

**IMPLEMENTAÇÃO DE SISTEMA DE SPRAY PIROLÍSE COM
MOVIMENTO EQUATORIAL PARA DEPOSIÇÃO DE FILMES
CERÂMICOS DERIVADOS DE ZIRCÔNIA ESTABILIZADA COM ÍTRIA**

CEZAR HENRIQUE MANZINI RODRIGUES

UNIVERSIDADE ESTADUAL NORTE FLUMINENSE - UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

AGOSTO / 2008

**IMPLEMENTAÇÃO DE SISTEMA DE SPRAY PIRÓLISE COM
MOVIMENTO EQUATORIAL PARA DEPOSIÇÃO DE FILMES
CERÂMICOS DERIVADOS DE ZIRCÔNIA ESTABILIZADA COM ÍTRIA**

CEZAR HENRIQUE MANZINI RODRIGUES

“Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia (CCT),
da Universidade Estadual Norte Fluminense, como parte das
exigências para obtenção do grau de Doutor em Engenharia e
Ciência dos Materiais”.

ORIENTADOR: Prof. Herval Ramos Paes Junior

Campos dos Goytacazes – RJ

Agosto / 2008

IMPLEMENTAÇÃO DE SISTEMA DE SPRAY PIRÓLISE COM MOVIMENTO EQUATORIAL PARA DEPOSIÇÃO DE FILMES CERÂMICOS DERIVADOS DE ZIRCÔNIA ESTABILIZADA COM ÍTRIA

CEZAR HENRIQUE MANZINI RODRIGUES

“Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia (CCT), da Universidade Estadual Norte Fluminense, como parte das exigências para obtenção do grau de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais”.

ORIENTADOR: Prof. Herval Ramos Paes Junior

Aprovada em 28 de Agosto de 2008.

Comissão examinadora:

Prof. DSc Gilmar Clemente Silva (COPPE/UFRJ)

Prof. DSc Marcello Filgueira (LAMAV/CCT/UENF)

Prof. DSc Ângelus Giuseppe Pereira da Silva– (LAMAV/CCT/UENF)

Prof. DSc Herval Ramos Paes Jr. – Orientador (LAMAV/CCT/UENF)

Dedico esta tese a minha amada esposa Michele, por todo o carinho, apoio, respeito e dedicação. A meus filhos queridos Rafael e Lucas, que foram testemunhas de meus sacrifícios e penalizados com minhas constantes ausências, inevitáveis momentos de mau humor e aflição, frentes aos vários desafios enfrentados para o desenvolvimento deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por toda a força e plenitude espiritual fornecida, essencial para vencer todos os desafios enfrentados na vida.

A minha querida esposa Michele e meus filhos amados, Rafael e Lucas pela paciência, compreensão, carinho e companheirismo. Que mesmo nas piores tempestades e tormentas, estiveram juntos comigo, ajudando-me a seguir em frente.

A minha mãe Maria Amada e meu pai Carlos Alberto (*In Memória*), por terem batalhado por minha educação e de minhas irmãs.

A minha irmã Gislane que sempre confiou em mim.

Ao grande amigo, Professor Fernando Gomes de Souza Jr, que desde 1994, segue ajudando-me e alegrando-me com sua amizade, discutindo e questionando sempre, para obter os melhores resultados. A sua esposa DSc Geiza Esperandio de Oliveira que sempre se mostrou uma grande amiga.

Ao meu professor e orientador Herval Ramos de Paes Jr, pelo seu incentivo e confiança, acreditando e encorajando. Gostaria de agradecer por todo o apoio, mesmo quando os caminhos a serem percorridos estavam nebulosos.

Aos técnicos da UENF: Carlã Alves Rodrigues da Oficina do LAMAV/UENF e Luiz Antônio da Oficina de eletrônica do LCFIS/UENF, que com todo o companheirismo, disponibilidade, amizade e capacidade técnica, tornaram-se vitais para a conclusão desta tese.

Aos amigos e companheiros de luta: DSc Cláudio André, DSc Rosemberg, DSc Sidnei, DSc Marcílio, DSc Bruno, DSc Josemar, DSc Luciano, DSc Djalma, DSc Karina, DSc Sarah e Eng. Maicon, que influenciaram definitivamente o desenvolvimento de meu trabalho.

Ao Prof. Marcelo Filgueira por todo o auxílio e apoio fornecido. Para todos os Professores do LAMAV que tiveram importante papel na minha formação.

Aos Prof^a Bluma Güenter Soares IMA/UFRJ, Prof. Paulo Emilio Valadão e Prof. Jose Carlos Pinto COPPE/UFRJ, por abrirem as portas de seus laboratórios, possibilitando a que diversas análises fossem realizadas.

Aos técnicos e funcionários da UENF: MSc Xirlene (LAMAV/UENF) pela sua presença de espírito, Márcia Teixeira por toda a ajuda na confecção da patente; Luciana e Luciano Coutinho (Secretaria Acadêmica – CCT/UENF) por todo o auxílio fornecido, Ronaldo Quintanilha (LAMAV/UENF) pelo grande companheirismo e

auxílio com o microscópio ótico, Maritza (LAMAV/UENF), Rosane (LCFIS/UENF)– pelas análises de raios X.

Agradeço ao pessoal do Laboratório de hidrogênio da COPPE/UFRJ, em especial a DSc Selma Venâncio e MSc Taiza Fulgizer, por toda a ajuda.

Agradeço aos técnicos do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron, em especial, para o técnico Vinicius e todo o pessoal do laboratório de Microscopia de Força Atômica e Tunelamento; bem como para o pessoal do laboratório de microfabricação; Prof. Ângelus Gobbi, Maria Helena, André e todos que no momento não me recordo, mas que muito contribuíram

Agradeço ao Laboratório de Luz Sincrotron pela abertura de suas instalações, possibilitando a realização de diversas análises essenciais para ao desenvolvimento desta tese (LNLS, Brasil - AFM#6954), (LNLS, Brasil - D04A - SXS # 6598/07) e WAXS/SAXS (LNLS, Brasil - D11A -SAXS1 # 6597/07 e #7086/08)

Agradeço a UENF pelo apoio fornecido e a CAPES pelo fornecimento da bolsa de doutorado.

Agradeço ao CNPQ pelo suporte financeiro dado a pesquisa, através do Projeto PaCOS-TI, aprovado no edital 018 do CT-Energia/CNPq 504.694/2004-9; projeto CT-Energia/CNPq 554.766/2006-0 e do projeto Universal.

Enfim agradeço a para todos que de forma direta ou indireta me ajudaram neste trabalho e que por um lapso de memória, não me lembro no momento.

RESUMO

Pilha a combustível de óxido sólido (PaCOS) é um dispositivo que oferece uma alternativa de geração de energia, com baixa emissão de poluentes, quando comparado com os processos a combustão atualmente utilizados. A zircônia estabilizada com ítria (ZEI) é o material mais utilizado como eletrólito de PaCOS, por causa da combinação única de propriedades, como a alta estabilidade química, térmica e a elevada condutividade iônica, mesmo quando exposto a condições adversas. Neste trabalho foram preparados filmes de eletrólitos de zircônia estabilizada com ítria (ZEI) com potencial para aplicação em PaCOS, fabricados pelos processos de spray pirólise modificado e tradicional, visando à verificação da implementação do sistema de deposição realizada. O arranjo do sistema de spray pirólise tradicional consiste principalmente das seguintes partes: uma unidade de alimentação da solução precursora, uma unidade atomizadora desta solução e uma fonte de calor. Porém o sistema sofreu alterações que proveram um movimento do bico atomizador no eixo XY, que auxiliou no melhor controle dos parâmetros de deposição. Este equipamento foi denominado de sistema de deposição por spray pirólise com movimento equatorial (MESP). A influência do sistema MESP nas propriedades estruturais, morfológicas e elétricas dos filmes depositados foi investigada. Assim como, o estudo da dependência destas propriedades, com as variações dos parâmetros de deposição e temperatura de tratamento térmico dos filmes depositados, pelo sistema tradicional e MESP. Propriedades morfológicas dos filmes de ZEI, como a textura, trincas, rugosidade e tamanho de grão, foram determinadas utilizando as técnicas de microscopia de força atômica (AFM) e microscopia ótica, para os filmes tratados termicamente 800, 900 e 1000°C. As fases apresentadas pelos filmes de ZEI foram estudadas utilizando a difração de raios-X. Foram variadas a temperatura de deposição, fluxo da solução precursora e tempo de deposição, visando à obtenção de filmes densos, homogêneos, com características para aplicação como eletrólitos de PaCOS, para operação em temperatura intermediária. A energia de ativação medida para os filmes de ZEI, depositados pelo método tradicional de deposição foi menor que para o MESP (1.68 e 0.90 eV, MESP e parado, respectivamente), entretanto, obteve-se o aumento da condutividade elétrica dos filmes depositados pelo MESP, em relação, aos filmes obtidos pelo sistema tradicional com os mesmos parâmetros de deposição, no intervalo de temperatura de medida entre 700-900°C.

ABSTRACT

Solid oxide fuel cell (SOFC) technology offers efficient power generation with low emission of pollutants, compared with power source release on combustion. Yttria-stabilized zirconia (YSZ) is the most used electrolyte material SOFC because of unique combination of properties such as high chemical and thermal stability, pure ionic conductivity over a wide range of conditions. In the present work, electrolyte films of YSZ applicable in SOFC had been manufactured by modified and traditional spray pyrolysis, for comparison of implementation. The modified spray pyrolysis setup consists mainly of the following parts: a liquid feeding unit, a spraying unit and a temperature control unit. However our system suffered alterations that provided movement in XZ, better control of the deposition parameters, this was called of deposition system with equatorial movement by spray pyrolysis (MESP). The structural, morphological and electrical properties of these films were investigated, as well as, the dependence of such properties with deposition techniques. Morphological properties of films YSZ, as the texture, cracks, roughness and grain size, were determined by atomic force microscope (AFM) and optical microscope, before and after heat treatment, in order to clarify the influence of annealing at 1000°C, 900°C and 800°C. The crystalline phases were determined from the X-ray diffraction peaks (XRD). The deposition temperature, precursor solution flow rate and deposition time were optimized looking for obtain smooth, dense and homogeneous films with characteristics for applications as electrolytes in SOFC, operating at intermediate temperatures. The activation energy obtained for electrical conduction was 1.68 and 0.90 eV, MESP and stopped, respectively. An increment in electrical conductivity for the film deposited by MESP at 700-900 °C was observed.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	VI
RESUMO	VIII
ABSTRACT	IX
LISTA DE TABELAS	XIV
LISTA DE FIGURAS	XVI
ÍNDICE DE NOMENCLATURA	XXII
Capítulo I – INTRODUÇÃO	XXIII
CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	1
1.0 - HISTÓRIA DO DESENVOLVIMENTO DAS PILHAS A COMBUSTÍVEL	1
2.0 - ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DE UMA PILHA A COMBUSTÍVEL	2
2.1 - Desempenho da Pilha a Combustível	5
2.2 - O desempenho Ideal	7
2.3 - Balanço Energético da Pilha	7
2.4 - Eficiência da Pilha	7
3 - CLASSIFICAÇÕES DAS PILHAS A COMBUSTÍVEL	9
4.0 - PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO (PaCOS)	13
4.1 - Componentes da PaCOS	13
4.2 - Eletrólitos Utilizados em PaCOS de Temperatura Intermediária	16
4.2.1- Estabilização de Eletrólitos de ZEI	17
5.0 - TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES	21
5.1 - Métodos de Processamentos de Pó Cerâmico	21

5.2 – Método de Deposição Física por Vapor (PVD)	22
5.3 – Métodos de Deposição Química por Vapor (CVD)	22
5.4 - Deposição por Spray Pirólise Pressurizado a Ar (SPP)	23
5.5 – O Efeito dos Parâmetros que Influenciam a Morfologia de Filmes Depositados por Spray Pirólise	24
5.5.1 – Temperatura do Substrato na Deposição de Filmes	25
5.5.2 – Temperatura de Tratamento Térmico	28
5.5.3 – O efeito dos Solventes	30
5.5.4 – Tempo de Deposição	30
5.5.5 – Aditivos	31
5.6 - Vantagens e desvantagens da técnica de deposição por Spray Pirólise	32
5.7 - Reações Químicas Envolvidas no Processo de Deposição	33
6.0 – CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DOS ELETRÓLITOS SÓLIDOS	35
6.1 – Desenvolvimento Histórico da Teoria de Condução Iônica	35
6.2 - Processo de Condução Iônica	36
6.3 - Condução Iônica em eletrólitos de ZEI	40
6.4 - Efeito do Tamanho de Grão na Condutividade Iônica em Eletrólitos de ZEI	42
CAPÍTULO III - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	46
7.1 – Materiais Empregados	46
7.2 – Metodologia Experimental Empregada	46
7.2.1 – Descrição do Sistema de Deposição MESP	47
7.2.2 – Descrição do Processo de Montagem do MESP	48

7.2.3 – Operação do Sistema de Deposição MESP	49
7.2.4 – Substratos de Deposição	50
7.2.4.1 - Preparação e Limpeza dos Substratos	50
7.2.5 - Preparo da Solução de Partida	51
7.2.6 – Condições e Parâmetros Operacionais	51
7.3 – Procedimento de Estimativa da Espessura	52
7.4 – Tratamento Térmico	52
7.5 - Caracterização Estrutural	53
7.6 – Análise Química	53
7.7 – Caracterização morfológica	54
7.7.1 – Método de Análise de Imagens com o Programa Image-J	54
7.7.2 – Descrição do Planejamento Não-fatorial	56
7.7.3 – Teste de Ortogonalidade dos resultados do planejamento	58
7.8 - Caracterização Elétrica	59
7.8.1 – Caracterização da Resistência Elétrica	60
CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
8.0 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
8.1 – Informações Gerais	62
8.2 - Rugosidade e espessura dos filmes	63
8.3 – Caracterização Morfológica	71
8.3.1 – Microscopia Ótica	71
8.4 – Planejamento Fatorial dos Experimentos	80

8.4.1 – Modelagem Linear dos Dados Obtidos via planejamento Experimental	86
8.4.2 – Modelagem Linear dos Dados para Textura	86
8.4.3 – Modelagem Linear dos Dados para Partículas Salinas	88
8.5 – Microscopia de Força Atômica	91
8.6 - Análise Química	98
8.7 – Análise Estrutural dos Filmes de ZEI	99
8.8 – Análises de Resultados de Medidas Elétricas	109
CAPÍTULO V – CONCLUSÕES	116
CAPÍTULO VI – BIBLIOGRAFIA	119
CAPÍTULO VII – ANEXOS	128

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Esquema dos tipos de pilhas a combustível: reagentes típicos, temperatura de operação e eficiência	11
Tabela 2 – Vantagens e Desvantagens das PaCOS em diferentes temperaturas de Operação	12
Tabela 3 – Tabela de parâmetros de Deposição por SP e suas Simbologias	24
Tabela 4– Efeito da Concentração de Ítria nas Propriedades Elétricas e Mecânicas da ZEI	41
Tabela 5– Efeito do Tratamento Térmico a 1000°C e 5000 min em Amostras de ZEI	42
Tabela 6 – Parâmetros de Deposição por SP para filmes de ZEI 8 % em mol	52
Tabela 7 – Tabela de Planejamento de Experimental	57
Tabela 8 – Resumo de Espessura e Rugosidade de Filmes de ZEI	67
Tabela 9 – Resultados de Morfologia de Microscopia Ótica de Filmes ZEI	78
Tabela 10 – Resultados de Propriedades Morfológicas dos Filmes de ZEI depositados pelo MESP	81
Tabela 11 – Resultados das Propriedades Morfológicas Normalizadas dos Filmes Depositados no MESP Usados no Tratamento Estatístico	82
Tabela 12 – Resposta dos parâmetros morfológicos obtidos	83
Tabela 13 – Resultados da modelagem a Rugosidade	87
Tabela 14 - Valores de tempo e temperatura modelados rugosidade dos filmes	88

Tabela 15 – Resultados da modelagem da presença de partículas salinas	89
Tabela 16 - Valores dos Parâmetros modelados para a partícula salinas	90
Tabela 17 – Descrição dos parâmetros de deposição dos filmes de ZEI analisados por AFM	91
Tabela 18 – Parâmetros de Distribuição de Grãos de Filmes de ZEI	94
Tabela 19 – Análise de Rugosidade de Micrografias de AFM	96
Tabela 20 – Resultados de análise quantitativa de EDX	98
Tabela 21 – Dados Cristalográficos de filmes de ZEI 8% em mol tratados termicamente a 1000°C por 1 hora	100
Tabela 22 – Parâmetros cristalográficos de filmes ZEI 8% em mol tratado termicamente a 800°C, 900°C e 1000°C durante 5 horas	103
Tabela 23 – Resultados de FWHM e tamanho cristalito (P) de filmes ZEI 8% em mol tratado termicamente a 800°C, 900°C e 1000°C durante 5 horas	104
Tabela 24 – Resultados Morfológicos dos filmes ZEI 8%M tratados por 5 hora nas temperaturas 800 °C, 900 °C e 1000 °C	106
Tabela 25 – Resultados de FWHM e tamanho cristalito (P) de filmes ZEI 8% em mol tratado termicamente a 1000°C pelo período de 5 e 30 horas	108

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Formatos construtivos de pilhas a combustível: A) planar; B) planar esférica; C) tubular	3
Figura 2 – Materiais utilizados num sistema PaCOS	14
Figura 3 – Diagrama de fase de Stubican do sistema $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$	18
Figura 4 – Diagrama de fase proposto contendo as regiões meta-estável do sistema $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$	19
Figura 5 – Esquema do sistema spray pirólise tradicional	24
Figura 6 – Micrografias de MEV de filmes de ZEI depositados por ESD em diferentes temperaturas durante 1 hora: A) 200°C; B) 250°C; C) 300°C; D) 350°C	25
Figura 7 - Relação entre a temperatura de deposição e o tamanho médio do grão para filmes de ZEI	27
Figura 8 – Micrografias e reconstrução 3D de gotas de ZEI parcialmente estabilizada depositadas sobre substratos: a) baixa temperatura; b) alta temperatura	28
Figura 9 - Variação da condutividade elétrica de amostra de ZEI tratadas termicamente a 1000°C em relação ao tempo	29
Figura 10 – Morfologia de filmes de ZEI depositados por PSD em diferentes solventes por 1 hora e 180 °C: A) butil-carbitol e B) 1-metoxi-2-propanol	30
Figura 11 – Influência do tempo de deposição na morfologia de filmes ZEI, de 0,085 mol/L de Zr-acetil+ 0,015 mol/L $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: A) ESD 45 min; B) ESD 300 min	31
Figura 12 – Micrografias de MEV de filmes de ZEI depositados por PSD, a 180°C em substrato de safira com solução precursora de 0,085 mol/L $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2\text{aq}$ + 0,015 mol/L $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: A) sem a adição de PEG e B) com a adição de PEG	32

Figura 13 – A) Análise termogravimétrica de $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; B) Mecanismo de formação de partículas do compósito NiO-ZEI por spray pirólise	34
Figura 14 – Esquema dos defeitos de Frenkel e Schottky em sólidos iônicos	37
Figura 15 – Gráfico de Arrhenius da condutividade específica dos principais eletrólitos sólidos	39
Figura 16 – A) Processo de formação dos grãos de ZEI; B) Efeito do tamanho do grão na condutividade elétrica de eletrólitos de ZEI	44
Figura 17 – A) Curva de Arrhenius para eletrólitos de zircônia dopada com céria, com grão no tamanho nano e micro ; B) Efeito do tamanho do grão na condutividade elétrica de eletrólitos	44
Figura 18 – Fluxograma de deposição e caracterização dos filmes de ZEI	46
Figura 19 – Esquemático do sistema de deposição SP: A) tradicional; B) MESP	47
Figura 20 – Esquemático do processo de montagem do sistema MESP	48
Figura 21 – Sistema de Medida Elétrica: A) Esquema de medição de resistência elétrica (RAM); B) Esquema do amplificador operacional	60
Figura 22 – Representação gráfica das medidas de espessura de ZEI 8% mol	64
Figura 23 – Foto do filme de ZEI 8% em mol durante ensaio no perfilômetro	65
Figura 24 – Curva experimental da variação da espessura vs tempo de deposição para filmes de ZEI depositados pelo sistema parado e MESP, com temperatura de 300°C, fluxo médio de 0,5 mL/min	66
Figura 25 – Efeito do sistema de deposição parado e movimento, na rugosidade dos filmes com a variação do tempo de deposição, com temperatura de 300°C, fluxo	

médio de 0,5 mL/min: A) relação com a rugosidade em micra; B) relação com a rugosidade em percentual —————68

Figura 26 – Curva da taxa de deposição em função do tempo para filmes de ZEI 8% em mol, com temperatura de 300°C, fluxo médio de 0,5 mL/min—————69

Figura 27 - Imagens de microscopia ótica com 400X de aumento de filmes depositados pelo MESP de ZEI 8% em mol, 1,0 mL/min, temperatura de 400°C e tempo de 40 min, em substratos; A) zircônia comercial B); Vidro—————72

Figura 28 – Imagens de microscopia ótica com 400X de aumento de filmes de ZEI 8% em mol, depositados pelo sistema parado, 1,0 mL/min, temperatura de 400°C e tempo de 40 min em substratos: A) Vidro SP e B) Quartzo—————73

Figura 29 – Microscopia ótica dos filmes de ZEI 8% em mol, com 200X de aumento em campo claro: A) 600°C 45 min-1,5 mL/min; B) 500°C 30 min-1 mL/min; C) 400°C 45 min-1,5 mL/min; D) 350°C 45 min-2 mL/min; E) 350°C 15 min-1,5 mL/min; F) 300°C 30 min-1,5 mL/min; G) 300°C 15 min-0,5 mL/min; H) 250°C 15 min - 2mL/min—————74

Figura 30 – Imagens de microscopia ótica dos filmes de ZEI 8% em mol, depositados com fluxo de 0,5 mL/min, 300°C, tratados a 1000°C por 4 horas, com 400X de aumento, em campo escuro: 10 minutos A) movimento e B) parado; 15 minutos C) movimento e D) parado; 35 minutos E) movimento e F) parado—————76

Figura 31 – Imagens de microscopia ótica dos filmes de ZEI depositados por 15 min, com 400X aumento analisadas através do programa ImageJ: A) movimento; B) parado—————77

Figura 32 – Variação da quantidade de partículas salinas com o aumento do tempo de ZEI 8%M, 0,5 mL/min, 300°C, tratados termicamente a 1000°C —————79

Figura 33 – Imagens de microscopia ótica em campo escuro dos filmes depositados pelo MESP com 1,5 mL/min de fluxo, 45 minutos: A) 600°C e 25X de aumento; B) 400°C e 50X de aumento———81

Figura 34 – Valores de textura modelados em função da temperatura e tempo de deposição de filmes ZEI 8% em mol———84

Figura 35 – Microscopia ótica dos filmes ZEI 8% em mol, tratados a 1000°C por 4 horas, com 400X de aumento campo escuro: A) MESP, 300°C, 15 min, 0,5 mL/min; B) PAR, 300°C, 15 min, 0,5mL/min; C) MESP, 300°C, 15 min-1,0mL/min; D) MESP, 300°C, 30 min, 1,5 mL/min———85

Figura 36 – Microscopias de Força Atômica de Filmes ZEI 8% em mol, depositados a 300°C, 0,5 mL/min, 15 min: A) MESP; B) sistema tradicional———87

Figura 37– Micrografias de AFM de filmes de ZEI 8% em mol, com resolução de 1µm: MESP - A) 10 min e C)15 min; SP tradicional – B) 10 min e D) 15 min———89

Figura 38 – Difratomogramas dos filmes de ZEI 8% em mols depositados pelos MESP por 30 min, 300°C, 0,5 ± 0,1 mL/min tratados termicamente por 5 hora nas temperaturas: A) 800°C; B) 900°C; C) 1000°C e D) Sobreposição dos DRXs———92

Figura 39 – Difratomogramas de Raios-x dos filmes de ZEI 8% em mols depositados por 16 min, 300°C, 0,5 ± 0,1 mL/min, tratados termicamente a 1000°C por 1 hora: A) sistema modificado; B) sistema parado———93

Figura 40 – Difratomogramas dos filmes de ZEI 8% em mols depositados pelos MESP por 30 min, 300°C, 0,5 ± 0,1 mL/min tratados termicamente por 5 hora nas temperaturas: A) 800°C; B) 900°C; C) 1000°C e D) Sobreposição dos DRXs———95

Figura 41 - Micrografia de filmes ZEI 8%M, depositados pelo MESP por 30 min, 300°C, 0,5 mL/min, com 400X de aumento em campo escuro tratados termicamente por 5 horas na temperaturas: A) 800°C e B) 900°C; C) 1000°C———97

Figura 42 – Difratomogramas de filmes de ZEI 8% em mol, depositados pelo MESP por 30 min, 300°C, $0,5 \pm 0,1$ mL/min, tratados termicamente a 1000°C pelo período de: A) 5h e C) 30h———99

Figura 43 – Microscopia ótica de filmes ZEI 8%M, depositados pelo sistema MESP, pelo tempo de 30 min, a 300°C, $0,5 \pm 0,1$ mL/min e tratados termicamente a 1000°C pelo período: A) 5h; B) 30h———101

Figura 44 – Medidas de resistência de folha a temperatura ambiente, de filmes de ZEI depositados pelo sistema MESP por 30 min, a 300°C, $0,5 \pm 0,1$ mL/min, tratados termicamente a 1000°C em diferentes concentrações———105

Figura 45 – Gráfico da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura dos filmes de ZEI 8% em mol, depositados por 30 min, a 300°C, $0,5 \pm 0,1$ mL/min, tratados a 1000°C por 5 h, método parado (curva A) e o MESP (curva B)———107

Figura 46 – Gráfico da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura para os filmes de ZEI com diferentes concentrações do dopante depositado pelo MESP: A) 6% em mol; B) 8% em mol; C) 10% em mol———109

Figura 47 – Gráfico de Arrhenius da condutividade iônica de filmes de ZEI com diferentes tempos de tratamento térmico———110

Figura 48 –Gráfico da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura para os filmes de ZEI com diferentes concentrações do dopante, depositados pelo MESP: A) 6% em mol; B) 8% em mol; C) 10% em mol———112

Figura 49 – Gráfico de Arrhenius da condutividade iônica de filmes de ZEI com diferentes tempos de tratamento térmico———114

Figura 50 – Padrões JCPDS: A) 82-1242; B) 82-1246———128

Figura 51 – Padrões JCPDS: A) 83-1150; B) 36-0190———129

Figura 52 – Padrões JCPDS: A) 32-1500; B) 81-1317—————130

Figura 53 – Micrografias de filmes obtidos no MESP : A) 300°C, 0,5 mL/min, 15 min;
B) 300°C, 2,0 mL/min, 15 min; C) 300°C, 2,0 mL/min, 45 min; D) 350°C, 2,0 mL/min,
15 min; E) 300°C, 0,5 mL/min, 30 min; F) 300°C, 0,5 mL/min, 45 min; G) 400°C, 1,5
mL/min, 45 min; H) 350°C, 2,0 mL/min, 45 min; I) e J) 300°C, 1,5 mL/min, 30 min

—————131

ÍNDICE DE NOMENCLATURA

ACF - Pilhas de combustível alcalinas
APS - Spray de plasma de ar
CVD - Método de deposição química por vapor
SCD - Spray de chama com detonação
EAS - Spray de arco elétrico
EPD - Técnica de deposição eletroforética
ESD - Deposição por spray eletrostático
FS - Spray de Chama
AFM – Microscópio de Força Atômica (Atomic force microscopic)
LM - Manganita De Lantânio
LPPS – Spray de plasma de baixa pressão
LSM - Manganitas de lantânio dopada com estrôncio
PCCF - Pilhas a combustível de carbonato fundido
MESP - Deposição de filmes com movimento equatorial por spray pirólise
MIEC - Condutores eletrônicos-iônicos mistos
MOSFETS – Transistores de óxidos de silício de efeito campo
PCAF - Pilhas a combustível de ácido fosfórico
PCEMF - Pilhas a combustível com eletrólito de membrana polimérica
PLD - Técnica de deposição a laser ou ablação a laser
PSD - Deposição por spray pressurizado a ar
PVD - Técnica de deposição física por vapor
PaCOS – Pilhas a combustível de óxido sólido
PaCOS -AT - Pilhas a combustível de óxido sólido de elevada temperatura
PaCOS -TI - Pilhas a combustível de óxidos sólidos de temperatura intermediária
PaCOS -BT - Pilhas a combustível de óxido sólido de baixa temperatura
SPUTTERING-RF – Pulverização catódica por radio frequência
SP – Técnica de deposição por spray pirólise
TPB - Contorno de fase triplo: eletrodo, gás oxigênio e eletrólito.
USD – Sistema de deposição ultrassônico por spray pirólise
ZEI – Zircônia estabilizada com ítria (yttria stabilized zirconia)
T-ZEI - Zircônia tetragonal policristalina;
P-ZEI - Zircônia parcialmente estabilizada

Capítulo I - INTRODUÇÃO

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. No Brasil, que no período de 1995 sofreu com constantes interrupções de fornecimento de energia em pequena e média escala, os denominados apagões, as pesquisas por fontes alternativas tornaram-se prioritárias e emergenciais, pois, podem vir a amenizar em curto prazo e resolver em longo prazo o problema do déficit energético nacional (Fonte da ANEEL – www.aneel.gov.br). No primeiro trimestre de 2007, a terceira parte do relatório do Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas da Organização das Nações Unidas (ONU) foi enfático em afirmar a importância da substituição dos combustíveis fósseis - carvão, gás natural, petróleo - pelos bicomcombustíveis. O ponto central é diminuir a emissão dos gases que causam o efeito estufa e contribuem para o aquecimento global, intensificando a retirada desses gases da atmosfera em curto, médio e longo prazo. Este fato aumentou o interesse em pesquisas voltadas a formas alternativas de produção de energia elétrica, com especial atenção para aquelas provenientes de fontes renováveis, como: uso de biomassa, energia eólica, pilhas fotovoltaicas, sistemas geotérmicos e as pilhas a combustível destacam-se como uma tecnologia bastante promissora (Wang e Kim, 2008; Han et al, 2007; Perednis e al, 2005; Hattori e al, 2004; Gaudon e al, 2004; Weber e al, 2004; Charpentier et al, 2004).

Desde a criação da primeira pilha a combustível a mais de 160 anos até os dias atuais, o avanço desta tecnologia permitiu o desenvolvimento de vários tipos de dispositivos para gerar energia de forma mais limpa (Gomes Neto, 2004). Na década de 1980 ocorreu um avanço mais intenso desta tecnologia, tornando possível a utilização, ainda em condições experimentais, de pilhas a combustível em veículos particulares e de transporte coletivo, assim como na geração de energia elétrica em larga escala (Medeiros et al, 2007; Hellman e Hoed, 2007). As diferentes tecnologias de pilha a combustível têm basicamente o mesmo princípio: são compostas por dois eletrodos porosos - o anodo (terminal negativo) onde ocorre a reação com o combustível e o catodo (terminal positivo) onde flui o oxigênio, separados por um eletrólito, material impermeável que permite movimento aos íons entre os eletrodos (Medeiros et al, 2007; Da Silva, 2004; Gomes Neto, 2004; Adami, 2004; Carvalho, 2004). Atualmente, a tecnologia de obtenção de pilhas a combustível apresenta grande diversificação para diferentes aplicações, tanto para o uso em sistemas

móveis quanto estacionários. Neste contexto, um critério que tem sido muito utilizado para classificação da pilha a combustível é o tipo de eletrólito empregado, pois eles devem ter estabilidades dimensional, química e microestrutural, na temperatura de operação da pilha e em atmosferas oxidantes, já que estão expostos a gases reagentes (De Florio et al, 2004; Gomes Neto, 2004; Charpentier et al, 2000).

