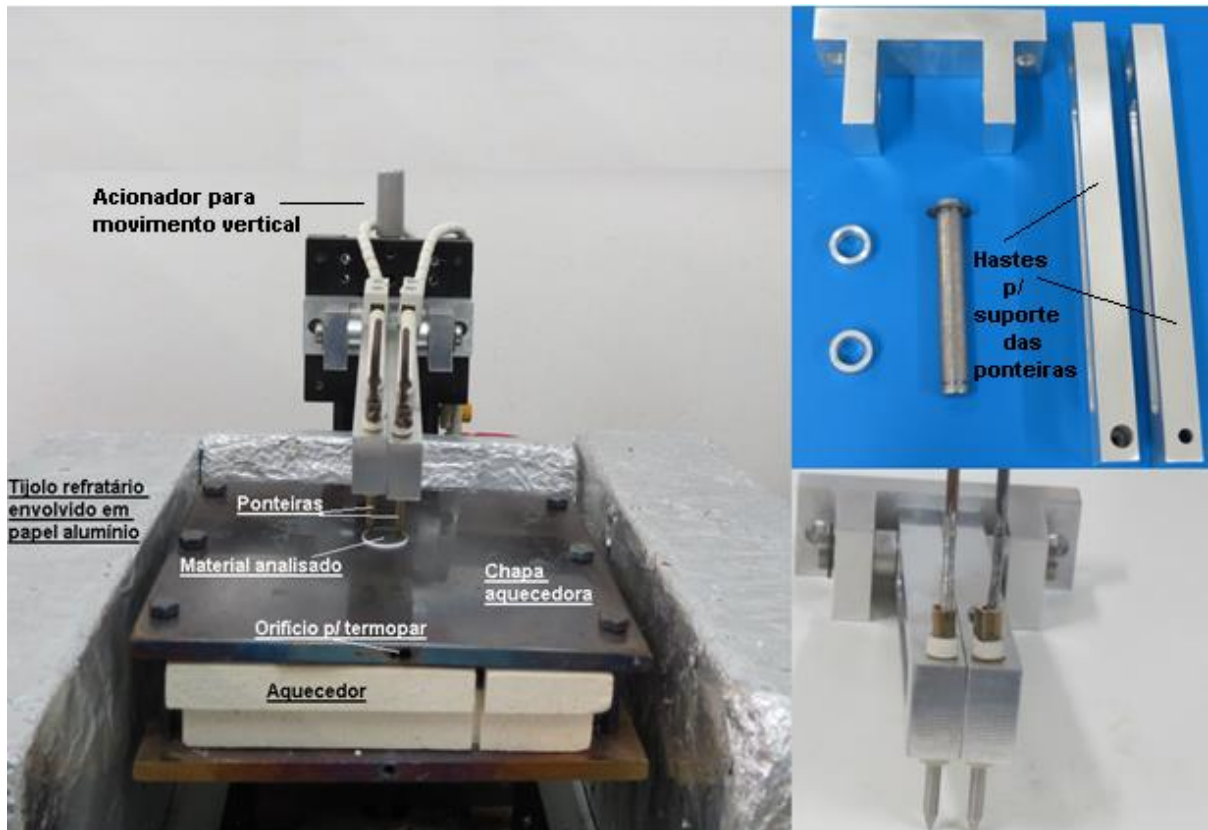
### 4.1. Construção e avaliação do sistema para obtenção da condutividade elétrica em função da temperatura

Para avaliação do comportamento da condutividade de um material (filme/substrato) em função da temperatura, utiliza-se uma chapa aquecedora e um multímetro conectado a dois pontos distintos do material. Nos sistemas tradicionais o contato das ponteiros (sondas) do multímetro com a amostra é mantido pela utilização de cola de prata. No entanto, a cola de prata oferece uma grande dificuldade de manuseio, como: estabelecimento de curto-circuito entre as ponteiros durante o ensaio (sugerindo a migração de íons de prata devido à polarização induzida pelo multímetro) e inutilização do filme para outras análises. Além disso, a falta de um controlador automático de temperatura impede que a leitura seja feita em intervalos regulares com estabilização da mesma. Para este trabalho, foi desenvolvido um sistema semi-automático para auxiliar no controle de temperatura, bem como construído um sistema de ponteiros que dispensa a utilização da cola de prata. A Figura 4-1 mostra o aquecedor e detalhes das sondas fabricadas.

A chapa aquecedora foi confeccionada em aço inoxidável e possui um orifício para inserção de um termopar. A profundidade do canal leva ao centro da chapa, fazendo com que a parte sensível do termopar fique sob a região onde a amostra é posicionada. Este detalhe permite que o valor da temperatura lido seja mais próximo do qual a amostra está submetida.

As hastes que sustentam as ponteiros possuem movimentos independentes para impedir que irregularidades na superfície da amostra venham a dificultar o contato elétrico entre uma das ponteiros e a amostra. Estas hastes foram confeccionadas em alumínio. A força que facilita os contatos das ponteiros com a amostra é produzida pelo próprio peso das hastes.

Um acionador para movimento vertical permite levantar e abaixar todo conjunto de hastes e ponteiros, simultaneamente, nos momentos de inserção e remoção da amostra.



**Figura 4-1** Foto do equipamento (aquecedor e ponteiras) produzido para caracterização elétrica.

#### 4.1.1. Construção do aquecedor

Para construção do aquecedor foi utilizado fio Kanthal A1 (0,912 mm de diâmetro e 2,1 ohms por metro) por possuir maior temperatura de operação (1400 °C) que os tradicionais de níquel-cromo, aumentando assim a vida útil do aquecedor. Este material é formado por uma liga contendo 22% de cromo, 5,8% de alumínio e 72,2% de ferro.

O fio Kanthal foi moldado em uma haste rosqueada ficando com formato adequado (resistência de aquecimento) para utilização. Em seguida a resistência foi acomodada em uma base cerâmica apropriada. A Figura 4-2 mostra detalhes do aquecedor.

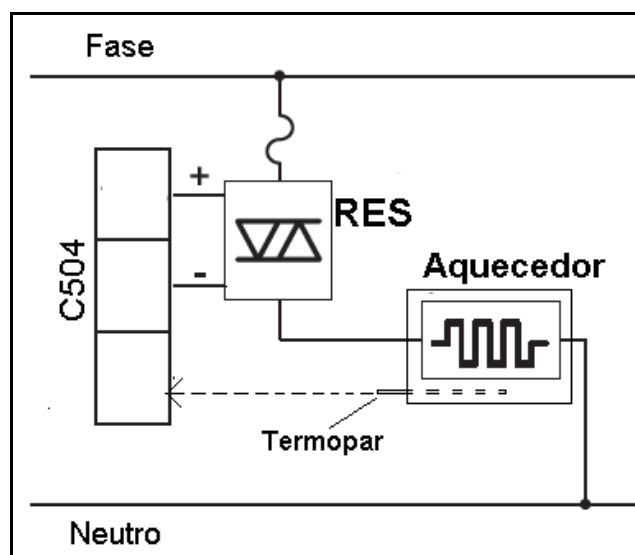
Com resistência elétrica total de 15 ohms, o aquecedor chega a uma potência de aproximadamente 1000 Watts em 127 Volts, permitindo taxa de aquecimento de aproximadamente 70 °C/min.



**Figura 4-2** Detalhe do aquecedor com resistência de fio de Kanthal após algumas séries de utilização.

#### 4.1.2. Construção do painel de controle

Para o painel de controle foi utilizado um relé estado sólido LOTI 48D50 (40A; 480 V), com acionamento DC de 3 a 32 V; um controlador de processo C504 (fabricado pela Contemp); um contator (chave magnética) 3TF 43-22 (Fabricado pela Siemens); e dispositivo de proteção (disjuntor). A ligação entre o relé de estado sólido, o aquecedor e o controlador está esquematizada na Figura 4-3.



**Figura 4-3** Esquema de ligação do Relé de Estado Sólido ao controlador de processo e chapa aquecedora do substrato.

O controlador é do tipo Proporcional Integral Derivativo (PID) e dispõe do recurso de auto-sintonia, o qual foi utilizado para ajustar automaticamente os valores das constantes PID, na primeira utilização do equipamento. Este recurso deve ser utilizado sempre que houver mudança significativa no ambiente onde a temperatura será controlada. Com este recurso ativado, ao ligar o sistema, o controlador atua como termostato, isto é: mantém o aquecedor ligado, em potência máxima, até atingir a temperatura do *set-point* e depois desliga, voltando a ligar após a temperatura ficar abaixo do *set-point*. Durante este período o programa interno do controlador analisa o comportamento térmico do sistema e calcula as constantes PID de forma a alcançar o *set-point* o mais rápido possível, com menor ultrapassagem no valor da temperatura final.

Nas próximas utilizações do sistema, não será necessário este procedimento, a não ser que as características térmicas do ambiente sejam muito alteradas.

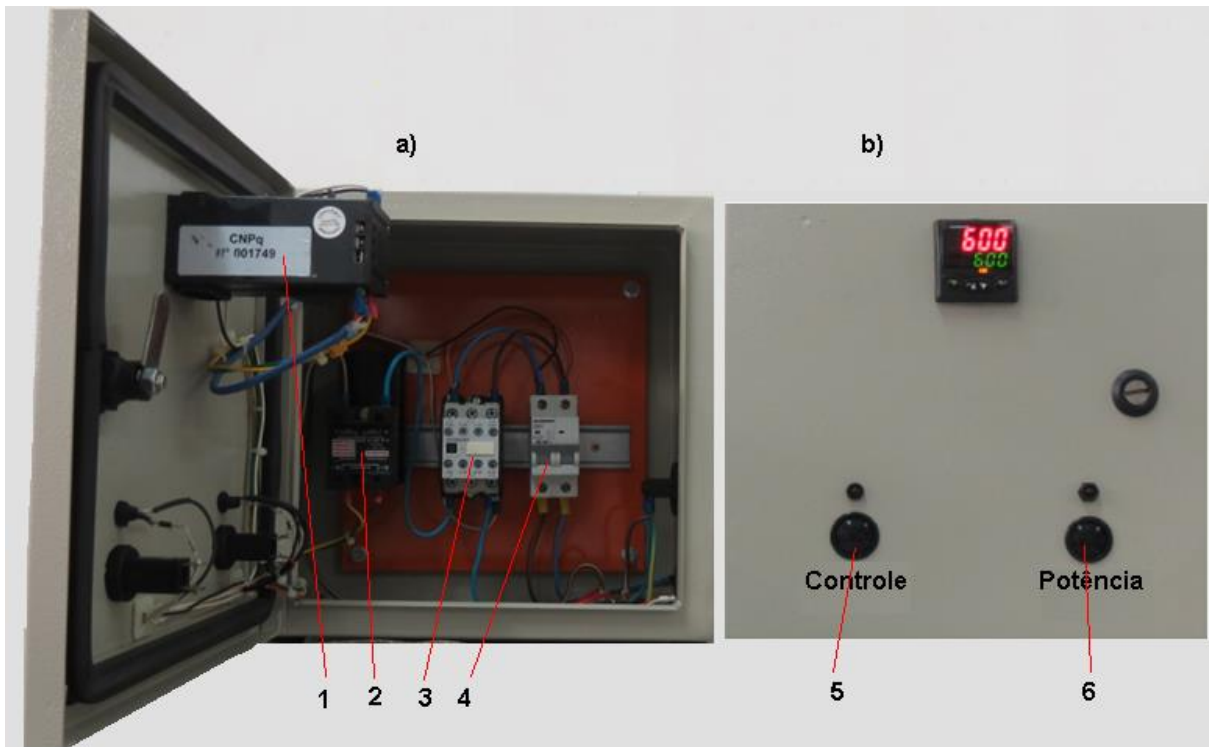
Na operação manual (a qual foi utilizada neste trabalho), cada valor do *set-point* é configurado pelo operador. Ao atingir a temperatura desejada, o usuário deve aguardar alguns minutos para estabilização da temperatura e então realizar a leitura de resistência da amostra.

A Figura 4-4 mostra fotografia do equipamento construído com a seguinte descrição:

- Controlador de processo (1);
- Relé de estado sólido (2);
- Contator (3);
- Disjuntor geral (4);
- Botoeira de controle geral (5);
- Botoeira para acionamento do circuito de potência (6).

A botoeira de controle permite ligar o sistema sem que o aquecedor seja ativado. É utilizada para permitir a configuração do controlador. A botoeira de potência, quando acionada, permite que o controlador acione o aquecedor.

Para aquisição do valor de temperatura foi utilizado termopar tipo K.



**Figura 4-4** Painel de controle do equipamento construído, nesta tese, para caracterização elétrica: a) vista interior: (1)Controlador de processo, (2) Relé de estado sólido, (3) Contator, (4) Disjuntor geral; b) vista frontal do painel (5) Botão de controle geral, (6) Botão para acionamento do circuito de potência.

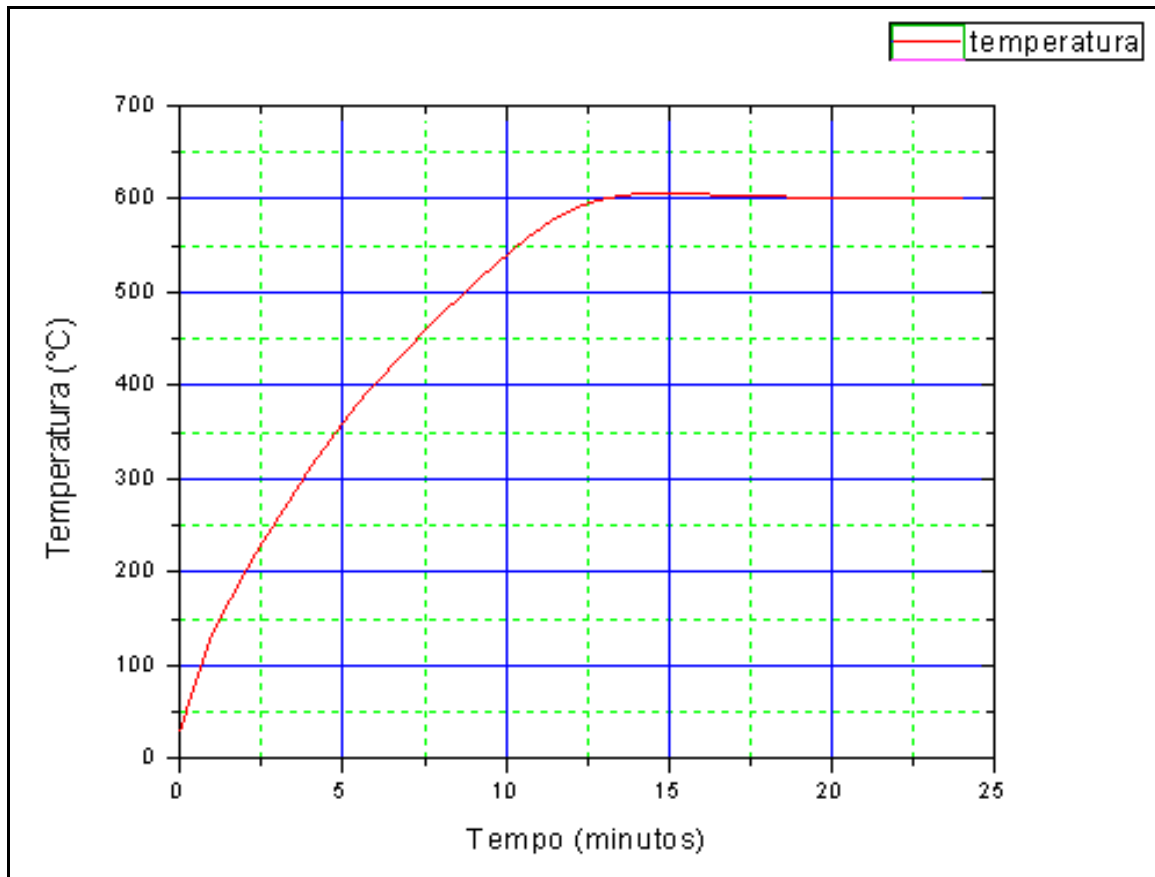
#### 4.1.3. Avaliação do aquecedor do sistema para obtenção da condutividade elétrica em função da temperatura

Após o ajuste das constantes PID por auto-sintonia, um ensaio foi conduzido em condições reais de utilização. A Figura 4-5 mostra curva de partida do sistema.

O sistema de aquecimento tem capacidade de atingir a temperatura desejada em poucos minutos (15 minutos para 600 °C), com uma ultrapassagem de aproximadamente 1%.

A não utilização da cola de prata permitiu que os ensaios fossem realizados sem destruir a amostra. Isso possibilita a exploração de diferentes locais ao longo da superfície da amostra sem destruí-la. Além desta melhoria, resultados mais confiáveis foram obtidos com a utilização deste equipamento desenvolvido nesta tese.

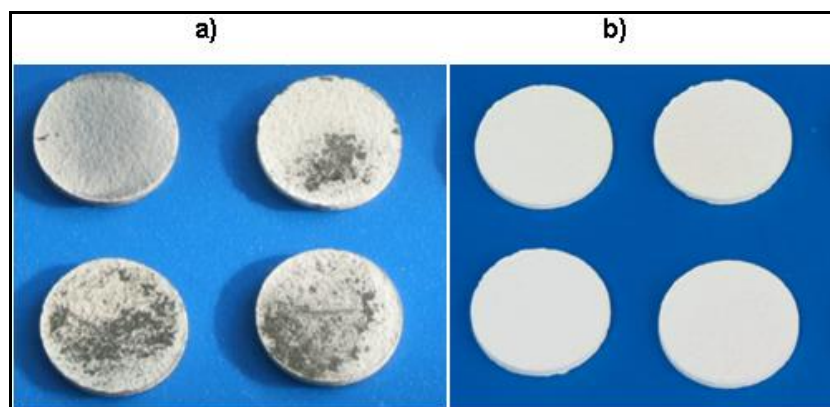
A Figura 4-5 mostra o comportamento da temperatura durante a partida padrão com *set-point* (SP) em 600 °C.



**Figura 4-5** Partida padrão do aquecedor do sistema de caracterização elétrica.

## 4.2. Caracterização do substrato de ZEI

A técnica de remoção do carbono proposta por Chen e colaboradores (2003) mostrou-se eficiente e nenhuma contaminação foi percebida visualmente. A Figura 4-6 mostra imagens de pastilhas como sinterizadas e após tratamento térmico, em ar, por duas horas a 900 °C.



**Figura 4-6** Fotografia das pastilhas produzidas para este trabalho: a) como sinterizadas; b) após tratamento térmico a 900 °C, em ar, por 2 horas.

#### 4.2.1. Definição dos parâmetros de sinterização pelos resultados do teste de densidade de Arquimedes nos substratos de ZEI

Durante o processo de sinterização foram produzidas amostras com temperaturas de permanência em 1400, 1300, 1200 e 1100 °C. As tentativas de sinterizar amostras a 1400 °C foram mal sucedidas, pois as mesmas apresentaram trincas que inviabilizaram seu uso. Em função deste resultado, o teste de densidade foi realizado apenas com as produzidas em 1100, 1200 e 1300 °C.

A Tabela 4-1 mostra os resultados dos testes de densidade de Arquimedes realizados nas amostras de ZEI8% produzidas por SPS neste trabalho.

**Tabela 4-1** Densidades relativa e aparente das amostras de ZEI8% produzidas por SPS.

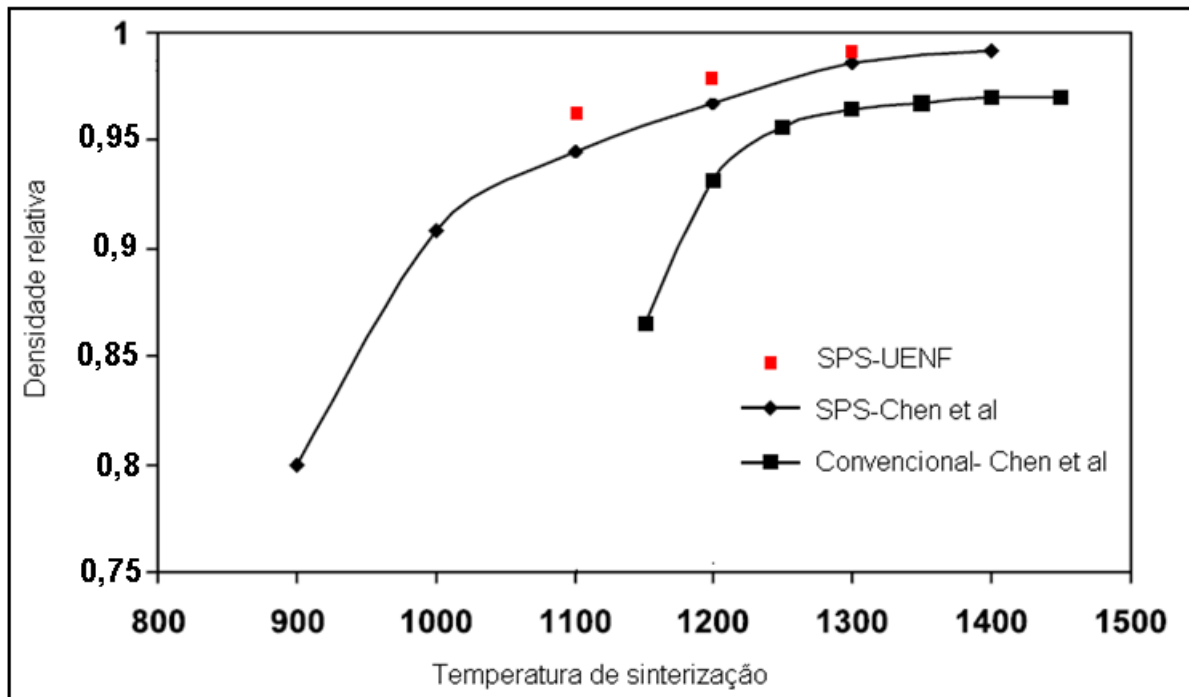
	<b>Densidade Aparente (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Densidade Relativa (%)</b>
<b>ZEI-1100°C</b>	5,83	96,6%
<b>ZEI-1200°C</b>	5,89	97,8%
<b>ZEI-1300°C</b>	5,95	98,6%

Embora a amostra de 1300 °C tenha apresentado melhor resultado, na sequência de produção de substratos o índice de perdas por defeitos (trincas) se tornou um fator decisivo, levando a opção de produzir os demais substratos com a temperatura de patamar igual a 1200 °C.

Chen e colaboradores (2003) compararam a densidade relativa de pastilhas de ZEI8%, produzidas por SPS e por sinterização convencional em função da temperatura de sinterização. Foi utilizado pó comercial (NexTech Materials Ltd, USA) com tamanho de cristalito igual a 50 nm. Por SPS, cada amostra foi sinterizada com tempo de permanência de 3 min e pressão de compactação igual a 23 MPa. Já para a sinterização convencional, as amostras foram compactadas uniaxialmente por uma pressão de 50MPa e sinterizadas por 2h. A Figura 4-7 mostra os resultados obtidos por Chen e colaboradores (2003) comparados ao obtido nesta tese (SPS-UENF).

É importante destacar que neste trabalho foi utilizado nanopó com tamanho de cristalito menor que 20 nm e o tempo de permanência igual a 5 minutos. Estes dois parâmetros podem ter ocasionado um resultado melhor.





**Figura 4-7** Comparação entre os resultados obtidos por Chen e colaboradores com os obtidos nesta tese (adaptado de (Chen *et al.*, 2003)).

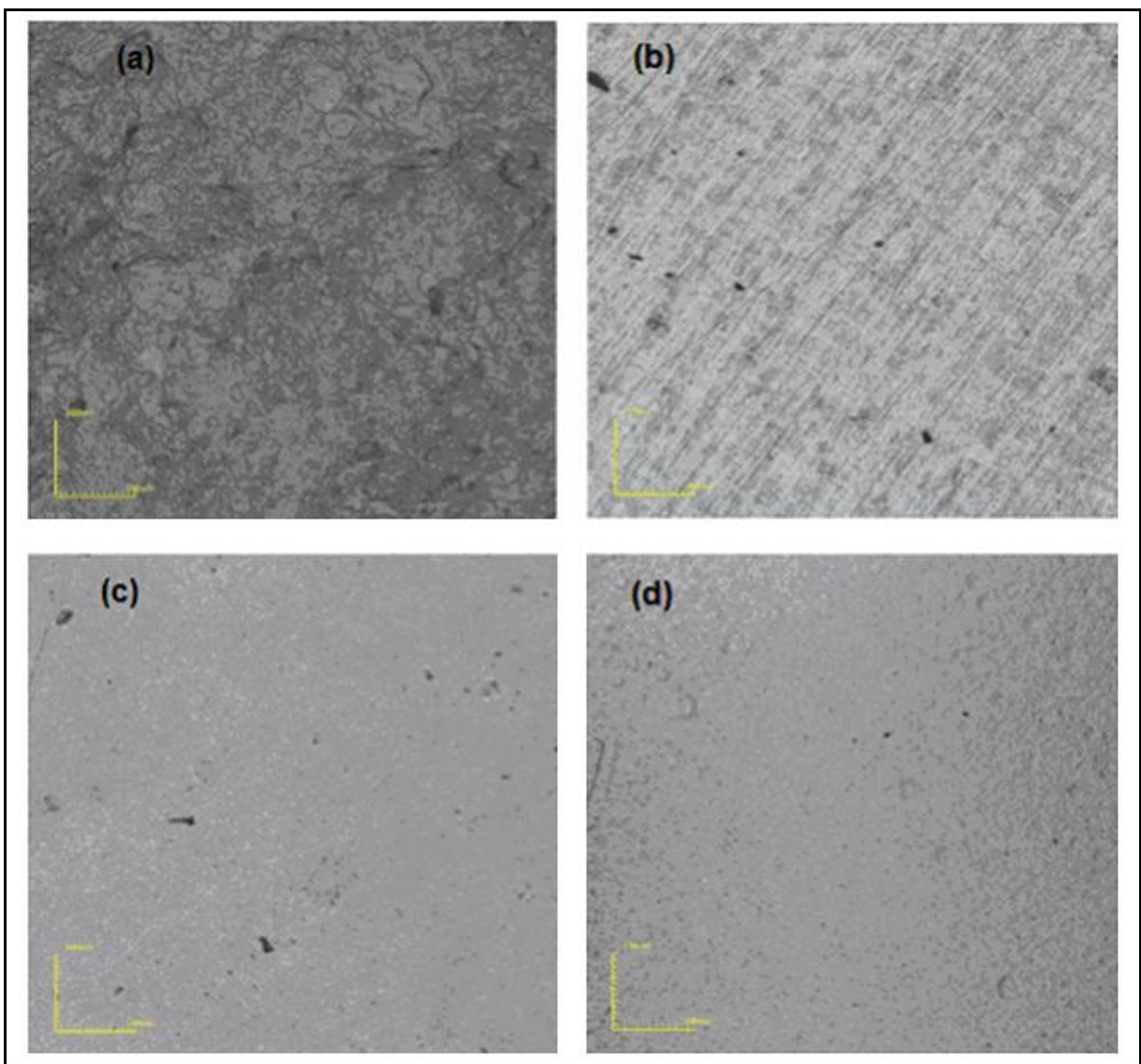
A sinterização de pós nanométricos de zircônia totalmente estabilizada, pelo método SPS, foi investigada por Anselmi-Tamburini e colaboradores (2004). Foi investigada a influência: da temperatura de sinterização; da taxa de aquecimento; do padrão de impulsos da corrente; do tempo de patamar de sinterização; e da pressão de sinterização na densidade e no tamanho final do grão. A dependência da temperatura na densificação mostrou um máximo a 1200 °C. A taxa de aquecimento (50~300 °C/min); o tempo de sinterização (5~16 minutos); os padrões de pulsos testados de 2:2 a 48:2 ( $t_{\text{ligado}} : t_{\text{desligado}}$ ) não tiveram influência sobre a densidade ou o tamanho de cristalito. No entanto, a pressão aplicada tinha uma influência significativa sobre a densidade final, mas nenhum efeito aparente sobre a dimensão dos cristalitos para uma temperatura de sinterização de 1200 °C e um tempo de permanência de 5 minutos. Esta publicação corrobora com a decisão tomada para produção dos substratos de ZEI, com os parâmetros utilizados neste trabalho.

