PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE CDG DEPOSITADOS POR SPRAY PIRÓLISE SOBRE QUARTZO E NiO-CDG

JOSEMAR DE SOUZA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

MAIO – 2012

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE CDG DEPOSITADOS POR SPRAY PIRÓLISE SOBRE QUARTZO E NiO-CDG

JOSEMAR DE SOUZA

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

Orientador: Prof. Herval Ramos Paes Jr.

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

MAIO – 2012

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do **CCT** / **UENF** **51/2012**

Souza, Josemar de

Produção e caracterização de filmes de CDG depositados por spray pirólise sobre quartzo e NIO-CDG / Josemar de Souza. – Campos dos Goytacazes, 2012.

xiii, 97 f. : il.

Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) -- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes, 2012.

Orientador: Herval Ramos Paes Júnior.

Área de concentração: Materiais e meio ambiente.

Bibliografia: f. 93-95.

1. Pilhas a combustível 2. Eletrólito 3. Filmes de céria 4. Spray pirólise 5. PaCOS I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados II. Título

CDD 621.312429

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE CDG DEPOSITADOS POR SPRAY PIRÓLISE SOBRE QUARTZO E NiO-CDG

JOSEMAR DE SOUZA

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

Aprovado em 28 de maio de 2012

Comissão examinadora:

_____

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

_____

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

_____

Profª Ana Lúcia Diegues Skury (D. Sc. Eng. e Ciência dos Materiais) - UENF

_____

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

Dedico esta tese a minha amada esposa Jaqueline, por todo o carinho, apoio, respeito e dedicação, ao meu irmão Antonio José e aos meus pais José Antônio de Souza (em memória) e Maria de Lourdes Souza, em reconhecimento a seus incentivos e amor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, por toda a sabedoria, saúde e oportunidades concedidas para chegar ao fim desta caminhada.

Em toda caminhada sempre existe alguém que nos oferece algo a mais que todos podem dar. Desta maneira, agradeço a meus pais e irmão por todo incentivo, ajuda, carinho e amor. Agradeço também a todos da minha família pela força e confiança.

Agradeço a minha querida esposa Jaqueline pela paciência, compreensão, carinho e companheirismo. Pois mesmo nas piores tempestades e tormentas, esteve junto comigo, ajudando-me a seguir em frente.

Agradeço em especial ao professor Romeu Abrahão Pereira pelo incentivo e oportunidade concedida desde minha entrada no mestrado.

Quando penso nos difíceis estágios pelos quais passei durante este trabalho, não posso deixar de agradecer as pessoas que foram importantes durante este período:

Agradeço ao meu professor e orientador, Herval Ramos Paes Junior, pelo incentivo e confiança depositada durante todo o trabalho. Gostaria de agradecê-lo também pelos ensinamentos acadêmicos e da vida. Com tanto tempo de convivência construímos uma bela amizade, obrigado por tudo.

É também um prazer agradecer o apoio que recebi durante todo este período de todos meus colegas e amigos do laboratório de filmes. Muito obrigado Valtency Guimarães, Leonardo Gama, Cláudio André, Cezar Manzini, Alzimar Gomes, Guilherme, Maycon, Ricardo, Rômulo, Edmar, Nayra, Larissa, Lídia, Sarah e Selma.

Agradeço aos meus amigos da querida cidade “Patrocínio do Muriaé” pelo incentivo, companheirismo e os momentos de descontração. Obrigado Marcelo, Victor, Elvis, Evandro Ataliba, Sandro Garcia e todos que neste momento não me recordo. Espero que esses alegres momentos fiquem guardados para sempre, “valeu galera”.

Não posso deixar de agradecer aos colegas que de uma forma ou de outra contribuíram para o meu crescimento pessoal e profissional. Aos colegas, Anderson Barbosa, Stênio Cavalier, Sidnei Souza, Djalma Sousa e Luciano José, com quem compartilhei conhecimentos, dúvidas, apreensão e muitos momentos de alegria.

Aos técnicos da UENF: Carlan Rodriguis, Luiz Antônio, Luciana, Elaine e em especial a Zumira Guimarães. Muito obrigado Zumira por toda paciência e compreensão, que Deus ilumine seu caminho e retribua toda sua gentiliza.

A todos os professores que contribuíram com minha formação. Em especial aos professores Ângelus Giuseppe, José Nilson e Marcelo Filgueira pelos equipamentos cedidos e por se mostrarem sempre disponíveis quando solicitados.

Agradeço a UENF, CAPES e CNPq por todo o apoio fornecido.

Agradeço a todos que de uma forma direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão deste trabalho e que por um lapso de memória, não me lembro no momento.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE GERAL I

ÍNDICE DE FIGURAS V

ÍNDICE DE TABELAS XII

NOMENCLATURA XIII

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO 01

1.1 – ASPECTOS GERAIS 01

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 04

2.1 – INTRODUÇÃO 04

2.2 – PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO (PaCOS) 07

2.3 – O ÓXIDO DE CÉRIO 11

2.4 – PROPRIEDADES ELÉTRICAS 13

2.5 – APLICAÇÕES DOS FILMES A BASE DE CÉRIA 15

2.6 – TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES 16

2.6.1 – PULVERIZAÇÃO CATÓDICA (SPUTTERING) 17

2.6.2 – EVAPORAÇÃO 17

2.6.3 – SOL-GEL 19

2.6.4 – DEPOSIÇÃO QUÍMICA POR VAPOR (CVD) 20

2.6.5 – SPRAY PIRÓLISE 20

2.7 – ESTADO DA ARTE PARA ELETRÓLITOS A BASE DE CÉRIA PREPARADOS POR DIFERENTES TÉCNICAS 22

2.8 – ANODOS A BASE DE NiO-CDG 42

CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA 45

3.1 – METODOLOGIA 45

3.2 – PREPARAÇÃO E LIMPEZA DOS SUBSTRATOS DE QUARTZO 46

3.3 – PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS DE NiO-CDG 47

3.4 – PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PRECURSORA 47

3.5 – DEPOSIÇÃO DOS FILMES 47

3.6 – CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA 50

3.7 – CARACTERIZAÇÃO COMPOSICIONAL 51

3.8 – CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDAES FÍSICAS DOS ANODOS DE NiO-CDG 51

3.8.1 – RETRAÇÃO LINEAR DE SINTERIZAÇÃO 51

3.8.2 – POROSIDADE APARENTE 51

3.8.3 – MASSA ESPECÍFICA “BULK” 52

3.8.4 – PERDA DE MASSA 52

3.9 – CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA 52

3.10 – TRATAMENTO TÉRMICO 53

CÁPITULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO 55

4.1 – ASPECTOS GERAIS 55

4.2 – PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DE FILMES DE CDG DEPOSITADOS SOBRE QUARTZO 55

4.2.1 – CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS SUBSTRATOS DE 55

QUARTZO

4.2.2 – INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO E DA CONCENTRAÇÃO DO DOPANTE (Gd) NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DOS FILMES DE CDG DEPOSITADOS SOBRE QUARTZO 56

4.2.3 – INFLUÊNCIA DO FLUXO DE SOLUÇÃO E DO SOLVENTE NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DOS FILMES DE CDG DEPOSITADOS SOBRE QUARTZO 59

4.3 – PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS DE FILMES DE CDG DEPOSITADOS SOBRE QUARTZO 60

4.3.1 – INFLUÊNCIA DO FLUXO DE SOLUÇÃO PRECURSORA NA MORFOLOGIA DOS FILMES DE CDG DEPOSITADOS SOBRE SUBSTRATO DE QUARTZO 60

4.3.2 – INFLUÊNCIA DA PROPORÇÃO (ÁLCOOL/ÁGUA) DE SOLVENTE UTILIZADA NA SOLUÇÃO PRECURSORA NA MORFOLOGIA DOS FILMES DE CDG DEPOSITADOS SOBRE SUBSTRATO DE QUARTZO 62

4.3.3 – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO TÉRMICO NO TAMANHO DE GRÃO DOS FILMES DE CDG DEPOSITADOS SOBRE QUARTZO 63

4.3.4 – CARACTERIZAÇÃO COMPOSICIONAL DE FILMES DE CDG DEPOSITADOS SOBRE QUARTZO 64

4.4 – PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE FILMES DE CDG DEPOSITADOS SOBRE QUARTZO 66

4.5 – CARACTERIZAÇÃO DOS ANODOS DE NiO-CDG 67

4.5.1 – MEDIDAS DE RETRAÇÃO LINEAR, PERDA DE MASSA, POROSIDADE APARENTE E MASSA ESPECÍFICA 67

4.5.2 – PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DO ANODO DE NiO-CDG 72

4.5.3 – CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E COMPOSICIONAL DE ANODOS DE NiO-CDG 73

4.5.4 – PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE ANODOS DE NiO-CDG 79

4.6 – CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE CDG DEPOSITADOS SOBRE ANODOS DE NiO-CDG 82

4.6.1 – PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DE FILMES DE CDG DEPOSITADOS SOBRE NiO-CDG 82

4.6.2 – CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E COMPOSICIONAL DE FILMES DE CDG DEPOSITADOS SOBRE ANODOS DE NIO-CDG 84

4.6.3 – PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE FILMES DE CDG DEPOSITADOS SOBRE ANODOS DE NIO-CDG 87

CAPÍTILO 5 – CONCLUSÕES 90

5.1 – CONCLUSÕES 90

5.2 – SUGESTÕES PARA CONTINUAÇÃO DESTE TRABALHO 91

RERÊRENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 93

ANEXOS 96

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Figura esquemática mostrando o funcionamento de uma pilha a combustível de óxido sólido. 07

Figura 2.2 – Esquema de uma pilha a combustível de óxido sólido do tipo tubular fabricada pela Siemens – Westinghouse. 09

Figura 2.3 – Esquema de uma pilha a combustível de óxido sólido fabricada pela HEXIS. 10

Figura 2.4 – Esquema de uma pilha a combustível de óxido sólido planar retangular. 10

Figura 2.5 – Estrutura cristalina do óxido de cério (CeO_2). 12

Figura 2.6 – Figura esquemática do sistema de deposição por Pulverização Catódica (Sputtering). 18

Figura 2.7 – Figura esquemática do sistema de deposição por evaporação, através de feixe de elétrons. 19

Figura 2.8 – Representação esquemática do processo de obtenção de filmes finos por “Dip Coating” (a) e “Spin Coating” (b). 19

Figura 2.9 – Figura esquemática do método CVD, adaptada de [Rabelo, S. S. 2009]. 21

Figura 2.10 – Filmes de óxido de cério dopado com samário depositados em substrato poroso de NiO-ZEI com as seguintes concentrações: a) 0,1mol/L e b) 0,5mol/L. 23

Figura 2.11 – Tamanho de grão médio dos filmes de CDG produzidos por spray pirólise sobre substrato de safira em função do tempo de tratamento térmico para diferentes temperaturas. 24

Figura 2.12 – Micrografias de filmes nanocristalinos de CDG depositados por spray pirólise em substrato de safira para diferentes tempos de tratamento a 1100°C: (a) 0h, (b) 1h, (c) 4h, (d) 30h 25

Figura 2.13 – Crescimento dos grãos da céria dopada e não dopada para uma isoterma de 700°C. Os filmes foram preparados em ambos os casos pela técnica spray pirólise. 26

Figura 2.14 – Influência do tratamento térmico na cristalização dos filmes de CDG (a) e na razão entre as intensidades dos picos I(111)/I(200) (b). Os filmes foram preparados pela técnica spray pirólise. 27

Figura 2.15 – Condutividade elétrica para filmes de: (a) CeO_2 preparado por spray pirólise, (b) CDG preparado por spray pirólise e (c) CDG preparado por PLD. 28

Figura 2.16 – Energia de ativação (E_a) do processo de condução elétrica para filmes de CeO_2 e CDG depositados por spray pirólise e para filmes de CDG depositado por PLD em função do tamanho médio dos grãos. 29

Figura 2.17 – Micrografias de MEV para filmes de CeO_2 depositados por spray pirólise tratados termicamente por 10h em (a) 800°C, (b) 900°C, (c) 1000°C, (d) 1100°C, e filmes de CDG depositados por spray pirólise e tratados termicamente por 10h em (e) 800°C, (f) 900°C, (g) 1000°C, (h) 1100°C 30

Figura 2.18 – Micrografia de MEV da seção transversal de uma pilha suportada pelo anodo com eletrólito de GDC de 19 μm de espessura preparada por spin coating. 31

Figura 2.19 – Micrografias de MEV da seção transversal de uma pilha suportada pelo anodo: (a) visão geral da pilha (camada superior: catodo; meio: eletrólito; camada inferior: anodo); (b) eletrólito de CDG preparado por prensagem; (c) catodo de CFLE-CDG; (d) anodo Ni-CDG. 31

Figura 2.20 – Micrografia de MEV da (a e c) superfície e seção transversal (b e d) dos eletrólitos de CDG preparados por prensagem via seco (a e b) e spin-coating (c, d), respectivamente. 32

Figura 2.21 – Voltagem da pilha e densidades de potência em função da densidade de corrente para uma célula com eletrólito de CDG com 98 µm de espessura. 33

Figura 2.22 – Voltagens da pilha e densidades de potência em função da densidade de corrente para uma célula com eletrólito de CDG com 19 µm de espessura. 34

Figura 2.23 – (a) Espectros de impedância e (b) resistência de polarização do eletrodo e resistência ôhmica para uma pilha com eletrólito de CDG com espessura de 98 µm, sob circuito aberto em diferentes temperaturas. 35

Figura 2.24 – (a) Espectros de impedância e (b) resistência de polarização do eletrodo e resistência ôhmica para uma célula com eletrólito de CDG com espessura de 19 µm, sob circuito aberto em diferentes temperaturas. 35

Figura 2.25 – Micrografias de MEV de eletrólitos de CDG sinterizados em diferentes temperaturas. 36

Figura 2.26 – Padrões de DRX de soluções sólidas de CDG com diferentes concentrações de gadolínio (Gd) 37

Figura 2.27 – Curvas de Arrhenius para soluções sólidas de CDG com diferentes concentrações de gadolínio (Gd). 39

Figura 2.28 – Influência da concentração de dopante na condutividade elétrica de soluções sólidas de CDG a 600°C (Gd). 39

Figura 2.29 – Difratogramas de raios-X de filmes finos de CeO_2 preparados a partir de uma solução precursora com concentração de 0,05 M depositados a 300 °C: (a) como depositados e (b) tratados termicamente a 450 °C por 2h. 40

Figura 2.30 – Difratogramas de raios-X de filmes finos de CDG preparados a partir de uma solução precursora de concentração (a) 0,04 M e (b) 0,05 M e tratados termicamente a 450 °C por 3h. 40

Figura 2.31 – Micrografias de MEV de filmes CDG tratados termicamente a 450 °C por 3h: (a) amostra (A), (b) amostra B e (c) amostra B tratada termicamente a 450 °C por 8 h. 41

Figura 2.32 – Variação de ln (σT) com 1000/T para filmes de CDG preparadas a partir de uma solução com concentração de 0,04 M. 42

Figura 2.33 – Diagrama esquemático da Fronteira Tripla Fase para o Anodo Ni-ZEI. 43

Figura 3.1 – Metodologia empregada para a produção e caracterização dos filmes de CDG. 46

Figura 3.2 – Diagrama esquemático do sistema de deposição por spray pirólise disponível na Oficina de Filmes do LAMAV/CCT/UENF. 49

Figura 4.1 – Difratogramas de raios-X de substratos de quartzo tratados termicamente a 1000 °C por 6 horas em atmosfera ambiente (a). Substratos de quartzo não tratados termicamente (b). 55

Figura 4.2 – Difratogramas de raios-X para filmes de CDG depositados com diferentes concentrações de dopante (Gd), na condição de como depositados e tratados termicamente a 1000 °C por 6h. 57

Figura 4.3 – Difratogramas de raios-X para (a) Filmes de CDG (amostra A) (b) Filmes de CDG (Amostra B). 60

Figura 4.4 – Micrografias obtidas por MEV de filmes de CDG depositados sobre substrato de quartzo a 400 °C durante 10 min. (a) fluxo de 2 mL/min, (b) fluxo de 3 mL/min. 61

Figura 4.5 – Micrografias obtidas por MEV de um filme de CDG (20%at Gd) depositado a 400 °C durante 10 min com um fluxo de solução de 1mL/min. (a) superfície e (b) seção transversal. 61

Figura 4.6 – Micrografias obtidas por MEV de filmes de CDG depositados sobre substrato de quartzo a 400 °C durante 20 min. (a) Filmes depositados usando como solvente, na solução precursora, 50% de álcool e 50% de água. (b) Filmes depositados usando como solvente, na solução precursora, 30% de álcool e 70% de água. 62

Figura 4.7 – Micrografias de AFM para filmes de CDG (20%at de Gd) depositados sobre quartzo, tratados termicamente a: (a) 800 °C e (b) 1000 °C por 6 h. 63

Figura 4.8 – Análise de EDS para filmes de CDG depositados a 400 °C durante 10 min com um fluxo de solução de 2mL/min. 65

Figura 4.9 – Análise de EDS para filmes de CDG. (a) Micrografia obtida por MEV do filme e a correspondente distribuição dos elementos (b) Ce, (c) Gd. 65

Figura 4.10 – Variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para filmes de CDG depositados sobre quartzo com diferentes concentrações de dopante. 67

Figura 4.11 – Variação da retração linear diametral (a) e (b) para anodos de NiO-CDG tratados termicamente a 1000 °C e 1200 °C, respectivamente, por 6 h. 68

Figura 4.12 – Variação da retração linear da espessura (a), (b) e (c) para anodos de NiO-CDG tratados termicamente a 1000, 1200 e 1400 °C, respectivamente, por 6 h. 69

Figura 4.13 – Variação da perda de massa (a) e (b) para anodos de NiO-CDG, com diferentes teor de amido, tratados termicamente a 1000 e 1200 °C, respectivamente. 70

Figura 4.14 – Variação da porosidade aparente (a), (b) e (c) para anodos de NiO-CDG tratados termicamente a 1000, 1200 e 1400 °C, respectivamente, por 6 h. 71

Figura 4.15 – Difratogramas de raios-X para anodo não tratado termicamente (a), tratado termicamente a 1000 e 1400 °C por 6 h, (b) e (c), respectivamente. 73

Figura 4.16 – (a) Anodo antes do tratamento térmico. (b) Anodo depois de tratado termicamente a 1000 °C por 6 h em atmosfera ambiente. 74

Figura 4.17 – Micrografias de MEV da superfície de anodos (NiO-CDG) contendo 6%p de amido. (a) e (b) não tratados termicamente, (c) e (d) tratados termicamente a 1000 °C por 6 h e (e) e (f) tratados termicamente a 1400 °C por 6 h. 75

Figura 4.18 – Micrografias de MEV da seção transversal de anodos (NiO-CDG) contendo 6%p de amido. (a) e (b) não tratados termicamente, (c) e (d) tratados termicamente a 1000 °C por 6 h e (e) e (f) tratados termicamente a 1400 °C por 6 h. 76

Figura 4.19 – Micrografias de MEV da seção transversal de anodos (NiO-CDG) sem adição de amido. (a) e (b) tratados termicamente a 1000 °C por 6 h e (c) e (d) tratados termicamente a 1400 °C por 6 h. 77

Figura 4.20 – Micrografias de MEV da seção transversal de anodos (NiO-CDG) com 3%p de amido. (a) e (b) tratados termicamente a 1000 °C por 6 h e (c) e (d) tratados termicamente a 1400 °C por 6 h. 78

Figura 4.21 – Análise de EDS para anodo NiO-CDG com 6%p de amido tratado termicamente a 1000 °C por 6 h. 78

Figura 4.22 – Análise de EDS para anodo NiO-CDG com 6% em peso de amido. (a) MEV do anodo e a correspondente distribuição dos elementos (b) Ni, (c) Ce e (d) Gd. 79

Figura 4.23 – Variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para anodos de NiO-CDG com 0, 3 e 6%p de amido tratados termicamente a 1000 °C por 6 h. 80

Figura 4.24 – Variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para anodo de NiO-CDG com 6%p de amido tratado termicamente a 1000 °C por 6 h. 81

Figura 4.25 – Difratogramas de raios-X para (a) anodo de NiO-CDG e (b) filme de CDG tratados termicamente a 1000 °C por 6h. O filme foi depositado durante 10 min, utilizando um fluxo de solução de 2 mL/min. 83

Figura 4.26 – Difratogramas de raios-X para (a) anodo de NiO-CDG e (b) filme de CDG tratados termicamente a 1000 °C por 6h. O filme foi depositado durante 20 min, utilizando um fluxo de solução de 2 mL/min. 84

Figura 4.27 – Micrografias obtidas por MEV de um filme de CDG depositado sobre anodo de NiO-CDG tratado termicamente a 1000 °C por 6 h com adição de 6 % em peso de amido. 85

Figura 4.28 – Análise de EDS para filmes de CDG depositados sobre anodo de NiO-CDG a 400 °C durante 20 min com um fluxo de solução de 2mL/min. 86

Figura 4.29 – Análise de EDS para filmes de CDG. (a) MEV do filme e a correspondente distribuição dos elementos (b) Ce, (c) Gd. 86

Figura 4.30 – Micrografias obtidas por MEV de um filme de CDG depositado sobre anodo de NiO-CDG tratado termicamente a 1400 °C por 6 h com adição de 6 % em peso de amido. 87

Figura 4.31 – Variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura de medida para filme de CDG depositado sobre anodo de NiO-CDG. 88

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Características dos diferentes tipos de pilhas a combustível. 05

Tabela 2.2 **–** Vantagens e desvantagens apresentadas para cada tipo de pilha a combustível. 06

Tabela 2.3 – Propriedades relevantes do óxido de cério (CeO_2). 12

Tabela 2.4 – Parâmetro de rede e tamanho médio de cristalito em função da concentração do dopante (Gd). 38

Tabela 4.1 – Valores do tamanho de cristalito (D), largura de pico a meia altura (LPMA), intensidade (I) dos picos difratados e parâmetro de rede (a), calculados para as reflexões (111) e (200). Os termos, (%Gd), (TT), (NT), correspondem, respectivamente, a concentração de dopante (gadolínio), filme tratado termicamente e filme não tratado termicamente. 58

Tabela 4.2 – Parâmetro de rede dos filmes depositados e dos padrões JCPDS, referentes à direção (111), para adição de dopante (Gd) variando entre 0 e 30%. 58

Tabela 4.3 – Concentração em peso e atômica encontrada para os filmes de CDG. Os filmes foram depositados em uma temperatura de substrato de 400 °C durante 10 minutos, com fluxo de solução de 2mL/min, sendo tratados termicamente a 1000 °C por 6h. 64

Tabela 4.4 – Influência do teor amido e do tratamento térmico na massa específica (ρ) de anodos de NiO-CDG. 72

NOMENCLATURA

CDG – Cério dopado com gadolínio

CDI – Cério dopado com ítrio

CDS – Cério dopado com samário

CFC – Cúbica de face centrada

CFLE – Cobaltita férrica de lantânio dopada com estrôncio

CVD – Deposição química por vapor

FTF – Fronteira de tripla fase

JCPDS – “Joint Commitee on Difraction Standards”

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

PaCOS-TI – Pilha a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária

PCA – Pilha a combustível alcalina

PCAF – Pilha a combustível de ácido fosfórico

PCCF – Pilha a combustível de carbonato fundido

PCEMP – Pilha a combustível de membrana polimérica

PCMD – Pilha a combustível com metanol direto

PLD – Deposição por Laser Pulsado

PVD - Deposição física por vapor

ZEI – Zircônia estabilizada com ítria

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

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE CDG DEPOSITADOS POR SPRAY PIRÓLISE SOBRE QUARTZO E NiO-CDG

Josemar de Souza

28 de Maio de 2012

Orientador: Prof. Herval Ramos Paes Jr.

Nesta tese, filmes de CDG foram depositados por spray pirólise sobre substratos de quartzo e anodos de NiO-CDG. Os substratos de NiO-CDG foram prensados uniaxialmente com 100 MPa. Para aumento da porosidade foi adicionado amido solúvel com concentração variando de 3 a 9% em peso. Os anodos obtidos apresentaram-se policristalinos, com porosidade variando entre 16 e 58%. A condutividade elétrica dos anodos atingiu valores de até 3,47 x10^{-2} $\Omega^{-1}cm^{-1}$ a 500 °C, apresentando uma energia de ativação de 0,536 ± 0,014 eV.

Os filmes depositados sobre quartzo apresentaram-se policristalinos, densos, livres de trincas e com uma boa distribuição dos elementos cério (Ce) e gadolínio (Gd). A dopagem propiciou a elevação da condutividade elétrica dos filmes em relação à condutividade dos filmes intrínsecos, atingindo valores de até 1,14 x 10^{-2} $\Omega^{-1}cm^{-1}$ a 600 °C. Os valores de energia de ativação encontrados para os filmes de CDG variaram entre 0,74 e 0,93 eV, para diferentes concentrações de dopagens.

Os filmes depositados sobre anodos de NiO-CDG apresentaram-se policristalinos e densos, porém, trincas foram observadas na microestrutura dos mesmos. A dopagem propiciou a elevação da condutividade elétrica dos filmes em relação à condutividade dos filmes intrínsecos, atingindo valores de até 1,6 x 10^{-2} $\Omega^{-1}cm^{-1}$ a 600 °C. Os valores de energia de ativação encontrados para diferentes concentrações de dopagens dos filmes variaram entre 0,74 e 0,81 eV.

A técnica spray pirólise, de um modo geral, se mostrou eficiente na produção de filmes de CDG, permitindo produzir filmes policristalinos, em alguns casos, livres de tricas e com elevada condutividade elétrica e baixa energia de ativação, os quais apresentam propriedades apropriados para serem aplicados como eletrólitos em PaCOS-TI.

Thesis abstract presented to CCT-UENF as part of the requirements for obtaining the Doctor degree in Materials Science and Engineering.

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF GDC FILMS DEPOSITED BY SPRAY PYROLYSIS ON QUARTZ AND NiO-GDC

Josemar de Souza

May 28th, 2012

Advisor: Herval Ramos Paes Jr.

In this thesis, GDC films were deposited by spray pyrolysis on quartz and anodes of the NiO-GDC substrates. The NiO-GDC substrates were uniaxially pressed at 100 MPa. To increase the porosity was added soluble starch at concentrations ranging from 3 to 9% by weight. The anodes obtained showed up polycrystalline with porosity ranging from 16 to 58%. The electrical conductivity of anodes reached values up to 3,47 x 10^{-2} Scm^{-1} to 500 °C, with an activation energy of 0.536 ± 0.014 eV.

The films deposited on quartz showed up polycrystalline, dense, and free of cracks with a good distribution of the cerium (Ce) and gadolinium (Gd) elements. The doping provided the increase in the electrical conductivity of the films in relation to the conductivity of the intrinsic films, reaching values up to 1,14 x 10^{-2} Scm^{-1} at 600 °C. The values of activation energy for the GDC films ranged between 0.74 and 0.93 eV, for different doping concentrations.

The films deposited on NiO-GDC anodes showed up polycrystalline and dense, however, cracks were observed in their microstructure. The doping provided the increase in the electrical conductivity of the films in relation to the conductivity of the intrinsic films, reaching values up to 1,60 x 10^{-2} Scm^{-1} at 600 ° C. The values of activation energy for different doping concentrations of the films ranged between 0.74 and 0.81 eV.

The spray pyrolysis technique, in general, was efficient in producing films GDC, allowing to produce polycrystalline films, in some cases, free of cracks, with high electrical conductivity and low activation energy, which have suitable properties to be applied as electrolytes in IT-SOFCs.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1 – ASPECTOS GERAIS

A busca de alternativas para a produção de energia com baixo custo, confiabilidade e não agressiva ao meio ambiente vem se firmando nas últimas décadas como prioridade nas grandes potências. As pesquisas por fontes alternativas tornaram-se prioritárias e emergenciais, pois podem vir a amenizar o problema do déficit energético mundial em curto prazo e até mesmo acabar com esse problema em longo prazo. Um dos maiores desafios mundiais é promover o aumento da quantidade e da qualidade do sistema energético, enfatizando o uso eficiente dos recursos energéticos renováveis. Dentro dos diferentes métodos tecnológicos empregados para geração de energia elétrica, destacam-se os sistemas de pilhas a combustível, também denominadas células a combustível. Esses sistemas são conhecidos por converter com eficiência a energia química de determinados combustíveis em energia elétrica, visando a menor emissão de poluentes possíveis. [Amado, R. S., et *al.*, 2007; Weber, A., et *al*., 2004]. Os tipos de pilhas a combustível desenvolvidos atualmente são descritos, sucintamente, na seção 2.1.

As pilhas a combustível do tipo PaCOS têm atraído a atenção da comunidade científica por permitirem o uso de vários tipos de combustíveis, como hidrogênio, etanol, propano, etc. Nesse contexto, a zircônia estabilizada com ítria (ZEI) é o material que mais se tem utilizado para fabricação de eletrólitos em pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS). Propriedades como elevada estabilidade térmica e química, assim como, condução puramente iônica numa vasta gama de condições, fazem da ZEI um material muito utilizado na construção das pilhas do tipo PaCOS nos dias de hoje. Entretanto, este tipo de pilha opera na faixa de temperatura de 900 – 1000 º C. Estas elevadas temperaturas impõem uma série de restrições quanto à seleção dos materiais empregados nestes dispositivos. A redução da temperatura de operação para uma temperatura intermediária (TI) de 500 – 800 °C é o principal desafio das atividades de pesquisa em pilhas do tipo PaCOS. Sendo assim, uma redução na temperatura de operação pode melhorar significativamente a estabilidade e desempenho da pilha por um longo período, além de ampliar a seleção de materiais, permitindo o uso de interconectores metálicos, os

quais apresentam menor custo que os interconectores cerâmicos [Amado, R. S., et *al.*, 2007; Zhang, T. S. et *al.*, 2005].

Nos últimos anos diversos pesquisadores, utilizando-se de diferentes técnicas, vêm buscando o desenvolvimento de pilhas do tipo PaCOS com uso de eletrólitos alternativos, como: eletrólitos a base de céria (CDG, CDS, CDI), a base de gálio e lantânio (GLDEM), a base de bismuto (BiO, BiVCuO), etc [De Florio, D. Z. et *al.*, 2004]. Neste trabalho optou-se por produzir eletrólitos a base de céria, devido a céria dopada com gadolínio apresenta maior condutividade iônica que boa parte dos eletrólitos alternativos, além de boa estabilidade química em temperaturas consideradas intermediárias (500 – 800 °C) para uma PaCOS, [Zhen, Y. D. et *al.*, 2008; Zhang, T. S. et *al.*, 2005].

A presente tese visou a produção e caracterização de anodos de NiO-CDG preparados por prensagem uniaxial e de filmes a base de céria dopados com gadolínio (CDG) preparados por meio da técnica de deposição spray pirólise. Na qual os filmes de CDG foram produzidos visando sua aplicação como eletrólito em pilhas do tipo PaCOS suportadas pelo anodo de NiO-CDG. Além da produção dos anodos de NiO-CDG e filmes de CDG o presente trabalho visou também:

- Investigar as propriedades estruturais, morfológicas e elétricas dos anodos de NiO-CDG e filmes de CDG;
- Investigar o efeito da adição de amido e da temperatura de tratamento térmico na porosidade, retração linear e perda de massa dos anodos NiO-CDG;
- Investigar a influência de alguns dos parâmetros de deposição existentes na técnica spray pirólise nas propriedades dos filmes de CDG.

A principal motivação para o desenvolvimento desta tese foi devido à necessidade de aprimorar a produção de filmes a base de céria dopados com gadolínio (CDG) utilizando a técnica de deposição spray pirólise. Uma vez que a produção de eletrólitos na forma de filmes trata-se de um estudo recente e os resultados obtidos mostram que esses eletrólitos ainda não apresentam as características ideais para a aplicação em pilhas do tipo PaCOS. Além disso, a produção desses filmes com a técnica spray pirólise é ainda menos comum, existindo poucos dados referentes à produção de filmes de CDG utilizando esta

técnica, sendo que, nenhum trabalho foi encontrado referindo-se ao estudo do crescimento de filmes de CDG sobre anodos de NiO-CDG utilizando a técnica spray pirólise. Outros aspectos que motivaram a produção desta tese são destacados a seguir:

- Contribuir para o desenvolvimento de pilhas do tipo PaCOS, pois ainda não existem produtos comerciais que se utilizam de pilhas que operam em temperaturas intermediárias (500-800 °C), sejam as preparadas utilizando materiais na forma mássica ou de filme.
- Abrir mais uma perspectiva de uso do sistema de deposição por spray pirólise, pois se trata de uma técnica recente na produção de filmes de CDG. Além disso, o sistema de deposição por spray pirólise oferece baixo custo comparado a outros métodos de deposição mais sofisticados, além de permitir a produção de filmes com múltiplos componentes (elementos químicos) com maior versatilidade que outras técnicas de deposição;
- Obtenção de um melhor conhecimento das propriedades de filmes de céria e CDG, devido a sua aplicabilidade em diversas áreas tecnológicas, como: dispositivos opto-eletrônicos, camadas eletrocrômicas, sensores, catalisadores, camadas resistentes a corrosão, eletrólitos em PaCOS, etc;
- A região Norte Fluminense, particularmente São Francisco de Itabapoana, apresenta jazida de minérios de terras-raras, o que possibilita mais uma finalidade tecnológica para as terras raras encontradas neste município.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – INTRODUÇÃO

Na atual disputa pelo mercado energético, surgem todos os dias novas tecnologias, as quais buscam a melhoria de qualidade de um produto, ou serviço. De um modo geral tem-se procurado fidelizar tecnologias que fazem uso racional de energia e economia de recursos naturais, visando à busca pelo desenvolvimento sustentável. Dentro deste contexto e das diversas alternativas energéticas destacam-se a utilização de pilhas a combustível por permitirem a obtenção de energia limpa e de alto rendimento [Weber, A., *et al.*, 2004].

Pilha a combustível é um dispositivo eletroquímico, que realiza a conversão de energia gerada por uma reação eletroquímica em energia elétrica, sendo um método altamente eficiente de geração de eletricidade e, em alguns casos, de calor. Os combustíveis mais utilizados são hidrogênio e substâncias que através de reforma gerem hidrogênio, como gás natural, hidrocarbonetos, metanol e biogás. Usando hidrogênio puro como combustível este dispositivo somente produz água, eliminando assim todas as outras possíveis emissões [Amado, R. S., *et al.*, 2007].

Pilhas (células) a combustível são usualmente classificadas pelo eletrólito empregado, uma vez que este determina a temperatura de operação e o tipo de configuração da pilha. Uma exceção a essa classificação é a pilha a combustível com metanol direto (PCMD), na qual o anodo é alimentado diretamente com metanol, sem a reforma prévia deste. Uma segunda classificação pode ser feita segundo a temperatura de operação. Há assim, dispositivos de temperatura baixa, intermediária e alta. Pilhas a combustível de baixa temperatura ($T < 250$ ºC) são a alcalina (PCA), a de membrana polimérica (PCEMP), a de metanol direto (PCMD) e a de ácido fosfórico (PCAF). As pilhas a combustível de temperaturas intermediária e alta operam aproximadamente entre 500 e 1000 ºC e dois tipos diferentes têm sido desenvolvidos: a pilha a combustível de carbonato fundido (PCCF) e a pilha a combustível de óxido sólido (PaCOS) [De Florio, D. Z. *et al.*, 2004; Weber, A. *et al.*, 2004; Amado, R. S. *et al.*, 2007]. As características dos diferentes tipos de pilhas a combustível são apresentadas na Tabela 2.1.

Todos os sistemas de operação apresentam características peculiares, por exemplo, as células de baixa temperatura apresentam como principal vantagem a reduzida temperatura de trabalho, o que leva a uma grande economia da energia usada na operacionalização do sistema além de um prolongamento da vida útil das

mesmas. No entanto estas células operam principalmente, com combustível de gás hidrogênio, o que pode levar a dificuldades para produção em grande escala, além de apresentarem em geral menor eficiência de conversão e baixa resistência química a corrosão [De Jonghe *et al*., 2003], [Stone e Morrison, 2002]. Por outro lado, as pilhas que funcionam em altas temperaturas e em temperaturas intermediárias podem realizar a reforma interna do combustível, devido suas maiores

Tabela 2.1 – Características dos diferentes tipos de pilhas a combustível [De Florio, D. Z. *et al.*, 2004; Weber, A. *et al.*, 2004; Amado, R. S. *et al.*, 2007].

Tipos de Pilhas a Combustível	**Eletrólito mais usado**	**Temperatura de operação (ºC)**	**Aplicações**	**Potência**
Eletrólito de Membrana Polimérica (PCEMP)	Polímeros Orgânicos	60 – 120	Veículos, residências, aparelhos portáteis.	5-250 kW
Alcalina (PCA)	Solução aquosa de Hidróxido de Potássio	65 – 220	Veículos e unidades estacionárias.	5-150 kW
Ácido Fosfórico (PCAF)	Ácido Fosfórico líquido	160 – 220	Unidades estacionárias.	50kW-11MW
Óxido Sólido (PaCOS)	Zircônia Estabilizada com Ítria (ZEI)	500-1000	Veículos, unidades estacionárias, co-geração de energia e calor.	100kW-250kW
Carbonato Fundido (PCCF)	Solução líquida de lítio, sódio e/ou carbonato de potássio (CO_3^{-2})	500 – 800	Unidades estacionárias e co-geração de energia e calor.	100kW-2MW
Metanol Direto (PCMD)	Polímeros Orgânicos	60 – 120	Equipamentos portáteis: celulares, laptops, filmadoras.	5kW

temperaturas de operação, apresentando também maior rendimento devido a possibilidade de co-geração de energia (energia elétrica mais térmica). Porém, apresentam também desvantagens devido às maiores temperaturas de operação, como: menor vida útil de operação, início do funcionamento mais lento, materiais de revestimento mais caros devido as maiores temperaturas de operação, etc. A tabela 2.2 mostra as vantagens e desvantagens apresentadas para cada tipo de pilha a combustível.

Tabela 2.2 – Vantagens e desvantagens apresentadas para cada tipo de pilha a combustível [De Florio, D. Z. *et al.*, 2004; Weber, A. *et al.*, 2004; Amado, R. S. *et al.*, 2007].

Tipo	Vantagens	Desvantagens
PCEMP	* Inicio do funcionamento mais rápido; * Alta densidade de potência.	*Contaminação do catalisador pelo CO; * Elevado custo da membrana e do catalisador.
PCA	* Excelente eficiência elétrica; * Cinética da redução do O_2 favorável.	* Utiliza O_2 e H_2 extremamente puros.
PCAF	* Tecnologia mais avançada; * Tolerância a algumas impurezas como CO e S.	* Necessita de um reformador do gás H_2, e purificador p/ eliminar excesso de impurezas.
PaCOS	* Alta eficiência; * Reforma interna do gás H_2 pelas altas temp. do sistema.	* Restrições à utilização de certos materiais, * Início do funcionamento mais lento.
PCCF	* Reforma interna, * tolerância a CO/CO_2 e catalisadores a base de níquel.	* Problemas com corrosão * Restrição ao uso de certos materiais.
PCMD	* Praticidade no reabastecimento * Bom rendimento.	*Contaminação da membrana e do catalisador pelo CO – utilização de outros materiais.

2.2 – PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO (PaCOS)

As pilhas de óxido sólido são dispositivos bastante eficientes na conversão da energia química em energia elétrica, apresentando um rendimento de 50%. Podendo chegar a um rendimento global de 70 a 90% quando aproveitado o vapor de água, que é gerado como subproduto deste dispositivo [Weber, A. *et al.*, 2004].

Nas pilhas do tipo PaCOS o oxigênio na forma de íon (O^{2-}), se difunde no sentido catodo-eletrólito-anodo. Ao entrar em contato com o hidrogênio na interface eletrólito/anodo, eles reagem entre si formando água e liberando dois elétrons por cada molécula de água formada. Estes elétrons são recolhidos por um condutor elétrico transformando diretamente parte da energia de reação em eletricidade [De Florio, D. Z. *et al.*, 2004]. A Figura (2.1) mostra o esquema de funcionamento de uma pilha do tipo PaCOS.

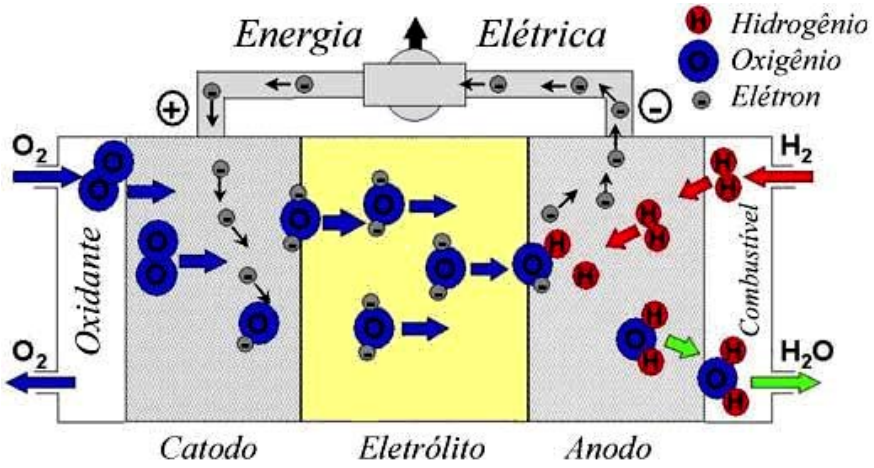


Figura 2.1 – Figura esquemática mostrando o funcionamento de uma pilha a combustível de óxido sólido. Adaptado de http://www.iwe.uni-karlsruhe.de/print/sofc.php (acessado em 13/04/2008).