Para o desenvolvimento de filmes de eletrólitos para pilhas a combustível de temperatura intermediária com base em óxidos sólidos (PaCOS-TI), cujo tema é um dos objetivos desta tese, a redução dos custos de fabricação pode ser citada como principal justificativa, já que estes são o principal empecilho à comercialização destes dispositivos (Perednis e Gauckler, 2004; Gomes, 2002; Bohac e Gauckler, 1999; Setoguchi e al, 1990). A redução dos custos, para o desenvolvimento da PaCOS ocorre na preparação dos filmes utilizados nas PaCOS, envolvendo os materiais utilizados na montagem da pilha (eletrodos, interconectores e eletrólitos) e na técnica de deposição química, em particular a técnica por spray-pirólise, que apresenta como principais vantagens a sua simplicidade, versatilidade, eficiência e o baixo custo operacional (Charpentier et al, 2004; Gomes, 2002).

Durante o período de desenvolvimento desta tese de doutorado foram desenvolvidos filmes de ZEI utilizando o sistema por spray pirólise modificado (MESP) e pelo sistema tradicional, variando-se a concentração de ítria (com valores de 6, 8 e 10 % em mol), na temperatura de deposição de 300 a 550°C, variando o fluxo de 0,25 a 2,5 mL/min, com tempo de deposição variado de 5 a 40 minutos e a temperatura de tratamento térmico de 800, 900 e 1000°C. Estas variações objetivaram avaliar as implementações do sistema MESP, comparando os resultados das propriedades morfológicas, estruturais e elétricas dos filmes depositados pelo sistema modificado, com os obtidos com o sistema tradicional. Portanto, o objetivo principal desta tese foi à implementação de modificações no sistema de deposição por spray pirólise, buscando alcançar novos parâmetros de processamento que melhorassem a qualidade dos filmes depositados em relação aos depositados pelo sistema tradicional.

Para a realização desta tese foi necessária a implantação e o desenvolvimento de uma nova linha de pesquisas na oficina de filmes do LAMAV/CCT/UENF, na área de eletrólitos aplicado PaCOS baseados em filmes de zircônia estabilizada por ítria (ZEI), depositados pelo método de spray pirólise. A implementação das modificações no sistema MESP gerou uma patente de modificação industrial que foi registrada no INPI.

CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.0 - HISTÓRIA DO DESENVOLVIMENTO DAS PILHAS A COMBUSTÍVEL

As pilhas a combustível são conhecidas pela ciência há mais de 160 anos, sendo considerado seu precursor o cientista inglês Sir William Grove, que desenvolveu uma pilha a combustível usando um eletrodo de platina imerso em ácido nítrico e o outro imerso em sulfato de zinco. Em 1889, o químico Ludwig Mond, e seu assistente Carl Langer, descreveram uma experiência com pilhas a combustível usando hidrogênio e oxigênio nos eletrodos, produzindo uma tensão de 0,73 V e densidade de corrente de $3,5 \text{ mA.cm}^{-2}$. No final dos anos de 1930, Sir Francis Thomas Bacon começou sua pesquisa com pilha a combustível de eletrólito alcalino (PCA) de alta pressão, que prometia resultados viáveis. Em 1939, Bacon construiu uma pilha que usava eletrodos de níquel, operando em uma pressão de até 220 atm e temperatura de 100 °C, sendo capaz de fornecer densidade de potência de 1000 mA.cm^{-2} e 0,8V, um desempenho similar às obtidas pelas pilhas a combustível de ácido fosfórico atuais. Embora fossem extremamente caras, as pilhas de Bacon provaram ser suficientemente confiáveis, pois, atraíram a atenção da Pratt & Whitney, que licenciou o trabalho para ser utilizado no sistema de geração de energia para as missões espaciais Gemini e Apollo, da Nasa. Este foi considerado o marco inicial, do interesse nesta tecnologia de pilhas a combustível para a geração de energia móvel e estacionária, por parte dos grandes laboratórios e centros de pesquisa (Gomes Neto, 2004; Adami, 2004; Carvalho, 2004; Hao Yu e Scott, 2004; De Florio et al, 2004; Da Silva, 2004; Wendt et al, 2002).

A partir de 1970, vários tipos de pilhas foram montados, inclusive com algumas empresas já testando como combustível, o gás natural. Mas foi na década de 80 que ocorreu um avanço mais intenso desta tecnologia, tornando possível a utilização, ainda em condições experimentais, de pilhas a combustível em veículos particulares, transporte coletivo e na geração de energia elétrica em larga escala. Atualmente, seu emprego pode ser visto em diversas finalidades: existem pilhas instaladas em automóveis e ônibus montados nos Estados Unidos, na Alemanha, no Canadá e Japão, onde são utilizadas pilhas a combustível com capacidade de geração de cerca de 85 kW de potência; módulos estacionários de larga escala foram montados em Nova York e Tóquio no final da década passada, com geração de 4,8 MW de potência (Medeiros et al, 2007).

Nos últimos anos a discussão sobre a comercialização da tecnologia das pilhas a combustível, está relacionada aos diferentes combustíveis a serem utilizados, a sua aplicação final ser estacionária (como geradores de energia) ou móvel (como unidade auxiliar de potência - APU em veículos) e/ou em aplicações militares (Weber e Ivers-Tiffée, 2004; Perednis e Gauckler, 2004; Hao Yu e Scott, 2004; Wendt et al, 2002). Entretanto, existem diversas dificuldades a serem superadas para que a tecnologia das pilhas a combustível possa ser definitivamente aplicada no nosso dia-a-dia, entre as principais podem ser citadas (Acres, 2001):

- A melhora dos materiais do eletrodo e da pilha quanto a propriedades como a densidade de corrente, durabilidade e resistência para gases com elevado grau de impurezas.
- Aumento da capacidade de produção de módulos unitários para valores superiores a 250kW.
- Adaptação e aumento da estabilidade dos catalisadores empregados na tecnologia de reforma dos combustíveis para pilhas de aplicações móveis e estacionárias.
- Melhora do desempenho, durabilidade e custo dos sistemas de controle usados em plantas industriais.
- Desenvolvimento de materiais e tecnologias seguras para estocagem de gás hidrogênio.

2.0 - ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DE UMA PILHA A COMBUSTÍVEL

A 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 (Medeiros et al, 2007). Trata-se de uma tecnologia extremamente eficiente e de concepção ambiental, pois emite concentrações desprezíveis de NO_x , quando comparados a outros processos de combustão (Wang e Kim, 2008; Han et al, 2007; Cheng et al, 2007; Hattori et al, 2004; Charpentier et al, 2000). Além disto, existe a possibilidade de combinação das várias tecnologias existentes, através de reforma catalítica de combustíveis atualmente utilizados na combustão (como gás natural, hidrocarbonetos, metanol e biogás, entre outros), para a produção de energia elétrica; reduzindo a emissão de poluentes na atmosfera, comparado aos métodos de geração tradicionais.

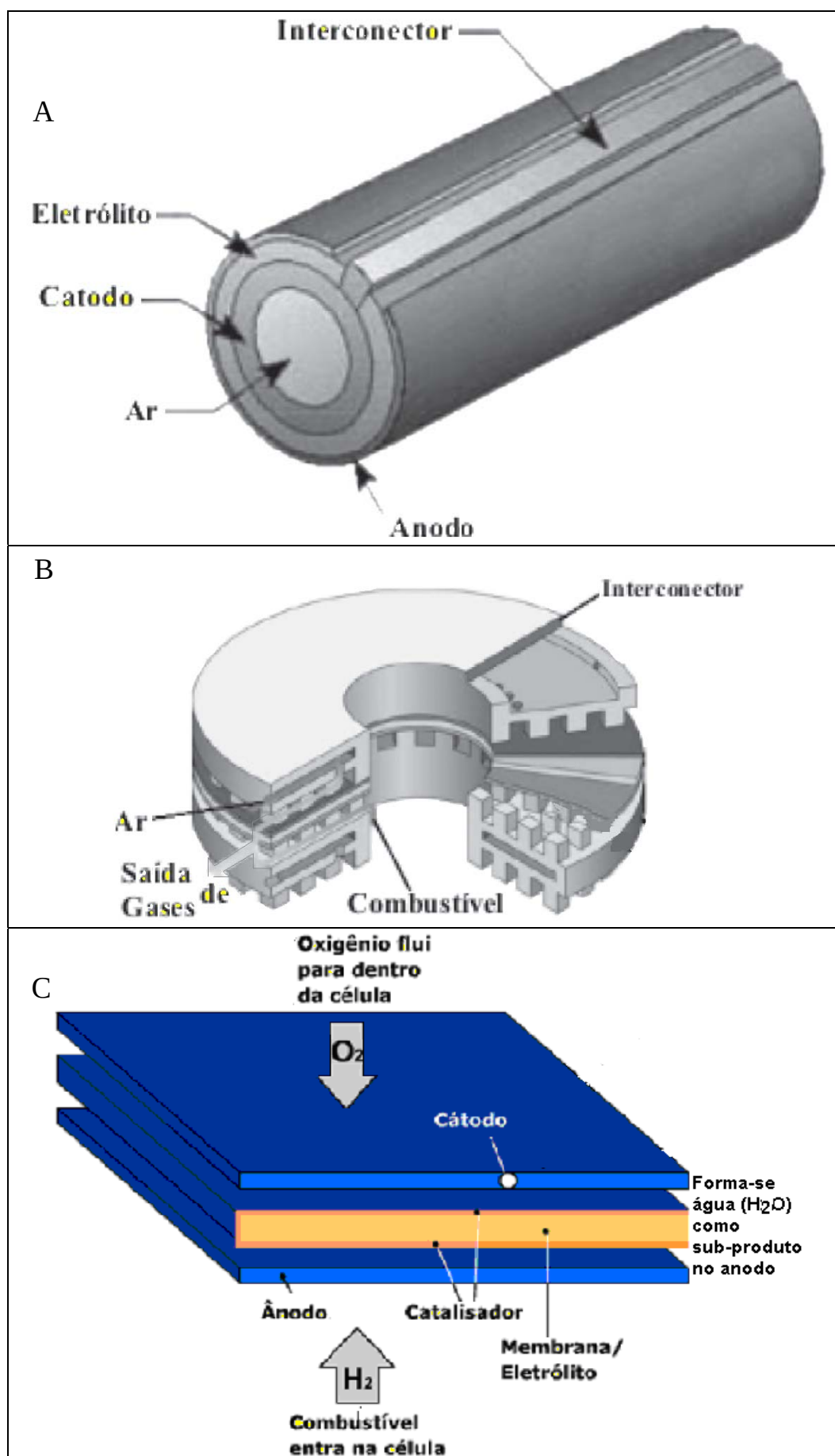


Figura 1 – Formatos construtivos de pilhas a combustível: A) tubular (Gomes Neto, 2004;); B) planar esférica; C) planar (Medeiros et al, 2007)

As diferentes tecnologias de pilha a combustível têm basicamente o mesmo princípio (ver Figura 1): são compostas por dois eletrodos porosos - o anodo (terminal negativo) onde ocorre a reação com o combustível e o catodo (terminal positivo) onde flui o oxigênio, separados por um eletrólito (material impermeável que permite movimento aos íons positivos entre os eletrodos) (Medeiros et al, 2007; Da Silva, 2004; Gomes Neto, 2004; Adami, 2004; Carvalho, 2004; De Florio et al, 2004; Acres, 2001). Diferentes arquiteturas e arranjos têm sido empregados no desenvolvimento de pilhas a combustível nos últimos anos, sendo o mais comum o formato planar (ver Figura 1C).

O formato tubular (ver Figura 1A), desenvolvido pela Siemens–Westinghouse, tem uma estrutura vedada que aumenta sua estabilidade, eliminando a necessidade de um selante para vedá-la. O formato retangular planar é em princípio, o mais eficiente e o mais barato dos arranjos atuais. Apresenta como desvantagem a fácil ocorrência de trincas, se comparado com as pilhas tubulares e planar circular. Este processo ocorre durante os vários ciclos térmicos da pilha, onde a diferença do coeficiente de expansão térmica entre os materiais dos interconectores e do eletrólito provocam trincas na região de vedação (Medeiros et al, 2007). Um tipo diferente de formato é o planar circular (ver Figura 1B), foi desenvolvido pela empresa Sulzer-Hexis. O HEXIS^{1,3,8,9} (“Heat Exchanger Integrated Stack”), pode ser utilizado para pequenas plantas de co-geração de energia, o que tem despertado pouco interesse na sua aplicação. No formato planar (ver Figura 1C) os eletrodos e o eletrólito encontra-se dispostos horizontalmente, sobrepostos na forma de sanduíche. Este arranjo facilita o empilhamento, pois é realizado pela sobreposição de um novo conjunto e conexão ao conjunto anterior, através de um componente denominado de interconector.

O custo de fabricação e da produção de energia das pilhas PaCOS são os maiores empecilhos a sua comercialização. Para os valores atuais, o valor mínimo do KW através de uma PaCOS, ficaria em torno de US\$300, enquanto que por meios tradicionais não-renováveis, estaria em torno da quinta parte deste valor (De Jonghe et al, 2003). Para pilhas a combustível de eletrólito de membrana polimérica (PCEMP) e conversão de metanol direta (PCMD) o valor do KW seria de aproximadamente US\$450 (Neburchilov et al, 2007). Entretanto, para produzir uma pilha economicamente viável, o valor total estimado do KW deveria ser de aproximadamente US\$100. Logo, para a redução dos custos são dois os caminhos prováveis (Medeiros et al, 2007):

- ✓ A diminuição da temperatura de operação da PaCOS, visando ter economia de energia para iniciar a operação e diminuir a degradação dos componentes da pilha.
- ✓ Diminuição dos custos na preparação e dos reagentes utilizados nos componentes das pilhas.

2.1 - Desempenho da Pilha a Combustível

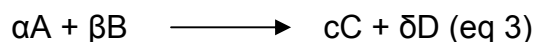
O máximo trabalho elétrico obtido (W_{el}) numa pilha operando a uma temperatura e pressão constante é dada pela variação da energia livre de Gibbs (ΔG) da reação eletroquímica:

$$W_{el} = \Delta G = - nF E \quad (\text{eq 1})$$

onde n é o número de elétrons participando da reação e F é a constante de Faraday (96,487 coulomb/g-mol de elétron) e E é o potencial ideal da pilha. A variação da energia livre de Gibbs é também dada pela seguinte equação:

$$\Delta G = \Delta h - T\Delta s \quad (\text{eq 2})$$

onde o ΔH é a variação de entalpia e ΔS é a variação de entropia. A energia térmica total disponível é ΔH . A energia livre disponível é igual à variação de ΔH menos a variação $T\Delta S$ a qual representa a energia não-disponível resultando da variação de entropia com o sistema. A quantidade de calor que é produzido pela pilha operando reversivelmente é $T\Delta S$. As reações na pilha que têm variação de entropia negativa geram calor (como oxidação do hidrogênio), enquanto que aquelas com variação de entropia positiva (como a oxidação direta do carbono sólido) podem extrair calor do meio se a geração irreversível de calor for menor que a absorção reversível de calor. Para a reação geral da pilha:



o estado padrão da variação da energia livre de Gibbs é dado por:

$$\Delta G^\circ = cG_c^\circ + \delta G_d^\circ - \alpha G_a^\circ - \beta G_b^\circ \quad (\text{eq 4})$$

onde G_i é a quantidade molar parcial da energia livre de Gibbs para o componente i à temperatura T . Esse potencial pode ser computado pelo calor específico (c_p) dos componentes em função de T e dos valores ΔS e ΔH à temperatura de referência, geralmente 298K. Experimentalmente, o calor específico dos elementos, em função de T , pode ser expressa em:

$$c_p = a + bT + cT^2 \quad (\text{eq 5})$$

onde a , b e c são constante empíricas. A entalpia de cada elemento presente durante a reação é dada por

$$h_i = h_i^\circ + \int_{298}^T c_{pi} dT \quad (\text{eq 6})$$

e a uma pressão constante a entropia à temperatura T é dada por:

$$s_i = s_i^\circ + \int_{298}^T \frac{c_{pi}}{T} dT \quad (\text{eq 7})$$

Com isso: h_i

$$\Delta h = \sum_i n_i h_{iout} - \sum_i n_i h_{iin} \quad (\text{eq 8})$$

e

$$\Delta s = \sum_i n_i s_{iout} - \sum_i n_i s_{iin} \quad (\text{eq 9})$$

Os coeficientes a , b e c , assim como h° e s° , estão disponíveis nas tabelas de referências e podem ser usados para calcular ΔH e ΔS . Com esses valores é possível calcular ΔG e E a uma temperatura T .

2.2 - O desempenho ideal

A tensão do circuito aberto da pilha é fortemente influenciada pela concentração dos reagentes. O potencial ideal máximo ocorre quando os reagentes no anodo e no catodo são puros. Em um sistema alimentado com ar ou se o que chega ao anodo não é hidrogênio puro, o potencial da pilha será reduzido. Similarmente, a concentração de reagentes na saída da pilha será mais baixa que na entrada. Pelo fato de os eletrodos terem que ser mais condutivos e conseqüentemente possuir uma tensão constante, uma pequena queda de tensão no circuito afeta a operação da pilha inteira. Isso impacta significativamente na tensão de operação da pilha e conseqüentemente na eficiência do sistema principalmente em pilhas de temperatura mais alta. Pilhas de baixa temperatura necessitam de catalisadores feitos com metais nobres para alcançarem reações práticas no anodo e no catodo e H_2 é o único combustível aceitável. Enquanto monóxido de carbono envenena severamente os catalisadores feitos de metais nobres como a Platina (Pt) em pilha de baixa temperatura, em pilhas de alta temperatura atuam como reagentes (operando em temperatura de $300^\circ C$ ou mais) onde catalisadores de metais não-nobres podem ser usados.

2.3 - Balanço energético da pilha

O balanço energético em torno da pilha é baseado na absorção de energia/processo de liberação (eletricidade produzida, reações, perda de calor) que ocorre na pilha. Em geral, este mostra que a variação da entalpia dos reagentes, que entram na pilha será igual à variação de entalpia dos produtos, que saem da pilha, mais a soma dos termos livres:

- i) o calor gerado pelos processos físicos e químicos da pilha,
- ii) a corrente DC que sai da pilha
- iii) a perda de calor da pilha para o meio.

2.4 - Eficiência da pilha

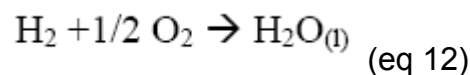
A eficiência térmica de um aparelho de conversão de combustível é definida pela relação entre a quantidade de energia produzida relativa e a variação de entalpia, ΔH , entre os produtos e os reagentes.

$$\eta = \frac{\text{Energia}}{\Delta h} \quad (\text{eq 10})$$

Em máquinas térmicas convencionais, a energia química (do combustível) é primeiramente convertida em calor, depois convertida em energia mecânica e depois pode ser convertida para energia elétrica. Carnot mostrou que a eficiência máxima de cada máquina é limitada, pela razão entre a energia térmica liberada e absorvida nos reservatórios, a pressão constante. As pilhas a combustível convertem diretamente energia química em energia elétrica. No caso ideal, a energia química (variação da energia livre de Gibbs – ΔG) da reação será disponibilizada como energia elétrica diretamente, com a eficiência ideal da pilha, operando reversivelmente determinada por:

$$\eta_{\text{ideal}} = \frac{\Delta G}{\Delta h} \quad (\text{eq 11})$$

A eficiência da pilha é baseada na variação da energia livre para a reação



dado por

$$\Delta G_r^\circ = G^\circ_{\text{H}_2\text{O}(l)} - G^\circ_{\text{H}_2} - \frac{1}{2} G^\circ_{\text{O}_2} \quad (\text{eq 13})$$

onde a água sai na forma líquida. Nas condições padrões de 25°C (298°K) e 1 atmosfera, a energia térmica liberada (ΔH) na reação hidrogênio/oxigênio é 285,8 kJ/mole e a energia livre disponível para o trabalho é 237,1 kJ/mole. Com isso, a eficiência térmica de uma pilha ideal operando reversivelmente com hidrogênio e oxigênio puro nas condições padrões é:

$$\eta_{\text{ideal}} = \frac{237,1}{285,8} = 0,83 \quad (\text{eq 14})$$

Para outras reações eletroquímicas, se aplicam diferentes eficiências. Curiosamente, para a oxidação química direta de carbono, ΔG é maior do que ΔH e conseqüentemente a eficiência ideal é levemente maior do que 100% quando é usada essa definição de eficiência ideal. Por conveniência, a eficiência de uma pilha verdadeira é frequentemente expressa em termos da razão entre a tensão da pilha e sua tensão ideal. Como será descrita com grandes detalhes nas seções seguintes, a tensão da pilha real é menor do que a tensão da pilha ideal devido às perdas

associadas com a polarização da pilha e as perdas ôhmicas. A eficiência térmica da pilha pode ser escrita em função da tensão real:

$$\eta = \frac{\text{Energia}}{\Delta h} = \frac{\text{Potência}}{\Delta G / 0,83} = \frac{\text{Tensão}_{real} \times \text{Corrente}}{\text{Tensão}_{ideal} \times \frac{\text{Corrente}}{0,83}} = \frac{0,83 \times V_{real}}{E_{ideal}} \quad (\text{eq 15})$$

A tensão ideal da pilha operando reversivelmente com hidrogênio e oxigênio puro a 1atm e 25°C é 1,229V [11]. Com isso, a eficiência térmica de uma pilha real operando a uma tensão V_{pilha} , baseada no PCS do hidrogênio, é dada por:

$$\eta = 0,83 \times V_{célula} / E_{ideal} = 0,83 \times V_{célula} / 1,229 = 0,65 \times V_{célula} \quad (\text{eq 16})$$

Os resultados indicam que o combustível é completamente convertido na pilha, como na maioria das máquinas térmicas. Essa eficiência também é mencionada na eficiência elétrica.

3 - CLASSIFICAÇÃO DAS PILHAS A COMBUSTÍVEL

A tecnologia de obtenção de pilhas a combustível atualmente, apresenta uma grande diversificação e está direcionada para diferentes aplicações, tanto para o uso em sistema móvel quanto estacionário. Neste contexto é complicada a classificação das pilhas devido à grande variedade de critérios que se poderia levar em consideração, por exemplo: as técnicas para a obtenção da pilha, o tipo de reagente e/ou mecanismo de geração de energia, tipo de combustível empregado, a temperatura de operação, a constituição do projeto (planar, tubular, mista, etc) e o tipo de eletrólito empregado. Assim foi convencionado que o tipo de eletrólito determinará a temperatura de operação e a classificação da pilha (ver Tabela 1).

A tecnologia mais pesquisada para aplicações em automóveis é a PCEMP, por apresentar características como resposta mais rápida na solicitação de potência e início de operação, além da temperatura ser relativamente baixa, em torno de 80°C. Para aplicações estacionárias em indústrias e hospitais, por exemplo, as tecnologias mais pesquisadas são a PaCOS e PCMD, pois, atuam em altas temperaturas, podendo ser aproveitado o calor de exaustão para gerar mais energia elétrica (utilizando uma turbina a gás) ou em co-geração (utilizando o calor para aquecimento de água ou processos industriais). Nas PaCOS devido à alta temperatura de operação, entre 800°C e 1000°C, a reforma do combustível é feita internamente (De Florio et al, 2004; Gomes Neto, 2004; Charpentier et al, 2000).

Na Tabela 1 verifica-se que todos os sistemas de operação das pilhas a combustível, apresentam características peculiares, por exemplo:

❖ As pilhas de baixa temperatura (PC-BT) apresentam como principal vantagem à reduzida temperatura de operação. Em geral, as PC-BT pilhas operam com de gás hidrogênio (com exceção das PCMD) como combustível, que introduz como dificuldade a sua produção e estocagem em larga escala, além de apresentarem menor eficiência de conversão e baixa resistência química a corrosão (Wendt et al, 2002). A tecnologia de pilhas a combustível de ácido fosfórico (PCAF) tem apresentado grandes inovações nos últimos anos, levando os pesquisadores à instalação de protótipos e pesquisas de adaptação comercial. O aumento da capacidade de densidade de potência, aliadas a redução de custos na produção da PCAF, tem sido a maior explicação por este interesse neste tipo de dispositivo. As vantagens da tecnologia PCAF são que elas apresentam uma boa estabilidade devido ao eletrólito de ácido fosfórico (H_3PO_4), baixa volatilidade e construção simplificada. As principais desvantagens da tecnologia PAFC são: “envenenamento” com concentrações superiores a 2% de CO e de cerca de 50 ppm de compostos de SO_x ; a elevada corrosão causada pelo eletrólito em temperaturas moderadas. (da Silva, 2004; Adami, 2004; Carvalho, 2004; Neergat e Shukla, 2001).

❖ As pilhas a combustível de Metanol direto tem sido a aposta de muitos pesquisadores, tendendo a tornar-se o próximo nicho do mercado energético mundial. As PCMDs fazem a conversão direta da energia química do metanol em energia elétrica, tornando-se uma alternativa promissora principalmente para a utilização estacionária e de produtos eletrônicos portáteis. Nestas pilhas são empregados eletrólitos sólidos de membranas poliméricas de condutividade protônica, sendo o náfion o eletrólito mais empregado (ver Tabelas 1 e 2). A principal desvantagem deste tipo de dispositivo é a baixa densidade de potência comparada a PaCOS (De Florio et al, 2004; Hao Yu e Scott, 2004; Wendt et al 2002).

❖ Nas PCAs o eletrólito consiste de uma pasta fina retida por forças capilares, dentro de uma matriz porosa, tal como o asbesto, fornecendo um isolamento dos gases nas laterais da pilha. A composição desta pasta varia de acordo com a aplicação, mas, geralmente é constituída de solução aquosa de KOH como eletrólito, com concentração de 30% em massa. Pode ser obtido como produtos finais, a partir da reação dos gases oxigênio e hidrogênio, a água, calor e a eletricidade. A principal desvantagem da pilha a combustível alcalina é sua facilidade de contaminação pelo CO_2 , formando com o eletrólito carbonato de potássio (McLean et al, 2002).

Tabela 1 - Esquema dos tipos de pilhas a combustível: reagentes típicos, temperatura de operação e eficiência
 (Nerburchilov et al, 2007; Medeiros et al, 2007; Adami, 2004; Carvalho, 2004; De Florio et al, 2004; McLean et al, 2002; Acres, 2001).

Tipos de Pilhas a Combustível	Componente do Eletrólito	Reagentes	Temperatura de Trabalho	Aplicação e potencia obtida	Eficiência da pilha	Íon transportado nos eletrólitos	Custo KW (US\$)
Pilhas a combustível alcalina (PCA)	Hidróxido de Potássio	$H_2(g) / O_2(g)$	60-90°C	Plantas pequenas (5 a 150KW)	45%-60%*	OH^-	2500-8500
Pilhas a combustível de carbonato fundido (PCCF)	Carbonato Fundido Líquido	H_2 , gás natural / hidrocarbonetos	600-800°C	Plantas pequenas e médias (100 KW a 2 MW)	45-80%*	CO_3^{2-}	1850*-4800
Pilhas a combustível de ácido fosfórico (PCAF)	Ácido Fosfórico Líquido	$H_2(g)$ de Reforma / $O_2(g)$ / Ar atmosférico	160-220°C	Plantas pequenas e médias (50 KW a 10 MW)	36-38%*	H^+	2100-6500
Pilhas a combustível de eletrólito de membrana polimérica (PEMP)	Membrana de Troca de Prótons (Náfon)	$H_2(g)$ de Reforma / $O_2(g)$ / Ar atmosférico	70-120°C	Plantas pequenas (5 a 250KW)	40-60%	H^+	1200-5700
Pilhas a combustível Metanol/Etanol Direto (PCMD/PCED)	Membrana Polimérica	Metanol e/ou etanol	60-130°C	Plantas pequenas (5KW)	40%	H^+	600*-1600
Pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS)	Cerâmica	Gás natural / metanol	800-1000°C	Plantas pequenas (100 a 250KW)	50-70%	O^{2-}	750-3200

* Referente ao valor empregando-se a técnica de co-geração simultaneamente.

As pilhas de temperatura elevada e intermediária, em especial as com base em óxidos sólidos, apresentam como principal desvantagem a redução do tempo de estabilidade térmica, devido à elevada temperatura de operação (próxima de 1000 °C). Esta temperatura deve-se ao fato da taxa de transporte de íons oxigênio e dos prótons através do eletrólito ser muito baixa, para temperaturas menores que 500°C, sendo que esta temperatura determinará as propriedades de condução elétrica do eletrólito (Weber e Ivers-Tiffée, 2004; De Jonghe et al, 2003; Bohac e Gauckler, 1999; Gibson et al, 1998; Yashima et al 1996). Atualmente, com o progresso dos materiais, tecnologia do sistema e fabricação das PaCOS, o valor da temperatura de operação tem se reduzido, possibilitando a obtenção de pilhas melhor relação custo/benefício (Perednis et al, 2005; Weber e Ivers-Tiffée, 2004; Adami, 2004; Carvalho, 2004; De Jonghe et al, 2003; Will et al, 2000).

Tabela 2 – Vantagens e Desvantagens das PaCOS em diferentes temperaturas de Operação (Weber e Ivers-Tiffée, 2004)

Tipos de PaCOS	Vantagens	Desvantagens
Alta Temperatura (PaCOS-AT) $T > 900^{\circ}\text{C}$	- Eficiência da pilha - Possibilidade de utilizar o sistema de co-geração	- Dinâmica da operação - Custo do Sistema e de operação - Processamento do H_2 - Redução do ciclo de vida e estabilidade térmica - Custo dos materiais utilizados
Temperatura Intermediária (PaCOS-TI) $900 > T > 600^{\circ}\text{C}$	- Adaptação da tecnologia da PaCOS-AT - Possibilidade de utilizar o sistema de co-geração	- Eficiência da pilha - Processamento de H_2 - Materiais utilizados - Redução do ciclo de vida - Custo dos materiais utilizados
Baixa Temperatura (PaCOS-BT) $T < 600^{\circ}\text{C}$	- Aumento do ciclo de vida e da estabilidade térmica - Dinâmica da Operação - Custo do Sistema - Custo dos materiais utilizados	- Necessidade de se modificar a tecnologia existente - Eficiência da pilha - Processamento H_2

Na Tabela 2 tem-se o resumo das principais vantagens e desvantagens da PaCOS, com diferentes temperaturas operação. Observa-se que com a redução da temperatura de trabalho, tem-se o aumento do tempo da estabilidade térmica da pilha e a redução do custo do sistema. Estes fatos ocorrem devido à possibilidade de ligas metálicas de menor custo serem aplicadas como interconectores. Por outro lado, o desenvolvimento deste dispositivo de baixa temperatura irá requerer o

desenvolvimento de novos materiais, novos conceitos, tecnologia de produção e um arranjo mais apropriado para a pilha, além dos citados na Figura 1 (Weber e Ivers-Tiffée, 2004; Menzler et al, 2003). Outro ponto importante a ser verificado é a necessidade de modificação da tecnologia para o processamento e estocagem dos gases utilizados para a reação da pilha. Quando utilizado o hidrogênio como combustível, estas dificuldades são aumentadas devido às características explosivas deste gás.