#### 4.2.2. Caracterização morfológica do substrato de ZEI

As micrografias da Figura 4-8 mostram o aspecto morfológico das pastilhas de ZEI, após a retirada de grafite (a); após o lixamento com lixas 100, 150, 220, 320,

500, 600, 1200 e 1500 *mesh* (b); e após o polimento (c), em comparação com a ZEI comercial. Através da micrografia da pastilha antes do lixamento, é possível observar um elevado valor de rugosidade superficial, o que poderia ocasionar uma não uniformidade superficial dos filmes depositados. Uma maior rugosidade pode aumentar a aderência (maior área de contato). Rugosidade excessiva, no entanto pode gerar defeitos de cobertura prejudicando a adesão (Maissel e Glang, 1970).

Observando as micrografias, é possível perceber uma grande redução da rugosidade após a etapa de lixamento e polimento. A morfologia da amostra de ZEI polida apresenta grande similaridade com o eletrólito comercial.



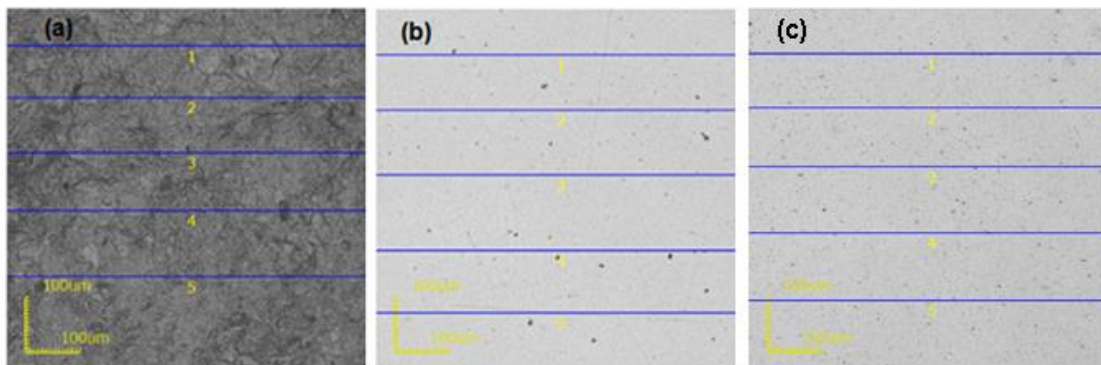
**Figura 4-8** Micrografia confocal do substrato de ZEI com aumento de 430x: (a) após a remoção do grafite; (b) após o lixamento até 1500 *mesh*; (c) após o polimento; e (d) eletrólito de ZEI comercial.

A análise de rugosidade foi realizada utilizando cinco linhas distribuídas horizontalmente, conforme mostrado na Figura 4-9, com aumento de 430x.

A Tabela 4-2 traz os resultados da rugosidade média por linha ( $R_a$ ) e a média das rugosidades obtidas por linha ( $R_m$ ). Observa-se uma homogeneidade na rugosidade da amostra, dado que cada linha apresentou valores de  $R_a$  muito próximos. É possível observar uma redução de  $1,268 \mu\text{m}$  para  $0,067 \mu\text{m}$  na média da rugosidade nas cinco linhas após o polimento.

Embora o polimento represente melhor acabamento visual e chegue perto da rugosidade do ZEI comercial, foi feita opção de levar a ceramografia até a etapa final de lixamento ( $1500 \text{ mesh}$ ), pois não compromete a uniformidade do filme e melhora sua aderência ao substrato.

Uma característica importante, observada durante a etapa de lixamento, foi que em todas as amostras um dos lados apresentava maior dificuldade de lixamento. Talvez, este fenômeno esteja associado ao efeito Peltier explicado no item 2.11.3 desta tese.



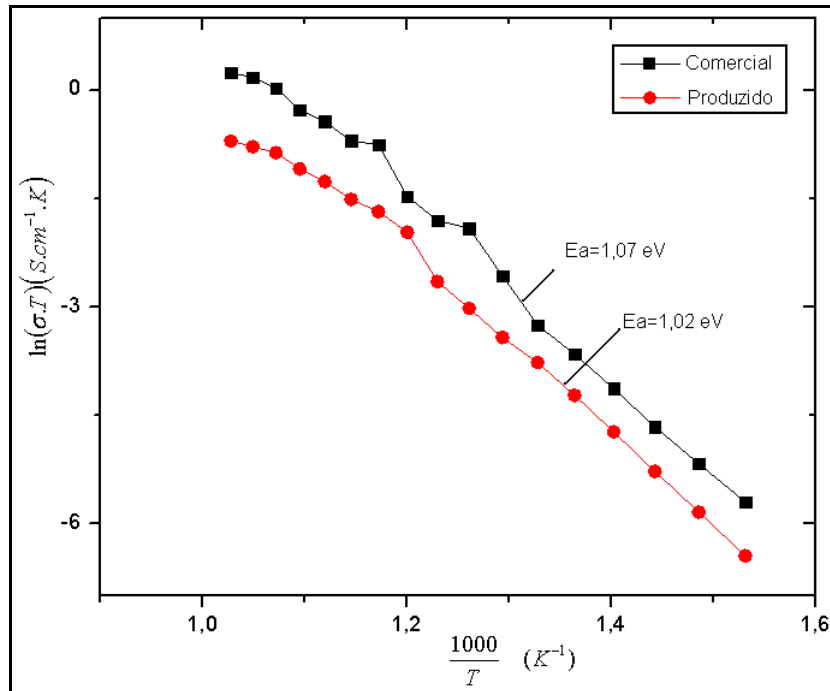
**Figura 4-9** Linhas sobre as quais foram realizadas as medidas de rugosidade (a) antes do lixamento e (b) após o polimento (c) ZEI comercial.

**Tabela 4-2** Medidas da rugosidade média por linha ( $R_a$ ) e da média das rugosidades nas cinco linhas ( $R_m$ ) para a amostra antes do lixamento até  $1500 \text{ mesh}$  e após o polimento.

Linha Analisada	Antes do lixamento $R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	Após o polimento $R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	ZEI Comercial $R_a$ ( $\mu\text{m}$ )
Linha 1	1,280	0,069	0,071
Linha 2	1,118	0,058	0,055
Linha 3	1,339	0,060	0,059
Linha 4	1,424	0,062	0,051
Linha 5	1,118	0,085	0,070
<b>Média (<math>R_m</math>)</b>	<b>1,268</b>	<b>0,067</b>	<b>0,061</b>

### 4.2.3. Caracterização elétrica do substrato de ZEI

O substrato produzido, utilizado nesta caracterização, foi submetido a um tratamento ceramográfico com lixas até 1500 *mesh* conforme micrografia mostrada no item 4.2.2 desta tese, Figura 4-8b. O gráfico na Figura 4-10 exibe os resultados da caracterização elétrica, executada conforme descrito no item 3.7 desta tese. Observa-se certa similaridade entre o substrato produzido neste trabalho e o substrato comercial. Embora o substrato produzido apresente condutividade um pouco inferior em toda faixa de temperatura analisada, apresenta energia de ativação próxima do valor apresentado pela ZEI comercial. De modo geral, este resultado aponta para uma possibilidade de utilização do substrato produzido, como eletrólito de PaCOS.



**Figura 4-10** Curvas de caracterização elétrica das amostras ZEI comercial e ZEI produzida.

### 4.2.4. Caracterização estrutural do substrato de ZEI

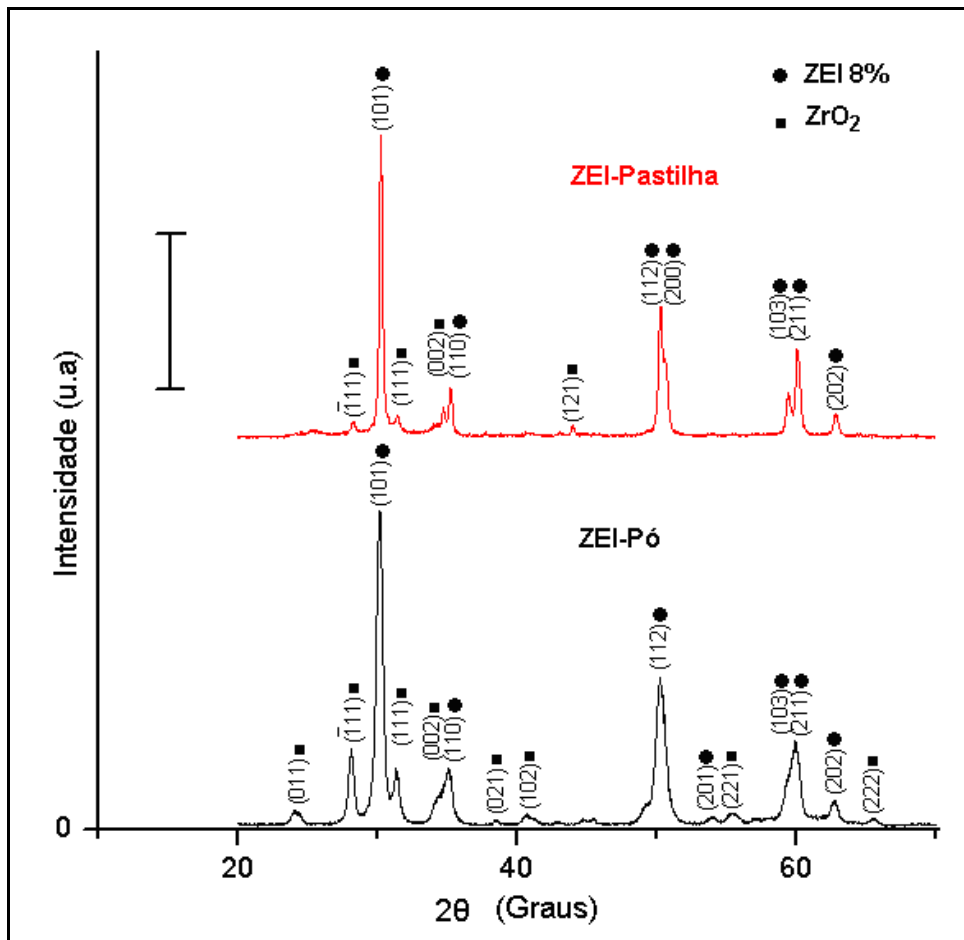
Os difratogramas do pó e da pastilha de ZEI estão representados na Figura 4-11. A identificação das fases presentes nas amostras analisadas foi realizada por comparação com arquivos do padrão JCPDS. Os códigos dos padrões utilizados são: 00-048-0224 (ZEI); 01-080-0966 ( $ZrO_2$ ). As respectivas fichas referentes a estes padrões estão apresentadas nos anexos I e II.

Ambos os materiais analisados revelam a presença de duas fases: zircônia estabilizada com 8% de ítria tetragonal (ZEI8%) e zircônia monoclinica ( $ZrO_2$ ), sendo ZEI8% a fase predominante em ambos os casos.

O estreitamento dos picos ocorridos depois da sinterização sugere um aumento no tamanho dos cristalitos. O tamanho dos cristalitos foi calculado em ambos os casos apresentando um aumento de 16,42nm (ZEI-pó) para 32,08nm (ZEI-Pastilha).

É interessante destacar que o fabricante do pó informa um tamanho de cristalito menor que 20nm, o que está de acordo com os valores obtidos nesta análise.

Nota-se também uma redução na intensidade dos picos de  $ZrO_2$  na pastilha quando comparada ao pó. Este fenômeno pode ser consequência da sinterização em altas temperaturas em ambiente de vácuo. Além disso, nenhum tipo de contaminação com formação de fase foi detectado neste processo de sinterização.



**Figura 4-11** Difratoograma de raios X do pó e da pastilha de ZEI com respectivos planos difratados.

### **4.3. Construção e avaliação do SPA**

No sistema tradicional para deposição de filmes por spray-pirólise o controle dos principais parâmetros de deposição é realizado manualmente. Este fato acaba por introduzir uma série de incertezas e uma reprodutibilidade quase impossível, pelo fato de depender extremamente do operador e de sua perícia.

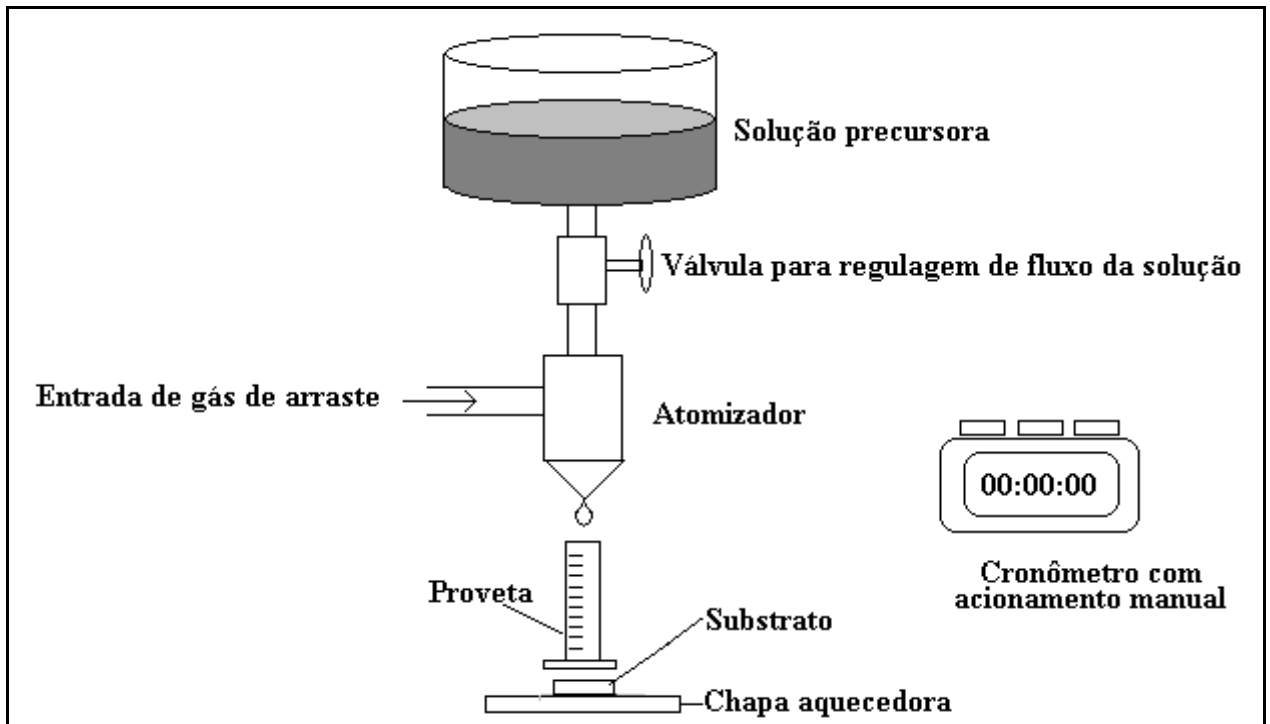
Este sistema foi construído com objetivo de conferir maior confiabilidade na manutenção dos principais parâmetros de deposição durante o processo, principalmente no que diz respeito ao controle do fluxo da solução precursora e de temperatura da chapa aquecedora do substrato.

Foi construído um sistema eletromecânico que possibilita a movimentação do atomizador nas coordenadas XY em tempo de deposição conferindo maior homogeneidade na distribuição do filme. O eixo Z também é controlado eletronicamente, permitindo maior praticidade no ajuste da distância entre atomizador e substrato. Toda parte eletromecânica é microcontrolada pela plataforma Arduino. Também foi desenvolvida uma interface gráfica a qual, hospedada em um computador pessoal (PC), permite melhor interação do usuário com o sistema.

#### **4.3.1. Sistema para controle de fluxo de solução precursora**

No sistema convencional, a regulagem do fluxo de solução é realizada através de uma válvula interposta entre o recipiente da solução precursora e o atomizador, conforme mostrado na Figura 4-12. O ajuste do fluxo é feito utilizando-se uma proveta graduada e um cronômetro e deve ser realizado antes de abrir o fluxo do ar-comprimido. Após este procedimento, o fluxo de ar é liberado e as gotas são pulverizadas e conduzidas até o substrato, o qual encontra-se aquecido. O encontro deste fluxo com o substrato provoca uma redução brusca em sua temperatura. Este gradiente, no início do processo, é altamente prejudicial podendo causar problemas na aderência do filme, ruptura do substrato e outros. Devido à utilização de controle manual, o operador precisa atuar para efetuar a correção, e durante este período ocorrem oscilações na temperatura do substrato. É importante ressaltar que, neste sistema, mesmo se o controle de temperatura fosse realizado por um controlador eletrônico automático, ainda assim as oscilações seriam grandes

devido ao rápido resfriamento provocado pela baixa temperatura do fluxo de solução com relação à temperatura do substrato.



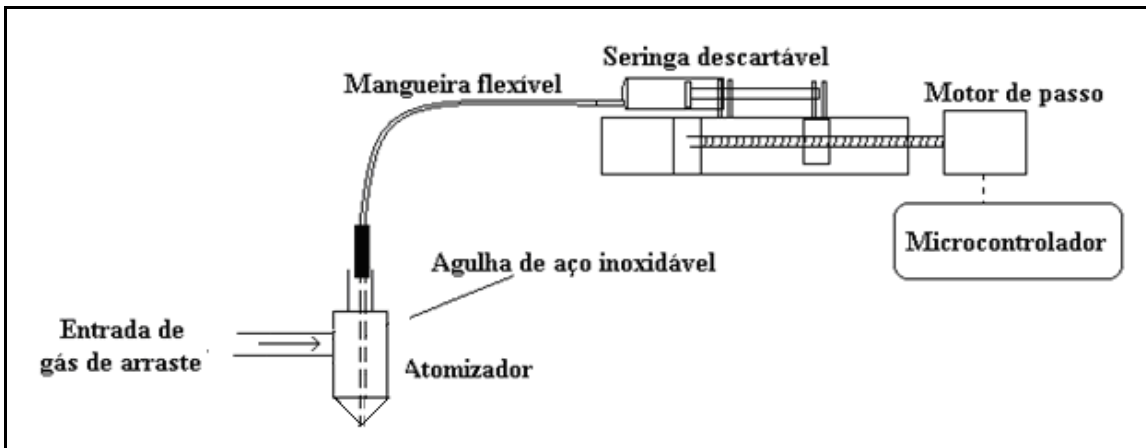
**Figura 4-12** Regulagem de fluxo de solução precursora utilizado em um sistema de deposição de filmes por spray-pirólise convencional.

Para este problema a solução proposta foi utilizar um sistema de acionamento de seringa através de um motor de passo conforme mostra o esquema da Figura 4-13 e Figura 4-14.

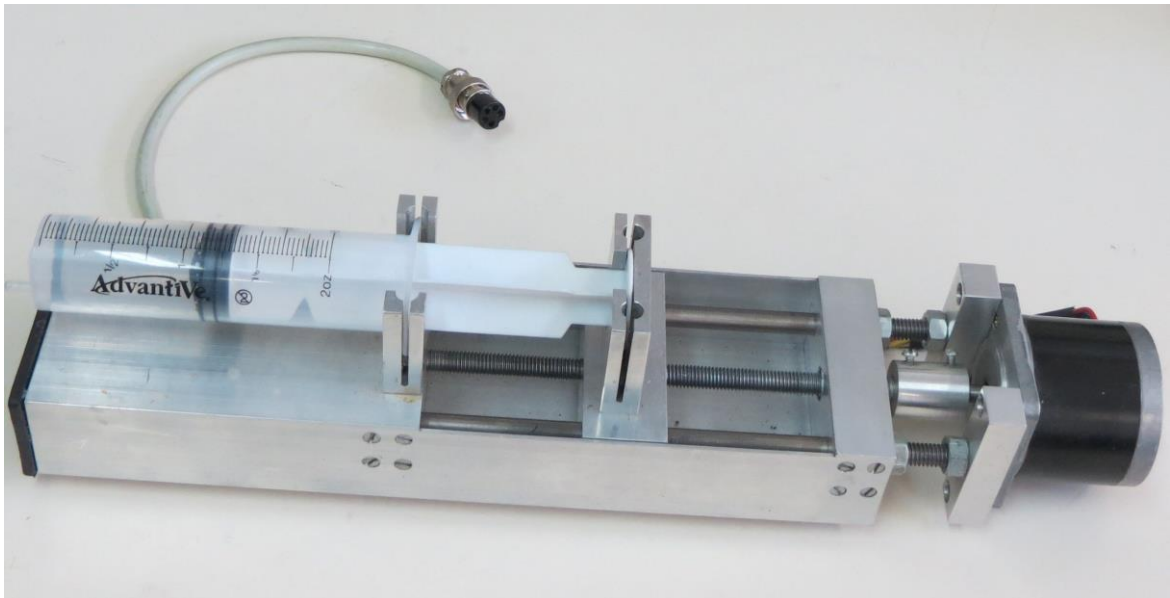
O motor utilizado tem uma definição de 200 passos por volta o que permite um avanço de 0,00625 mm por passo, uma vez que foi utilizada haste rosqueada de 8mm, cujo passo de rosca é de 1,25mm ( $1,25/200=0,00625\text{mm}$ ). Esta característica garante um controle de fluxo com uma grande faixa de valores.

Uma agulha tipo cateter intravenoso atravessa todo o atomizador. Este recurso permite que todo percurso da solução precursora seja removido sem a necessidade de retirar o atomizador. Isso traz uma grande vantagem por manter o alinhamento do cone do spray. Além disso, o percurso: seringa; mangueira; e agulha é todo descartável, evitando contaminação com resíduos de utilizações anteriores.





**Figura 4-13** Esquema do controle de fluxo com acionador de seringa desenvolvido nesta tese.



**Figura 4-14** Acionador de seringas desenvolvido e construído nesta tese.

O parâmetro “fluxo de solução” é informado na interface gráfica do PC e enviado para o microcontrolador, o qual controla a velocidade do motor para obter o fluxo desejado. Esta modificação traz consigo vários avanços:

- Reprodutibilidade garantida na questão do controle do fluxo de solução;
- Possibilidade de alteração, com precisão, do fluxo de solução durante a deposição do filme;
- Possibilidade de realizar intervalos controlados, permitindo períodos de pré-secagem durante a deposição;



- Permite que o aquecimento inicial da chapa aquecedora seja realizado com o fluxo de gás de arraste estabelecido. Isto traz como consequência a permanência do valor da temperatura, sem qualquer gradiente quando a deposição é iniciada.