O ciclo de produção da corrente elétrica nas pilhas do tipo PaCOS começa quando os elétrons gerados no anodo atingem o catodo (realizando um trabalho via circuito elétrico externo), ionizando as moléculas de oxigênio ($1/2O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$) e produzindo íons O^{2-}. Estes últimos migram do catodo, através do eletrólito, até o anodo, onde oxidam o gás combustível hidrogênio ($H_2\ O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$), formando moléculas de água e completando o ciclo. Como os íons movem-se do cátodo para o anodo, diferentemente de outras tecnologias de pilha a combustível, os produtos da reação se acumulam no anodo ao invés de se acumularem no cátodo.

No caso da utilização de combustíveis que não sejam hidrogênio puro, por exemplo, usando hidrocarbonetos (metano) as reação no anodo podem ser descritas da seguinte forma [Minh, N. Q., 2004]:

$$CH_4 + 4O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 8e^- \quad \text{Eq. 2.1}$$

Outras reformas internas podem ocorrer na conversão de hidrocarbonetos em hidrogênio:

$$CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO \quad \text{Eq. 2.2}$$

$$CH_4 + 2H_2O \rightarrow 4H_2 + CO_2 \quad \text{Eq. 2.3}$$

Seguidas por:

$$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^- \quad \text{Eq. 2.4}$$

$$CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^- \quad \text{Eq. 2.5}$$

Segundo dados da literatura [Brandon, N. P. *et al.* 2003; De Florio, D. Z. *et al.*, 2004; Weber, A. *et al.*, 2004; Amado, R. S. *et al.*, 2007] as principais propriedades requeridas dos componentes de uma pilha a combustível de óxido sólido são destacadas a seguir:

<u>Eletrólito</u>

- Condutividade predominantemente iônica e alta (maior que 10^{-2} $\Omega^{-1}cm^{-1}$);
- Densidade suficientemente alta (96 a 98% da teórica – 7,24 g/cm^3) para agir como material de vedação aos gases;
- Estabilidade química e eletroquímica em relação às atmosferas redutora e oxidante;
- Estabilidade cristalográfica na temperatura de uso, etc.

<u>Catodo e Anodo</u>

- Condutividade predominantemente eletrônica e elevada;
- Porosidade adequada para permitir o fluxo do gás (20 a 40%);
- Estabilidade química e eletroquímica em atmosfera oxidante, para o catodo, e estabilidade química e eletroquímica em atmosfera redutora, para o anodo;

- Estabilidade cristalográfica na temperatura de uso, etc.

Interconector

- Alta condutividade eletrônica;
- Alta condutividade térmica;
- Baixa permeabilidade para oxigênio e hidrogênio, para minimizar a combinação direta do oxidante e combustível durante a operação da pilha;
- Estabilidade química e eletroquímica em ambas as atmosferas, oxidante e redutora, desde a temperatura ambiente até a temperatura de operação;
- Estabilidade cristalográfica na temperatura de uso, etc.

As pilhas a combustível do tipo PaCOS podem ser classificadas de diferentes maneiras, como por exemplo, através do formato de sua construção. Diferentes formatos de pilhas do tipo PaCOS têm sido desenvolvidos nos últimos anos. O formato tubular, desenvolvido pela Siemens–Westinghouse, tem uma estrutura vedada que aumenta sua estabilidade, eliminando a necessidade de um selante para vedá-la. A pilha (Figura 2.2) consiste de um catodo na forma de um tubo cerâmico, prensados e então sinterizados. Os outros componentes da pilha são depositados, sobre esse tubo, na forma de filmes, geralmente utilizando-se a técnica de deposição eletroquímica em fase de vapor [Amado, R. S. *et al.*, 2007].

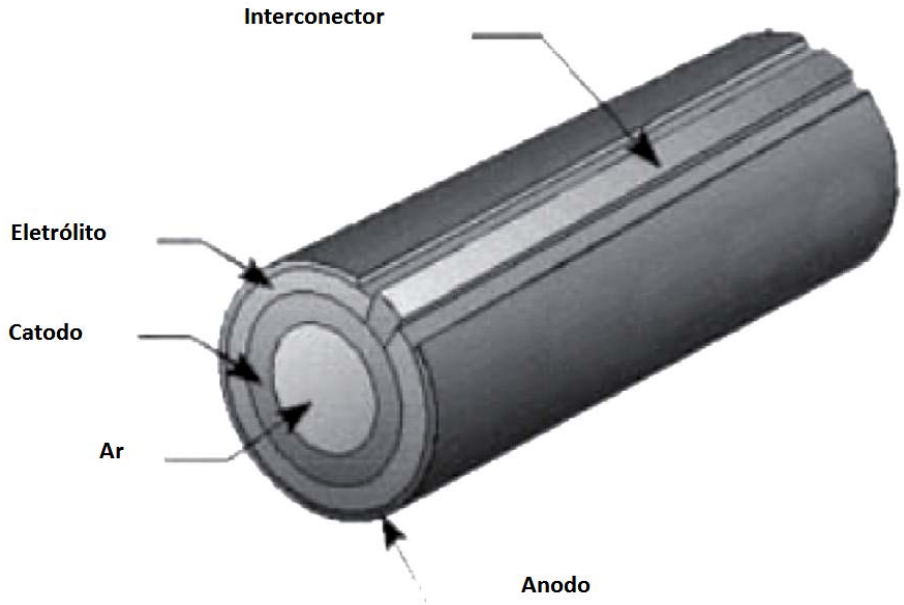


Figura 2.2 – Esquema de uma pilha a combustível de óxido sólido do tipo tubular fabricada pela Siemens – Westinghouse adaptada de Amado, 2007.

Um tipo diferente de formato de pilha do tipo PaCOS, o planar circular, foi desenvolvido pela empresa Sulzer-Hexis (Figura 2.3). Pode ser utilizado para pequenas plantas de cogeração de energia. O interconector, neste caso, serve como um trocador de calor e como um coletor de corrente [Amado, R. S. *et al.*, 2007].

O formato planar retangular (Figura 2.4) é, em princípio, o mais eficiente e o mais barato dos três, tendo como desvantagem a fácil ocorrência de trincas, se comparado com as pilhas tubular e planar circular. Os interconectores, ou placas bipolares, são fabricados com materiais cerâmicos ou ligas metálicas resistentes ao calor. Entretanto, durante os vários ciclos térmicos da pilha, a diferença do coeficiente de expansão térmica entre os materiais dos interconectores e do eletrólito pode provocar trincas na região de vedação [Amado, R. S. *et al.*, 2007].

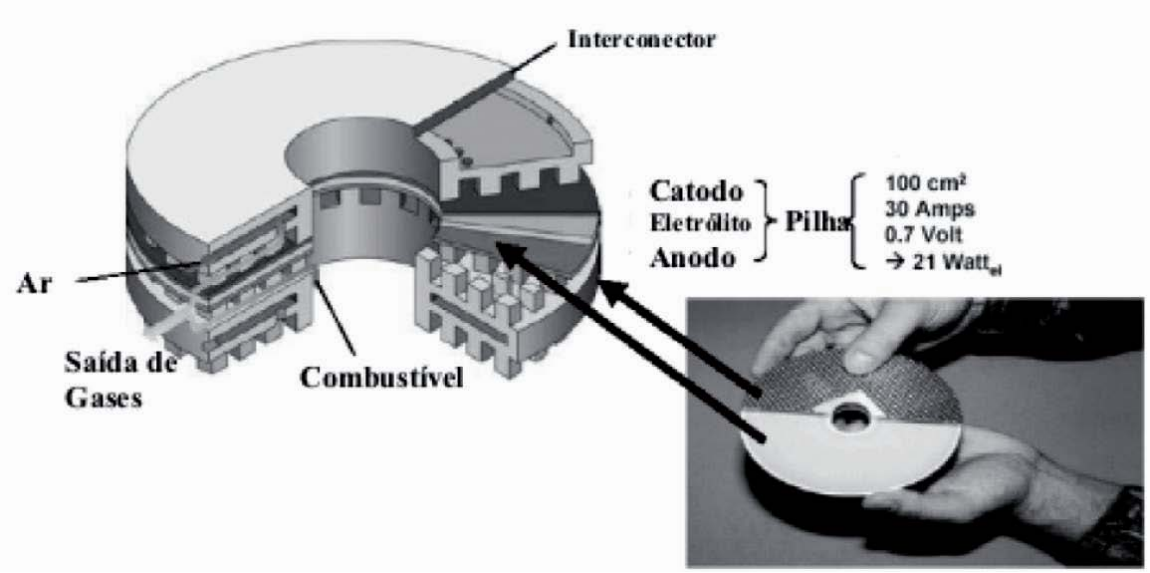


Figura 2.3 – Esquema de uma pilha a combustível de óxido sólido fabricada pela HEXIS (“Heat Exchanger Integrated Stack”) [Amado, R. S. *et al.*, 2007].

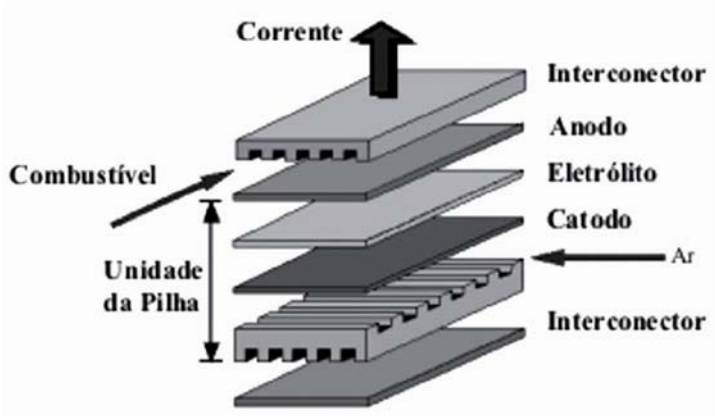


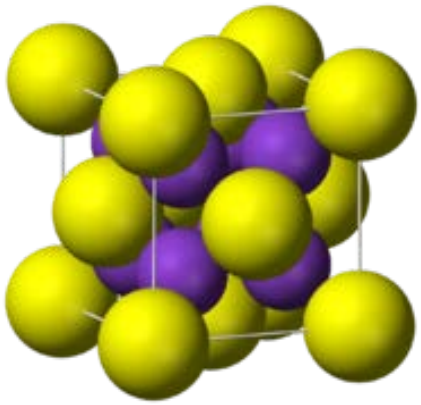
Figura 2.4 – Esquema de uma pilha a combustível de óxido sólido planar retangular [Amado, R. S. *et al.*, 2007].

Uma barreira significativa para as pilhas a combustível de um modo geral, inclusive pilhas a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária (PaCOS - TI), são a resistência do eletrólito e a alta resistência de polarização dos eletrodos, as quais acarretam a diminuição do rendimento da pilha. Os mecanismos responsáveis por essas perdas por polarização nos eletrodos e eletrólito são: polarização química, associada com a energia de ativação das etapas dos processos eletroquímicos, estando diretamente relacionada com a velocidade das reações eletroquímicas que ocorrem nos eletrodos; polarização por concentração, à medida que os reagentes são consumidos nos eletrodos, pelas reações eletroquímicas, ocorre uma perda de potencial relacionada com a formação de um gradiente de concentração ao redor dos eletrodos, este gradiente está associado com a difusão dos reagentes e dos produtos. Polarização ôhmica ou de resistência (R), relacionada principalmente com as perdas ôhmicas que ocorrem em função da resistência ao fluxo de íons no eletrólito, as resistências ao fluxo de elétrons através dos eletrodos também contribuem para esta polarização. [Amado, R. S. *et al.*, 2007; Zhen, Y. D. *et al.*, 2008]. Para superar estes problemas os seguintes procedimentos são normalmente adotados: diminuir a espessura do eletrólito, desenvolver eletrólitos com materiais alternativos que apresentem alta condutividade iônica em temperaturas intermediárias e minimizar a resistência de polarização dos eletrodos, otimizando a interface eletrólito/eletrodo, assim como, as propriedades requeridas dos eletrodos. Nos últimos anos, esforços consideráveis tem sido devotados ao desenvolvimento de pilhas do tipo PaCOS com eletrólitos a base de céria na forma de filme. Isso se deve ao fato da condutividade iônica da céria dopada ser muito maior que a da zircônia estabilizada com Ítria na faixa de temperatura de 500 – 800°C [Leng, Y. J. *et al.*, 2004], [Liu, Q. L. *et al.*, 2006], [Zhen, Y. D. *et al.*, 2008].

2.3 – O ÓXIDO DE CÉRIO

O óxido de cério (CeO_2) possui uma estrutura cúbica de face centrada do tipo fluorita, grupo espacial Fm3m [Callister, 1997], similar ao óxido de zircônio, com número de coordenação igual a oito, ou seja, cada cátion está coordenado com oito ânions, um esquema das posições e coordenação dos cátions e ânions pode ser visto na Figura 2.5. Contudo, deve-se ressaltar que os íons Ce^{4+} são facilmente

reduzidos a Ce^{3+} a baixas pressões de oxigênio. O óxido de cério, assim como o óxido de zircônio, apresenta características de condutor de íons oxigênio. A condutividade iônica do óxido de cério puro é comparativamente pequena e dependente do teor de pureza dos materiais de partida (condutividade iônica intrínseca), assim a dopagem do material é utilizada para aumentar o valor da condutividade iônica. Com a dopagem, os sítios de íons tetravalentes (Ce^{4+}) são substituídos por terras raras trivalentes (R^{3+}) para produzir vacâncias de oxigênio (vacâncias aniônicas), para preservar a neutralidade elétrica. A concentração de vacâncias de íon O^{2-} é determinada pela concentração de dopantes. Se ocorrer a redução do óxido, há a formação de vacâncias e de elétrons livres, o que provoca o aumento da condutividade devido à condução eletrônica. Em altas pressões de oxigênio, as soluções de (CeO_2 - óxido de terras raras) são condutores aniônicos. Quando cátions com valência menor que a valência do íon Ce são introduzidos na rede de Ce^{4+}, a formação de vacâncias aniônicas é mais favorável energeticamente do que a formação de pares elétron-buraco.



Ce - Amarelo

O - Roxo

Figura 2.5 – Estrutura cristalina do óxido de cério (CeO_2) adaptada de http://pt.wikipedia.org/wiki/Sulfeto_de_pot%C3%A1ssio (acessado em 20/07/2012).

Na Tabela 2.3 são apresentadas algumas propriedades do óxido de cério (CeO_2) relatadas na literatura.

Tabela 2.3 – Propriedades relevantes do óxido de cério (CeO_2).

Peso molecular (Ce=140, O=16) (u.m.a.)	CeO_2 = 172 (u.m.a.)
Constante dielétrica	26 [Logothetidis *et al.*, 2004]
Ponto de fusão (ºC)	2400 [Wang *et al.*, 1995]
Densidade cristalográfica (g/cm^3)	7,13 [Appel, 1996]
Estrutura cristalina (fluorita)	CFC [Logothetidis *et al.*, 2004]

Parâmetro de rede a (nm)	0,542 [Hirai *et al.*, 1997]
Condutividade ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)	$1{,}9.10^{-5}$ [Amado *et al.*, 2007].

2.4 – PROPRIEDADES ELÉTRICAS

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

$$\rho = R\frac{A}{L} \qquad \text{Eq. 2.6}$$

R➔Resistência do material

A➔Área da secção perpendicular à direção da corrente

L➔Distância entre os dois pontos da medida

A condutividade elétrica, que é o inverso da resistividade (1/ρ), pode ser escrita como:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{RA} \qquad \text{Eq. 2.7}$$

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

$$\sigma = nq\mu \qquad \text{Eq. 2.8}$$

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

$$\sigma = \Sigma\, \sigma_i = \Sigma\, n_i\, q_i\, \mu_i \qquad \text{Eq. 2.9}$$

Na Eq. 2.9, ambos, concentração e mobilidade dos portadores, podem contribuir para uma dependência da condutividade em função da temperatura. Para materiais com banda proibida a dependência da condutividade elétrica com a temperatura pode geralmente ser descrita por uma equação do tipo Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \qquad \text{Eq. 2.10}$$

Onde Q é a energia de ativação da condução elétrica, e σ_0 é um fator pré-exponencial. É importante salientar que σ_0 pode ser dependente da temperatura e, portanto, a Eq. 2.10 pode ser escrita como:

$$\sigma = CT^{\eta} \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \qquad \text{Eq. 2.11}$$

Na Eq. 2.11 C é uma constante, e o valor de η depende do tipo de mecanismo de condução. Sendo, η = 0 para um semicondutor puro não polar (isto é um semicondutor covalente ideal), η = +1 para um sólido altamente iônico onde o mecanismo de grandes polarons opera, e η = -1 ou η = -3/2 para um sólido iônico polar onde o mecanismo de pequenos polarons (condução por saltos) opera. Deve-se notar, contudo, no caso de condutores iônicos intrínsecos, que Q representa a soma da energia de formação de defeitos (portadores de carga) e a energia de migração (mobilidade).

Uma forma mais geral da Eq. 2.11 pode incluir um fator representando a influência da atmosfera na condutividade. No caso de óxidos semicondutores, a condutividade pode ser escrita como:

$$\sigma = CT^{\eta} P_{O_2}^{\lambda_0} \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \qquad \text{Eq. 2.12}$$

O valor de λ_0 pode ser positivo ou negativo, dependendo do tipo de condutor de carga (elétrons ou buracos), e pode permanecer constante sob variadas pressões. Para uma dada temperatura (constante) a resistência do óxido é uma função somente da pressão parcial de oxigênio (Po_2) [Wang, C. C. *et al.*, 1995].

O óxido de cério (CeO_2) puro desvia-se fortemente da estequiometria em elevadas temperaturas e baixa pressão de oxigênio, e torna-se um semicondutor tipo-n deficiente em oxigênio. Isso se deve a capacidade do cério de apresentar-se como um cátion multivalente (Ce^{+4} e Ce^{+3}). Como um condutor de íons de oxigênio, a energia de ativação de sistemas baseados em CeO_2 são menores que da ZrO_2 estabilizada. Porém no CeO_2 a condução iônica perde sua predominância em temperaturas muito menores que na ZrO_2 estabilizada, devido a redução do CeO_2 [Wang, C. C. *et al.*, 1995].

2.5 – APLICAÇÕES DOS FILMES A BASE DE CÉRIA

Segundo Elidrissi e colaboradores (2000) filmes finos de óxido de cério (CeO_2) podem ser usados como isolantes de porta em transistores de silício por causa de suas propriedades físicas atrativas, tais como “gap” de 3,6 eV, elevada constante dielétrica e parâmetros de rede que combinam bem com o silício. Podem ser usados como camadas intermediárias para prevenir reações na interface entre materiais supercondutores e silício, devido a sua alta estabilidade química. Também pode ser usado em dispositivos eletrocrômicos devido a sua alta transmitância ótica na região do visível e sua capacidade de permitir a inserção/extração de grandes densidades de carga.

Segundo Arbilla e colaboradores (1996) o óxido de cério é o melhor polidor para vidros óticos, para o cristal de lentes de óculos, para o quartzo e para pedras preciosas, devido à dureza do grão. Bueno e colaboradores [Bueno *et al.*, 1997] destacam ainda o alto índice de refração do óxido de cério e a alta transmitância na região do visível e do infravermelho, propriedades que habilitam o seu uso em componentes óticos. Tsai e Tseng (1997) afirmam o mesmo e acrescentam que o mecanismo de condução iônica e a forma não estequiométrica do óxido de cério têm atraído pesquisas para seu uso como sensor de gás e também como camada isolante para crescimento epitaxial de filmes finos supercondutores. Ainda, segundo Tsai e Tseng (1997), está também renovado o interesse do uso do óxido de cério como dielétrico em capacitores com memórias de acesso aleatório do tipo dinâmica (DRAMs). Este interesse se deve a alta constante dielétrica em filmes finos obtidos pelo método de RF “magnetron sputtering”, quando comparado com o dióxido de silício.

Outra aplicação do CeO_2 é a de revestimento de metais e ligas contra corrosão (oxidação) a altas temperaturas através do controle da homogeneidade, estequiometria, microestrutura e porosidade. Czerwinski e Szpunar, (1997) usando filmes finos obtidos pelo método sol-gel, mostraram que grãos menores que 10 nm inibem o crescimento da oxidação, pois segregam Ce^{+4} nos contornos de grãos, bloqueando a difusão iônica do oxigênio nos metais, aumentando em até quatro vezes a proteção contra oxidação.

Perednis e colaboradores (2004) citam o CeO_2 dopado com ítria (CI) para aplicação como eletrólito em pilhas do tipo PaCOS de temperaturas intermediárias. Porém, ressaltam que o anodo deve ser primeiramente revestido com uma camada de ZEI para separar o mesmo do eletrólito, evitando a redução do óxido de cério.

Chiodelli e colaboradores (2005) destacam o uso do óxido de cério dopado com gadolínio (CDG) como eletrólito em pilhas a combustível devido a alta condutividade apresentada pelo mesmo. Os mesmos autores destacam ainda a aplicação desse material em sensores ou dispositivos eletroquímicos.

Rupp e colaboradores (2006) enfatizam o uso de soluções de CDG para aplicações em sensores, devido sua capacidade de rápida resposta, em contraste com os sensores convencionais. Além do seu uso em pilhas do tipo PaCOS, devido, a sua alta condutividade iônica em temperaturas intermediárias.

Dentre tantas aplicações possíveis para materiais a base de céria, torna-se, no mínimo, conveniente o estudo proposto nesta tese.

2.6 – TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES

Normalmente, as propriedades de um material na forma de filme diferem substancialmente das propriedades do mesmo material na forma mássica. Entretanto, as propriedades dos filmes são altamente dependentes dos processos de deposição.

Os processos de formação de filmes se dividem em três grupos fundamentais:

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

2 – PVD (Deposição Física por Vapor), que consiste de deposição física a partir da fase de vapor, onde as espécies que produzirão o filme são arrancadas

fisicamente de uma fonte, por temperatura (evaporação) ou por impacto de íons (Sputtering), e na forma de vapor se deslocam até o substrato, onde se condensam na forma de um filme. O ambiente de processo é mantido em baixa pressão.

3 – Deposição a partir de líquidos, conhecida como Sol Gel.

A técnica Sol Gel se divide em dois grupos:

- "Spin Coating" ➔ resume-se em depositar gotas da solução inicial sobre um substrato que apresenta um movimento de rotação [Nassar, E. J. *et al.*, 2003];
- "Dip Coating" ➔ consiste na imersão e emersão do substrato na solução precursora [Nassar, E. J. *et al.*, 2003].

2.6.1 – Pulverização Catódica (Sputtering)

A Pulverização Catódica é um método de deposição PVD, que consiste no desprendimento e ejeção do material de partida, de uma superfície sólida ou líquida, devido ao impacto de íons com transferência de momento. Este método é feito com um enchimento de uma câmara, previamente bombeada, com gás inerte, geralmente argônio (Ar), a uma pressão na faixa de 1 a 100 mTorr. Os íons (positivos) são produzidos através de uma descarga luminescente e bombardeiam o material fonte, que se encontra num potencial negativo, ejetando átomos que atravessam a região onde ocorre a descarga luminescente, para por último depositarem-se no substrato, conforme mostra a Figura 2.6.

O parâmetro mais importante desta técnica é o "sputter yield" (S) definido como o número de átomos ou moléculas ejetados a partir da superfície do alvo por íon incidente. Outros parâmetros relevantes nesta técnica são [Ohring, 1991]:

- Estado de polarização entre alvo e substrato;
- Pressão e gás de trabalho;
- Temperatura de substrato e
- Distância entre alvo e substrato.

Com relação à deposição de filmes de CeO_2 intrínsecos, utilizam-se alvos de CeO_2 com pureza de 99,99% [Bueno *et al.*, 1997]. E para filmes de CeO_2 dopados utilizam-se alvos com concentração de impurezas já fixadas.

2.6.2 – Evaporação

A técnica de deposição por evaporação é uma das técnicas do processo de deposição física por vapor (PVD) e consiste basicamente do aquecimento do material de partida (vaporização) através de resistência elétrica, radiação, feixe de elétrons ou pulsos de laser, etc. As variações desta técnica estão relacionadas com a forma pela qual a energia é fornecida ao material fonte e em relação ao tipo de reação que ocorre na câmara. As deposições são realizadas em vácuo na faixa de 10^{-6} a 10^{-10} Torr em regime de fluxo molecular, onde os átomos evaporados são projetados contra um substrato praticamente sem colisões. A pureza do material escolhido como fonte é geralmente de 99,999%. A taxa de evaporação, que indica a quantidade de átomos que atingem uma dada área em uma unidade de tempo, é controlada, sobre tudo, pela temperatura de aquecimento da fonte, que pode atingir valores superiores à temperatura de fusão do material. A Figura 2.7 apresenta um esquema do sistema de deposição por evaporação através de feixe de elétrons.

Os processos de evaporação reativa, e evaporação reativa ativada são utilizados quando se deseja obter compostos através da reação de um metal com um gás. Por este processo o fluxo de vapor do metal que fará parte do composto que se deseja obter, passa através de um gás (cuja pressão está na faixa de 1-30 mTorr) e reage com o mesmo, formando o composto desejado [Ohring, 1991].

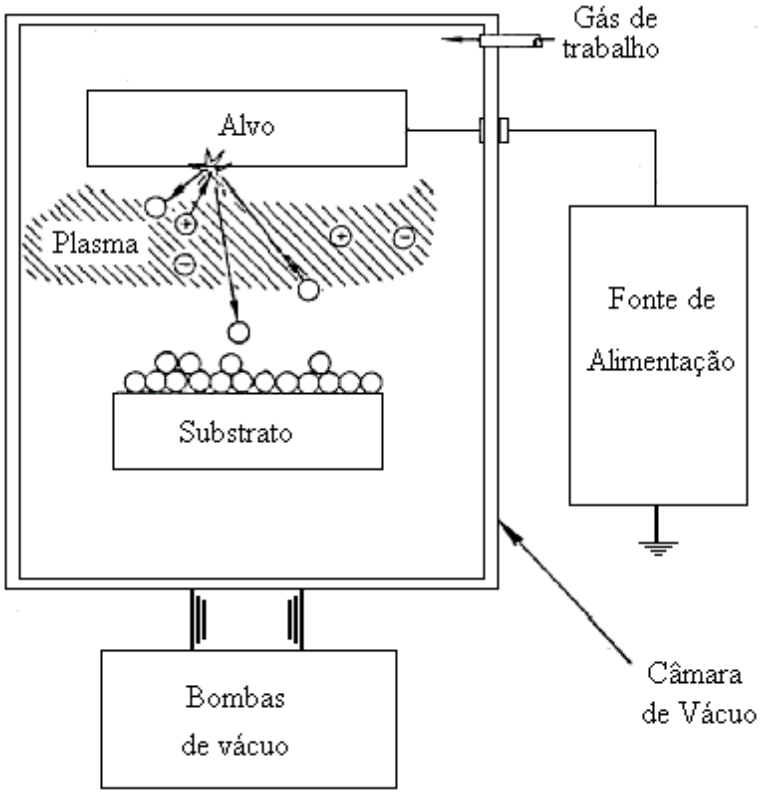


Figura 2.6 – Figura esquemática do sistema de deposição por Pulverização Catódica (Sputtering), adaptada de [www.tzm.de/.../ aufbautechnik/sputtern.htm].

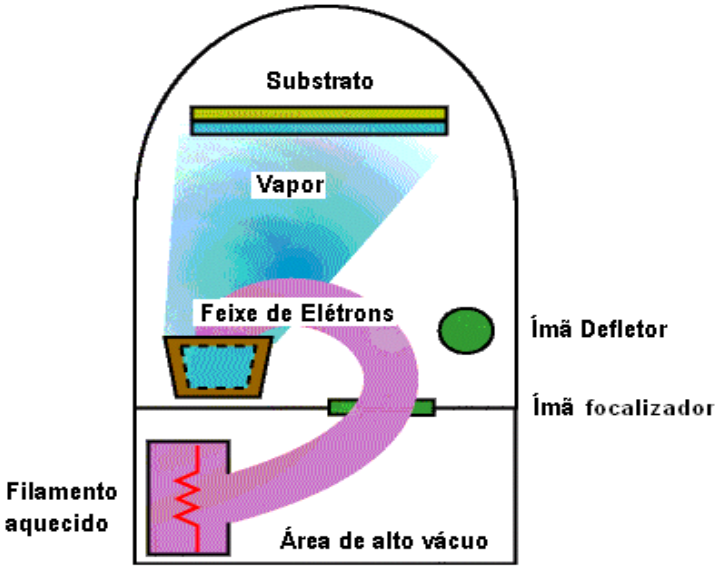


Figura 2.7 – Figura esquemática do sistema de deposição por evaporação, através de feixe de elétrons [http://www.tungsten.com/ebeam.gif].

2.6.3 – Sol-Gel

A técnica Sol-Gel consiste no empacotamento de partículas regulares, obtidas através de sois. Estes sais são compostos por aglomerados resultantes da peptização de hidróxido hidratado ou hidróxido gelatinoso. Quando a concentração da solução aumenta ou o potencial da superfície se altera, as partículas da dispersão coloidal transformam-se numa estrutura gel, que consiste em cadeias interligadas ou aglomeradas, e em seguida são depositadas por diversas técnicas: “Dip-Coating”, “Spin Coating”, “Spraying” e outras [Carvalho Jr., E., 1999]. Duas dessas técnicas são ilustradas na Figura 2.8 (a) e (b) abaixo.

(a) (b)

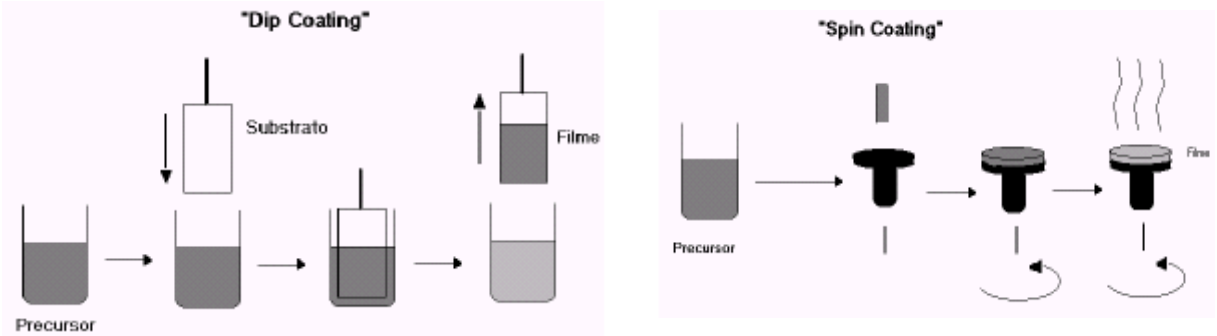


Figura 2.8 – Representação esquemática do processo de obtenção de filmes finos por “Dip Coating” (a) e “Spin Coating” (b) [Nassar, E. J. *et al.*, 2003].

2.6.4 – Deposição Química por Vapor (CVD)

O processo CVD, ilustrado na Figura 2.9 pode ser escrito de forma simplificada pela seguinte seqüência de etapas:

1– Reagentes específicos e gases diluentes são introduzidos em determinada quantidade (com fluxo controlado) em uma câmara de reação;

2 – Os gases difundem até o substrato, que se encontra aquecido para facilitar a reação;

3 – Os reagentes são adsorvidos na superfície;

4 – Os átomos adsorvidos reagem formando o filme;

5 – Os subprodutos da reação são removidos da câmara.

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

Embora seja desejável que a reação química ocorra apenas na superfície, ou pelo menos perto dela (a chamada reação heterogênea), normalmente, ela pode ocorrer também na fase gasosa (reação homogênea). A reação homogênea produz partículas que se introduzem no filme resultando em pouca aderência, baixa densidade e alta concentração de defeitos.

As principais vantagens desta técnica estão na capacidade de se produzir uma grande variedade de filmes metálicos, semicondutores e compostos cristalinos ou amorfos, além de permitir um controle da estequiometria dos filmes e ser uma técnica de, relativamente, baixo custo [Viana, C. C. B., 2001].

2.6.5 – Spray Pirólise

A técnica de deposição de filmes por spray pirólise (ver Figura 2.9) é uma variante dos processos CVD, na qual se faz incidir um spray de uma solução aquosa (Nitratos, cloretos ou acetatos), contendo sais (cátions) solúveis com átomos do composto de interesse, sobre um substrato previamente aquecido. No substrato irá ocorrer a vaporização dos reagentes voláteis e posterior decomposição térmica na superfície do substrato, com nucleação e crescimento do filme (ver Figura 2.33) [Ohring, M., 1991].

Os principais parâmetros de deposição desta técnica são:

- Temperatura de substrato T_s (^oC)
- Concentração da solução C (M)
- Fluxo da solução ϕ_s (mL/min)
- Pressão do gás de arraste P_g (kgf/cm^2)
- Tempo de deposição *t* (min)
- Distância entre o bico atomizador e substrato *d* (cm)

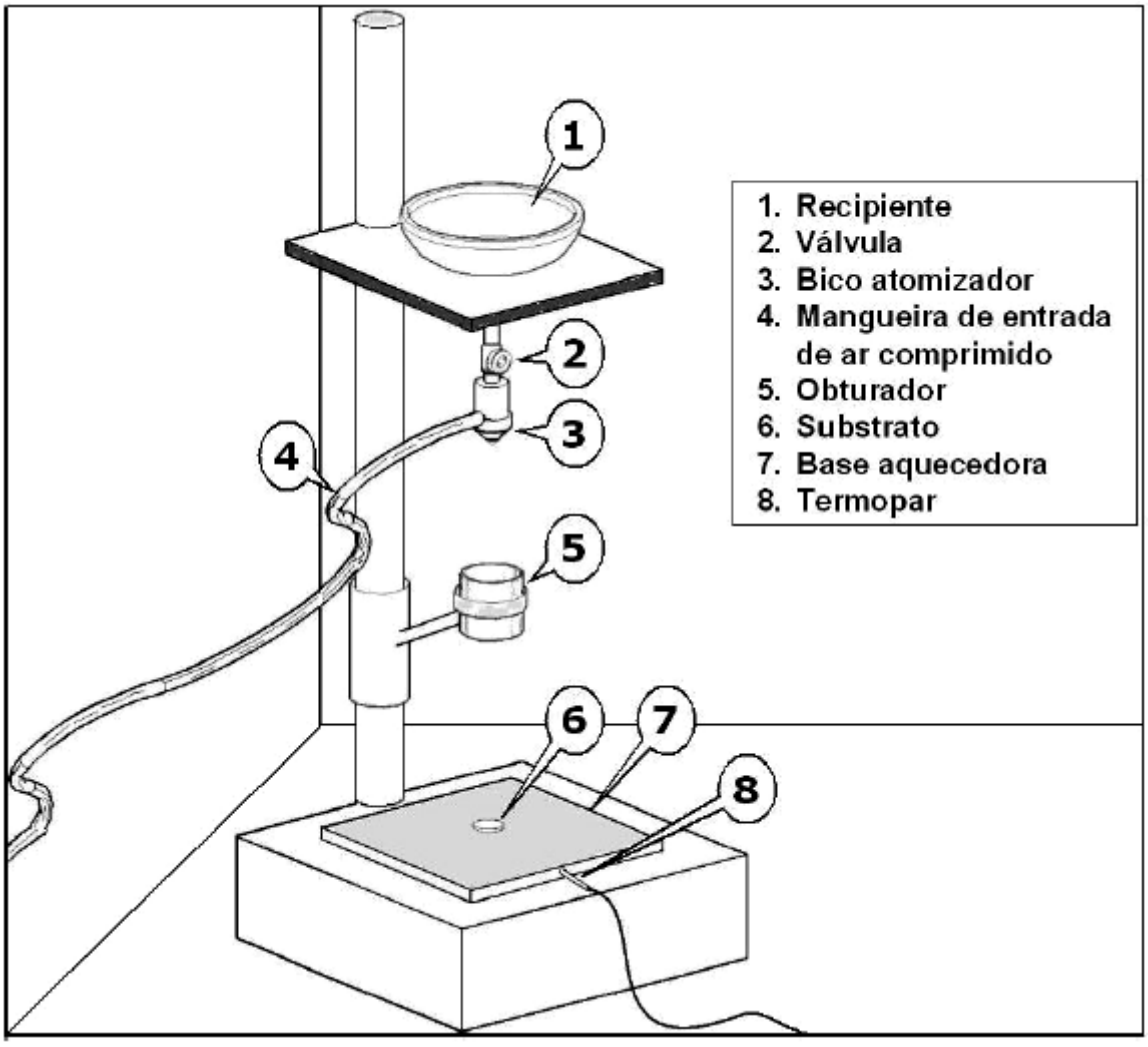


Figura 2.9 – Figura esquemática do método CVD, adaptada de [Rabelo, S. S. 2009].

Esta técnica, considerada simples e de baixo custo de energia, é empregada com bastante eficiência em relação às técnicas que empregam vácuo, cujo custo tende a ser mais elevado. Além disso, esta técnica permite a produção de filmes com múltiplos componentes com maior versatilidade que outras técnicas de

deposição. Sua aplicação estende-se a nível industrial, onde é empregada para recobrir grandes áreas superficiais [Viana, C., 2001].

2.7 – ESTADO DA ARTE PARA ELETRÓLITOS A BASE DE CÉRIA PREPARADOS POR DIFERENTES TÉCNICAS

Perednis e seus colaboradores (2004) que depositaram filmes de ZEI-CDI (zircônia estabilizada com ítria – céria dopada com ítria) utilizando a técnica de deposição por spray pirólise relatam ter obtido filmes densos e livres de trincas. Sendo então, confirmado pelos próprios autores que a técnica spray pirólise pode ser aplicada na tecnologia de pilhas do tipo PaCOS como uma técnica de deposição de filmes, com potencial para produzir filmes com 0,1 a 10 μm de espessura. Além disso, os autores relatam a possibilidade de se produzir eletrólitos a base de céria. Contudo, deixam bem claro que a faixa de temperatura para pilhas usando esse tipo de eletrólito é estreita. Em elevadas temperaturas e em atmosfera redutora os eletrólitos a base de céria apresentam condutividade mista com elevados valores de condutividade eletrônica, gerando a possibilidade de um curto circuito na pilha, que reduz significativamente a eficiência e desempenho da pilha.

Tunney e colaboradores, que depositaram filmes de CDS por PLD (deposição a laser pulsado) em substrato de safira, destacam o uso do óxido de cério dopado com samário (CDS) como eletrólito em pilhas de combustível de óxido sólido devido a sua alta condutividade iônica em temperaturas inferiores a 700 ^{o}C comparada ao eletrólito de zircônia estabilizada com ítria, podendo ainda ser operacionais em temperaturas tão baixas quanto 400 ^{o}C se o hidrogênio for usado como combustível, mostrando-se uma boa opção para o eletrólito nas pilhas do tipo PaCOS – TI. Os mesmos autores relatam ainda que uma das limitações do óxido de cério dopado com samário se deve ao de apresentarem baixa estabilidade química em ambientes redutores, onde elementos portadores de carga podem ser formados a partir da redução parcial do Ce^{4+} para Ce^{3+}. Tal fato pode ser evitado separando o eletrólito de CDS com uma fina camada protetora de zircônia impedindo a redução do eletrólito de CDS.

Perednis e seus colaboradores (2005), que depositaram filmes de CDS em substrato de NiO-ZEI, pela técnica de spray pirólise, utilizando como materiais precursores nitrato de cério hexa-hidratado e nitrato de samário hexa-hidratrado, mostraram que a temperatura do substrato na deposição influencia muito a morfologia do filme. Os autores relatam a ocorrência de fraturas no filme devido as

tensões internas, que se desenvolvem durante o processo de secagem de grandes quantidades do solvente, em temperaturas iguais ou menores que 400 ^{o}C. Em temperaturas de deposição mais elevadas (acima de 450 ^{o}C), as gotículas já atingem o substrato praticamente secas, desse modo, elas apresentam-se muito viscosas, acarretando o lento recobrimento do substrato e consequentemente, causando a pobre eliminação dos poros, fazendo com que muitos permaneçam abertos após a deposição nestas temperaturas. Eles relatam ainda que obtiveram os melhores filmes quando foi utilizada a temperatura de deposição de 440 ^{o}C.

Os mesmos autores [Perednis, D., *et al.,* 2005] falam também da influência da concentração da solução precursora na morfologia do filme de oxido de cério dopado com samário. A solução precursora foi preparada a partir de um solvente baseado numa mistura de butil-carbinol (33,3% vol.), 2-metóxi-1-propanol (33,3% vol.) e etanol (33,3% vol.). Desse modo, os autores relatam que o aumento na concentração da solução precursora de 0,1mol/L para 0,5mol/L é capaz de fazer o filme passar de um estado livre de fraturas ou trincas para outro repleto destas, como pode ser observado na Figura 2.10. Esse efeito pode ser explicado pelo fato de que aumentando a concentração da solução precursora, mais material chega ao substrato, isso aumenta a variação volumétrica durante a decomposição do solvente e, portanto, ocorre uma elevação no nível de tensão, resultando no aparecimento das trincas, resultados semelhantes são encontrados na literatura [Souza, J. et *al.* 2007], Elidrissi, *et al.*, 2003].