4.0 - PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO (PaCOS)

Na PaCOS, os óxidos cerâmicos têm a capacidade de conduzir íons de oxigênio, sendo que a energia é gerada pela migração de íons oxigênio provenientes do catodo para o anodo, oxidando o gás do combustível, produzindo energia elétrica, calor e se utilizado gás hidrogênio como combustível, água. O eletrólito da PaCOS utiliza um material cerâmico não-poroso e sólido, sendo o mais citado nas recentes publicações a ZEI (Amaral et al, 2007; Perednis et al, 2005; De Florio et al, 2004), que permita a operação em elevadas temperaturas de modo a atingir uma maior eficiência da PaCOS. O eletrólito sólido se expressa como uma vantagem, devido ao fato dele ser auto-suportado, não havendo necessidade da construção de uma matriz de apoio para o eletrólito, tal como é feito com outras pilhas que utilizam eletrólito líquido. (Perednis et al, 2005; De Florio et al, 2004; Perednis e Gauckler, 2004; Liu et al, 2004; Gaudon et al, 2004; Menzler et al, 2003, Peshev et al, 2003; De Jonghe et al, 2003; Fukui et al, 2003; Wendt et al, 2002; Charpentier et al, 2000; Will et al, 2000; Bohac e Gauckler, 1999; Sampath et al, 1999; de Souza et al, 1997; Schoonman et al, 1991; Setoguchi et al, 1990; Yaman e Hirai, 1989).

4.1 - Componentes da PaCOS

As PaCOS são estruturas multicamadas consistindo de materiais cerâmicos e metálicos. De acordo com os diferentes tipos de materiais empregados, o arranjo destes materiais, método de deposição, substrato e eletrólito tem-se modificações distintas na condutividade elétrica e iônica, na estabilidade térmica, na adesão interfacial das camadas, eficiência e potência da pilha a combustível (Weber e Ivers-Tiffée, 2004; Perednis e Gauckler, 2004; Charpentier et al, 2000).

Na Figura 2 tem-se o esquema de uma pilha PaCOS, o eletrólito trata-se de uma membrana de condutividade puramente iônica, por onde o elétrons terão estrutura de transporte até o eletrodo aniônico (Weber e Ivers-Tiffée, 2004;

Charpentier et al, 2000). Os anodos são estruturas (ver Figura 2) que possuem o papel de conversão direta do combustível (hidrocarbonetos ou gás hidrogênio) em energia elétrica. Em geral, num sistema PaCOS ocorre a redução do gás O_2 em ânions oxigênio (O^{2-}) no catodo, com as transferências destes ânions através do eletrólito, finalmente, a oxidação do combustível no anodo. O eletrodo anódico possui condutividade eletrônica, devendo ter um coeficiente de expansão térmica compatível aos materiais empregados no eletrólito, diminuindo os problemas com a adesão das diferentes camadas. O anodo é formado de uma mistura de um metal e de uma cerâmica (usualmente denominado *cermet*), sendo muito difundido o emprego de cermet Ni-ZEI (Weber e Ivers-Tiffée, 2004; McIntosh et al, 2002; Charpentier et al, 2000; Setoguchi et al, 1990).

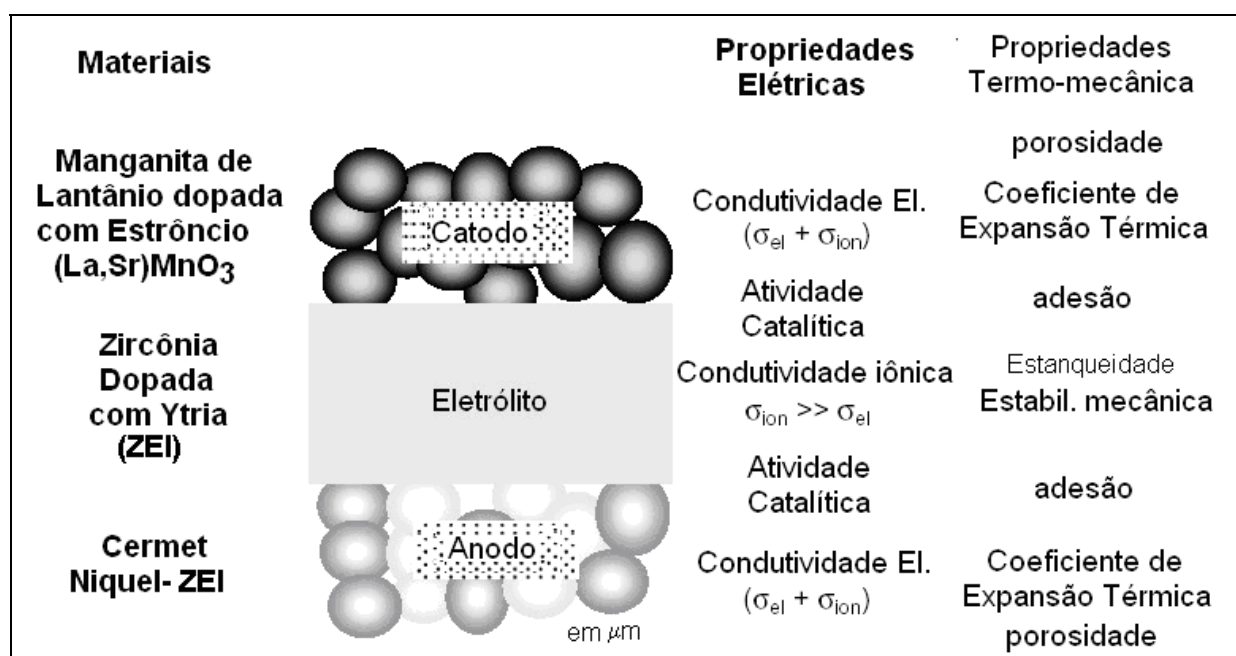


Figura 2 – Materiais utilizados num sistema PaCOS (Weber e Ivers-Tiffée, 2004)

Os catodos são filmes ou camadas com alta permeabilidade de gases, elevada estabilidade térmica e química. Os materiais empregados nos catodos devem possuir grande atividade catalítica, com elevada condutividade eletrônica e alta mobilidade para o transporte de íons óxidos (O^{2-}). A aplicabilidade de diversos materiais tem sido investigada, mas o emprego dos materiais tipo perovskita tem sido pronunciada, em especial as manganitas e galatos de lantânio (Weber e Ivers-Tiffée, 2004; Perednis e Gauckler, 2004; Ullmann et al, 2000; Brant e Dessemond, 2000; Bell et al, 2000).

Outros componentes da pilha a combustível de grande importância são os interconectores e os selantes. Estes materiais desempenham funções importantes: o

empilhamento de pilhas unitárias para se obter potências elevadas e o contato elétrico entre as pilhas unitárias que é realizada pelo interconector. Entre todos os componentes de uma PaCOS, o interconector é o que se encontra na mais severa das condições durante a operação do dispositivo, portanto, deve atender aos mais rigorosos requisitos entre todos os componentes. Nos projetos em desenvolvimento de pilha a combustível de óxido sólido o interconector desempenha três funções (De Florio et al, 2004, Gorte e Vohs, 2003):

- criar uma barreira física separando o catodo da atmosfera redutora do anodo.
- conectar eletricamente o anodo ao catodo da pilha subsequente num empilhamento
- distribuir os fluxos dos gases nas superfícies dos eletrodos.

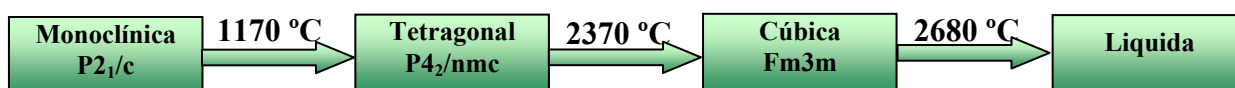
Nas condições de operação da PaCOS, o interconector deve ter alta condutividade elétrica. Idealmente, a introdução do interconector em um empilhamento não deve aumentar as perdas por queda ôhmica, fazendo com que a densidade de potência do empilhamento seja comparável a de uma pilha unitária. Os interconectores devem ter estabilidades dimensional, química e microestrutural, na temperatura de operação da pilha e também em atmosferas redutoras e oxidantes, já que está exposto a ambos os gases reagentes. As pesquisas em materiais interconectores têm se concentrado em óxidos de terras raras com a estrutura da perovskita, onde a cromita de lantânio é atualmente o material mais usado para este componente. Esta cerâmica é um semicondutor tipo *p* e se torna não-estequiométrica pela formação de vacâncias catiônicas e a neutralidade elétrica é mantida pela formação de buracos h^+ , que compensam as vacâncias catiônicas e são os portadores de carga (De Florio et al, 2004; Gorte e Vohs, 2003).

Os materiais selantes são responsáveis pela estanqueidade de um empilhamento planar de pilhas unitárias. Os requisitos que o selante deve obedecer também são extremamente rigorosos, principalmente, para evitar a geração de tensões devido a diferenças de expansão térmica. O selante deve ter valor de coeficiente de expansão térmica próximo dos apresentados pelos demais componentes. A compatibilidade química com os demais componentes e com as espécies gasosas dos compartimentos redutores e oxidantes é muito importante. O selante deve ser um bom isolante elétrico para prevenir no empilhamento (De Florio et al, 2004; Badwall, 2001).

4.2 - Eletrólitos Utilizados em PaCOS de Temperatura Intermediária

Os filmes de eletrólitos para PaCOS-TI merecem destaque especial por serem utilizados neste trabalho. Os materiais mais utilizados como eletrólitos de uma PaCOS são a zircônia estabilizada com ítria (ZEI) e derivados dopados destes materiais Ti-ZEI (ZEI dopada com óxido de titânio), Ce-ZEI (ZEI dopada com ceria) e Ca-ZEI (ZEI dopada com cálcia) (Hattori et al, 2004; Weber e Ivers-Tiffée, 2004; Gaudon et al. 2004; Perednis e Gauckler, 2004; Liu et al, 2004; Charpentier et al, 2000; Will et al, 2000; Sampath et al, 1999; Schoonman et al, 1991). A zircônia estabilizada com outro óxido metálico, como, por exemplo, a ítria (Y_2O_3), apresenta importantes propriedades estruturais como cerâmica de engenharia, bem como propriedades eletrolíticas usadas em sensores de oxigênio, pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS), bem como propriedades catalíticas e suportes catalíticos, em especial quando é necessária elevada resistência química (Gaudon et al. 2004; Weber e Ivers-Tiffée, 2004; Peshev et al, 2003; Bohac e Gauckler, 1999).

A zircônia (ZrO_2) à pressão ambiente, apresenta três fases cristalinas: monoclinica, tetragonal e cúbica. Utiliza-se a adição de óxidos para provocar a estabilização da zircônia em fases polimórficas de temperaturas elevadas, de acordo com a aplicação desejada, em temperatura mais baixa. Dentre estes aditivos, a ítria (Y_2O_3) se destaca como o estabilizante mais usado (Hattori et al, 2004; Weber e Ivers-Tiffée, 2004; Gaudon et al. 2004; Perednis e Gauckler, 2004; Liu et al, 2004; Charpentier et al, 2000; Will et al, 2000; Sampath et al, 1999), para a estabilização da fase tetragonal da zircônia na temperatura ambiente e da fase cúbica, para temperaturas acima de $500^\circ C$. Em altas pressões e temperaturas ou após resfriamento rápido até temperaturas próximas ou inferiores a $-270^\circ C$, observa-se a estrutura ortorrômbica. Abaixo são mostradas as temperaturas das transições de fase e grupo espacial para zircônia (Praes, 2002; Yashima et al, 1996) :



Em seu estado natural a zircônia se apresenta com simetria monoclinica, que é estável até temperaturas de aproximadamente $1170^\circ C$. Entre $1170^\circ C$ e $2370^\circ C$ a zircônia exibe a estrutura tetragonal. Acima de $2370^\circ C$, e até a fusão ($2680 \pm 15^\circ C$), a zircônia se encontra na fase cúbica tipo fluorita (Han et al, 2007; Filgueira et al, 2005; Kuranaga e Nono, 2001).

4.2.1- Estabilização de Eletrólitos de ZEI

A estabilização da zircônia pode ser total (ZEI) ou parcial (P-ZEI), onde um grande número de pesquisas tem sido direcionado para o entendimento da influência de vários dopantes químicos na condutividade iônica e na estrutura de defeitos atômicos da zircônia cúbica (Han et al, 2007; Hattori et al, 2004; Weber e Ivers-Tiffée, 2004; Gaudon et al. 2004; Perednis e Gauckler, 2004; Liu et al, 2004; Praes, 2002; Charpentier et al, 2000; Will et al, 2000; Sampath et al, 1999). É interessante frisar que para percentuais em massa de até 6,0 % (3,5 % em mol) de Y_2O_3 a mistura tenderá a estabilizar a fase tetragonal o que comumente se denomina de zircônia tetragonal policristalina (ZTP); para percentuais de 6,5 a 16 % (9,5% em mol) em massa é comum a estabilização do produto numa mistura de fases tetragonal-cúbica, chamada de zircônia parcialmente estabilizada (P-ZEI), finalmente para valores acima de 16% em massa de ítria, tender-se-á a mistura estabiliza na fase cúbica, cujo produto passa a ser denominado de zircônia estabilizada com ítria (ZEI) (Nono et al, 2000).

A P-ZEI geralmente consiste em uma mistura das estruturas cúbica, monoclinica e/ou tetragonal. O interesse na P-ZEI é grande devido ao seu comportamento mecânico, sendo usada para aumentar a resistência mecânica e a tenacidade à fratura, desta cerâmica a temperatura ambiente. As P-ZEI tem sido objeto de estudo devido à alta resistência mecânica, rigidez e resistência a impactos. Entretanto, a instabilidade em atmosfera úmida para um intervalo de temperatura em torno de 250°C limita sua aplicação. A instabilidade é sempre acompanhada por um aumento da concentração da fase monoclinica na superfície, enquanto a parte interna do material não se modifica. A taxa de degradação depende de alguns parâmetros microestruturais, como tamanho de grão, forma de grão, concentração e composição da segunda fase, concentração de Y_2O_3 e homogeneidade. O crescimento da camada transformada é atribuído a microfraturas resultantes de deformações introduzidas na matriz. A diminuição homogênea e do tamanho de grão de Y_2O_3 pode retardar o crescimento da camada (Garcia-Sanchez et al, 2008; Han et al, 2007; Fâncio, 1999).

A estabilidade dos polimorfos de zircônia depende fortemente do tipo e da quantidade de óxido que é usado para reduzir a temperatura de transformação de fases (Filgueira et al, 2005; Praes, 2002; De Florio, 1998). Entretanto, outros fatores podem interferir secundariamente na estabilização das fases, para minimizar este efeito é necessário obter uma microestrutura com características químicas

(composição e homogeneidade) e físicas (distribuição de tamanho, forma dos grãos e poros homogêneos) adequadas (Praes, 2002; Nono et al, 2000; De Florio, 1998).

O equilíbrio de fases no sistema ZEI é de grande interesse, pois a natureza metaestável das fases presentes na maioria das ligas (ver Figura 3), assim como a grande variedade de microestruturas, acarretam em diferentes transições de fases quando variado o processamento, a concentração do dopante e a temperatura de tratamento térmico. Apesar das ligas baseadas em ZrO_2 serem condutores iônicos, estes sistemas tem baixos coeficientes de difusão de cátions. Como o equilíbrio das fases é lento, o tratamento térmico e as taxas de resfriamento são de fundamental importância na formação da microestrutura (Viazzi, et al 2008; Fâncio, 1999).

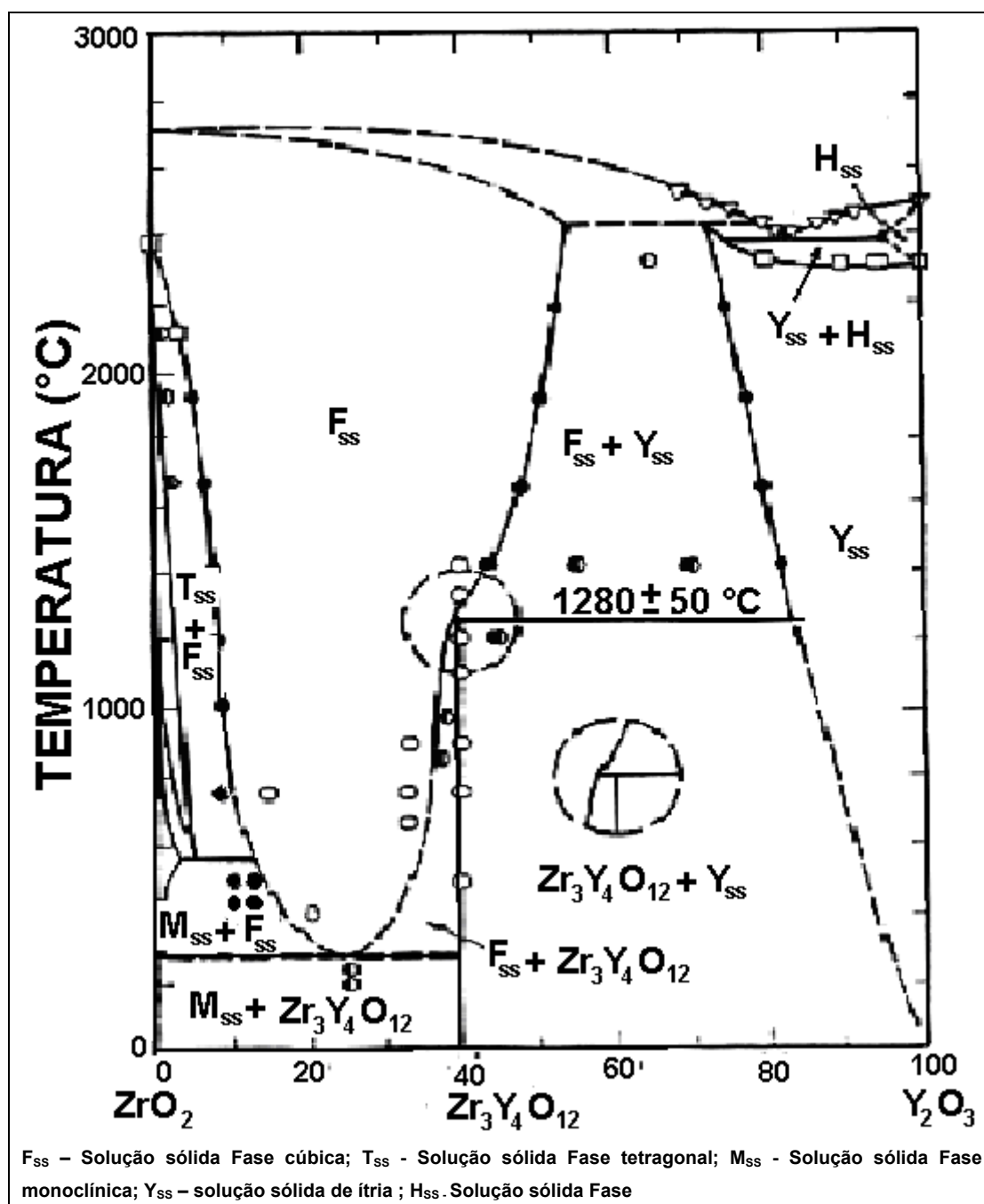


Figura 3 – Diagrama de fase de Stubican do sistema $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (De Florio, 1998)

Na Figura 3 é mostrado o diagrama de fases de Stubican, o mais citado na literatura para o sistema $\text{ZrO}_2 : \text{Y}_2\text{O}_3$ (Witz et al, 2007; Praes, 2002; Fâncio, 1999; Gibson et al, 1998; De Florio, 1998). O percentual de Y_2O_3 adicionado dependerá da fase cristalina que se deseje alcançar, assim 3% em mol Y_2O_3 (aproximadamente 6% em massa) é utilizado quando se deseja obter cerâmicas ZEI de elevada dureza, proporcionada pela transição de fase monoclinico-tetragonal. Esta transformação ocorre através de elevadas tensões compressivas, que são ocasionadas devido à expansão volumétrica de 3 a 5% (Filgueira et al, 2005; Kuranaga e Nono, 2001).

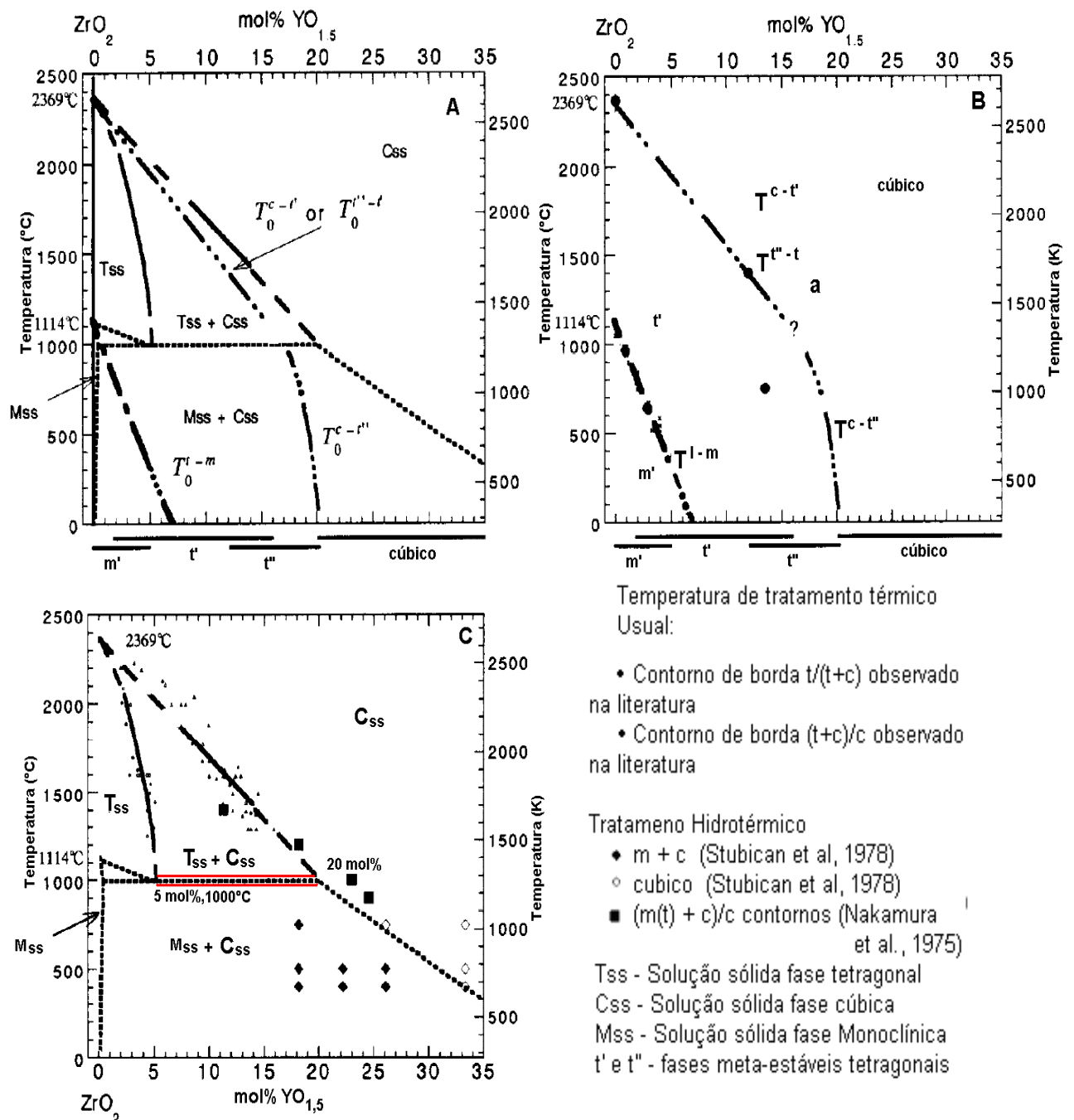


Figura 4 – Diagrama de Fase proposto contendo as regiões meta-estável do sistema ZrO_2 - Y_2O_3 (Yashima et al, 1996)

O sistema $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ pode apresentar a formação de duas fases tetragonais (t e t'), não indicadas no diagrama da Figura 3. Yashima et al (Yashima et al, 1996) propuseram um novo diagrama para a representação das fases tetragonal metaestável t' e t'' (ver Figura 4). Observa-se que diferente do diagrama de Stubican, tem-se indicado a formação de contornos de fase metaestáveis (representados pela simbologia $T_0^t - m$, $T_0^c - t$, $T_0^{t''} - t'$ e $T_0^c - (\beta)$). Verifica-se nas Figura 4a e 4b, que a transição de Tss + Css para as regiões metaestável t' e t'' ocorrem antes de se alcançar à fase de Css; juntando ao fato de a fase t'' apresentar dados cristalográficos muito semelhantes à fase Css, tem-se o conjunto de motivos que causariam a confusão de interpretação, descrito por Yashima (Viazzi et al, 2008; Yashima et al, 1996). É interessante notar, que para percentual entre 5 – 20% em mol de ítria (região hachurada na Figura 4c), observa-se um contorno de fase isotérmico (temperatura de 1000°C), que representa na parte superior a formação da zircônia parcialmente estabilizada (Tss + Css). Onde para Yashima et al a transição para a fase Css seria possível nesta temperatura para concentração de dopante de 20% em mol. Sendo que percentuais acima de 35% em mol do dopante, poder-se-ia alcançar a fase cúbica com temperaturas em torno de 500°C (Yashima et al, 1996).

A ZrO_2 cúbica em ligas contendo 4 a 12% em peso Y_2O_3 , quando resfriadas rapidamente a temperatura ambiente levam a formação da fase t'. A fase $\text{ZrO}_2\text{-t'}$ tem maior concentração de Y_2O_3 e é conhecida como “não transformável”. Este termo está relacionado à resistência desta fase em transformar-se martensiticamente na simetria monoclinica encontrada na ZrO_2 tetragonal, com menor concentração de Y_2O_3 . Esta fase é considerada metaestável. Após o recozimento em altas temperaturas (1600°C), $\text{ZrO}_2\text{-t'}$ se decompõe em uma mistura de duas fases de equilíbrio: uma fase ZrO_2 tetragonal com baixa concentração de Y_2O_3 e uma fase ZrO_2 cúbica, com maior concentração de Y_2O_3 (Viazzi et al, 2008; Fâncio, 1999; Yashima et al, 1996).

Estudos, utilizando microscopia eletrônica de transmissão, descritos por De Florio, em amostras de ZEI 6,6%mol, indicaram a presença de grãos cúbicos grandes que após tratamento térmico, deram origem a grãos pequenos com “clusters” ricos em ítrio, que freqüentemente causavam a transição da fase monoclinica, transformada a partir da fase cúbica. Nas P-ZEI a transformação de fase tetragonal para monoclinica, devido ao envelhecimento térmico é bastante conhecida (De Florio, 1998; Oishi et al, 1996; Lawson, 1995; Lawson e Smith, 1993; Wen et al, 1988). Já para os policristais de ZEI 8% em mol, a ocorrência de

transformações de fase, durante o envelhecimento térmico, continua controversa. Estudos mostraram que a fase cúbica dos sistemas à base de zircônia não é estável a temperatura ambiente (ver Figura 3 e 4). A lenta desestabilização e a formação de fases intermediárias (como por exemplo o $\text{Zr}_3\text{Y}_4\text{O}_{12}$) são devidas aos baixos coeficientes de difusão dos cátions em relação ao coeficiente de difusão do oxigênio. Como consequência, a fase cúbica tende a se manter metaestável por longos períodos de tempo em temperaturas abaixo da temperatura de decomposição. Segundo De Florio (De Florio, 1998), a transformação de fase eutetóide ZrO_2 ocorre em temperaturas abaixo de 750 °C (ver Figura 3):



A transformação martensítica da ZrO_2 pode ocorrer durante o resfriamento ou induzida por deformação. Nas P-ZEI, o tamanho de grão e quantidade de ítria são os principais fatores, que controlam a temperatura inicial da transformação martensítica de precipitados tetragonais, podendo ocorrer por deformação no curso de propagação de uma fratura. A fase monoclinica contém maclas suficientes para conter as tensões de transformação e pode ocorrer a formação de microfraturas nas extremidades das maclas. Uma transformação que pode ser observada é da simetria tetragonal para ortorrômbica. A fase ortorrômbica tem densidade intermediária entre a ZrO_2 -t e ZrO_2 -m, sendo uma fase de equilíbrio em alta pressão. A transformação t->o pode ser observada nas P-ZEI (Viazzi et al, 2008; Fâncio, 1999).

5.0 - TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES

Todas as técnicas utilizadas na preparação da zircônia estabilizada com ítria (ZEI) podem ser divididas em três grandes classes: métodos químicos (CVD), métodos físicos (PVD) e de processamento de materiais cerâmicos na forma de pó (Perednis e Gauckler, 2004; Will et al, 2000).

5.1 - Métodos de Processamentos de Pó Cerâmico

Os métodos de processamento de pó cerâmico dividem-se em diversas técnicas de preparação de materiais cerâmicos, em particular, de eletrólitos de PACOS, cuja espessura do produto acabado pode variar de alguns milímetros a cerca de 200 micra. Embora possuindo resultados satisfatórios na preparação de PACOS, estas técnicas apresentam como principal desvantagem as grandes dimensões do produto acabado e a elevada temperatura utilizada na sua preparação

(> 950°C). Dentre as diversas técnicas podem ser citadas: Serigrafia (*Screen-Printing*), Colagem por Fita (*Tape Casting*), Colagem de Barbotina (*Slurry Coating*), *Slip Casting*, *Filter Pressing*,) e *Transfer Printing* (Will et al, 2000).

5.2 – Método de Deposição Física por Vapor (PVD)

A deposição física por vapor é o termo genérico para uma variedade de técnicas de pulverização catódica (*sputtering*) e de *evaporação*. O objetivo deste processo de deposição é o controle da transferência atômica da fonte para o substrato, onde o crescimento e formação do filme procedem atomisticamente. Os métodos físicos de deposição que envolvem algum mecanismo de transferência de calor, sem que ocorra reação química entre as espécies podem ser classificados como deposição física por vapor. Dentre as técnicas de PVD merecem destaque os métodos de RF sputtering e Magnetron sputtering. Sendo que dentre estes a pulverização catódica assistida *por Radio Freqüência (Sputtering RF)* tem sido o mais utilizado na deposição de filmes de ZEI (Will et al, 2000; Ohring, 1992).

5.3 – Métodos de Deposição Química por Vapor

Este método consiste na deposição de um material sólido sobre um substrato, partindo de reações químicas entre o material precursor e algumas espécies gasosas. Um sistema de CVD pode ser subdividido nas seguintes partes: sistema de alimentação dos gases precursores, o reator CVD (um forno ou fonte de aquecimento para os gases precursores) e um sistema de exaustão para os gases produzidos, que podem ser inflamáveis, corrosivos ou tóxicos (Charpentier et al, 2004; Will et al, 2000; Bohac e Gauckler, 1999; Ohring, 1992).

Processos de CVD de alta temperatura para produção de filmes e recobrimentos têm sido empregados em diversas aplicações de alta tecnologia tais como: dispositivos eletrônicos, recobrimentos de rolamentos, de ferramentas de corte, de motores de foguetes e componentes de reatores nucleares. Dentre algumas vantagens apresentadas por este método pode-se destacar a possibilidade de produção de filmes e recobrimentos de metais, semicondutores e outros materiais tanto na forma cristalina quanto amorfa, permitir o controle da estequiometria e características dos filmes depositados, simplicidade do método, elevada qualidade dos filmes produzidos, fácil controle da microestrutura e composição, além da possibilidade de operações em bateladas ou semicontínuas (Bohac e Gauckler, 1999; Ohring, 1992).

5.4 - Deposição por Spray Pirólise Pressurizado a Ar (SPP)

O método de SPP pode ser considerado um caso particular de CVD, pois, consiste em fazer incidir um “spray” (grande número de gotas, extremamente pequenas, impulsionadas por um gás de arraste) contendo uma solução iônica de um sal de interesse contra um substrato previamente aquecido. Ao entrar em contato com esse substrato, as substâncias precursoras sofrem decomposição pirolítica, ocorrendo às reações químicas que dão origem ao composto desejado. A composição do filmes formados pode ser controlada pela concentração dos constituintes da solução percussora (Perednis et al, 2005; Charpentier et al, 2004; Ohring, 1992). A energia térmica necessária para que ocorra a reação química, provém do contato com o substrato previamente aquecido, pelas gotículas arremessadas por uma força dirigida (Charpentier e Gauckler, 2004; Gomes, 2002; Will et al, 2000; Setoguchi et al, 1990). De maneira geral, um sistema de deposição de filmes por spray pirólise deve ser constituído das seguintes partes:

- ◆ Sistema de formação do spray, representado na Figura 5.
- ◆ Sistema de aquecimento de substrato.
- ◆ Controle de temperatura de substrato
- ◆ Sistema de exaustão.