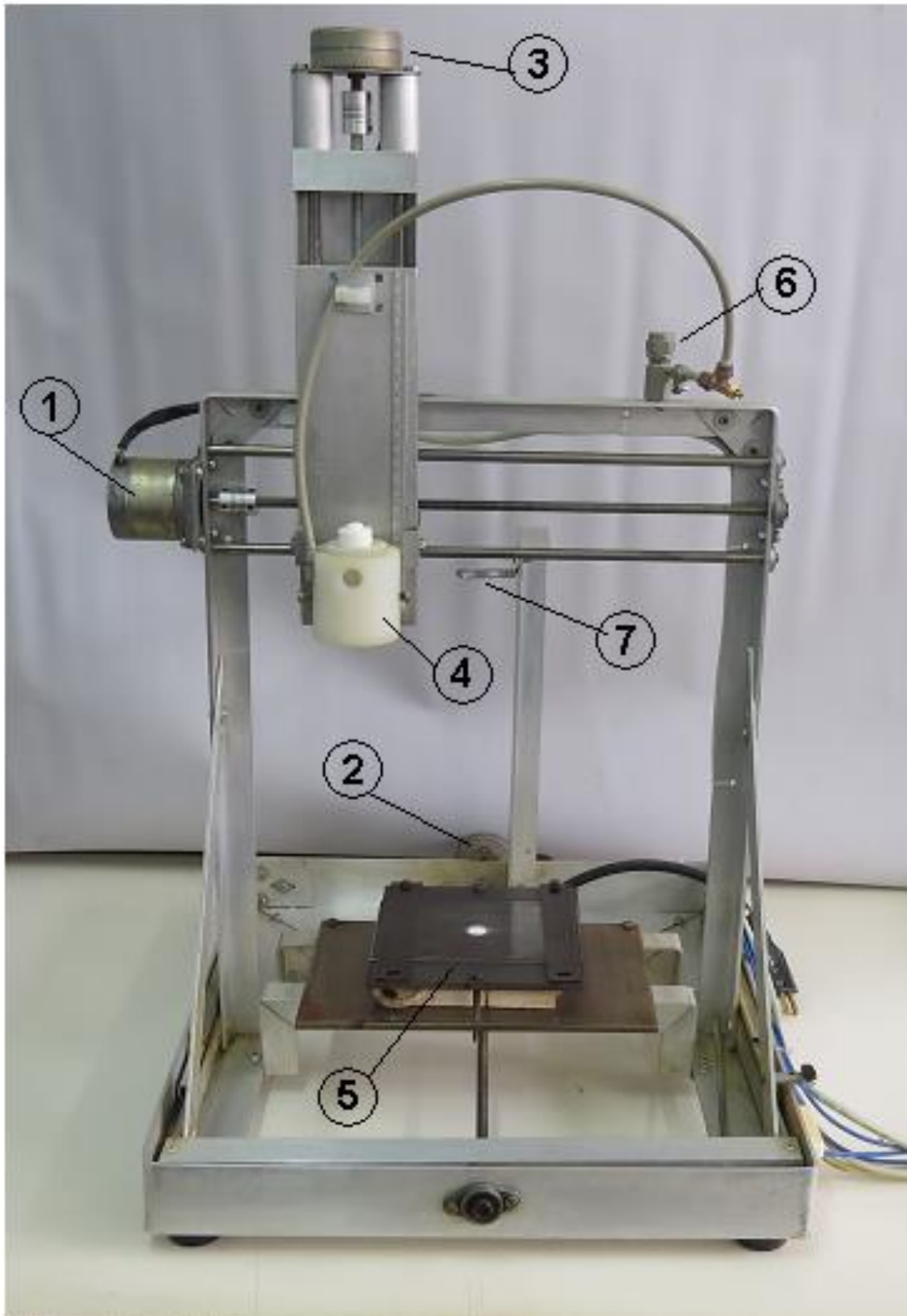
#### **4.3.2. Construção do sistema para movimentação do atomizador**

Como já foi constatado por Rodrigues (2008), a movimentação do atomizador em tempo de deposição confere maior homogeneidade, melhor distribuição de partícula e melhor condutividade iônica nos filmes depositados. O SPA utiliza três motores de passo acionados pelo microcontrolador para promover movimento nas coordenadas XYZ. Os movimentos em X e Y são normalmente utilizados em tempo de deposição, perfazendo uma varredura ao longo da área depositada. Tanto o deslocamento no eixo X quanto no eixo Y são parâmetros configuráveis através da interface. O deslocamento no eixo Z permite ajustar a distância entre o atomizador e o substrato e, se necessário, movê-lo durante a deposição.

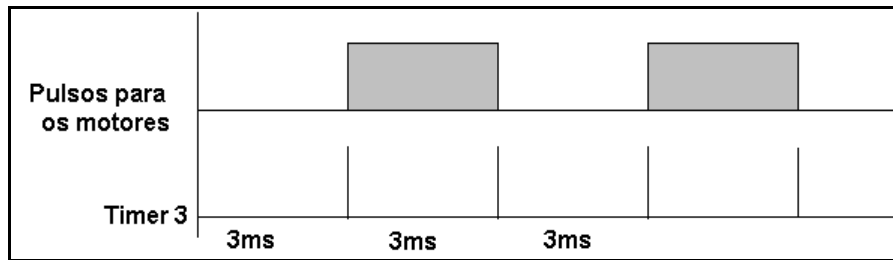
A Figura 4-15 mostra fotografia da parte eletromecânica do sistema, incluindo atomizador (4); aquecedor (5); controlador de pressão do gás de arraste (6); suporte para laser apontador e sensor do pirômetro óptico (7). O sistema de movimentação do atomizador é constituído basicamente por três motores de passo bipolares (1, 2 e 3), com resolução de 200 passos por volta.

As velocidades dos motores de passo (1,2 e 3) são controladas pelo contador do “*timer 3*”. Este temporizador está configurado para um período de 3000 microssegundos. Isto significa que a cada 3 ms ele ativa a função que é responsável por mudar o valor da saída que envia os pulsos ao controle dos motores. A Figura 4-16 mostra um diagrama com a relação entre os tempos mencionados.

Por experimentação definiu-se a velocidade de movimentação destes motores em aproximadamente 1 mm/s. Isto implica em um valor de 3000  $\mu$ s como parâmetro para este *timer*. Uma vez que o código fonte do programa para o Arduino está disponível no LAMAV, caso seja necessária, qualquer investigação com velocidade diferentes pode ser facilmente implementada. Além disso, de possibilitar futuras atualizações em funções, na interface, que possibilitem ao operador definir a velocidade de deslocamento do atomizador.



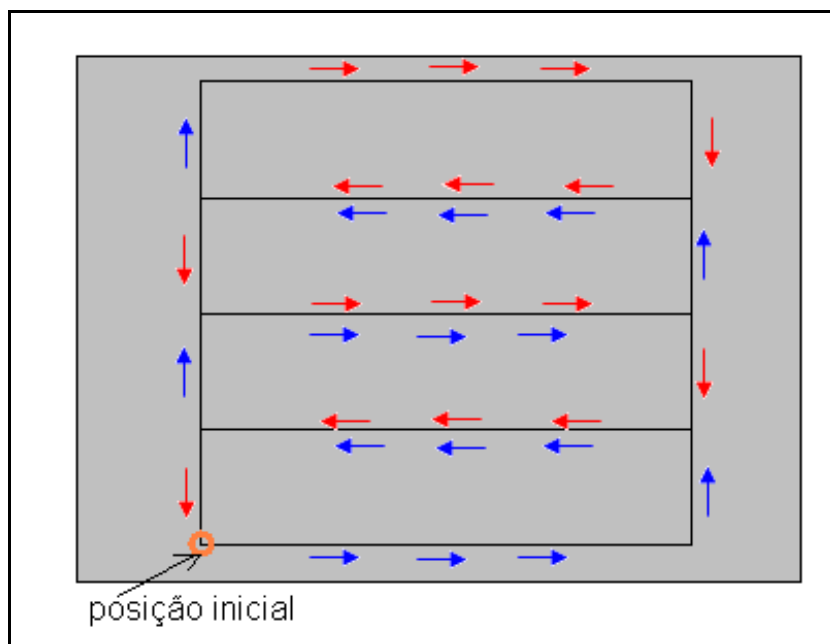
**Figura 4-15** Fotografia da parte eletromecânica do sistema desenvolvido nesta tese: (1), (2) e (3): motores de passo para deslocamento do atomizador nos eixos X, Y e Z, respectivamente; (4): Atomizador; (5): Chapa aquecedora; (6) válvula controladora de pressão para o gás de arraste; (7) suporte para instalação de pirômetro óptico e laser apontador.



**Figura 4-16** Diagrama de tempo dos pulsos produzidos a partir do temporizador “timer 3” para controle de velocidade dos motores de passo que movimentam o atomizador.

Durante a deposição, o atomizador descreve um movimento de varredura conforme mostrado na Figura 4-17.

As distâncias percorridas pelo atomizador no sentido do eixo X e Y são informadas na interface gráfica. Este deslocamento, além de conferir maior homogeneidade no filme depositado, permite depositar em substratos de tamanhos variados ou em mais de um substrato simultaneamente.



**Figura 4-17** Varredura executada pelo atomizador durante a deposição: em azul movimento de ida; em vermelho, o movimento de volta.

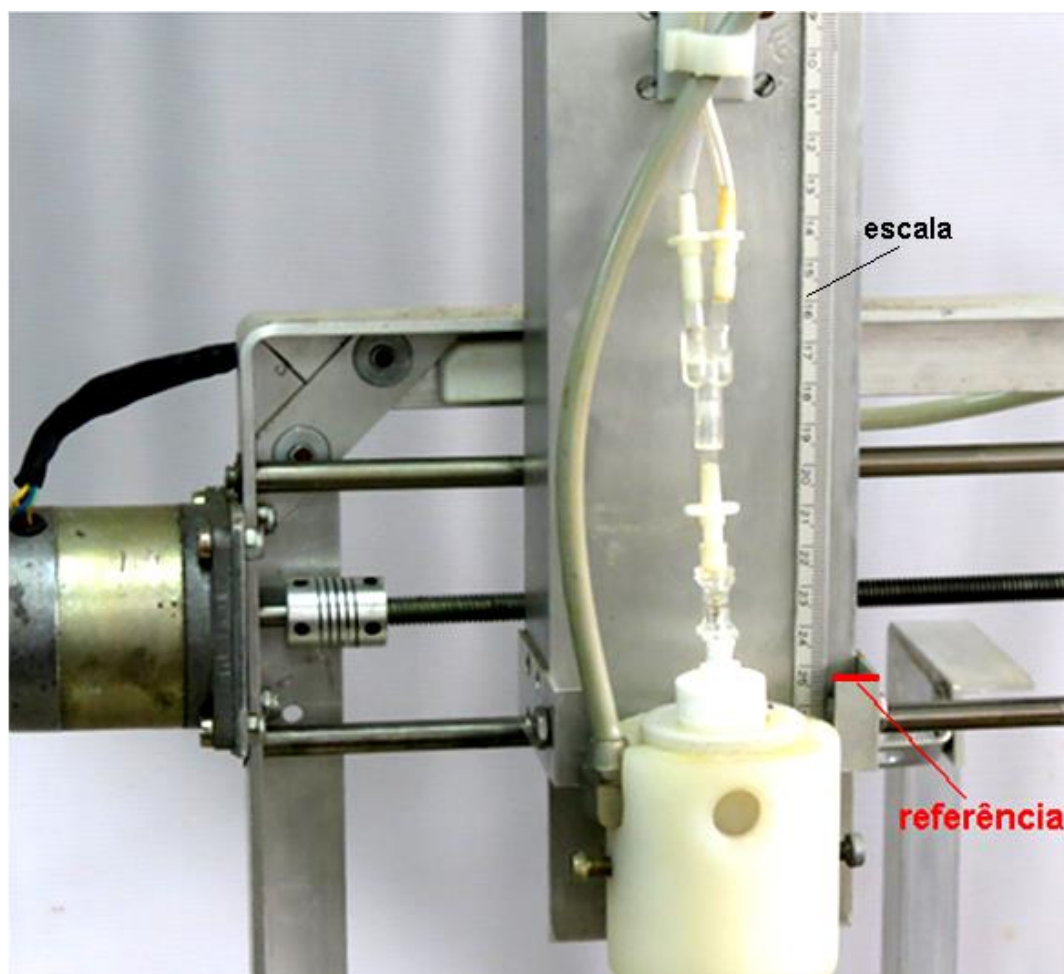
O sistema conta com uma função de recolher o atomizador que é executada ao término de cada deposição. Esta função movimenta o atomizador para a posição de repouso, fora da zona de deposição, evitando que qualquer eventual gotejamento após o processo, venha atingindo o substrato. Esta posição de repouso, também serve

de referência para a posição inicial de deposição. Uma vez que não foram utilizados sensores de fim-de-curso para este fim, a posição inicial é definida pela quantidade de passos que os motores devem dar até chegar à posição inicial.

Durante todo tempo que o atomizador está sendo recolhido, o fluxo de gás de arraste é mantido ativo. Este procedimento evita que gotas remanescentes, após o término da deposição, venham a atingir a superfície do filme.

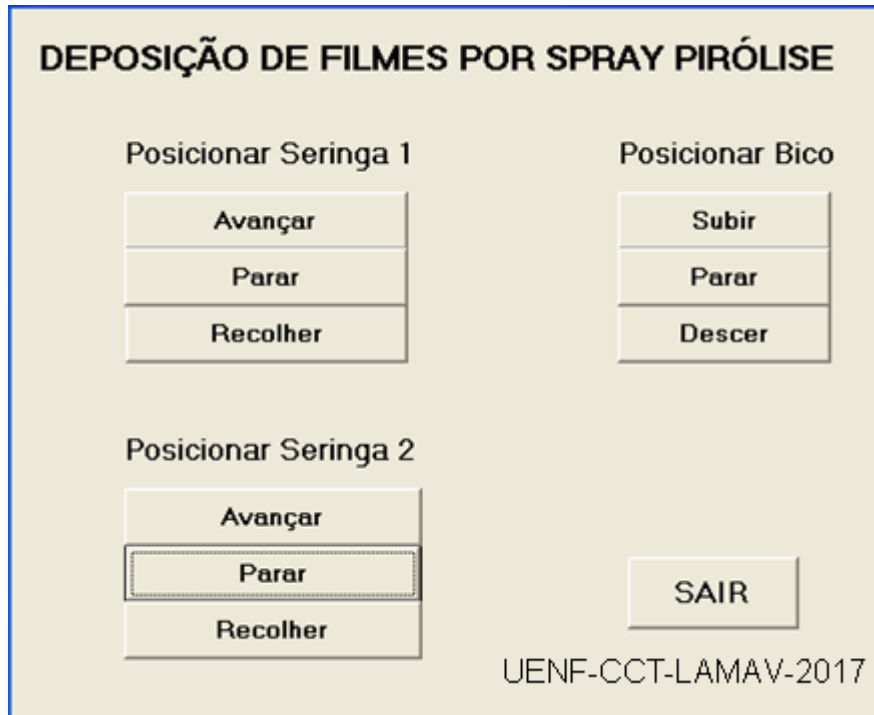
Simultaneamente, outra função é executada ao final da deposição, invertendo o sentido dos acionadores de seringa por  $\frac{1}{4}$  de volta. Este movimento provoca uma ação de sucção no fluxo com sentido de retorno, evitando assim possíveis gotejamentos.

Uma escala graduada em milímetros, como destaca a Figura 4-18, foi fixada junto ao suporte do atomizador para permitir a verificação da distância entre o mesmo e o substrato.



**Figura 4-18** Destaque para a escala graduada para referenciar a distância entre atomizador e substrato.

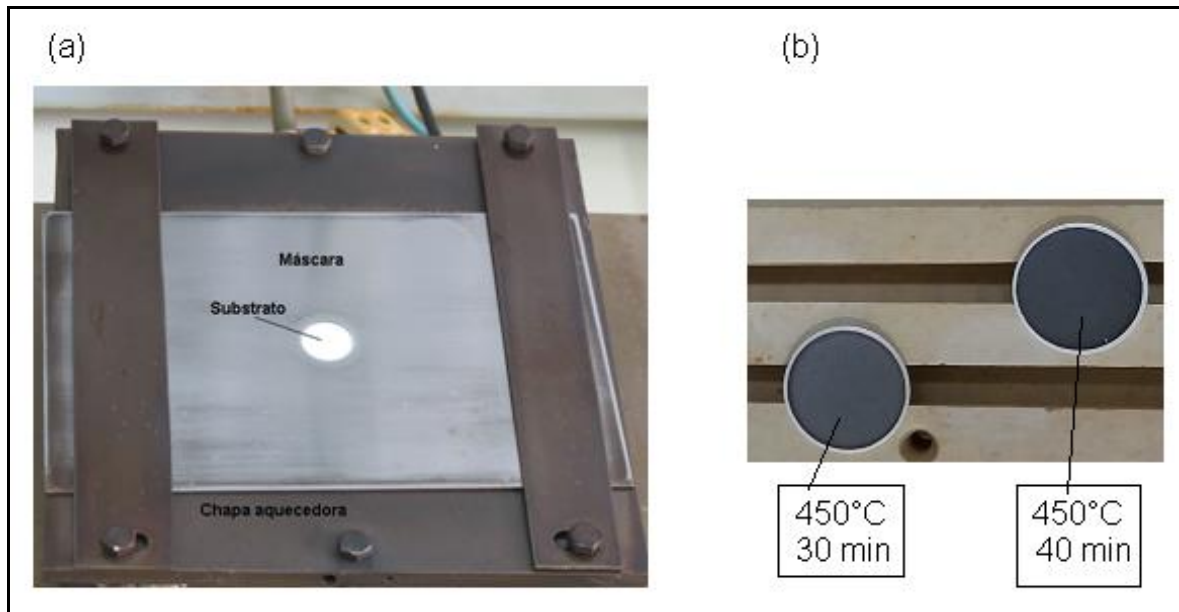
O acionamento do motor que controla o eixo Z e dos motores dos acionadores de seringa fora do tempo de deposição pode ser realizado pela interface gráfica mostrada na Figura 4-19.



**Figura 4-19** Interface gráfica para controle manual do eixo Z e acionadores de seringa.

### 4.3.3. Construção do aquecedor

Este elemento foi construído com a mesma tecnologia utilizada para o aquecedor do sistema de caracterização elétrica (item 4.1.1 desta tese) com exceção do valor da resistência (neste caso 20  $\Omega$ ) e alimentação em 220V, o que resulta em uma potência máxima de 2420 Watts. Também foi preparada uma máscara, utilizando uma chapa de aço inoxidável de 1,2 mm de espessura. Um rebaixo de 0,6 mm foi executado para permitir o encaixe das pastilhas e evitar que o filme atinja a parte lateral, visto que, neste caso o equipamento está sendo utilizado para produção de eletrodo e o substrato será usado como eletrólito de PaCOS. A Figura 4-20 mostra detalhes da máscara e fotos de filmes produzidos com sua utilização.



**Figura 4-20** (a): Detalhe da máscara utilizada para limitar a região de deposição do filme no substrato; (b) fotografia de filmes produzidos com uso da máscara.

#### 4.3.4. Construção do painel de controle

O centro de controle do sistema é um microcontrolador Arduino Mega 2560 o qual interage com o PC para receber parâmetros e alguns comandos. A Figura 4-21 mostra foto com visão interna do painel de controle do sistema desenvolvido nesta tese. Os principais componentes são:

- 1- Fonte de alimentação (5V, 12V e 24V).
- 2- Controlador de temperatura C 704 (CONTEMP) com adicional para comunicação via RS-485.
- 3- Relé de estado sólido T6665Z (Telectronic) 660V 65 A.
- 4- Microcontrolador Arduino Mega 2560 com *Shield* RS-485
- 5- Interface (*EasyDriver*) entre Arduino e Driver Ponte H para motores.
- 6- Módulo Ponte-H L298N para interface com motores.



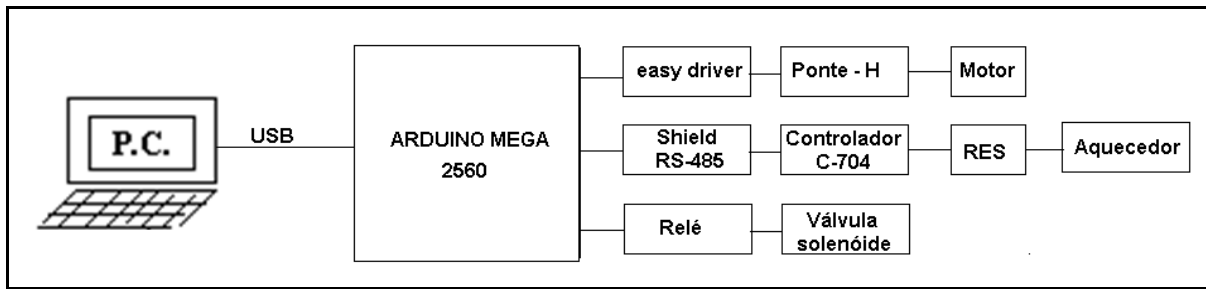


**Figura 4-21** Vista interna do painel de controle do sistema de deposição desenvolvido nesta tese (1) fonte de alimentação; (2) Controlador de temperatura; (3) Relé de estado sólido; (4) Microcontrolador Arduino com *Shield* RS-485; (5) Interface (*EasyDriver*); (6) Módulo Ponte-H.

O esquema das interligações entre os componentes está mostrado na Figura 4-22.

No controle dos motores o Arduino fornece apenas três comandos:

- Direção - para sentido de rotação do motor;
- Velocidade - cada pulso enviado o motor avança 1 passo;
- *Sleep* – desativa o motor.



**Figura 4-22** Comunicação entre os componentes do sistema desenvolvido nesta tese.

A interface *easy driver* gera a sequência de pulsos para mover o motor.

O *Shield RS-485* estabelece a comunicação entre o Arduino e o controlador C-704 podendo acessar os registros e atuar completamente na programação e leitura de parâmetros do mesmo. Neste trabalho, esta comunicação está sendo utilizada apenas para enviar o valor do *set-point* de temperatura para o controlador, porém é possível ler e escrever em qualquer registro do controlador.

Um relê, com contato normalmente aberto, está sendo utilizado para permitir ao Arduino controlar a passagem do ar comprimido do compressor para o bico pulverizador. Uma válvula solenóide é energizada por este relê e assim libera a passagem do gás de arraste.

#### 4.3.5. Programação do microcontrolador

A programação do Arduino foi efetuada no ambiente de desenvolvimento integrado (IDE- *Integrated Development Environment*) versão 1.6.5.

As principais bibliotecas utilizadas foram: *TimerOne*; *TimerTree*; *TimerFive* e *ModbusMaster*. O código fonte deste programa se encontra disponível na oficina de Filmes Finos (UENF-CCT-LAMAV).

#### 4.3.6. Desenvolvimento da interface gráfica do SPA

Para interface com o usuário, foram desenvolvidas quatro telas de interface as quais serão descritas mais adiante. As funções destas telas são:

- Tela de conexão e *menu* de opções;
- Tela para posicionamento manual de bico e seringas (ver Figura 4-19)
- Tela para deposição Básica;
- Tela para deposição Gradual.



#### 4.3.6.1. Tela de conexão e *menu* de opções do SPA

A tela de conexão e *menu*, mostrada na Figura 4-23, é exibida ao iniciar o programa. O primeiro passo é estabelecer a conexão entre o PC e o Arduino. Em seguida escolher a tarefa a ser realizada.



**Figura 4-23** Tela inicial do programa com *menu* de opções do SPA.

#### 4.3.6.2. Deposição Básica

A deposição básica deve ser escolhida quando for utilizar apenas um precursor. A interface com comandos e parâmetros está mostrada na Figura 4-24.

Este modo de deposição é o modo mais simples. Neste modo apenas uma seringa será utilizada conforme esquema mostrado na Figura 4-13.

**Figura 4-24** Tela de interface para passagem de parâmetro da deposição básica.

Os campos a serem preenchidos no formulário da Figura 4-24 são:

**Quantidade de seringas:** Opcionalmente, caso o mesmo acionador possa acionar, simultaneamente, duas ou mais seringas, basta preencher o campo “quantidade de seringas”. Os cálculos realizados na interface garantirão a manutenção do fluxo especificado. Deve ser observado que um dos acionadores construídos permite a utilização simultânea de até três seringas.

**Fluxo da solução:** O operador deve informar o fluxo da solução que será utilizado durante a deposição para que seja determinada a velocidade da movimentação do acionador de seringa.

**Tempo de deposição:** Esta opção é para que seja informado o tempo total de deposição, do momento em que o acionador de seringa é ativado até o momento em que a seringa é recolhida.

**Deslocamento\_X:** Corresponde a distância que o atomizador percorrerá ao longo do eixo X. Esta informação também será utilizada para posicionar o atomizador no início da linha de ação.

**Deslocamento\_Y.** De forma análoga ao deslocamento\_X, esta informação define a posição inicial do atomizador bem como a distância percorrida pelo mesmo ao longo de eixo Y.

**Temperatura de deposição:** Esta informação é enviada ao controlador PID durante o acionamento do comando “enviar parâmetros” configurando o *set-point* do mesmo, porém a temperatura só começa a mudar (aumentar) quando o comando “ligar aquecimento” é acionado. Deve ser observado que, devido ao fato do sensor estar instalado na chapa aquecedora, esta temperatura não será referenciada como temperatura de substrato e sim como temperatura da chapa aquecedora do substrato.

**Duração do pré-tratamento térmico:** Caso deseje realizar o pré-tratamento térmico utilizando a chapa aquecedora do substrato (em continuidade do processo), este campo deverá ser preenchido com o tempo de duração desta etapa. Neste caso, assim que a etapa de deposição for concluída, o controlador PID receberá um novo *set-point* e a temperatura será alterada. Após o término desta etapa o aquecimento será desligado automaticamente.

**Temperatura do pré-tratamento térmico:** Define o valor do *set-point* que será enviado ao controlador PID no início desta etapa, assim a temperatura é ajustada automaticamente para este valor, no momento em que a deposição termina.

**Intervalos:** Caso escolha realizar a deposição com intervalos, deverá ativar a referida caixa (*check Box*) e preencher os campos “tempo ligado” e “tempo desligado”. O tempo ligado determina o período em que o acionador de seringas ficará em funcionamento (fluxo ativado) e o tempo desligado corresponde ao período no qual o acionador de seringa ficará parado (fluxo desativado) durante a etapa de deposição. Esta opção introduz tempos de secagem durante a deposição evitando o acúmulo de solvente que pode ocorrer no substrato. Este recurso reduz os riscos de trincas nos filmes depositados, principalmente para os mais espessos. Após o preenchimento dos parâmetros, o operador deverá acionar o botão “enviar parâmetros” para que sejam transferidos para o microcontrolador.

A seguir são descritos os procedimentos executados ao serem acionados os botões disponíveis no lado direito da interface gráfica.

**Enviar parâmetros:** envia os parâmetros informados pelo operador para o microprocessador;

**Alinhar substrato:** aciona os motores que movimentam o atomizador nas coordenadas XY a fim de posicioná-lo para início de deposição, considerando os deslocamentos enviados como parâmetros.