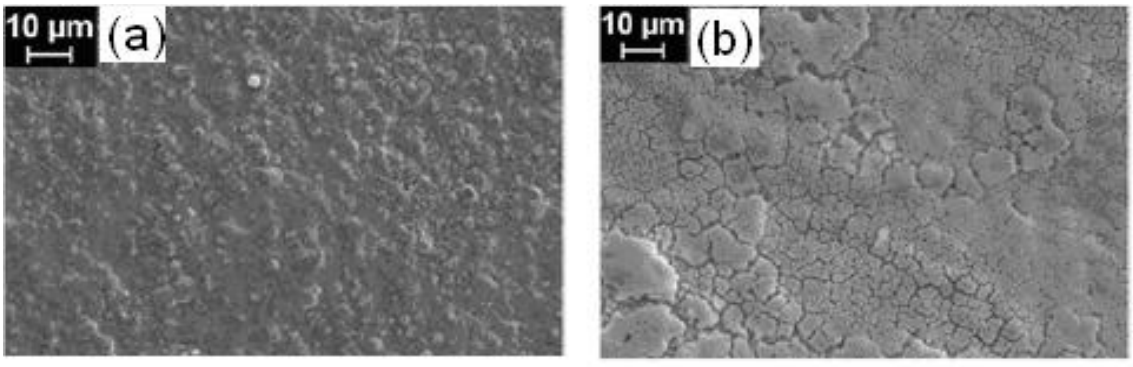


Figura 2.10 – Filmes de óxido de cério dopado com samário depositados em substrato poroso de NiO-ZEI com as seguintes concentrações: a) 0,1mol/L e b) 0,5mol/L [Perednis, D., *et al.,* 2005].

Rupp e seus colaboradores (2006), que depositaram filmes de CeO_2 e CDG por spray pirólise em substrato de safira, relatam que filmes sinterizados em

temperaturas inferiores a 1100°C apresentam-se em um estado metaestável cuja cinética de crescimento dos grãos é limitada pela própria fronteira dos grãos, tornando os filmes altamente resistentes a atividades térmicas, ou seja, os filmes apresentam baixo crescimento de grão mesmo em altas temperaturas, ver Figura 2.11. Pode-se observar na Figura 2.11 que os grãos sofrem uma pequena variação de tamanho em função do tempo para cada temperatura de tratamento térmico. Para temperaturas de tratamento térmico de 600, 700, 800, 900, 1000 e 1100 °C os grãos atingem um valor limite de crescimento e seu tamanho não mais se altera mesmo para longos períodos de tempo. Este fato está relacionado à segregação do dopante nos contornos de grão, que fazem com que os contornos de grão ofereçam uma resistência ao crescimento dos grãos. Para temperaturas de tratamento térmico acima de 1100 °C o crescimento de grão passa a ser comum, ou seja, o aumento dos grãos é contínuo, aumentando com aumento do tempo de tratamento térmico. Deve-se ressaltar que o tamanho de grão foi medido de formas diferentes, os símbolos completamente preenchidos representam os tamanhos de grãos determinados por difração de raios-X e os símbolos abertos para os obtidos por MEV (Figura 2.11). Além disso, pode-se observar na Figura 2.11 que os tamanhos de grãos variam entre 10 e 140 nm para temperaturas de tratamento térmico até 1100 °C. Para a temperatura de tratamento térmico de 1200 °C os grãos atingem um tamanho que varia entre, aproximadamente, 170 e 270 nm.

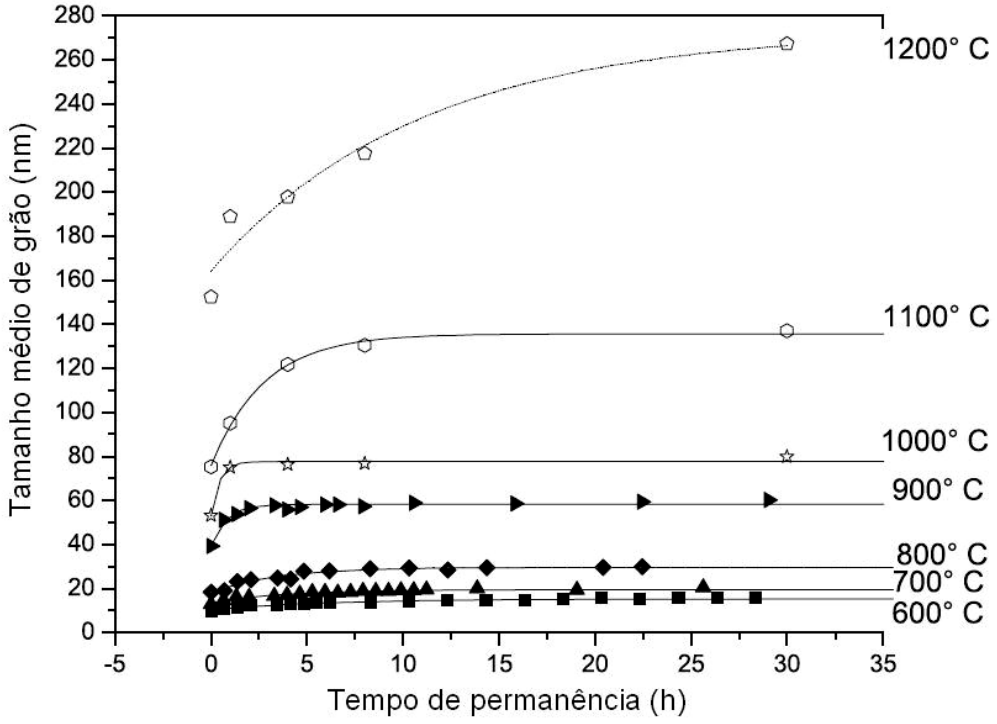


Figura 2.11 – Tamanho de grão médio dos filmes de CDG produzidos por spray pirólise sobre substrato de safira em função do tempo de tratamento térmico para diferentes temperaturas [Rupp, J. L. M., *et al.*, 2006].

A Figura 2.12 apresenta a evolução da microestrutura de filmes tratados termicamente a 1100°C em função do tempo de tratamento. Pode-se observar nas micrografias da Figura 2.12 que os grãos crescem significativamente até 4h (Figura 2.12a - 2.12c), entre 4 e 30h (Figura 2.12c - 2.12d) o crescimento dos grãos é insignificante. Percebe-se somente uma suavização dos grãos (ficam mais facetados/lisos) para tempos de 30h de tratamento [Rupp, J. L. M., *et al.*, 2006].

Rupp e seus colaboradores (2006) destacam ainda a influência do dopante na cinética de crescimento dos grãos. Mostrando que os filmes de CDG apresentam uma cinética de crescimento dos grãos com maior limitação que os filmes de CeO_2 (intrínsecos), devido a maior resistência oferecida pelo soluto (gadolínio) nos contornos de grão. A Figura 2.13 compara o crescimento dos grãos de filmes de CeO_2 (intrínsecos) com os filmes de CDG (dopados). Os filmes foram cristalizados sob uma taxa de aquecimento de 3 °C/min até a temperatura de 700 °C, na qual foram mantidos isotermicamente por diferentes intervalos de tempo, conforme apresentado na Figura 2.13.

Os autores [Rupp, J. L. M., *et al.*, 2006] ressaltam que devido a elevada resistência térmica apresentada pelos filmes, os mesmos são promissores para utilização como eletrólito em pilhas do tipo PaCOS-TI.

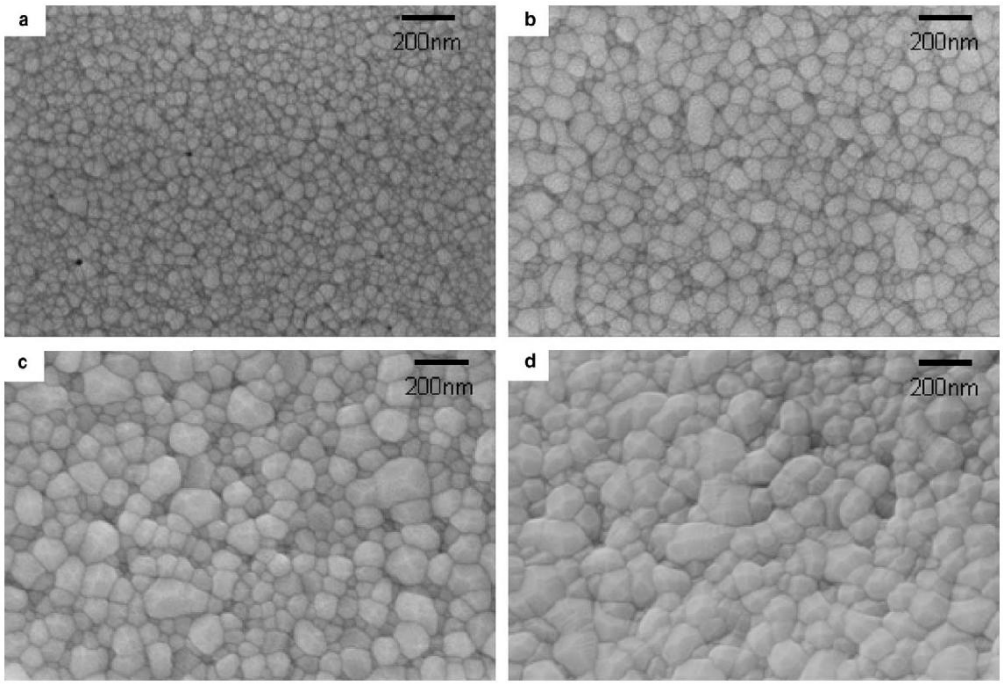


Figura 2.12 – Micrografias de filmes nanocristalinos de CDG depositados por spray pirólise em substrato de safira para diferentes tempos de tratamento a 1100°C: (a) 0h, (b) 1h, (c) 4h, (d) 30h [Rupp, J. L. M., *et al.*, 2006].

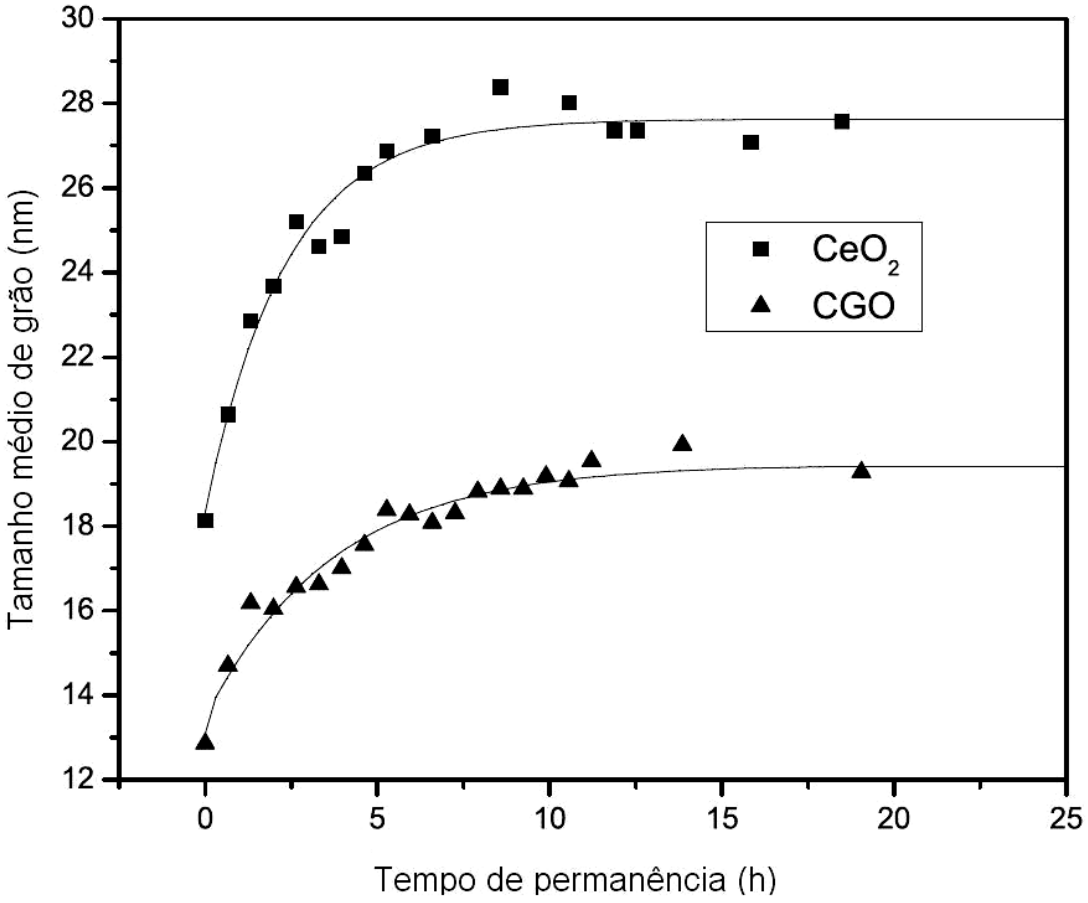


Figura 2.13 – Crescimento dos grãos da céria dopada e não dopada para uma isoterma de 700°C. Os filmes foram preparados em ambos os casos pela técnica spray pirólise [Rupp, J. L. M., *et al.*, 2006].

A Figura 2.14a mostra os padrões de DRX para filmes de CDG como depositados e tratados em diferentes temperaturas. No qual pode-se observar que a orientação preferencial (111) passa para (200) com o aumento da temperatura de tratamento térmico a partir de aproximadamente 540°C. Na Figura 2.14b é mostrada a razão entre as intensidades dos picos I(111)/I(200) para várias temperaturas de recozimento.

Rupp e seus colaboradores (2006) depositaram filmes de CeO_2 e CDG em substrato de safira utilizando a técnica spray pirólise e deposição a laser pulsado (PLD-Pulsed laser deposition). Os autores destacam a influência do tamanho de

grão na condutividade e energia de ativação dos filmes, no qual filmes com tamanho de grão menor que 150 nm apresentam uma forte diminuição na energia de ativação e um aumento na condutividade total em corrente contínua (CC), conforme pode ser visto nas Figuras 2.15 e 2.16.

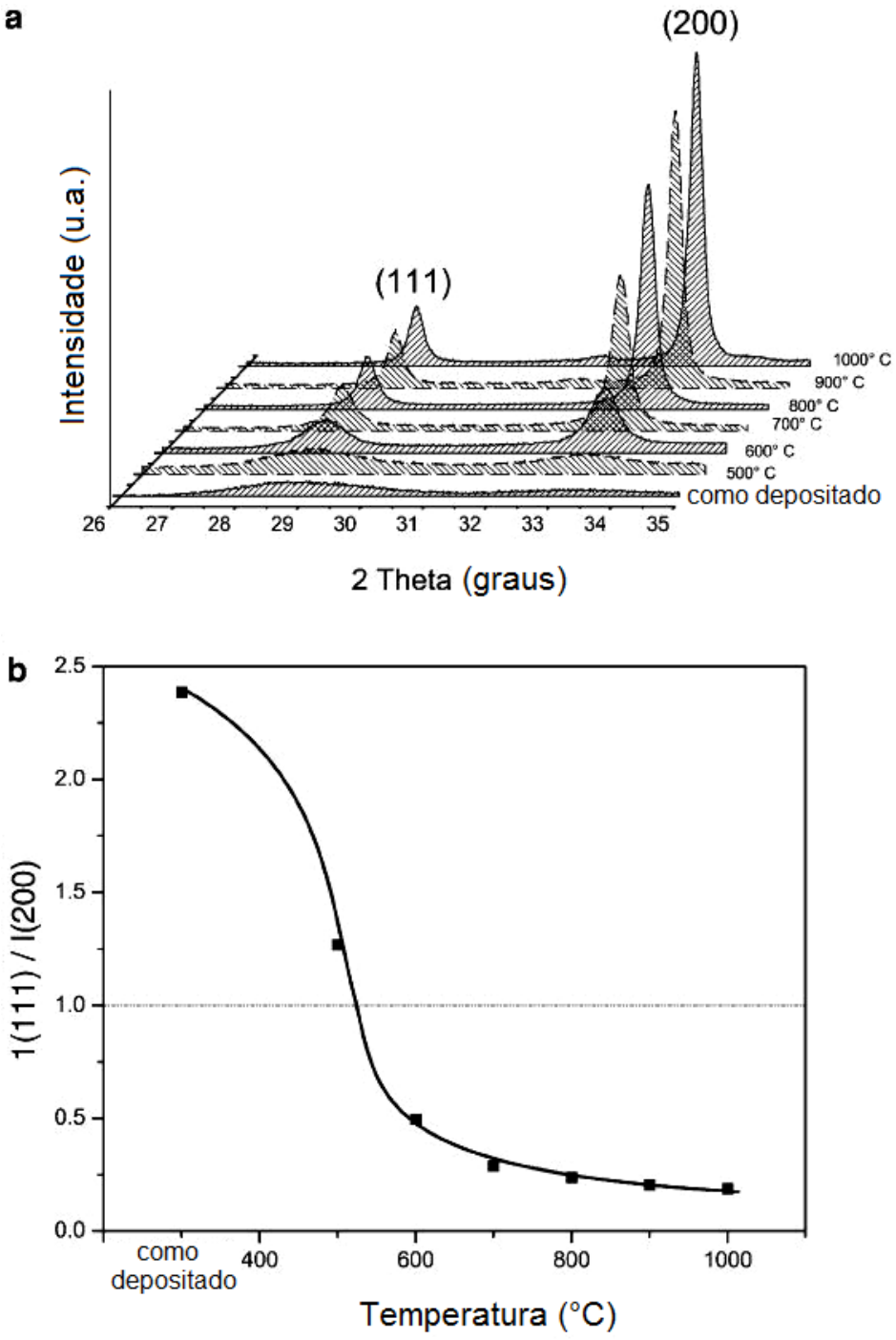


Figura 2.14 – Influência do tratamento térmico na cristalização dos filmes de CDG (a) e na razão entre as intensidades dos picos I(111)/I(200) (b). Os filmes foram preparados pela técnica spray pirólise [Rupp, J. L. M., *et al.*, 2006].

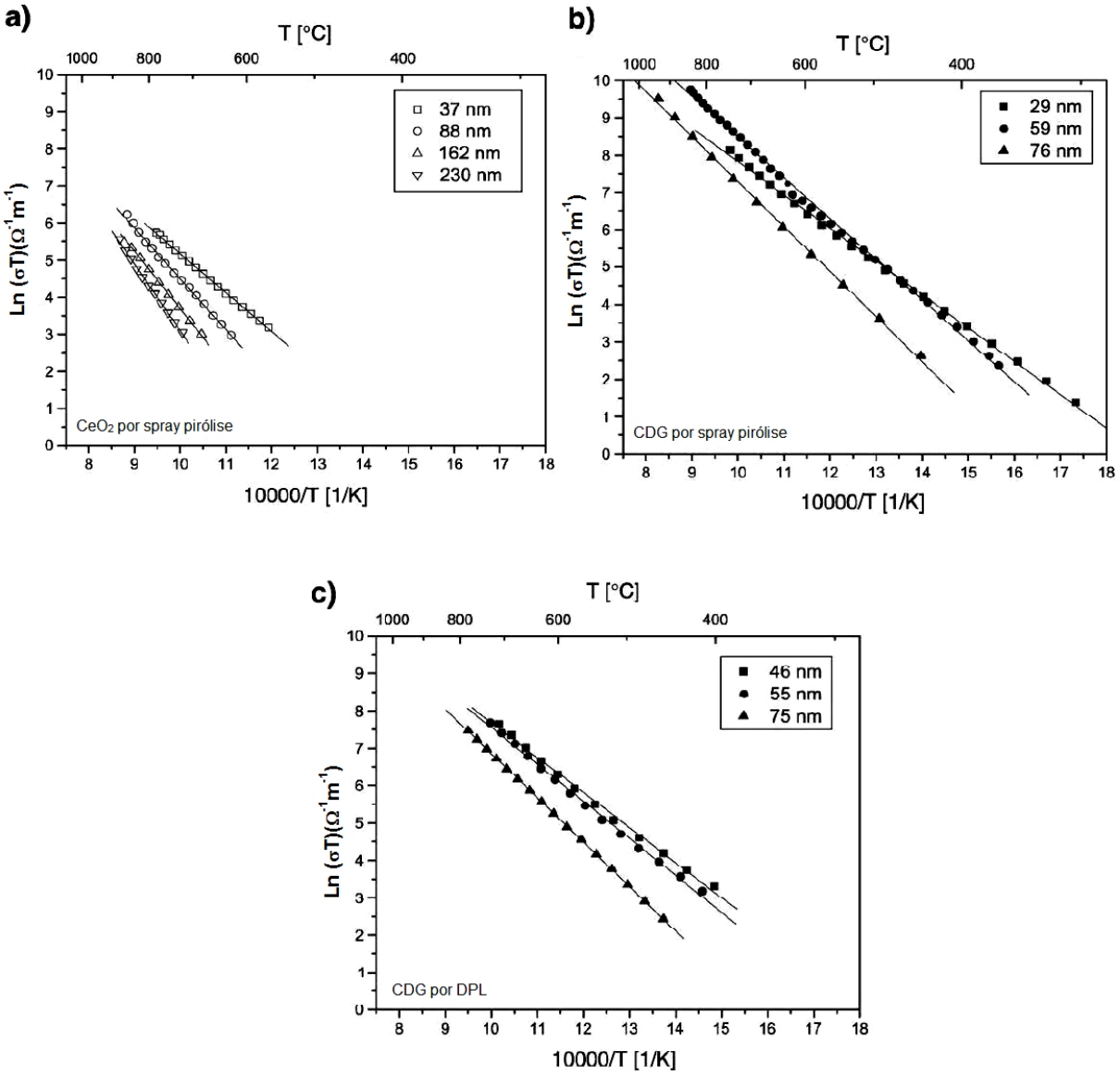


Figura 2.15 – Condutividade elétrica para filmes de: (a) CeO_2 preparado por spray pirólise, (b) CDG preparado por spray pirólise e (c) CDG preparado por PLD [Rupp, J. L. M., *et al.*, 2006].

Os autores [Rupp, J. L. M., *et al.*, 2006] estudaram também a influência da temperatura de tratamento térmico na microestrutura e crescimento dos grãos para filmes de CeO_2 e CDG tratados termicamente em diferentes temperaturas por 10h, conforme pode ser visto na Figura 2.17 . Esta figura mostra que os filmes intrínsecos

apresentam o crescimento de grão muito maior que os filmes dopados. Isso se deve, conforme já mencionado anteriormente, à segregação do dopante nos contornos de grão, que faz com que o próprio contorno de grão ofereça uma resistência ao crescimento do grão.

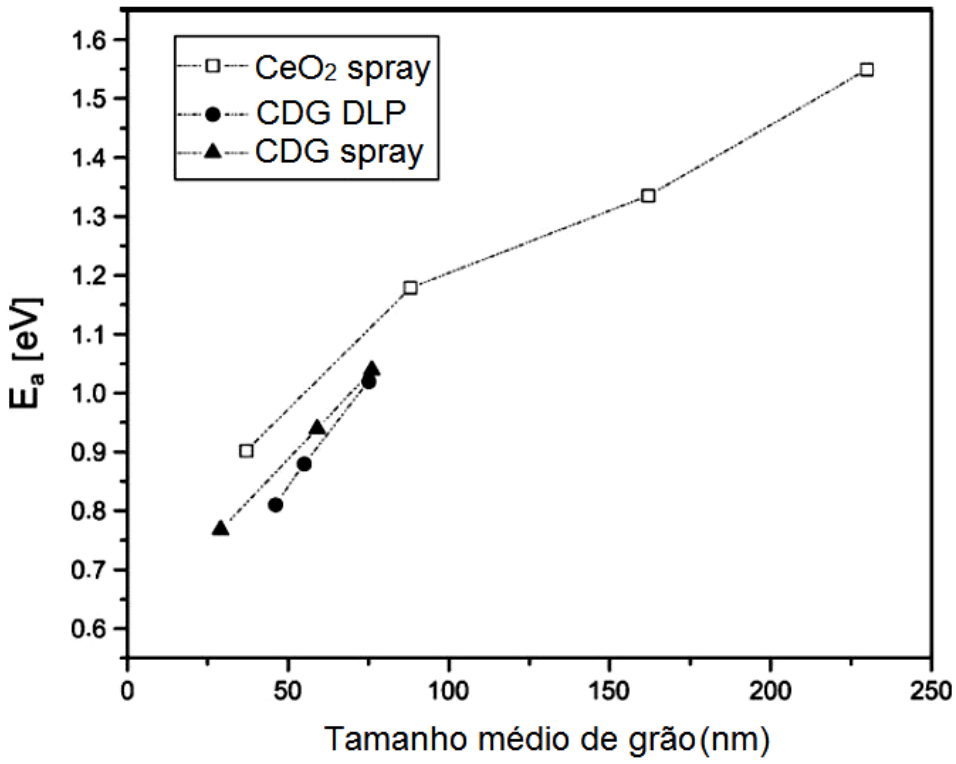


Figura 2.16 – Energia de ativação (E_a) do processo de condução elétrica para filmes de CeO_2 e CDG depositados por spray pirólise e para filmes de CDG depositado por PLD em função do tamanho médio dos grãos [Rupp, J. L. M., *et al.*, 2006].

Zhen e seus colaboradores (2008) produziram uma pilha do tipo PaCOS suportada pelo anodo com eletrólitos a base de céria. O método de co-precipitação de carbonato foi usado para produzir os nano pós de CDG que foram utilizados na produção do anodo de Ni(65%p)-CDG(35%p) por prensagem a seco. Os eletrólitos foram produzidos de duas formas: prensagem a partir dos nano pós de CDG e filmes utilizando a técnica “spin-coating”. O catodo de CFLE(60%p)-CDG(40%p) (cobaltita férrica de lantânio dopada com estrôncio - cério dopado com gadolínio) foi preparado por serigrafia (“screen printing”).

Os autores [Zhen, Y. D. *et al.*, 2008] relatam ter obtido camadas de CDG densas tanto para eletrólitos obtidos na forma de filme por “spin-coating” (espessura

de 19 μm) como para os obtidos por prensagem (espessura de 98 μm). As Figuras 2.18 e 2.19 apresentam, respectivamente, as micrografias de MEV para ambas as rotas de preparo do eletrólito.

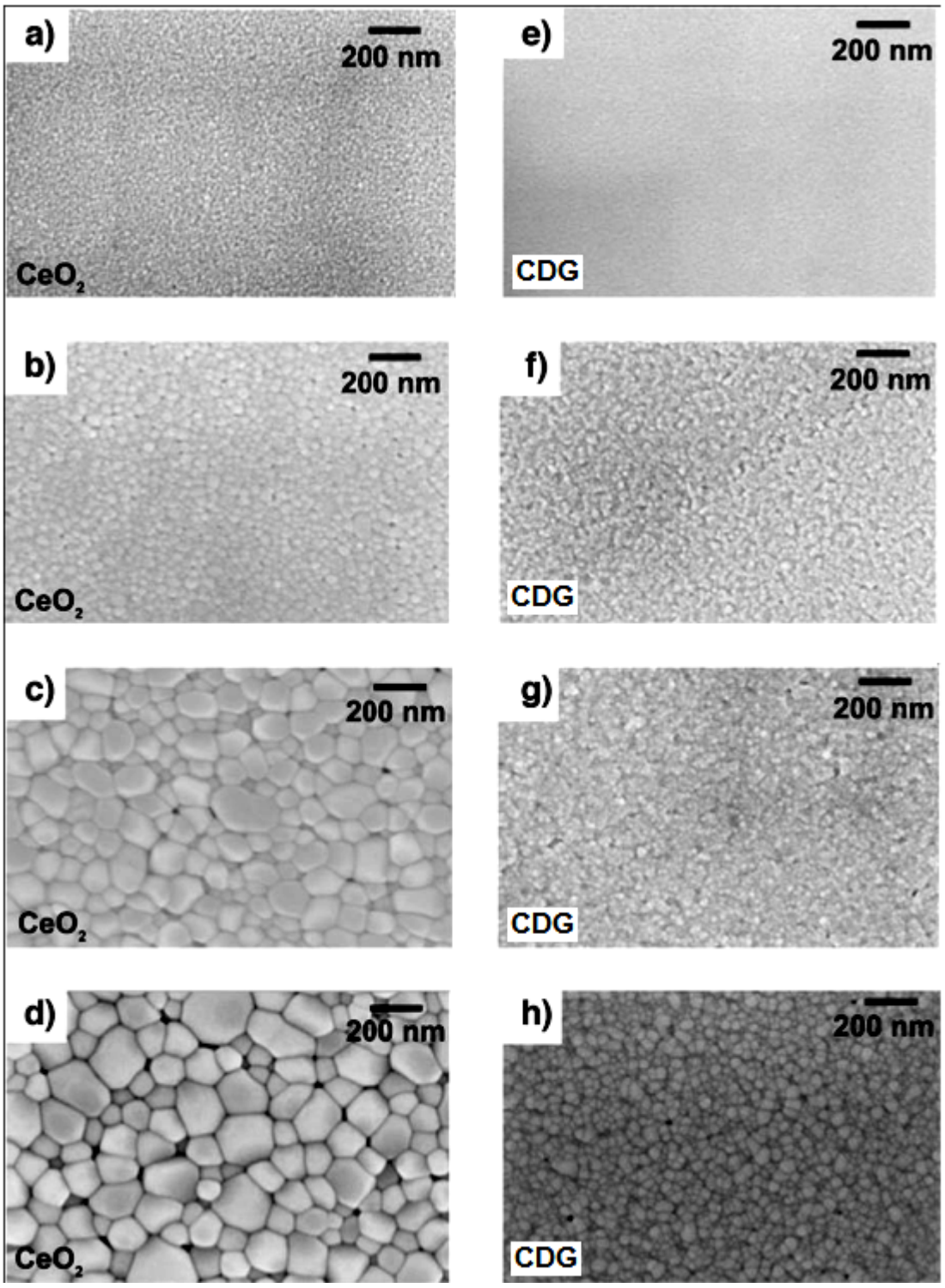


Figura 2.17 – Micrografias de MEV para filmes de CeO_2 depositados por spray pirólise tratados termicamente por 10h em (a) 800°C, (b) 900°C, (c) 1000°C, (d)

1100°C, e filmes de CDG depositados por spray pirólise e tratados termicamente por 10h em (e) 800°C, (f) 900°C, (g) 1000°C, (h) 1100°C [Rupp, J. M. *et al.*, 2006].

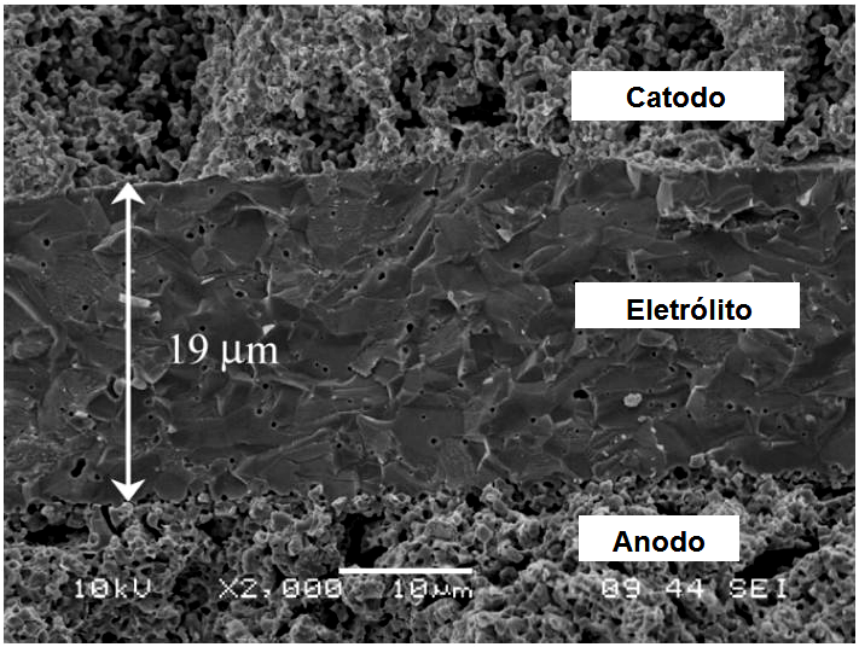


Figura 2.18 – Micrografia de MEV da seção transversal de uma pilha suportada pelo anodo com eletrólito de GDC de 19 µm de espessura preparada por spin coating [Zhen, Y. D. *et al.*, 2008].

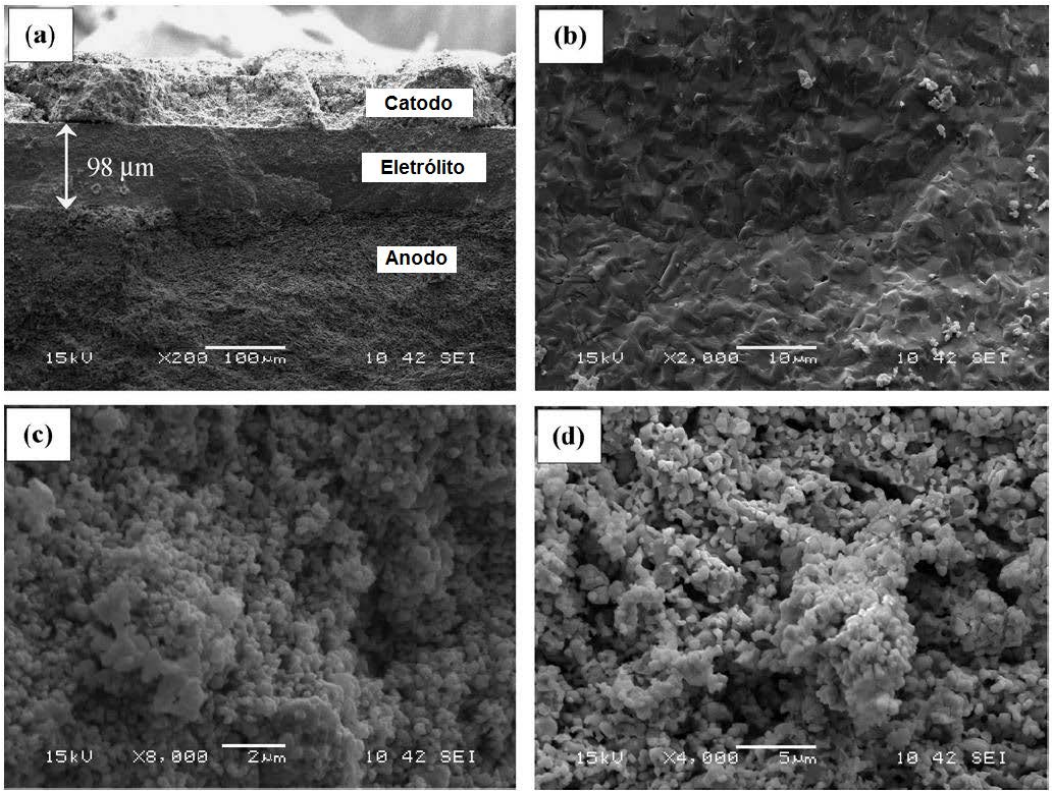


Figura 2.19 – Micrografias de MEV da seção transversal de uma pilha suportada pelo anodo: (a) visão geral da pilha (camada superior: catodo; meio: eletrólito;

camada inferior: anodo); (b) eletrólito de CDG preparado por prensagem; (c) catodo de CFLE-CDG; (d) anodo Ni-CDG [Zhen, Y. D. *et al.*, 2008].

A Figura 2.20 compara a microestrutura do eletrólito de CDG preparado pelo método de prensagem a seco com o eletrólito preparado por “spin-coating”. Microestruturas similares são observadas em ambos os processos de preparo. Sendo notado alguns poros localizados nos contornos de grãos Figura 2.20d. Os poros ocorrem em algumas regiões específicas, mais provavelmente na área de interface devido aos ciclos de recobrimento da superfície para formação do filme. Contudo, nenhum poro foi observado no interior do filme do eletrólito [Zhen, Y. D. *et al.*, 2008].

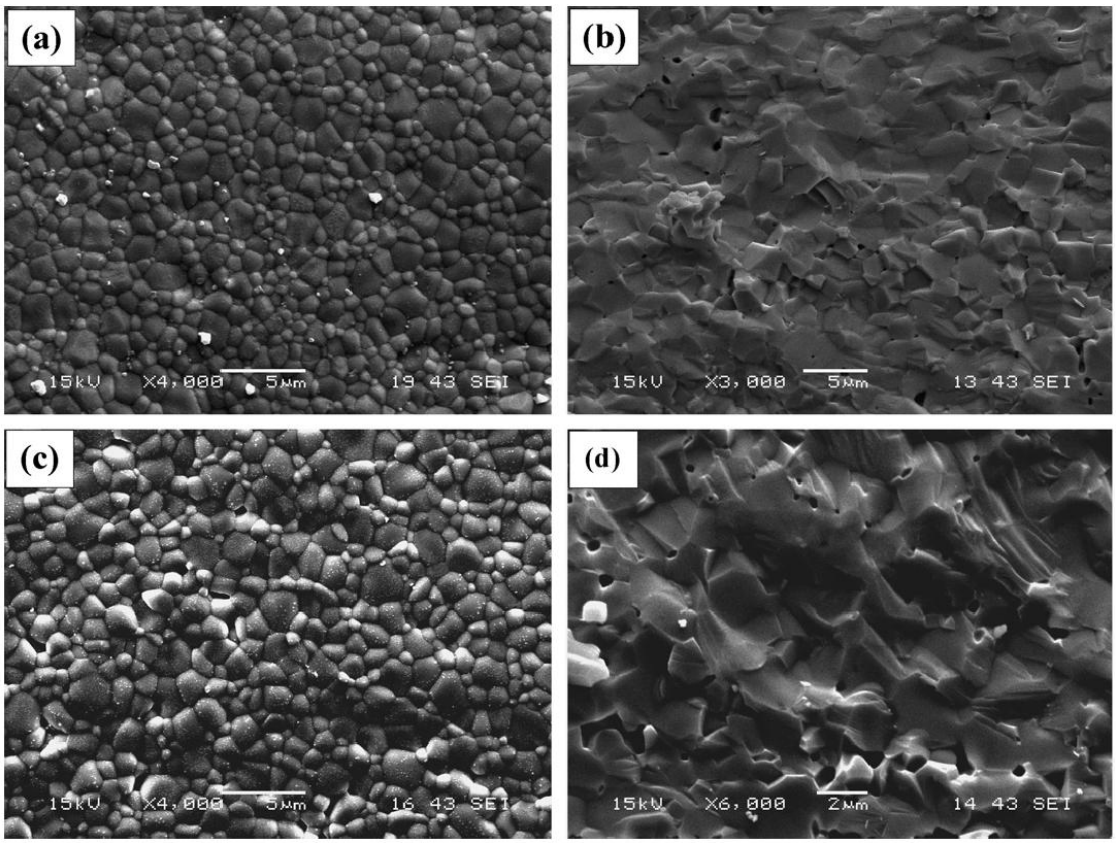


Figura 2.20 – Micrografia de MEV da (a e c) superfície e seção transversal (b e d) dos eletrólitos de CDG preparados por prensagem via seco (a e b) e spin-coating (c, d), respectivamente [Zhen, Y. D. *et al.*, 2008].

Zhen e seus colaboradores, 2008, também mediram a voltagem e corrente da pilha usando uma curva linear de voltametria com uma varredura de 5 mV/s em uma faixa de temperatura de 500 – 700 °C. A impedância completa da pilha foi determinada em uma faixa de frequência de 100 khz a 0,1 Hz com uma amplitude de

sinal de 10 mV sob condições de circuito aberto. A resistência ôhmica foi medida a partir da interseção de alta-frequência e a resistência de polarização foi obtida diretamente a partir da diferença entre a interseção da alta-frequência e da baixa-frequência no espectro de impedância. A Figura 2.21 mostra a voltagem e a densidade de potência para uma pilha com eletrólito de CDG com 98 µm de espessura, em função da densidade de corrente, medidas em diferentes temperaturas. A voltagem de circuito aberto (VCA) encontrada foi de 0,981 V a 500 °C. No entanto, o valor VCA apresenta ainda uma grande diferença entre o valor teórico, 1,155 V a 500 °C. A diferença entre a VCA medida e os valores teóricos aumenta com o aumento da temperatura de funcionamento. Os autores relatam que tal fato se deve ao aumento da condutividade eletrônica da céria dopada em atmosfera redutora. A 700 °C, a medida VCA foi 0.831 V, ou seja, muito inferior ao valor teórico de 1,121 V. Isso mostra claramente que a pilha com um eletrólito a base de céria dopada não é adequada para a aplicação acima 700°C. A máxima densidade de potência da célula foi de 83, 155, 245, 337 e 412 $mWcm^{-2}$ em temperaturas de 500 a 700 ◦C, para intervalos de 50 ◦C.

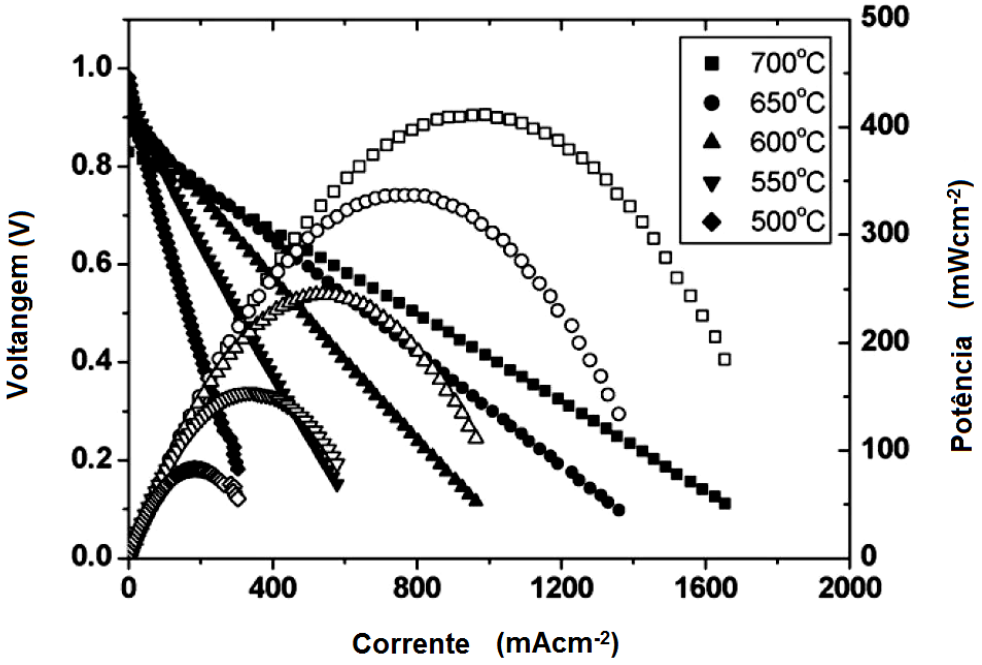


Figura 2.21 – Voltagem da pilha e densidades de potência em função da densidade de corrente para uma célula com eletrólito de CDG com 98 µm de espessura [Zhen, Y. D. et *al.*, 2008].