Na literatura podem ser encontradas variações de construção dos sistemas de deposição com diferentes tipos de bico atomizador (Perednis et al, 2005), formas de aquecimento do substrato (Sampath et al, 1999; Ruiz et al, 1997) e sistemas de formação de spray (Gaudon et al, 2004; Charpentier et al, 2004; Menzler et al, 2003; Will et al, 2000; Matsuzaki et al, 1999; Setoguchi et al, 1990). Diferentes tipos de atomizadores podem ser adaptados à técnica de spray pirólise, sendo os mais utilizados: eletrostático, o ultrassônico e o de ar comprimido (esquema na Figura 5). A técnica de atomização determinará as propriedades dos filmes pelo controle tamanho da gotícula do spray, a distribuição das gotículas, a taxa de atomização da solução precursora e o ângulo de inclinação do spray (Perednis et al, 2005; Will et al, 2000).

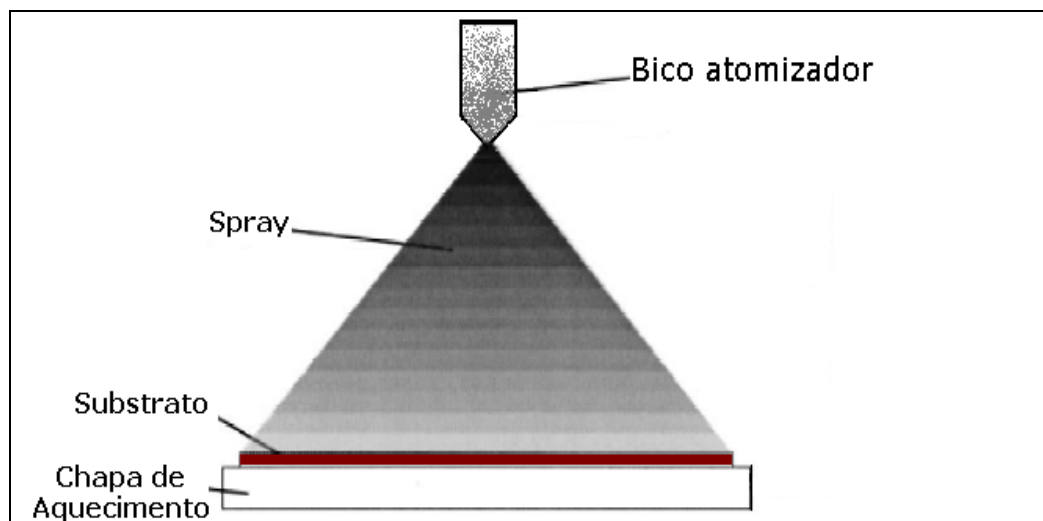


Figura 5 – Esquema do sistema spray pirólise tradicional (Will et al, 2000).

As propriedades dos filmes obtidos por spray pirólise dependem das condições de deposição, ou seja, dos parâmetros de deposição. Na Tabela 3 são apresentadas a nomenclatura e simbologia dos principais parâmetros de deposição por spray-pirólise, que devem ser controlados para obtenção de filmes com as propriedades e a reprodutibilidade desejada (Charpentier e Gauckler, 2004; Gomes, 2002; Will et al, 2000; Ohring, 1992; Setoguchi et al, 1990).

Tabela 3 – Tabela de parâmetros de Deposição por SP e suas Simbologias

Parâmetro	Símbolo adotado
Temperatura de substrato	T_s (°C)
Substrato	s
Fluxo de solução química	ϕ_s (mL/min)
Pressão do gás de arraste	Pa (Kgf/cm ²)
Composição da solução	C (% átomos)
Tempo de deposição	t (min)
Distância entre bico atomizador e amostra	d (cm)

5.5 – O Efeito dos Parâmetros que Influenciam a Morfologia de Filmes

Os parâmetros de deposição e a temperatura de tratamento térmico são os fatores que mais influenciam provocando mudanças na morfologia e na microestrutura dos filmes depositados, causando alterações na condutividade iônica dos filmes. Portanto a compreensão da influência destes parâmetros pode viabilizar o melhor controle da morfologia e da reprodutibilidade dos filmes depositados pela técnica de spray pirólise.

5.5.1 – Temperatura do Substrato na Deposição de Filmes

A temperatura de deposição é diretamente relacionada com a temperatura do substrato, sendo este um dos parâmetros que mais afeta as propriedades dos filmes de ZEI. Este parâmetro interfere nas propriedades morfológicas ativamente em duas etapas distintas: a temperatura de deposição e na temperatura de tratamento térmico. A temperatura do substrato influencia a formação estruturas multicamadas derivada da colisão das gotículas do spray, passando pela formação de zonas de elevada tensão térmica residual, com formação de trincas, na formação de filmes densos e porosos (Perednis et al, 2005; Matsuzaki et al, 1999; Sampath et al, 1999).

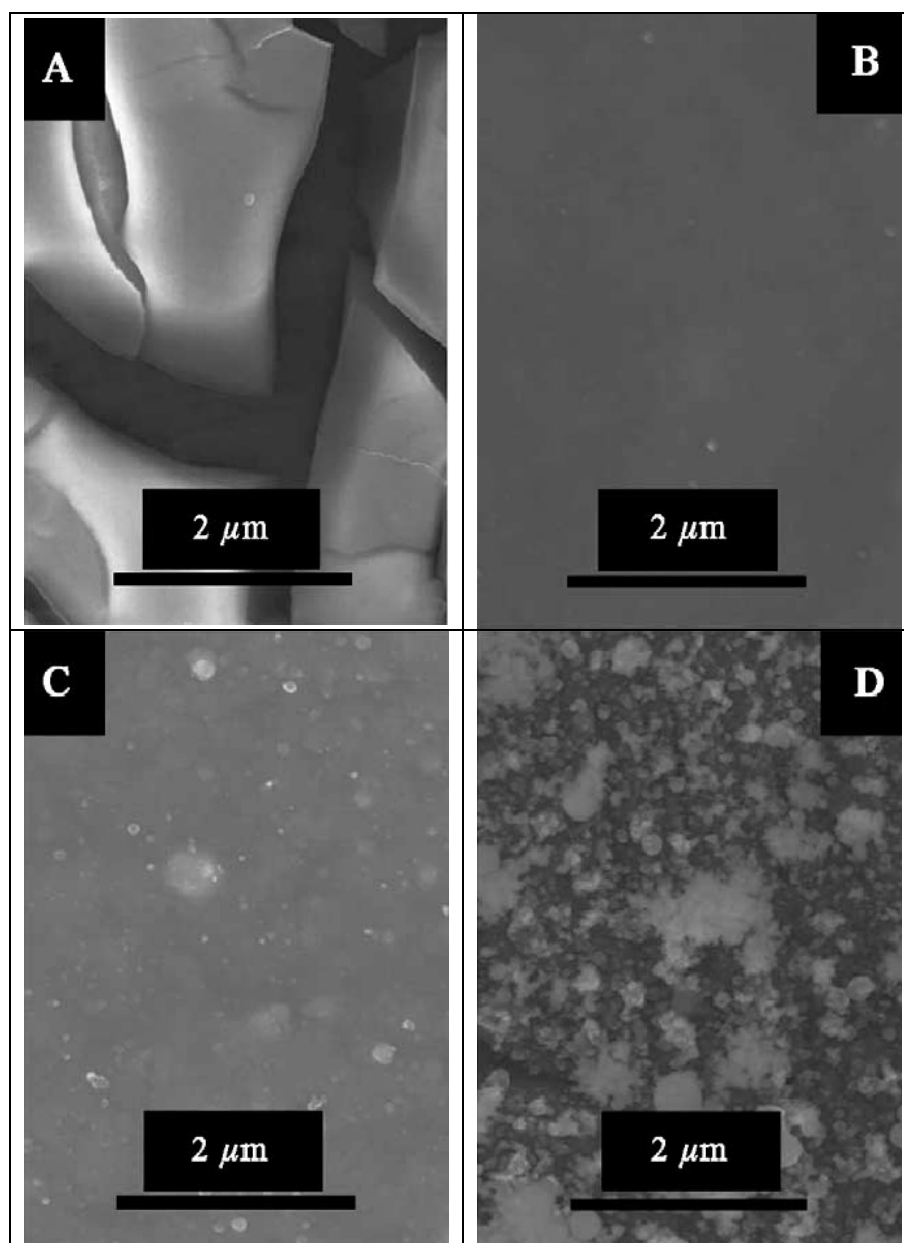


Figura 6 – Micrografias de MEV de filmes de ZEI depositados por ESD em diferentes temperaturas durante 1 hora: A) 200°C; B) 250°C; C) 300°C; D) 350°C (Perednis et al, 2005).

Na Figura 6 tem-se o estudo do efeito da temperatura de deposição na morfologia dos filmes, oriundos de precursores orgânicos depositados pela técnica de spray pirólise eletrostático (ESD), utilizando micrografias de MEV (Perednis et al, 2005). Para os filmes de ZEI depositados com temperatura de 200°C (Figura 6A) as gotículas depositadas apresentaram grande quantidade de solvente não evaporado. Durante a deposição, com a contínua chegada de gotículas de spray ricas em solvente, sobre as camadas superficiais dos filmes recém formados, ocorreu a formação de zonas de elevada tensão térmica (causadas pela variação pontual do coeficiente de dilatação térmica), ocasionando o aparecimento de trincas e fissuras no filme formado. Para temperaturas elevadas ($> 350^{\circ}\text{C}$), indicados na Figura 6D, as gotículas apresentam quantidades reduzidas de solventes, pois, quando se aproximam do substrato aquecido inicia-se o processo de evaporação rápida do solvente, ocasionando o aumento da concentração do soluto na gotícula. Assim partículas discretas são formadas sobre a superfície do filme recém depositado, aumentando as irregularidades superficiais, resultando em filmes densos com material particulado em sua superfície (ver Figura 6C e D). A dependência da temperatura de deposição está relacionada à variação da morfologia dos filmes, sendo formados filmes densos com trincas e fissuras a temperaturas inferiores (Figura 6A), filmes densos para temperatura de deposição ótima (Figura 6B), filmes densos com partículas incorporadas e com camadas porosas, para temperaturas altas (Figura 6C). Podendo ainda formar filmes densos com estruturas fractais formadas, a partir do excesso de material particulado na superfície do filme (Figura 6D), devido à temperatura de deposição muito elevada (Perednis et al, 2005).

Na Figura 7 observa-se a dependência entre o tamanho médio do grão de filmes de ZEI e a temperatura de deposição, depositados por spray pirólise com atomizador ultrassônico acoplado. O comportamento linear indica que os crescimentos dos grãos ocorrem diretamente em relação à espessura do filme e também em relação a sua lateral, formando o processo de crescimento bi-direcional (Matsuzaki et al, 1999; Sampath et al, 1999).

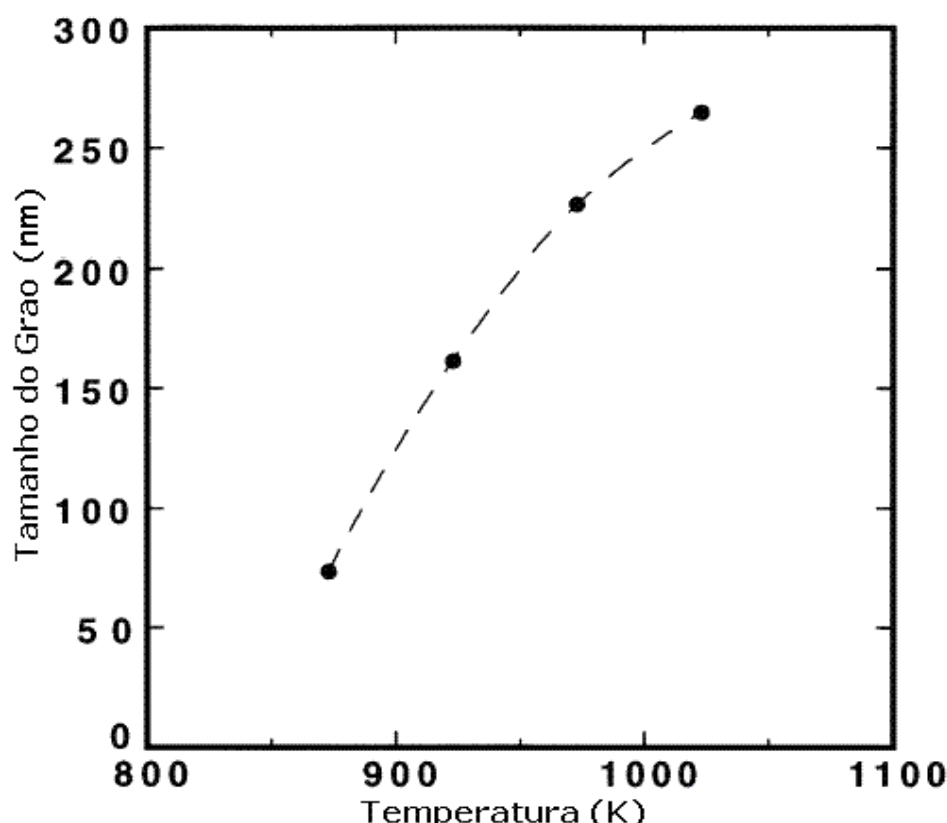


Figura 7 - Relação entre a temperatura de deposição e o tamanho médio do grão para filmes de ZEI (Matsuzaki et al, 1999).

Conforme discutido anteriormente, verifica-se que a influência da temperatura de deposição nos filmes é determinante para a morfologia. Quando um espécime é obtido com substrato aquecido na temperatura de deposição ideal, ocorre a formação de um disco perfeito com um formato esférico. Estes filmes obtidos terão uma formação de área contínua, resultando em filmes de morfologia densa, ausentes de trincas e fissuras e com baixa rugosidade superficial

Na Figura 8a tem-se um filme de ZEI depositado com a temperatura do substrato abaixo da ideal, onde se obtém um “respingo” sem formato definido. Onde nos filmes depositados a baixa temperatura, a densidade de trincas e fissuras será definida pelo comprimento das trincas unitárias pela área total do “respingo”, tendo como resultado uma região de elevado gradiente de tensão, formada durante o processo de resfriamento e solidificação (Sampath et al, 1999).

Na Figura 8b observa-se filmes com a temperatura de deposição acima do valor ideal para os filmes de ZEI. Observa-se que ocorre o aumento do diâmetro equivalente das amostras, obtendo-se regiões de formato esférico provocados pelo aumento da temperatura do substrato. Estes filmes terão morfologia densa, com a presença de trincas e fissuras, apresentando elevada rugosidade superficial e com o

aparecimento de partículas salinas, que são derivadas da precipitação dos materiais precursores na gotícula do spray, provocado pela evaporação do solvente antes de tocar o substrato (Sampath et al, 1999).

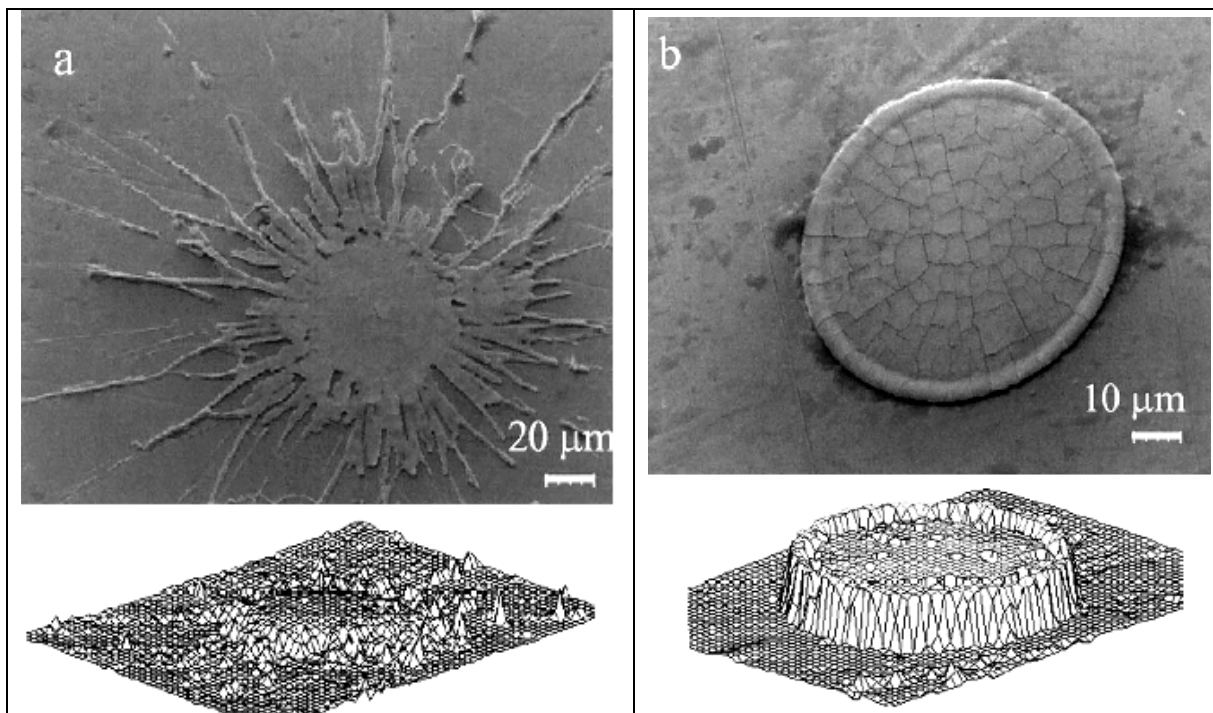


Figura 8 – Micrografias de MEV e reconstrução 3D de gotas de ZEI parcialmente estabilizada depositadas sobre substratos: a) baixa temperatura; b) alta temperatura (Sampath et al, 1999).

5.5.2 – Temperatura de Tratamento Térmico

Os tratamentos térmicos consistem em aquecer o material até temperatura pré-determinada, mantê-lo neste patamar de temperatura durante um período especificado e depois resfriá-lo em condições pré-estabelecidas, tendo como principal objetivo alcançar temperaturas em que ocorram as mudanças de fases morfológicas, alcançando as propriedades desejadas do material. No caso específico dos filmes de ZEI, desejam-se mudança das fases monoclinica e tetragonal para a fase cúbica, onde o material possui maior condutividade iônica. A temperatura usual de tratamento térmico, citada por diversas referências, encontra-se entre 1100-1500°C, para materiais na forma mássica (Nono et al, 2000; Gibson et al, 1998; De Florio, 1998).

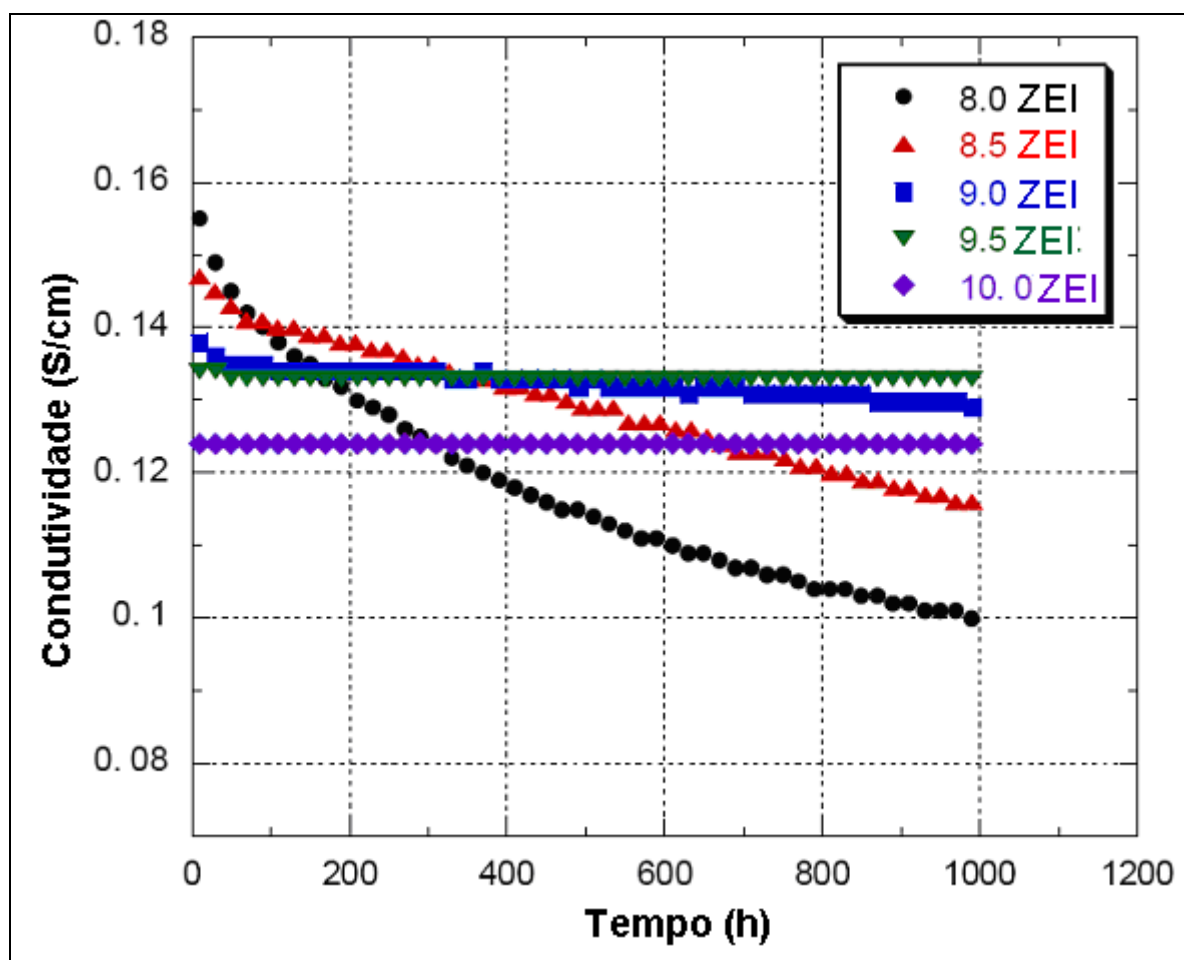


Figura 9 - Variação da condutividade elétrica de amostra de ZEI tratadas termicamente a 1000°C em relação ao tempo (Hatori et al, 2004)

Na Figura 9 é apresentada a dependência da condutividade de amostras de ZEI com o tempo, que foram tratadas termicamente a 1500°C. As medidas de condutividade foram realizadas utilizando a técnica de quatro pontas colineares na temperatura de 1000°C. Observa-se nas curvas da Figura 9 que nas amostras com 8mol% a condutividade inicial é de 0,155S/cm que tende a diminuir com o aumento do tempo de tratamento térmico, até o valor de 0,100 S/cm após 1000h de tratamento. Verifica-se que para a concentração de 8% mol as amostras apresentam um comportamento similar as amostras de 8% em mol, no entanto, possuem menor valor de condutividade elétrica, o que segundo Hatori e seus colaboradores está relacionado à transição da fase cúbica para tetragonal, durante o processo de tratamento térmico. Para as amostras com concentração de 9 a 10 % em mol, praticamente não ocorre variação da condutividade elétrica com o aumento do tempo de tratamento térmico, o que está relacionado à estabilização da fase tetragonal (Hatori et al, 2004)

5.5.3 – O efeito dos Solventes

A escolha do solvente é um fator que vai interferir nas propriedades físicas da solução: como o ponto de ebulição, na solubilidade dos sais precursores, na formação das gotículas do spray. O tipo de solvente poderá também influenciar a temperatura de deposição e a melhor taxa de deposição. Perednis e seus colaboradores realizaram a deposição de filmes de ZEI com solventes de diferentes pontos de ebulição e as micrografias são apresentadas na Figura 10 (Perednis et al, 2005).

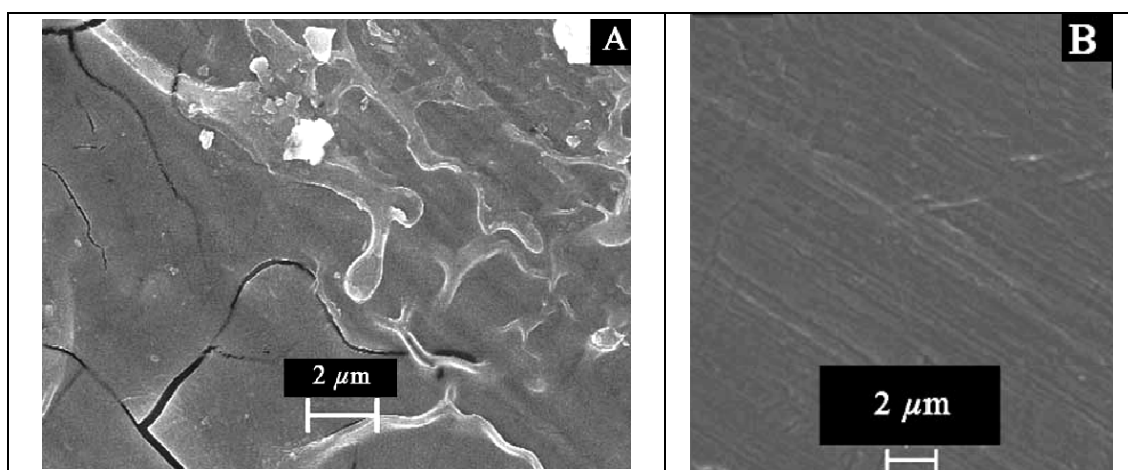


Figura 10 – Morfologia de filmes de ZEI depositados por PSD em diferentes solventes por 1 hora e 180 °C: A) butil-carbitol e B) 1-metoxi-2-propanol (Perednis et al, 2005).

Observa-se nas imagens da Figura 10B, a formação de filmes densos, que foram depositados utilizando o solvente 1-metoxi-2-propanol cujo valor do ponto de ebulição é de 120°C, usando a técnica de spray pirólise pressurizado a ar. Na Figura 10A têm-se os filmes densos com grande quantidade de trincas e fissuras, depositados por PSD utilizando como solvente o butil-carbitol cujo valor do ponto de ebulição é de 230°C. Como a temperatura de deposição foi de 180°C para ambos os filmes, observa-se que o ponto de ebulição do solvente tem grande influência na morfologia do filmes, pois, segundo os autores o menor valor do ponto de ebulição, em relação à temperatura de deposição, pode levar a formação de filmes livres de fissuras e trincas (Perednis et al, 2005).

5.5.4 – Tempo de Deposição

O efeito do tempo de deposição na morfologia do filme é evidenciado na Figura 11, para filmes de ZEI depositados pela técnica de SP eletrostático e na temperatura de 260°C. Os filmes depositados usando um modelo de cone de Taylor,

após 45 minutos de deposição (Figura 11A) apresentam camadas densas e muitas partículas superficiais. O aumento do tempo de deposição para 300 minutos modificou a morfologia (Figura 11B), que passou a apresentar poros fechados, com alguns aglomerados de partículas. A mudança na morfologia é explicada, quando se considera o efeito das gotículas do spray chegando à superfície do substrato, com o aumento do tempo de deposição formar o acúmulo de partículas discretas sobre a superfície do substrato e poros fechados. Prosseguindo a deposição ocorre o aumento dos aglomerados de partículas superficiais, aumentando a rugosidade (Perednis et al, 2005).

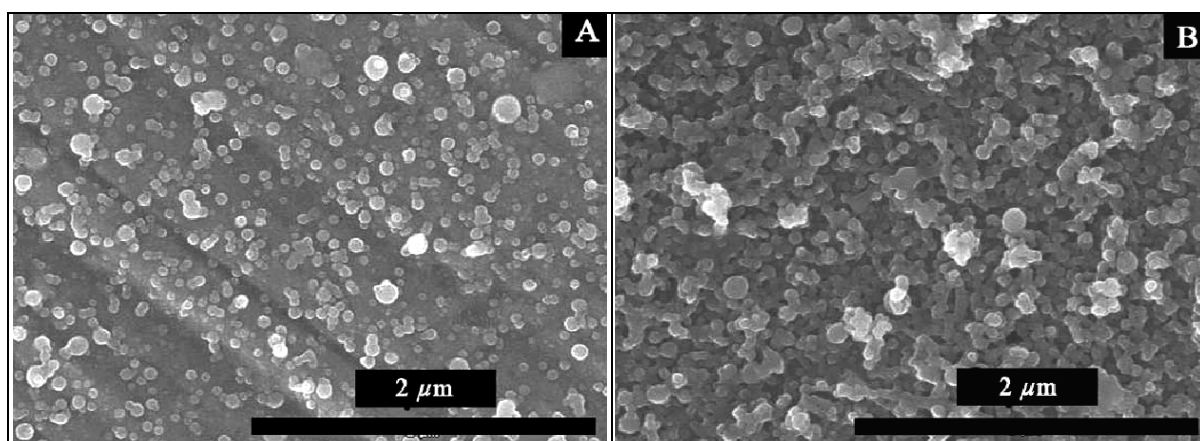


Figura 11 – Influencia do tempo de deposição na morfologia de filmes ZEI, de solução 0,085 mol/L de Zr-acetilacetato + 0,015 mol/L $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: A) ESD 45 min; B) ESD 300 min (Perednis et al, 2005).

5.5.5 – Aditivos

Tem sido relatada a utilização de aditivos que atuam na solução precursora dos filmes depositados (Perednis et al, 2005; Charpentier et al, 2000; Chen et al, 1998), modificando a viscosidade e a temperatura de ebulição da solução. Perednis e seus colaboradores prepararam filmes de ZEI partindo de soluções aquosas da mistura de nitratos de ítrio e zircônio, preparados estequiometricamente, com concentração de 0,1mol/L. Em uma destas soluções foi adicionada uma solução contendo 1,0% em peso de aditivo polimérico polietilenoglicol (PEG) com peso molecular de 6000 g/mol, onde as micrografias dos filmes resultantes são apresentadas na Figura 12 (Perednis et al, 2005).

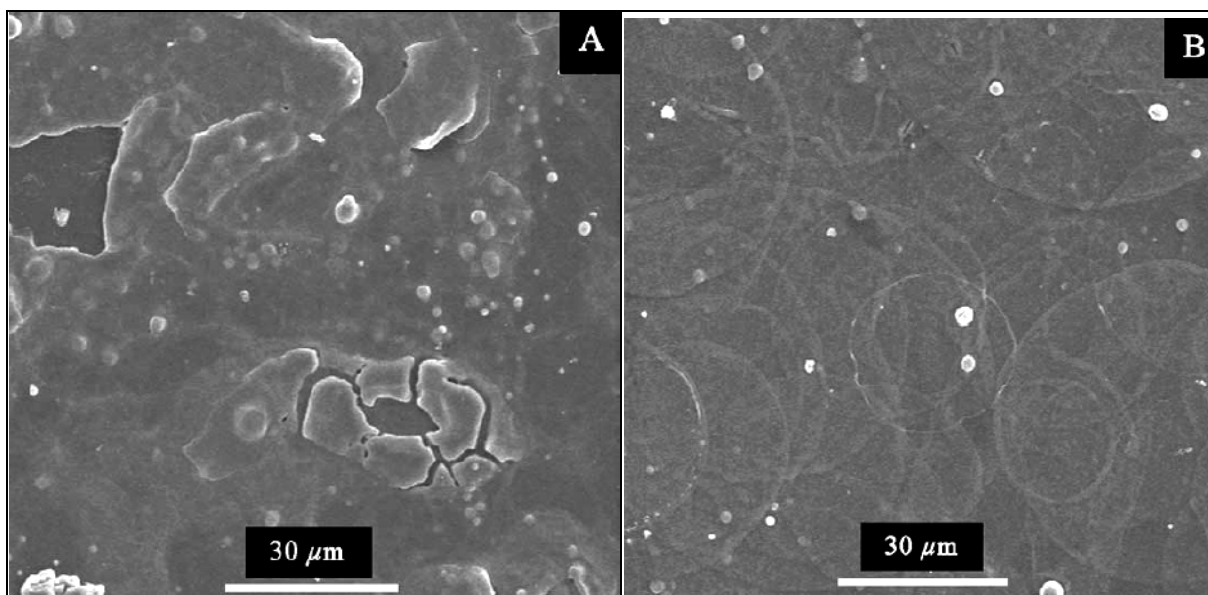


Figura 12 – Micrografias de MEV de filmes de ZEI depositados pela técnica de PSD, a 180°C em substrato de safira com solução precursora de 0,085 mol/L $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2\text{aq}$ + 0,015 mol/L $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: A) sem a adição de PEG e B) com a adição de PEG (Perednis et al, 2005).