**Ligar aquecimento:** aciona a válvula solenoide liberando o gás de arraste, inicia o movimento de varredura do atomizador e liga o aquecimento para que este seja realizado em condições próximas às de deposição.

**Iniciar deposição:** deverá ser acionado após a estabilização da temperatura no valor estabelecido. O operador deverá observar o valor da temperatura no controlador e quando estiver estabilizado na temperatura desejada, acionar o comando “iniciar deposição”. O acionador de seringa será ativado, iniciando o fluxo de solução. Desta forma, a variação da temperatura será mínima ( $\sim 1^\circ\text{C}$ ) no início da deposição.

**Pausar injeção:** efetua uma parada no acionador de seringa, interrompendo o fluxo da solução precursora. A contagem de tempo depositado também é pausada.

**Reiniciar injeção:** Reabilita o acionador de seringa, retornando com o fluxo da solução precursora. O tempo volta a contar.

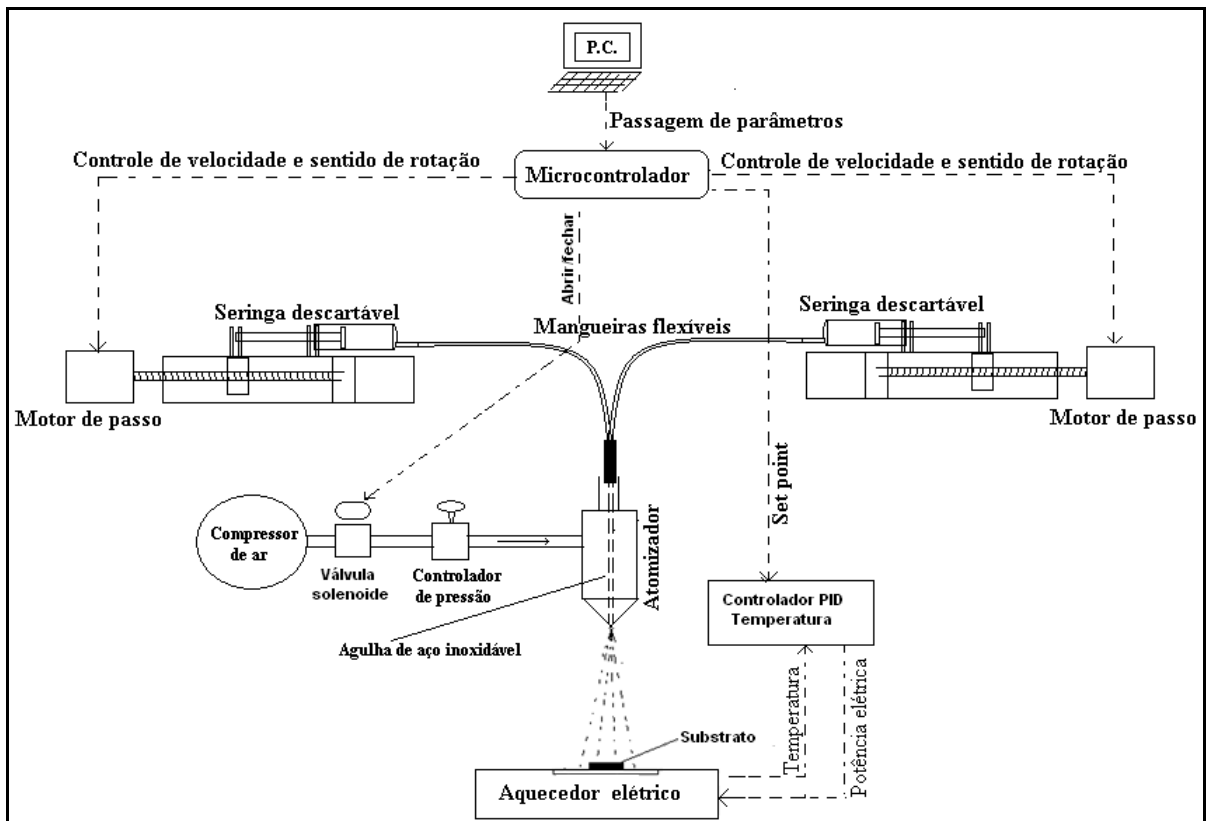
**Encerrar processo:** Interrompe o fluxo de solução precursora, desliga o aquecedor, recolhe o atomizador e desliga o gás de arraste.

Em condições normais, após o encerramento da deposição, uma função (recolhe seringa) implementada no software do Arduino, comanda o acionador de seringa com  $\frac{1}{4}$  de volta no sentido contrário ao de deposição. Este procedimento evita que alguma gota remanescente possa cair sobre o filme. Em seguida a função recolhe bico, desloca o atomizador até a posição de repouso. Somente após atingir a posição de repouso, o gás de arraste é desligado. Caso a caixa de edição referente a pré-tratamento térmico (tempo) tenha sido preenchida com valor maior que zero, o Arduino enviará o valor da temperatura, informado no campo pré-tratamento térmico (temperatura), para o controlador, alterando assim o seu *set-point*. Depois de decorrido o tempo programado (informado na caixa de edição), o Arduino envia um comando para desativar o aquecedor.

#### 4.3.6.3. Deposição Gradual

A opção “Deposição Gradual” é utilizada para produção de filmes com maior nível de complexidade tais como multicamadas, transição gradual de concentração, transição gradual de composição e outras aplicações em que envolvam mais de uma

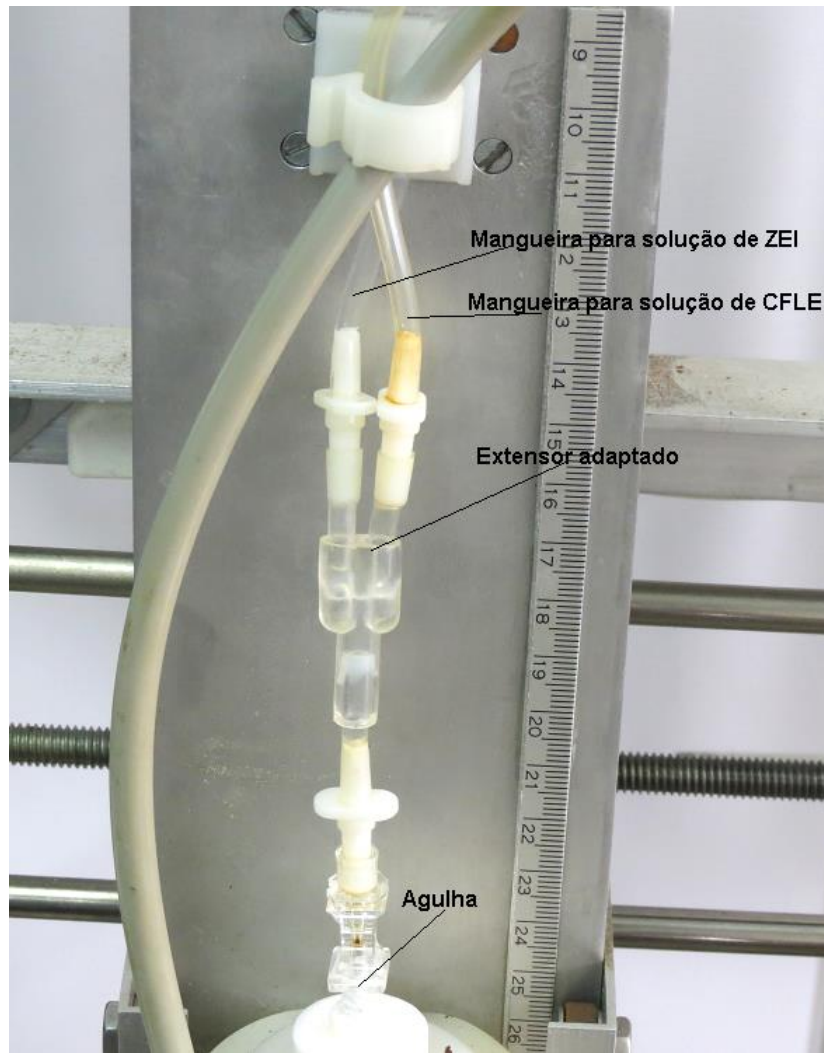
solução precursora em uma mesma deposição. A configuração utilizada para este método está mostrada na Figura 4-25.



**Figura 4-25** Esquema exemplificando a instalação de dois acionadores de seringa no sistema de deposição de filmes por spray-pirólise produzido nesta tese.

Neste modo de deposição, utilizam-se dois acionadores de seringa. Cada acionador de seringa é controlado de forma independente através do programa.

O aparato utilizado para permitir a conexão de dois fluxos em uma só agulha chama-se extensor e está mostrado na Figura 4-26.



**Figura 4-26** Detalhe do aparato utilizado para combinar duas soluções precursoras.

A interface gráfica está mostrada na Figura 4-27. Além dos parâmetros e funções, já descritos no item “deposição básica”, neste modo de operação o tempo de deposição foi dividido em três intervalos:

- Tempo de recobrimento: É o tempo no qual apenas a seringa1 estará ativa, depositando a respectiva solução precursora com fluxo escolhido no respectivo campo;
- Tempo de transição: É o tempo gasto para realizar a transferência do acionador de seringa\_1 para o acionador de seringa\_2. Esta transferência ocorre de forma linear e sem variar o fluxo de solução. A seringa\_1 diminui paulatinamente a velocidade, enquanto a seringa\_2, que inicia bem lentamente, aumenta de velocidade assumindo o processo.
- Tempo final: Nesta etapa, apenas a seringa\_2 estará ativada até o final da deposição.

**DEPOSIÇÃO GRADUAL DE FILMES POR SPRAY PIRÓLISE**

Tempo de recobrimento (s)	<input type="text" value="0"/>	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>Seringa1</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>Seringa2</p>  </div> </div>	<input type="button" value="Enviar parâmetros"/>
Tempo de transição (s)	<input type="text" value="51"/>		<input type="button" value="Alinhar substrato"/>
Tempo final (s)	<input type="text" value="60"/>		<input type="button" value="Ligar aquecimento"/>
Fluxo de solução (ml/min)	<input type="text" value="1"/>		<input type="button" value="Iniciar deposição"/>
Deslocamento_X (mm)	<input type="text" value="20"/>		
Deslocamento_Y (mm)	<input type="text" value="20"/>		
Temperatura de deposição (C)	<input type="text" value="400"/>		
Pré tratamento térmico Tempo (min)	<input type="text" value="10"/>		<input type="button" value="Encerrar Processo"/>
Pré tratamento térmico Temperatura (C)	<input type="text" value="500"/>		
<input checked="" type="checkbox"/> Com intervalo			
Tempo ligado (s)	<input type="text" value="60"/>		
Tempo desligado (s)	<input type="text" value="60"/>		

UENF-CCT-LAMAV-2017

**Figura 4-27** Interface gráfica para deposição gradual desenvolvida nesta tese.

#### 4.3.7. Avaliação do sistema de deposição do SPA

Para avaliar o funcionamento do sistema de Spray-Pirólise Automatizado (SPA), foram realizados testes com objetivo de consolidar o projeto.

##### 4.3.7.1. Avaliação do controle de fluxo do SPA em deposição básica

Com o sistema de gás de arraste desligado, utilizando uma proveta graduada, com resolução de 0,2mm, mediu-se a quantidade de solução (H<sub>2</sub>O) depositada num período de 2 minutos. O procedimento foi realizado com fluxo de 0,5; 1,5 e 2 mL/min. O resultado dos testes revelou boa acuracidade.

A utilização do acionador de seringa também tem como vantagem o não desperdício de material, pois se prepara apenas a quantidade de solução necessária para realizar a deposição. O sistema tradicional exige que uma quantidade extra de

solução (muitas vezes mais que o dobro do necessário) seja preparada para manutenção do fluxo. Quando o nível do recipiente começa a baixar, a pressão diminui podendo provocar a redução do fluxo. Para contornar este problema, os recipientes utilizados são abundantes em largura o que provoca uma grande sobra e conseqüentemente, desperdício de solução.

#### **4.3.7.2. Avaliação do controle de fluxo em deposição gradual**

Nesta avaliação, a apuração foi realizada em todas as etapas. O fluxo foi configurado em 0,5 mL/min e tempos iguais (4min) em cada fase, A manutenção do fluxo em cada etapa foi avaliada com auxílio da proveta graduada já mencionada. Como resultado o fluxo se manteve constante durante todas as fases. Isso demonstrou a funcionalidade do algoritmo utilizado para este fim.

#### **4.3.7.3. Avaliação do sistema de aquecimento do SPA**

O sistema de aquecimento foi avaliado sob os seguintes aspectos: ultrapassagem do *set-point*; manutenção da temperatura durante a deposição; tempo para atingir o *set-point*; diferença entre a temperatura da chapa aquecedora e a superfície do substrato.

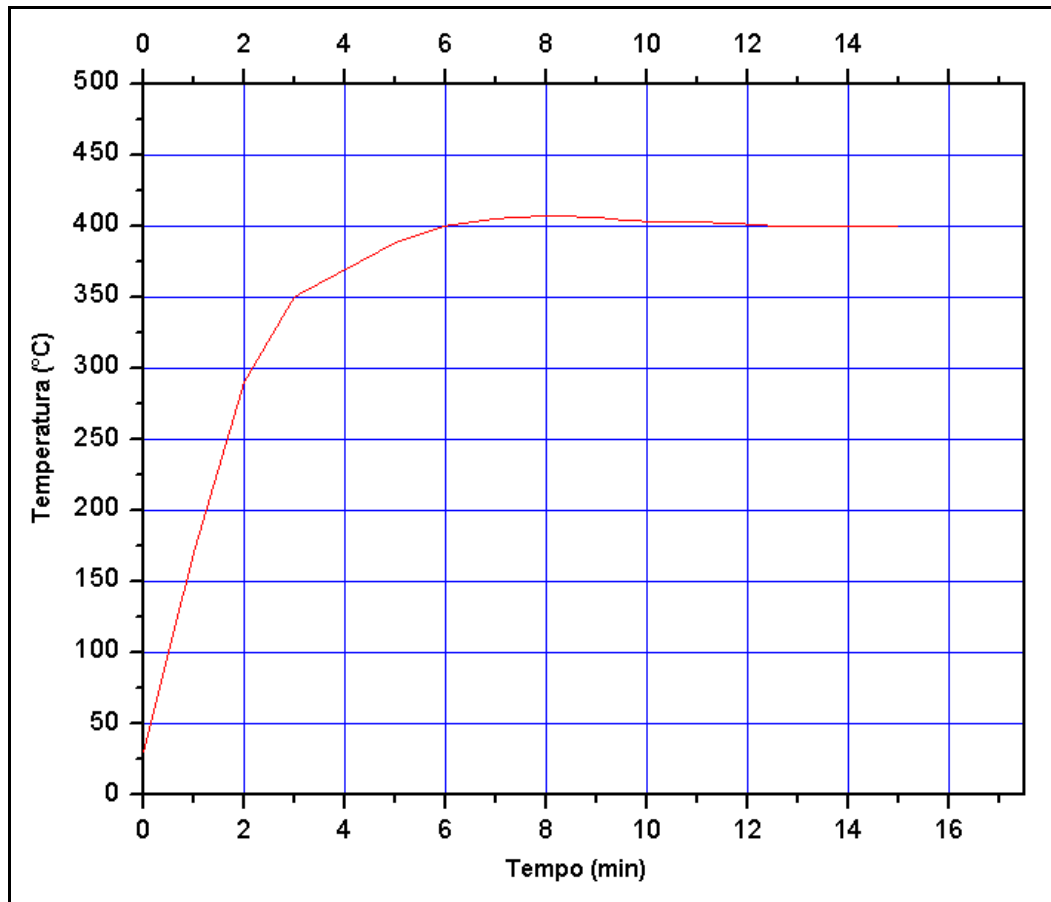
O teste de ultrapassagem foi realizado com o sistema em condições normais de deposição, com *set-point* de 400 °C. Considerando que, neste sistema, o aquecimento é realizado com fluxo de ar ligado e atingindo diretamente o substrato, a vantagem prevista foi comprovada. No momento da partida do sistema a ultrapassagem foi de 1,75% e a estabilização da temperatura ocorreu quatro minutos após atingir o valor do *set-point*. A Figura 4-28 exhibe a curva de partida do aquecedor (temperatura x tempo).

A manutenção da temperatura, desde o momento em que o fluxo de solução foi iniciado até o final da deposição, foi comprovado com variação máxima de  $\pm 1$  °C. Foi observado que esta variação ocorre devido ao movimento do atomizador. Quando a posição deste está no plano vertical correspondente à posição do sensor de temperatura, o controlador mostra uma redução de 1 °C e, quando o mesmo se afasta, chega a mostrar um aumento de 1 °C.

A curva de calibração do controlador PID foi ajustada sob condições normais de operação, utilizando a função auto-sintonia, disponível no controlador. Esta



função permitiu que a temperatura subisse o mais rápido possível, com a menor ultrapassagem. Para o *set-point* de 400 °C, o tempo foi de 6 minutos.



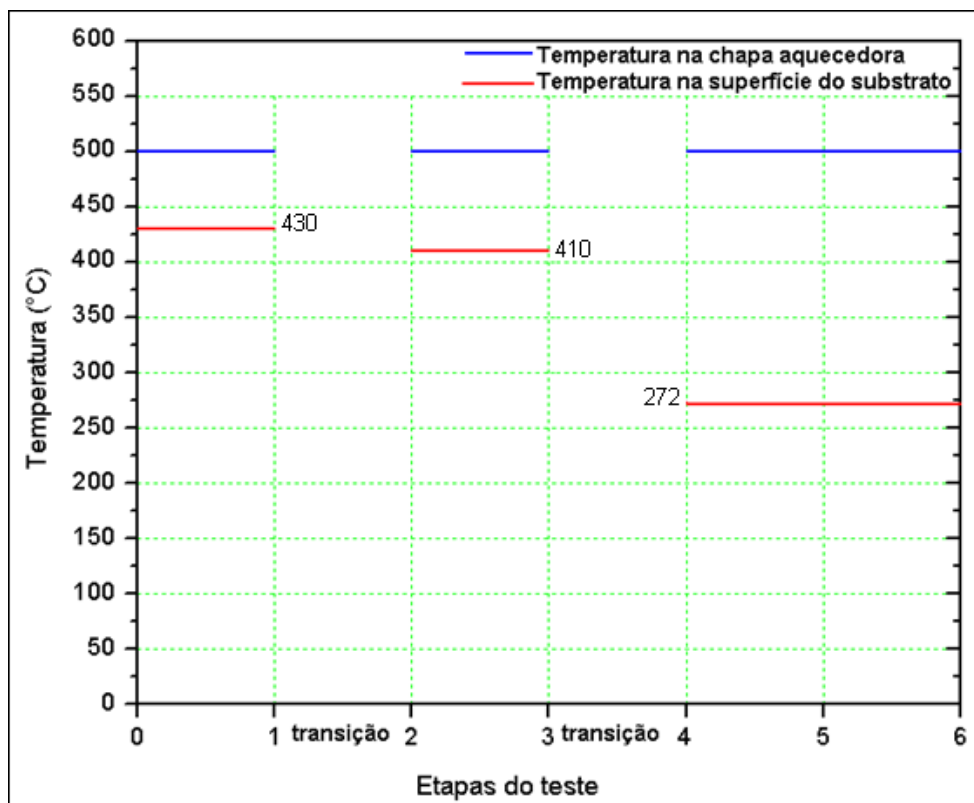
**Figura 4-28** Curva de partida do sistema de aquecimento produzido para esta tese.

A fim de verificar a diferença de temperatura entre o interior da chapa aquecedora (local onde fica instalado o termopar que envia informação de temperatura para o controle) e a superfície do substrato (local onde o filme será depositado), foi realizado o procedimento descrito a seguir:

1. Um termopar tipo K foi fixado na superfície de um substrato utilizando cimento para escapamento de automóveis (pelo fato de suportar elevadas temperaturas). O conjunto foi fixado na superfície da chapa aquecedora.
2. Com exaustor da capela, gás de arraste e fluxo de solução interrompidos, a temperatura foi elevada até 500 °C. Após a estabilização a temperatura, lida pelo termômetro da superfície, registrou 430 °C;
3. Num segundo passo, foi ligado o exaustor da capela causando uma redução de 20 °C na temperatura da superfície do substrato.

4. Após a leitura, o fluxo de gás de arraste foi estabelecido, causando diminuição nas temperaturas de superfície e interior da chapa. Ao estabilizar a temperatura no interior da chapa (500 °C), foi registrado o valor de 272 °C na superfície do substrato.
5. Com a liberação do fluxo de solução em 1 mL/min não houve variação da temperatura na superfície do substrato.

Uma representação gráfica do comportamento da temperatura na chapa aquecedora e na superfície do substrato, nas diferentes etapas do teste, está exibida na Figura 4-29.



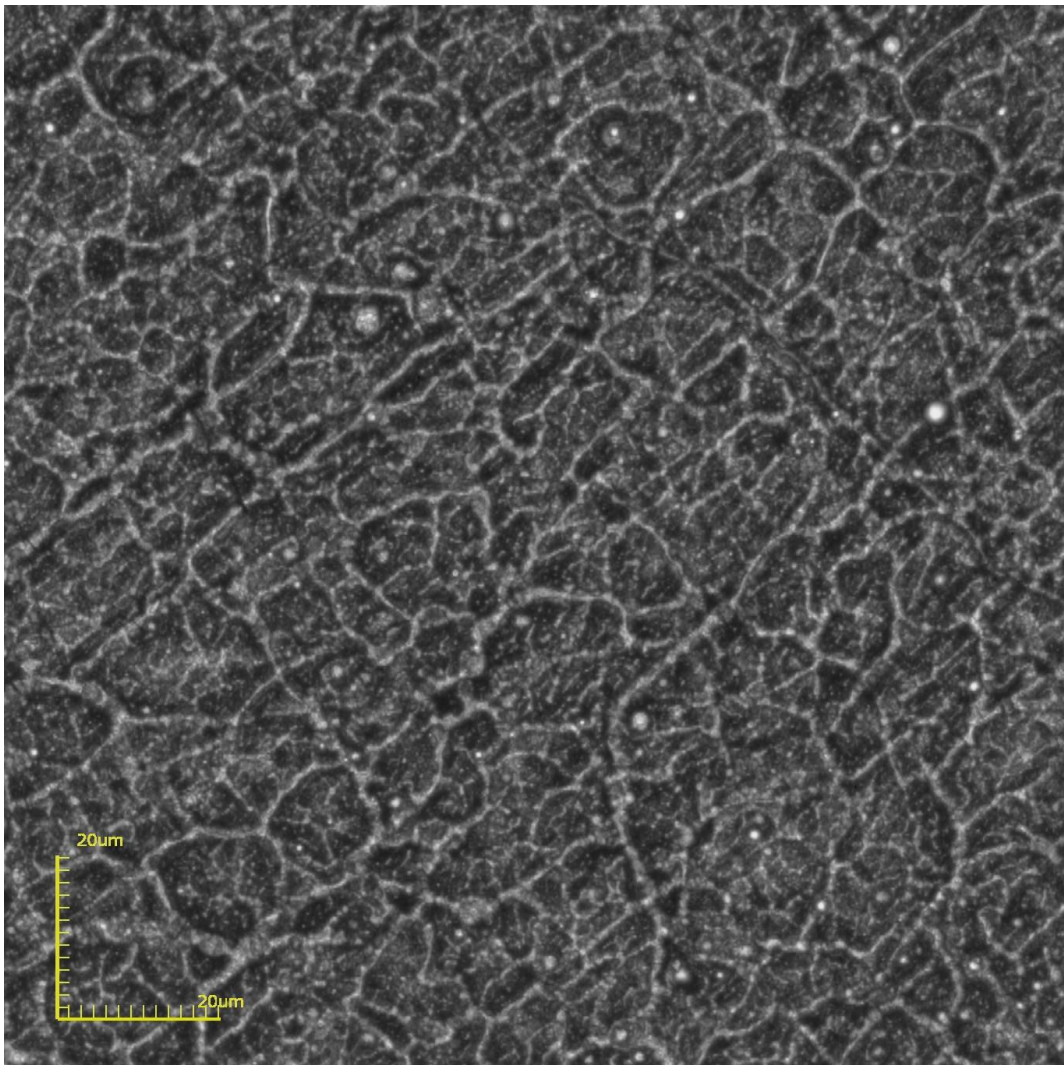
**Figura 4-29** Comportamento da temperatura na chapa aquecedora e na superfície do substrato, nas diferentes etapas do teste: (0-1) somente aquecedor ligado; (2-3) aquecedor e exaustor ligados; (4-5) aquecedor, exaustor e o fluxo de ar do gás de arraste ligados; (5-6) aquecedor, exaustor, fluxo de ar do gás de arraste ligados e liberação do fluxo da solução precursora.

Estas informações, embora possam ser consideradas valiosas por alguns pesquisadores, não servem como referência para os trabalhos, pois o valor que sempre é considerado é a temperatura da chapa aquecedora. Caso contrário, este ensaio teria que ser repetido toda vez que as características do substrato sofressem alterações.