O desempenho de uma pilha com eletrólito de CDG com 19 μm de espessura é apresentado na Figura 2.22 para testes em diferentes temperaturas de operação. A VCA é 0.945V a 500 ◦C, o que se apresentou inferior ao de uma pilha preparada por prensagem a seco. Isso implica uma possível falha de estanqueidade no eletrólito. A máxima densidade de potência da célula foi de 130, 253, 386 e 492 $mWcm^{-2}$ a 500, 550, 600 e 650°C, respectivamente. Portanto a pilha exibe um maior desempenho do que uma célula com um eletrólito espesso. Como os outros componentes das células, ou seja, o anodo e o catodo são basicamente os mesmos em ambos os casos, a melhoria no desempenho da célula é atribuída, pelos autores, a uma diminuição da espessura do eletrólito. A impedância de uma pilha com um eletrólitos de 19 μm e 98 μm de espessura medida em diferentes temperaturas e a correspondente resistência de polarização do eletrodo e resistência ôhmica são mostradas nas Figuras 2.23 e 2.24. Pode-se verificar nestas figuras que a resistência ôhmica da célula diminui significativamente. Por exemplo, a resistência ôhmica em 600°C é 0,24 Ωcm^2, ou seja, muito menor do que 0,52 Ωcm^2 de uma pilha com um filme eletrólito de 98 μm na mesma temperatura. Por último os autores afirmam que estudos recentes mostram que o desempenho na pilha a baixa temperatura é essencialmente dominada pela resistência de polarização catódica, em vez da resistência ôhmica. Assim, para melhorar o desempenho das pilhas é importante desenvolver novos materiais catódicos eletrocatalíticos e melhorar a estrutura do eletrodo.

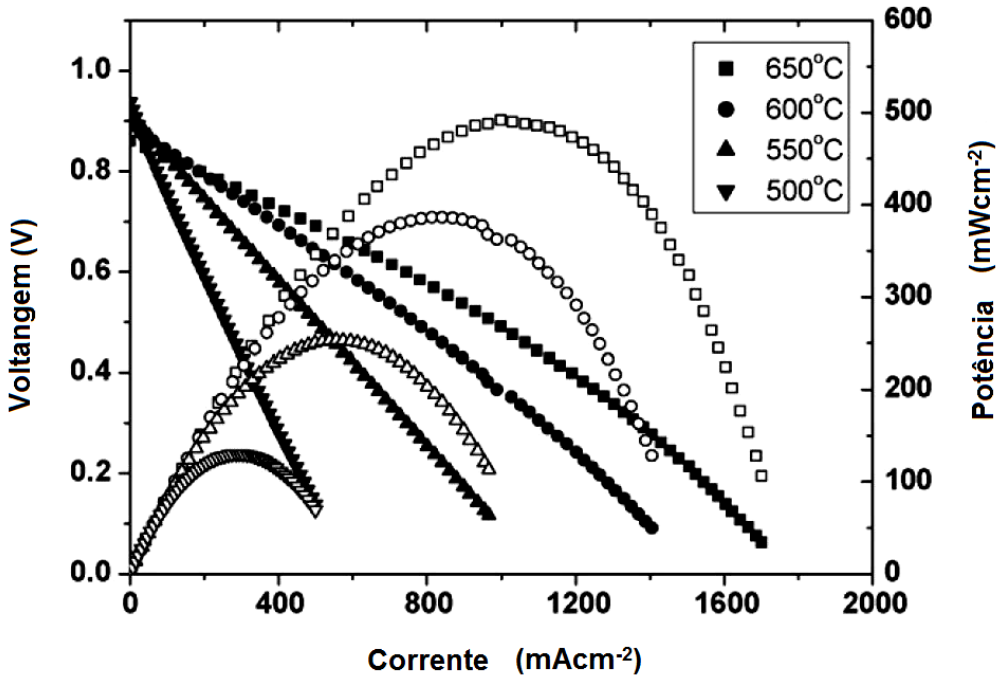


Figura 2.22 – Voltagens da pilha e densidades de potência em função da densidade de corrente para uma célula com eletrólito de CDG com 19 μm de espessura [Zhen, Y. D. *et al.*, 2008].

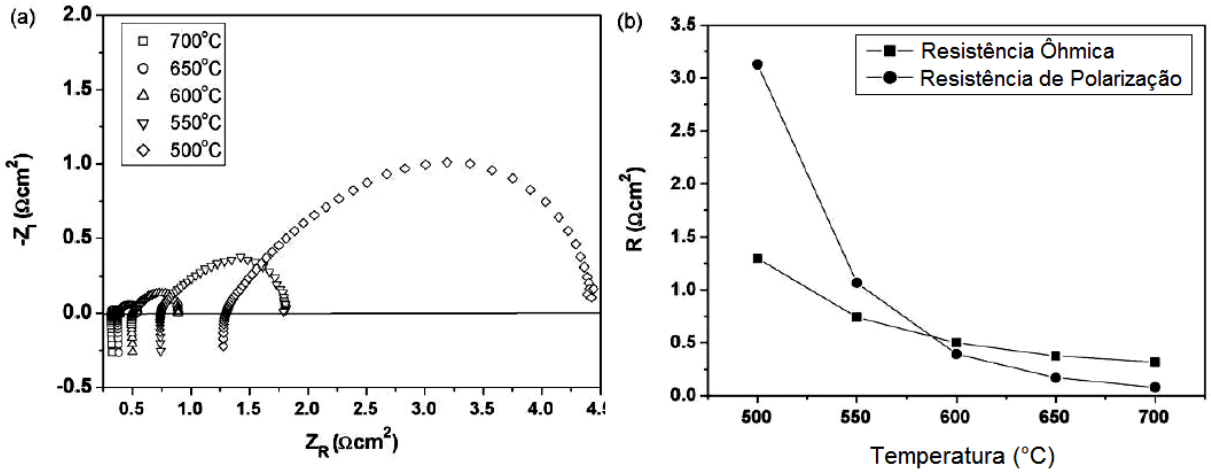


Figura 2.23 – (a) Espectros de impedância e (b) resistência de polarização do eletrodo e resistência ôhmica para uma pilha com eletrólito de CDG com espessura de 98 μm, sob circuito aberto em diferentes temperaturas [Zhen, Y. D. *et* al., 2008].

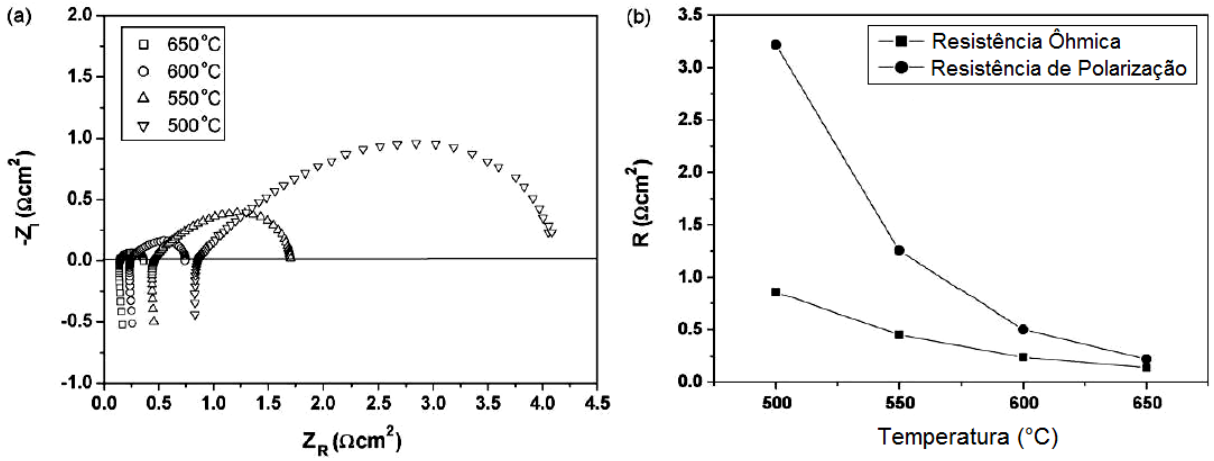


Figura 2.24 – (a) Espectros de impedância e (b) resistência de polarização do eletrodo e resistência ôhmica para uma célula com eletrólito de CDG com espessura de 19 μm, sob circuito aberto em diferentes temperaturas [Zhen, Y. D. et al., 2008].

Piñol e colaboradores (2007) produziram uma pilha do tipo PaCOS suportada pelo anodo de NiO – CDG. O eletrólito de CDG (com espessura de 15 – 30 μm) e o catodo de cobaltita de lantânio dopada com estrôncio (CLE) foram preparados pela técnica sol gel. O eletrólito de CDG foi depositado sobre o anodo ainda verde (não sinterizado), em seguida ambos foram sinterizados em diferentes temperaturas. Depois de siterizados, eletrólito e anodo, foi depositado o catodo de CLE e sinterizado, cuja sinterização foi feita a 950°C. A Figura 2.25 mostra a influência da temperatura de sinterização no tamanho de grão para filmes de CDG. Pode-se observar que o tamanho de grão cresce drasticamente a partir de 1350 a 1440°C. Porém, a densificação do eletrólito só foi obtida para temperaturas maiores que 1340°C. Os autores relatam que os melhores valores de condutividade iônica foram obtidos para as amostras preparadas entre 1350 e 1400°C. Provavelmente porque a condutividade iônica do eletrólito aumenta quando o tamanho de grão decresce, para densificações similares.

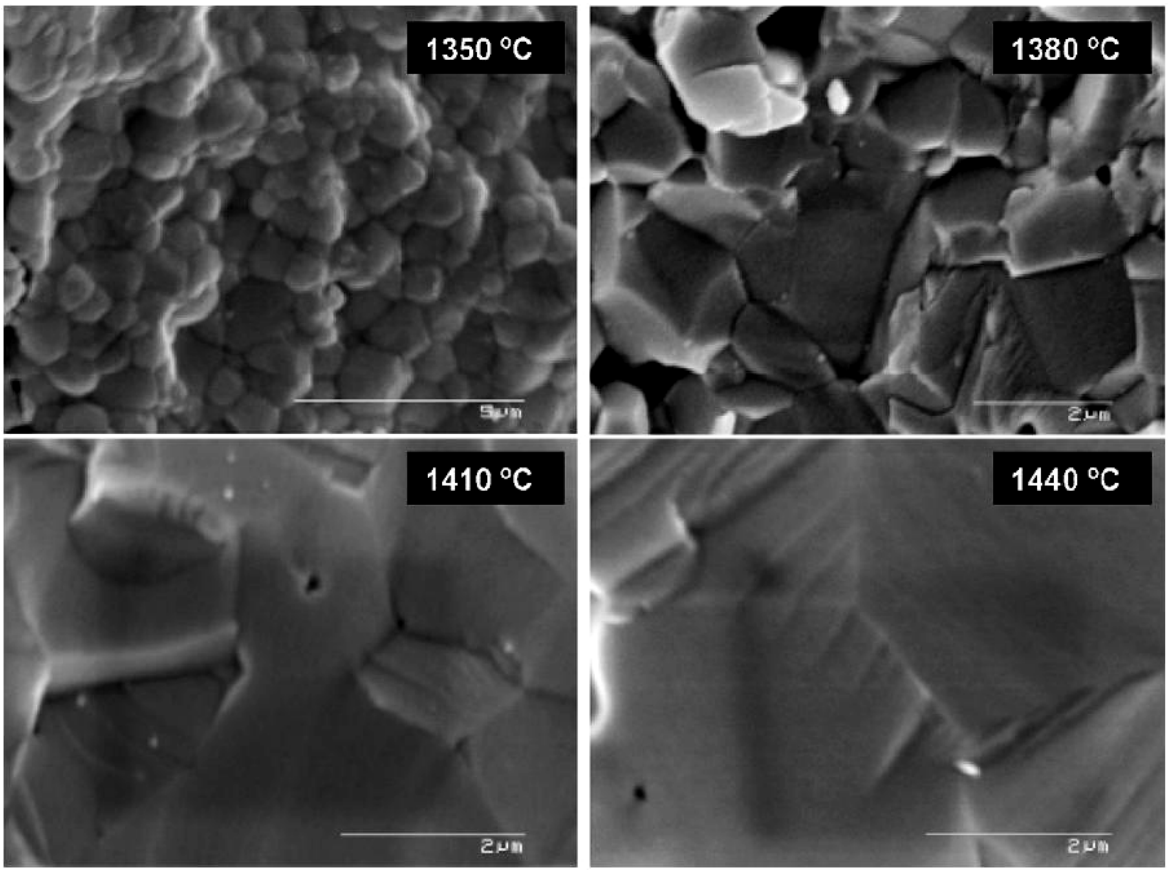


Figura 2.25 – Micrografias de MEV de eletrólitos de CDG sinterizados em diferentes temperaturas [Piñol, S. *et al.*, 2007].

Seo e colaboradores, 2006, preparam eletrólitos a partir de pós de CDG obtidos por FSP (flame spray pyrolysis) seguido de síntese hidrotérmica, com diferentes concentrações de dopante. Os autores destacam a técnica spray pirólise por ser capaz de produzir partículas com multicomponentes sem segregação de fase. Pois as pequenas gotas do precursor, com uma composição homogênea idêntica a da solução precursora como preparada, servem como um microreator, permitindo uma diminuição na temperatura de sinterização. Os autores estudaram a influência da variação da concentração do dopante nas propriedades estruturais e elétricas dos eletrólitos. As amostras tratadas termicamente a 1400°C por 3h apresentaram, segundo os autores, densidade de 95 – 97% da densidade teórica.

A Figura 2.26 apresenta os padrões de DRX para filmes de CDG em função da concentração do dopante (Gd). Pode-se observar nesta figura que as diferentes concentrações de gadolínio praticamente não alterou a intensidade e as orientações dos picos de difração [Seo, D. J., *et al.*, 2006]. Diferente de Rupp e colaboradores

(2006) o grupo de Seo (2006) encontrou como orientação preferencial dos grãos o plano (111). Provavelmente devido o CDG ter sido preparado na forma de volume (ver Figuras 2.26 e 2.14).

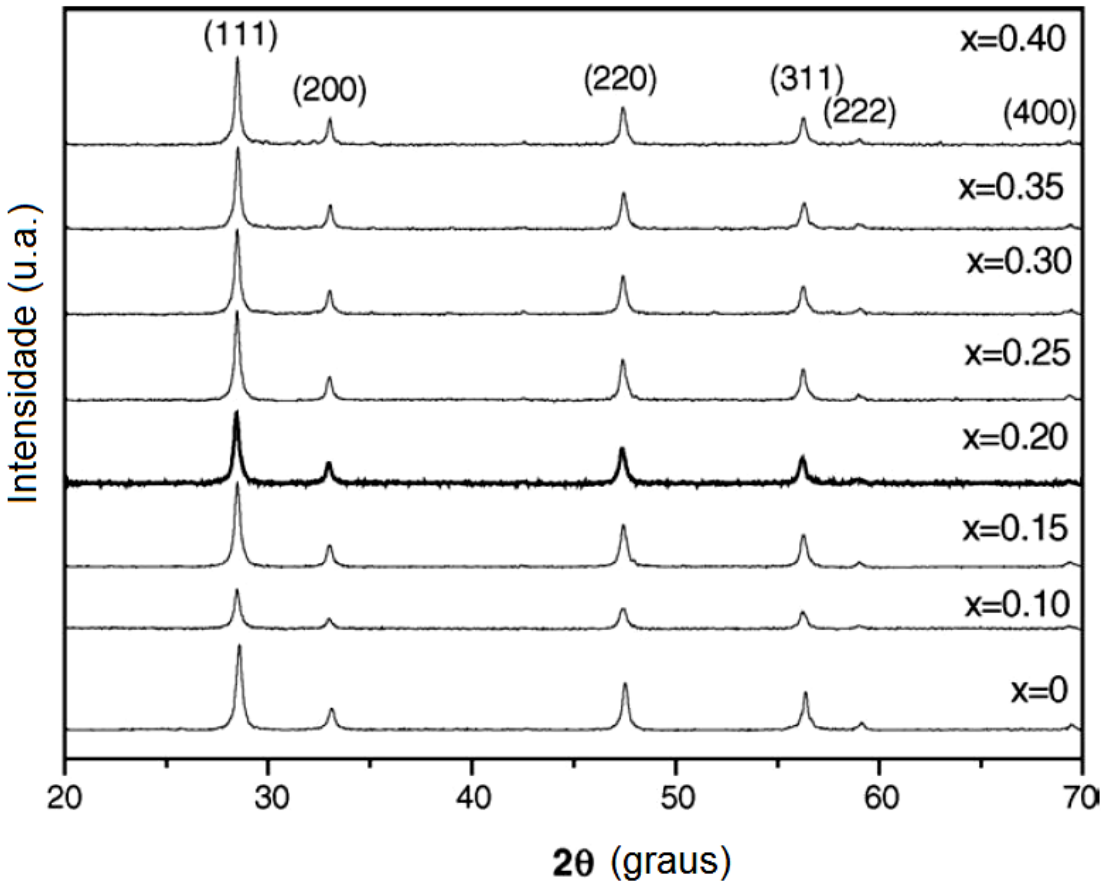


Figura 2.26 – Padrões de DRX de soluções sólidas de CDG com diferentes concentrações de gadolínio (Gd) [Seo, D. J., *et al.*, 2006].

A tabela 2.4 mostra a variação do parâmetro de rede e do tamanho médio de cristalito da céria para diferentes concentrações do dopante (Gd). Pode-se observar na tabela 4 que o parâmetro de rede (a) aumenta com o aumento da concentração do dopante até uma dopagem de 25% at (Gd). Para concentrações superiores a 25% at (Gd) o parâmetro de rede para de aumentar, indicando um limite de solubilidade do dopante.

A Figura 2.27 mostra as curvas de condutividade para amostras de CDG com concentrações de (Gd) variando entre 10 – 40%at. A condutividade das amostras foi medida usando o método da sonda de quatro pontas em corrente contínua (CC) em amostras retangulares e atmosfera ambiente. Pode-se observar na Figura 2.27 que a condutividade, em geral, aumenta com o aumento da concentração do dopante até

concentrações de 30%at (Gd). Para concentrações acima de 30%at (Gd) a condutividade apresenta seus menores valores [Seo, D. J., *et al.*, 2006].

Tabela 2.4 – Parâmetro de rede e tamanho médio de cristalito em função da concentração do dopante (Gd). Adaptada de [Seo, D. J., *et al.*, 2006].

Concentração de Gd (%)	Parâmetro de Rede (nm)	Tamanho Médio de Cristalito (nm)
0	0,54124	23
10	0,54149	23
15	0,54175	23
20	0,54191	24
25	0,54202	25
30	0,54202	25
35	0,54198	25
40	0,54197	27

A Figura 2.28 mostra os valores de condutividade para amostras de CDG com concentrações de (Gd) variando entre 10 – 40%at na temperatura de 600°C. Além disso, são apresentados também outros resultados de condutividade encontrados na literatura. Pode-se verificar na Figura 2.28 que o maior valor de condutividade para o CDG ocorre para concentrações de 25%at de (Gd), no qual a condutividade atinge o valor de 1,01 x 10^{-2} $\Omega^{-1}cm^{-1}$[Seo, D. J., *et al.*, 2006].

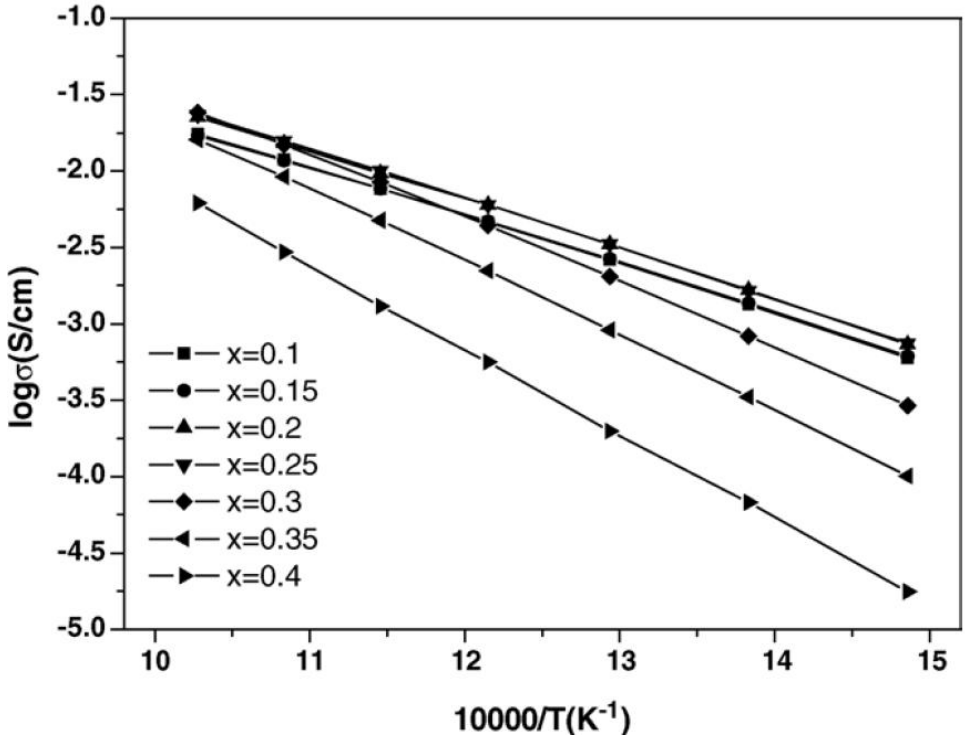


Figura 2.27 – Curvas de Arrhenius para soluções sólidas de CDG com diferentes concentrações de gadolínio (Gd) [Seo, D. J., *et al.*, 2006].

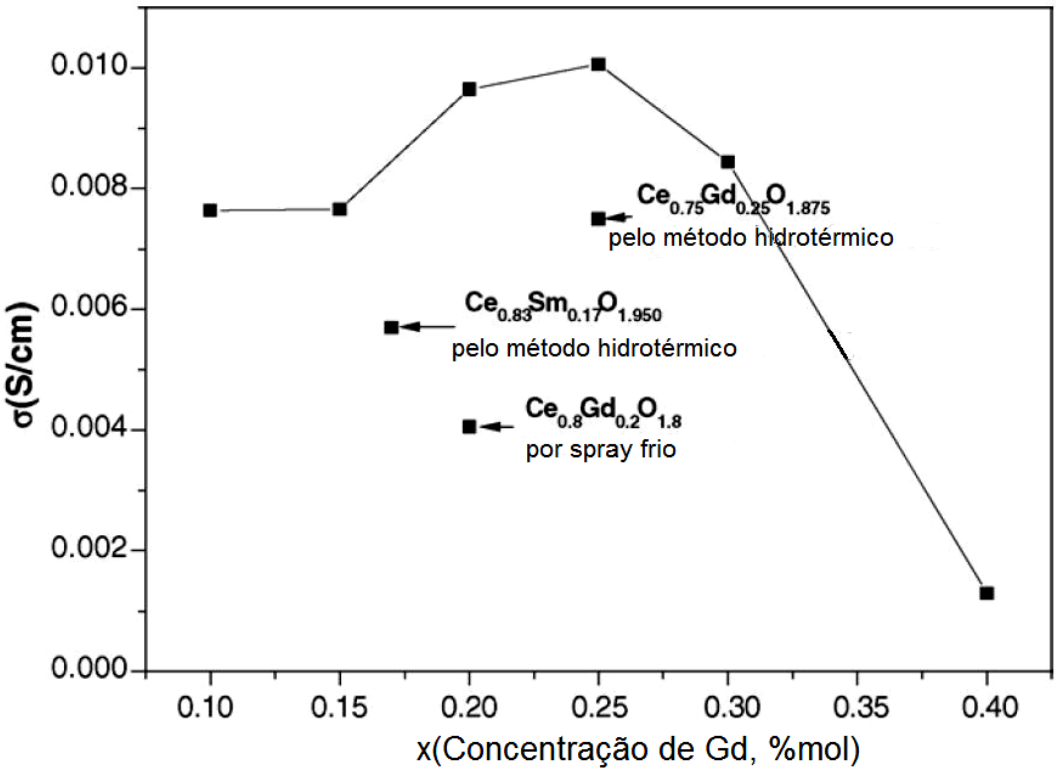


Figura 2.28 – Influência da concentração de dopante na condutividade elétrica de soluções sólidas de CDG a 600°C (Gd) [Seo, D. J., *et al.*, 2006].

Chourashiya e colaboradores (2008) depositaram filmes de CeO_2 e CDG (com 10% at. de Gd) sobre substrato de vidro utilizando a técnica de deposição spray pirólise. Os filmes foram depositados a uma temperatura de 300 °C e tratados termicamente a 450 °C por 3h.

As Figuras 2.29 e 2.30 mostram as análises de difração de raios-X para os filmes de CeO_2 e para os filmes de CDG.

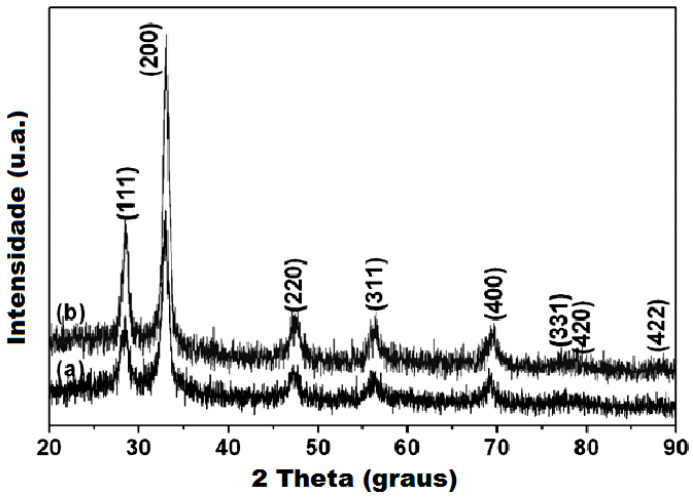


Figura 2.29 – Difratogramas de raios-X de filmes finos de CeO_2 preparados a partir de uma solução precursora com concentração de 0,05 M depositados a 300 °C: (a) como depositados e (b) tratados termicamente a 450 °C por 2h [Chourashiya, M. G., *et al.*, 2008].

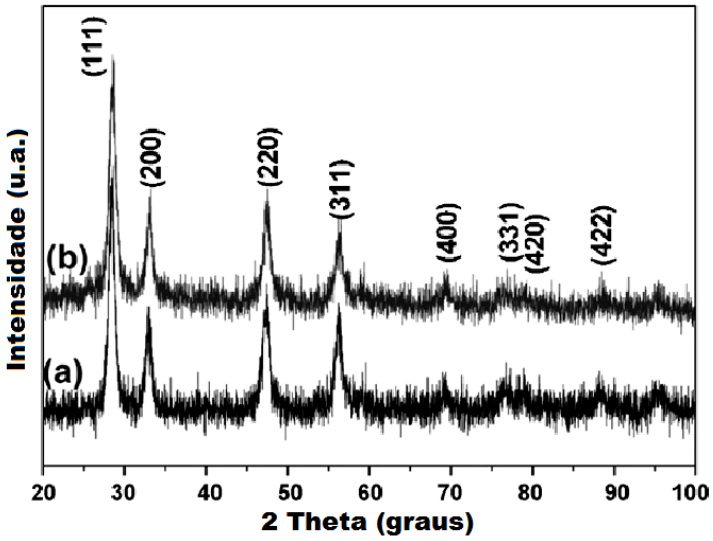


Figura 2.30 – Difratogramas de raios-X de filmes finos de CDG preparados a partir de uma solução precursora de concentração (a) 0,04 M e (b) 0,05 M e tratados termicamente a 450 °C por 3h [Chourashiya, M. G., *et al.*, 2008].

Chourashiya e colaboradores (2008) destacaram que para filmes depositados abaixo de 300 °C não foi possível obter uma fase cristalina para os filmes como depositados. Contudo, os autores não mencionaram nada com relação à mudança na orientação preferencial de crescimento dos grãos que ocorreu com a adição do dopante (ver Figuras 2.29 e 2.30).

A Figura 2.31 mostra a influência da concentração da solução precursora na morfologia dos filmes. As concentrações usadas foram de 0,04 M e 0,05 M e os filmes são identificados como amostra A e B, respectivamente [Chourashiya, M. G., *et al.*, 2008]. A rugosidade dos filmes foi medida por AFM e segundo os autores indica que os filmes da amostra A apresentaram maior rugosidade, devido a menor taxa de nucleação durante a deposição, formando assim, núcleos maiores e consequentemente maior rugosidade. Para a amostra B tratada termicamente a 450 °C por 8 h a rugosidade ficou ainda maior, pois com o maior tempo de tratamento térmico os grãos ficaram maiores, ver Figura 2.31 (c).

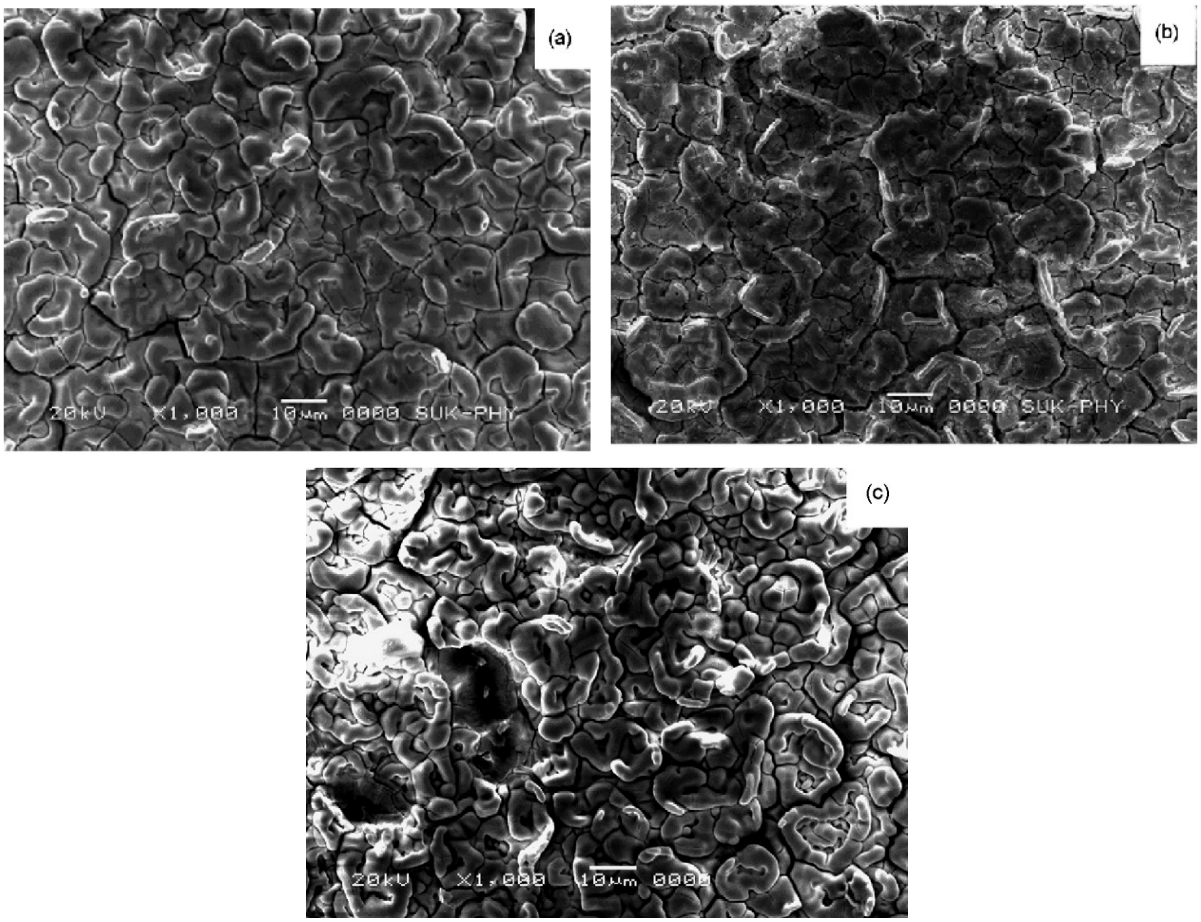


Figura 2.31 – Micrografias de MEV de filmes CDG tratados termicamente a 450 °C por 3h: (a) amostra (A), (b) amostra B e (c) amostra B tratada termicamente a 450 °C por 8 h [Chourashiya, M. G., *et al.*, 2008].

A condutividade (em corrente continua) da amostra A foi medido utilizando a técnica de duas pontas convencional, ver Figura 2.32. A condutividade encontrada para os filmes a 623 K foi de 0,5 S/cm, a qual é maior que para o $Gd_{0,1}Ce_{0,9}O_{1,95}$ em 1073 K (0,12 S/cm) na forma de volume. A mudança de inclinação a 533 K é atribuída ao início da difusão iónica nos filmes. A energia de ativação calculada foi de 0,697 eV.

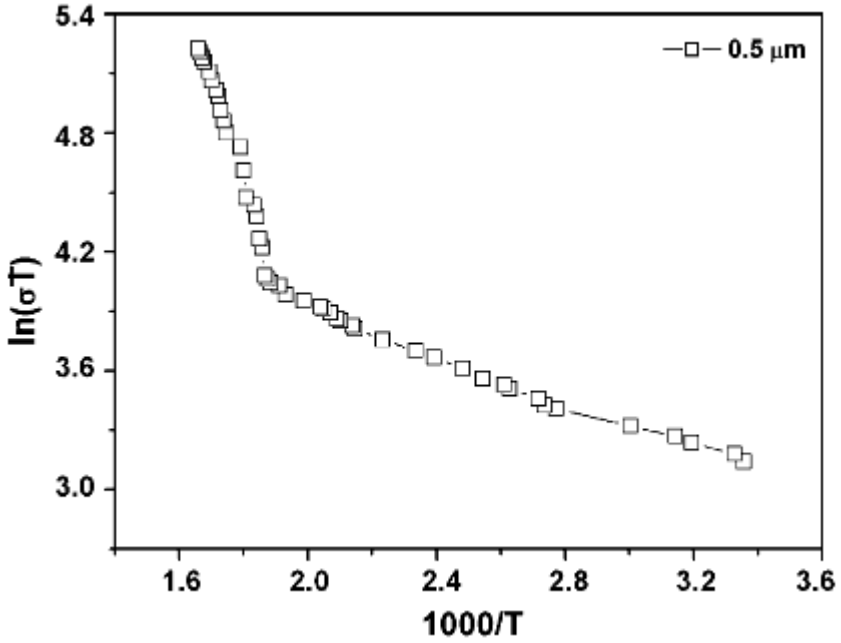


Figura 2.32 – Variação de ln (σT) com 1000 / T para filmes de CDG preparadas a partir de uma solução com concentração de 0,04 M [Chourashiya, M. G., *et al.*, 2008].

2.8 – ANODOS A BASE DE NiO-CDG

O anodo funciona como local para a oxidação eletroquímica do combustível e também para as transferências de carga para a geração de eletricidade. Impulsionado pela diferença no potencial químico entre os eletrodos, ânions de oxigênio migram através do eletrólito para o anodo, onde eles são consumidos por oxidação do combustível.

Portanto, as propriedades catalíticas do anodo para as reações de oxidação do combustível são importantes. Além disso, os materiais do ânodo têm de ser compatíveis (quimicamente e no coeficiente de expansão térmica) com outros componentes (eletrólito e interconector). O anodo deve também proporcionar:

caminhos para transporte de gás a partir do combustível, transporte dos elétrons para os interconectores e transporte dos íons de oxigênio, providos do eletrólito, para as reações eletroquímicas [Sun e Stimming, 2007].

De acordo com Sun e Stimming (2007), sabe-se que as reações eletroquímicas podem somente ocorrer na fronteira de tripla fase (FTF), a qual é definida como o conjunto de sítios onde o condutor de íon de oxigênio (o eletrólito), a fase metálica condutora de elétrons, e o gás combustível se encontram. Uma ilustração esquemática da região entre o eletrólito e o anodo onde a fronteira de tripla fase existe é mostrada na Figura 2.33.

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

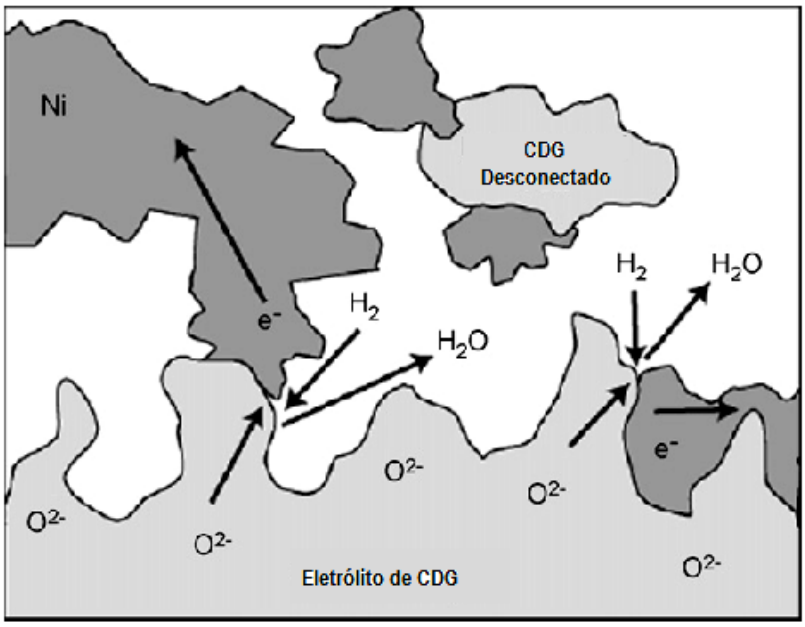


Figura 2.33 – Diagrama esquemático da Fronteira Tripla Fase para o Anodo Ni-ZEI [Sun e Stimming, 2007].

Com o objetivo de melhorar o desempenho da pilha os eletrólitos devem possuir espessura menor que 10 µm, para diminuir a perda ôhmica, facilitando o

transporte dos íons de oxigênio. Sendo, este efeito, mas significativo que a polarização dos eletrodos que ocorre devido ao acumulo de carga nos mesmos, principalmente por baixa reatividade nas FTFs do catodo/eletrólito e eletrólito/anodo.

Considerando o estado da arte para eletrólitos a base de céria, conforme relatado na revisão desta tese, pode-se confirmar que a obtenção de um eletrólito com potencial para uma aplicação tecnológica, ainda se encontra em desenvolvimento e a busca por uma melhora nas propriedades desses eletrólitos ainda se faz necessária. Além disso, deve-se ressaltar que não foram encontrados trabalhos na literatura que tenham estudado a deposição e propriedades de filmes de CDG depositados sobre quartzo e sobre anodos de NiO-CDG, utilizando a técnica de deposição spray pirólise.

CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA

3.1 – METODOLOGIA

Na primeira etapa deste trabalho foram produzidos filmes de CDG depositados sobre substrato de quartzo utilizando a técnica de deposição spray pirólise. A principal justificativa para uso do substrato de quartzo para estudo dos filmes de CDG foi devido à facilidade de aquisição dos mesmos e por suportarem elevadas temperaturas, possibilitando assim, o tratamento térmico dos filmes depositados sobre os mesmos. As dimensões das lâminas de quartzo utilizadas para a deposição dos filmes foram de 10x10x1 mm, com o objetivo de economizar material. Foram investigadas as influências de alguns dos parâmetros de deposição como: concentração de dopante, tempo de deposição, fluxo de solução precursora e proporção dos solventes (álcool e água). Os ajustes dos parâmetros de deposição visaram, sobretudo, a obtenção de filmes densos com boa aderência ao substrato, livres de trincas e com elevada condutividade elétrica. A sequência da metodologia empregada na produção dos filmes de CDG, assim como, da metodologia empregada na caracterização elétrica, estrutural, composicional e morfológica desses filmes é apresentada por meio do Fluxograma da figura (3.1).

Na segunda etapa deste trabalho anodos na forma de pastilhas de NiO-CDG foram produzidos por prensagem uniaxial a seco com adição de diferentes concentrações em peso de amido solúvel de batata, objetivando o aumento da porosidade nos anodos de NiO-CDG. Os anodos depois de prensados foram sinterizados em diferentes temperaturas para adquirirem maior resistência mecânica, servindo como suporte mecânico de uma PaCOS. Além disso, o tratamento térmico teve como objetivo contribuir, em partes, para elevação da porosidade dos anodos de NiO-CDG por meio da volatizacão do amido de batata. A sequência da metodologia empregada na produção dos anodos de NiO-CDG é descrita no item 3.3.

Na última etapa deste trabalho filmes de CDG foram depositados sobre anodos de NiO-CDG utilizando a técnica de deposição spray pirólise. A sequência da metodologia empregada na caracterização dos anodos, bem como dos filmes de CDG depositados sobre anodos de NiO-CDG foi a mesma empregada para os filmes depositados sobre quartzo, ver Fluxograma da figura 3.1.