A presença do aditivo polimérico PEG na solução precursora alterou a morfologia do filme denso com a presença de fissuras e trincas (ver Figura 12A), para uma morfologia densa livre de trincas (ver Figura 12B). A explicação desta mudança, segundo Perednis et al, está relacionada às propriedades de ligações cruzadas e intermoleculares do aditivo polimérico, reduzindo as superfícies rugosas, melhorando a formação das gotículas do spray antes de atingir o substrato, proporcionando as mudanças morfológicas (Perednis et al, 2005).

5.6 - Vantagens e desvantagens da técnica de deposição por Spray Pirólise

Os fatores que tornam o método de deposição por spray pirólise bastante atraente são (Charpentier e Gauckler, 2004; Gomes, 2002; Ohring, 1992):

- **Simplicidade:** o princípio de funcionamento é bastante simples não requerendo o emprego de materiais sofisticados. Além disso, não necessita da utilização de sistemas de vácuo, o que representa uma grande vantagem em relação a outros métodos de deposição.
- **Baixo Custo:** A ausência de sistemas de vácuo e outras tecnologias, o baixo custo dos materiais utilizados e baixo custo energético, tornam o método bastante econômico.

- **Versatilidade:** variando-se os componentes das soluções e parâmetros de deposição podem ser produzidos diversos tipos de filmes com diferentes propriedades e morfologias.
- **Eficiência:** os filmes produzidos por esta técnica têm apresentado propriedades equivalentes a dos filmes com os mesmos materiais, obtidos por outras técnicas.

As principais desvantagens na aplicação do método de spray pirólise são:

- ❖ **O grande número de parâmetros de deposição** que devem ser controlados durante o processo, que acabam dificultando a previsão das propriedades morfológicas e elétricas dos filmes depositados.
- ❖ **Dificuldade de controle dos parâmetros de deposição** o que acabam provocando a necessidade de intervenção constante do operador durante a deposição;
- ❖ **Reprodutibilidade dos filmes depositados** são muito difíceis de serem executadas, devido aos itens citados acima.

5.7 - Reações Químicas Envolvidas no Processo de Deposição

O mecanismo mais provável de formação de filmes ocorre quando as soluções precursoras produzem íons complexos, que sofrem decomposição térmica ao entrar em contato com os substratos aquecidos, originando, resíduos inorgânicos. Estes resíduos são depositados sobre o substrato na forma de filmes bastante aderentes, enquanto, os resíduos orgânicos, devido às altas temperaturas empregadas, evaporam juntamente com outras espécies gasosas (Ohring, 1992). Fukui et al através da análise termogravimétrica e diferencial (ATG/ATD) do cermet do anodo de NiO-ZEI, depositados pelo método de spray pirólise (com solução precursoras $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e solução comercial ZEI na proporção de 75-25%) determinaram o mecanismo de formação das partículas compostas dos sistema, que podem ser divididas nas seguintes etapas:

$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow$	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	Eq 17
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 4\text{O}_2 \longrightarrow$	$\text{NiO} + 4\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	Eq 18
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 4\text{O}_2 \longrightarrow$	$\text{NiCO}_3 + 4\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	Eq 19
$\text{NiCO}_3 \longrightarrow$	$\text{NiO} + \text{CO}_2$	Eq 20

A equação 17 indica o processo de desidratação que ocorre entre 100-200 °C na curva de TGA (Figura 13A), que se inicia logo que as gotículas do spray são arremessadas contra o substrato aquecido. A segunda etapa ainda não está completamente definida, podendo ocorrer em uma fase formando o óxido de Níquel II (NiO) e gases residuais (eq 18), ou poderia em duas etapas de acordo com o gás de arraste usado em duas etapas (eq 19 e 20), conforme indicou a ATG (ver Figura 13). Na equação 19 o acetato de níquel II oxidado a carbonato de níquel, que subsequente é decomposto em NiO e gás carbônico, conforme indica os dois picos exotérmicos maiores da ATG (ver Figura 13A), nas temperaturas entre 300 e 400°C (Fukui et al, 2003).

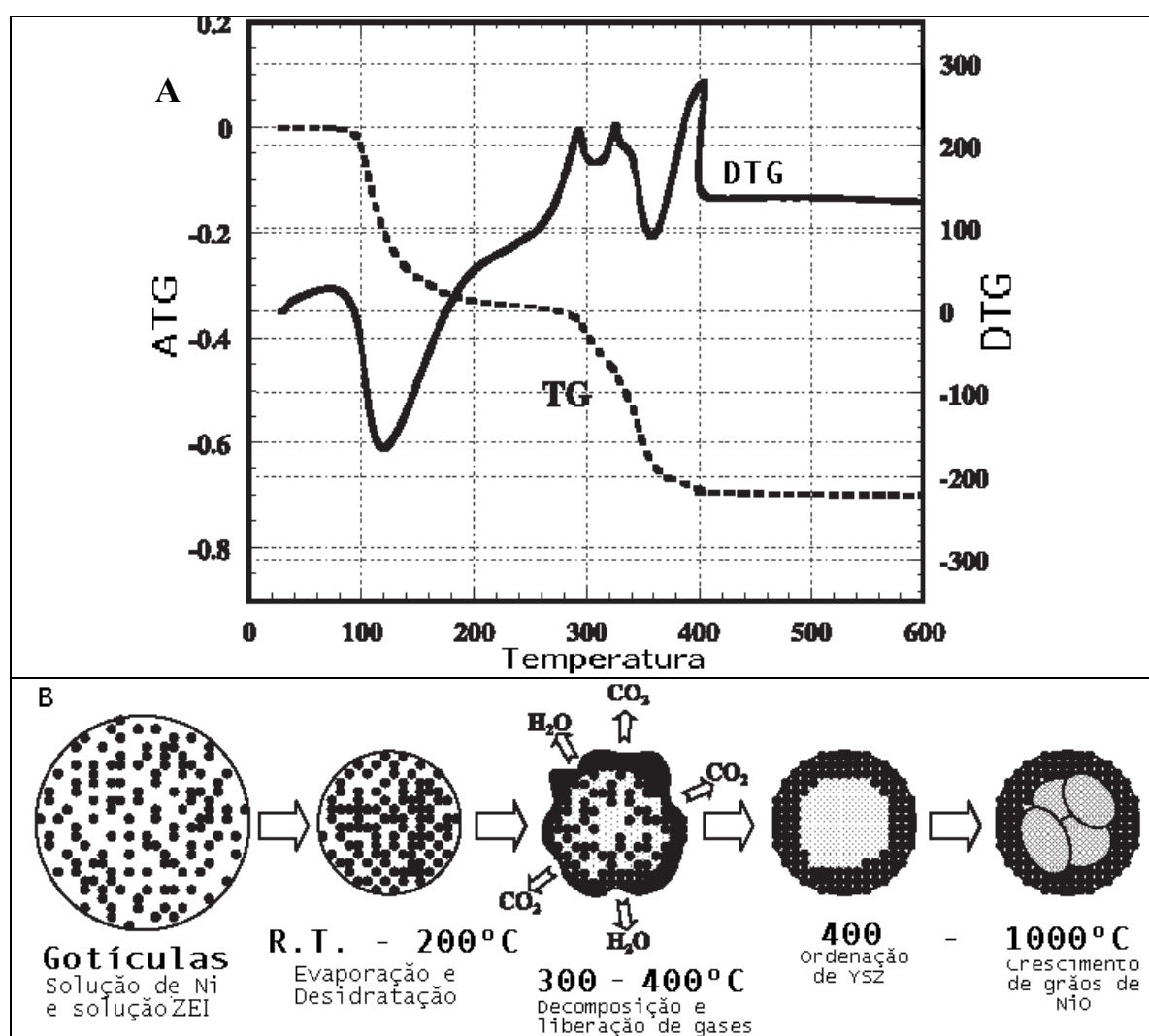


Figura 13 – A) Análise termogravimétrica de $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; B) Mecanismo de formação de partículas do composto NiO-ZEI por spray pirólise (Fukui et al, 2003).

Na Figura 13B tem-se o modelo de formação de NiO-ZEI, desde o processo de atomização das soluções até o crescimento de NiO. Inicialmente as gotículas

contendo íons Ni^{2+} e ZEI são dispersas durante a atomização. Em seguida, com a evaporação do solvente ocorre à formação dos particulados, continuando o processo de difusão do soluto para os particulados vizinhos. Na formação dos particulados podem ser originadas partículas densas e porosas, onde esta etapa é muito influenciada pela concentração inicial da solução, a solubilidade, as condições de evaporação, a taxa de transporte e o grau de saturação da gotícula. As etapas seguintes estão relacionadas ao processo de decomposição e oxidação descritas pelas equações 18-20, sendo que o processo de liberação dos gases produtos da decomposição pirolítica e a oxidação de íons Ni^{2+} para formação de NiO , determinarão juntos, a formação dos grãos de ZEI, bem como a morfologia do filme neste estágio (Fukui et al, 2003).

6.0 – CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DOS ELETRÓLITOS SÓLIDOS

6.1 – Desenvolvimento Histórico da Teoria de Condução Iônica

No final do século XIX, Nernst foi o primeiro pesquisador a detectar o processo de condução por passagem de corrente elétrica em zircônias dopadas, evidenciando as propriedades eletrolíticas do material. Os muitos estudos que se seguiram demonstraram que os condutores iônicos sólidos, ainda que apresentem valores de condutividade similares aos das soluções eletrolíticas e dos sais fundidos, possuem algumas características distintas (Praes, 2002):

- i) a condução no estado sólido geralmente deve-se a um só tipo de íon.
- ii) em certas condições os eletrólitos podem apresentar condução eletrônica.

O desenvolvimento da “Teoria de Defeitos em Cristais” de Kröger e Vink, em 1956, permitiu a melhor compreensão das propriedades de condução em sólidos cristalinos e criou uma descrição dos mecanismos de transporte iônico deste estado. Em 1943, Wagner sugeriu a existência de defeitos tipo vacâncias aniônicas, que seriam responsáveis pela condução do íon oxigênio, propondo uma descrição para o mecanismo de transporte em soluções sólidas. A existência dessas vacâncias na rede aniônica da zircônia dopada foi confirmada por numerosos estudos. Em 1957 Kuikkola e Wagner utilizaram estas propriedades da zircônia para construção de células galvânicas destinadas à medição de propriedades termodinâmicas em óxidos (Praes, 2002). Deve-se ressaltar que as soluções sólidas de zircônia apresentam alta condutividade iônica apenas em temperaturas elevadas. Nas

aplicações práticas de trabalho a temperatura de situa na região de 600 a 1000°C, o que implica em dificuldades tecnológicas e elevados custos de operação.

6.2 - Processo de Condução Iônica

O transporte de elétrons através das arestas das células unitárias, que formam os materiais cerâmicos e/ou vidros pode ocorrer de duas maneiras gerais:

- ❖ Pelo movimento dos elétrons com os núcleos iônicos, processo denominado de condutividade iônica. A condutividade iônica envolve uma grande migração de portadores de cargas iônicas através do meio sólido.
- ❖ Pelo desprendimento ou movimento de elétrons de um átomo para outros, processo denominado de condutividade eletrônica.

Para o caso específico dos eletrólitos o processo de condutividade iônica sobressai em relação a processo eletrônico, conforme descrito anteriormente. Na condução iônica em sólidos, a migração dos portadores de carga ocorre através de defeitos estruturais, onde aqueles que mais influenciam o processo são relacionados ao deslocamento do cátion/ânion e formação de vacância associada, que são comumente denominados de defeitos de Frenkel e Schottky. A seguir têm-se a lista os possíveis defeitos, que possibilitam o processo de condução iônica (Callister, 2002):

1. Auto-intersticial: ocorre quando um átomo do próprio material sai da posição do ponto da rede;
2. Um par Frenkel e/ou Schottky: corresponde à formação do par vacância/auto-intersticial; que pode ocorre pelo deslocamento de um cátion por um ânion da rede (ver Figura 14);
3. Um anti-sítio: defeito que pode ocorrer quando temos um cristal formado por um composto (como a ZEI), onde pode ocorrer a troca de posições entre os átomos;
4. Impureza substitucional: corresponde à presença de um átomo estranho ao material em posição de ponto da rede.
5. Impureza intersticial: corresponde à presença de um átomo de um elemento estranho ao material, em posição fora de ponto da rede. Normalmente não se deseja este tipo de defeito.

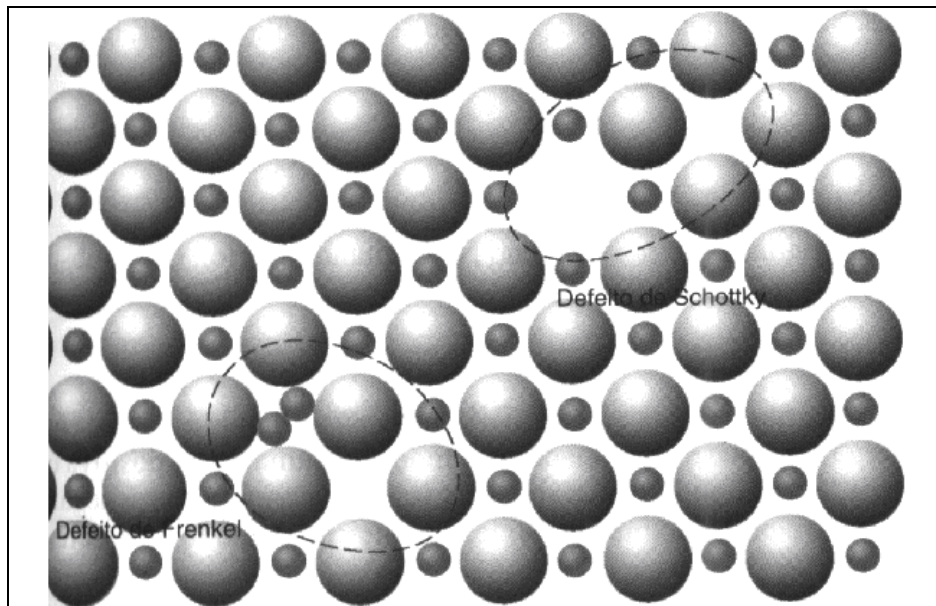


Figura 14 - Defeitos de Frenkel e Schottky em sólidos iônicos (Callister, 2002).

A energia total associada à formação de vacâncias pode ser dada pelo somatório da energia de defeito (E_F), que está relacionada à energia de formação de um defeito de Frenkel e/ou da energia de dissociação de um defeito de Schottky (ver Figura 14). Participando do somatório têm-se ainda a energia de migração de íons (E_m), sendo que para esta energia, a temperatura de trabalho associada determinará o caráter de contribuição de cada regime. Logo pode-se afirmar que (Koep et al, 2005):

❖ Para um sistema a baixa temperatura a energia associada é dada pela relação da energia de migração (E_m) e a energia de ativação (E_{at}):

$$E_T = E_m + E_{at}/2 \text{ (regime extrínseco associado)} \quad \text{Eq 21}$$

❖ Para um sistema a temperatura intermediária a energia associada é dada pela relação $E_T = E_m \rightarrow$ dissociação do regime extrínseco

❖ Para um sistema a temperatura elevada a energia associada é dada por:

$$E = E_m + E_F/2 > \text{ regime de defeito intrínseco elevado} \quad \text{Eq 22}$$

Entretanto algumas considerações são necessárias, para que condutividade iônica associada às energias citadas anteriormente, possa ser determinada utilizando o mecanismo de vacâncias. (Praes, 2002):

- ❖ As vacâncias devem estar completamente ionizadas.
- ❖ A interação entre as vacâncias de oxigênio deverá ser nula e/ou mínimas.
- ❖ O transporte ocorrerá com a contribuição de todas as vacâncias.

Estabelecidos os critérios e considerações, pode-se descrever a condutividade elétrica em um sólido como a soma das condutividades parciais de cada portador de carga, íons ou elétrons, podendo ser escrito como:

$$\sigma = \sum_j \sigma_j \quad \text{eq. 23}$$

Tem-se que: $\sigma_{iônica} = nq\omega$ eq 24

Onde n é o número de portadores de carga; q é a carga destes portadores e ω é o coeficiente de difusão, que pode ser determinado por:

$$\omega = \frac{qD}{K_B T} \quad \text{eq 25}$$

Onde D é coeficiente de autodifusão; T a temperatura e K_B a constante. Substituindo a equação 24 em 25:

$$\sigma_{iônica} = \frac{nq^2 D}{K_B T} \quad \text{eq 26}$$

Sendo que:

$$D = \frac{z}{6} f [V_O^{\bullet\bullet}]_s a_0^2 \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{k_B T}\right) \quad \text{eq 27}$$

Substituindo a equação 26 em 27:

$$\sigma_{iônica} = N \frac{q^2}{k_B T} \frac{z}{6} f [V_O^{\bullet\bullet}]_s (1 - [V_O^{\bullet\bullet}]_s) a_0^2 \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{k_B T}\right) \quad \text{eq 28}$$

A expressão 28 indica que a relação entre a condutividade iônica e as vacâncias de oxigênio provenientes dos defeitos intersticiais; onde se considerou a densidade dos portadores de carga igual à N_c , onde N é a densidade dos sítos iônicos na sub-rede de interesse. Essa expressão geralmente é apresentada da seguinte forma:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_{at}}{kT}\right) \rightarrow \ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_{at}}{kT} \quad \text{eq. 29}$$

onde:

σ = Condutividade elétrica a uma temperatura T .

σ_0 = Condutividade intrínseca do material

E_{at} = Energia de Ativação para transporte do elétron na banda de condução.

k = Constante de Boltzmann

T = Temperatura (K)

Na equação 29, E_{at} é a energia de ativação do processo de migração e o termo σ_0 inclui os parâmetros relativos à equação 28, mais o termo entrópico da expressão

$$30: \quad \Delta G_m \cdot \left(-\frac{\Delta S_m}{k}\right) \quad \text{eq. 30}$$

considerando a temperatura um termo independente. Entretanto, vale frisar que a condutividade iônica intrínseca da zircônia apresenta nítida dependência da natureza (tamanho, valência, etc) e da concentração do dopante, que seriam condições de contorno que são ajustados na equação 30, pelo termo σ_0 . Outros fatores que podem exercer influência são os tipos e teores de impurezas, bem como o histórico térmico do material (Praes, 2002). Na Figura 15 têm um exemplo de um gráfico, utilizado para determinação da energia de ativação de Arrhenius, para diversos materiais utilizados como eletrólitos.

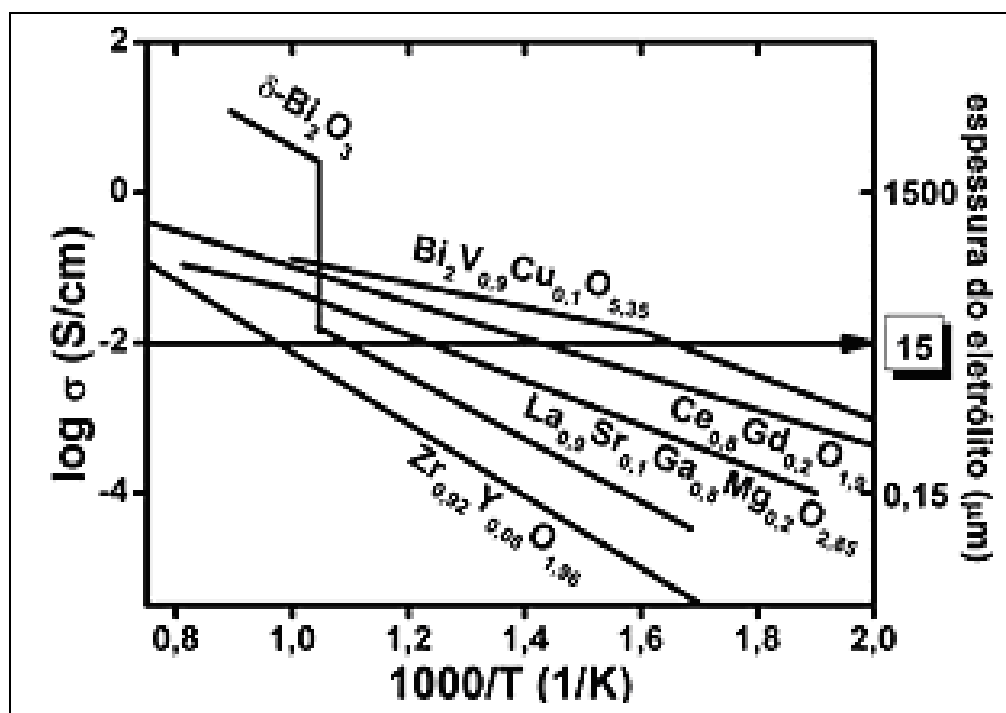


Figura 15 – Gráfico de Arrhenius da condutividade específica dos principais eletrólitos sólidos (De Florio et al, 2004).

Observa-se na Figura 15, que a ZEI 8% em mol apresenta condutividade menor que a dos outros materiais utilizados como eletrólitos, como por exemplo, os compostos derivados de bismuto e gadolínio. Entretanto, ao se observar o comportamento das curvas dos outros compostos, verifica-se que ocorre em todas, mudanças na inflexão, que indica alteração do valor da energia de ativação. Este processo ocorre sempre que o número de oxidação é mudado, portanto, ocorrerá um novo balanço de carga do composto. Este processo interfere no desempenho do eletrólito,

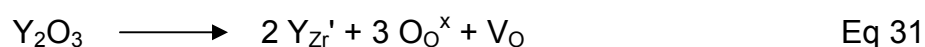
portanto, seria o motivo de mesmo tendo menor condutividade que outros compostos, a ZEI 8% em mol ser tão usada como eletrólito de PaCOS (Amaral et al, 2007; Perednis et al, 2005; De Florio et al, 2004; Perednis e Gauckler, 2004).

6.3 - Condução Iônica em eletrólitos de ZEI

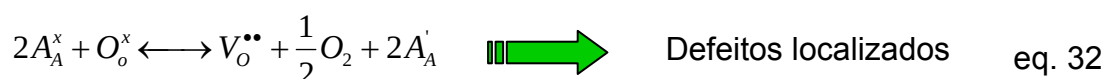
A zircônia estabilizada com ítria (8 a 10% em mol) é até o momento o eletrólito sólido mais utilizado por diversos autores, para aplicação em PaCOS (Amaral et al, 2007; Perednis et al, 2005; De Florio et al, 2004; Perednis e Gauckler, 2004; Liu et al, 2004; Gaudon et al, 2004; Menzler et al, 2003; Peshev et al, 2003; De Jonghe et al, 2003; Fukui et al, 2003; Wendt et al, 2002; Charpentier et al, 2000; Will et al, 2000; Bohac e Gauckler, 1999; Sampath et al, 1999). Um dos principais requisitos para que um material, atue como eletrólito sólido é que a concentração de defeitos iônicos, seja cerca de 1000 vezes superior à de defeitos eletrônicos. Caso seja uma solução sólida, o número de defeitos iônicos por meio da introdução de um dopante à rede cristalina (condutores extrínsecos) deve obedecer aos mesmos critérios. Assim, a formação de solução sólida zircônia-ítria tem dupla função (Callister, 2006; Koep et al, 2005; Praes, 2002):

- ❖ Estabiliza a estrutura cristalina cúbica tipo fluorita;
- ❖ Provoca a formação de vacâncias de oxigênio em concentrações proporcionais ao teor de ítria, que serão responsáveis pela alta condutividade iônica.

O processo decorrente da incorporação da ítria na rede cristalina da zircônia, pode ser descrita por uma reação de defeitos estruturais de rede, criada por Kröger e Vink (Koep et al, 2005; De Florio et al, 2004; Ulmann et al, 2000; Hohnke, 1979):



Onde que para cada mol de dopante (Y_2O_3) é criada uma vacância de oxigênio duplamente ionizada ($\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$). As equações de redução dos óxidos do tipo AO_2 , pode ser descrita como (equações 41 e 42) (Koep et al, 2005; Praes, 2002):



Koep e seus colaboradores relatam que o processo de redução do oxigênio envolve a adsorção de moléculas de oxigênio, a dissociação de moléculas em átomos, a ionização das moléculas de oxigênio e a combinação destes íons com as vacâncias de oxigênio (Koep et al, 2005; Yamara et al, 2005; Ulmann et al, 2000). Portanto o comportamento elétrico dos eletrólitos de ZEI é dependente da simetria da rede cristalina, tendo sido determinado que $\sigma_c > \sigma_t > \sigma_m$ (σ : *condutividade elétrica*; **c**: *cúbica*; **t**: *tetragonal*; **m**: *monoclínica*).

Para as cerâmicas de ZEI a máxima condutividade iônica teórica na mínima temperatura, seria observada no diagrama de fase na região do ponto eutético, em torno de 25% em massa de Y_2O_3 (ver diagrama de fases de Stubican - Figura 3). Entretanto, para eletrólitos de ZEI utilizados em pilhas a combustível observa-se que o percentual de Y_2O_3 usual é de 8,0 % em mol, sendo que o aumento e a redução deste percentual levam a queda da condutividade iônica do material (Gibson et al, 1998).

Tabela 4– Efeito da Concentração de Ítria nas Propriedades Elétricas e Mecânicas da ZEI (Gibson et al, 1998)

% em mol de Y_2O_3 nas ZEI	Tamanho de Grão (μm)	Tensão de Flexão (MPa)	Condutividade Iônica ($S.cm^{-1}$) a 1000°C	E_{At} a 650°C (eV)
8,0	11,5	330	15,6	1,13
7,7	8,5	345	16,0	1,16
8,5	8,5	305	14,9	1,18
9,5	7,0	160	10,7	1,21

Na Tabela 4 Gibson e seus colaboradores estudaram o efeito nas propriedades elétricas e mecânicas, do aumento da concentração de ítria na zircônia, onde se observa que os valores de tensão de flexão para as amostras com 8,0, 7,7 e 8,5 % em mol de Y_2O_3 apresentam valores semelhantes. Entretanto, para valores de 9,5 % em mol ocorre um decréscimo de 50% em relação às outras amostras. Analogamente ocorre a diminuição da condutividade elétrica e do tamanho de grão para o percentual de 9,5 % em mol de ítria. Estes resultados são explicados pelo fato de que nas concentrações acima 9,0 % em mol de ítria a fase tetragonal encontra-se totalmente estabilizada (ver Figura 3 e 4). A explicação para a elevada condutividade do material com 7,7% em mol, está relacionada uma região metaestável formada na temperatura de 1000°C (Ver Figura 4), descrita por Yashima

e seus colaboradores (Yashima et al, 1996). Para amostras com elevado percentual de ítria, ocorre o processo de estabilização e precipitação da fase tetragonal, com baixa condutividade iônica, o que foi comprovado quando amostras foram submetidas a tratamento térmico à 1000°C por 5000 minutos, conforme resultados na Tabela 5 (Gibson et al, 1998)

Tabela 5– Efeito do Tratamento Térmico a 1000°C e 5000 min em Amostras de ZEI (Gibson et al, 1998)

% em mol de Y_2O_3 nas Amostras ZEI	Condutividade Iônica, antes do trat. Térm.	Condutividade Iônica, após 5000min de trat. Térm.
8,0	15,6	13,8
7,7	16,0	13,7
8,5	14,9	14,5
9,5	10,7	10,5

As amostras com 8,5 e 9,5 % em mol de ítria, mostrados na Tabela 5 sofreram a menor redução da condutividade elétrica ($\approx 2\%$), enquanto as amostras com 7,7 e 8 % em mol sofreram uma variação da condutividade após o tratamento de até 14%. Este decréscimo elevado segundo Gibson e colaboradores (1998) deve-se à precipitação para a fase tetragonal; enquanto que nas amostras de 8,5 e 9,5 % em mol de ítria, devido ao elevado número de vacâncias atribuídas ao elevado percentual do estabilizante, ocorre à agregação destes defeitos, fazendo com que as amostras mantenham-se no equilíbrio a 1000°C, na região cúbica, com pequeno percentual da fase tetragonal (Gibson et al, 1998)

6.4 - Efeito do tamanho de grão na Condutividade Iônica em eletrólitos de ZEI

As reações que ocorrem na sinterização no estado sólido são termicamente ativadas e algumas dessas reações ocorrem espontaneamente, quando uma temperatura particular é atingida; outras reações ocorrem lentamente, em um amplo intervalo de temperatura e somente entre as partículas em contato. Nesse caso não só a temperatura, mas também o tamanho de partícula e a área de contato entre elas são muito importantes. Em geral, as reações no estado sólido envolvem três processos subseqüentes: o transporte de substâncias potencialmente reativas (íons) para as superfícies de contato dos componentes em reação, a própria reação entre os componentes em contato e o transporte dos produtos das reações para fora dos

lugares onde ocorre a reação. Portanto, as reações dependem da taxa de transporte dos reagentes e produtos durante o processo reacional.

O parâmetro mais importante da sinterização é a redução da energia livre de superfície do sistema, ou seja, a tendência do sistema de atingir o estado de menor energia livre. Esta é acompanhada por uma redução nas áreas das superfícies e interfaces dos pós-compactados, sendo que essa redução se consegue pela combinação de dois processos. Basicamente o que ocorre é a conversão de muitas partículas pequenas em partículas maiores em menor número, ou seja, crescimento de grão e a substituição das interfaces gás-sólido, por interfaces sólido-sólido de menor energia (De Florio, 1999). O crescimento de grão ocorre em todos os estágios de sinterização. O modelo mais simples de crescimento de grão leva em consideração o movimento dos contornos de grão, que é inversamente proporcional ao tamanho médio de grão. Dessa forma a segregação de impurezas nos contornos de grão pode reduzir a energia livre do sistema e conseqüentemente, diminuir a taxa de crescimento do grão. Muitos fatores alteram o crescimento do grão como a área do grão, espessura, o contorno intergranular e o percentual de impurezas. O processo de cristalização do núcleo do precursor amorfo na superfície, assumindo que este núcleo seja esférico pode ser descrito pela expressão 34

$$d_c = \frac{3\gamma_s M}{4\rho\Delta G} \quad \text{Eq 34}$$

Onde ΔG é a energia gerada durante a transformação de fase, γ_s é a energia superficial, ρ a densidade da fase cristalizada e M é o peso molecular. Para os eletrólitos densos cerâmicos, as propriedades das regiões intra e intergranular são importantes, porque influem no processo de condutividade iônica. Considerando a teoria de condutividade iônica no estado sólido, a condutividade dentro do grão é cerca de duas a três vezes maiores, que a condutividade intergranular. Nos eletrólitos de ZEI, a condutividade iônica é influenciada principalmente pelo processo de difusão, espessura intergranular (ver Figura 16) e pela redução do tamanho do grão. Este processo de redução do tamanho do grão pode causar o aumento do numero de átomos na região intergranular, provocando a segregação do dopante ou fase impura, reduzindo o processo de condução de íons oxigênio, provocando a diminuição da condutividade elétrica (Han et al, 2007).