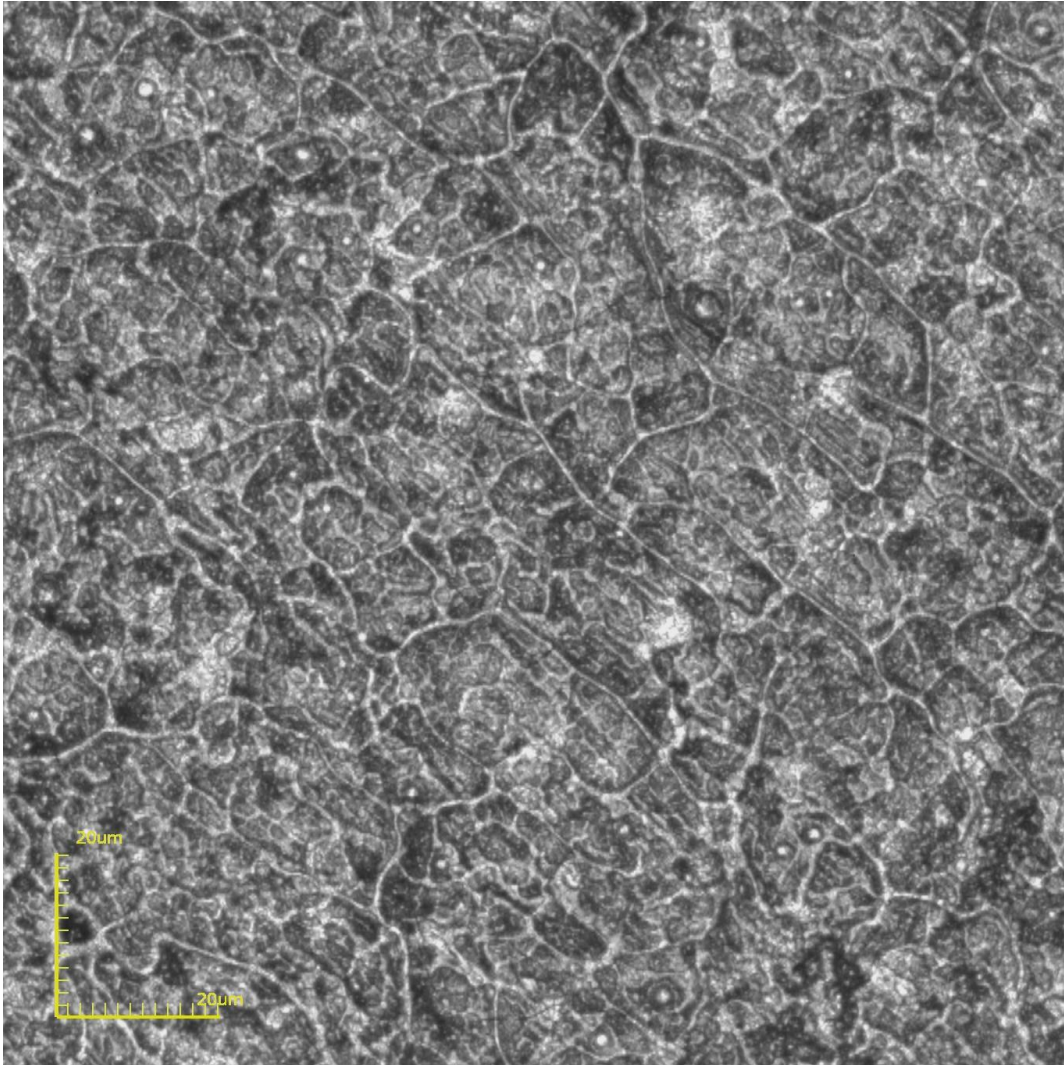
## 4.4. Propriedades dos filmes produzidos

### 4.4.1. Propriedades morfológicas do filme de ZEI

Conforme mostrado na imagem obtida por microscopia confocal com aumento de 2136x (Figuras 4-30 e 4-31), os filmes de ZEI, depositados em substratos de ZEI, nas temperaturas de 400 e 450 °C por 40 minutos, com fluxo de 0,5 mL/min, com intervalos de 60x60s, com pré-tratamento térmico em 500 °C por 30 min e tratamento térmico a 800 °C por 4 horas, apresentaram distribuição homogênea e livre de trincas.



**Figura 4-30** Micrografia, obtida por microscopia confocal (2136x), do filme de ZEI depositado em substrato de ZEI: fluxo da solução precursora = 0,5 mL/min, temperatura da chapa aquecedora = 400 °C; tempo de deposição = 40 min; com intervalo da 60x60s, com pré-tratamento térmico em 500°C por 30 min e tratamento térmico a 800°C por 4 horas.



**Figura 4-31** Micrografia, obtida por microscopia confocal (2136x), do filme de ZEI depositado em substrato de ZEI: fluxo da solução precursora = 0,5 mL/min; temperatura da chapa aquecedora = 450 °C; tempo de deposição = 40 min, com intervalo da 60x60s; com pré-tratamento térmico em 500°C por 30 min; e tratamento térmico a 800°C por 4 horas.

Este resultado, apesar de esperado, por se tratar de dois materiais (substrato e filme) de mesma composição química, vem validar o conjunto de parâmetros escolhidos para deposição da camada de recobrimento na preparação do filme com gradiente de composição, tanto na temperatura de 400 quanto na de 450 °C.

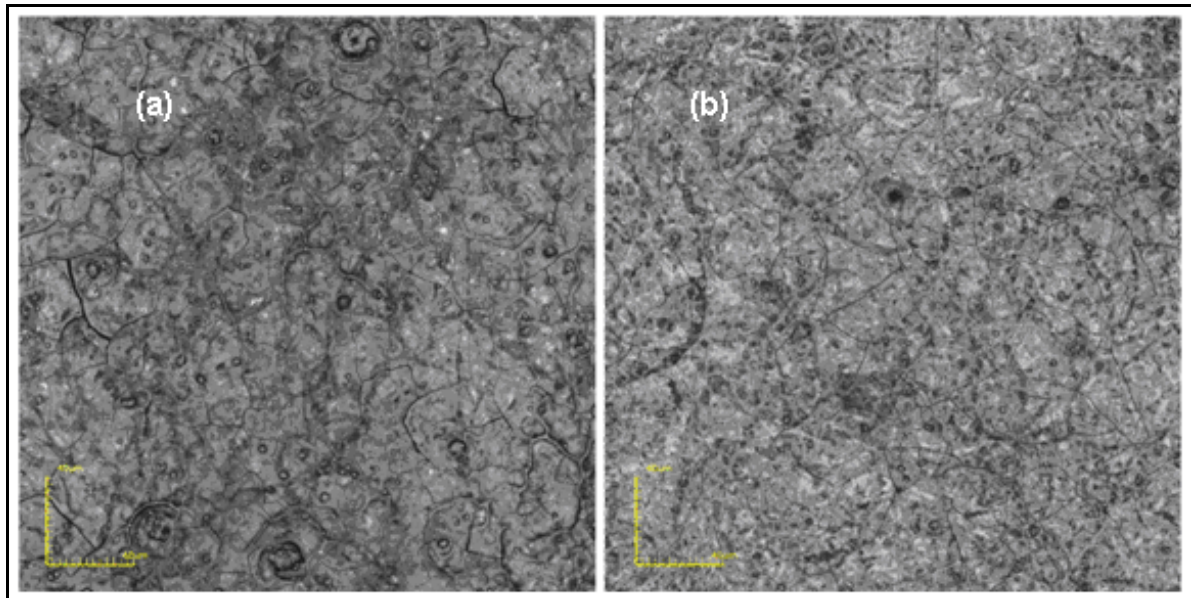
Cabe ressaltar que nos filmes de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE, com gradiente de funcionalidade, produzidos nesta tese, a camada de ZEI (camada de recobrimento) é depositada sobre o substrato de ZEI por apenas 5 minutos. Isso leva a produção de filmes menos espessos e, portanto, com menor probabilidade de trincas.



#### 4.4.2. Propriedades morfológica dos filmes de CFLE

As micrografias da Figura 4-32 são de filmes de CFLE depositados em substrato de ZEI, neste trabalho. Estes filmes foram depositados com fluxo de solução precursora igual a 0,5 mL/min; tempo de deposição de 20 minutos na etapa de finalização; temperatura da chapa aquecedora de 400 °C (a), e 450 °C (b). Seguindo a deposição, os filmes passaram por um pré-tratamento térmico a 500 °C por 30 minutos e tratamento térmico por 4 horas em 800 °C. As imagens foram obtidas após o tratamento térmico.

A análise morfológica revela a presença de trincas em toda superfície analisada. Uma das causas destas trincas pode ser o descasamento dos coeficientes de expansão térmica entre o filme depositado e o substrato. Este fenômeno foi estudado por Guimarães (2009) e tem motivado uma série de pesquisadores (Guimarães, 2013; Chen *et al.*, 2008; Beckel *et al.*, 2007; Angoua e Slamovich, 2012; Angoua *et al.*, 2011; Leng *et al.*, 2008) a investigar a produção de filmes compósitos com objetivo de minimizar este descasamento, além de outras motivações.



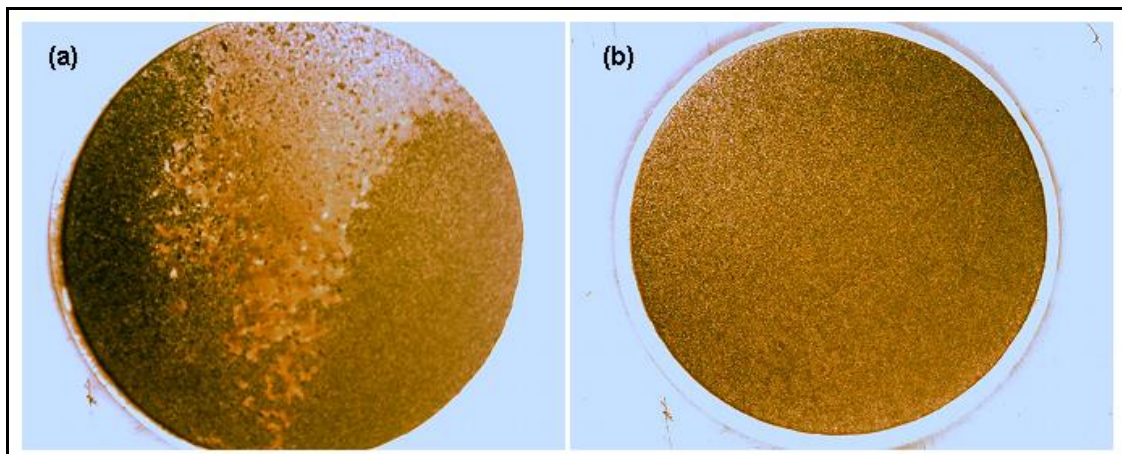
**Figura 4-32** Micrografias dos filmes de CFLE, depositados sobre substratos de ZEI, obtidas por microscopia confocal (1075x), com tempo de deposição igual a 20 minutos na etapa de finalização: (a) 400°C e (b) 450°C.

O aumento do tempo de deposição para trinta minutos acarretou em trincas semelhantes as da Figura 4-32 e, além disso, provocou o descolamento de parte da superfície do filme, como pode ser observado na Figura 4-33a. Este descolamento

pode ter sido devido ao acúmulo de parte do solvente não evaporado em função do fluxo contínuo da solução durante o processo. O sistema foi modificado com a possibilidade de introduzir ciclos programados de parada do acionador de seringa durante o período de deposição. Assim foi realizado o teste sob as mesmas condições introduzindo ciclos de 60x60 segundos (60s ativado e 60s desativado). Como resultado, não houve descolamento do filme (Figura 4-33b), mas ainda assim ocorreram pequenas trincas.

Recurso semelhante a este foi utilizado por Angoua e Slamovich (2012). Eles utilizaram um obturador automatizado inserindo ciclos de 40s depositando e 40s obstruído. Segundo os autores, o objetivo desta estratégia é evitar transientes de temperatura, principalmente durante a fase inicial da deposição.

No sistema desenvolvido nesta tese, nenhuma oscilação significativa de temperatura ( $\pm 1$  °C) ocorre durante todo o processo, incluindo no início da deposição, visto que o aquecimento do substrato é realizado com fluxo do gás de arraste ativo.



**Figura 4-33** Macrografias dos filmes de CFLE depositados durante 30 minutos: (a) sem ciclos de parada; (b) com ciclos de 60x60s.

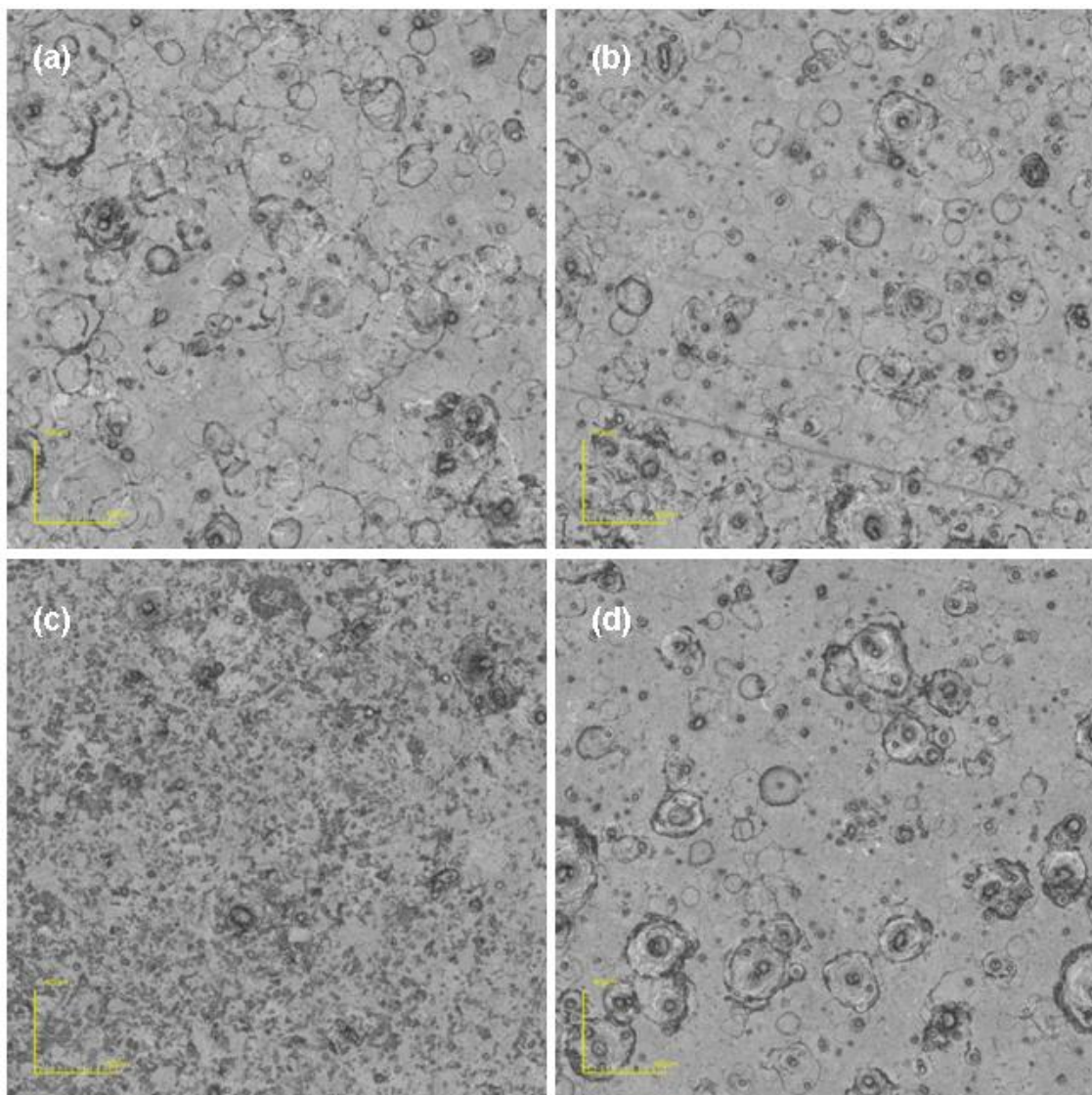
#### 4.4.3. Propriedades morfológicas dos filmes ZEI+ZEI-CFLE+CFLE

As análises morfológicas foram realizadas nos filmes de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE, com gradiente de composição em transição contínua e linear, depositados sobre substratos de ZEI. A deposição destes filmes foi realizada em três passos: Tempo de recobrimento = 5 minutos; tempo de transição = 5 minutos e tempo de finalização variável (10, 20, 30 e 40 minutos). O fluxo da solução precursora se manteve constante em 0,5 mL/min em todas as etapas de todos os

filmes, exceto durante os intervalos dos ciclos de parada programada (60x60s). Estes filmes passaram por um pré-tratamento térmico a 500 °C por 30 minutos e posterior tratamento térmico por 4 horas a 800 °C.

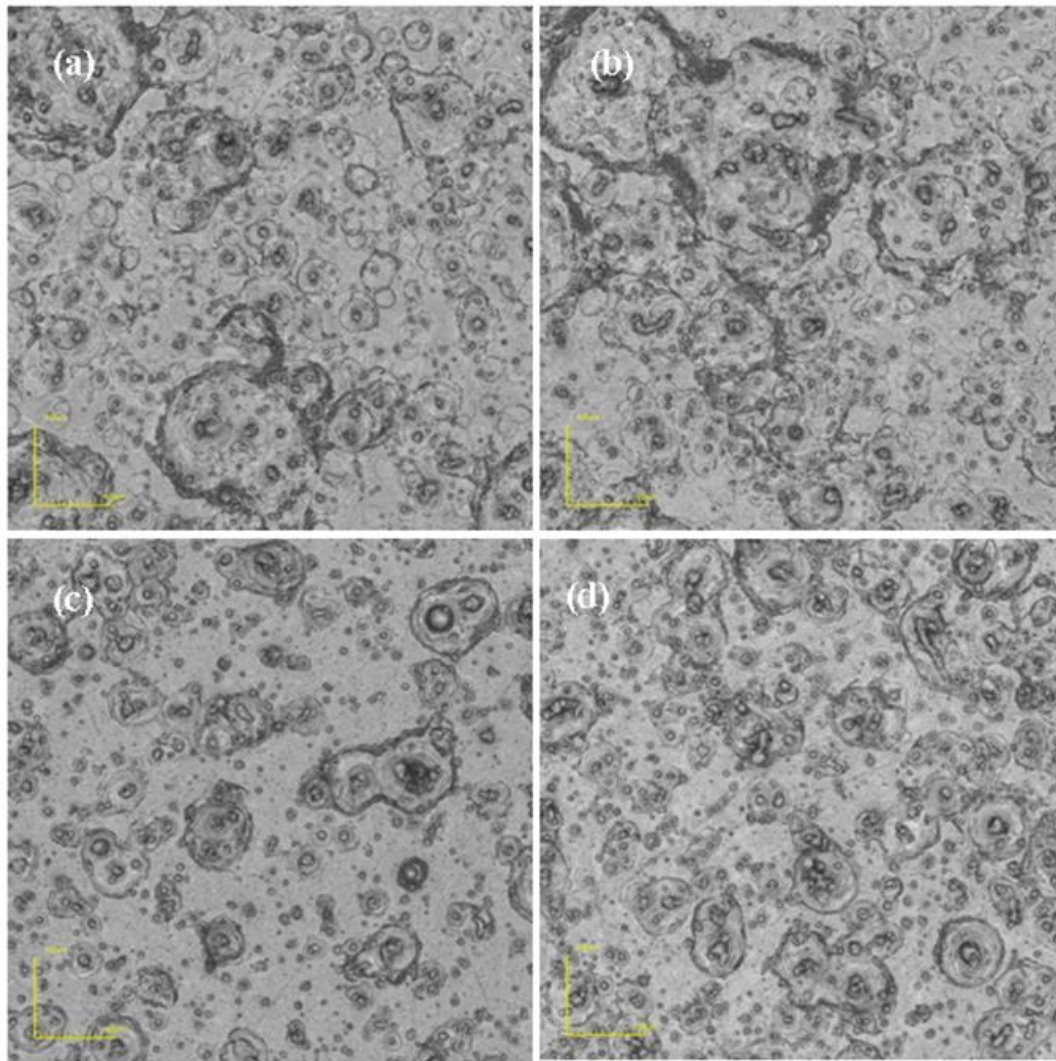
As micrografias da Figura 4-34 são referentes aos tempos de 10 e 20 minutos, nas temperaturas de 400 e 450 °C e, as exibidas na Figura 4-35 referem-se aos tempos de deposição de 30 e 40 minutos, também nas referidas temperaturas.

As imagens mostradas nas Figuras 4-34 e 4-35 são as vistas de topo dos filmes analisados e mostram superfícies livres de trincas. Este resultado sugere um ajuste nos coeficientes de expansão térmica entre o substrato de ZEI e os filmes depositados.



**Figura 4-34** Micrografia confocal (1075x). Vista da superfície dos filmes ZEI+ZEI-CFLE+CFLE, com gradiente de funcionalidade: (a) 400 °C 10 minutos; (b) 400 °C 20 minutos; (c) 450 °C 10 minutos e (d) 450 °C 20 minutos.



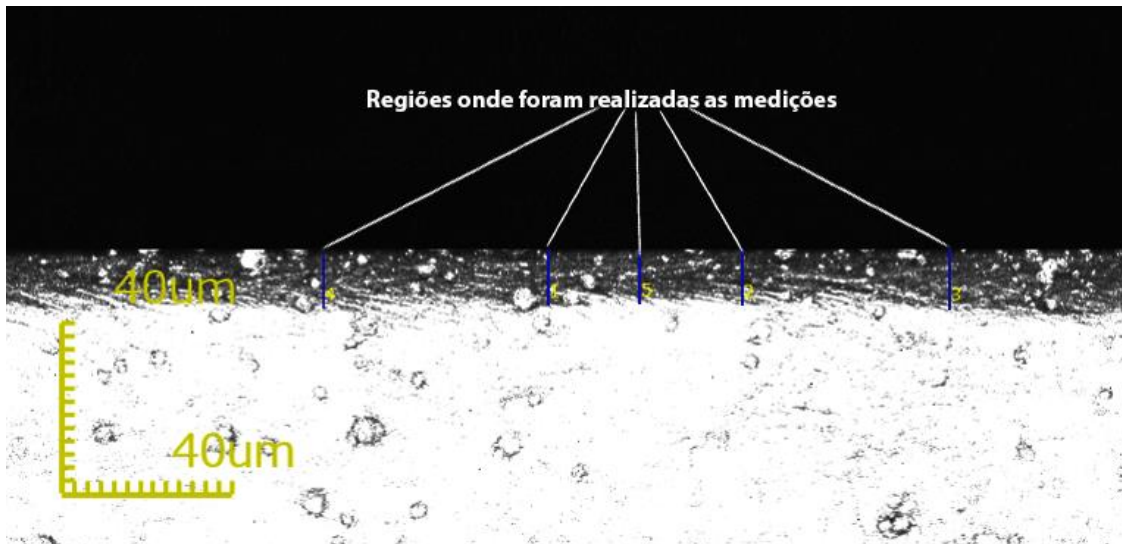


**Figura 4-35** Micrografia confocal (1075x). Vista da superfície dos filmes ZEI+ZEI-CFLE+CFLE, com gradiente de funcionalidade: (a) 400 °C 30 minutos; (b) 400 °C 40 minutos; (c) 450 °C 30 minutos e (d) 450 °C 40 minutos.

Adicionalmente, ainda utilizando microscopia confocal com aumento de 1075x, com as pastilhas posicionadas verticalmente, foram tomadas medidas da espessura dos filmes, incluindo as três camadas (ZEI+ZEI-CFLE+CFLE) em cada uma delas. Foram utilizados em amostras com tempo de finalização igual a 10, 20, 30 e 40 minutos, nas duas temperaturas examinadas. (400 e 450 °C)

A Figura 4-36 mostra detalhes do procedimento realizado na amostra com filme de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE depositado em temperatura de 400 °C com tempo de deposição de 40 minutos na fase de finalização. Foram tomadas cinco medições, em diferentes regiões e gerado um relatório estatístico, através do software do programa LEXT do confocal. A Figura 4-37 mostra detalhes do relatório produzido pelo programa.





**Figura 4-36** Microscopia confocal para medição de espessura no filme de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE: Temperatura de deposição = 400°C; tempo de finalização = 40 minutos.

			Espeçsura do filme
	No.	Result	Width[µm]
<input checked="" type="checkbox"/>	1		12.575
<input checked="" type="checkbox"/>	2		12.575
<input checked="" type="checkbox"/>	3		13.330
<input checked="" type="checkbox"/>	4		12.324
<input checked="" type="checkbox"/>	5		12.324
Count			5
Average (média)			12.626
Min.			12.324
Max.			13.330
Range			1.006
$\sigma$			0.413
$3\sigma$			1.240

**Figura 4-37** Relatório estatístico das medidas realizadas por microscopia confocal para medição de espessura no filme de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE: Temperatura de deposição = 400°C; tempo de finalização = 40 minutos.

Os resultados das medições realizadas, em todos os filmes analisados, estão exibidos na Tabela 4-3.

O tempo, mencionado na tabela, corresponde ao tempo de finalização, onde somente CFLE foi depositado. Os resultados desta medição foram utilizados para

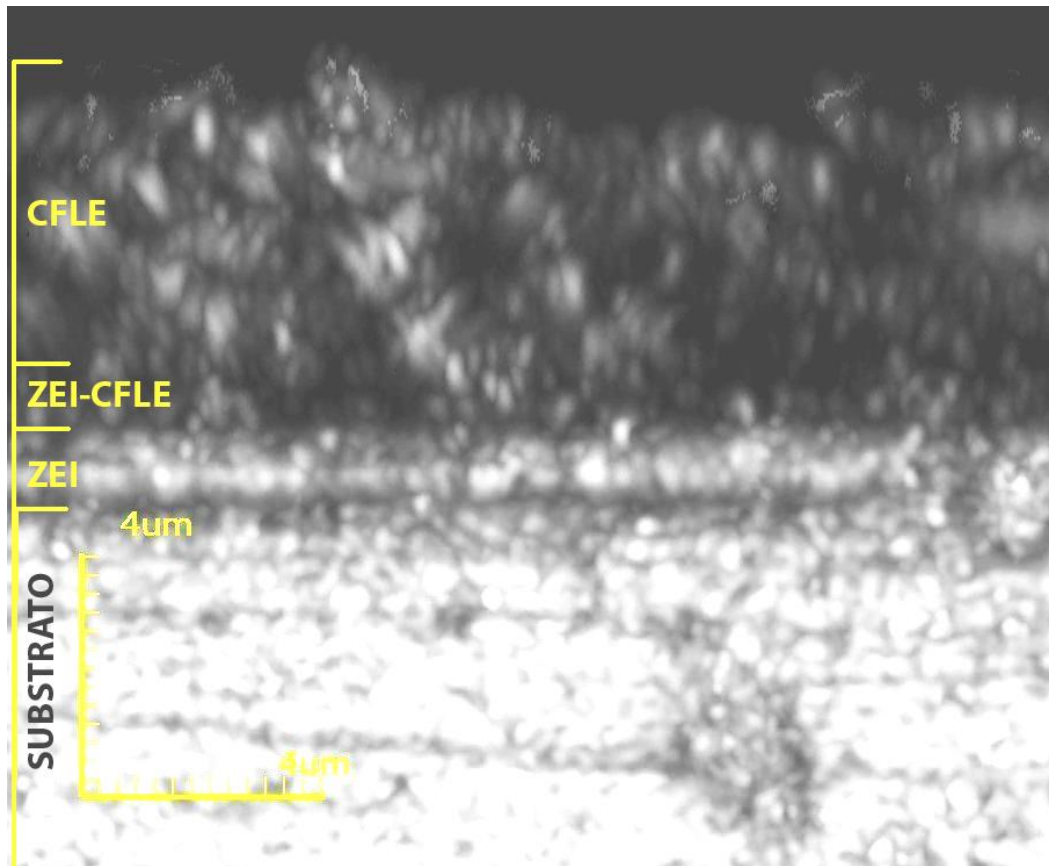
determinar a condutividade dos filmes e respectivas energias de ativação do processo de condução elétrica.