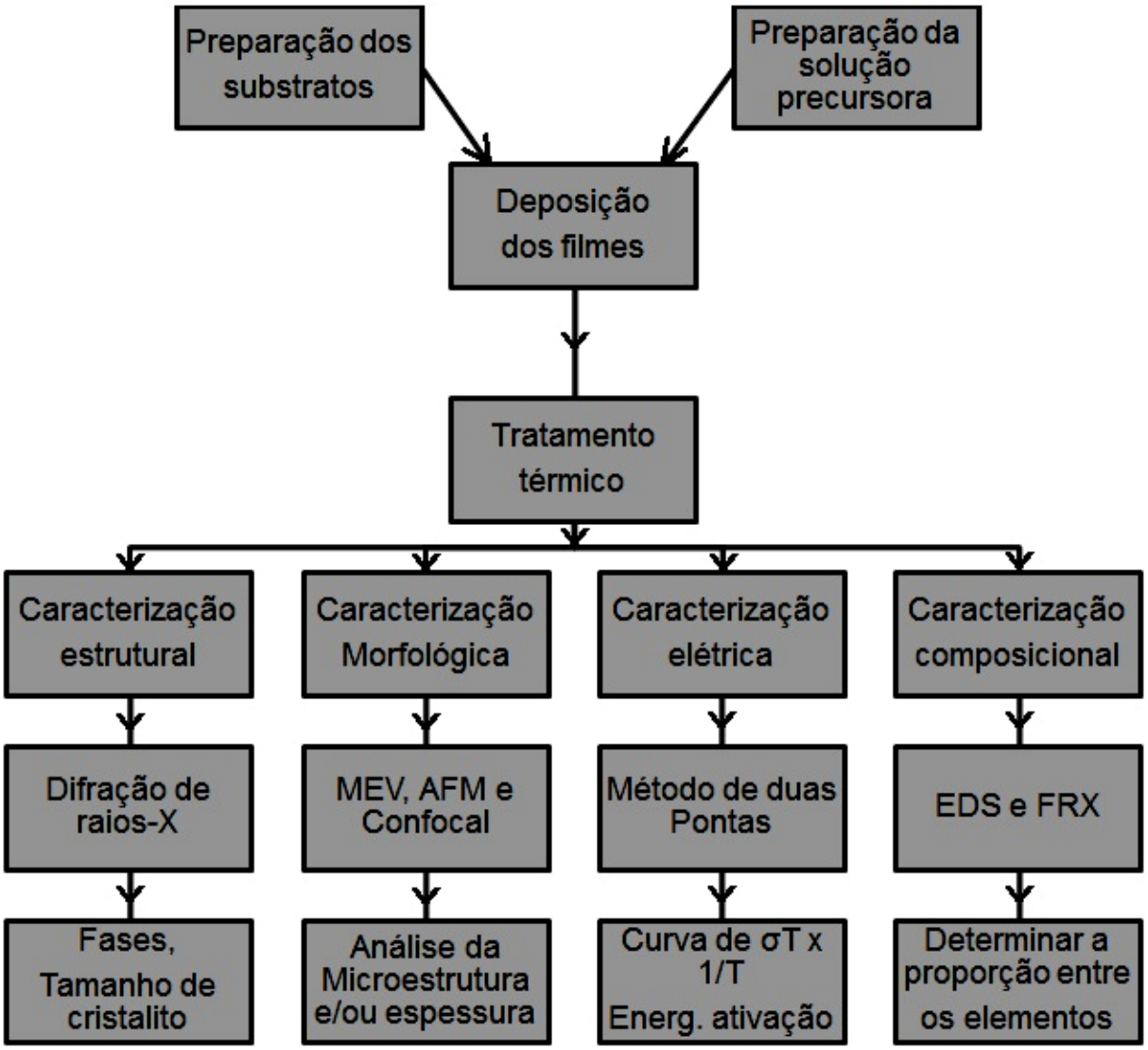


Figura 3.1 – Metodologia empregada para a produção e caracterização dos filmes de CDG.

3.2 – PREPARAÇÃO E LIMPEZA DOS SUBSTRATOS DE QUARTZO

Os substratos de quartzo opticamente polidos foram obtidos comercialmente e passaram por processos de corte e limpeza antes de sua utilização.

Os substratos de quartzo foram limpos de acordo com as quatro etapas descritas abaixo:

- Lavagem com água deionizada e detergente neutro;
- Em um porta substratos apropriado, as lâminas foram submetidas à fervura em água deionizada durante 30 min;

- Após o término do tempo de fervura, as lâminas foram resfriadas, colocadas em álcool etílico e levadas ao aparelho de limpeza por ultrassom, por onde permaneceram durante, aproximadamente, 15 min;
- Por último as lâminas passaram por um processo de secagem realizado por sopro de ar comprimido filtrado.

3.3 – PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS DE NiO-CDG

Os substratos (anodo) de NiO-CDG foram preparados por prensagem uniaxial de 100 Mpa a seco. Na preparação dos substratos de NiO-CDG foram utilizados nano pós, obtidos da Sigma Aldrich, na proporção de 60 e 40% em peso de NiO e CDG, respectivamente. Para a geração da porosidade nos anodos de NiO-CDG foi adicionado diferentes proporções de amido solúvel de batata: 0, 3, 6 e 9% em peso. Os pós foram misturados manualmente e prensados com o uso de um molde cilíndrico com diâmetro interno de 26 mm, a partir do qual foram produzidos anodos com espessura de 250, 500 e 1000 µm, aproximadamente. Para a prensagem foi utilizada uma prensa hidráulica de 15 toneladas de capacidade, marca MetalPEM, modelo PHP 15t. Depois de prensados os anodos foram tratados termicamente nas temperaturas de 1000, 1200 e 1400 °C por 6 h.

3.4 – PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PRECURSORA

Na preparação da solução precursora para deposição de filmes de CDG foi usada uma solução de cloreto de cério heptahidratado ($CeCl_3.7H_2O$), com 99,99% de pureza e nitrato de gadolínio hexahidratado ($Gd(NO_3)_3.6\ H_2O$) com 99,9% de pureza, adquiridos da Sigma Aldrich. Os sais foram diluídos em álcool etílico e água deionizada com uma concentração de 0,025 M. Os filmes foram depositados com concentrações de 0, 10, 20 e 30% at de gadolínio (Gd) sobre os substratos de quartzo e anodos de NiO-CDG.

3.5 – DEPOSIÇÕES DOS FILMES

Neste trabalho foi utilizado o sistema de deposição spray pirólise, disponível na Oficina de Filmes do LAMAV/CCT/UENF para a produção dos filmes de CDG. O diagrama esquemático deste sistema é apresentado na Figura 3.2.

No recipiente (E) é colocada a solução precursora. Através da válvula (D) pode-se controlar o fluxo de solução, que é admitida no bico atomizador (A) pela sua

entrada superior (B). Através da entrada (C), o bico atomizador recebe um fluxo de gás de arraste, proveniente de uma linha de gás nitrogênio comercial (H) ou de uma linha de ar comprimido.

Após passar por uma câmara apropriada no interior do bico atomizador (ejetor), a solução precursora recebe o impacto de um fluxo de gás em alta velocidade. Forma-se então um spray cônico, composto de gotículas extremamente pequenas de solução, que desce verticalmente atingindo o substrato (M) colocado sobre uma base aquecedora (J).

A distância entre o bico atomizador e o substrato é controlada, movendo-se o conjunto recipiente, válvula e bico atomizador ao longo do suporte (F). A interrupção e liberação da passagem do spray para o substrato são feitas pelo posicionamento adequado de um obturador (G).

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

Para a deposição dos filmes de CDG foram utilizados os seguintes parâmetros, tomando como referência dados de trabalhos anteriores [Souza, *et al.*, 2007]:

- Temperatura de substrato - 400 °C
- Concentração da solução - 0,025 M
- Pressão do gás de arraste - 1,5 kgf/cm^2
- Tempo de deposição - 10 e 20 min
- Distância atomizador/substrato - 30 cm
- Fluxo da solução - 1, 2 e 3 mL/min
- Proporção álcool/água - 30/70%, 50/50%, 70/30%, 75/25%

Os Parâmetros otimizados para melhores resultados foram:

- Temperatura de substrato - 400 °C
- Concentração da solução - 0,025 M
- Pressão do gás de arraste - 1,5 kgf/cm^2
- Tempo de deposição - 10min p/ quartzo e 20min p/ NiO- CDG

- Distância atomizador/substrato - 30 cm
- Fluxo da solução - 2 mL/min
- Proporção álcool/água - 70%/30%

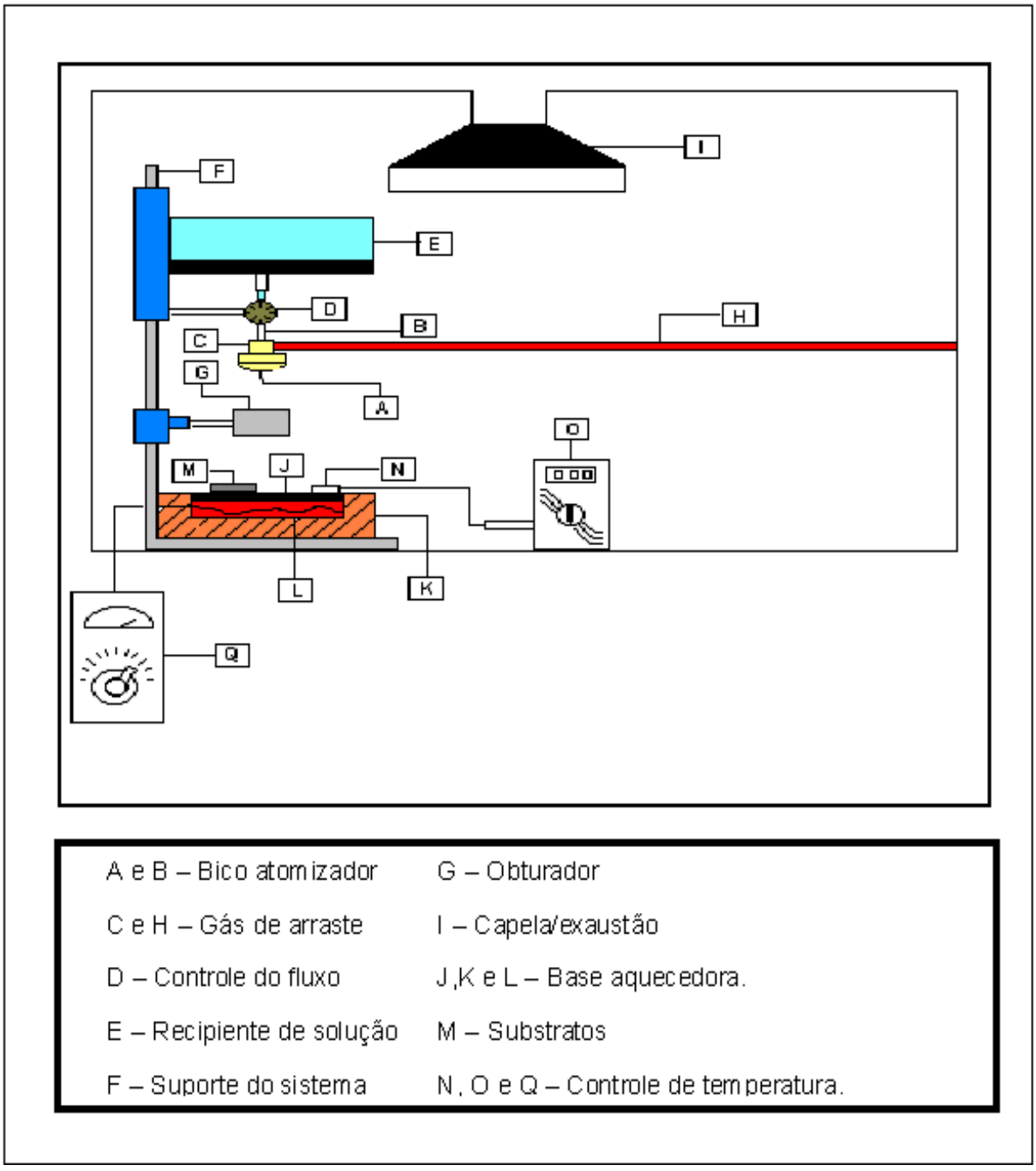


Figura 3.2 – Diagrama esquemático do sistema de deposição por spray pirólise disponível na Oficina de Filmes do LAMAV/CCT/UENF.

3.6 – CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA

A caracterização estrutural foi realizada por meio de difração de raios-X (DRX), utilizando o difratômetro DRX 7000 marca SHIMADZU, que se encontra disponível no Laboratório de Materiais Avançados/CCT/UENF, com o objetivo de verificar as fases presentes, assim como, determinar as direções preferenciais de crescimento dos grãos e tamanho dos cristalitos.

Os parâmetros utilizados na análise por difração de raios-X para os filmes CDG e anodos de NiO-CDG foram:

- radiação $Cu_{K\alpha}$ e para alguns casos específicos, devido a mudanças no equipamento quando realizadas algumas análises, foi utilizado $Co_{K\alpha}$
- Faixa de varredura (2 theta) - de 25 a 70º
- Velocidade de Varredura = 1,0000 (graus/min)
- Passo - 0,0500 (graus)
- Tempo em cada theta = 3 (s)

As identificações das amostras analisadas foram obtidas por comparação com arquivos do padrão JCPDS (Joint Commitee on Powder Difraction Standards) e dados da literatura.

O tamanho dos cristalitos foi determinado a partir da formula de Scherrer a seguir:

$$D_{hkl} = k \frac{\lambda}{B_{hkl}.\cos(\theta_{hkl})} \qquad \text{Eq. 3.1}$$

onde k é uma constante, relacionada ao tipo de cristalito apresentado pelo material, cujo valor adotado será de 0,9 conforme encontrado na literatura [Chiodelli, et. al., 2005; Elidrissi, et. al., 2000], λ é o comprimento de onda da radiação incidente, B é a largura de pico a meia altura e θ é o ângulo de difração de Bragg. O valor da largura de pico a meia altura (B_{hkl}) foi determinado com a utilização do “software” origin 8.0.

Os aspectos microestruturais, porosidade e a espessura dos filmes foram avaliados por meio do microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo SSX-550, marca SHIMADZU, microscópio de força atômica (AFM) de marca VEECO modelo Multimode Nanoscope III e o microscópico confocal de marca Olympus, modelo

OLS4000, que se encontram disponíveis no Laboratório de Materiais Avançados/CCT/UENF.

3.7 – CARACTERIZAÇÃO COMPOSICIONAL

A análise composicional dos filmes de CDG e dos anodos de NiO-CDG foram realizadas qualitativamente verificando a distribuição dos elementos por meio de um espectrômetro de energia dispersiva (EDS), modelo EDS-500, marca Shimadzu. A análise quantitativa dos elementos presentes nos filmes de CDG foi feita por meio de um espectrômetro de fluorescência de raios-X (FRX), modelo EDX 900 do fabricante Shimadzu, disponível no LECIV/CCT/UENF.

3.8 – CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDAES FÍSICAS DOS ANODOS DE NiO-CDG

3.8.1 – RETRAÇÃO LINEAR DE SINTERIZAÇÃO

A retração linear de queima (RL_q) foi determinada segundo a norma MB-305 (ABNT), de acordo com a seguinte expressão:

$$RL_q = \frac{L_S - L_q}{L_S} \cdot 100 \qquad \text{Eq. 3.2}$$

Onde RL_q é a retração linear de queima, L_S representa o comprimento do corpo cerâmico verde e L_q é o comprimento do corpo cerâmico queimado.

3.8.2 – POROSIDADE APARENTE

A porosidade aparente (PA) dos corpos cerâmicos queimados foi determinada de acordo com a norma C373-88 (ASTM), de acordo com a expressão a seguir:

$$PA = \frac{M_U - M_S}{M_U - M_i} \cdot 100 \qquad \text{Eq. 3.3}$$

Onde M_u representa a massa (g) dos corpos cerâmicos saturados com água e M_s representa a massa (g) dos corpos cerâmicos secos e M_i representa a massa (g) do corpo cerâmico imerso em água, que foi medida pelo método da balança hidrostática.

3.8.3 – MASSA ESPECÍFICA "BULK"

A determinação da massa específica dos corpos cerâmicos após secagem (ρ_S) foi obtida de acordo com a seguinte expressão:

$$\rho_S = \frac{M_S}{V_S} \qquad \text{Eq. 3.4}$$

Onde M_S é a massa (g) dos anodos após a secagem e V_S o volume (cm^3), dos anodos após a secagem.

3.8.4 – PERDA DE MASSA

A perda de massa (perda ao fogo) foi determinada pela seguinte expressão:

$$Perda\ de\ Massa\ \% = \frac{M_v - M_q}{M_v} \times 100 \qquad \text{Eq. 3.5}$$

Onde M_v é a massa virgem (antes da queima) e M_q é a massa depois da queima.

3.9 – CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

A caracterização elétrica se refere à medida da variação da condutividade elétrica em função da temperatura, visando a determinação da energia de ativação do processo de condução elétrica. No presente trabalho foi verificada a influência da concentração de dopante (Gd) na condutividade elétrica e energia de ativação dos filmes depositados sobre substrato de quartzo e sobre anodos de NiO-CDG.

Para os anodos de NiO-CDG foi investigada a influência da temperatura de tratamento térmico e da adição de amido na condutividade e energia de ativação dos anodos.

A medição da condutividade elétrica foi feita, utilizando-se de um ohmímetro, um termopar tipo K, fios de cobre, um multímetro em escala de temperatura, uma chapa aquecedora, cola de prata e um programa gráfico de computador para apresentação gráfica e tratamento de dados.

A amostra (filme/anodo) foi colocada sobre uma chapa aquecedora, cuja temperatura foi monitorada por um termopar ligado ao multímetro na escala de temperatura. Logo em seguida foram estabelecidos os contatos através de fios de

cobre utilizando-se uma solução de prata condutora e conectando-se as outras extremidades dos fios a um ohmímetro. Para os filmes depositados em quartzo e em anodo os contatos elétricos foram coplanares, já para as pastilhas de anodo, puras, os contatos dos eletrodos foram feitos na forma de sanduíche.

As medidas de resistência foram realizadas para os filmes a partir de uma temperatura de 700 ^{o}C com intervalos decrescentes de 10 ^{o}C até um valor de 600 ^{o}C, devido a dificuldade de se realizar esta medida sobre os substratos de quartzo, que são excelentes isolantes elétricos. Para os anodos de NiO-CDG e para os filmes de CDG depositados sobre os anodos de NiO-CDG as medidas de resistência foram realizadas a partir de uma temperatura de 500 ^{o}C com intervalos decrescentes de 10 ^{o}C até um valor de 200 ^{o}C, devido a boa condutividade elétrica apresentada pelos anodos de NiO-CDG. Os dados obtidos foram transferidos para um software específico, construindo-se então a curva de ln σT x 1/T. E a partir da curva obteve-se a energia de ativação, tendo como base a equação 3.6. Uma demonstração de como a energia de ativação foi obtida é mostrado nas equações abaixo: Eq. 3.6-8.

$$\ln \sigma T = \ln \sigma_0 - (Q/k).(1/T) \qquad \textbf{Eq. 3.6}$$

$$y = b - (Q/k).(1/T) \qquad \textbf{Eq. 3.7}$$

$$a = - (Q/k) \text{ ou } Q = -a.k \qquad \textbf{Eq. 3.8}$$

Onde Q é a energia de ativação, b é uma constante (coeficiente linear da reta), a é o coeficiente angular da reta e k é a constante de Boltzmann.

3.10 – TRATAMENTOS TÉRMICOS

O tratamento térmico dos filmes foi realizado a 800 e a 1000 °C por 6 h, com uma rampa de aquecimento e resfriamento de 3 °C/min. Para o tratamento térmico dos filmes foi utilizado um forno mufla de marca EDG, modelo F-3000 L 3P, disponível na Oficina de Filmes LAMAV/CCT/UENF. Para os anodos de NiO-CDG tratados termicamente a 1000 °C por 6 h também foi utilizado o referido forno mufla com a mesma taxa de aquecimento e resfriamento. Para os anodos tratados termicamente a 1200 por 6 h foi utilizado o forno de marca MAITEC, modelo FSQC-

1300/3. Já para os anodos tratados termicamente a 1400 °C por 6 h foi utilizado um forno de marca ADIXEN modelo ACS 2000 disponível no LAMAV/CCT/UENF. Os anodos tratados termicamente a 1200 e 1400 °C tiveram uma taxa de aquecimento de 20 °C/min e resfriamento natural (não controlado). Deve-se ressaltar que todos os anodos tratados termicamente a 1200 e 1400 °C passaram primeiramente pelo tratamento térmico a 1000 °C por 6 h, conforme já descrito acima.

O tratamento térmico dos filmes teve como objetivo aumentar o grau de cristalinidade e obter maior densificação dos mesmos, visando melhorar as propriedades elétricas e estruturais para sua aplicação como eletrólito em pilhas do tipo PaCOs.

O tratamento térmico dos anodos de NiO-CDG teve como objetivo aumentar a resistência mecânica dos mesmos, por sinterização, tornando viável seu uso como suporte mecânico para crescimento dos filmes de CDG, possibilitando também o aumento da cristalinidade e da condutividade elétrica dos anodos. Além disso, o tratamento térmico teve como objetivo gerar porosidade aberta com a volatilização do amido presente nos anodos prensados.

CÁPITULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – ASPECTOS GERAIS

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na produção e caracterização de filmes de CDG depositados sobre substratos de quartzo e NiO-CDG com o uso da técnica de deposição spray pirólise. Além disso, serão discutidos também os resultados obtidos na produção e caracterização dos anodos de NiO-CDG obtidos por prensagem uniaxial a seco.

4.2 – PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DE FILMES DE CDG DEPOSITADOS SOBRE QUARTZO

4.2.1 – CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS SUBSTRATOS DE QUARTZO

Inicialmente foi realizada a caracterização do substrato de quartzo para verificar a existência, ou não, de fases cristalinas. A Figura 4.1 apresenta os difratogramas de raios-X de substratos de quartzo tratados termicamente a 1000 °C por 6 horas (Figura 4.1 (a)) e substratos de quartzo não tratados termicamente (Figura 4.1 (b)). Pode-se notar que em ambos os casos os substratos de quartzo apresentaram-se amorfos, dentro da faixa analisada.

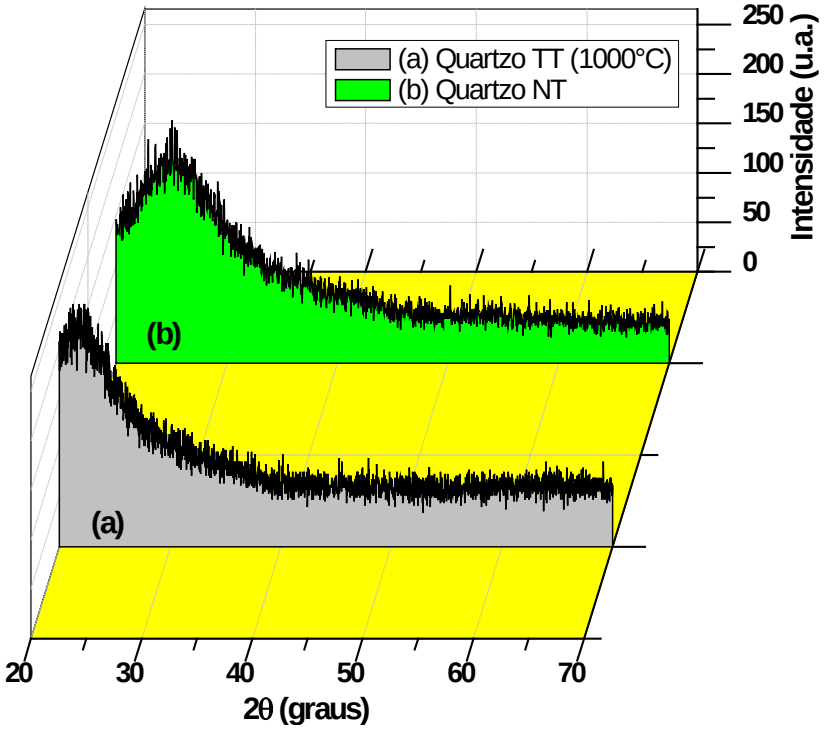


Figura 4.1 – Difratogramas de raios-X de substratos de quartzo tratados termicamente a 1000 °C por 6 horas em atmosfera ambiente (a). Substratos de quartzo não tratados termicamente (b).

4.2.2 – INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO E DA CONCENTRAÇÃO DO DOPANTE (Gd) NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DOS FILMES DE CDG DEPOSITADOS SOBRE QUARTZO

A Figura 4.2 mostra os difratogramas de filmes a base de céria dopados com gadolínio (CDG) para concentrações variando entre 0 e 30% at. de Gd. Os filmes foram depositados em uma temperatura de substrato de 400 °C, com fluxo de solução de 2mL/min, durante 10 min, utilizando como solvente álcool e água nas proporções de 70% e 30%, respectivamente. Os difratogramas mostram que os filmes obtidos, inclusive os filmes como depositados, apresentam-se policristalinos com uma estrutura cúbica do tipo fluorita, tendo como orientação preferencial o plano (200). Os picos de difração encontrado para os filmes estão em bom acordo com o do padrão JCPDS 75-0151 e literatura [PRYDS, N., *et al.*, 2008; RUPP, J. L. M., *et al.*, 2006; Seo, D. J., *et al.*, 2006]. Pode-se observar que a cristalinidade dos filmes sofre uma significante melhora com o tratamento térmico, realizado a 1000 °C por 6h, quando comparada com os filmes em condições de como depositados. Contudo, percebe-se que os filmes dopados tendem a ter uma redução em seu grau de cristalinidade, conforme se pode ver na Figura 4.2. Essa redução da cristalinidade pode ser percebida pela redução na intensidade dos picos, diminuição do tamanho do cristalito e aumento da largura de pico a meia altura (LPMA), conforme apresentado na Tabela 4.1.

Os filmes dopados apresentaram menor grau de cristalinidade, provavelmente, devido às distorções na estrutura cristalina causadas pela adição do dopante (Gd), conforme já relatado na literatura [Seo, D. J., *et al.*, 2006]. Além disso, deve-se ressaltar que os valores do tamanho de cristalito encontrados para os filmes aumentaram significativamente com o tratamento térmico. Porém, não apresentaram diferenças significantes entre os filmes dopados em função da concentração de gadolínio (Gd) (ver Tabela 4.1). Os valores do tamanho de cristalito encontrados para os filmes estão bem próximos dos relatados por Seo e colaboradores (2006), com exceção dos filmes intrínsecos, ver Tabela 2.4 do capítulo 2.

Os valores dos parâmetros de rede encontrados para os filmes apresentaram um pequeno aumento com a adição do dopante, no qual os filmes com maiores concentrações de dopante apresentaram maiores valores de parâmetro de rede (a), estando em bom acordo com a literatura (JCPDS). Esses valores do parâmetro de rede foram comparados com os da céria na forma de volume, conforme pode ser

visto na Tabela 4.2 e nos padrões JCPDS (75-0151, 75-0161, 75-0162 e 75-0163) que se encontram nos anexos dessa tese. Os valores dos parâmetros de rede utilizados para comparação foram obtidos a partir da orientação (111) e (200), por se tratarem dos picos mais intensos encontrados nos filmes. Deve-se ressaltar que para os filmes depositados a orientação preferencial foi a (200). Entretanto, no padrão JCPDS a orientação preferencial encontrada para o CDG na forma mássica é a (111). Os valores dos parâmetros de rede encontrados na literatura são muito variados, 0540 nm [Rupp, J. L. M., *et al.*, 2006], 0,5415 nm [PRYDS, N., *et al.*,2008] e 0,5424 nm [Chiodelli, G., *et al.*, 2005]. O fato dos valores do parâmetro de rede sofrerem essas variações, provavelmente, está relacionado com a taxa de crescimento dos filmes, substratos utilizados para crescimento, tratamento térmicos posterior à deposição e consequentemente à cristalinidade obtida. Contudo deve-se ressaltar que a máxima variação encontrada para o parâmetro de rede relatados na literatura foi de 0,44%.

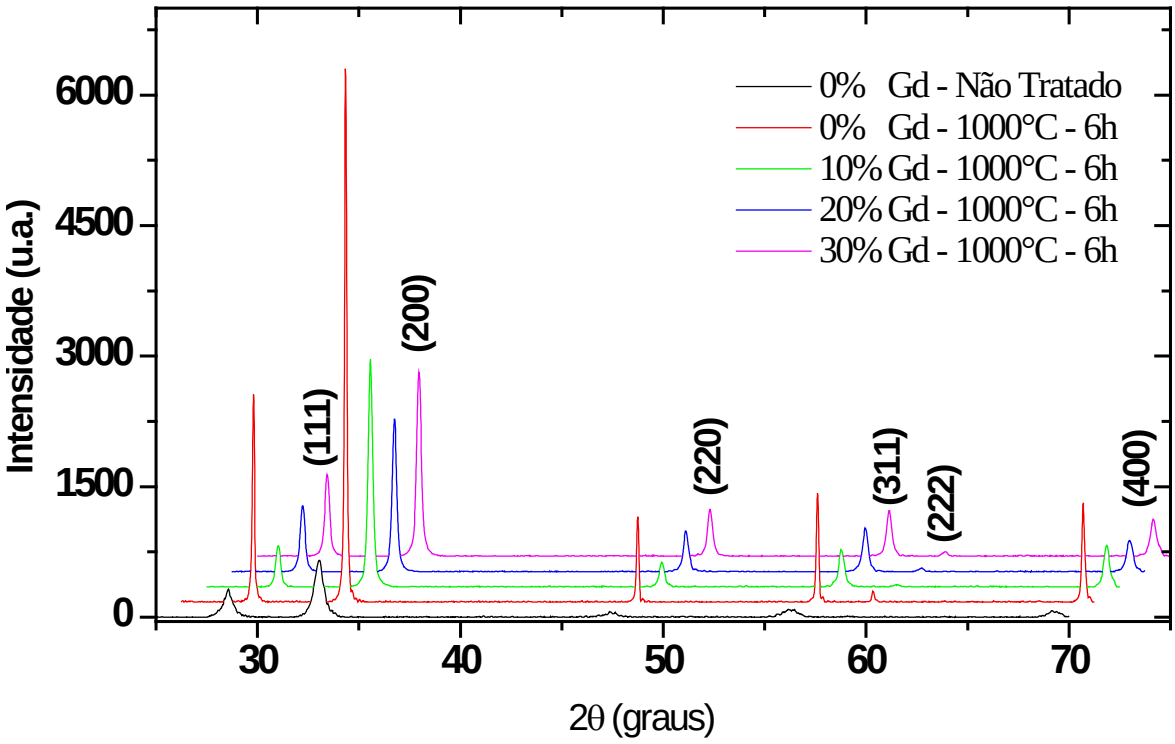


Figura 4.2 – Difratogramas de raios-X para filmes de CDG depositados com diferentes concentrações de dopante (Gd), na condição de como depositados e tratados termicamente a 1000 °C por 6h.

Tabela 4.1 – Valores do tamanho de cristalito (D), largura de pico a meia altura (LPMA), intensidade (I) dos picos difratados e parâmetro de rede (a), calculados para as reflexões (111) e (200). Os termos, (%Gd), (TT), (NT), correspondem, respectivamente, a concentração de dopante (gadolínio), filme tratado termicamente e filme não tratado termicamente.

%Gd	D (nm) (111)	D (nm) (200)	LPMA (rad) (111)	LPMA (rad) (200)	I (u.a.) (111)	I (u.a.) (200)	a (nm) (111)	a (nm) (200)	TT ou NT
0%	14,04	15,04	0,01021	0,00964	266	594	0,5410	0,5420	NT
0%	62,51	59,44	0,00229	0,00244	2268	5923	0,5409	0,5407	TT
10%	28,14	29,89	0,00509	0,00485	456	2502	0,5418	0,5413	TT
20%	28,00	30,79	0,00512	0,00471	718	1667	0,5422	0,5422	TT
30%	29,06	30,16	0,00493	0,00481	885	2022	0,5431	0,5430	TT

Tabela 4.2 – Parâmetro de rede dos filmes depositados e dos padrões JCPDS, referentes à direção (111), para adição de dopante (Gd) variando entre 0 e 30%.

Concentração de Gd em % atômica	Valores de (a) (111) dos Filmes em (nm)	Valores de (a) (200) dos Filmes em (nm)	Valores de (a) do JCPDS em (nm)
0	0,5409	0,5407	0,5411
10	0,5418	0,5413	0,5418
20	0,5422	0,5422	0,5423
30	0,5431	0,5430	0,5428

4.2.3 – INFLUÊNCIA DO FLUXO DE SOLUÇÃO E DO SOLVENTE NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DOS FILMES DE CDG DEPOSITADOS SOBRE QUARTZO

A Figura 4.3 apresenta os difratogramas de raios-X para filmes de CDG dopados com 20% (Gd) depositados em diferentes condições: (Figura 4.3 (a)) depositados a 400 °C durante 10 min, com fluxo de 2mL/min, utilizando como solvente álcool e água nas proporções de 70%:30%, respectivamente (amostra A); (Figura 4.3 (b)) depositados a 400 °C durante 10 min, com fluxo de 1mL/min, utilizando como solvente álcool e água nas proporções de 75%:25%, respectivamente (amostra B). Os filmes foram tratados termicamente a 1000°C durante 6h. Como pode ser notado na Figura 4.3 (b) o filme apresentou um crescimento cristalográfico bem definido, com orientação (200), perpendicular à superfície do substrato. Esse tipo de crescimento, chamado crescimento “colunar”, é relatado por outros autores na literatura [PRYDS, N., *et al.*,2008]. Na Figura 4.3 (a) pode-se notar que o filme apresentou-se policristalino, cujas intensidades relativas das reflexões (111), (200), (220), (311), (222) e (400) foram, respectivamente, 43%, 100%, 27%, 29%, 2% e 20%. Deve-se ressaltar que os difratogramas apresentados na Figura 4.3 possuem ângulos de difração diferentes dos apresentados anteriormente devido suas análises terem sido realizadas com diferentes parâmetros. Essas alterações nos parâmetros ocorreram por mudanças que o equipamento passava quando realizadas as referidas análises. Os parâmetros utilizados nessa análise foram descritos no item 3.6 do capítulo 3 (Metodologia).

Acredita-se que a orientação preferencial de crescimento do filme é dependente da taxa com que o mesmo é depositado, no qual filmes policristalinos são produzidos com taxas de crescimento mais elevadas. Entretanto, reduzindo a taxa de deposição torna-se possível produzir filmes com uma forte orientação preferencial, mais provavelmente, a orientação (200). A taxa de crescimento, assim como a energia fornecida aos átomos durante o crescimento do filme terão um importante papel na disputa pela orientação preferencial, que conforme a maioria dos dados encontrados na literatura ocorre entre as orientações (111) e (200) [Seo, D. J., *et al.*, 2006; Zhen, Y.D., *et al.*, 2008; Rupp, J. L. M., *et al.*, 2006; Souza, J., *et al.*, 2007].

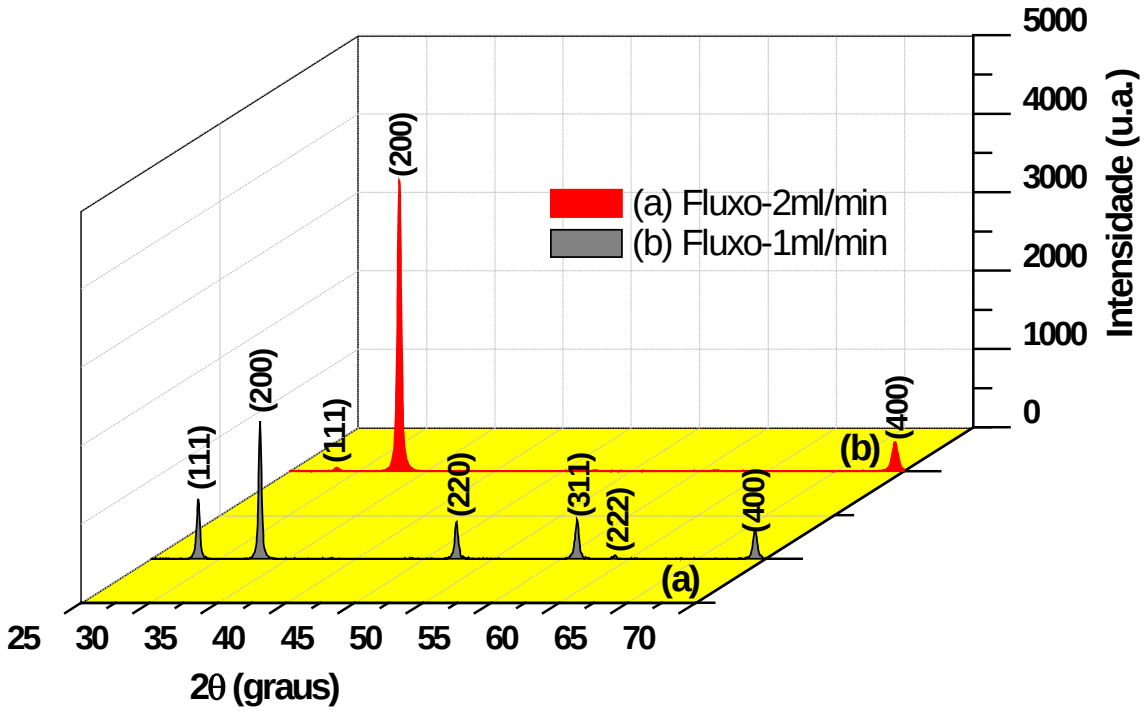


Figura 4.3 – Difratogramas de raios-X para (a) Filmes de CDG (amostra A) (b) Filmes de CDG (Amostra B).

4.3 – PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS DE FILMES DE CDG DEPOSITADOS SOBRE QUARTZO

4.3.1 – INFLUÊNCIA DO FLUXO DE SOLUÇÃO PRECURSORA NA MORFOLOGIA DOS FILMES DE CDG DEPOSITADOS SOBRE SUBSTRATO DE QUARTZO

A Figura 4.4 mostra a influência do fluxo de solução precursora na morfologia dos filmes de CDG depositados em substrato de quartzo utilizando como solvente na solução precursora álcool e água nas proporções de 70% e 30%, respectivamente. Os filmes foram depositados a 400 °C durante 10 min e tratados termicamente a 1000 °C por 6 h. Como pode ser visto na Figura 4.4 (a) os filmes depositados com fluxo de 2 mL/min não apresentaram trincas. Já os filmes depositados com fluxo de 3 mL/min apresentaram trincas em sua morfologia. Isso se deve, provavelmente, a uma taxa de deposição mais elevada e com isso o surgimento de tensões internas, durante o crescimento e secagem dos filmes, conforme já relatado na literatura [Souza, J. *et al.* 2007; Elidrissi, *et al.*, 2003].

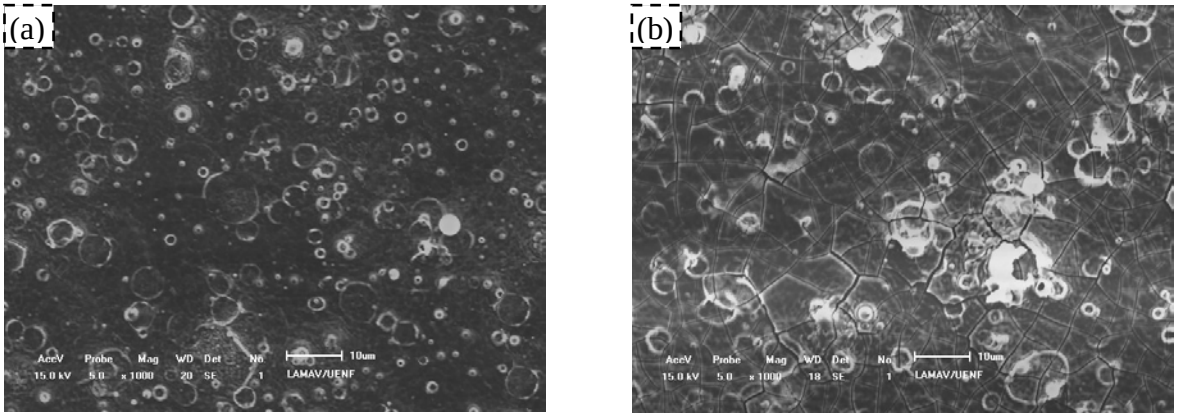


Figura 4.4 – Micrografias obtidas por MEV de filmes de CDG depositados sobre substrato de quartzo a 400 °C durante 10 min. (a) fluxo de 2 mL/min, (b) fluxo de 3 mL/min.

Na Figura 4.5 (a) e (b) são apresentadas as micrografias de topo e de seção transversal, respectivamente, de um filme de CDG (20%at Gd) depositado a 400 °C durante 10 min com um fluxo de solução de 1mL/min. O filme foi tratado termicamente a 1000 °C por 6h. Pode-se perceber que o filme apresenta-se denso e livre de trincas. Contudo, deve-se ressaltar que com uma espessura de aproximadamente 500 nm o filme encontra-se muito fino para cumprir sua função como eletrólito em uma PaCOS, no qual o mesmo deve vedar completamente a passagem do combustível. Além disso, o filme apresentou uma forte orientação preferencial (200) conforme já apresentado na Figura 4.3 (b).