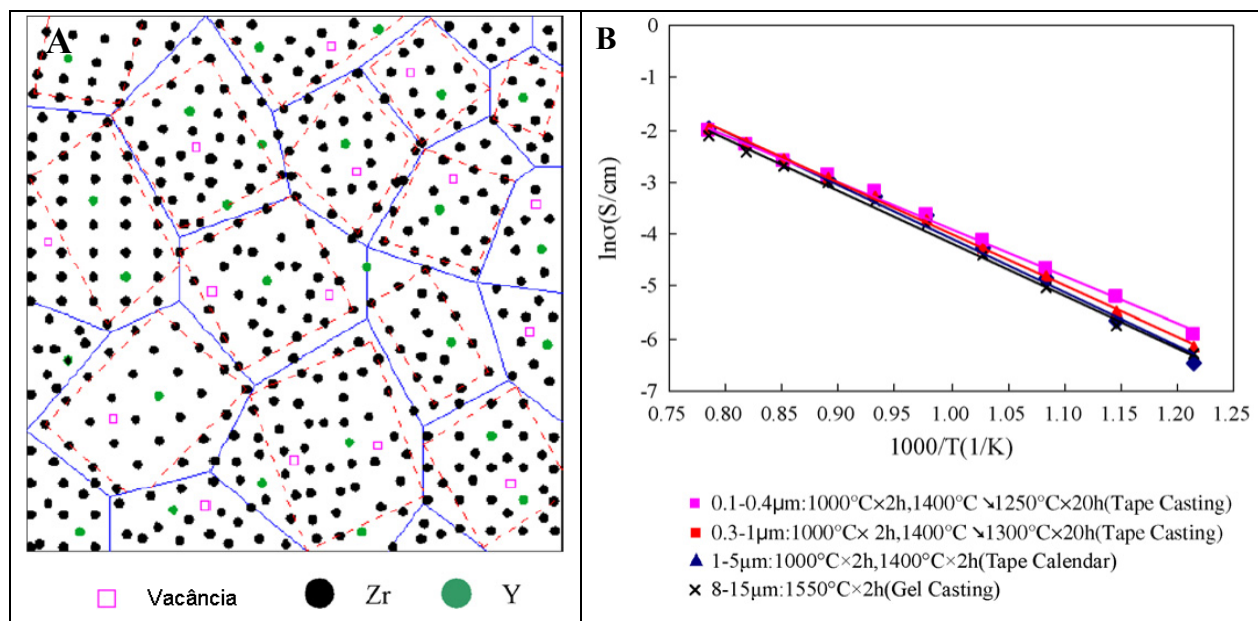


Figura 16 – A) Processo de formação dos grãos de ZEI; B) Efeito do tamanho do grão na condutividade elétrica de eletrólitos de ZEI (Han et al, 2007).

Na Figura 16B tem-se o efeito da condutividade no tamanho de grão para diversos eletrólitos de ZEI, medida no intervalo de temperatura de 850 a 1000°C. Verifica-se que o aumento do tamanho de grão reduz a condutividade elétrica, principalmente, a baixas temperaturas (Han et al, 2007). Efeitos similares na condutividade elétrica foram observados por Tschöpe et al, em eletrólitos de zircônia dopadas com céria (ZEC), quando o tamanho do grão alterava-se da escala micro para nano (ver Figura 17A). Onde se verifica que ocorre a mudança na inclinação da curva de Arrhenius, provocando a mudança no valor da energia de ativação calculada pelo método de Arrhenius (Tschöpe et al, 2001).

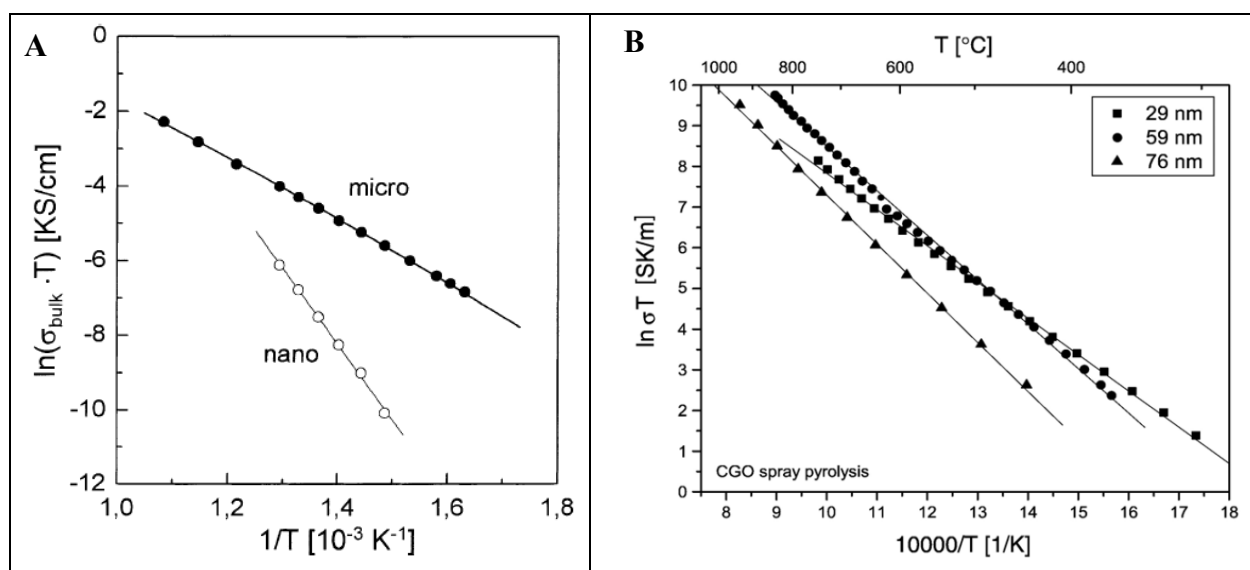


Figura 17 – A) Curva de Arrhenius para eletrólitos de zircônia dopada com céria, com grão no tamanho nano e micro ; B) Efeito do tamanho do grão na condutividade elétrica de eletrólitos (Rupp e Gauckler, 2006).

Na Figura 17B observa-se o efeito do tamanho do grão de filmes de ZEC, depositados por spray pirólise, na condutividade elétrica em função da variação do inverso da temperatura. Sendo observada o aumento da condutividade elétrica dos filmes com menor tamanho de grão, o que foi atribuído ao aumento da capacidade de transição dos íons de oxigênio, pela matriz de zircônia. Verifica-se que a mudança de inclinação da curva de Arrhenius com o aumento do tamanho do grão provoca a sobreposição das curvas durante o resfriamento, o que caracteriza a mudança no regime elétrico da cerâmica com a redução da temperatura (Rupp e Gauckler, 2006).

CAPÍTULO III - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

7.1 – Materiais Empregados

• **Reagentes utilizados:** Cloreto de Zircônio IV hexahidratado 99,5% da Aldrich Cia; Cloreto de Ítrio III hexahidratado 99,5% da Aldrich Cia; Álcool Etílico PA Reagen; detergentes neutros, Água destilada e deionizada.

• **Materiais e Vidrarias:** Substrato de quartzo e de zircônia estabilizada com ítria comercial Kerafol, Sistema de deposição por spray pirólise; béqueres de 500, 100 e 50mL; provetas de 10 e 50 mL, pipetas de 10 e 25 mL, deionizador por osmose reversa Quali; balança analítica de 4 casas decimais; banho ultrassônico; chapa de aquecimento; multímetro de bancada HP-34401; multímetros diversos.

7.2 – Metodologia Experimental Empregada

O procedimento experimental que foi empregado na produção dos filmes de ZEI, assim como os métodos que serão empregados na caracterização elétrica e estrutural destes filmes encontram-se resumidos fluxograma (Figura 18).

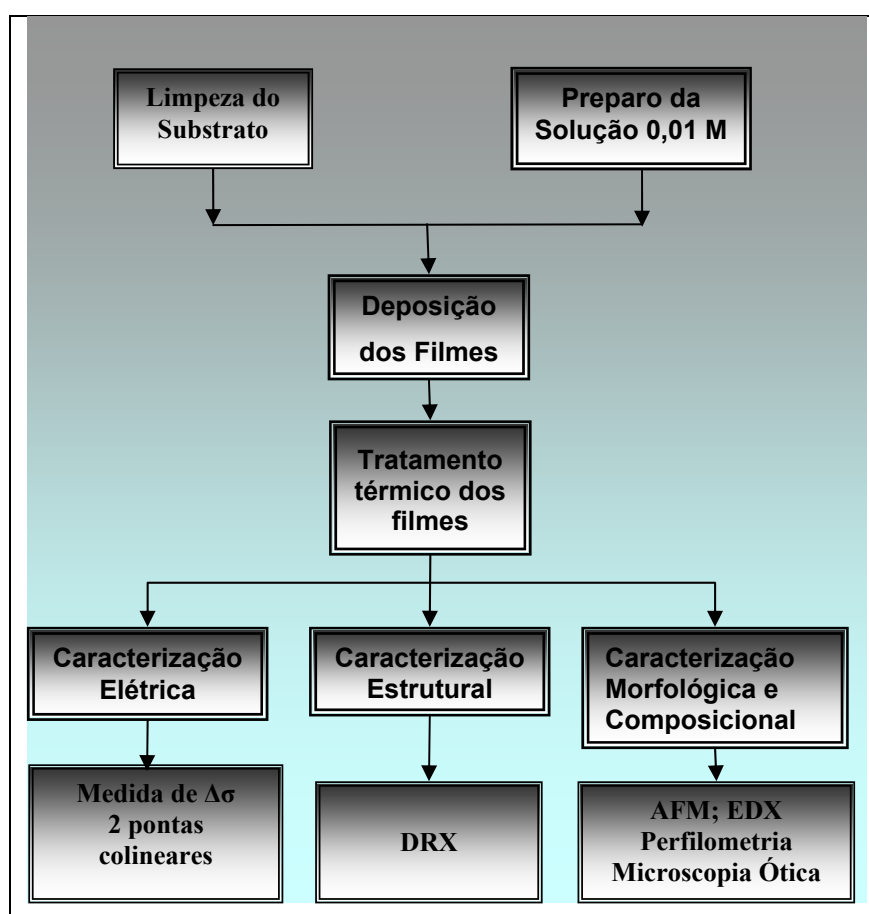


Figura 18 – Fluxograma de deposição e caracterização dos filmes de ZEI

7.2.1 – Descrição do Sistema de Deposição com movimento equatorial por Spray Pirólise

O processo de deposição por spray pirólise, conforme descrito na revisão bibliográfica consiste na formação do spray (2) que incide sobre um anteparo previamente aquecido (3), que com o processo pirolítico envolvido reage, formando o produto e/ou produtos de interesse. Na Figura 19 têm-se o esquema do sistema de deposição por SPP (Figura 19A) e a projeto de modificação do sistema (Figura 19B). É importante destacar que o arranjo de ambos os sistemas são idênticos: (1) válvula reguladora de fluxo; (2) sistema atomizador da solução para formação do spray; (3) chapa de aquecimento e suporte dos substratos. Entretanto, no sistema SPP tradicional (Figura 19A) do bico atomizador (2) fica estático em relação ao substrato, enquanto no sistema modificado (Figura 19B) o bico se movimenta horizontalmente por toda a extensão longitudinal, compreendida pela chapa de aquecimento. O movimento vertical, indicado na Figura 19B, mostra a possibilidade de regulação da altura entre bico atomizador e o substrato.

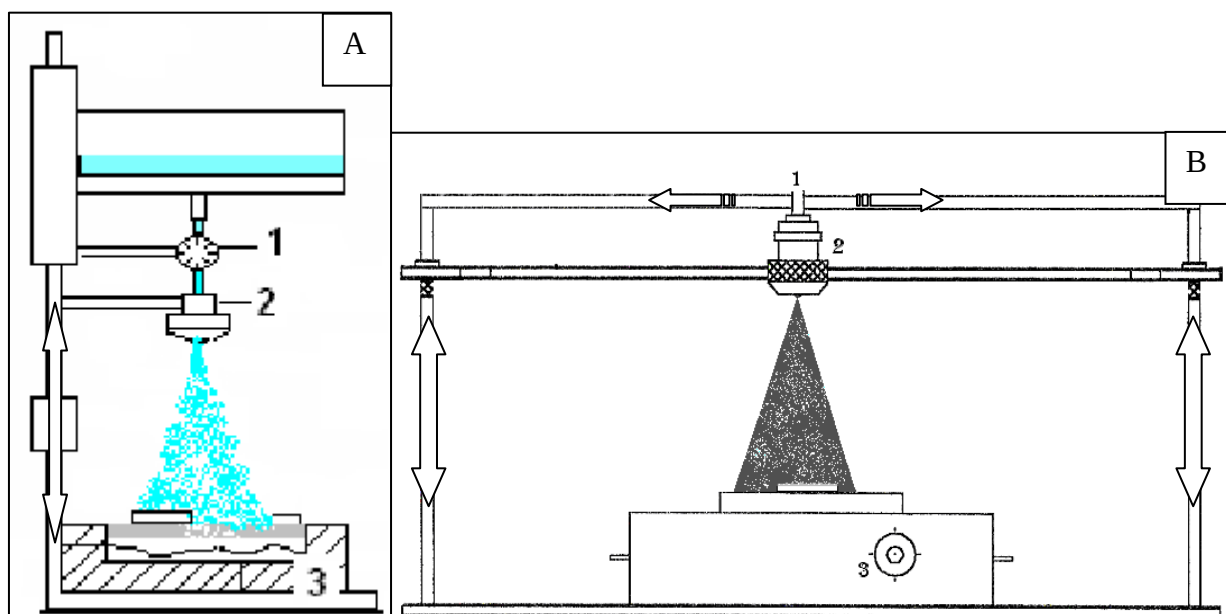


Figura 19 - Esquemático do sistema de deposição SP: A) tradicional; B) MESP.

O sistema de deposição de filmes com movimento equatorial por spray pirólise (ver Figura 19B), que passou a ser denominado pela sigla MESP, foi construído para este trabalho, devido à necessidade de obter-se uma distribuição homogênea do cone de gotículas (spray) da solução sobre a superfície do substrato pré-aquecido, quando comparado aos filmes obtidos pelo sistema tradicional. A motivação para a implementação do sistema de deposição, pode ser comparada a

de diversos autores, que está baseada na busca pelo melhor controle dos parâmetros de deposição. (Perednis et al, 2005; Hatori et al, 2004; Gaudon et al, 2004; Weber et al, 2004; Charpentier e Gauckler, 2004; Gomes, 2002; Will et al, 2000; Ohring, 1992; Setoguchi et al, 1990).

7.2.2 – Descrição do Processo de Montagem do Sistema de Deposição com movimento equatorial por Spray Pirólise

O desenvolvimento do sistema foi realizado pela adaptação do sistema eletromecânico de uma impressora do tipo deskjet HP (Figura 20A), realizado na oficina mecânica do LAMAV/CCT/ UENF. Na Figura 20 encontra-se o esquemático das etapas para montagem do sistema MESP.

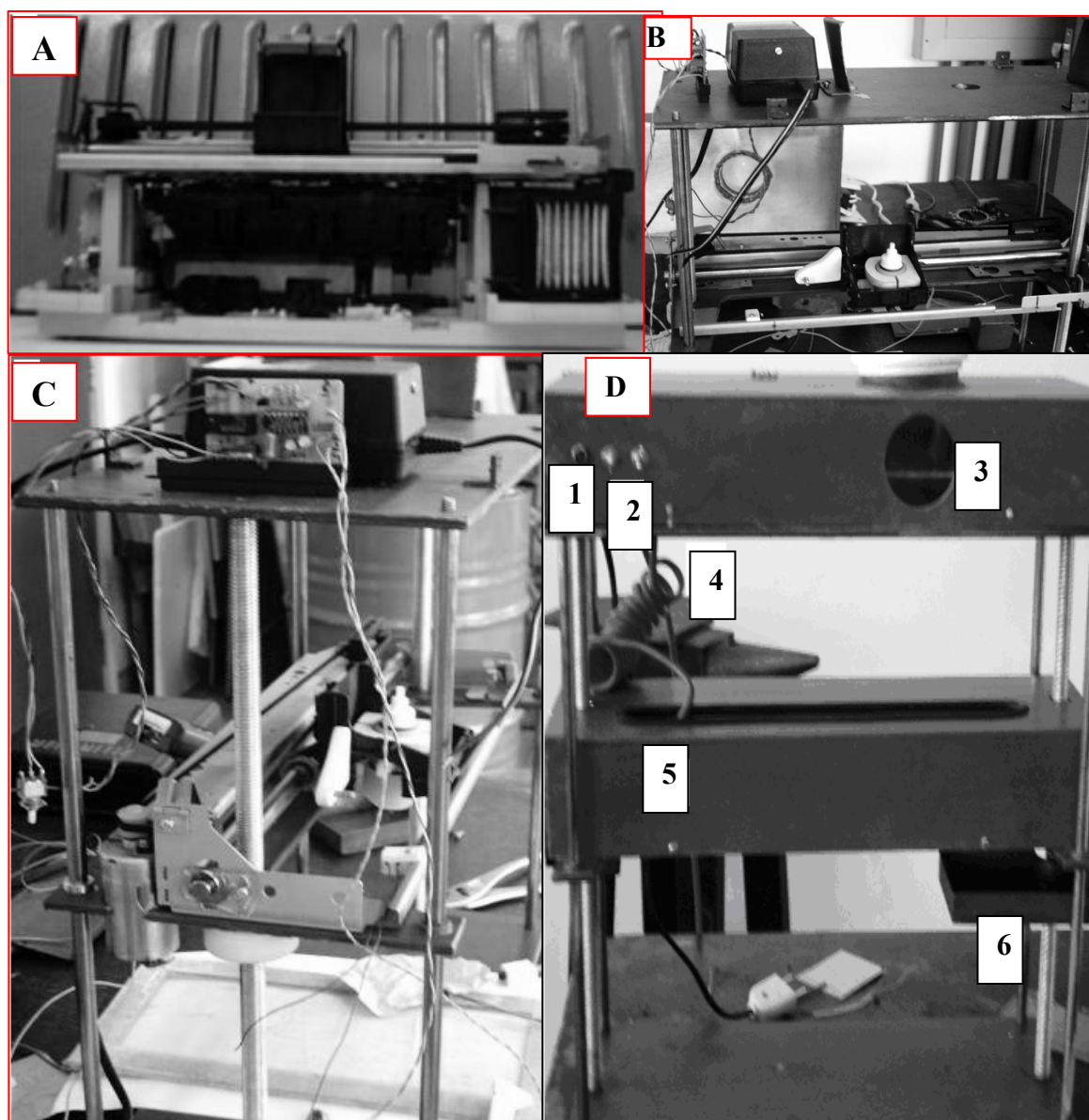


Figura 20 - Esquemático do processo de montagem do sistema MESP.

A montagem do circuito eletrônico para o controle do movimento, controle de velocidade, processo de estabilização de corrente para alimentação elétrica, foi realizado na oficina de eletrônica do LCFIS/CCT/ UENF. Na Figura 20A têm-se as peças de uma impressora deskjet, que foram readaptadas para o sistema eletromecânico do carrinho, que proporciona o movimento do bico atomizador durante a deposição (ver Figura 20 B). Na Figura 20C, tem-se o sistema com a placa de alimentação e estabilização de corrente instalada e ligada ao motor do carrinho. Por último a visão do sistema montado sem a tampa de proteção dos circuitos e fontes de energia, preparado para a deposição dos filmes (Figura 20 D).

7.2.3 – Operação do Sistema de Deposição de filmes com movimento equatorial por spray pirólise (MESP).

O sistema MESP desenvolvido apresenta como principal diferencial (quando comparado ao sistema de deposição tradicional), o movimento horizontal automatizado do bico atomizador, cujo objetivo é melhorar a homogeneidade do recobrimento da superfície do substrato pelo filme depositado. Este movimento é realizado através de um sistema de engrenagem e polias, acoplado a um motor elétrico de corrente contínua, acionado através de uma chave liga/desliga (ver Figura 20D, item1), adaptado de uma impressora deskjet (ver Figura 20A) que acoplado a um carrinho onde se encontra o bico atomizador, proporciona o movimento. No sistema MESP, a solução química com os elementos precursores desejados é colocada no reservatório acima do bico atomizador (item 3, da Figura 20D), sempre até o nível previamente calibrado, mantendo-se as mesmas condições operacionais. Como a área da seção reta transversal do reservatório apresenta dimensões elevadas em relação à entrada da solução para o bico atomizador, o nível da solução sofre pouca influência da força da gravidade, mantendo o fluxo praticamente constante durante a deposição. Na Figura 20D tem-se a foto do sistema de deposição MESP desenvolvido, onde os números indicam cada parte do sistema: a válvula (4) controla o fluxo da solução que é admitida no bico atomizador (5) e o sistema do obturador (6). No bico atomizador, através da entrada do gás de arraste, o fluxo da solução recebe o impacto de um fluxo cônico de ar em alta velocidade. Este fluxo de ar assume a geometria cônica da câmara interna do bico atomizador, formando as gotículas (ver Figura 20 e 28B). Forma-se então um spray de formato cônico e composto de gotículas extremamente pequenas de solução, que desce axialmente em direção ao substrato aquecido, propiciando a formação do

filme. O movimento equatorial do bico atomizador e a velocidade (ciclos/minuto) são determinados experimentalmente, sendo regulada pela chave (2) que se encontra acoplada à placa controladora do sistema.

A distância entre o bico atomizador e substrato é controlada movendo-se o conjunto do sistema de deposição, ao longo dos eixos suportes (ver Figura 20 e 19B). A interrupção ou liberação da passagem do spray de solução para o substrato é realizada ao desligar/acionar, respectivamente, o sistema de movimentação equatorial do bico, já que o mesmo antes do acionamento encontra-se parado no obturador (6). A temperatura do substrato é regulada na chapa de aquecimento por um controlador de temperatura microprocessado tipo PID, com 10 rampas e 10 patamares, regulados por um termopar do tipo “K”.

7.2.4 – Substratos de Deposição

O substrato utilizado nas deposições foram lâminas de quartzo e substrato comercial de ZEI Kerafol com 200 micras de espessura, com dimensão aproximada de 15 x 40 mm. As escolhas destes substratos pautaram-se sobretudo, na elevada temperatura que devem suportar durante o tratamento térmico dos filmes. Também influenciou as propriedades físicas (como o coeficiente de expansão térmica) e propriedades químicas relacionadas às condições operacionais utilizadas em PaCOS.

7.2.4.1 - Preparação e Limpeza dos Substratos

Os substratos de quartzo passaram por uma pré-limpeza antes da deposição com o objetivo de eliminar impurezas residuais, que foram obtidas durante seu armazenamento. O procedimento de limpeza encontra-se enumerado a seguir:

1. Colocar as lâminas do substrato a serem limpas numa solução de detergente neutro, levando ao aquecimento até 70°C. Após o enxágüe, deixá-las durante 15 minutos no aparelho de limpeza por ultra-som. Após este procedimento, retirar as lâminas e lavar com água abundante.
2. Segue-se a lavagem das lâminas com água deionizada; repete-se o procedimento de lavagem com água deionizada durante 15 minutos no aparelho de limpeza por ultra-som
3. Após a lavagem, as lâminas serão colocadas em álcool etílico, sendo levadas ao aparelho de limpeza por ultra-som durante 15 min;

4. A secagem das lâminas é feita por sopro de ar comprimido filtrado.

Os substratos comerciais de ZEI são submetidos à limpeza através de sopro de ar comprimido filtrado.

7.2.5 - Preparo da Solução de Partida

A solução precursora a ser utilizada foi preparada utilizando-se a mistura de solução aquosa 0,082 mol/L de cloreto de zircônio IV hexahidratado ($\text{ZrCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 99,99% da Aldrich Cia do Brasil com uma solução aquosa 0,018 mol/L de cloreto de ítria III hexahidratado ($\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 99,99% da Aldrich Cia do Brasil. A solução precursora foi preparada para obtenção de filmes de $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$.

7.2.6 – Condições e Parâmetros Operacionais

Os resumos dos parâmetros de deposição utilizados na deposição de filmes de ZEI estão descritos na Tabela 6. Pode-se destacar, a introdução de um novo parâmetro de deposição após as modificações do sistema de deposição, que se denominou da velocidade de deslocamento do bico atomizador. Todos estes parâmetros de deposição foram escolhidos baseados na experiência e capacidade heurística desenvolvida pelo grupo. A análise da influência nas propriedades morfológicas dos filmes de ZEI 8% em mol, foi avaliada quando se alteraram os valores dos três parâmetros de deposição que mais influenciam a morfologia dos filmes. Estes parâmetros foram escolhidos baseados na experiência do autor da tese e no relato de alguns autores na literatura (Perednis et al, 2005; Sampath et al, 1999). Assim, a temperatura de deposição, o tempo de deposição e o fluxo de solução foram os únicos parâmetros com variações durante as deposições, dentro dos intervalos definidos pelo planejamento estatístico, que será mais bem discutido no próximo capítulo.

Tabela 6 – Parâmetros de Deposição por SP para filmes de ZEI 8 % em mol

Tipo de Parâmetro	Valor utilizado
Pressão do gás de arraste	1 kgf/cm ²
Fluxo da Solução	2,0 a 0,5 mL/min
Tempo de Deposição	15, 30 e 45 min
Distância entre bico e substrato	224,0 mm
Temperatura de deposição	250 a 550°C (Quartzo e ZEI)
Substratos utilizados	Quartzo \ ZEI
Concentração da Solução	0,01 mol/L ZEI
Tipos de Sais Utilizados	ZrCl ₄ e YCl ₃ .6H ₂ O
Velocidade bico atomizador	30 – 45 ciclos/minuto

7.3 – Procedimento de Estimativa da Espessura

A espessura dos filmes a serem depositados por spray pirólise é um dos parâmetros mais importantes, aliadas a homogeneidade do filme. Assim foi utilizado a técnica de perfilometria na determinação da espessura e rugosidade dos filmes, com o uso do perfilômetro DekTak ST, com ponta de diamante de 2,0 µm, força de contato de 11,5 N/m, frequência de ressonância de 255 KHz, produzida pela NT0MDT (Moscou, Rússia), pertencentes ao laboratório de Microfabricação – LNLS (Laboratório Nacional de Luz Sincroton).

7.4 – Tratamento Térmico.

O tratamento térmico dos filmes depositados pelo sistema tradicional e modificado, foi realizado em um forno da EDG equipamentos, modelo EDG3p, com a taxa de aquecimento de 3°C por minuto, em atmosfera de ar e temperatura final de 1000 °C, 900 °C e 800 °C. Os filmes permaneceram nesta temperatura pelo tempo de 4 e 30 horas, sendo em seguida resfriados na mesma taxa até a temperatura ambiente.

Os efeitos do processamento térmico de filmes de ZEI, depositados por spray pirólise foram investigados através da análise de sua influência nos parâmetros que caracterizam as propriedades do filme (propriedades elétricas, estruturais e morfológicas). Observando sempre sua aplicação como eletrólitos em PaCOS para

operação em temperaturas intermediárias, ou seja, simulando as condições experimentais deste tipo de dispositivo.

7.5 - Caracterização Estrutural

A caracterização estrutural visou identificar a estrutura cristalina e as fases presentes nos filmes de ZEI, descrevendo sua orientação preferencial de crescimento dos grãos para diversas temperaturas de deposição. A técnica que foi utilizada para este fim é a de difração de raios-X, sendo aplicado o método do pó para os objetivos a serem alcançados. Foi utilizado o Difratorômetro de raios-x, modelo URD 65 Seifert, que se encontra na Oficina de Ciências Físicas/CCT/UENF, utilizando radiação $K_{\alpha Co}$, no intervalo de 2θ de 20 a 80, tempo de exposição de um segundo. Também foi utilizado para os filmes tratados termicamente o difratômetro Rigaku, que se encontra no Laboratório de hidrogênio – COPPE/UFRJ, utilizando radiação $K_{\alpha Cu}$, no intervalo de 2θ de 20 a 65, tempo de exposição de um segundo.

As identificações das amostras analisadas foram obtidas por comparação com arquivos do padrão JCPDS (Joint Committee on Diffraction Standards), ICSD (Inorganic Crystal Structure Database), CrystMet e literatura específica deste tipo de filme.

7.6 – Análise Química

A técnica de fluorescência de raios-X de energia dispersiva (EDX/EDS) foi muito útil no desenvolvimento dos estudos dessa tese por permitir aferir a concentração dos componentes químicos usados na fabricação dos filmes e também para identificar contaminantes provenientes de retro-contaminação. Foi realizada análise química quantitativa dos filmes de ZEI com 6, 8 e 10 % em mol, com objetivo da determinação da estequiometria do óxido e da análise elementar dos constituintes dos filmes (Zr e Y). Foi utilizada a técnica de fluorescência de Raios-X (EDX), realizado na Oficina de análise quantitativa do LECIV/UENF. Durante o processo foi necessária a retirada da análise dos elementos silício e oxigênio, devido à interferência do substrato de quartzo (SiO_2) nas análises efetuadas.

As condições de análise química de EDX realizada foram: atmosfera a vácuo, colimador de 10 mm, Energia de 0-40 KeV para análise automática dos elementos de Ti a Urânio e energia de 0-20 KeV para análise automática dos elementos de Sódio a Escândio.

7.7 – Caracterização morfológica

Foram realizadas análises utilizando o microscópio de força atômica (AFM), operando-se o microscópio de sonda de varredura *Nanoscope III* da Digital Instruments, pertencente ao Laboratório Nacional de luz Síncroton (LNLS). Foram concretizados diversos ensaios de varreduras em regiões diferentes da amostra, dentro de uma área de $100 \times 100 \text{ nm}^2$ para cada região, com uma força de contato de aproximadamente 0,08N/m. As medições foram realizadas em condições ambientais controladas com umidade relativa de 43 % e temperatura de 26 °C. Após o processo de varredura, no microscópio de força atômica foram analisados os resultados de topografia e a rugosidade da superfície dos filmes, com a ajuda software *Nanoscope control 5.12r5* versão demo. As análises visaram à determinação de micro-trincas, fissuras e heterogeneidades do filmes causados durante o processo de deposição e/ou tratamento térmico .

Para a análise morfológica macroscópica foi utilizada a técnica de microscopia ótica, com o auxilio do microscópio ótico NEOPHOT-32 com sistema de captação de imagem com câmera CCD acoplado, instalado na oficina de análise metalográfica do LAMAV/CCT/UENF. Foi utilizado aumento de 200 vezes (utilizando a combinação de aumento de 25X na lente objetiva e aumento de 8X na lente intermediária) e 400 vezes (utilizando a combinação de aumento de 25X na lente objetiva e aumento de 16X na lente intermediária). Com o auxilio do software de análise de imagem *ImageJ 1.38x* de domínio publico, desenvolvido por Wayne Rasband do National Institute of Health (USA), foi possível realizar análises morfológicas como rugosidade, tamanho de trincas e quantificação de partículas salinas precipitadas na superfície dos filmes.