**Tabela 4-3** Medidas de espessura dos filmes de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE, obtidas por microscopia confocal (1075x).

Temperatura (°C)	Tempo (minutos)	Espessura do filme ( $\mu\text{m}$ )
400	10	4,779
	20	7,797
	30	11,066
	40	12,626
450	10	3,018
	20	4,779
	30	7,495
	40	9,557

Conforme esperado, a espessura do filme aumenta com o tempo de deposição. É também possível observar maiores espessuras nos filmes depositados em menores temperaturas de substrato. Provavelmente, este fenômeno está relacionado com a evaporação de material precursor, juntamente com o solvente, antes de tocar a superfície do substrato.

As Figuras 4-38 e 4-39 mostram micrografias da seção transversal obtidas por microscopia confocal com aumento de 10682x. É possível notar as diferentes camadas de filme: ZEI, com partículas menores e como uma extensão do substrato; ZEI-CFLE, com crescimento gradativo do tamanho das partículas; e CFLE, a camada de maior volume e com maiores tamanhos de partículas. As micrografias referem-se a um filme depositado a 400 °C durante 20 minutos no tempo de finalização. De acordo com Hamedani e colaboradores (2008), a melhor estrutura para um eletrodo funcional em PaCOS, deve ser aquela com gradiente de composição e gradiente de porosidade, consistindo de grãos finos próximo à superfície do eletrólito e grãos grandes no lado oposto. Isto coloca o eletrodo de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE, produzido nesta tese, como bom candidato a eletrodo de PaCOS.



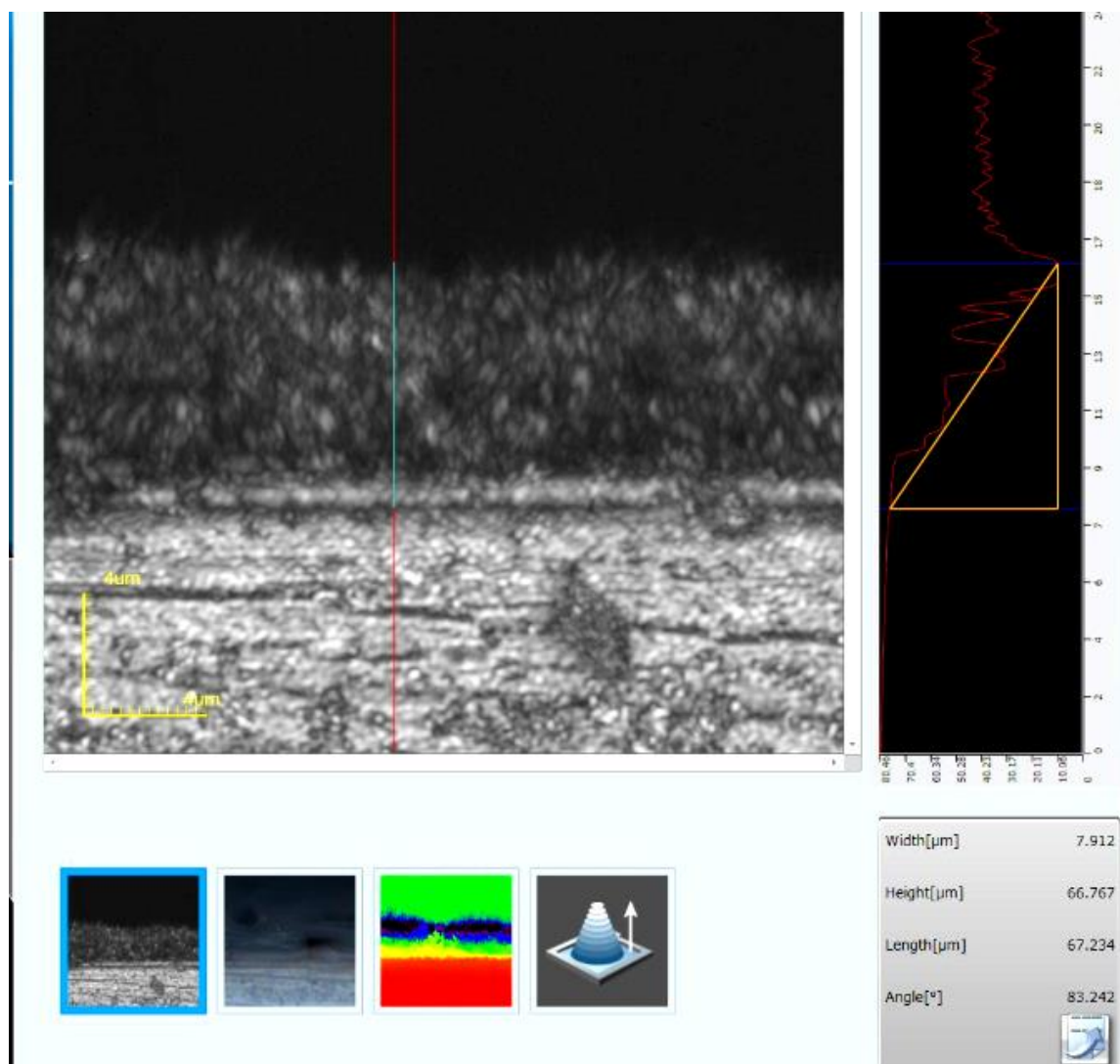
**Figura 4-38** Micrografia, obtida por microscopia confocal com aumento de 10682x, da vista transversal mostrando as camadas do filme de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE, com gradiente de composição, depositado sobre substrato de ZEI. Temperatura de deposição = 400 °C e tempo de deposição = 20 minutos.

Para efeito de comparação, a Tabela 4-4 mostra as medidas de espessuras dos filmes de CFLE e CFLE+ZEI depositados em substrato de ZEI obtidas no trabalho de Guimarães (2013). Todas as medidas são referentes à temperatura de deposição de 400 °C e tratamento térmico a 800 °C por 4 horas.

**Tabela 4-4** Comparação de resultados obtidos para medidas de espessuras dos filmes de CFLE e ZEI produzidos por Guimarães (2013) e os filmes produzidos neste trabalho.

	Guimarães, 2013		Este trabalho
	Filme de CFLE	Filme CFLE+ZEI	ZEI+ZEI-CFLE+CFLE
Tempo de deposição	Espessura (µm)	Espessura (µm)	Espessura (µm)
30	8,46	9,44	11,066
40	14,7	14,7	12,626

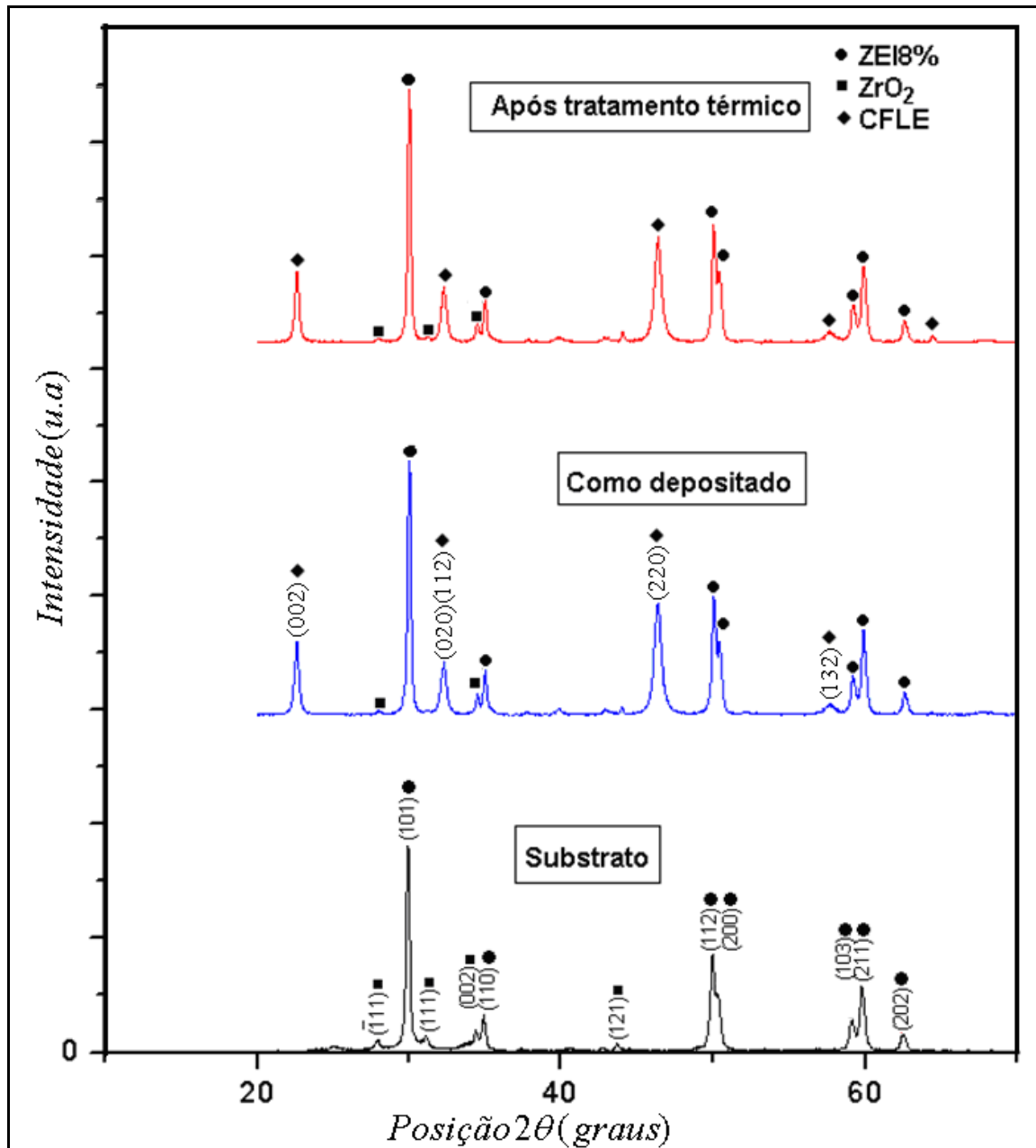
Considerando que o fluxo de solução utilizado por Guimarães, nestes resultados, foi 2 mL/min e o utilizado neste trabalho foi 0,5 mL/min, poder-se-ia concluir que houve melhor aproveitamento do material utilizado na solução precursora, na aplicação do SPA. É importante lembrar que os valores deste trabalho, informados na tabela, são referentes ao tempo de finalização, devendo ser adicionado 5 minutos de recobrimento e 5 minutos de transição, ou seja, 10 minutos a mais. Desta forma podemos concluir que as espessuras dos filmes de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE, obtidas pelo uso do SPA estão de acordo com a literatura de trabalhos semelhantes.



**Figura 4-39** Medição de espessura do filme de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE, com gradiente de composição, depositado sobre substrato de ZEI, utilizando microscopia confocal com aumento de 10682x. Vista da secção transversal mostrando as camadas do filme e medição de espessura. Temperatura de deposição = 400 °C e tempo de deposição = 20 minutos.

#### 4.4.4. Propriedades estruturais dos filmes de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE

A Figura 4-40 mostra os difratogramas de raios X dos filmes de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE, com gradiente de composição, depositados a 400 °C por 30 minutos na etapa de finalização, com fluxo de solução precursora em 0,5 mL/min, com intervalo de 60x60s, antes e depois do tratamento térmico a 800 °C por quatro horas. Foi acrescentado o difratograma do substrato para facilitar a análise.



**Figura 4-40** Difratogramas de raios X do substrato de ZEI e dos filmes de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE, com gradiente de composição, depositados em substratos de ZEI: Tempo de deposição = 30 min na etapa de finalização; temperatura de deposição = 400 °C; fluxo da solução precursora = 0,5 mL/min, com intervalos de 60x60s.

Os picos referentes aos filmes estudados mostraram-se consideravelmente menos intensos que os do substrato, concordando com os resultados obtidos pelo grupo de pesquisa de Liu e colaboradores (2012). Este fato pode estar relacionado à pouca espessura dos filmes depositados. A análise dos filmes revelou que, além da fase tetragonal de ZEI8% e uma pequena parcela  $ZrO_2$  referentes ao eletrólito, o filme apresentou a formação de fase da estrutura da perovskita, não sendo detectada formação de fases secundárias, dentro da faixa observada. Esta interpretação é possível devido à existência de picos bem definidos correspondentes às fases da cobaltita férrica de lantânio dopada com estrôncio, conforme publicado na literatura (Fu *et al.*, 2007; Santillán, 2008).

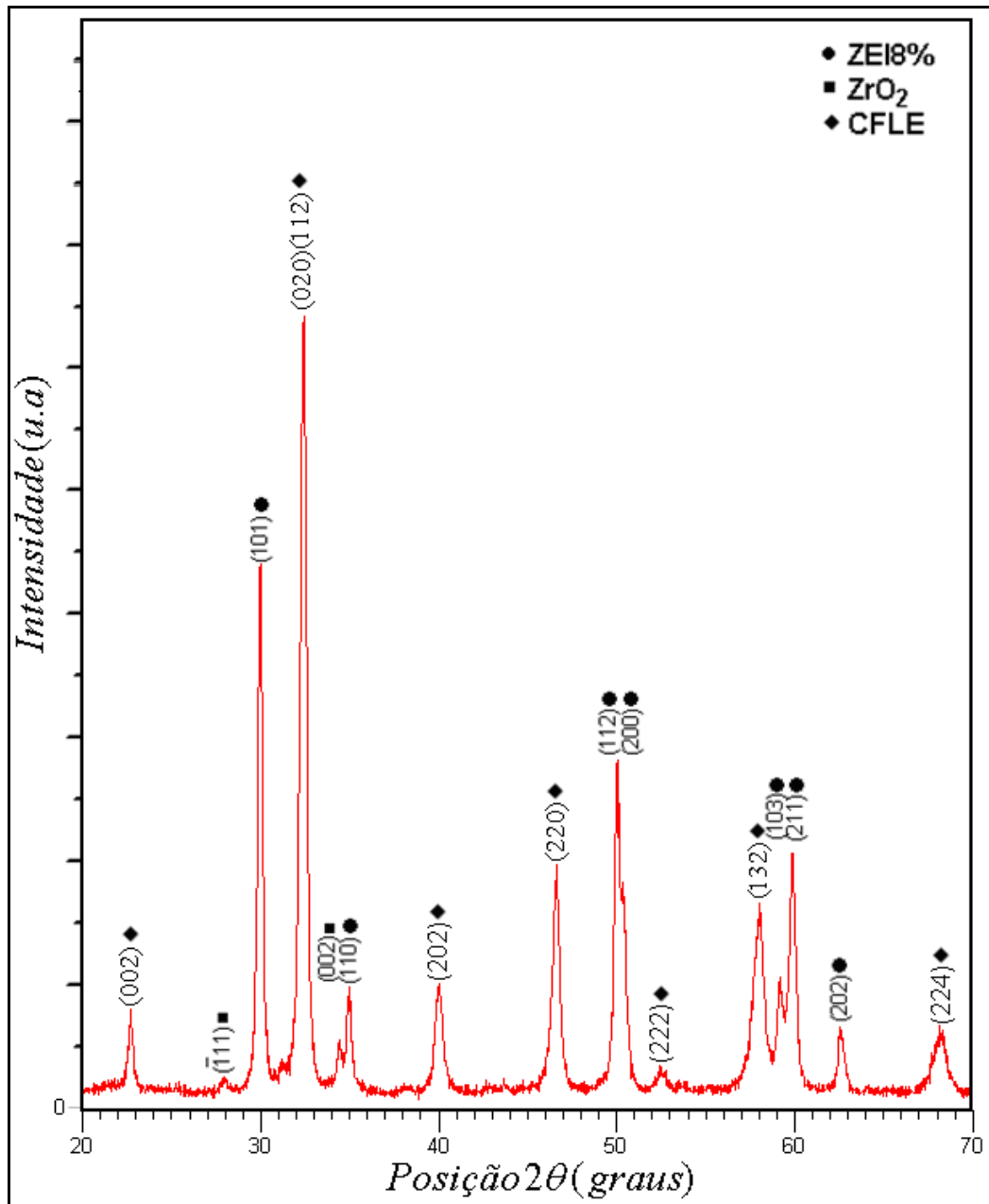
Os difratogramas revelaram que as alterações produzidas pelo tratamento térmico foram muito pequenas, como o aparecimento do pico de pequena intensidade em  $2\theta = 64,4^\circ$ . É possível concluir que a deposição feita com temperatura da chapa aquecedora em  $400^\circ\text{C}$  e posterior pré-tratamento térmico a  $500^\circ\text{C}$  por 30 minutos foi suficiente para formação das fases esperadas.

A identificação das fases presentes nas amostras analisadas foi realizada por comparação com arquivos do padrão JCPDS. Os códigos dos padrões utilizados são: 01-089-1268 (CFLE ortorrômbico); 00-048-0224 (ZEI-tetragonal); 01-080-0966 (Zircônia-monoclínica). As fichas com respectivos padrões estão impressas nos anexos I, II e III, desta tese.

O tamanho do cristalito foi calculado a partir do pico de CFLE de maior intensidade ( $2\theta = 46,5^\circ$  e plano difratado = 220), utilizando metodologia descrita no item 3.6 desta tese.

O pequeno aumento no tamanho do cristalito (15,60 nm como depositado e 16,11 nm após o tratamento térmico) corrobora com a conclusão já observada graficamente. Estes resultados estão próximos aos obtidos por Guimarães (2013) para filme catódico ZEI-CFLE (14,01nm para filme como depositado e 17,57nm após tratamento térmico a  $800^\circ\text{C}$  por 4 horas).

A Figura 4-41 mostra o difratograma de raios X do filme depositado em temperatura de  $400^\circ\text{C}$  (chapa aquecedora), com fluxo da solução precursora igual a 0,5 mL/min, com intervalo de 60x60s, com 5 minutos na etapa de recobrimento, 5 minutos na etapa de transição e 40 minutos na etapa de finalização.



**Figura 4-41** Difratoograma de raios X do filme de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE, com gradiente de funcionalidade, depositado em substrato de ZEI: Tempo de deposição = 40 min na etapa de finalização; temperatura de deposição = 400 °C; fluxo da solução precursora = 0,5 mL/min, com intervalos de 60x60s.

É possível observar que a relevância dos picos de CFLE aumentou consideravelmente, ficando mais intensos do que os picos referentes ao substrato. Um maior tempo de deposição de CFLE produz filmes mais espessos. Os dez minutos a mais no tempo de deposição da camada de finalização foram suficientes para destacar os picos de CFLE e torná-los mais definidos. O tamanho do cristalito, obtido pela utilização da equação de Scherrer, aplicada ao pico de CFLE de maior intensidade ( $2\theta=32,46^\circ$ ) foi de 20,05 nm.

#### 4.4.5. Propriedades elétricas dos filmes ZEI+ZEI-CFLE+CFLE

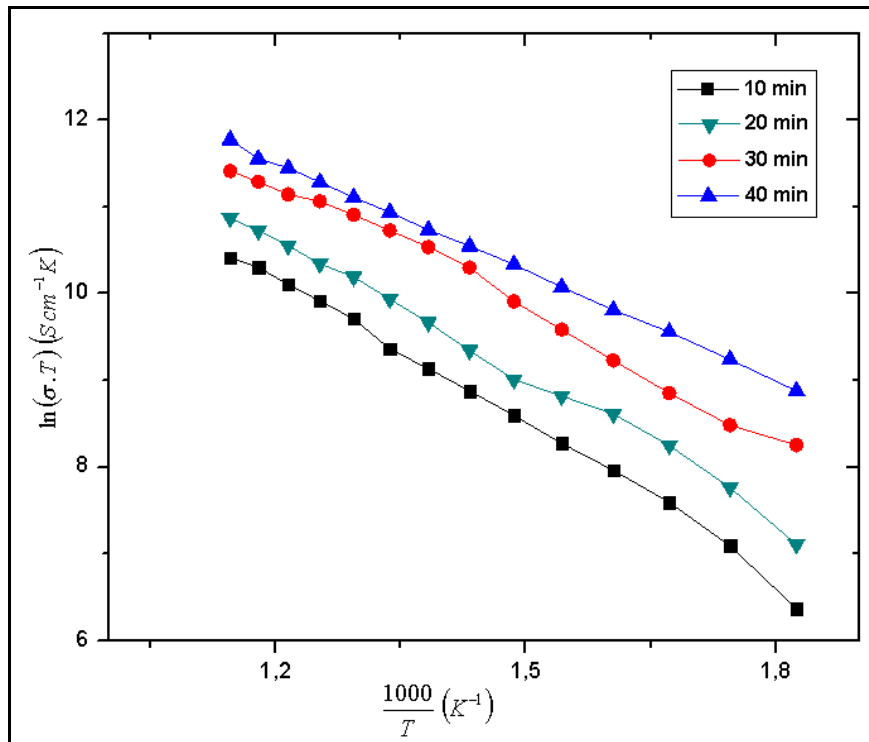
A condutividade elétrica de filmes produzidos, apresentando uma camada de ZEI adjacente ao substrato de ZEI, uma camada intermediária com gradiente de composição de ZEI-CFLE e uma terceira camada de CFLE, aqui chamada, camada de finalização, foi estudada. Diferentes filmes foram obtidos nas temperaturas de deposição de 400 e 450 °C, com fluxo da solução precursora de 0,5 mL/min, com intervalos de 60x60s, com pré-tratamento térmico realizado por 30 minutos em temperatura de 500 °C e tratados termicamente a 800 °C no intervalo de tempo de 4 horas. O tempo de deposição variou entre 10 e 40 (10, 20, 30 e 40) minutos na etapa de finalização sendo mantidos constantes os tempos de recobrimento (5 min) e de transição (5 min).

Todos os filmes estudados foram obtidos no sistema automatizado (SPA), desenvolvido nesta tese. O equipamento permitiu um controle preciso nos parâmetros de temperatura da chapa aquecedora e controle do fluxo de solução precursora. O recurso de utilizar duas seringas, associado ao controle automático, permitiu a deposição das diferentes soluções precursoras e a transição gradual entre elas, produzindo filmes com gradiente de composição de forma linear e contínuo.

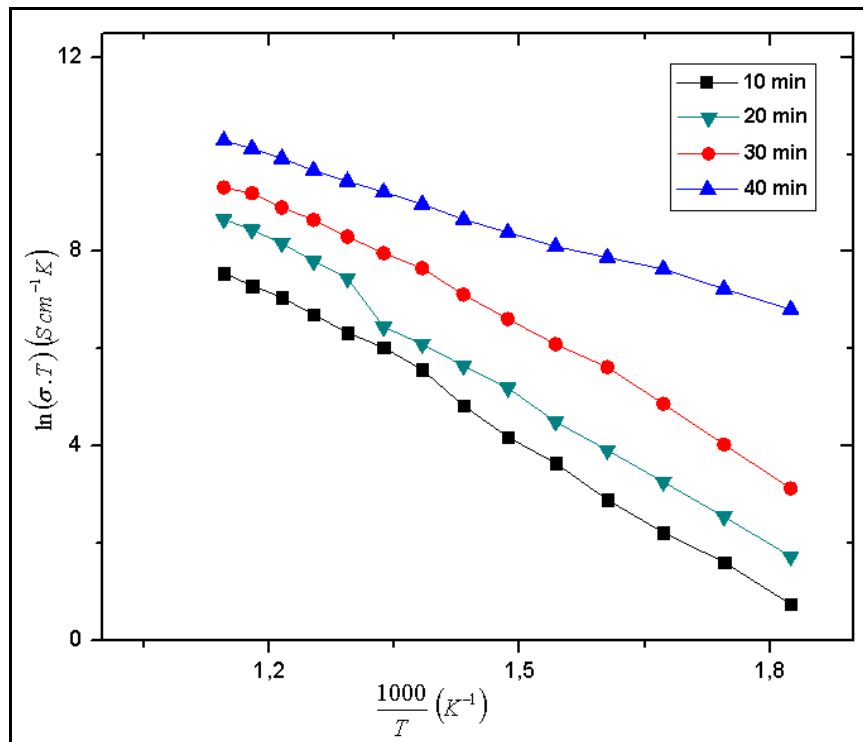
Os gráficos das Figuras 4-42 e 4-43 mostram o comportamento da condutividade em função da temperatura, dos filmes de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE, depositados a 400 °C e 450 °C, respectivamente, nos tempos de deposição iguais a 10, 20, 30 e 40 minutos, com intervalos de 60x60s. Em todos os casos é possível observar o comportamento típico de um semicondutor, onde a condutividade aumenta com o aumento da temperatura.