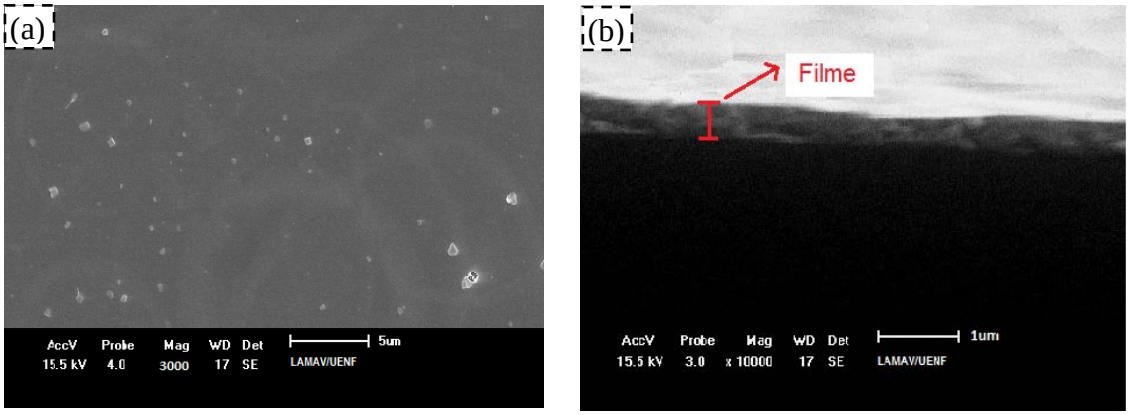


Figura 4.5 – Micrografias obtidas por MEV de um filme de CDG (20%at Gd) depositado a 400 °C durante 10 min com um fluxo de solução de 1mL/min. (a) superfície e (b) seção transversal.

4.3.2 – INFLUÊNCIA DA PROPORÇÃO (ÁLCOOL/ÁGUA) DE SOLVENTE UTILIZADA NA SOLUÇÃO PRECURSORA NA MORFOLOGIA DOS FILMES DE CDG DEPOSITADOS SOBRE SUBSTRATO DE QUARTZO

A Figura 4.6 mostra a influência da proporção de solvente utilizada na solução precursora na morfologia e "densidade" dos filmes de CDG depositados em substrato de quartzo com um fluxo de solução de 2mL/min. Os filmes foram depositados a 400 °C durante 20 min e tratados termicamente a 1000 °C por 6 h. Como pode ser visto na Figura 4.6 (a) os filmes depositados usando como solvente, na solução precursora, 50% de álcool e 50% de água apresentam-se, aparentemente, densos. Já na Figura 4.6 (b), no qual os filmes foram depositados usando como solvente, na solução precursora, 30% de álcool e 70% de água, a morfologia dos filmes apresentou-se, aparentemente, porosa. Tal fato pode ser explicado pela alta taxa de deposição existente quando os sais de interesse são dissolvidos em uma maior proporção de água. Nessa condição a gotícula que atinge o substrato durante o crescimento do filme tende a mantê-lo mais úmido, fazendo com que a temperatura na superfície do substrato fique menor e consequentemente com que a taxa de evaporação seja menor. Dessa forma os filmes tendem a crescer mais rapidamente, gerando uma estrutura porosa. Para ambas as condições de deposição os filmes apresentaram trincas, como já mencionado anteriormente, relacionadas, provavelmente, a uma taxa de deposição mais elevada e ao processo de secagem dos filmes.

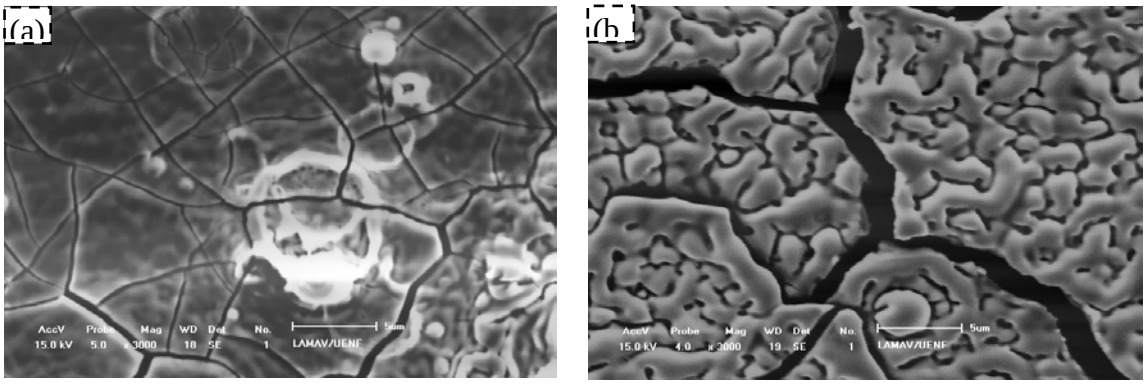


Figura 4.6 – Micrografias obtidas por MEV de filmes de CDG depositados sobre substrato de quartzo a 400 °C durante 20 min. (a) Filmes depositados usando como solvente, na solução precursora, 50% de álcool e 50% de água. (b) Filmes depositados usando como solvente, na solução precursora, 30% de álcool e 70% de água.

4.3.3 – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO TÉRMICO NO TAMANHO DE GRÃO DOS FILMES DE CDG DEPOSITADOS SOBRE QUARTZO

Na Figura 4.7 ((a) e (b)) são mostradas imagens obtidas por microscopia de força atômica (AFM) para filmes de CDG (20%at de Gd) depositados a uma temperatura de 400 °C durante 10 min, com um fluxo de solução de 2 mL/min. Os filmes foram tratados termicamente a 800 °C (4.7(a)) e 1000 °C (4.7(b)) por 6 horas.

Os tamanhos médio de grãos encontrados, pelo método da interseção [Callister, 2007], para os filmes tratados termicamente a 800 °C e 1000 °C, foram, respectivamente, de 30 nm e 78 nm. Esses valores estão em bom acordo com os relatados por Rupp e colaboradores (2006), cujos valores encontrados foram de aproximadamente 30 e 80 nm, nas mesmas condições de temperatura e tempo de tratamento térmico. Rupp e colaboradores (2006), que depositaram filmes de CDG por spray pirólise em substrato de safira relatam que a adição de dopante limita o crescimento dos grãos dos filmes, fazendo com que os filmes dopados apresentem um menor tamanho de grão, devido à segregação do dopante nos contornos de grãos. Além disso, os autores relatam que existe uma saturação do crescimento dos grãos para longos tempos de tratamento térmico. Para filmes tratados termicamente a 800 e 1000 °C a saturação no crescimento dos grãos ocorre para tempos superiores a 5 h de tratamento térmico. Por esse motivo os tratamentos térmicos dos filmes produzidos neste trabalho foram realizados durante 6 h. Garantindo assim, um maior tamanho de grão para os filmes e possivelmente maior condutividade elétrica.

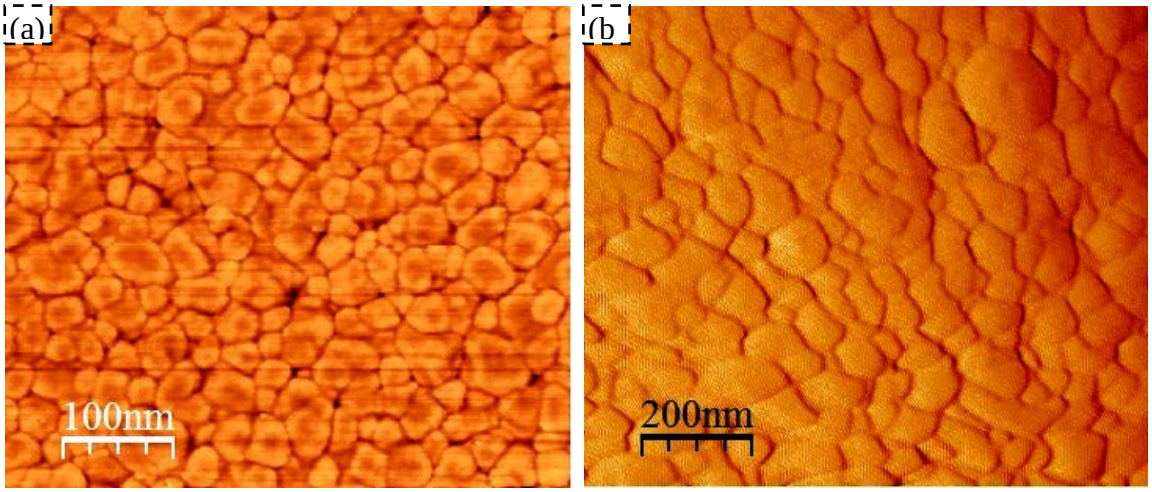


Figura 4.7 – Micrografias de AFM para filmes de CDG (20%at de Gd) depositados sobre quartzo, tratados termicamente a: (a) 800 °C e (b) 1000 °C por 6 h.

4.3.4 – CARACTERIZAÇÃO COMPOSICIONAL DE FILMES DE CDG DEPOSITADOS SOBRE QUARTZO

As análises de fluorescência de raios-X (FRX) dos filmes de CDG mostraram que a estequiometria utilizada na solução precursora foi mantida nos filmes depositados. Este fato permite concluir que a técnica spray pirólise apresenta boa reprodutividade para as diferentes concentrações de dopagens atribuídas aos filmes (ver Tabela 4.3).

A Figura 4.8 mostra a análise de EDS obtida da superfície de um filme de CDG (20% at Gd) depositado a 400 °C durante 10 min com um fluxo de solução de 2mL/min, tratado termicamente a 1000 °C por 6h. A presença de silício se deve ao substrato de quartzo e dos demais elementos, P e Ag, à metalização da amostra. Como pode ser visto na Figura 4.8 os elementos em destaque (Ce e Gd) foram selecionados para um mapeamento, cujas fotos da distribuição dos elementos são apresentadas na Figura 4.9. Nesta figura pode-se notar que o cério e o gadolínio apresentaram uma boa distribuição na superfície dos filmes, o que permite concluir que a técnica de deposição foi eficiente na produção de filmes com múltiplos componentes. Contudo, deve-se ressaltar que este filme não apresentou um bom recobrimento do substrato conforme pode-se perceber pelos pontos escuros apresentados na Figura 4.9 (a).

Tabela 4.3 – Concentração em peso e atômica encontrada para os filmes de CDG. Os filmes foram depositados em uma temperatura de substrato de 400 °C durante 10 minutos, com fluxo de solução de 2mL/min, sendo tratados termicamente a 1000 °C por 6h.

Concentração at. de Gd na solução (%)	Concentração em peso de Ce no filme (%)	Concentração em peso de Gd no filme (%)	Concentração atômica de Ce no filme (%)	Concentração atômica de Gd no filme (%)
0	100,000	0,000	100,000	0,000
10	89,125	10,785	90,273	9,727
20	78,245	21,755	80,139	19,861
30	66,721	33,279	69,224	30,776

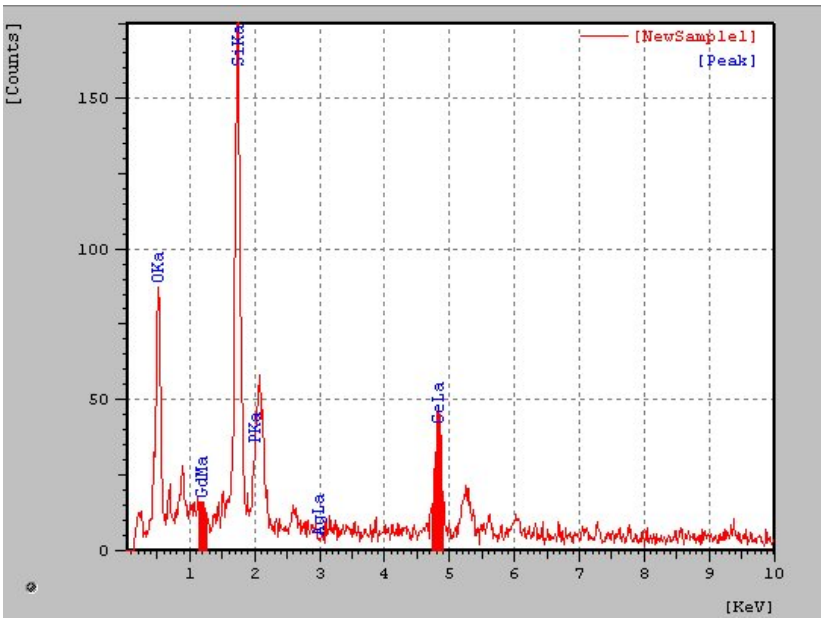


Figura 4.8 – Análise de EDS para filmes de CDG depositados a 400 °C durante 10 min com um fluxo de solução de 2mL/min.

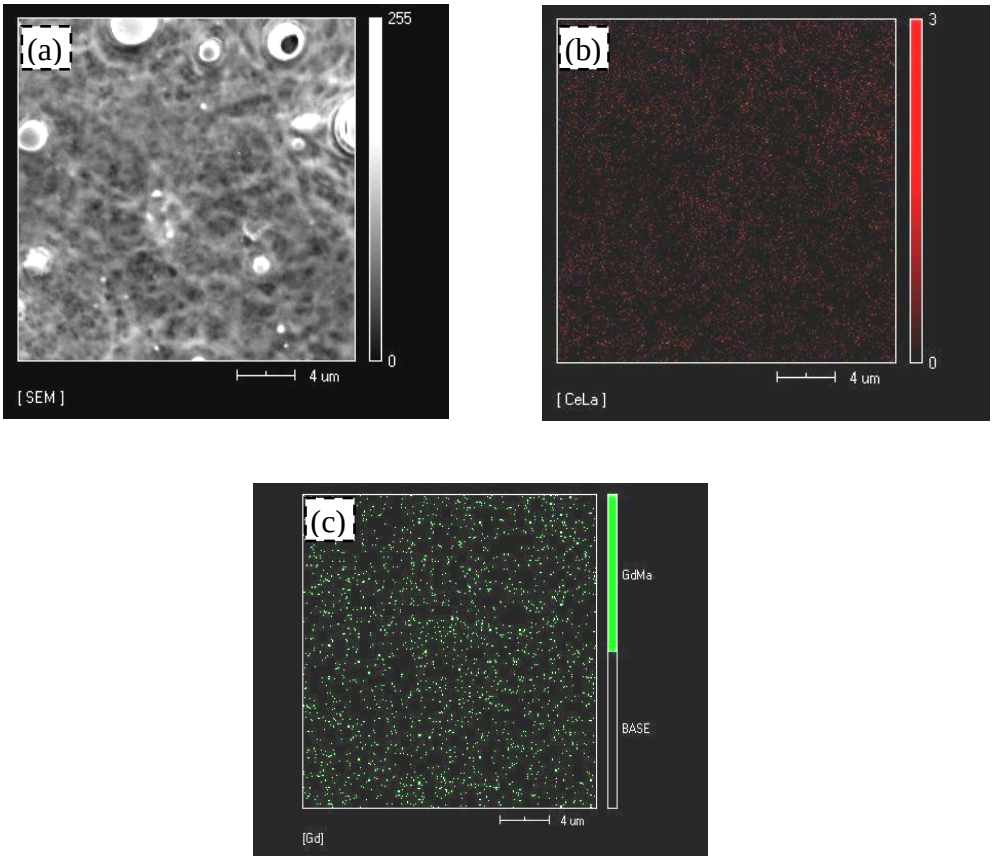


Figura 4.9 – Análise de EDS para filmes de CDG. (a) Micrografia obtida por MEV do filme e a correspondente distribuição dos elementos (b) Ce, (c) Gd.

4.4 – PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE FILMES DE CDG DEPOSITADOS SOBRE QUARTZO

A Figura 4.10 apresenta a variação da condutividade elétrica com a temperatura para filmes depositados em diferentes concentrações de dopante. Pode-se observar que a dopagem propiciou a elevação da condutividade elétrica em relação à condutividade do filme intrínseco e de um modo geral reduziu os valores de energia de ativação do processo de condução elétrica. Os valores de energia de ativação encontrados para os filmes foram 0,93, 0,91, 0,85 e 0,74 eV, para dopagens de 0, 10, 20 e 30% at. de Gd, respectivamente. Os filmes que apresentaram maior condutividade elétrica foram os filmes dopados com 20%at de Gd, cujo valor encontrado foi de 1,14 x 10^{-2} $\Omega^{-1}cm^{-1}$ a 600 °C, para filmes com espessura de 2,5 µm. Entretanto, deve-se ressaltar que os filmes depositados com dopagem de 30% at. de Gd apresentaram uma queda de condutividade elétrica quando comparados com os filmes com dopagem de 20% at. de Gd (Figura 4.10), provavelmente devida à saturação do dopante na estrutura do cério, conforme relatado por Seo e colaboradores (2006) que também observaram o aumento da condutividade elétrica com a adição do dopante (Gd). O maior valor de condutividade elétrica encontrado por Seo e colaboradores (2006) foi de 1,01 x 10^{-2} $\Omega^{-1}cm^{-1}$ a 600 °C, para eletrólitos de CDG na forma mássica contendo 25% at. de Gd, ver Figura 2.28 do capítulo 2. Os valores de energia de ativação não foram relatados pelos autores.

A condutividade encontrada por Rupp e colaboradores (2006) para os filmes de CDG depositados por spray pirólise variou entre 1,03 x 10^{-2} a 3,83 x 10^{-2} $\Omega^{-1}cm^{-1}$ a 700 °C, sendo influenciada pelo tamanho de grão apresentado pelos filmes de CDG. Para temperaturas de 600 °C a maior condutividade encontrada por Rupp e colaboradores (2006) foi de aproximadamente 1,03 x 10^{-2} $\Omega^{-1}cm^{-1}$, cujo o valor está bem próximo, porém menor, que o encontrado neste trabalho para a mesma temperatura de medida.

Os baixos valores de energia de ativação encontrados para os filmes de CDG neste trabalho (entre 0,74 e 0,93 eV) destacam a técnica de deposição spray pirólise na produção dos mesmos, uma vez que menores valores de energia de ativação facilitam a ativação do processo de condução elétrica. Os valores de energia de ativação encontrados por Rupp e colaboradores (2006) para filmes de CDG variaram

entre 0,77 a 1,04 eV para variações no tamanho de grão entre 29 e 76 nm, respectivamente (ver Figura 2.16 do capítulo 2).

. Chiodelli e colaboradores (2005) que depositaram filmes de CDG com 20% at de Gd por “RF-Sputering” encontraram valores de energia de ativação um pouco maiores, na faixa de 0,95 a 1.05 eV.

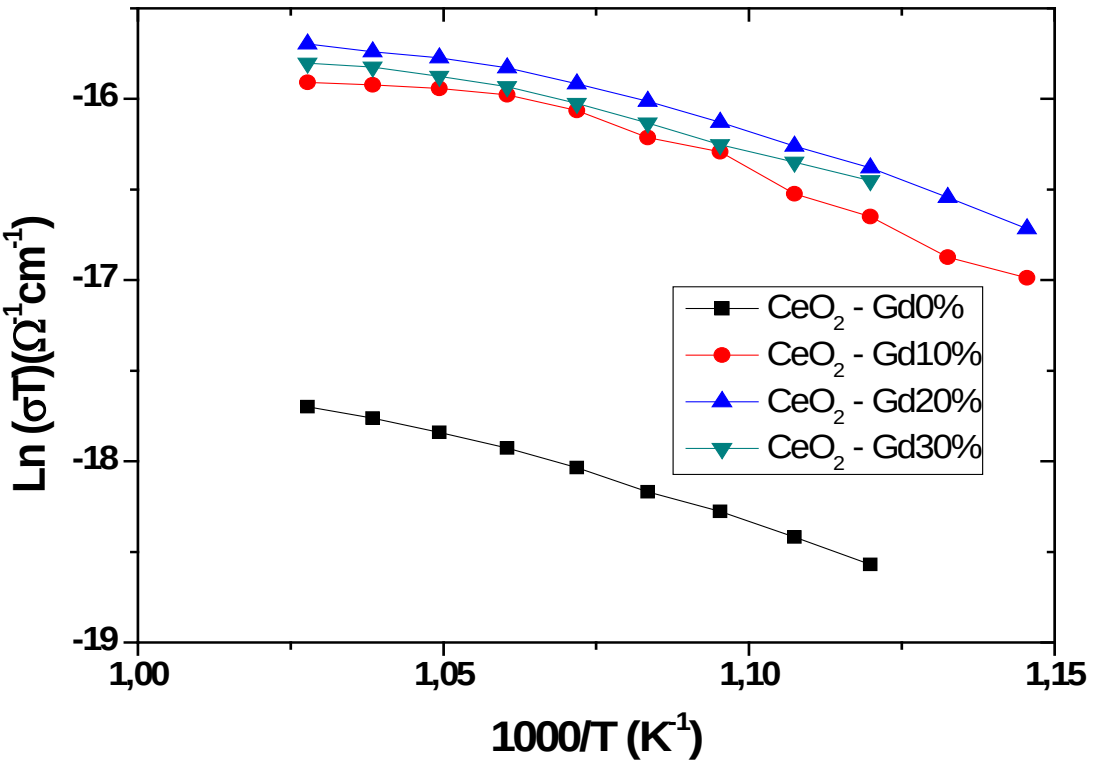


Figura 4.10 – Variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para filmes de CDG depositados sobre quartzo com diferentes concentrações de dopante.

4.5 – CARACTERIZAÇÃO DOS ANODOS DE NiO-CDG

4.5.1 – MEDIDAS DE RETRAÇÃO LINEAR, PERDA DE MASSA, POROSIDADE APARENTE E MASSA ESPECÍFICA

As Figuras 4.11 (a) e (b) mostram, respectivamente, a influência da adição de amido na retração linear diametral para os anodos de NiO-CDG tratados termicamente a 1000 e 1200 ° por 6 h. Pode-se observar que para ambas as temperaturas de tratamento térmico os anodos contendo 0% de amido apresentaram a maior retração linear. Já para as concentrações de 3%, 6% e 9% em peso de

amido a variação da retração diametral foi praticamente a mesma, cujo valor médio encontrado foi de 18,3% em peso.

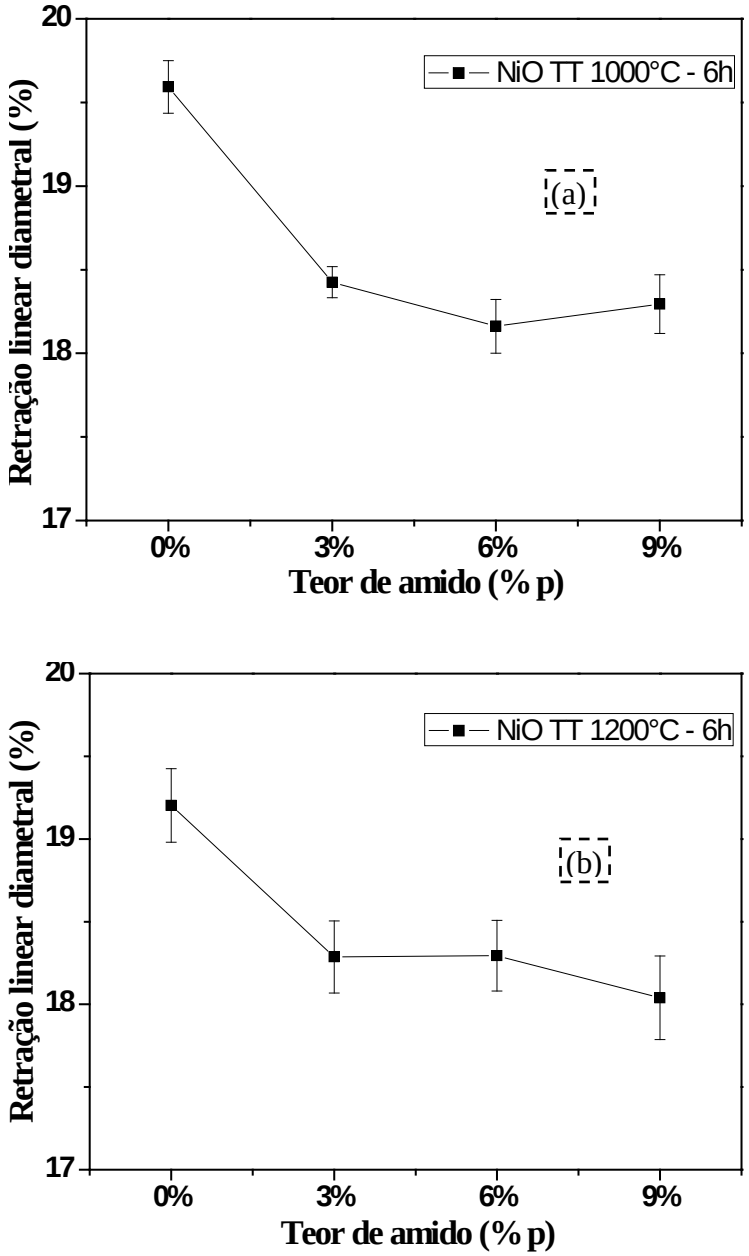


Figura 4.11 – Variação da retração linear diametral (a) e (b) para anodos de NiO-CDG tratados termicamente a 1000 °C e 1200 °C, respectivamente, por 6 h.

As Figuras 4.12 (a), (b) e (c) mostram, respectivamente, a influência da adição de amido na retração linear da espessura para anodos de NiO-CDG tratados termicamente a 1000, 1200 e 1400 °C. Pode-se observar que a retração linear tende a diminuir com o aumento da adição de amido para todas as temperaturas de tratamento térmico. Tal fato, provavelmente, está relacionado à formação de maior

porosidade com a adição do amido, ocasionando uma diminuição na retração linear. Além disso, pode-se perceber que o aumento na temperatura de tratamento térmico propiciou uma maior redução na espessura das pastilhas de NiO-CDG.

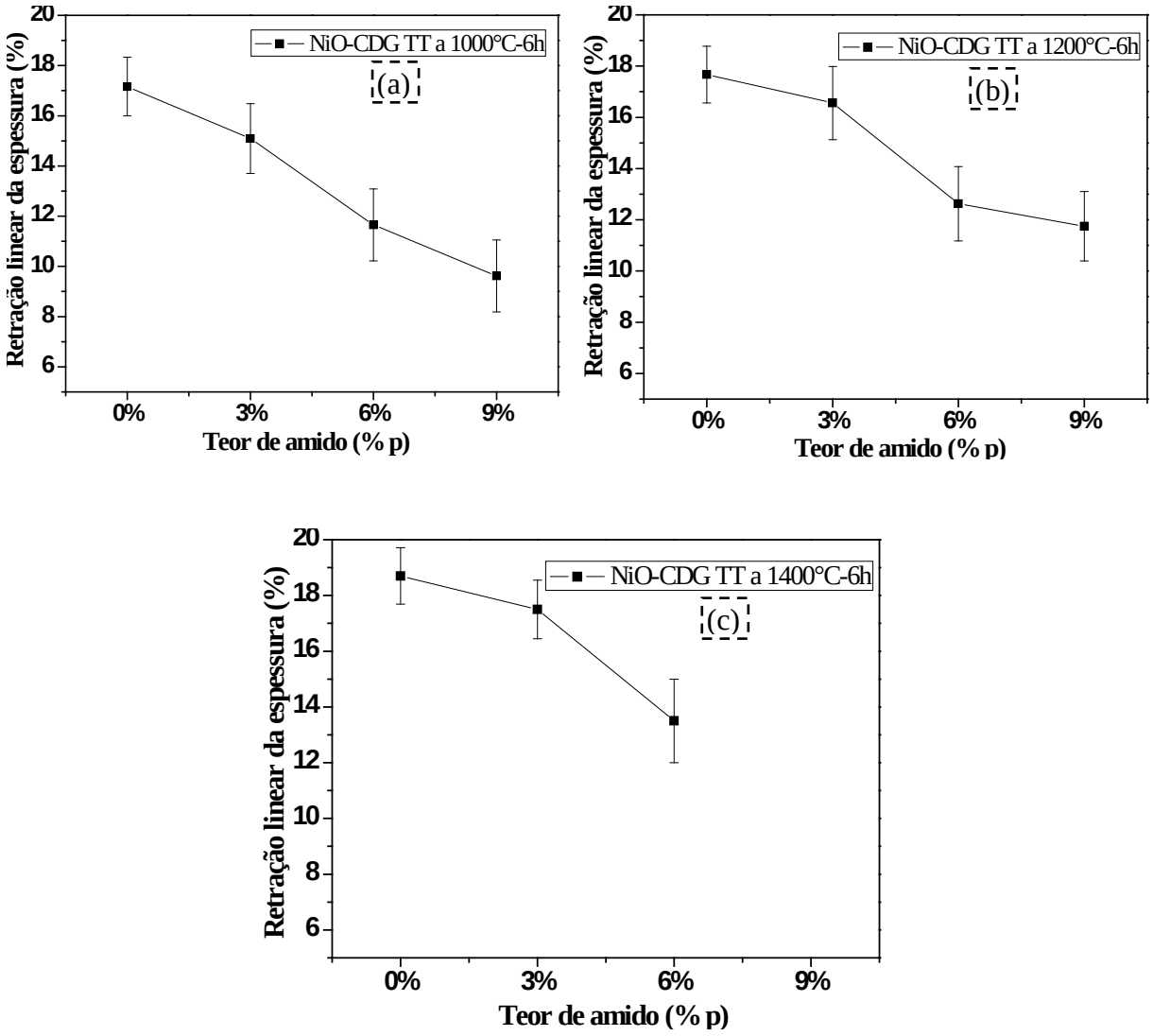


Figura 4.12 – Variação da retração linear da espessura (a), (b) e (c) para anodos de NiO-CDG tratados termicamente a 1000, 1200 e 1400 °C, respectivamente, por 6 h.

As Figuras 4.13 (a) e (b) mostram, respectivamente, a influência da adição de amido na perda de massa pós-tratamento térmico (perda ao fogo) para anodos de NiO-CDG tratados termicamente a 1000 e 1200 °C por 6 h. Pode-se observar que a perda de massa aumenta proporcionalmente à adição de amido para ambas as temperaturas de tratamento térmico. A perda de massa não pode ser calculada para os anodos tratados termicamente a 1400 °C devido às amostras terem sido

fraturadas para a realização do tratamento térmico, por limitações na dimensão do forno utilizado. Além disso, deve-se ressaltar que as amostras não foram secas, em estufa, antes do tratamento térmico, o que pode explicar a elevada perda de massa, sobretudo, para amostras cujo amido não foi adicionado.

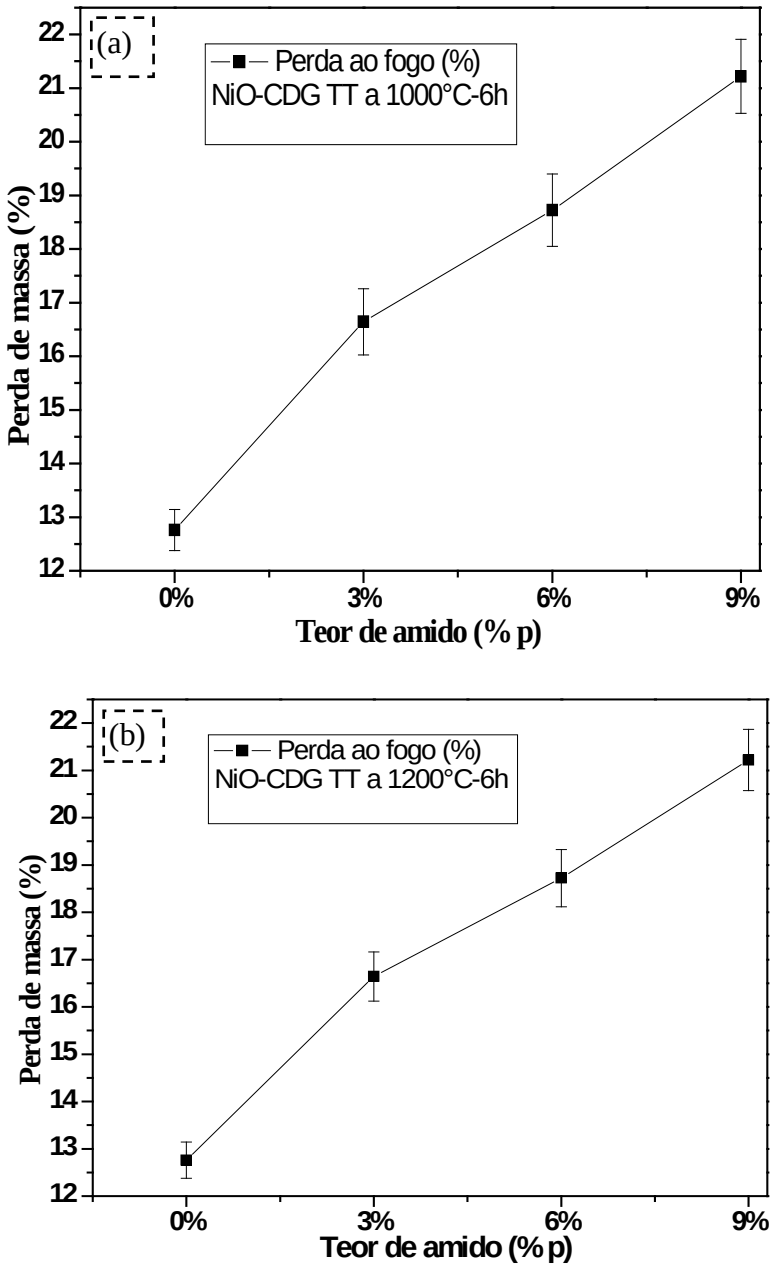


Figura 4.13 – Variação da perda de massa (a) e (b) para anodos de NiO-CDG, com diferentes teor de amido, tratados termicamente a 1000 e 1200 °C, respectivamente.

As Figuras 4.14 (a), (b) e (c) mostram, respectivamente, a influência da adição de amido na porosidade aparente para anodos de NiO-CDG tratados termicamente a 1000, 1200 e 1400 °C. Pode-se perceber que maiores proporções de amido

propiciaram um aumento na porosidade aparente dos anodos. As porosidades dos anodos variaram entre 39,4 – 57,9%, 27,5 – 49,4% e 16,1 – 36,0%, para anodos tratados termicamente a 1000, 1200 e 1400 °C, respectivamente. Deve-se ressaltar que mesmo sem a adição de amido os anodos tratados a 1000 °C apresentaram elevada porosidade, 39,4 %, ou seja, apresentaram porosidade suficiente para serem empregados em uma PaCOS-TI. Entretanto, para concentrações de amido de 6 e 9% em peso os anodos apresentaram, aparentemente, baixa resistência mecânica e uma superfície muito rugosa, devido a elevada porosidade. Esta alta porosidade e irregularidade superficial dificultaram o crescimento dos filmes de CDG sobre os anodos, conforme pode ser visto nas seções 4.5.2 e 4.6.1. O mesmo fato foi observado para os anodos tratados termicamente a 1200 °C.

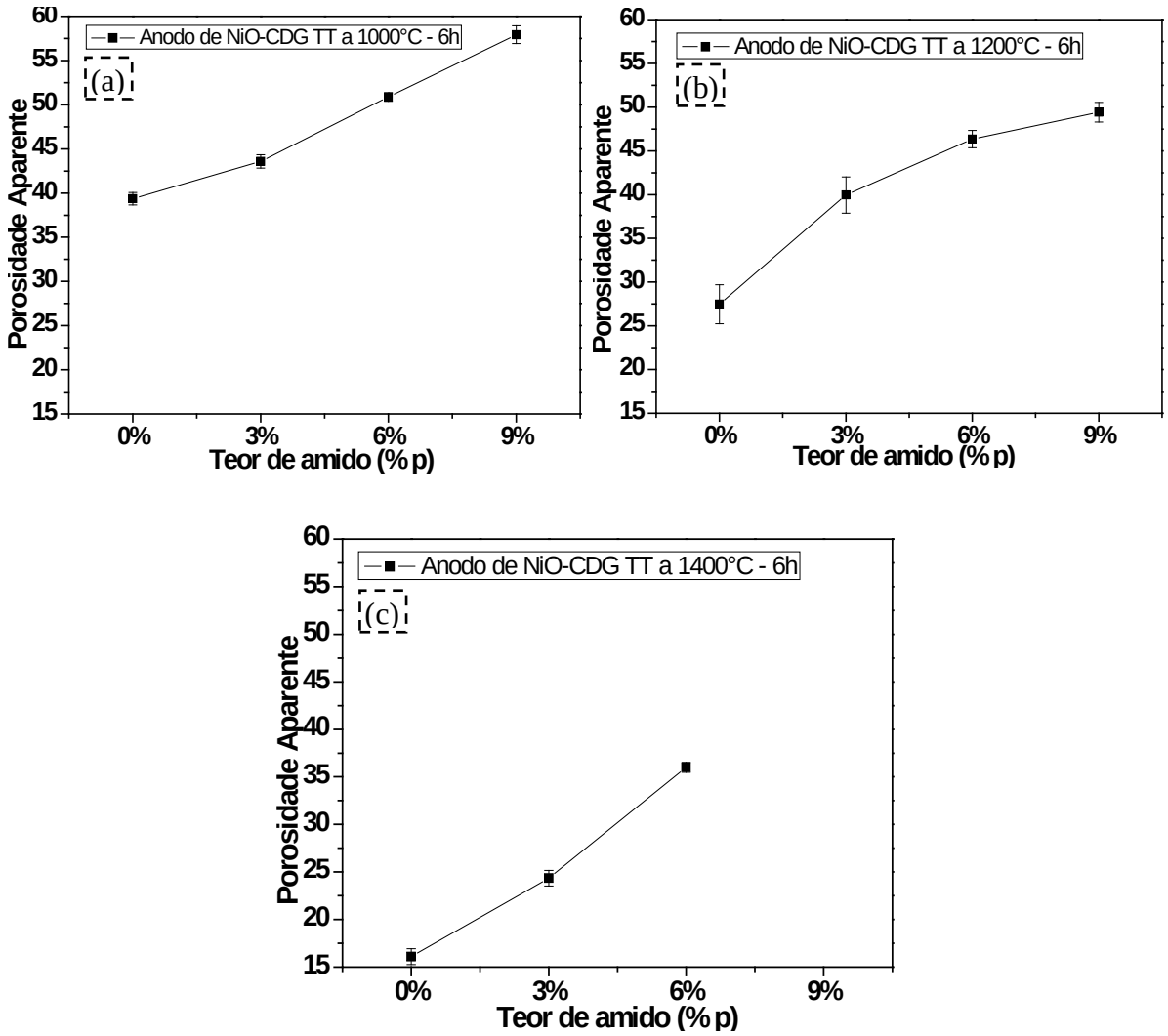


Figura 4.14 – Variação da porosidade aparente (a), (b) e (c) para anodos de NiO-CDG tratados termicamente a 1000, 1200 e 1400 °C, respectivamente, por 6 h.

A Tabela 4.4 mostra a influência da adição de amido e do tratamento térmico nas densidades dos anodos de NiO-CDG. Pode-se perceber que o aumento da adição de amido fez com que a massa específica dos anodos diminuísse devido a maior porosidade formada, conforme mostrado na Figura 4.14. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico de 1000 para 1200 °C ocorreu um aumento na massa específica dos anodos, devido, provavelmente, à diminuição na porosidade, ver figura 4.14. A massa específica dos anodos tratados termicamente a 1400 °C não foram calculadas devido às amostras terem sido fraturadas para a realização do tratamento térmico, por limitações nas dimensões do forno utilizado.

Tabela 4.4 – Influência do teor amido e do tratamento térmico na massa específica (ρ) de anodos de NiO-CDG.

Teor de amido (%)	ρ(g/cm^3) 1000 °C	ρ(g/cm^3) 1200 °C
0	3,43	3,75
3	3,38	3,53
6	3,19	3,22
9	3,09	3,14

4.5.2 – PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DO ANODO DE NiO-CDG

Na Figura 4.15 são apresentados os difratogramas de raios-X de anodos a base de NiO-CDG com adição de 6% em peso de amido. Na Figura 4.15 (a) é apresentado o difratograma para o anodo não tratado termicamente (NTT), na Figura 4.15 (b) e (c) para os anodos tratados termicamente (TT) a 1000 e 1400 °C por 6 h, respectivamente. Pode-se observar que o tratamento térmico propiciou uma melhora significativa na cristalinidade dos anodos. Os parâmetros de rede encontrados para a fase NiO e CDG, nos anodos tratados termicamente, foram de 0,4144 nm e 0,5420 nm, respectivamente. Esses valores de parâmetro de rede encontrados para as fases NiO e CDG estão em bom acordo com os padrões JCPDS 47-1049 e JCPDS 75-0162, cujos valores relatados são de 0,4177 nm e 0,5423 nm, respectivamente.