7.7.1 – Método de Análise de Imagens com o Programa *ImageJ*

Para a análises das micrografias óticas foi utilizado o programa de análise de imagem “*ImageJ 1.38X*” criado e desenvolvido por Wayne Rasband do National Institute of Health (USA) de domínio publico (<http://rsbweb.nih.gov/ij/>), que tem a praticidade de ser utilizado em diversos sistema operacionais, podendo rodar inclusive em Java, bem como analisar diversos formatos de imagens como: TIFF, GIF, JPEG, BMP, DICOM, FITS and "raw". Este software tornou possível a análise das micrografias, possibilitando a utilização de diversos recursos como: análise da rugosidade (com a utilização do “plugin” *GLMC texture*), determinação do tamanho de trinca e tamanho das partículas salinas (utilizando a ferramenta *analyze /*

Counting Particles) que encontravam-se depositadas a superfície dos filmes de ZEI. A descrição detalhada das ferramentas utilizadas encontra-se a seguir:

- *Análise de Rugosidade*

O conhecimento estrutural foi realizado utilizando a técnica de análise de vizinhança dos pixels analisados. A informação numa vizinhança em torno de cada pixel é usada para extrair dados sobre o relacionamento espacial entre os pixels, gerando desta forma um atributo de contexto. Esse método foi avaliado utilizando imagens de microscopia ótica de topo do filmes. Este “plugin” computa vários dos parâmetros de rugosidade descritos por Haralick et al.; 1973 (referentes aos parâmetros de textura para classificação de imagem, IEEE Trans SMC 3, 610-621), trabalhando com 256 níveis de cinza de onde são montadas as matrizes co-ocorrência propostas por Haralick baseado no tipo da imagem ou GLCM (*gray-level co-occurrence matrix*).

A rugosidade de uma imagem é uma combinação de semelhantes padrões com uma frequência regular, onde ela é facilmente perceptível pela visão humana devido ao seu conjunto de padrões visuais compostos por sub-padrões que apresentam propriedades destacáveis como, por exemplo, uniformidade, densidade, aspereza, regularidade, intensidade (Haralick et al, 1973). A soma de todos os resultados da análise de textura GLCM é exibida na janela " Resultados", oferecidas pelo programa ImageJ e o valor desta soma pode variar de 0 a 1, que provê um controle para assegurar que os cálculos procederam sem problemas. Quanto maior o nível de deformações superficiais, heterogeneidades superficiais, mais próximo a 1 será o valor obtido pela a análise.

- *Análise de Tamanho de Trincas e Partículas*

As análises de tamanho de trinca e partículas foram realizadas no programa ImageJ com a utilização da ferramenta Analyze<>particles counter. Este comando conta e mede objetos dentro dos limites das imagens binárias, dividindo a imagem ou seleção até que ache a extremidade de um objeto. A análise é realizada de acordo com os parâmetros pré-configurados citados abaixo:

a) Circularidade: utiliza-se esta ferramenta para definir o formato e tamanho da partícula a ser analisada. Sendo que nesta opção ocorre a exclusão das partículas sem prévia configuração. A fórmula para circularidade é $4\pi(\text{área}/\text{perímetro}^2)$, onde um valor de 1,0 indica um círculo perfeito. Para a análise de partículas foram usadas

circularidade de 0,75 a 1,0 (valores atribuídos considerando que em geral a partículas salinas possuem formatos esferoidais), enquanto para trincas valores de 0 a 0,5 (atribuídos baseados na visão estocástica que as trincas não apresentam formatos circulares).

b) Outlines: é realizado o esboço das partículas selecionadas após a realização da análise

c) Display results: resulta nas medidas para cada partícula exibida na janela de "Resultados". Fornecendo resumos sobre: a quantidade de partícula, área de partícula total, tamanho de partícula comum e fração de área ocupada.

7.7.2 – Descrição do Planejamento Não-Fatorial

O planejamento não-fatorial tem sido muito aplicado em pesquisas básicas e tecnológicas, sendo classificado como um método do tipo simultâneo, onde as variáveis de interesse que realmente apresentam influências significativas na resposta são avaliadas ao mesmo tempo. De um modo geral, o planejamento não-fatorial pode ser representado por b^a , onde "a" é o número de fatores "b" é o número de níveis escolhidos (ver Tabela 7). Outra característica apresentada é que os cálculos dos efeitos, não são determinados como a média dos efeitos individuais, conforme realizado no planejamento fatorial clássico. Os efeitos são deduzidos pelas variâncias médias dos efeitos individuais.

Tabela 7 – Tabela de Planejamento de Experimental

Amostras	FATORES AVALIADOS		
	Temperatura (°C)	Fluxo(mL/min)	Tempo (min)
1	300	0.5	15
2	300	2,0	15
3	300	2,0	45
4	350	2,0	15
5	300	0.5	30
6	300	0.5	45
7	400	1.5	45
8	350	2,0	45
9	300	1.5	30
10	300	1.5	30
11	300	1.5	30

Neste trabalho foram escolhidos com base no conhecimento dos parâmetros experimentais que mais afetam a morfologia dos filmes durante a deposição e do material usado no presente trabalho, foram escolhidos os três fatores principais para a análise dos filmes depositados por spray pirólise: temperatura de deposição (T), fluxo da solução (F) e tempo de deposição (t). Isto posto, foram feitos onze deposições (ver Tabela 7), com uma duplicata cada, onde estes fatores foram variados dentro de uma faixa de condições capazes de gerar resultados de interesse, baseada na heurística adquirida pelo grupo. Além disso, com o objetivo de estimar o erro associado ao processo de deposição e partindo do pressuposto que o erro é constante ao longo de toda a malha experimental, os últimos três experimentos da Tabela 7 constituem réplicas.

O conjunto de dados obtidos, devido às condições intencionalmente impostas, permitiu a realização de uma análise estatística não-fatorial, muito útil no estudo de casos, como o presente. Em todas as análises, os resultados obtidos foram confrontados com os seus respectivos níveis de significância (1-p), estabelecidos aqui em 95%. Assim, “p” pode ser interpretado como o “grau de desconfiança” do resultado, sendo que quanto menor o valor de p, melhor o resultado. Convencionou-se então que, para que um resultado seja significativo, p deve ser menor que 0,05. Com os dados obtidos na Tabela 10, é possível mostrar que os erros experimentais, definidos na forma da equação 35 são essencialmente constantes e independentes das condições de operação (Schwaab e Pinto, 2007).

$$\sigma^2 = \sum_{i=1}^{NE} \frac{\left(y_{i1} - \frac{y_{i1} + y_{i2}}{2}\right)^2 + \left(y_{i2} - \frac{y_{i1} + y_{i2}}{2}\right)^2}{NE} \quad \text{Eq. 35}$$

Na Equação 35, σ^2 é a variância da medida e considerada, NE é o número de condições experimentais distintas avaliadas e os índices 1 e 2 caracterizam as medidas feitas em duplicata. Dessa forma, é possível utilizar a análise padrão de mínimos quadrados para avaliação dos dados experimentais e construção de modelos. Portanto é possível definir a função de mínimos quadrados na forma apresentada na Equação 36.

$$F = \sum_{i=1}^{NE} \frac{(y_{i1} - y_i^m)^2 + (y_{i2} - y_i^m)^2}{2 * NE - NP} \quad \text{Eq. 36}$$

Na Eq. 37, y_i^m indica o valor calculado pelo modelo e NP identifica o número de parâmetros do modelo. Um modelo é considerado válido quando a razão $\mathfrak{F}$, definida

$$\mathfrak{F} = \frac{F}{\sigma^2} \quad \text{Eq. 37}$$

seguindo a distribuição F de Fisher com (2xNE-NP, NE) graus de liberdade, se encontra na faixa de 95% de confiança da distribuição. Todos os resultados aqui apresentados foram obtidos a partir do procedimento descrito para validação dos modelos empíricos.

Assim os filmes depositados e tratados termicamente a 1000°C pelo período de 4 horas, conforme especificações da Tabela 7 foram analisados, utilizando ferramentas automatizadas para análise de propriedades morfológicas do programa ImageJ. Visando as melhores propriedades dos filmes aplicados como eletrólitos (filmes densos, baixa rugosidade e sem trincas) foram escolhidos como parâmetros a serem avaliados no programa:

- A. A densidade granulométrica que é definida com a quantidade de grãos presentes na área de 640x480 pixel;
- B. A área média ocupada pelas trincas que foi calculada a partir da estimativa das regiões de contornos de buracos, calculadas automaticamente pelo programa.
- C. A quantidade de partículas de sais presentes na superfície do filme, também foi calculada automaticamente pelo programa.
- D. O contraste de textura pode ser definido como a media de desvios de contraste da imagem em relação ao ponto mais elevado no eixo Z ;

7.7.3 –Teste de Ortogonalidade dos Resultados do Planejamento Fatorial

Visando avaliar as respostas obtidas durante o planejamento não-fatorial dos experimentos, realizaram-se testes de ortogonalidade da matriz obtida. Diz-se que se um plano experimental é ortogonal, o resultado obtido satisfaz qualquer par de efeitos distintos considerados para a análise e interpretação dos dados experimentais (Schwaab e Pinto, 2007). Conseqüentemente, pode-se dizer que um plano experimental ortogonal permite a avaliação independente de todos os parâmetros e efeitos do modelo descrito pelo resultados da Tabela 7, quando uma técnica padrão de mínimos quadrados é utilizada. A definição de ortogonalidade é

muito útil porque permite avaliar *a priori* que conjunto de efeitos pode ser avaliado de forma independente sobre um conjunto de condições experimentais pré-definidas.

Deve ser observado que a condição de ortogonalidade depende de dois fatores fundamentais distintos: a natureza dos efeitos analisados e os pontos experimentais selecionados. Portanto, para que um plano experimental seja ortogonal e assim, permita a avaliação independente dos efeitos é necessário escolher de forma apropriada, os efeitos e as condições de experimentação. Para que a função da resposta do planejamento, seja satisfeita é fundamental que os efeitos investigados possam, assumir valores negativos e positivos, ao longo da região de experimentação. Mais ainda, é necessário que os efeitos tenham em certas regiões experimentais o mesmo sinal e, em outras regiões, sinais trocados (Schwaab e Pinto, 2007).

7.8 - Caracterização Elétrica

A caracterização elétrica consiste na medida da variação da resistividade elétrica em relação aos parâmetros que caracterizam os filmes de ZEI, como por exemplo, temperatura de deposição, concentração de dopantes, temperatura e tempo do tratamento térmico.

A determinação da resistividade elétrica (ρ) é geralmente realizada de maneira indireta, com a determinação da resistência elétrica (R) e espessura do material, relacionadas conforme a expressão 38 a seguir. Esta expressão está relacionada à seção de formato retangular (ver Figura 20), medida em direção paralela à superfície do filme (Skoog et al, 2002; Giroto e Santos, 2002; Pinho, 1990; Millman e Halkias, 1981).

$$R = \frac{\rho \cdot L}{d \cdot b} \text{ } (\Omega) \quad \text{Eq. 38}$$

Onde R é a resistência elétrica, ρ é a resistividade elétrica, L é o comprimento, d é a espessura e b a largura.

Se considerarmos que $L = b$, ou seja, que o comprimento é igual à espessura do filme, a equação 43 pode ser reescrita como a equação 39, e R passará a ser chamado de resistência de folha (R_{sh}), sendo expressa em ohms por quadrado.

$$R_{sh} = \frac{\rho_{sh}}{d} \quad (\Omega / \square) \quad \text{Eq. 39}$$

Se a espessura do filme é conhecida a resistividade do filme pode ser prontamente obtida pela expressão 40.

$$\rho_{sh} = d \cdot R_{sh} \quad (\Omega \cdot \text{cm}) \quad \text{Eq. 40}$$

7.8.1 – Caracterização da Resistência Elétrica

A forma mais direta de medir R_{AM} é preparar uma amostra retangular do filme, medir sua resistência e dividir este valor pelo número de quadrados de material compreendidos entre os terminais de medição, conforme descrito no esquema da Figura 21A (Pinho, 1990). Este método de medida é muito utilizado principalmente devido à simplicidade do aparato envolvido, permitindo que não seja necessário à fabricação de amostras em formatos específicos. (Pinho, 1990).

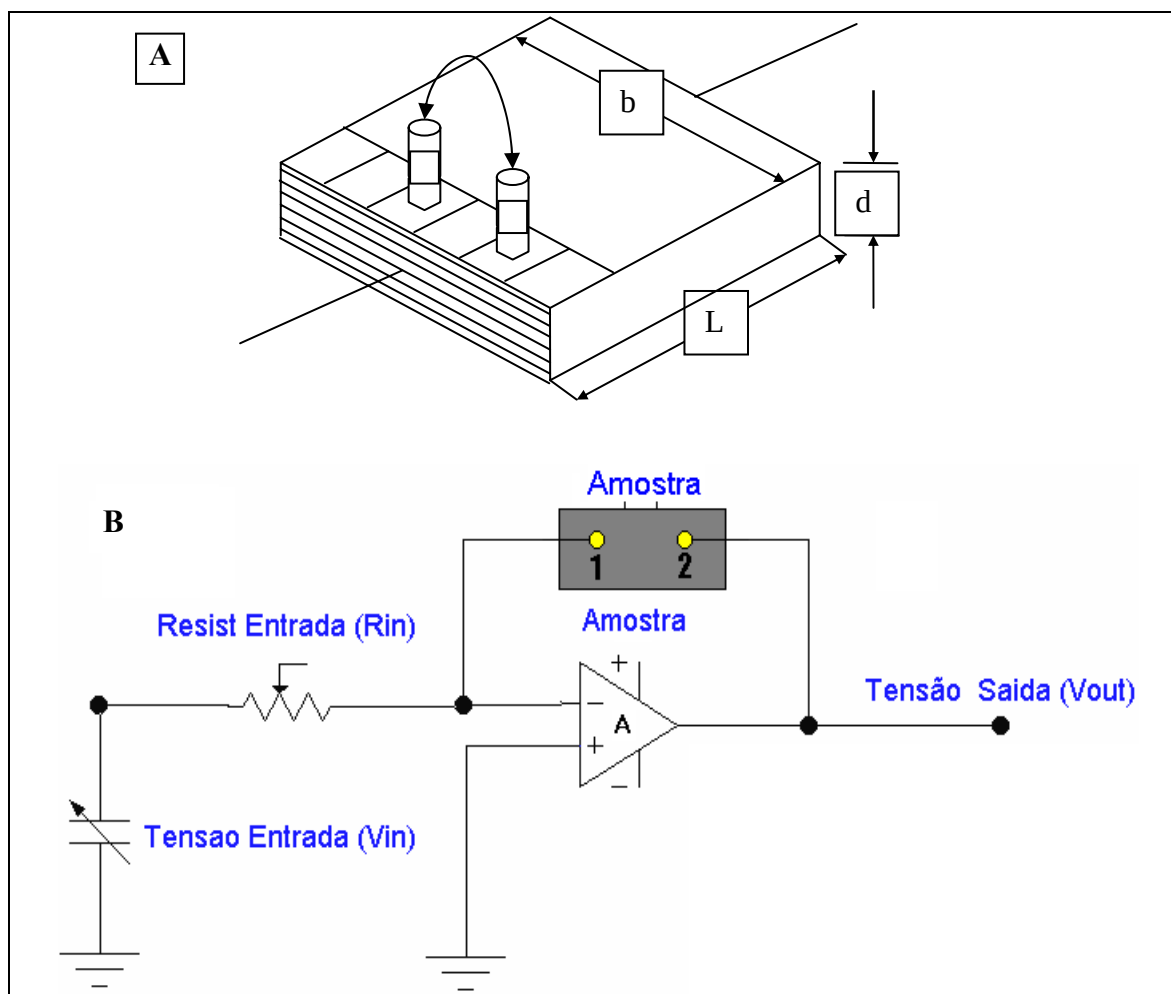


Figura 21 – Sistema de Medida Elétrica: A) Esquema de Medição de resistência elétrica (R_{AM}); B) Esquema do amplificador operacional;

Entretanto, devido à elevada resistividade dos filmes de ZEI, foi utilizado um sistema amplificador do sinal denominado de *amplificador operacional* que é usado em equipamentos eletrônicos (Skoog, 2002), quando se faz necessário a ampliação de um sinal de baixa amplitude. Na Figura 21A, mostra-se o esquema do sistema de medida que foi utilizado para a obtenção da resistência de folha da amostra e na figura 21B o esquema do amplificador operacional que foi acoplado ao sistema indicado na Figura 21A, para a determinação de R_{AM} (Pinho, 1990).

Na Figura 21B observa-se a existência de um amplificador operacional (A) em configuração inversora que é ligado às pontas de contato com a amostra, gerando uma corrente (i) que fluirá pela amostra, gerando uma tensão de saída (V_{out}). A tensão (V_{in} e V_{out}) medidas conjuntamente a resistência (R_{in}) são empregadas no cálculo da resistência da amostra analisada, conforme equação 41 (que foi obtida a partir da combinação das equações 39 e 40) (Pinho, 1990).

$$\frac{V_{in}}{R_{in}} = -\frac{V_{out}}{R_{AM}} \quad \text{Eq. 41}$$

$$\rho_{AM} = \frac{V_{out} \cdot R_{in}}{V_{in}} \cdot d \quad \text{Eq. 42}$$

Onde a partir da resolução da equação 39 foi possível obter a resistividade dos filmes.

CAPÍTULO IV –RESULTADOS E DISCUSSÃO

8.0 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

8.1 – Informações Gerais

Durante o período compreendido para o desenvolvimento desta tese de doutorado, foram necessárias diversas modificações no planejamento inicial, bem como a alteração no sistema de SPP tradicional, para que fosse possível a obtenção de filmes com as características necessárias, a aplicação como eletrólito (filmes densos, ausentes de trincas, poros, elevada homogeneidade e com a concentração do dopante dentro do valor esperado para a obtenção da fase cúbica).

A principal inovação desta tese foi à alteração do sistema de spray pirólise, com a introdução de movimento equatorial (MESP) ao bico atomizador, que além de resultar na confecção de patente depositada no INPI, viabilizou a obtenção dos filmes com as características morfológicas para aplicação como eletrólito. As modificações do sistema de deposição foram realizadas com base na observação experimental do autor, que os filmes depositados pelo sistema SPP tradicional apresentavam heterogeneidades superficiais, provenientes da distribuição irregular do spray sobre o substrato. Assim optou-se pela movimentação horizontal do bico sobre o substrato, através de um mecanismo similar aos processos das impressoras comerciais realizada rotineiramente na impressão de papel. Estas modificações tornaram-se o grande diferencial desta tese de doutorado, pois, possibilitaram o melhor controle de alguns parâmetros de deposição, em especial, a temperatura de deposição. O mecanismo de melhoria do controle da temperatura de deposição, encontra-se relacionado ao aumento da eficiência da troca de energia térmica, entre o sistema filme+substrato+fonte de calor, causado pelo movimento do bico sobre o substrato. Este controle dos parâmetros alterou para melhor as propriedades morfológicas, conforme será mostrado nos itens seguintes e proporcionou ganhos acentuados na reprodutibilidade dos filmes que é um dos pontos mais problemático da técnica de spray pirólise.

Utilizando o sistema MESP e comparando com o sistema de spray pirólise tradicional, foram produzidos filmes com as melhores propriedades para a aplicação como eletrólito com 8 % em mol de ZEI, tratados termicamente a 1000 °C pelo período de 4 horas. Destes conforme já esperado o filme com 8% em mol apresentou as melhores características para a aplicação como eletrólito de pilhas a

combustível de óxido sólido (PaCOS). Os estudos sobre as propriedades morfológicas foram obtidos pela combinação das técnicas de microscopia ótica e de força atômica. Sendo realizado um planejamento estatístico não-fatorial, visando relacionar e quantificar as principais mudanças na morfologia dos filmes de ZEI, pelas modificações introduzidas pelo sistema de deposição MESP.

Também foram realizados estudos das estruturas destes filmes através da técnica de difração de raios-X e de análise química quantitativa, utilizando a técnica de fluorescência de raios-X de energia dispersiva. A caracterização elétrica dos filmes foi realizada por medidas de resistência de folha e pela obtenção da energia de ativação de Arrhenius dos filmes produzidos, através da medida da condutividade elétrica com a temperatura de medida dos filmes.

8.2 - Rugosidade e espessura dos filmes

Neste projeto foram depositados filmes das amostras de ZEI com concentração 6% em mol, 8% em mol e 10 % em mol, tratados termicamente a 1000 °C pelo período de 4 horas, com o sistema de deposição tradicional e em movimento. As medidas de espessura e rugosidade dos filmes depositados foram realizadas utilizando duas técnicas distintas: o perfilômetro DEKTAK IIA e microscópio de força atômica (AFM).

Na Figura 22 encontra-se a representação gráfica observada durante as análise de espessura no perfilômetro para um filme com 8% em mol de ZEI, depositados por 15 minutos, com fluxo de 0,5 mL/ min, tratados termicamente a 1000 °C pelo período de 4 horas. Neste ensaio, utilizaram-se amostras crescidas em substratos de quartzo, nas quais se criou uma zona descoberta e sem filme depositado (resultado de um efeito de máscara utilizado durante a deposição, denominado *degrau*), possibilitando que o perfilômetro registrasse a diferença de altura do degrau (que está aproximadamente na linha base zero do eixo y do gráfico da Figura 22) para a zona com filme depositado no substrato (que encontra-se entre as linhas de 20 e 40 μm no eixo y do gráfico da Figura 22), determinando a espessura do filme pela diferença entre os patamares, conforme visualizado na imagem da Figura 22.

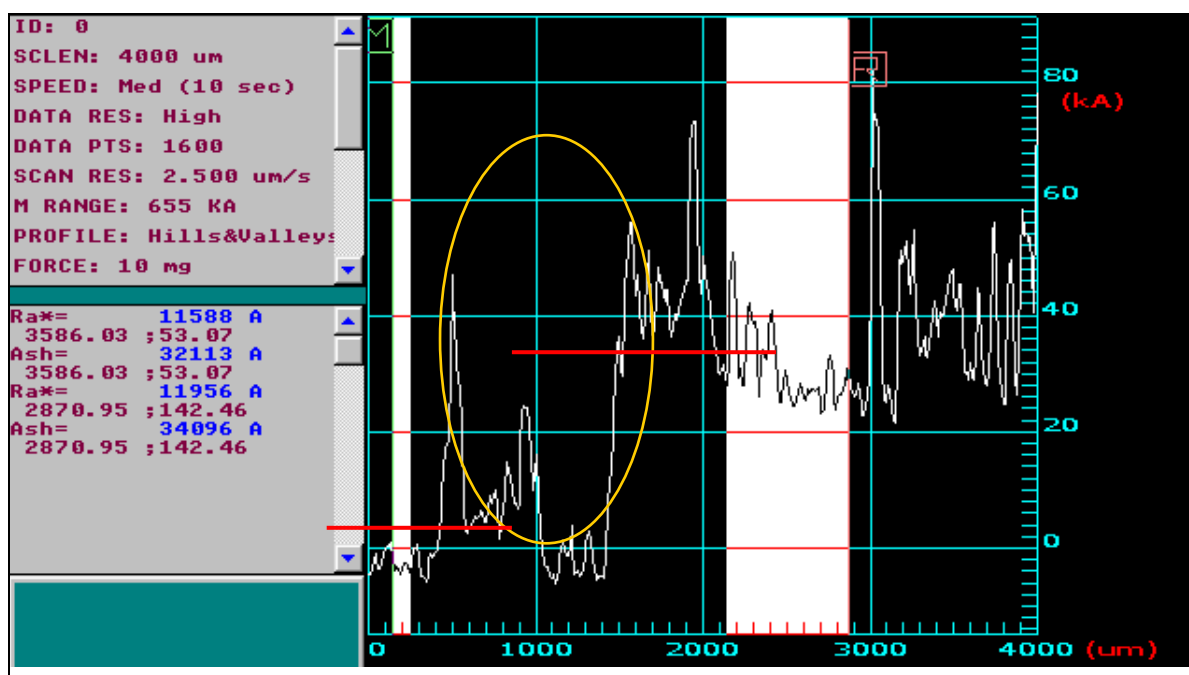


Figura 22 – Representação gráfica das medidas de espessura de ZEI 8% em mol

A maior dificuldade encontrada no processo de medição da espessura foi à obtenção de um degrau, que tivesse a distribuição homogênea para realização da medida. Pois, ocorreram diversos problemas relacionados ao contorno de borda, como partículas de sais precipitados nas proximidades do degrau, aumento da espessura e rugosidade no contorno (ver Figura 23), que provocaram o aumento do erro da medida. A precipitação das partículas é proveniente do processo de evaporação do solvente, nas gotículas do spray, causando a formação de pequenos núcleos salinos, que impedem à formação do filme.

Observa-se na Figura 22 que o degrau (circulo amarelo) apesar de aparecer no gráfico com boa definição, sofreu interferências (desvios da linha base próxima a zero) dos picos provenientes da passagem da agulha do perfilômetro sobre pequenas esferas de sal precipitado (ver Figura 23), que elevaram muito a rugosidade dos filmes, dificultando a determinação com maior precisão da espessura dos filmes. Visando amenizar o efeito destes picos interferentes na medida da espessura, optou-se por aumentar a distância percorrida para cerca de 1 mm pela agulha do perfilômetro (verifica-se pela distância percorrida em milímetro no eixo X do gráfico da Figura 22), antes e depois do degrau (representado pelas linhas em vermelho na Figura 22) para a determinação da espessura.

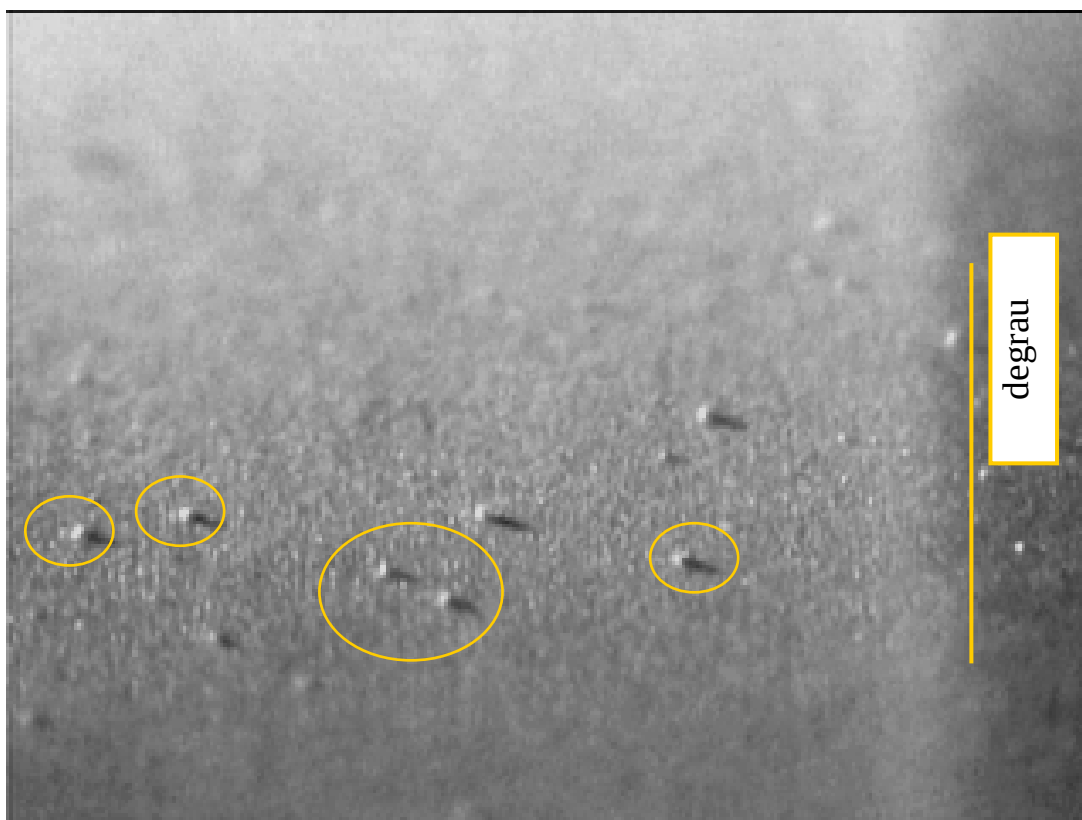


Figura 23 – Foto do Filme de ZEI 8% em mol durante ensaio no perfilômetro

Na Figura 23 tem-se uma foto tirada durante as medidas de espessura no perfilômetro, com aumento de 40 vezes. Encontra-se indicada a sombra proveniente da diferença de textura entre o filme e o substrato de quartzo, que caracteriza a formação do degrau, onde a parte mais clara da foto indica o reflexo da luz pelo quartzo e a parte mais escura, encontra-se localizado o filme. Destaca-se na foto a presença de pequenas esferas ou particulados, que foram produzidos durante o processo de deposição pela precipitação do soluto, prejudicando conforme citado anteriormente, a maior precisão nas medidas de espessura. Observa-se nos gráficos da Figura 24, as curvas de espessura em função do tempo de deposição dos filmes, que foram depositados com temperatura de 300 °C, fluxo médio de 0,5 mL/min, tratados termicamente a 1000 °C pelo período de 4 horas. Nestas curvas observa-se o erro das espessuras medidas pelo perfilômetro, em especial para os filmes com elevado tempo de deposição pelo sistema tradicional, que estão relacionadas à interferência nas medidas de particulados derivados dos sais precipitados. No caso dos filmes depositados pelo MESP com baixo tempo de deposição, acrescenta-se como fator complicante a pequena espessura dos filmes, que são pouco maiores que o diâmetro de alguns destes aglomerados salinos, provocando o aumento do erro medido pelo perfilômetro.

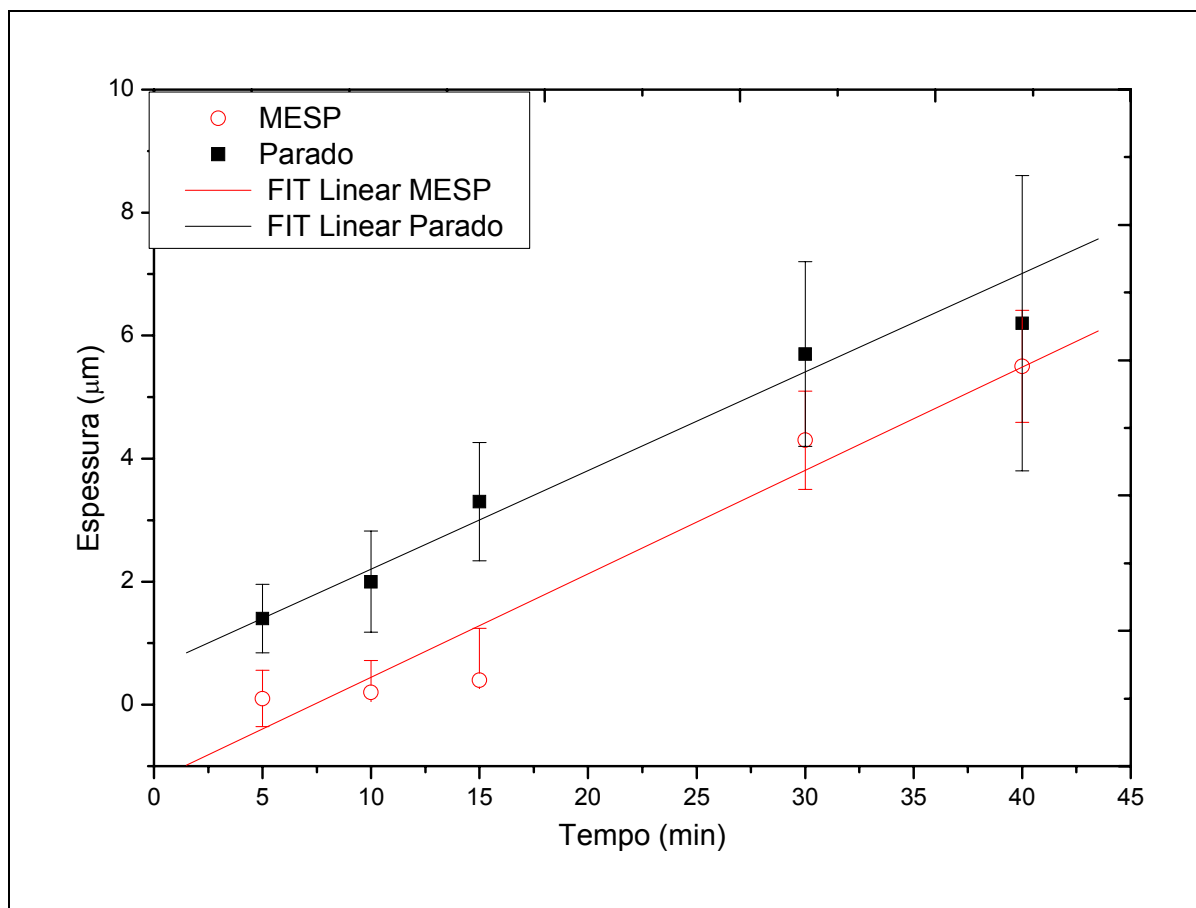


Figura 24 – Curva Experimental da variação da espessura vs tempo de deposição para filmes de ZEI depositados pelo sistema tradicional e MESP, com temperatura de 300 °C, fluxo médio de 0,5 mL/min.