As espessuras dos filmes de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE, produzidos neste trabalho e exibidas na Tabela 4-3, foram utilizadas no cálculo da condutividade dos filmes. As Tabelas 4-5 e 4-6 trazem os valores obtidos para energia de ativação do processo de condução, pela análise dos resultados utilizando a equação de Arrhenius.





**Figura 4-42** Curvas da variação da condutividade elétrica em função da temperatura, dos filmes de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE, depositados a 400°C, com fluxo de 0,5 mL/min e intervalo de 60x60s.



**Figura 4-43** Curvas da variação da condutividade elétrica em função da temperatura, dos filmes de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE, depositados a 450°C, com fluxo de 0,5 mL/min e intervalo de 60x60s.

**Tabela 4-5** Energia de ativação do processo de condução elétrica para os filmes de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE, depositados a 400°C, com fluxo de 0,5 mL/min e intervalo de 60x60s.

Tempo na fase de finalização (minutos)	Energia de ativação (eV)
10	0,49
20	0,46
30	0,43
40	0,36

**Tabela 4-6** Energia de ativação do processo de condução elétrica para os filmes de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE, depositados a 450°C, com fluxo de 0,5 mL/min e intervalo de 60x60s.

Tempo na fase de finalização (minutos)	Energia de ativação (eV)
10	0,90
20	0,89
30	0,78
40	0,43

Para as duas temperaturas de deposição analisadas, é possível observar que o aumento do tempo de deposição, na etapa de finalização, melhora a condutividade e reduz a energia de ativação do processo de condução. Observa-se também, que os filmes depositados em temperaturas mais elevadas possuem menor condutividade e maior energia de ativação. Estes resultados apontam para uma redução na temperatura de deposição e um aumento no tempo na etapa de finalização, onde apenas o CFLE é depositado. Em temperaturas mais elevadas, existe a possibilidade de maior evaporação das gotas antes delas atingirem o substrato, conforme demonstrado na Figura 2-15a. Assim menor quantidade de material atinge o substrato tornando o filme menos espesso.

A Tabela 4-7 traz alguns resultados de investigações realizadas com uso de eletrodo de CFLE e compósitos contendo CFLE, depositados por spray pirólise em seus respectivos substratos.

A Tabela 4-8 mostra alguns trabalhos do mesmo gênero, porém com utilização de outras técnicas.

**Tabela 4-7** Estado da arte para trabalhos envolvendo deposição de filmes de CFLE, pela técnica de spray-pirólise, com respectivos substratos e valores de energia de ativação ( $E_a$ ) do processo de condução elétrica, informados.

Filme	Substrato	$E_a$ (eV)	Referência
CFLE	CDG	1,55	Beckel <i>et al.</i> , 2007
CFLE-CDG	CDG	1,27	Beckel <i>et al.</i> , 2007
CFLE	ZEI	1,19	Angoua e Slamovich, 2012
CFLE-CDG	ZEI	0,95	Angoua e Slamovich, 2012
CFLE	CDG	1,13	Santos-Gómez <i>et al.</i> , 2016
CFLE	BCZY	1,20	Ricote <i>et al.</i> , 2012
CFLE-CDG	CDG	1,05	Angoua <i>et al.</i> , 2011
CFLE	CDG	1,40	Marrero-López <i>et al.</i> , 2014
CFLE-CDG	CDG	0,98	Leng <i>et al.</i> , 2008
CFLE	ZEI	0,40	Guimarães, 2009
CFLE	ZEI	0,14	Guimarães, 2013
CFLE-ZEI	ZEI	0,20	Guimarães, 2013
CFLE-ZEI+CFLE	ZEI	0,20	Guimarães, 2013
ZEI+ZEI-CFLE+CFLE	ZEI	0,36	Este trabalho

**Tabela 4-8** Estado da arte para trabalhos envolvendo eletrodo de CFLE, fabricados por serigrafia e *slurry painting* (*Slurry*), com respectivos substratos e valores de energia de ativação ( $E_a$ ) do processo de condução elétrica, informados.

Eletrodo	Substrato	Processo	$E_a$ (eV)	Referência
CFLE-CDS	ZEI-CDS	Serigrafia	1,49	(Fu <i>et al.</i> , 2007)
CFLE-CDG	CDG	<i>Slurry</i>	1,45	(Dusastre e Kilner, 1999)
CFLE-CDG	ZEI	<i>Slurry</i>	1,65	(Murray <i>et al.</i> , 2002)
CFLE-GLDEM	ZEI	Serigrafia	1,46	(Chang <i>et al.</i> , 2011)
CFLE-GLDEM	GLDEM	Serigrafia	1,63	(Lin e Barnett, 2008)

Considerando o estado da arte, em termos de energia de ativação do processo de condução elétrica, os filmes de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE produzidos neste trabalho podem ser considerados com bons candidatos a eletrodo de PaCOS.

Os dados obtidos para construção das curvas de variação da condutividade elétrica com a temperatura, exibidos nas Figuras 4-42 e 4-43, também foram utilizados para estimar o valor da condutividade elétrica dos filmes a uma temperatura de 800 °C. Os resultados estão mostrados nas Tabelas 4-9 e 4-10, com respectivas energias de ativação do processo de condução elétrica dos filmes.

**Tabela 4-9** Condutividade elétrica estimada a 800 °C, dos filmes de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE, depositados a 400 °C, com fluxo de 0,5 mL/min, intervalo de 60x60s.

Tempo na fase de finalização (minutos)	Condutividade a 800 °C (S/cm)
10	115,78
20	161,17
30	277,71
40	282,47

**Tabela 4-10** Condutividade elétrica estimada a 800 °C, dos filmes de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE, depositados a 450 °C, com fluxo de 0,5 mL/min, intervalo de 60x60s.

Tempo na fase de finalização (minutos)	Condutividade a 800 °C (S/cm)
10	20,36
20	55,25
30	97,40
40	75,60

A Tabela 4-11 mostra resultados obtidos por diferentes pesquisadores, para condutividade elétrica estimada, a 800 °C.

Os resultados mostram que o eletrodo de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE, com gradiente de funcionalidade, produzido pela técnica de spray-pirólise automatizado (SPA), possui características de condutividade elétrica compatível com a maioria dos relatos na literatura. Considerando os dados da tabela 4-11, a condutividade estimada a 800 °C obtida neste trabalho representa o valor mais elevado para material produzido na forma de filme, podendo ser considerado um forte candidato para utilização como eletrodo de PaCOS.

**Tabela 4-11** Condutividade elétrica estimada, a 800°C obtida por diferentes pesquisadores.

Material	Substrato	Condutividade a 800°C (S/cm)	Referência
CFLE (***)	-	338,84	Tu <i>et al.</i> , 1999
CFLE (***)	-	150, 21 - 501,18	Swierczek e Gozu, 2007
CFLE (***)	-	630,00	Kostogloudis e Ftikos, 1999
CFLE (***)	-	250	Mineshige <i>et al.</i> , 2005
CFLE-CDG (**)	CDG	4,05	Qiang <i>et al.</i> , 2007
CFLE (*)	ZEI	11,41	Guimarães, 2009
CFLE (*)	ZEI	24,00	Guimarães, 2013
CFLE-ZEI (*)	ZEI	91,60	Guimarães, 2013
CFLE-ZEI+CFLE (*)	ZEI	155,00	Guimarães, 2013
ZEI+ZEI-CFLE+CFLE (*)	ZEI	282,47	Este trabalho

\*\*\* Forma de volume (pastilha)

\*\* Forma de filme (Serigrafia)

\*Forma de filme (Spray-pirólise)

## 5. CONCLUSÃO

### 5.1. Conclusão

As inovações no sistema utilizado para caracterização elétrica conferiram maior confiabilidade nos ensaios realizados. Além de possibilitar as medições sem o uso da cola de prata, a manutenção da temperatura nos patamares desejados permitiu que as leituras fossem realizadas com valor de resistência estável. Além disso, apresenta a vantagem de poder programar rampas bem suaves para elevação da temperatura na inicialização, para o caso de análises onde a amostra não pode sofrer elevado gradiente da mesma.

A utilização de SPS para sinterização de nanopó de ZEI resultou em produção de pastilhas com elevada densidade e condutividade elétrica compatível com a produzida comercialmente, portanto, com grande potencial para uso como eletrólito de PaCOS.

O sistema de deposição de filmes por spray-pirólise automatizado (SPA) demonstrou grande facilidade operacional, com economia de material utilizado para solução precursora, uma vez que utiliza todo volume da solução preparado.

O controle de fluxo da solução precursora conferiu grande confiabilidade na manutenção do mesmo. Também permitiu a variação do fluxo com precisão, quando na etapa de transição dos filmes com gradiente de composição.

O sistema desenvolvido (SPA) permitiu a introdução de intervalos programados no fluxo de solução precursora, favorecendo a pré-secagem dos filmes durante a deposição.

O controle de temperatura do SPA conferiu excelente estabilidade na manutenção da mesma, com variação em torno de 1 °C, na temperatura da chapa aquecedora, durante o processo de deposição.

A estratégia de iniciar o aquecimento com gás de arraste ativo (recurso disponível no SPA) permitiu a manutenção do valor da temperatura ao iniciar o fluxo da solução precursora, evitando os tradicionais gradientes que ocorrem nos sistemas convencionais.

A automatização do sistema também conferiu maior controle do tempo de deposição e de pré-tratamento térmico.

A máscara utilizada durante a deposição permitiu maior controle da região de deposição do filme no substrato, evitando que o filme (eletrodo) alcançasse as bordas do mesmo.

O SPA foi capaz de produzir filme multicamada com extrema facilidade. Foram produzidos filmes com três camadas em um único processo de deposição, com tempo de deposição para cada camada, controlado automaticamente, em função dos parâmetros informados na interface gráfica. A camada intermediária foi depositada com transição contínua de ZEI para CFLE, resultando em um gradiente de composição.

A caracterização morfológica mostrou que não ocorreram trincas nos filmes de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE, com gradiente de composição, produzidos pelo SPA, sugerindo a ocorrência de ajuste dos coeficientes de expansão térmica entre eletrodo e eletrólito.

A caracterização estrutural dos filmes de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE revelou que o pré-tratamento térmico na temperatura de 500 °C por 30 minutos conferiu cristalinidade aos filmes, os quais exibiram formação da estrutura tipo perovskita. Também foi possível observar uma melhor definição nos picos, na análise realizada com filme depositado com maior tempo e, conseqüentemente, maior espessura na camada de CFLE. O tamanho de cristalito, para os filmes analisados, variou entre 15,60 e 20,05 nm.

A caracterização elétrica dos filmes de ZEI+ZEI-CFLE+CFLE revelou que os filmes depositados em temperatura menores ou em tempos maiores apresentaram maior condutividade elétrica e menor energia de ativação do processo de condução elétrica. Os valores obtidos, comparados aos encontrados no estado da arte confirmam a candidatura destes para atuarem como eletrodos de PaCOS quando o eletrólito é ZEI. Dentre os filmes analisados, o filme que apresentou melhores características para aplicação como eletrodo de PaCOS foi o depositado na temperatura de 400°C, fluxo de 0,5 mL/min e tempo de deposição na etapa de finalização igual a 40 min, com pré-tratamento térmico em 500 °C por 30 minutos e posterior tratamento térmico a 800 °C durante 4 horas. Estes parâmetros resultaram em um valor extrapolado para a condutividade elétrica, na temperatura de 800 °C, igual a 282,47 S/cm e energia de ativação do processo de condução igual a 0,36 eV.

Apesar do pequeno aumento no custo e complexidade do equipamento, os avanços conquistados com a utilização do SPA justificaram sua implementação. Além dos trabalhos descritos nesta tese, o SPA apresenta grande potencial para:

- Produção de filmes com maior homogeneidade na distribuição de partículas e melhor condutividade iônica em função do movimento do atomizador na coordenadas XY, durante o processo de deposição dos filmes;
- Produção de filmes multicamadas, como exemplo produzido neste trabalho;
- Deposição de filmes com transição gradual de concentração, os quais poderão ser investigados, sem dificuldade, em trabalhos futuros;
- Deposição de filmes com transição gradual de composição;
- Deposição de filmes com transição gradual de porosidade;
- Produção de estruturas multicamadas.

## 5.2. Trabalhos Publicados

Trabalho apresentado, na forma de pôster, no Simpósio Matéria 2016 sob o título “Produção de Filmes de ZEI-CFLE por um Sistema Spray-Pirólise Automatizado para Aplicação em PaCOS”.

Registro de patente do equipamento “Sistema Spray-Pirólise Automatizado” realizado no INPI sob o código BR 10 2016 027022 7.

## 5.3. Sugestões para trabalhos futuros

A disponibilidade do equipamento de SPA na oficina de Filmes do LAMAV permitirá grande quantidade de investigações tais como:

- Investigar a influência dos parâmetros de deposição na produção de filmes com gradiente de porosidade e de concentração;
- Obter dispositivos com estruturas multicamadas, visando preparação de uma PaCOS a partir de um suporte;
- Modificar os programas, uma vez que são de código aberto e estão disponíveis na oficina de Filmes Finos do LAMAV, conferindo mais funcionalidades ao sistema;
- Realizar a caracterização das meias células eletrodo/eletrólito, por espectroscopia de impedância.



Na fabricação de eletrólito de ZEI por SPS seguem as sugestões:

- Aumentar a pressão dos pistões e avaliar a influência na densidade da amostra;
- Investigar a possibilidade de utilização de discos de molibdênio ou tungstênio na interface entre os pistões e a amostra, reduzindo a contaminação e produzindo amostras com menor rugosidade.

No sistema de caracterização elétrica, desenvolver um sistema de medida de quatro pontas para operação em temperaturas entre 600 e 800 °C.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Amado, R.S., Malta, L.F.B., Garrido, F.M.S., Medeiros, M.E. (2007), Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações. *Química Nova*. 30 : 189-197.

An, S-M., Kang, S-J.L. (2011). Boundary structural transition and grain growth behavior in BaTiO<sub>3</sub> with Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doping and oxygen partial pressure change. *Acta Materialia*. 59 : 1964-1973.

Anderson, K.R., Groza, J.R., Fendorf, M., Echer, C.J., (1999). Surface oxide debonding in field assisted powder sintering. *Materials Science and Engineering*. 270 : 278–282.

Angerer, P., Yu, L.G., Khor, K.A., Korb, G., Zalite, I. (2005). Spark-plasma-sintering (SPS) of nanostructured titanium carbonitride powders. *Journal of the European Ceramic Society*. 25 : 1919–1927.

Angoua, B.F., Cantwell, P.R., Stach, E. A., Slamovich, E.B. (2011). Crystallization and electrochemical performance of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub>-Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> thin film cathodes processed by single solution spray pyrolysis. *Solid State Ionics*. 203 : 62–68.

Angoua, B.F., Slamovich, E.B. (2012). Single solution spray pyrolysis of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub>-Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> (LSCF–CGO) thin film cathodes. *Solid State Ionics*. 212 : 10-17.

Anselmi-Tamburini, U., Garay, J.E., Munir, Z.A., Tacca, A., Maglia, F., Spinolo, G. (2004). Spark Plasma Sintering and Characterization of Bulk Nanostructured Fully Stabilized Zirconia: Part I. Densification Studies. *Journal of Materials Research*. 19 : 3255-3262.

Anselmi-Tamburini, U., Garay, J.E., Munir, Z.A. (2006). Fast low-temperature consolidation of bulk nanometric ceramic materials. *Scripta Materialia*. 54 : 823–828.

ASTM C373 - 14a: Standart Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products, 2014.

- Ayabe, S., Yashiro, N., Kikuta, K. (2012). Application of dispenser printing for the preparation of a SOFC cathode with controlled microstructure. *Journal of the European Ceramic Society*. 32 : 4279–4286.
- Babar, A.R., Shinde, S.S., Moholkar, A.V., Bhosale, C.H., Kim, J.H., Rajpure, K.Y. (2011). Sensing properties of sprayed antimony doped tin oxide thin films : Solution molarity. *Journal of Alloys and Compounds*. 509 : 3108–3115.
- Badwal, S. P. S., Foger, K., (1996). Solid Oxide Electrolyte Fuel Cell Review. *Ceramics International*. 22 : 257-265.
- Bebelis, S., Kotsionopoulos, N., Mai, A., Tietz, F. (2007),. Electrochemical characterization of perovskite-based SOFC cathodes. *Journal of Applied Electrochemistry*. 37 : 15 - 20.
- Beckel, D., Dubach, A., Studart, A. R., Gauckler, L. J. (2006). Spray pyrolysis of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  thin film cathodes. *Journal of Electroceramics*. 16 : 221–228.
- Beckel, D., Muecke, U. P., Gyger, T., Florey, G., Infortuna, A., Gauckler, L. J. (2007). Electrochemical performance of LSCF based thin film cathodes prepared by spray pyrolysis. *Solid State Ionics*. 178 : 407-415.
- Beckel, D., Dubach, A., Grundy, A. N., Infortuna, A., Gauckler, L. J. (2008). Solid-state dewetting of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3\pm\delta}$  thin films during annealing. *Journal of the European Ceramic Society*. 28 : 49-60.
- Bispo, L.B., (2015). Cerâmicas odontológicas: vantagens e limitações da zircônia. *Revista Brasileira de Odontologia*. 72 : 1-2.
- Biswas, S.K, Riley, F.L. (2001). Gas pressure sintering of silicon nitride current status. *Materials Chemistry and Physics*, 67 : 175-179.
- Chang, Y.-C., Lee, M.-C., Kao, W.-X., Wang, C.-H., Lin, T.-N., Chang, J.-C (2011). Fabrication and evaluation of electrochemical characteristics of the composite cathode layers for the anode-supported solid-oxide fuel cells. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 42 : 775–782.

- Chen, C.H., Kelder, E.M., van der Put, P.J.J.M., Schoonman, J. (1996). Morphology control of thin  $\text{LiCoO}_2$  films fabricated using the electrostatic spray deposition (ESD) technique. *Journal of Materials Chemistry*. 6 : 765-771.
- Chen, X.J., Khor, K.A., Chan, S.H., Yu, L.G., (2003). Preparation yttria-stabilized zirconia electrolyte by spark-plasma sintering. *Materials Science and Engineering*. 341 : 43 - 48.
- Chen, X.J., Khor, K.A., Chan, S.H., Yu, L.G., (2004). Overcoming the effect of contaminant in solid oxide fuel cell (SOFC) electrolyte: spark plasma sintering (SPS) of 0.5 wt.% silica-doped yttria-stabilized zirconia (YSZ). *Materials Science and Engineering*. 374 : 64–71.
- Chen, W., Anselmi-Tamburini, U., Garay, J.E., Groza, J.R., Munir, Z.A. (2005) Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process I. Effect of dc pulsing on reactivity. *Materials Science and Engineering A*. 394 : 132–138.
- Chen, J., Liang, F., Liu, L., Jiang, S., Chi, B., Pu, J., Li, J. (2008), Nano-structured  $(\text{La, Sr})(\text{Co, Fe})\text{O}_3 + \text{YSZ}$  composite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*. 183 : 586 – 589.
- Chen, G., Guan, G., Abliz, S., Kasai, Y., Abudula, A. (2011). Rapid degradation mechanism of Ni-CGO anode in low concentrations of  $\text{H}_2$  at a high current density. *International Journal of Hydrogen Energy*. 36 : 8461-8467.
- Chen, G., Guan, G., Kasai, Y., Abudula, A. (2012), Nickel volatilization phenomenon on the Ni-CGO anode in a cathode-supported SOFC operated at low concentrations of  $\text{H}_2$ . *International Journal of Hydrogen Energy*,. 37 : 477-483.
- Chunping, Z., Kaifeng, Z., (2013). Pulse Current Auxiliary Sintering. *Sintering Applications*. 9 : 201–227
- Crochemore, G.B.; Souza, D.P.F.,(2009). Eletrólitos de céria dopada com  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  para pilhas a combustível de óxido sólido. *Revista Matéria*. 14 : 1076–1087.
- Da Silva, E.P. (2014). *Filmes De Grafeno Para Aplicação Como Óxido Condutor Transparente*. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Campos dos Goytacazes-RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro CCT-LAMAV, 88p.

De Florio, D.Z., Muccillo, R. (2004). Sintering of zirconia–yttria ceramics studied by impedance spectroscopy. *Solid State Ionics*. 123 : 301–305.

Demuyne, M., Erauw, J-P., Biest, O.V. D., Delannay, F., Cambier, F., (2016). Influence of conductive secondary phase on thermal gradients development during Spark Plasma Sintering (SPS) of ceramic composites. *Ceramics International* (artigo na impressão) <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.093i>.

Dhonge, B.P., Matheus, T., Sundari, S.T., Thinaharan, C., Kamruddin, M., Dash, S., Tyagi, A.K. (2011) Spray Pyrolytic Deposition of Transparent Aluminum Oxide ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) Films. *Applied Surface Science*. 258 : 1091–1096.

Dusastre, V., Kilner, J.A. (1999). Optimisation of composite cathodes for intermediate temperature SOFC applications. *Solid State Ionics*. 126 : 163–174.

Eziashi, J. J., Key, C., Smith, R., Amendolab, R., Gannon, P. E., Froitzheim, J., (2013). Measuring Cr Volatility From Ferritic Stainless Steels: Novel and Conventional Methods Compared. *ECS Transactions*. 50 : 43-49.

Faro, M. L. , Stassi, A., Antonucci, Vincenzo, Modafferi, V., Frontera, P., Antonucci, P., Arico, A., S. (2011). Direct utilization of methanol in solid oxide fuel cells: An electrochemical and catalytic study. *International journal of hydrogen energy*. 36 : 9977- 9986.

Faro, M.L., Antonucci, V., Antonucci, P.L., Aricò, A.S.(2012). Fuel flexibility: A key challenge for SOFC technology. *Fuel*. 102 : 554–559.

Filipovic, L., Selberherr, S., Mutinati, G.C., Brunet, E., Steinhauer, S., Köck, A., Teva, J., Kraft, J., Siegert, J., Schrank, F., (2013). Modeling Spray Pyrolysis Deposition Proceedings of the World. *Congress on Engineering & Computer Scie*. Vol. 1, p1.

Fisher II, J. C., Chuang, S. S.C., (2009). Investigating the  $\text{CH}_4$  reaction pathway on a novel LSCF anode catalyst in the SOFC. *Catalysis Communications*. 10 : 772–776.

Fiuza, R.P., Silva, M.A., Boaventura, J.S. (2010). Development of Fe-Ni/YSZ-GDC electrocatalysts for application as SOFC anodes: XRD and TPR characterization and evaluation in the ethanol steam reforming reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*. 35 : 11216-11228.

- Flesner, R. R. (2009). *Modeling of Solid Oxide Fuel Cell functionally graded electrodes and a feasibility study of fabrication techniques for functionally graded electrodes*. Dissertação (Mestrado em Ciência), Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Iowa, Estados Unidos da América.
- Fu, C., Sun, K., Zhang, N., Chen, X., Zhou, D. (2007). Electrochemical characteristics of LSCF–SDC composite cathode for intermediate temperature SOFC. *Electrochimica Acta*. 52 : 4589–4594.
- Gibson I.R., Dransfield G.P., Irvine J. T. S. (1998). Sinterability of commercial 8mol% yttria-stabilized zirconia powders and the effect of sintered density on the ionic conductivity. *Journal of Materials Science*. 33 : 4297 – 4305.
- Gorte, R.J., Vohs, J.M. (2003). Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons. *Journal of Catalysis*. 216 : 477-486.
- Groza J.R., Zavaliangos A., (2000). Sintering Activation by External Electrical Field. *Materials Science and Engineering*. 287(2) :171-177.
- Grosso, R.L. (2012). *Densificação e Condutividade Elétrica Da Zircônia-Escândia-Céria*. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais). São Paulo-SP. Universidade de São Paulo - IPEN.
- Guillon, O., Gonzalez-Julian, J., Dargatz, B., Kessel, T., Schierning G., Räthel, J., Herrmann, M. (2014). Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering Mechanisms. *Materials and Technology Developments*. 16 : 830–849.
- Guimarães, V.F. (2009). *Preparação e caracterização de catodos de cobaltita férrica de lantânio dopada com estrôncio (LSCF) para pilhas PaCOS-Ti*. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Campos dos Goytacazes-RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro CCT-LAMAV, 99p.
- Guimarães, V.F. (2013). *Filmes de cobaltita férrica de lantânio dopados com estrôncio depositados sobre zircônia estabilizada com ítria (CFLE/ZEI) para aplicação em pilhas PaCOS-Ti*. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Campos dos Goytacazes-RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro CCT-LAMAV, 158p.

Gusso, C.(2008). *Preparação, caracterização e propriedades elétricas do eletrólito sólido  $BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{2,9}$* . Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Curitiba-PR, Universidade Federal do Paraná. 105p.

Haanappel, V.A.C., Mai, A., Mertens, J. (2006), Electrode activation of anode-supported SOFCs with LSM-or LSCF-type cathodes. *Solid State Ionics*. 177 : 2033 - 2037.

Haile, S.M. (2003). Fuel cell materials and components. *Acta Materialia*. 51 : 5981–6000.

Halmenschlager, C. M., Neagu, R., Malfatti, C. F., Bergmann, C. P. (2012). Influência da Natureza do Substrato na Deposição de Filmes de Zircônia Estabilizada por Ítria pela Técnica de Spray-Pirólise. 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica; 1º Congresso Latino-Americano de Cerâmica; IX Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, Curitiba, PR, Brasil.

Halmenschlager, C.M., Neagu, R., Rose L., Malfatti, C.F., Bergmann, C.P. (2013). Influence of the process parameters on the spray pyrolysis technique, on the synthesis of gadolinium doped-ceria thin film. *Materials Research Bulletin*. 48 : 207–213.

Hamedani H. A., Dahmen, K.-H., Li, D., Peydaye-Saheli, H., Garmestani, H., Khaleel, M. (2008). Fabrication of gradient porous LSM cathode by optimizing deposition parameters in ultrasonic spray pyrolysis. *Materials Science and Engineering B* 153 : 1–9.