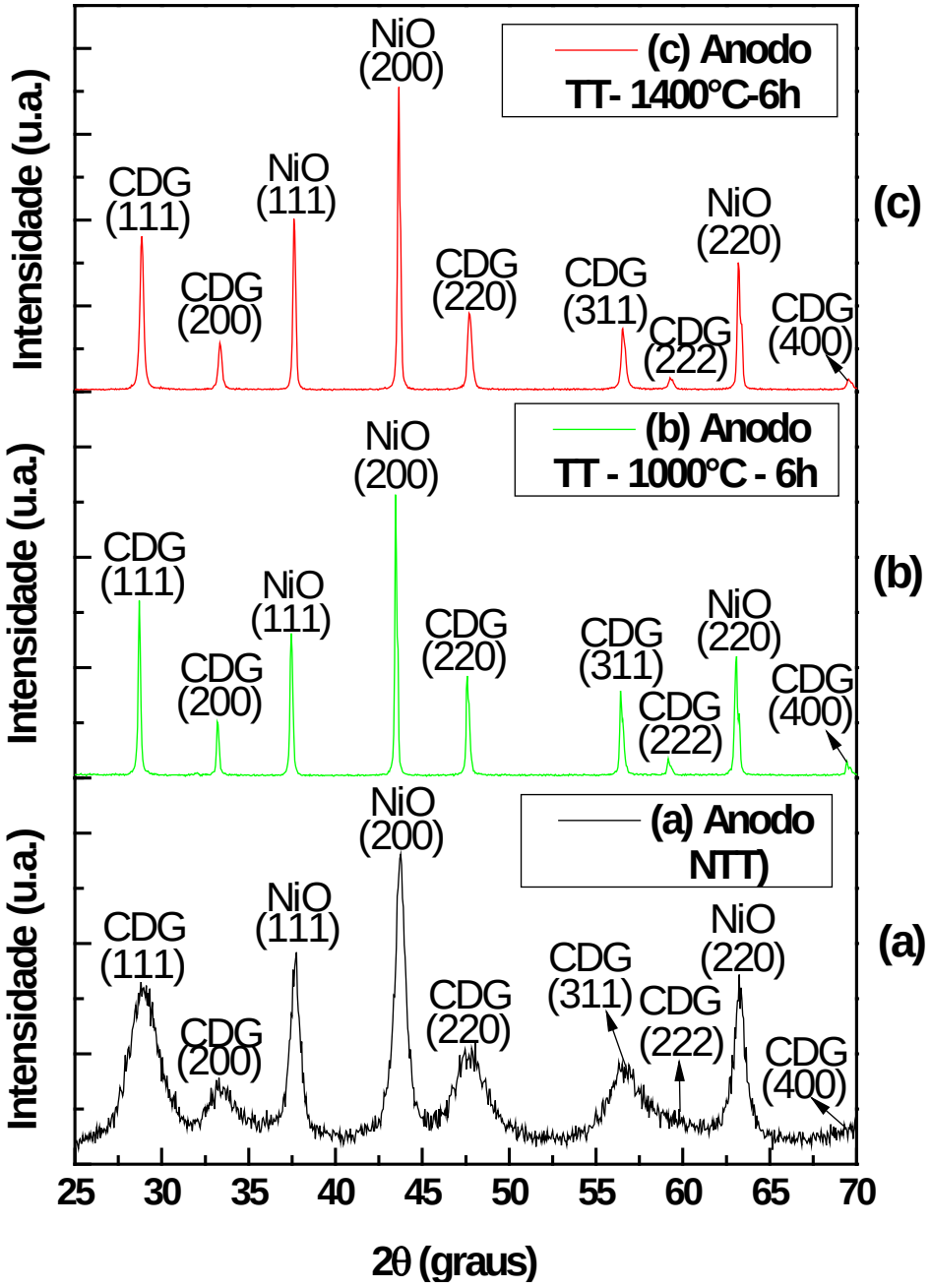


Figura 4.15 – Difratogramas de raios-X para anodo não tratado termicamente (a), tratado termicamente a 1000 e 1400 °C por 6 h, (b) e (c), respectivamente.

4.5.3 – CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E COMPOSICIONAL DE ANODOS DE NiO-CDG

Na Figura 4.16 são mostradas fotos do anodo de NiO-CDG com 6% em peso de amido, antes do tratamento térmico (4.16(a)) e depois de tratado termicamente a 1000 °C por 6 h em atmosfera ambiente (4.16(b)).

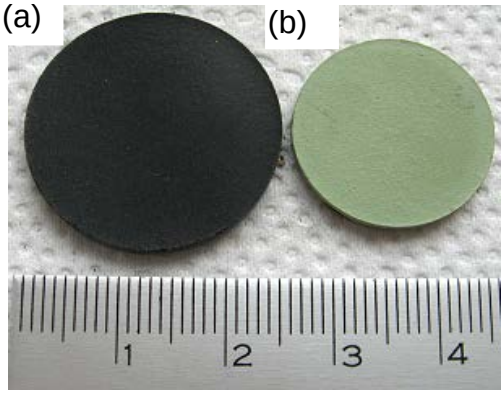


Figura 4.16 – (a) Anodo antes do tratamento térmico. (b) Anodo depois de tratado termicamente a 1000 °C por 6 h em atmosfera ambiente.

As micrografias, de topo apresentadas na Figura 4.17 e as micrografias da seção transversal apresentadas na Figura 4.18 mostram a influência do tratamento térmico na morfologia e porosidade dos anodos de NiO-CDG com 6% em peso de amido. No qual as micrografias 4.17(a) e (b) e 4.18 (a) e (b) se referem a anodos não tratados termicamente, 4.17(c) e (d) e 4.18 (c) e (d) a anodos tratados termicamente a 1000 °C por 6 h, 4.17(e) e (f) e 4.18 (e) e (f) a anodos tratados termicamente a 1400 °C por 6 h.

Com base nas Figuras 4.17 e 4.18 pode-se notar que o tratamento térmico junto com a volatização do amido propiciou a formação da porosidade nos anodos de NiO-CDG. Para os anodos tratados a 1000 °C a porosidade média formada foi de 57% e para os anodos tratados a 1400 °C de 36% (ver Figura 4.14). Tal fato, provavelmente, está relacionado com o aumento da sinterização para os anodos tratados termicamente a 1400 °C.

As micrografias de seção transversal apresentadas na Figura 4.19 mostram a influência do tratamento térmico, para anodos preparados sem adição de amido. Já as micrografias de seção transversal apresentadas na Figura 4.20 mostram a influência do tratamento térmico, para anodos preparados com 3% em peso de amido. Novamente pode-se notar que tanto para o anodo sem amido como para o anodo com 3% em peso de amido o tratamento térmico a 1400° C propiciou uma maior sinterização, gerando assim, menor porosidade, conforme já apresentado na Figura 4.14. Os anodos tratados termicamente a 1400 °C contendo 6% em peso de amido foram os que apresentaram porosidade mais próxima da adequada

(aproximadamente 40%) para serem empregados em uma PaCOS-TI, cuja porosidade encontrada foi de aproximadamente, 36%.

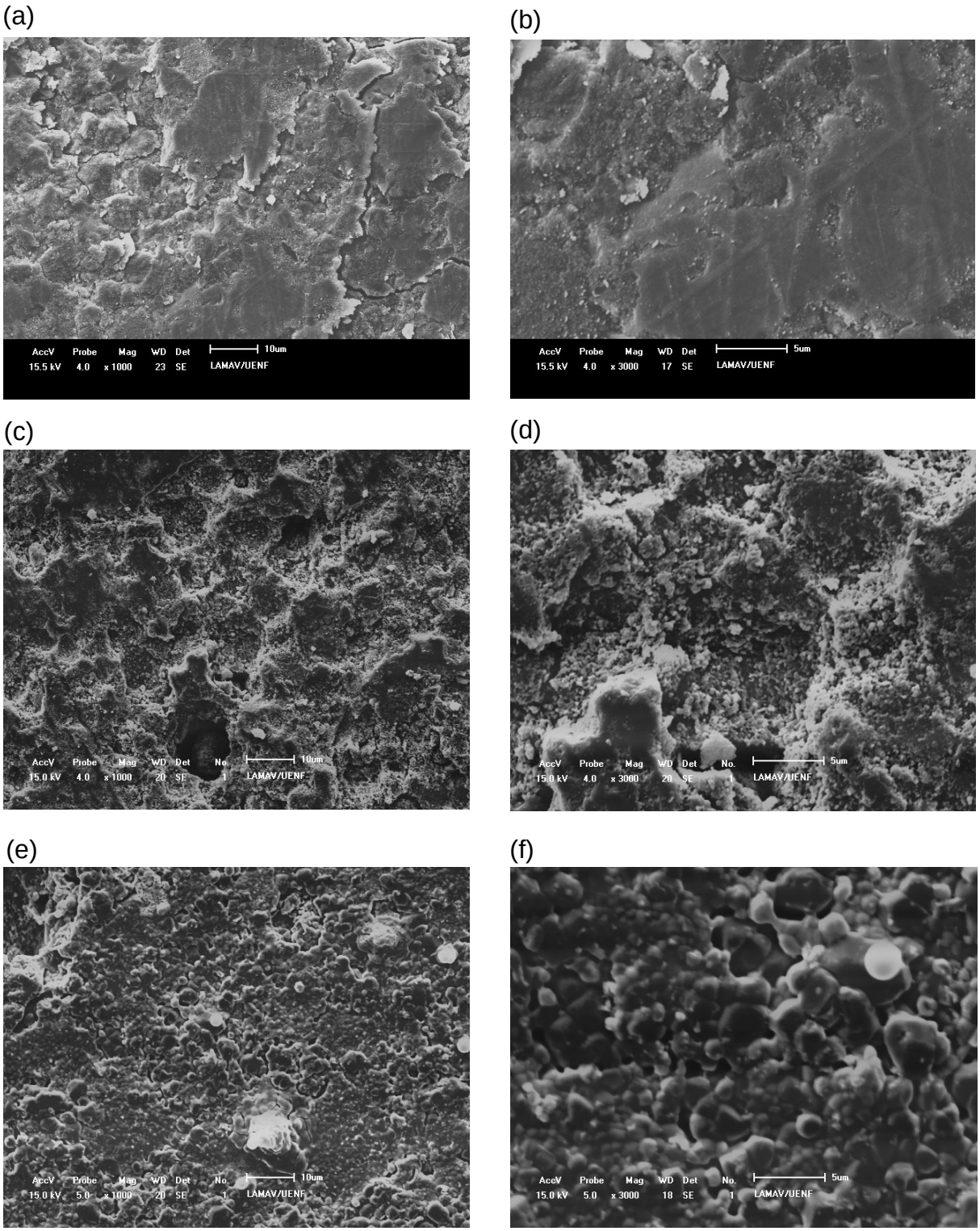


Figura 4.17 – Micrografias de MEV da superfície de anodos (NiO-CDG) contendo 6%p de amido. (a) e (b) não tratados termicamente, (c) e (d) tratados termicamente a 1000 °C por 6 h e (e) e (f) tratados termicamente a 1400 °C por 6 h.

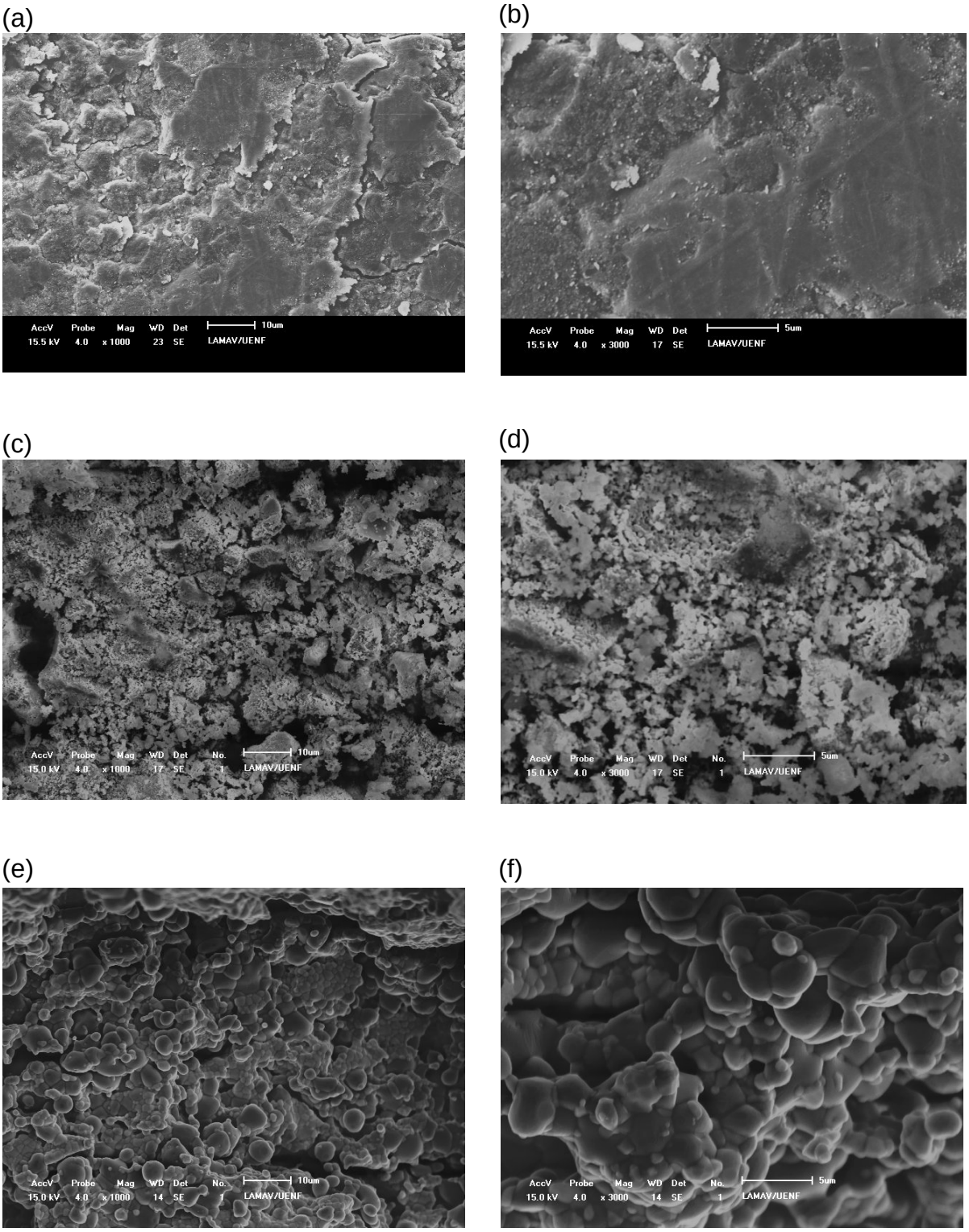


Figura 4.18 – Micrografias de MEV da seção transversal de anodos (NiO-CDG) contendo 6%p de amido. (a) e (b) não tratados termicamente, (c) e (d) tratados termicamente a 1000 °C por 6 h e (e) e (f) tratados termicamente a 1400 °C por 6 h.

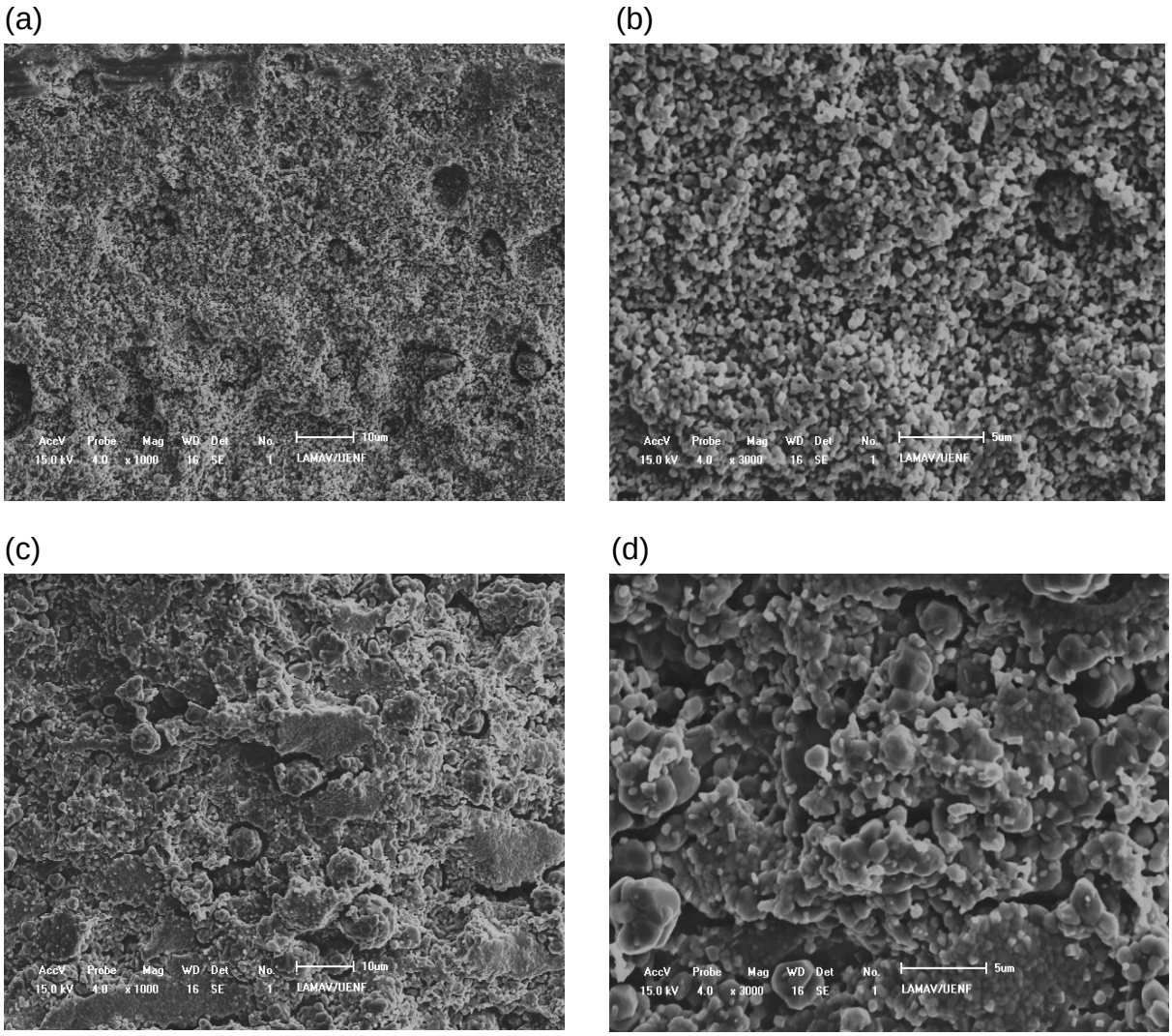


Figura 4.19 – Micrografias de MEV da seção transversal de anodos (NiO-CDG) sem adição de amido. (a) e (b) tratados termicamente a 1000 °C por 6 h e (c) e (d) tratados termicamente a 1400 °C por 6 h.

Na Figura 4.21 é apresentado um espectro de energia obtido a partir da análise de EDS da seção transversal de um anodo com 6% em peso de amido, tratado termicamente a 1000 °C por 6 h. No qual podem ser observados os picos referentes aos elementos níquel, cério e gadolínio, além do ouro proveniente da metalização da amostra. Na Figura 4.22 é apresentado a distribuição dos elementos níquel, cério e gadolínio, no qual pode ser observada uma distribuição uniforme desses elementos. Entretanto, na Figura 4.22 (c) pode-se observar uma maior concentração de Cério na região destacada por um círculo. Isso se deve, provavelmente, à mistura manual realizada durante a preparação dos pós antes da prensagem.

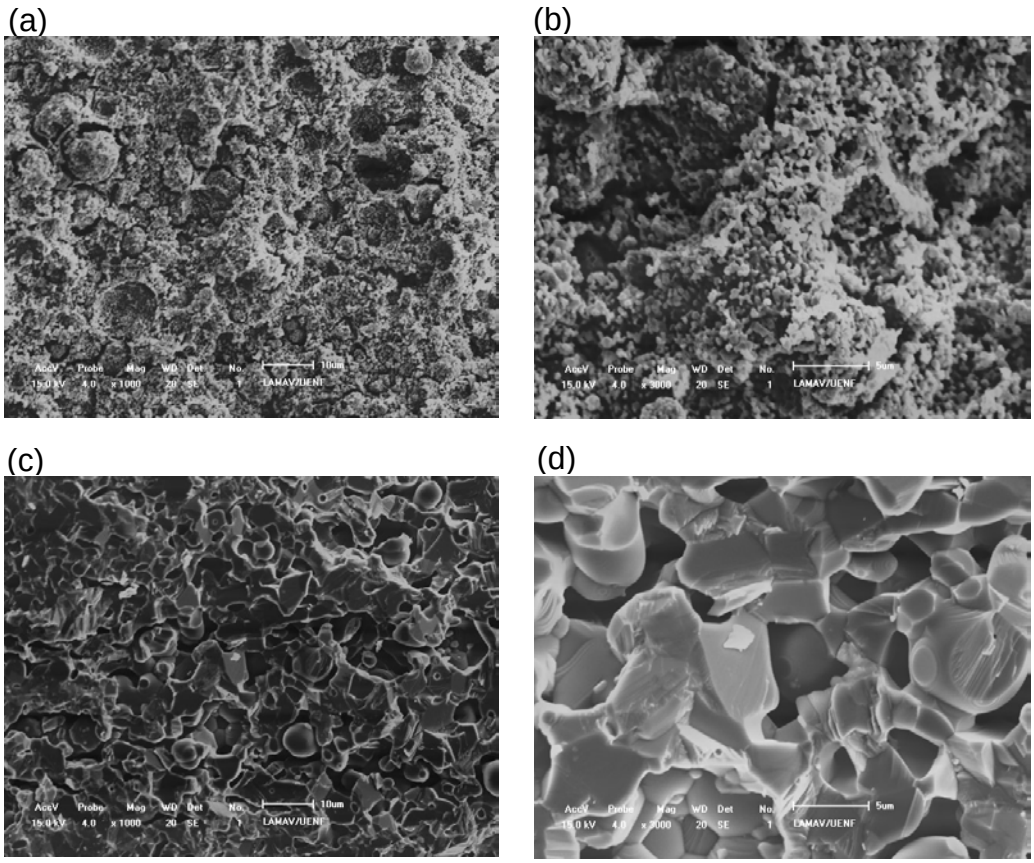


Figura 4.20 – Micrografias de MEV da seção transversal de anodos (NiO-CDG) com 3%p de amido. (a) e (b) tratados termicamente a 1000 °C por 6 h e (c) e (d) tratados termicamente a 1400 °C por 6 h.

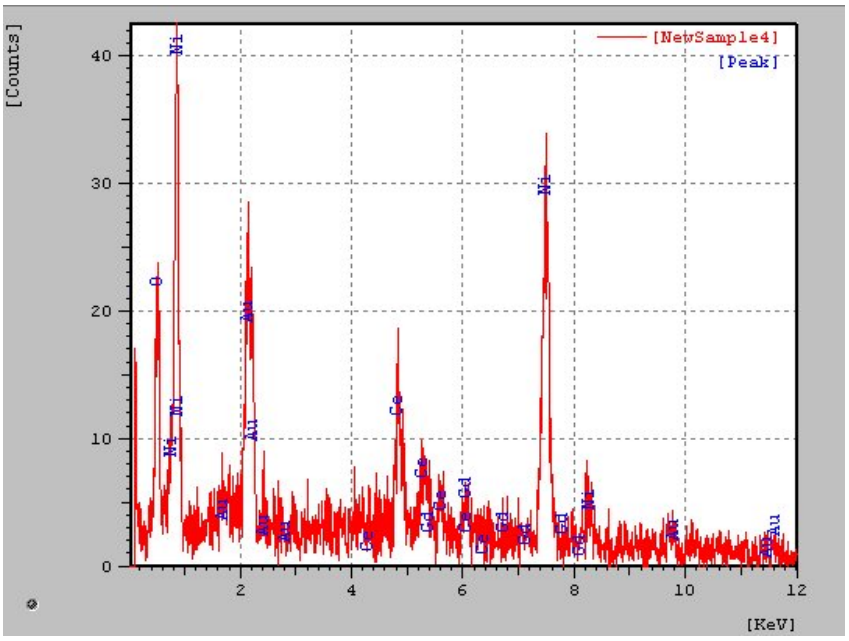


Figura 4.21 – Análise de EDS para anodo NiO-CDG com 6%p de amido tratado termicamente a 1000 °C por 6 h.

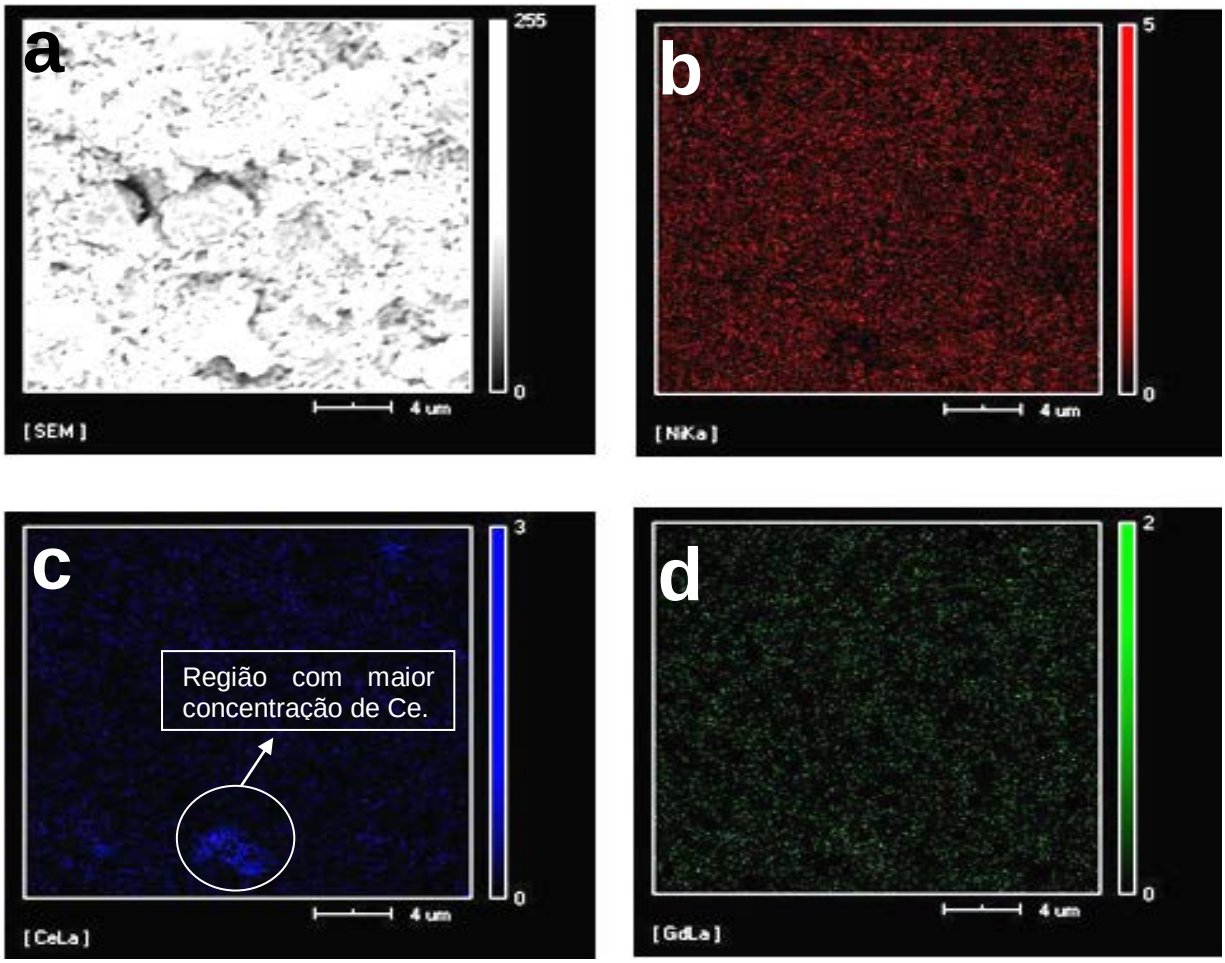


Figura 4.22 – Análise de EDS para anodo NiO-CDG com 6% em peso de amido. (a) MEV do anodo e a correspondente distribuição dos elementos (b) Ni, (c) Ce e (d) Gd.

4.5.4 – PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE ANODOS DE NiO-CDG

Na Figura 4.23 é apresentada a variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida, para anodos de NiO-CDG tratados termicamente a 1000 °C com teor de amido variando de 0 a 6% em peso. Pode-se perceber que os anodos com 0% em peso de amido apresentaram a maior condutividade, provavelmente devido a menor porosidade encontrada para os mesmos. Os anodos de NiO-CDG contendo 3 e 6% em peso de amido apresentaram, comparativamente, variações muito pequenas em sua condutividade.

Os valores de condutividade elétrica encontrados para os anodos com 0, 3 e 6% em peso de amido foram, respectivamente, 1,20 x10^{-2} $\Omega^{-1}cm^{-1}$, 4,18 x10^{-3} $\Omega^{-1}cm^{-1}$ e 4,34 x 10^{-3} $\Omega^{-1}cm^{-1}$ a 500 °C. Esses valores estão baixos para a aplicação como anodos. Entretanto, deve-se lembrar de que os anodos de NiO-CDG só apresentam elevada condutividade elétrica depois que o óxido de níquel é reduzido para níquel metálico. Tal condição é estabelecida e mantida com a pilha em operação, devido à atmosfera redutora apresentada no anodo. Para uma melhor avaliação da condutividade dos anodos, em trabalhos futuros, o óxido de níquel deverá ser reduzido por meio de tratamentos térmicos em atmosfera redutora ou sob vácuo. O valor médio da energia de ativação encontrado para as três composições de anodo foi de 0,536 ± 0,016 eV.

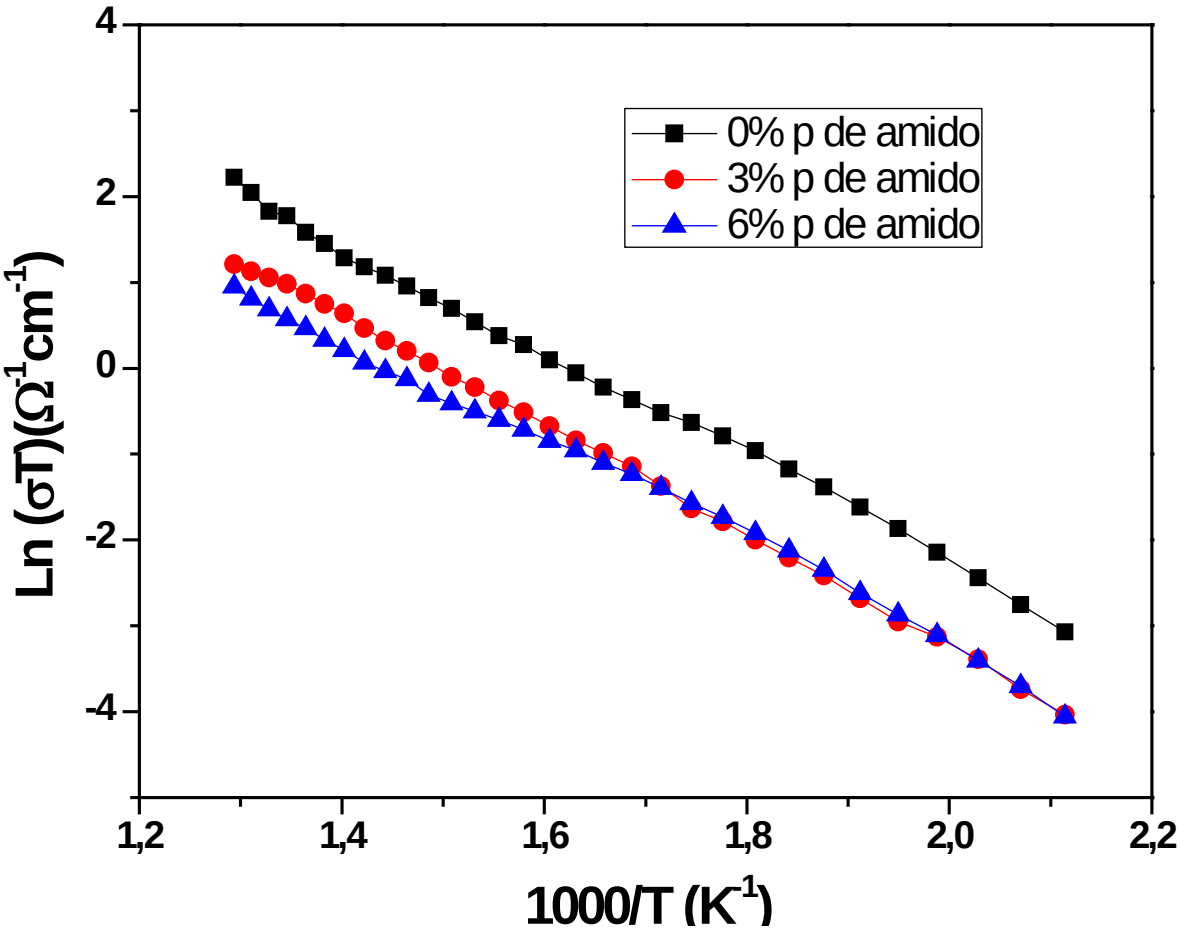


Figura 4.23 – Variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para anodos de NiO-CDG com 0, 3 e 6%p de amido tratados termicamente a 1000 °C por 6 h.

Na Figura 4.24 é apresentada a variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida, para anodos de NiO-CDG tratados termicamente a 1000, 1200 e 1400 °C por 6 h sem adição de amido. Com base na Figura 4.24 pode-se notar que a condutividade dos anodos tende a aumentar com o aumento da temperatura de tratamento térmico, provavelmente, devido à existência de menos poros (ver Figura 4.14) e a um maior grau de cristalinidade apresentada pelos anodos tratados em maiores temperaturas. Os valores de condutividade encontrados para os anodos tratados termicamente a 1000, 1200 e 1400 °C foram, respectivamente, 1,20 . 10^{-2} $\Omega^{-1}cm^{-1}$, 2,10 . 10^{-2} $\Omega^{-1}cm^{-1}$ e 3,47 . 10^{-2} $\Omega^{-1}cm^{-1}$. A energia de ativação dos anodos tratados termicamente a 1000, 1200 e 1400 °C apresentaram variações insignificantes, cujo valor médio encontrado foi de 0,536 ± 0,014 eV.

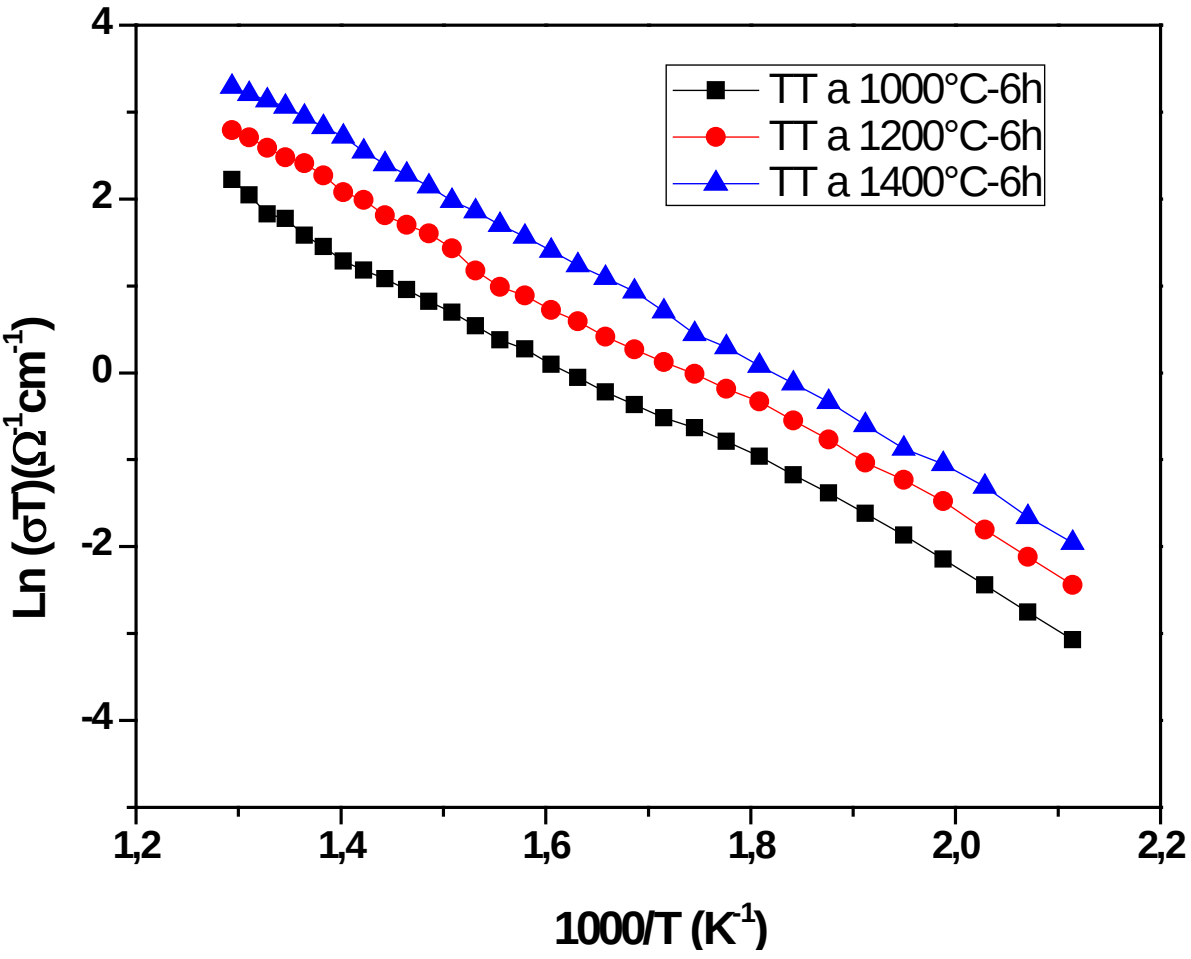


Figura 4.24 – Variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para anodo de NiO-CDG com 6%p de amido tratado termicamente a 1000 °C por 6 h.

4.6 – CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE CDG DEPOSITADOS SOBRE ANODOS DE NiO-CDG

4.6.1 – PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DE FILMES DE CDG DEPOSITADOS SOBRE NiO-CDG

Na Figura 4.25 (a) e (b) são apresentados, respectivamente, difratogramas comparativos entre o anodo de NiO-CDG com 6% em peso de amido e um filme de CDG (20%at Gd) depositado com fluxo de solução de 2 ml/min durante 10 min sobre o anodo previamente tratado termicamente a 1000 °C por 6 h. Nesta figura percebe-se a presença de picos de NiO no difratograma do filme, cuja justificativa pode ser atribuída à baixa espessura do filme, que durante a análise permitiu que o feixe de raios-X o atravessasse atingindo parte do anodo de NiO-CDG, sendo assim, os filmes passaram a ser depositados com 20 min. O parâmetro de rede encontrado para o filme foi de 0,542 nm e tamanho de cristalito encontrado para o filme foi de 36 nm.

Na Figura 4.26 (a) e (b) são apresentados, respectivamente, os difratogramas de raios-X de um anodo de NiO-CDG e um filme de CDG com 20% at de Gd. tratado termicamente a 1000 °C por 6 h. O filme foi depositado sobre anodo de NiO-CDG contendo 6% em peso de amido em uma temperatura de deposição de 400 °C durante 20 min, com fluxo de solução de 2 mL/min.

Com base no padrão JCPDS 75-0162 (ver anexos) e o difratograma apresentado na Figura 4.26 (b) pode-se concluir que o filme depositado sobre o anodo de NiO-CDG apresenta-se policristalino com a uma estrutura cúbica do tipo fluorita. O parâmetro de rede encontrado para o filme foi de 0,541 nm, cujo valor encontra-se próximo do padrão JCPDS 75-0162 (a = 0,542 nm, ver anexos). Entretanto, a orientação preferencial de crescimento dos filmes de CDG foi a (111), diferenciando-se da orientação preferencial para os filmes de CDG depositados sobre quartzo, cuja orientação preferencial encontrada foi a (200). Este fato, provavelmente, está relacionado com influência do anodo, que também apresentou para a fase CDG a orientação (111) como orientação preferencial. Destaca-se também que uma diferente taxa (velocidade) de crescimento do filme pode ocorrer com o uso de diferentes substratos, fazendo com que ocorram alterações nas orientações preferencias de crescimento do filme. O uso de um substrato (anodo) de NiO-CDG que já contem o material a ser depositado pode ter acelerado a nucleação

e crescimento do filme, fazendo que a orientação preferencial sofresse a alteração relatada acima. A própria orientação preferencial (111) da fase CDG no substrato pode ter favorecido o crescimento do filme nessa orientação. O tamanho de cristalito estimado para os filmes a partir da fórmula de Scherrer foi de 41,2 nm, cujo valor encontra-se um pouco maior que o tamanho de cristalito dos filmes de CDG depositados sobre quartzo, que foi de 28 nm.

Outro fato que pode ser observado na Figura 4.26 (a) é que os picos referentes ao (NiO) são maiores que os picos referentes ao CDG. Isso se deve ao fato de que os anodos terem sido preparados com uma maior concentração de NiO, cuja a proporção utilizado foi de 60%p de NiO e 40%p de CDG.