Han, M.; Tang, X.; Peng, S., (2007). Fabrication, microstructure and properties of a YSZ electrolyte for SOFCs. *Journal of Power Sources*. 165 : 757–763.

Hartley, A., Sahibzada, M., Weston, M., Metcalfe, I.S., Mantzavinos, D., (2000).  $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_3$  as the anode and cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Catalysis Today*. 55 : 197–204.

Hui, S.R., Yang,D., Wang,Z., Yick,S., Decès-Petit, C., Qu,W., Tuck,A., Maric,R., Ghosh,D. (2007). Metal-supported solid oxide fuel cell operated at 400 – 600 °C. *Journal of Power Sources*. 167 : 336-339.

- Jauregi, S., Fernandez, F., Palma R.H., Martinez, V., Urcola, J. J. (1992). Influence of atmosphere on sintering of T15 and M2 steel powders. *Metallurgical Transactions A*. 23 : 389–400.
- Khor, K.A., Yu, L.-G., Chan, S.H., Chen, X.J., (2003). Densification of plasma sprayed YSZ electrolytes by spark plasma sintering (SPS). *Journal of the European Ceramic Society*. 23 : 1855–1863.
- Kim, J.D., Kim, G.D., Moon, J.W., Park, Y.I., Lee, W.H., Kobayashi, K., Nagai, M., Kim, C.E. (2001). Characterization of LSM–YSZ composite electrode by ac impedance spectroscopy. *Solid State Ionics*. 143 : 379-389.
- Kong, J., Sun, K., Zhou, D., Zhang, N., Mu, J., Qiao, J. (2007). Ni–YSZ gradient anodes for anode-supported SOFCs. *Journal of Power Sources*. 166 : 337–342.
- Kostogloudis, G.C., Ftikos, C. (1999). Properties of A-site-deficient  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite oxides. *Solid State Ionics* 126 : 143–151.
- Lai, T.S., Barnett, S.A., (2007). Effect of cathode sheet resistance on segmented-in-series SOFC power density. *Journal of Power Sources*. 164 : 742–745.
- Lai, B-K, Kerman, K., Ramanathan, S., (2011). Nanostructured  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3 / \text{Y}_{0.08}\text{Zr}_{0.92}\text{O}_{1.96} / \text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  (LSCF/YSZ/LSCF) symmetric thin film solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*. 196 : 1826–1832.
- Lakshminarayanan, N., Kuhn, J. N., Rykov, S. A., Milletc, J.-M. M., Ozkana, U. S. (2010). Doped  $\text{LaFeO}_3$  as SOFC catalysts: Control of oxygen mobility and oxidation activity. *Catalysis Today*. 157:446-450.
- Leng, Y.j., Chan, S.H., Liu, Q. (2008). Development of LSCF–GDC composite cathodes for low-temperature solid oxide fuel cells with thin film GDC electrolyte *International Journal of Hydrogen Energy*. 33 : 3808–3817.
- Lengruber, T.Z.G. (2014). *Filmes Nanoestruturados de Óxido de Zinco para aplicação em Conversão Fotovoltaica de Energia*. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Campos dos Goytacazes-RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro CCT-LAMAV, 121p.



- Li, N., Verma, A., Singh, P., Kim, J-H. (2013). Characterization of  $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_2$  composite cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Ceramics International*. 39 : 529 - 538.
- Lin, Y., Barnett, S.A. (2008).  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$  composite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*. 179 : 420–427.
- Liu, Q.L., Khor, K.A., Chan, S.H. (2006b). High-performance low-temperature solid oxide fuel cell with novel BSCF cathode. *Journal of Power Sources*,. 161:123-128.
- Liu, Z., Han, M.F., Miao, W.T., (2007). Preparation and characterization of graded cathode  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ . *Journal of Power Sources*. 173 : 837–841.
- Liu, B., Zhang, Y.,(2008).  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  sintered by spark plasma sintering (SPS) for intermediate temperature SOFC electrolyte. *Journal of Alloys and Compounds*. 458 : 383–389.
- Liu, L., Kim, G-Y., Chandra, A. (2012). Modeling of Ni–CGO anode in a solid oxide fuel cell deposited by spray pyrolysis. *Journal of Power Sources*. 210:129-137.
- Ma, J., Zhang, T.S., Kong, L.B., Hing, P., Chan, S.H. (2004).  $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$  ceramics derived from commercial submicron-sized  $\text{CeO}_2$  and  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  powders for use as electrolytes in solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*. 132 : 71–76.
- Mai, A., Haanappel, V.A.C., Tietz, F., Stöver, D. (2006). Ferrite-based perovskites as cathode materials for anode-supported solid oxide fuel cells – Part II. Influence of the CDG interlayer. *Solid State Ionics*. 177 : 2103 - 2107.
- Manhanini, C.S. (2015). *Produção e Caracterização de Filmes de  $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_2$  Depositados Por Spray-Pirólise*. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Campos dos Goytacazes-RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro CCT-LAMAV, 102p.
- Maissel, L. I., Glang, R., (1970). Handbook of thin film technology. Universidade da Califórnia, McGraw-Hill. Digitalizado em 10 de setembro de 2008.
- McIntosh, S., Gorte, R.J. (2004). Direct Hydrocarbon Solid Oxide Fuel Cells. *Chemical Review*. 104:4845-4865.

- Menzler, N. H., Tietz, F., Uhlenbruck, S., Buchkremer, H. P., Stöver, D. (2010). Materials and manufacturing technologies for solid oxide fuel cells. *Journal of Materials Science*. 45 : 3109-3135.
- Mineshige, A., Izutsu, J., Nakamura, M., Nigaki, K., Abe, J., Kobune, M., Fujii, S., Yazawa, T. (2005). Introduction of A-site deficiency into  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  and its effect on structure and conductivity. *Solid State Ionics*. 176 : 1145– 1149.
- Minh, N.Q., (2004). Solid oxide fuel cell technology-features and applications, *Solid State Ionics*. 174:271–277.
- Mirzababaei, J., Chuang, S. S. C., (2014).  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  Perovskite: A Stable Anode Catalyst for Direct Methane Solid Oxide Fuel Cells. *Catalysts*. 4 : 146-161.
- Mogensen, M., Primdahl, S., Jørgensen, M., Jørgensen, C., (2000). Composite Electrodes in Solid Oxide Fuel Cells and Similar Solid State Devices. *Journal of Electroceramics*. 5:141-152.
- Mogensen, M., Lybye, D., Bonanos, N., Hendriksen, P.V., Poulsen F.W. (2004). Factors controlling the oxide ion conductivity of fluorite and perovskite structured oxides. *Solid State Ionics*. 174 : 279 – 286.
- Muecke, U.P., Akiba, K., Infortuna, A., Salkus, T., Stus N. V., Gauckler, L. J. (2008). Electrochemical performance of nanocrystalline nickel/gadolinia-doped ceria thin film anodes for solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*. 178 : 1762–1768.
- Munir, Z. A., Anselmi-Tamburini, U., Ohyanagi, M., (2006). The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method. *Journal of Materials Science*. 41: 763–777.
- Murray, E.P., Sever, M.J., Barnett, S.A. (2002). Electrochemical performance of  $(\text{La},\text{Sr})(\text{Co},\text{Fe})\text{O}_3-(\text{Ce},\text{Gd})\text{O}_3$  composite cathodes. *Solid State Ionics*. 148 : 27– 34.
- Nascimento, A.C., Mohallem, N.D.S. (2009). Materiais usados na constituição dos principais componentes de células a combustível de óxido sólido. *Cerâmica*. 55 : 46-52.

Tatsch, P. J. (2013). Deposição de Filmes Finos. Oficina de microfabricação: Projeto e construção de CI's MOS Cap. 11. Centro de componentes Semicondutores da Universidade Estadual de Campinas. Acessado em 12 de agosto de 2013, disponível em: [www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/download/cap11.pdf](http://www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/download/cap11.pdf)

Perednis, D.(2003). *Thin Film Deposition by Spray Pyrolysis and the Application in Solid Oxide Fuel Cells*. Tese (Doutorado em Ciências Naturais), Zürich, Suíça. Swiss Federal Institute Of Technology Zurich. 165p.

Perednis, D., Gauckler, L. J. (2005). Thin film deposition using spray pyrolysis. *Journal of Electroceramics*. 14 : 103–111.

Pihlatie, M., Ramosa, T., Kaisera, A. (2009). Testing and improving the redox stability of Ni-based solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*. 193 : 322–330.

Quach, D. V., Avila-Paredes, H., Kim, S., Martin, M., Munir, Zuhair A (2010). Pressure effects and grain growth kinetics in the consolidation of nanostructured fully stabilized zirconia by pulsed electric current sintering. *Acta Materialia*. 58: 5022–5030.

Qiang, F., Suna, K.N., Zhang, N. Q., Zhua, X. D., Lea, S. R., Zhoua, D. R. (2007). Characterization of electrical properties of GDC doped A-site deficient LSCF based composite cathode using impedance spectroscopy. *Journal of Power Sources*. 168 : 338–345.

Rabelo, S.S., Venâncio, S. A., Paes Jr, H. R. (2007). Influência do Substrato nas Propriedades Estruturais e Morfológicas de Filmes de Manganita de Lantânio Dopados com Estrôncio Depositados por Spray-Pirólise. *Revista Matéria*. 12 : 44 – 53.

Raj, R, Cologna, M, Francis, J.S.C. (2011) Influence of externally imposed and internally generated electrical fields on grain growth, diffusional creep, sintering and related phenomena in ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 94 : 1941-1965.

Rangel, M.F.M. (2016). *Filmes de Céria Dopados com Samário para Aplicação como Eletrólito em Pilhas A Combustível de Óxido Sólido*. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Campos dos Goytacazes - RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro CCT-LAMAV, 88p.

Resini, C., Delgado, M.C.H., Presto, S., Alemany, L.J., Riani, P., Marazza, R., Ramis, G., Busca, G. (2008). Ytria-stabilized zirconia (YSZ) supported Ni–Co alloys (precursor of SOFC anodes) as catalysts for the steam reforming of ethanol, *International Journal of Hydrogen Energy*. 33 : 3728–3735.

Ricote, S., Bonanosa, N., Rørvikb, P.M, Haavikb, C. (2012). Microstructure and performance of  $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  cathodes deposited on  $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (BCZY) by infiltration and spray pyrolysis. *Journal of Power Sources*. 209 : 172– 179.

Rodrigues, C. H. M. (2008). *Implementação de sistema de spray pirólise com movimento equatorial para deposição de filmes cerâmicos derivados de zircônia estabilizada com ítria*. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Campos dos Goytacazes-RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro CCT-LAMAV, 131p.

Sanchez, S.A.I. (2014). *Preparação e Caracterização de Filmes de ZnO para Utilização Como Sensores de Gás*. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Campos dos Goytacazes-RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro CCT-LAMAV, 109p.

Santos-Gómez, L., Porras-Vázquez, J.M., Martín, F., Ramos-Barrado, J.R., Losilla, E.R., Marrero-López, D. (2016). An easy and innovative method based on spray-pyrolysis deposition to obtain high efficiency cathodes for Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of Power Sources*. 319 : 48 - 55.

Santillán, M.J., Caneiro, A., Quaranta, N., Boccaccini, A.R., (2008), Electrophoretic deposition of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  cathodes on  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  substrates for intermediate temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC). *Journal of the European Ceramic Society*. 29 : 1125 - 1132.

Sarantaridis, D., Atkinson, A. (2007). Redox Cycling of Ni-Based Solid Oxide Fuel Cell Anodes: A Review. *Fuel cells*. 07:246-258.

- Schwesig D., Schierning G., Theissmann R., Stein N., Petermann N., Wiggers H., Schmechel R., Wolf D.E. (2011). From nanoparticles to nanocrystalline bulk: percolation effects in field assisted sintering of silicon nanoparticles. *Nanotechnology*. 22:135601.
- Shen, M., Bever, M.B., (1972). Gradients in polymeric materials. *Journal of Materials Science*. 7 : 741-746.
- Shin, T.H., Ida, S., Ishihara, T. (2011). Doped CeO<sub>2</sub>-LaFeO<sub>3</sub> Composite oxide as an active anode for direct hydrocarbon-type solid oxide fuel cells. *Journal of the American Chemical Society*. 133 : 19399-19407.
- Siefert, W.,(1984). Properties of thin In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SnO<sub>2</sub> films prepared by corona spray pyrolysis, and a discussion of the spray pyrolysis process. *Thin Solid Films*. 120 : 275–282.
- Simrick, N.J., Kilner, J.A., Atkinson, A., Rupp, J.L.M., Ryll, T.M., Bieberle-Hütter, A., Galinski, H., Gauckler, L.J., (2011). Micro-fabrication of patterned LSCF thin-film cathodes with gold current collectors. *Solid State Ionics*. 192 : 619–626.
- Simrick, N.J., Bieberle-Hünter, A., Ryll, T.M., Kilner, J.A., Atkinson, A., Rupp, J.L.M. (2012), Na investigation of the oxygen reduction reaction mechanism of La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Co<sub>0,2</sub>Fe<sub>0,8</sub>O<sub>3</sub> using patterned thin films. *Solid State Ionics*. 206 : 7 - 16.
- Singhal, S. C., Kendall K. E. (2003). High Temperature Solid Oxide Fuel Cells - Fundamentals, Design and Applications. 1<sup>a</sup> edição, *Elsevier Ltd*. 1 : 1 – 22. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-185617387-2/50018-0>.
- Steele,B.C.H. (2000). Materials for IT-SOFC stacks: 35 years R&D: the inevitability of gradualness?. *Solid State Ionics*. 134 : 3–20.
- Suárez, M., Fernandez, A., Menendez, J. L., Torrecillas R., Kessel, H. U., Hennicke, J., Kirchner, R., Kessel, T. (2013), Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering: A Key Technology for a New Generation of Materials. *Sintering Applications*. 13 : 319 – 342.
- Swierczek, K., Gozu, M. (2007). Structural and electrical properties of selected La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>0,2</sub>Fe<sub>0,8</sub>O<sub>3</sub> and La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Co<sub>0,2</sub>Fe<sub>0,6</sub>Ni<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub> perovskite type oxides. *Journal of Power Sources*. 173 : 695–699.

Szymczewska, D., Karczewski, J., Chrzana, A., Jasinski, P., (2016). CGO as a barrier layer between LSCF electrodes and YSZ electrolyte fabricated by spray pyrolysis. *Solid State Ionics*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2016.11.008>.

Tai, L.-W., Nasrallah, M.M, Anderson, H.U., Sparlin, D.M., Sehlin, S.R. (1995). Structure and electrical properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ . Part 1. The system  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ . *Solid State Ionics*. 76 : 259-271.

Takeyama, T., Takahashi, N., Nakamura, T., Itohc, S.(2006).  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  thin films deposited on dense YSZ substrates by CVD method under atmospheric pressure for intermediate temperature SOFC applications. *Surface & Coatings Technology*, 200 : 4797–4801.

Tao, S.W., Irvine, J.T.S. (2003). A redox-stable efficient anode for solid oxide fuel cells. *Nature Materials*. 2 : 320-323.

Tokita M.,(1999). Development of Large-size Ceramic/Metal Bulk FGM Fabricated by Spark Plasma Sintering. *Materials Science Forum*. 308-311:83-88.

Trombini, V., Pallone, E. M. J. A., Munir, Z. A., Tomasi, R., (2007). “Spark plasma sintering” (SPS) de nanocompósitos de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  (Spark plasma sintering (SPS) of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  nanocomposites). *Cerâmica*. 53 : 62-67.

Trindade, G. S., (2008). *Fabricação e caracterização de pilhas a combustível de óxido sólido suportadas pelo eletrólito com anodo de níquel / zircônia estabilizada com itria*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, 95p.

Tu, H.Y., Takeda, Imanishi, Y., N., Yamamoto, O. (1999).  $\text{Ln}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (Ln=La, Pr, Nd, Sm, Gd) for the electrode in solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*. 117 : 277–281.

Udupa, G., Rao, S.S., Gangadharan, K.V., (2014). Functionally graded Composite materials: An overview. *Procedia Materials Science*. 5 : 1291 – 1299.

Vanmeensel, K., Laptev, A., Van der Biest, O., Vleugels, J. (2007). The influence of percolation during pulsed electric current sintering of  $\text{ZrO}_2\text{-TiN}$  powder compacts with varying TiN content. *Acta Materialia*. 55: 1801–1811.

Varela, J.A., Whittemore, O.J., Longo, E. (1990), Pore size evolution during sintering of ceramics oxides. *Ceramics International*. 16 : 177-189.

Venâncio, S. A. (2005). *Síntese e caracterização de filmes de manganita de lantânio dopados com estrôncio utilizados como catodo em pilhas a combustível do tipo óxido sólido*. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Campos dos Goytacazes-RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro CCT-LAMAV, 117p.

Venâncio, S.A.; Gutierrez, T.F.; Sarruf, B.J.M.; Miranda, P.E.V. (2008). Oxidação direta do etanol no anodo de PaCOS. *Revista Matéria*. 13 : 560 - 568.

Venâncio, S. A. (2011). *Desenvolvimento de Anodo Funcional para a Utilização Direta de Etanol em Pilha A Combustível de Óxido Sólido*. Tese (Doutorado Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Rio de Janeiro-RJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro COPPE, 253p.

Viana, C.C.B. (2005). *Fotoluminescência de Filmes de Alumina Dopados com Cério Depositados por Spray-Pirólise*. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Campos dos Goytacazes-RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro CCT-LAMAV, 131p.

Viguié, J.C., Spitz, J. (1975). Chemical vapor deposition at low temperatures. *Journal of the Electrochemical Society*. 122 : 585-588.

Virkar, A. V. , Chen, J., Tanner, C.W., Kim, J-W., (2000) The role of electrode microstructure on activation and concentration q polarizations in solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*. 131 : 189–198.

Vohs, J. M., (2002). Fuel Cells That Run on Common Fuels. *Symposium on Frontiers of Engineering*. Pg 3-10.

Wang, W. G., Mogensen, M., (2005). High-performance lanthanum-ferrite-based cathode for SOFC. *Solid State Ionics*. 176 : 457–462.

Wang, Z., Zhang, N., Qiao, J., Sun, K., Xu, P., (2009). Improved SOFC performance with continuously graded anode functional layer. *Electrochemistry Communications*. 11 : 1120–1123.

- Weber, A., Ivers-Tiffée, E. (2004). Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications. *Journal of Power Sources*. 127 : 273-283.
- Will, J., Mitterdorfer, A., Kleinlogel, C., Perednis, D., Gauckler, L.J. (2000). Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*. 131:79–96.
- Wincewicz, K.C., Cooper, J.S. (2005). Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives. *Journal of Power Sources*. 140:280-296.
- Xia, C.R., Liu, M.L.,(2002). Novel cathode of low-temperature solid oxide fuel cell. *Advanced Materials*. 14 : 521–523.
- Yamamoto, O. (2000). Solid Oxide Fuel Cells: Fundamental aspects and prospects. *Electrochimica Acta*. 45 : 2423–2435.
- Yano, M., Tomita, A., Sano, M., Hibino, T., (2007) Recent advances in single-chamber solid oxide fuel cells: a review. *Solid State Ionics*. 177 : 3351–3359.
- Zhao, Y., Xia, C., Jia, L., Wang, Z., Li, H., Yu, J., Li, Y. (2013). Recent progress on solid oxide fuel cell: Lowering temperature and utilizing non-hydrogen fuels. *International Journal of Hydrogen Energy*. 38 : 16498-16517.

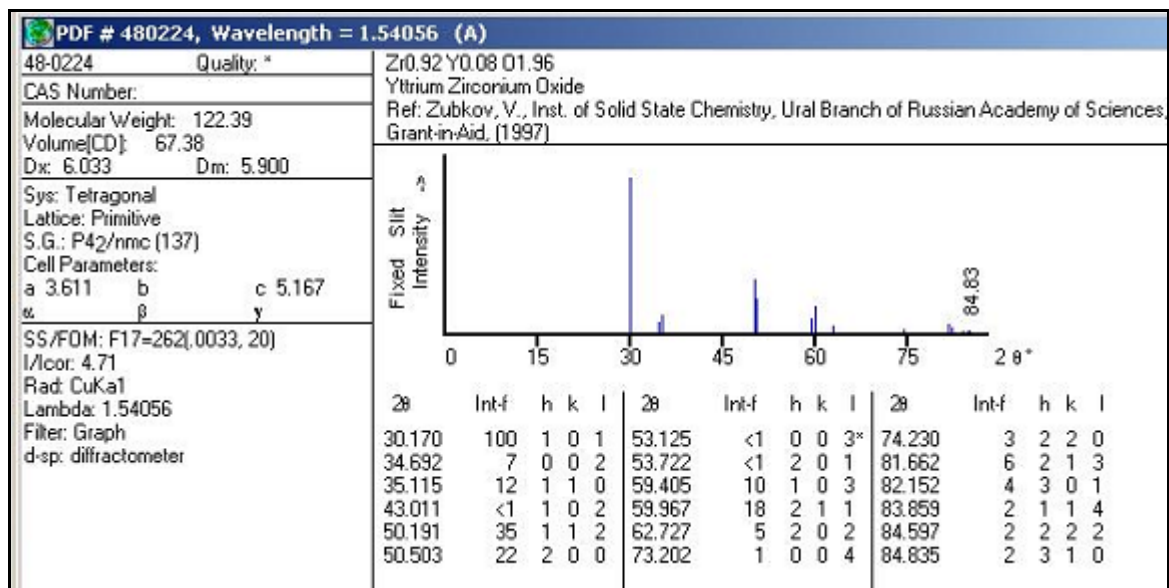


## 7. ANEXOS

### 7.1. Anexo I - Ficha padrão JCPDS para ZE18%

Código de referência: **00-048-0224**

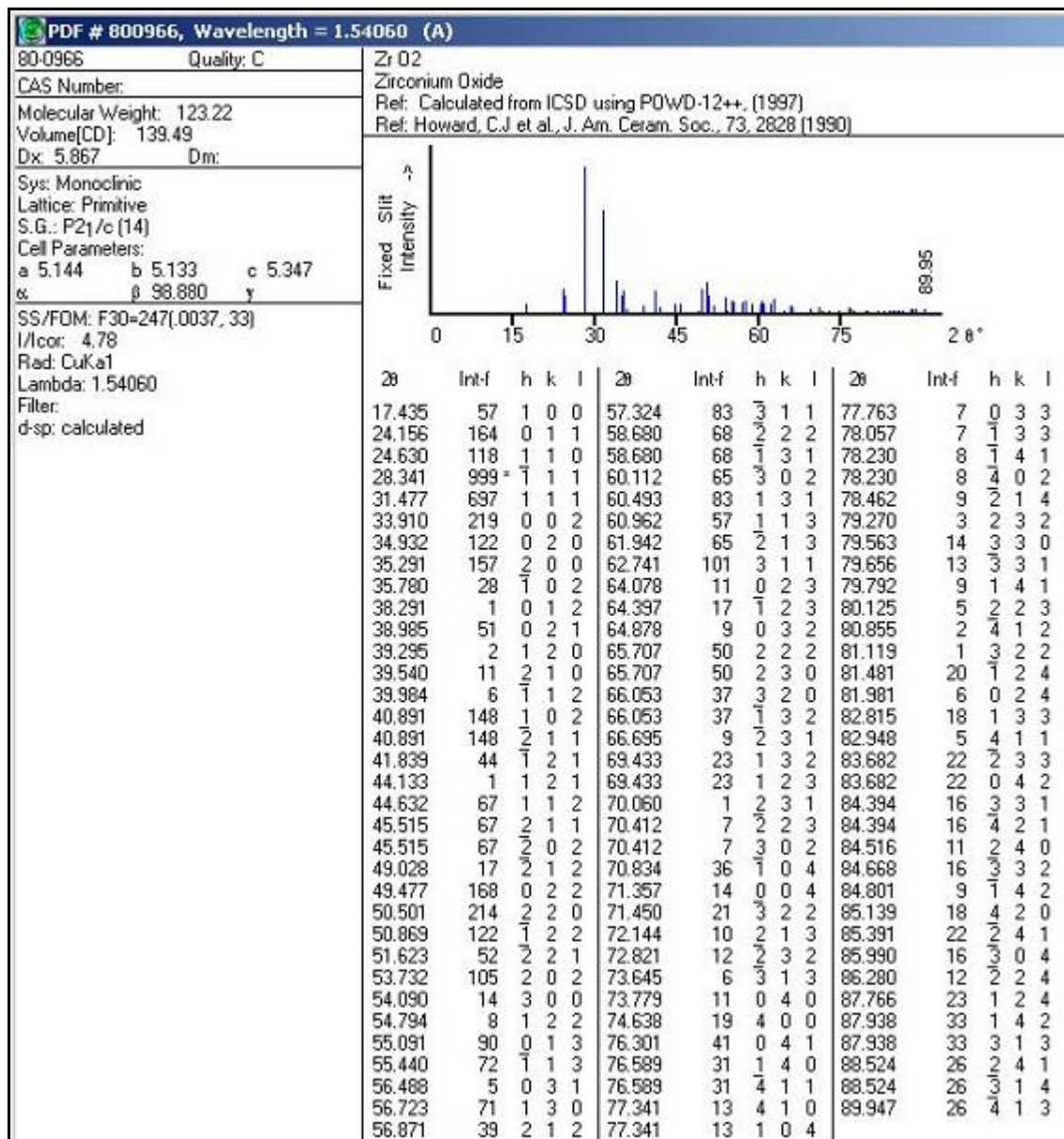
Sistema cristalino: **Tetragonal**



## 7.2. Anexo II - Ficha padrão JCPDS para ZrO<sub>2</sub>

Código de referência: 01-080-0966

Sistema cristalino: Monoclínico



### 7.3. Anexo III- Ficha padrão JCPDS para CFLE

Código de referência: **01-089-1268**

Sistema cristalino: **Ortorrômbico**