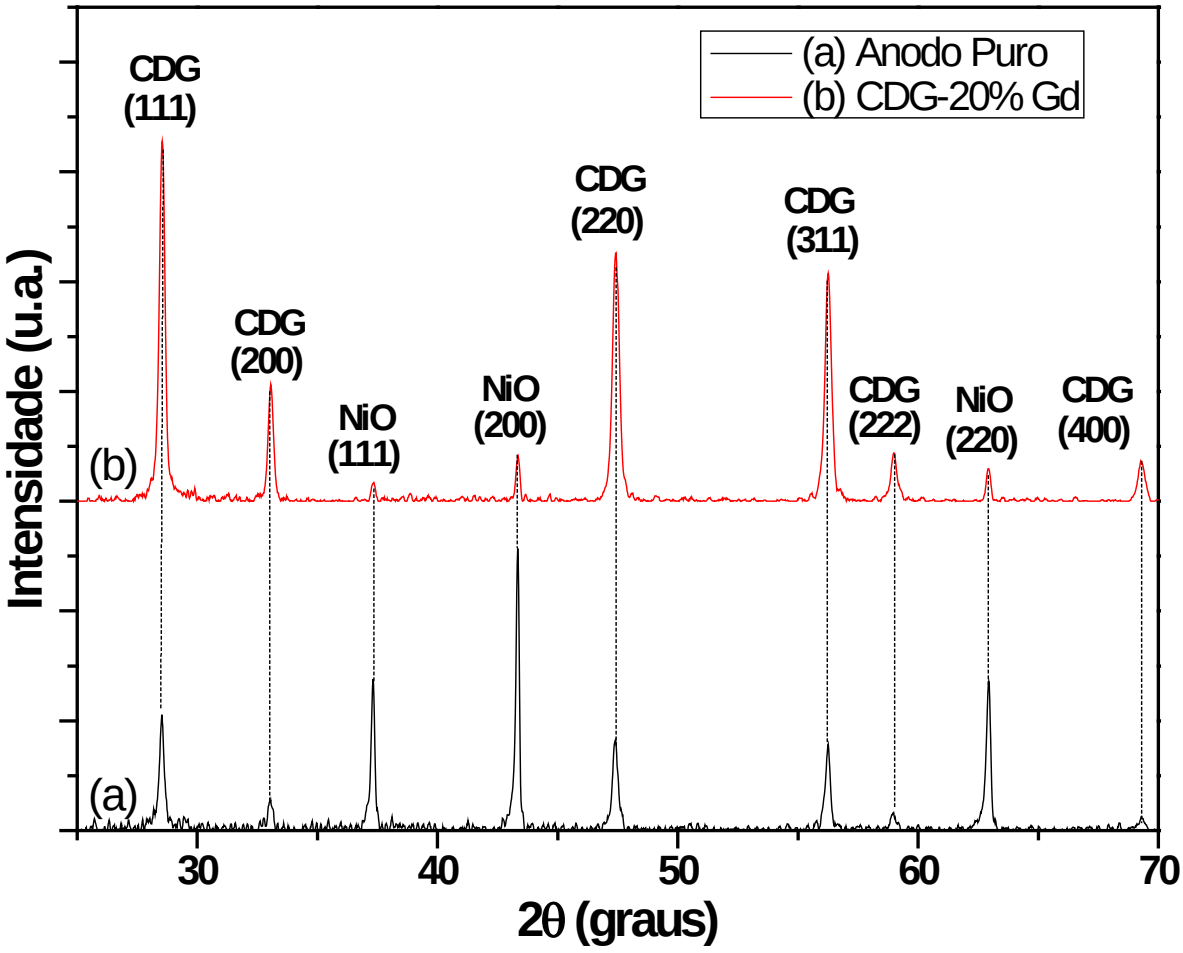


Figura 4.25 – Difratogramas de raios-X para (a) anodo de NiO-CDG e (b) filme de CDG tratados termicamente a 1000 °C por 6h. O filme foi depositado durante 10 min, utilizando um fluxo de solução de 2 mL/min.

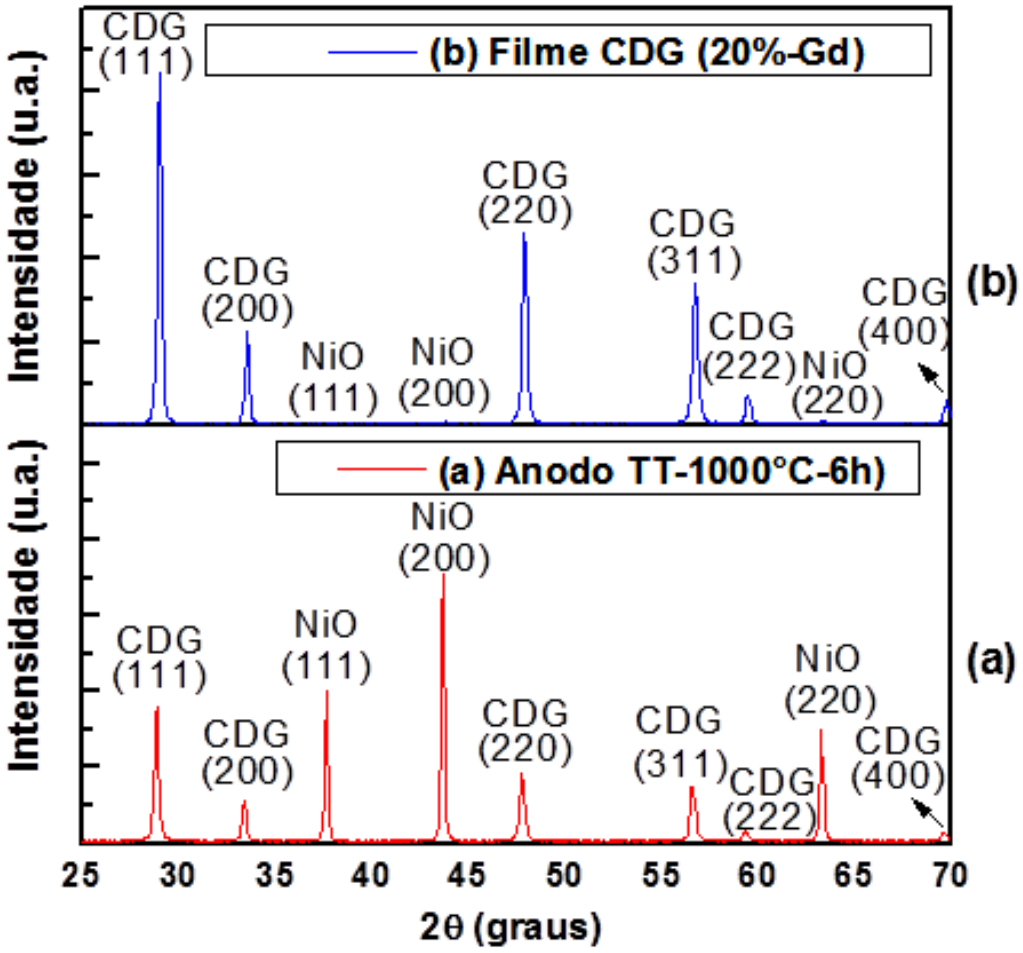


Figura 4.26 – Difratogramas de raios-X para (a) anodo de NiO-CDG e (b) filme de CDG tratados termicamente a 1000 °C por 6h. O filme foi depositado durante 20 min, utilizando um fluxo de solução de 2 mL/min.

4.6.2 – CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E COMPOSICIONAL DE FILMES DE CDG DEPOSITADOS SOBRE ANODOS DE NIO-CDG

Na Figura 4.27 são apresentadas micrografias da superfície (topo) de um filme de CDG (20%at Gd) depositados sobre anodo de NiO-CDG com 6%p de amido tratado termicamente a 1000 °C por 6h. O filme foi depositado a 400 °C durante 20 min, com um fluxo de solução de 2 mL/min e tratado termicamente a 1000 °C por 6 h. Como pode ser visto na Figura 4.27 o filme, apesar de apresentar-se, aparentemente, denso, encontra-se com muitas trincas. Essas trincas podem ter surgido devido à dificuldade de crescimento dos filmes perante as imperfeições

(rugosidade) encontradas na superfície dos anodos tratados termicamente a 1000 °C, principalmente para os anodos cuja adição de amido foi igual ou superior a 6 % em peso. Além disso, deve-se lembrar de que existem pequenas diferenças no coeficiente de expansão térmica entre o eletrólito de CDG e o anodo de NiO-CDG. Segundo Gil e colaboradores (2009) o coeficiente de expansão térmica encontrado na literatura para o CDG e o NiO-CDG são de 12 x 10^{-6} $°C^{-1}$ e 13,5 x 10^{-6} $°C^{-1}$, respectivamente. Esses valores podem variar com a proporção utilizada na produção do compósito de NiO-CDG, fazendo aumentar ainda mais a diferença entre os materiais.

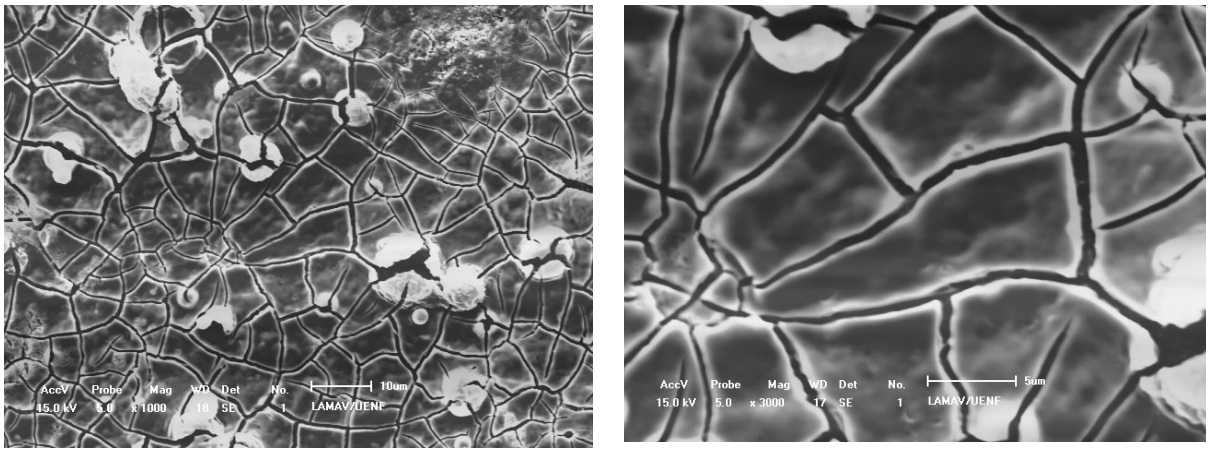


Figura 4.27 – Micrografias obtidas por MEV de um filme de CDG depositado sobre anodo de NiO-CDG tratado termicamente a 1000 °C por 6 h com adição de 6 % em peso de amido.

Com o objetivo de eliminar as trincas presentes nos filmes depositados sobre anodos de NiO-CDG, os filmes foram depositados sobre anodos com menor porosidade e consequentemente com a superfície menos rugosa.

Na Figura 4.28 é apresentado um espectro de energia obtido a partir da análise de EDS da superfície de um filme de CDG (20% at Gd) depositado a 400 °C durante 20 min com um fluxo de solução de 2mL/min e tratado termicamente a 1000 °C por 6 h. Como pode ser visto na Figura 4.28 os elementos em destaque (Ce e Gd) foram selecionados para um mapeamento, cujas fotos da distribuição dos elementos são apresentadas na Figura 4.29. Nesta figura pode-se notar que o cério e o gadolínio apresentaram uma boa distribuição na superfície dos filmes, o que permite concluir que a técnica de deposição foi eficiente na produção de filmes com múltiplos componentes.

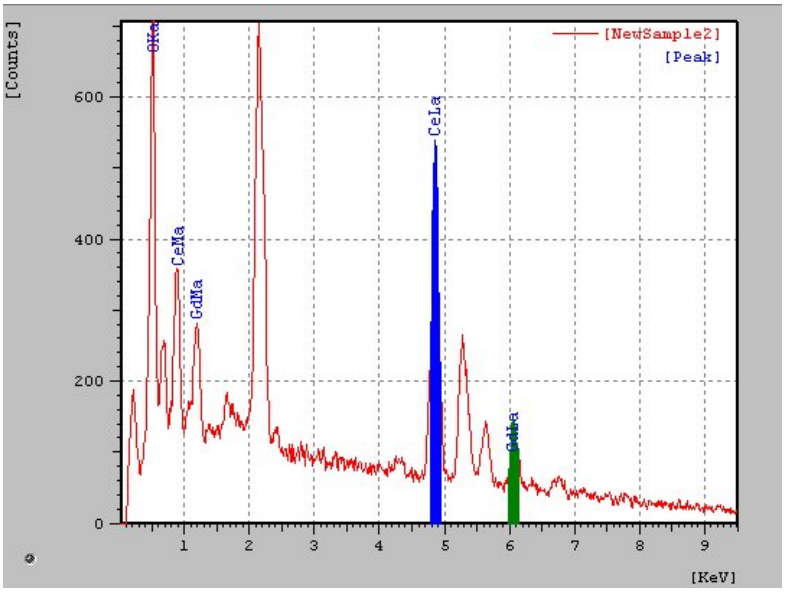


Figura 4.28 – Análise de EDS para filmes de CDG depositados sobre anodo de NiO-CDG a 400 °C durante 20 min com um fluxo de solução de 2mL/min.

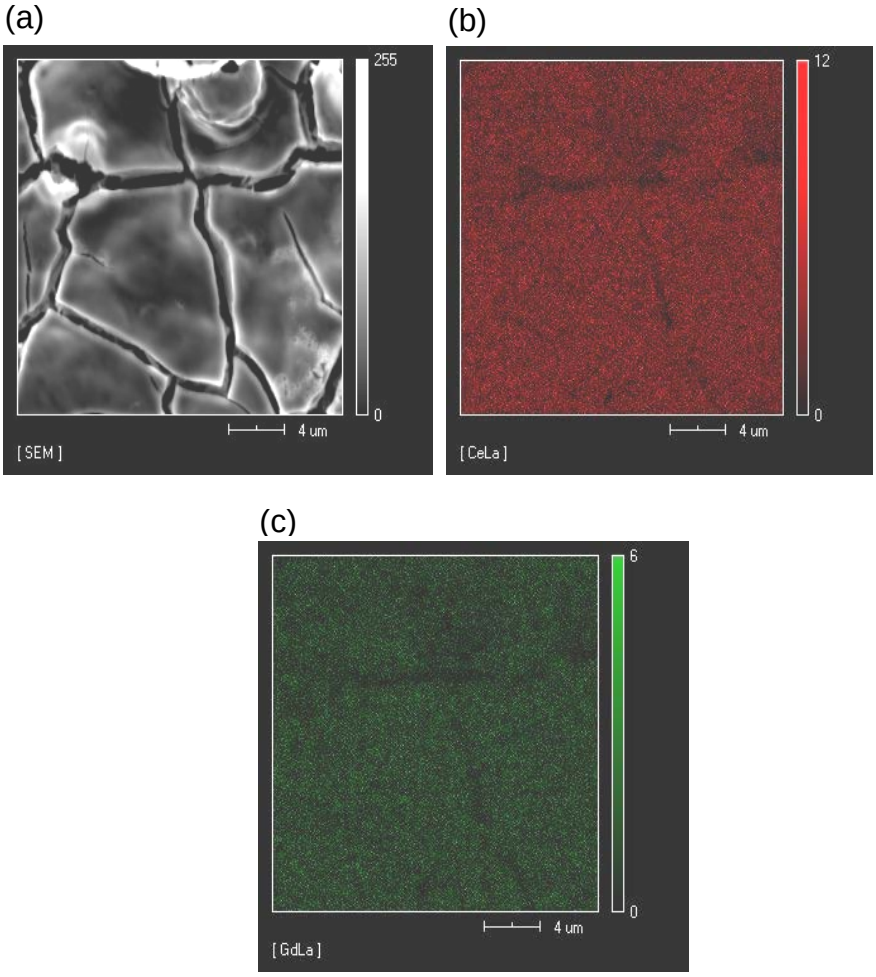


Figura 4.29 – Análise de EDS para filmes de CDG. (a) MEV do filme e a correspondente distribuição dos elementos (b) Ce, (c) Gd.

Na Figura 4.30 são apresentadas micrografias da superfície (topo) de um filme de CDG (20%at Gd) depositados sobre anodo de NiO-CDG com 6%p de amido tratado termicamente a 1400 °C por 6h. O filme foi depositado a 400 °C durante 20 min, com um fluxo de solução de 2 mL/min e tratados termicamente a 1000 °C por 6 h. Como pode ser visto na Figura 4.30 o número e o tamanho das trincas apresentado pelos filmes é bem reduzido quando comparado com os filmes depositados sobre anodos tratados termicamente a 1000 °C com 6% p de amido. Como os anodos devem apresentar elevada porosidade, em torno de 30 a 40%, os filmes foram depositados sobre anodos contendo maior concentração de amido.

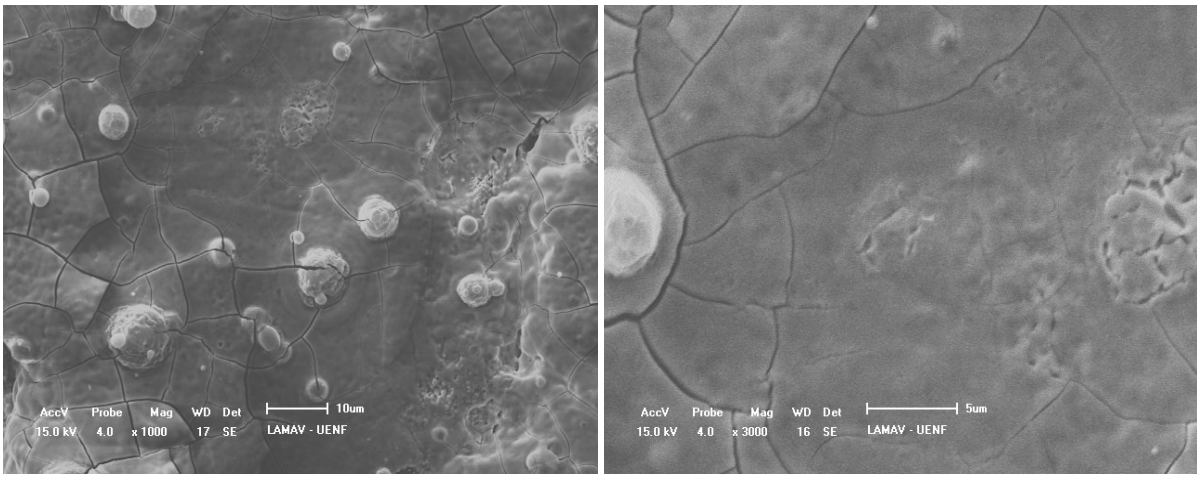


Figura 4.30 – Micrografias obtidas por MEV de um filme de CDG depositado sobre anodo de NiO-CDG tratado termicamente a 1400 °C por 6 h com adição de 6 % em peso de amido.

4.6.3 – PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE FILMES DE CDG DEPOSITADOS SOBRE ANODOS DE NIO-CDG

Na Figura 4.31 é apresentado a variação da condutividade em função do inverso da temperatura de medida para filmes de CDG depositados sobre anodos de NiO-CDG tratados termicamente a 1400 °C por 6 h com adição de 6% p de amido. Pode-se observar que a dopagem propiciou a elevação da condutividade elétrica, em relação à condutividade do filme intrínseco e em geral reduziu os valores de energia de ativação do processo de condução elétrica. Os valores de energia de ativação encontrados para os filmes foram de 0,81, 0,81, 0,74 e 0,74 eV, para

dopagens de 0, 10, 20 e 30% at. Gd, respectivamente. Estes valores de energia de ativação encontrados para os filmes depositados sobre anodos de NiO-CDG apresentam-se, em média, 9,6%% menores que os valores encontrados para os filmes depositados sobre quartzo, provavelmente, devido à influência dos substratos de NiO-CDG no crescimento dos filmes e consequentemente nas propriedades dos mesmos, conforme relatado por outros autores na literatura [RUPP, J. L. M., *et al.*,2006; Chiodelli, G., *et al.*, 2005].

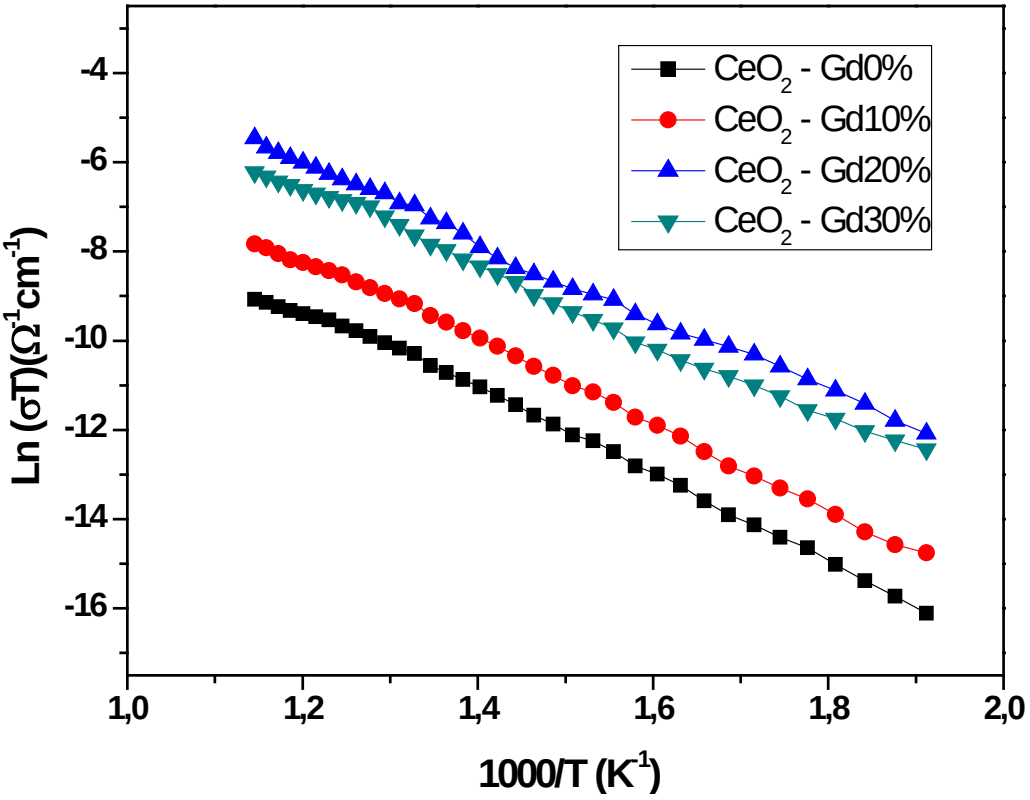


Figura 4.31 – Variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura de medida para filme de CDG depositado sobre anodo de NiO-CDG.

Os filmes que apresentaram maior condutividade elétrica foram os filmes dopados com 20% at. de Gd, cujo valor encontrado foi de 1,6 x 10^{-2} $\Omega^{-1}cm^{-1}$ a 600 °C. Este valor apresentou-se 1,4 vezes maior que o valor encontrado para a mesma dopagem de gadolínio quando comparado com os filmes depositados sobre quartzo. Novamente a justificativa para tal fato se deve a contribuição da condução através do anodo de NiO-CDG durante a realização das medidas. Deve-se ressaltar que as medidas elétricas foram realizadas sem distinção entre a condutividade iônica e

eletrônica. Entretanto, nenhuma mudança no mecanismo de condução foi percebida dentro da faixa de temperatura de medida realizada.

Os valores de condutividade e energia de ativação encontrados neste trabalho apresentam-se com melhor qualidade (desempenho) que os encontrados por Rupp e colaboradores (2006), Seo e colaboradores (2006) e Chiodelli e colaboradores (2005), entre outros. Este fato permite mostrar e destacar o potencial da técnica de deposição spray pirólise na produção de filmes com múltiplos componentes, em particular, filmes cerâmicos a base de CDG, cujos estudos foram realizados neste trabalho.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

5.1 – CONCLUSÕES

Pode-se concluir que a técnica de deposição spray pirólise apresenta grande potencial na produção de filmes de CDG, pois de acordo com os dados obtidos neste trabalho os filmes de CDG apresentaram valores de condutividade elétrica superiores aos verificados em outros trabalhos da literatura. Nos quais diferentes técnicas de deposição e diferentes substratos foram empregados para crescimento dos filmes de CDG. Além disso, os filmes apresentaram baixa energia de ativação do processo de condução elétrica, permitindo atingir elevados valores de condutividade elétrica em baixas temperaturas. A condutividade elétrica dos filmes de CDG atingiu valores de até 1,6 x 10^{-2} $\Omega^{-1}cm^{-1}$ a 600 °C, apresentando uma energia de ativação de 0,74 eV. Além disso, deve-se destacar a capacidade da técnica de deposição spray pirólise em permitir alterar as propriedades e características dos filmes com simples variações nos parâmetros apresentados pela mesma. Dessa forma, podem ser obtidos filmes densos ou porosos, policristalinos ou texturizados, com múltiplos componentes e diferentes espessuras.

A produção de anodos de NiO-CDG por meio de prensagem uniaxial permitiu obter anodos com porosidade variando entre 16 e 58%, possibilitando assim, investigar o crescimento dos filmes de CDG sobre esses anodos. Os anodos que apresentaram a melhor condição para crescimento dos filmes foram os anodos tratados termicamente a 1400 °C por 6 h, pois apresentam uma superfície mais suave, com menos irregularidades. Essa irregularidade dos anodos tende a aumentar com o aumento da adição de amido, dificultando o crescimento dos filmes e gerando trincas nos mesmos. Contudo, para os anodos tratados termicamente a 1400 °C uma adição mínima de 6% em peso de amido deve ser utilizada para garantir uma porosidade próxima aos 40%, necessária em um anodo de uma PaCOS-TI.

De forma mais específica são apresentadas as seguintes conclusões:

- Os filmes obtidos apresentaram-se, de um modo geral, policristalinos, densos e livres de trincas, quando depositados em substrato de quartzo. Contudo, trincas foram observadas nos filmes depositados sobre anodos de NiO-CDG;
- Análises de fluorescência de raios-X permitiram verificar que a estequiometria dos elementos utilizados na preparação da solução precursora foi mantida nos filmes depositados. Análises de EDS permitiram verificar que os

elementos cério (Ce) e o gadolínio (Gd) apresentaram uma boa distribuição na superfície dos filmes, o que permite concluir que a técnica de deposição foi eficiente na produção dos mesmos;

- A dopagem até 20% at. de Gd propiciou a elevação da condutividade elétrica dos filmes em relação à condutividade dos filmes intrínsecos, atingindo valores de até 1,14 x 10^{-2} $\Omega^{-1}cm^{-1}$ a 600 °C para dopagens com 20% at. de Gd., cuja energia de ativação encontrada foi de 0,74 eV. Para os filmes depositados sobre NiO-CDG a condutividade elétrica atingiu valores de até 1,6 x 10^{-2} $\Omega^{-1}cm^{-1}$ a 600 °C para dopagens com 20% at. de Gd, cuja a energia de ativação encontrada foi de 0,74 eV;
- A adição de amido nos anodos de NIO-CDG propiciou um aumento da porosidade dos anodos, cujos valores variaram entre 39,4 – 57,9%, 27,5 – 49,4% e 16,1 – 36,0%, para anodos tratados termicamente a 1000, 1200 e 1400 °C, respectivamente. Além disso, a adição de amido nos anodos de NiO-CDG diminuiram a retração linear de queima, provavelmente devido à formação da porosidade e inchaço dos mesmos;
- Os anodos de NiO-CDG apresentaram-se policristalinos com uma estrutura cúbica do tipo fluorita, tanto para a fase NiO como para a fase CDG. Os parâmetros de rede encontrados para a fase NiO e CDG foram de 0,4144 nm e 0,5420 nm, respectivamente.

Ao término deste trabalho pode-se concluir que os filmes de CDG produzidos pela técnica de deposição spray pirólise apresentam propriedades que os tornam com elevado potencial para serem empregados como eletrólitos em pilhas do tipo PaCOS-TI. Entretanto, em um trabalho futuro deve-se buscar eliminar as trincas presentes nos filmes depositados sobre os anodos de NiO-CDG, garantindo total estanqueidade dos gases no uso da pilha.

5.2 – SUGESTÕES PARA CONTINUAÇÃO DESTE TRABALHO

- Melhorar a qualidade dos substratos de NiO-CDG, possibilitando a obtenção de filmes de CDG com melhor qualidade, possivelmente por meio de lixamento dos substratos e tratamentos térmicos em temperaturas superiores a 1400°C;

- Estudar a possibilidade de depositar os filmes sobre anodos tratados termicamente a 1400 °C com menor teor de amido e obter uma maior porosidade com redução do níquel em tratamentos com atmosfera controlada;
- Mediar as propriedades elétricas dos anodos de NiO-CDG depois de efetuada a redução do óxido de níquel para níquel metálico;
- Realizar testes de potência em uma pilha com todos os componentes;
- Medir a densidade do eletrólito de CDG e sua estanqueidade;
- Medir propriedades térmicas da bicamada CDG/NiO-CDG, como coeficiente de expansão térmica e condutividade térmica.

RERÊRENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Amado, R. S., Mata, 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.
- Appel, L. G. (1995), “Caracterização do sistema Ce/Al com diferentes precursores”. Tese de Doutorado. Universidade federal do Rio de Janeiro – UFRJ.
- Arbilla, G., Correa S. M. e Carvalho M. S. (1996) - *Ciência Hoje* 21, no 122.
- Brandom, N.P., Skinner, S., E Steele, B.C.H. (2003), “Recent advances in materials for fuel cell”, *Annu. Rev. Mater. Research* 33, 183 – 213.
- Bueno, M. R. and Martinez-Duart J. M. (1997), “Optical and Structural characterization of r.f. sputterd CeO_2 thin films”, *Journal of Materials Science* 32, 1861 – 1865.
- Callister, W. D. (1997), “Materials Science and Engineering an Introduction”, fourth edition, Wiley.
- Chiodelli, G., Malavasia, L., Massarottia, V., (2005), “Synthesis and characterization of $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2_y}$ polycrystalline and thin film materials” *Solid State Ionics* 176, 1505 – 1512.
- Chourashiya, M. G., Pawar S. H., Jadhav L. D., (2008), “Synthesis and characterization of $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$ thin films by spray pyrolysis technique” *Applied Surface Science 254*, 3431 – 2435.
- Czerwinski, F. and Szpunar J. A. (1997), “The Nanocrystalline Ceria Sol-Gel Coatings for High Temperature Applications.”, *Journal of Sol-Gel and Technology* 9, 103 – 114.
- De Jonghe, L. C., Jacobson, C. P., Visco, S. J. (2003), “Supported Electrolyte Thin Filme Synthesis of solid oxide fuel cells”, *Annu. Rev. Material Research* 33, 169 – 82.
- Elidrissi, B., Addou, M., Regragui, M., Monty, C., Bougrine, A., Kachouane, A. (2000), “Structural and optical properties of CeO_2 thin films prepared by spray pyrolysis”, *Thin Solid Films* 379, pp. 23 – 27.
- Florio, De Z., Fonseca, F.C., Muccillo, E.N.S., Muccillo, R. (2004),”Materiais Cerâmicos para Células a Combustível”, *Cerâmica* 50, 275 – 290.

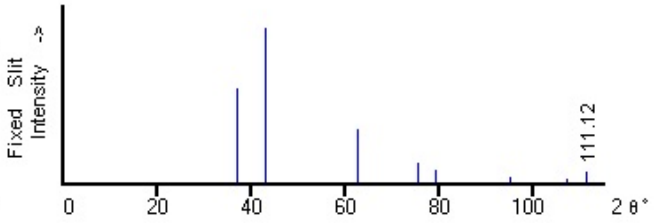
- Gil, V., Tartaj, V., Moure, C. (2009), “Chemical and thermomechanical compatibility between Ni–GDC anode and electrolytes based on ceria”, *Ceramics International 35*, 839 – 846.
- http://pt.wikipedia.org/wiki/Sulfeto_de_pot%C3%A1ssio (acessado em 20/07/2012).
- http://www.tungsten.com/ebeam.gif (acessado em 20/07/2012)
- Hirai, T., Teramoto K., Koike H., Naghashima K. and Tarui Y. (1997), “Initial Stage and Growth Process of Ceria, Yttrya-Stabilized-Zirconia and Ceria-Zirconia Mixture Thin films on Si(100) Surfaces.” J*apanese Journal of Applied Physics* 36, 5253 – 5258.
- Liu, Q. L., Khor, K. A., Chan, S. H., Chen, X. J. (2006), “Anode-supported solid oxide fuel cell with yttria-stabilized zirconia/gadolinia-doped ceria bilayer electrolyte prepared by wet ceramic co-sintering process”, *Journal of Power Sources* 162, 1036 – 1042.
- Logothetidis, S., Patsalas, P., Evangelou, E. K., Konofaos, N., Tsiaoussis, I., Frangis, N. (2004), “ Dielectric properties and elctronic transitions of porus and nanostructured cerium oxide films”, Materials Science and Engineering B, 109, pp. 69 – 73.
- Minh, N.Q. (2004), “Solid Oxide Fuel Cell Technology-Features and Applications”, *Solid State Ionics* 174, 271 – 277.
- Perednis, D., Gauckler, L. J. (2004), “Solid oxide fuel with electrolytes prepared via spray pyrolisis”, *Solid State Ionics* 166, 229 – 239.
- Rabelo, S. S. (2009) “Filmes de Manganita de Lantânio Dopados com Estrôncio para Utilização como Catodo em Pilhas a Combustível do tipo PaCOS-TI”. Tese de Doutorado. Universidade Estadual do Norte Fluminense.
- Rupp, J. L.M., Infortuna, A., Gauckler L. J. (2006), “Microstrain and self-limited grain growth in nanocrystalline ceria ceramics”, *Acta Materialia* 54, 1721-1730.
- Rupp, J. L. M., Gauckler, L. J. (2006), “Microstructures and electrical conductivity of nonocrystalline ceria-based thin films”, *Solid State Ionics* 54, 1721-1730.
- Seo, D. J., Ryu, K. O., Parka, S. B., Kim, K. Y., Song, R. H. (2006), “Synthesis and properties of $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ solid solution prepared by flame spray pyrolysis”, *Materials Research Bulletin* 41, 359-366.

- Souza, J. de, Silva, A. G. P. da, Paes Jr., H. R. (2007), “Synthesis and characterization of CeO_2 thim films deposited by spray pyrolysis”, *Journal of Materials Science : Materials in Electronics* 18, 951-956.
- Souza, J. de ; Paes Jr., H. R. (2007). “Filmes Finos de CeO_2 Depositados por Spray Pirólise”, *Matéria (UFRJ)* 12, 39 – 43.
- Stone, C., Morrison, A. E., (2002) “From curiosity to power to change the world”, *Solid State Ionics* 152, 1 –13.
- Tsai, W. C. and Tseng, T. Y. (1997), “Structural and electrical properties of cerium dioxide films grown by RF magnetron sputtering”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 8, 313 – 320.
- Wang, C., Akbar S. A., Chen W., E Patton V.D., (1995) – “Electrical Properties of High- Temperature Oxides, Borides, Carbides, and Nitrides”, *Journal of Materials Science* 30, 1627 – 1641.
- Weber, A., Tiffée-Elen, I. (2004), “Materials and concepts for solid oxide fuel cells ($SOFC_s$) in stationary and mobile applications”, *Journal of Power Sources* 127, 273 – 383.
- Zhang, T. S., Ma, J., Chan, S. H.,Kilner, J. A. (2005), “Grain boundary conduction of $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ ceramics derived from oxalate coprecipitation: effects of loading sintering temperature”, *Solid State Ionics* 176, 377 – 384.
- Zhen, Y.D., Tok A. I. Y., Jiang, S. P., Boey, F.Y.C. (2008), “Fabrication and performance of gadolinia-doped ceria-based intermediate-temperature solid oxide fuel cells” *Journal of Power Sources* 178, 69–74.

ANEXO I

Óxido de níquel

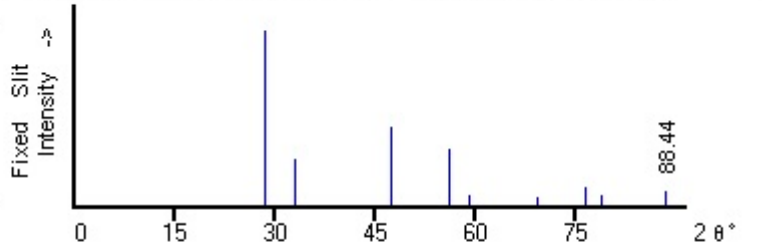
47-1049 Quality: *	Ni O
CAS Number: 1313-99-1	Nickel Oxide
Molecular Weight: 74.70 Volume[CD]: 72.88 Dx: 6.808 Dm:	Ref: Martin, K., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, ND, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1991)
Sys: Cubic Lattice: Face-centered S.G.: Fm3m (225) Cell Parameters: a 4.177 b c α β γ	
SS/FOM: F 8=259(.0039, 8) I/Icor: 6.15 Rad: CuKa1 Lambda: 1.540598 Filter: Graph d-sp: diffractometer	
Mineral Name: Bunsenite, syn	



2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
37.248	61	1	1	1	75.414	13	3	1	1	106.98	3	3	3	1
43.275	100	2	0	0	79.407	8	2	2	2	111.11	7	4	2	0
62.878	35	2	2	0	95.055	4	4	0	0					

Dióxido de cério

75-0151 Quality: C	Ce O2
CAS Number:	Cerium Oxide
Molecular Weight: 172.12 Volume[CD]: 158.43 Dx: 7.216 Dm:	Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997) Ref: Brauer, G., Gradinger, H., Z. Anorg. Allg. Chem., 276, 209 (1954)
Sys: Cubic Lattice: Face-centered S.G.: Fm$\bar{3}$m (225) Cell Parameters: a 5.411 b c α β γ	
I/Icor: 14.53 Rad: CuKa1 Lambda: 1.54060 Filter: d-sp: calculated	
ICSD # : 028785	
Mineral Name: Cerianite, syn	

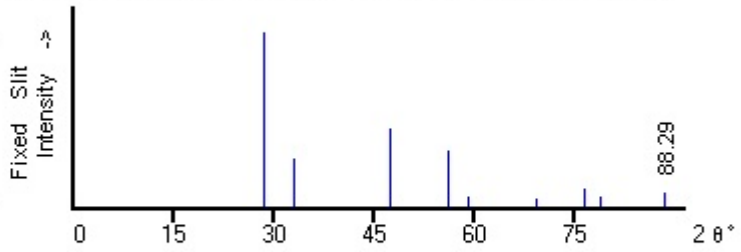


2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
28.549	999 *	1	1	1	56.346	326	3	1	1	76.707	103	3	3	1
33.083	269	2	0	0	59.093	58	2	2	2	79.081	64	4	2	0
47.486	449	2	2	0	69.419	52	4	0	0	88.436	85	4	2	2

Dióxido de cério dopado com 10% atômico de gadolínio

75-0161 Quality: C
CAS Number:
Molecular Weight: 173.03
Volume[CD]: 159.04
Dx: 7.226 Dm:
Sys: Cubic
Lattice: Face-centered
S.G.: Fm3̄m (225)
Cell Parameters:
a 5.418 b c
α β γ
I/Icor: 14.44
Rad: CuKa1
Lambda: 1.54060
Filter:
d-sp: calculated
ICSD # : 028795

Gd.10 Ce.90 O1.95
Gadolinium Cerium Oxide
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Ref: Brauer, G., Gradinger, H., Z. Anorg. Allg. Chem., 276, 209 (1954)

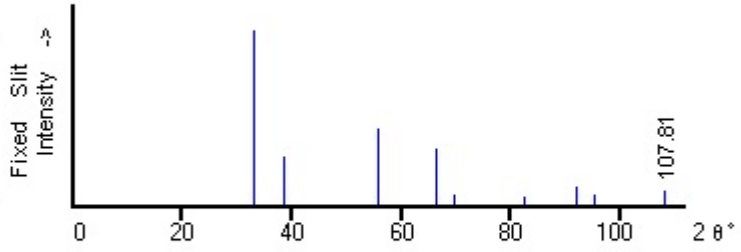


2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
28.511	999 *	1	1	1	56.267	328	3	1	1	76.590	103	3	3	1
33.039	279	2	0	0	59.009	60	2	2	2	78.960	65	4	2	0
47.422	446	2	2	0	69.317	52	4	0	0	88.293	84	4	2	2

Dióxido de cério dopado com 20% atômico de gadolínio

75-0162 Quality: C
CAS Number:
Molecular Weight: 173.94
Volume[CD]: 159.48
Dx: 7.244 Dm:
Sys: Cubic
Lattice: Face-centered
S.G.: Fm3̄m (225)
Cell Parameters:
a 5.423 b c
α β γ
I/Icor: 14.35
Rad: CuKa1
Lambda: 1.54060
Filter:
d-sp: calculated
ICSD # : 028796

Gd.20 Ce.80 O1.90
Gadolinium Cerium Oxide
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Ref: Brauer, G., Gradinger, H., Z. Anorg. Allg. Chem., 276, 209 (1954)

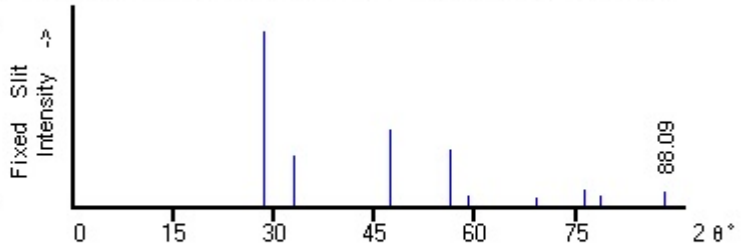


2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
33.200	999 *	1	1	1	66.330	326	3	1	1	91.939	103	3	3	1
38.524	283	2	0	0	69.693	60	2	2	2	95.063	64	4	2	0
55.618	440	2	2	0	82.565	51	4	0	0	107.81	83	4	2	2

Dióxido de cério dopado com 30% atômico de gadolínio

75-0163 Quality: C
CAS Number:
Molecular Weight: 174.86
Volume[CD]: 159.93
Dx: 7.262 Dm:
Sys: Cubic
Lattice: Face-centered
S.G.: Fm3̄m (225)
Cell Parameters:
a 5.428 b c
α β γ
I/Icor: 14.26
Rad: CuKa1
Lambda: 1.54060
Filter:
d-sp: calculated
ICSD # : 028797

Gd.30 Ce.70 O1.85
Gadolinium Cerium Oxide
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Ref: Brauer, G., Gradinger, H., Z. Anorg. Allg. Chem., 276, 209 (1954)



2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
28.457	999 *	1	1	1	56.154	322	3	1	1	76.423	101	3	3	1
32.976	286	2	0	0	58.890	61	2	2	2	78.786	65	4	2	0
47.329	436	2	2	0	69.171	50	4	0	0	88.087	82	4	2	2