Na Figura 24 observa-se que a espessura dos filmes, depositados pelo sistema tradicional são sempre superiores que a espessura dos filmes depositados nas mesmas condições, pelo sistema MESP. Este comportamento está relacionado à maior taxa de deposição de filmes para o sistema parado (conferir resultados na Tabela 7), que provocou o crescimento mais rápido dos filmes. Entretanto, o ganho de massa pronunciado, provocado pela maior taxa de deposição, acarreta o aparecimento de maior número de imperfeições superficiais dos filmes (como poros, elevada rugosidade, trincas), que prejudicam a morfologia e seu desempenho de acordo com sua aplicação, em especial, para os eletrólitos de PaCOS.

A partir da regressão linear das curvas da Figura 24, foi possível descrever as equações que relacionam o crescimento do filme com o tempo de deposição, que fornece uma estimativa da espessura de outros filmes depositados nas mesmas condições (com temperatura de 300°C, fluxo médio de 0,5 mL/min, $P_{\text{gás arraste}} = 1,0$ bar, tratados termicamente a 1000°C pelo período de 5 horas) nos intervalos dos tempos descritos:

Filmes MESP	
$\text{Esp}(\mu\text{m}) = (-1,24 \pm 0,60) + (0,17 \pm 0,03)t$	Eq. 43
$R=0,969$ e $P=0,006$	
Filmes SP Tradicional	
$\text{Esp}(\mu\text{m}) = (0,60 \pm 0,64) + (0,16 \pm 0,05)t$	Eq. 44
$R=0,987$ e $P=0,002$	

Na Tabela 8 são apresentados resumidamente os resultados obtidos de espessura e rugosidade dos filmes de ZEI nas concentrações de 6, 8 e 10% em mol, tratados termicamente a 1000°C pelo período de 4 horas, obtidos diretamente da leitura do perfilômetro, para diferentes tempos de deposição.

Tabela 8 – Resumo de Espessura e Rugosidade de Filmes de ZEI

Tipo	Amostra	Fluxo (mL/min)	[ZEI] %mol	t (min)	Espessura (μm)	TX Deposição ($\mu\text{m}/\text{min}$)	Rugosidade (μm)
MESP	G1b	0,5 $\pm$ 0,1	8	5	0,14 $\pm$ 0,46	0,0270 $\pm$ 0,0092	0,062
	G1d	0,4 $\pm$ 0,1	8	10	0,23 $\pm$ 0,52	0,0228 $\pm$ 0,0052	0,122
	A1	0,5 $\pm$ 0,1	8	15	0,42 $\pm$ 0,84	0,0279 $\pm$ 0,0056	0,136
	B4	0,4 $\pm$ 0,1	8	30	4,32 $\pm$ 0,80	0,1439 $\pm$ 0,0027	0,621
	B2	0,3 $\pm$ 0,1	8	40	5,45 $\pm$ 0,91	0,1363 $\pm$ 0,0023	1,007
	G1F	0,5 $\pm$ 0,1	10	30	4,52 $\pm$ 0,62	0,1506 $\pm$ 0,0015	0,897
	A6m	0,4 $\pm$ 0,1	6,0	30	2,40 $\pm$ 0,60	0,0801 $\pm$ 0,0020	0,599
Parado	B1	0,5 $\pm$ 0,1	6,0	20	4,44 $\pm$ 1,87	0,2221 $\pm$ 0,0094	2,873
	G2B	0,5 $\pm$ 0,1	10	15	2,52 $\pm$ 1,16	0,1677 $\pm$ 0,0168	1,163
	G1A	0,5 $\pm$ 0,1	8	5	1,45 $\pm$ 0,56	0,2893 $\pm$ 0,0111	0,556
	G3E	0,6 $\pm$ 0,1	8	10	2,04 $\pm$ 0,82	0,2038 $\pm$ 0,0082	0,917
	O4	0,5 $\pm$ 0,1	8	15	3,31 $\pm$ 0,96	0,2206 $\pm$ 0,0064	1,159
	YC6	0,5 $\pm$ 0,1	8	30	5,72 $\pm$ 1,50	0,1907 $\pm$ 0,0050	3,501
	YC7	0,3 $\pm$ 0,1	8	40	6,25 $\pm$ 2,40	0,1561 $\pm$ 0,0060	4,402

Observa-se na Tabela 8 que a rugosidade dos filmes foi elevada, onde verifica-se que independente da concentração (6, 8 e 10 % em mol) a rugosidade dos filmes do sistema de deposição tradicional tende a ser maior que os filmes do sistema de deposição MESP, quando aumenta do tempo de deposição.

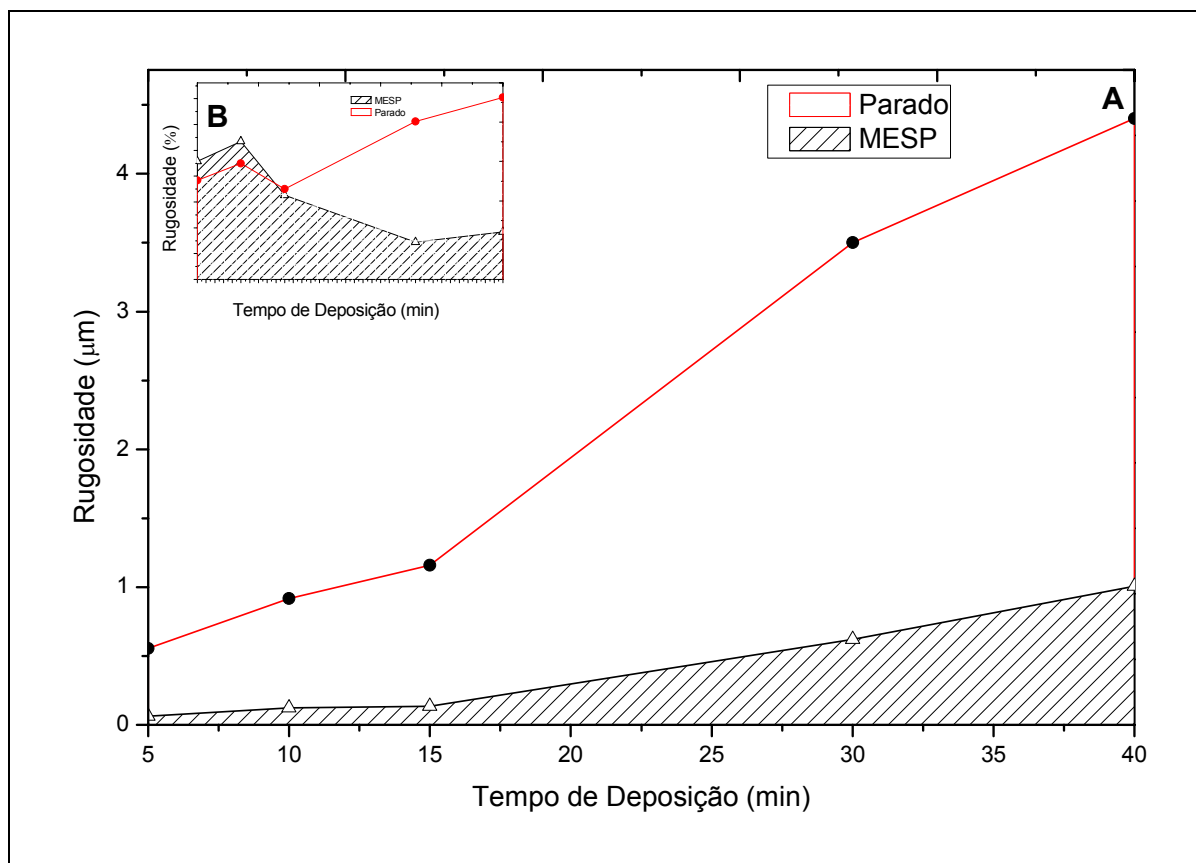


Figura 25 – Efeito do sistema de deposição tradicional e movimento, na rugosidade dos filmes com a variação do tempo de deposição, com temperatura de 300°C, fluxo médio de 0,5 mL/min: A) relação com a rugosidade em micra; B) relação com a rugosidade em percentual.

Na Figura 25 observa-se os gráficos obtidos a partir dos resultados da Tabela 7, relacionado à variação da rugosidade com o tempo de deposição, para filmes de ZEI 8% em mol depositados pelo sistema de spray pirólise tradicional e modificado. Acompanhando o comportamento da curva da Figura 25A, observa-se que a rugosidade de ambos os sistemas de deposição, parado e MESP (região hachurada abaixo das curvas) tende a aumentar proporcionalmente ao tempo de deposição. Entretanto, os filmes obtidos pelo sistema de deposição MESP apresentam menor rugosidade durante todo o intervalo de tempo, mostrando que a modificação do sistema interfere positivamente na rugosidade superficial dos filmes, quando comparado ao sistema de deposição tradicional. Este comportamento está relacionado à melhor distribuição do spray sobre o substrato, durante a deposição dos filmes pelo sistema MESP.

Na Figura 25B têm-se as curvas, mostram o comportamento da rugosidade percentual dos filmes com a variação do tempo, para ambos os sistemas de

deposição, sendo que a rugosidade percentual foi calculada a partir da relação da rugosidade em micra, pela espessura dos filmes em micra. É interessante notar na Figura 25B que no início da deposição (tempo de 5 minutos), os filmes do MESP apresentam rugosidade um pouco maior do que os filmes depositados pelo sistema parado. Com o aumento do tempo de deposição, ocorre a inversão deste comportamento, tendo os filmes do sistema modificado apresentado menor rugosidade, com percentuais bem inferiores aos filmes depositados pelo sistema tradicional.

A elevada rugosidade para o sistema MESP, em tempos menores que 15 minutos de deposição está relacionada com a precipitação de sais na superfície dos filmes, que foi discutido anteriormente. A influência destas partículas salinas na leitura do perfilômetro está relacionada à pequena espessura dos filmes depositados pelo MESP, para tempo de deposição inferior a 15 minutos. Já que devido à pequena espessura, o desvio na leitura durante a passagem da agulha do perfilômetro sobre as partículas, torna-se muito grande provocando o aumento da rugosidade e também, o erro da análise deste parâmetro. Este resultado encontra-se em concordância a elevada taxa de deposição (ver Tabela 8) obtida para os filmes, que encontra-se diretamente relacionada ao aumento da rugosidade.

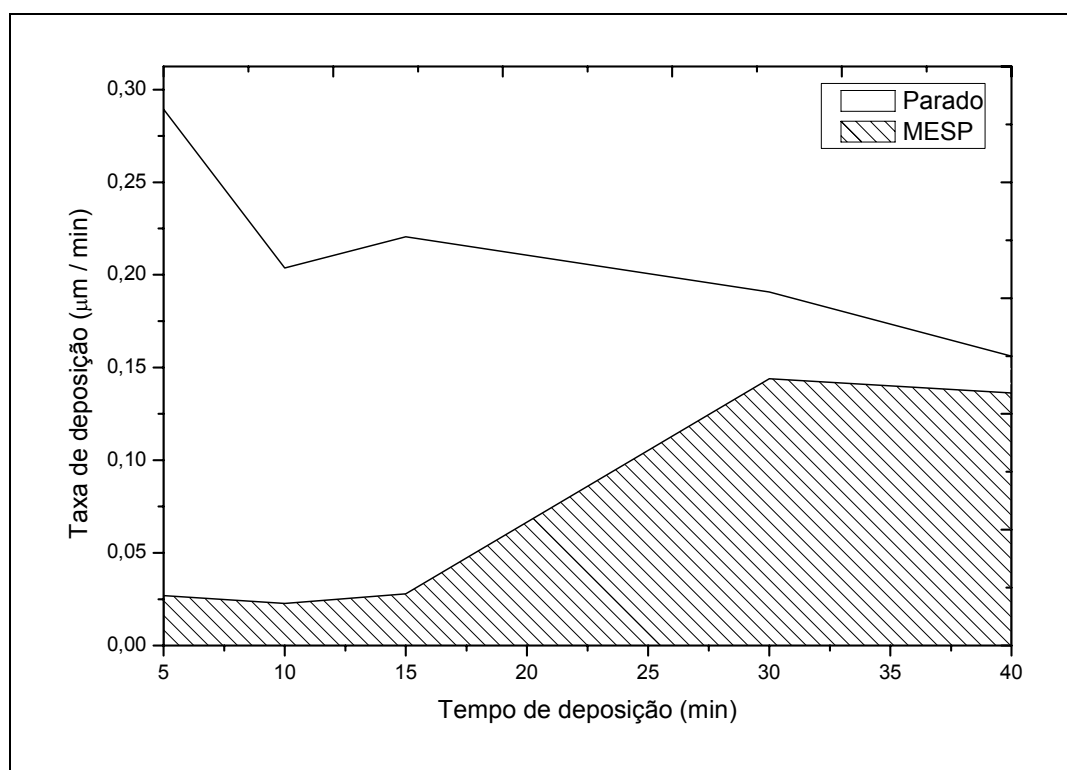


Figura 26 – Curva da taxa de deposição em função do tempo para filmes de ZEI 8% em mol, com temperatura de 300°C, fluxo médio de 0,5 mL/min.

Com os resultados da Tabela 8 foi possível a construção do gráfico apresentado na Figura 26, mostrando a variação da taxa de deposição dos filmes de ZEI como tempo. Estes resultados são muito importantes, pois, conforme discutido na revisão bibliográfica a taxa de deposição está direta e proporcionalmente, relacionada à rugosidade. Assim no gráfico da Figura 26 observa-se que a pequena taxa de deposição inicial para os filmes do sistema em movimento, corrobora com a suposição de que a elevada rugosidade inicial deste filme, estando relacionada à cobertura heterogênea do substrato (formado da presença de partículas salinas), o que acarretou no aumento da rugosidade. Sendo que o comportamento da curva para os filmes depositados pelo MESP indica que a taxa de deposição, tende a se manter muito baixa até o tempo de 15 minutos, sofrendo um rápido aumento e nova estabilização em seus valores, para tempos superiores a 30 minutos de deposição.

Para os filmes do sistema tradicional, o gráfico na Figura 26 indica que no início da deposição a taxa de deposição é muito elevada, fazendo com que o filme cresça rapidamente, em seguida a taxa de deposição dos filmes do sistema parado tende a diminuir, mantendo-se, entretanto com seus valores sempre superiores aos filmes depositados pelo sistema MESP. Os valores médios da taxa de deposição para o sistema MESP e parado, foram de 0,16 e 0,21 $\mu\text{m}/\text{min}$, respectivamente. Vale frisar que no início da deposição para o sistema parado a taxa de deposição foi de 0,29 $\mu\text{m}/\text{min}$, enquanto para o sistema MESP foi de 0,027 $\mu\text{m}/\text{min}$. O que explica a grande diferença observada nas espessuras dos filmes até o tempo de 30 minutos de deposição (ver Tabela 8), o que reforça a explicação do comportamento da rugosidade dos filmes depositados pelo MESP apresentada anteriormente.

Logo, observa-se que a influencia do aumento da taxa de deposição na rugosidade, torna-se mais evidente quando se compara a rugosidade percentual média (calculada pela relação rugosidade em micra sobre a espessura em micra) dos filmes do sistema MESP de 23,53%, em detrimento ao valor médio calculado da rugosidade de 50,03% dos filmes depositados pelo sistema SP tradicional. Onde esta discrepância de valores, ocorre porque os filmes do SP tradicional são formados muito rapidamente, tendendo a apresentar a distribuição de camadas mais heterogênea e com elevada quantidade de defeitos superficiais (como fissuras, poros fechados e abertos, protuberâncias e partículas salinas precipitadas) quando comparados ao sistema de deposição MESP.

8.3 – Caracterização Morfológica

Foi realizada a divisão da caracterização morfológica dos filmes de acordo com a técnica empregada: análise de regiões microscópicas (quando utilizada a microscopia ótica) e análise de regiões micro e nanoscópicas (quando utilizada a técnica de microscopia de força atômica). Sendo focado principalmente o aparecimento de trincas, poros, tamanho e distribuição de grãos nos filmes depositados, que são os defeitos morfológicos que mais afetam o eletrólito de PaCOS. Para auxiliar nos trabalhos das imagens obtidas foram utilizados os softwares Nanoscope control 5.12r5 versão demo, desenvolvida Digital Instruments (utilizada nas micrografias de AFM) e o software de análise de imagem ImageJ 1.38x de domínio publico. Estes softwares muito acrescentaram nas análises das micrografias, possibilitando a utilização de diversos recursos.

8.3.1 – Microscopia Ótica

Nesta tese foi utilizado o microscópio ótico como ferramenta de caracterização da morfologia microscópica, com aumentos de 200 e 400 vezes. Os resultados apresentados mostraram que a alteração dos parâmetros fluxo, tempo e temperatura de deposição afetam a morfologia dos filmes já tratados termicamente a 1000°C pelo período de 4 horas, principalmente, as características morfológicas relacionadas diretamente ao eletrólito: porosidade, rugosidade e trincas. Na Figura 27 e 28 A/B são observadas micrografias dos filmes de ZEI 8% em mol em diferentes substratos, verificando-se que esta alteração acarretou em mudanças na rugosidade e na aparência superficial dos filmes. Quando o filme é depositado em substrato de vidro (Figuras 27B e 28A), torna-se visível a presença de estruturas assemelhando-se a poros fechados, principalmente, se utilizado o método de SP tradicional (Figura 28A), o que conforme explicado anteriormente deve estar relacionado à elevada taxa de deposição dos filmes obtidos no sistema tradicional. No filme depositado em substrato de ZEI comercial (ver Figura 27A), verifica-se a presença poucas deformações superficiais (indicadas pelos pontos escuros), que devem ter se formado durante a deposição. A distribuição mais homogênea dos filmes depositados em substrato de ZEI (comparado aos filmes depositados nos outros substratos), está relacionada às tensões térmicas resultantes da diferença dos coeficientes de expansão térmica da ZEI e dos substratos de vidro e quartzo, gerando trincas e deformações no filme depositado.

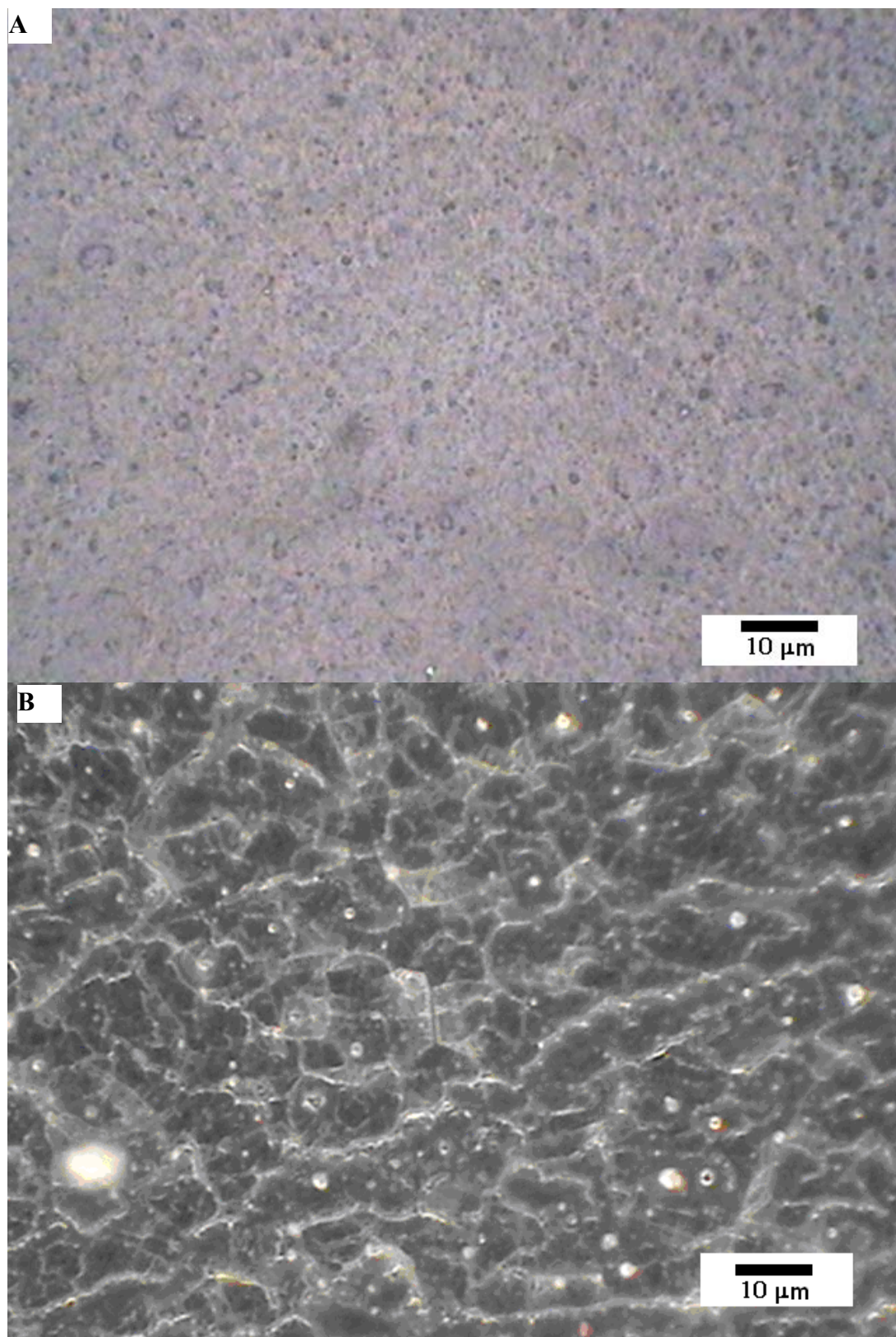


Figura 27 - Imagens de microscopia ótica com 400X de aumento de filmes depositados pelo MESP de ZEI 8% em mol, 1,0 mL/min, temperatura de 400°C e tempo de 40 min, em substratos; A) zircônia comercial; B); Vidro;

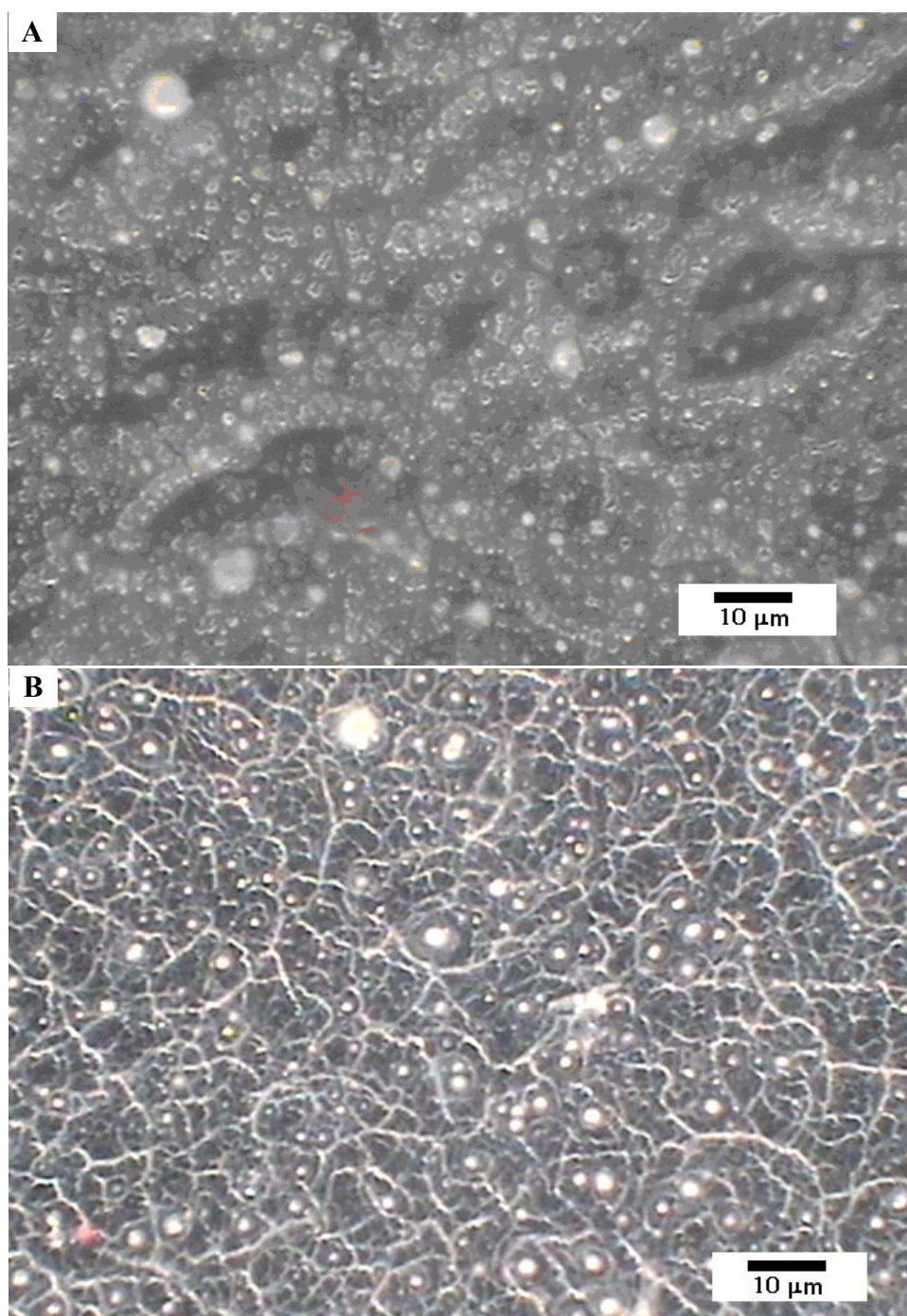


Figura 28 – Imagens de microscopia ótica com 400X de aumento de filmes de ZEI 8% em mol, depositados pelo sistema tradicional, 1,0 mL/min, temperatura de 400°C e tempo de 40 min em substratos: A) Vidro SP e B) Quartzo.

Na Figura 28 A/B observa-se a presença de deformações e de partículas que elevam a rugosidade dos filmes depositados em quartzo, comparado aos filmes depositados em substrato de zircônia (Figura 27A), que se apresenta mais homogêneo. O efeito dos parâmetros de deposição (temperatura, tempo e fluxo) na morfologia dos filmes é visualizado na Figura 29, onde se verifica alterações como a presença de partículas salinas, de trincas e fissuras.

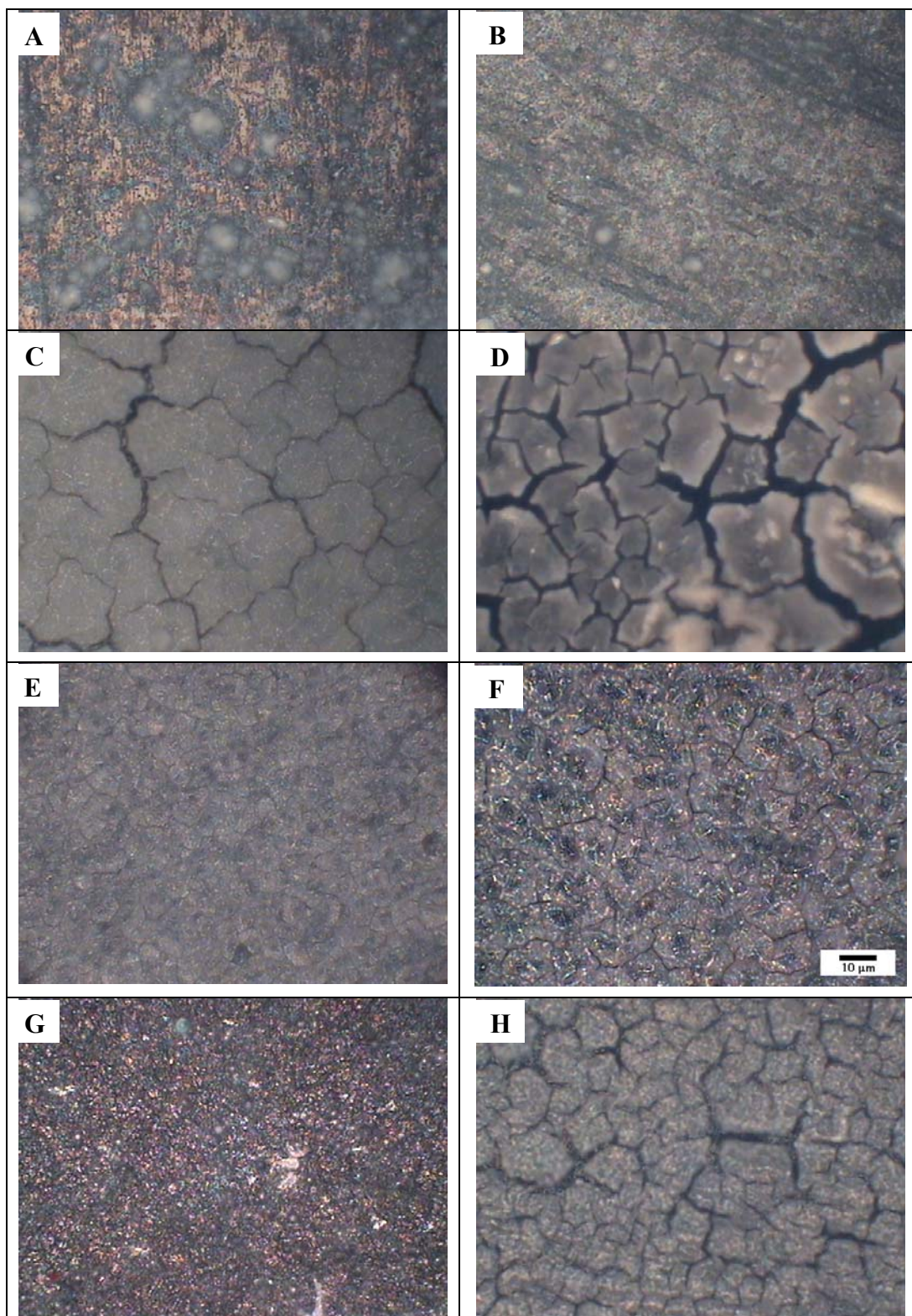


Figura 29 – Microscopia ótica dos filmes ZEI 8%M depositados pelo MESP, com 200X de aumento, campo claro: A) 600°C 45 min-1,5 mL/min; B) 500°C 30 min-1 mL/min; C) 400°C 45 min-1,5 mL/min; D) 350°C 45 min-2 mL/min; E) 350°C 15 min-1,5 mL/min; F) 300°C 30 min-1,5 mL/min; G) 300°C 15 min-0,5 mL/min; H) 250°C 15 min-2 mL/min;

Na Figura 29A e B (depositados pelo MESP) pode ser observada uma grande quantidade de partículas de formato esférico que são formados a partir de sal precipitado sobre o filme. Estes sais, conforme mencionou Perednis et al (Perednis et al, 2005), são formados durante a deposição devido a elevada temperatura deposição (Figura 29A – 500°C e B – 600°C). Este mecanismo está relacionado à precipitação dos solutos, pois, quando a temperatura de deposição está acima do valor ideal, os sais dissolvidos na gota da solução atomizada, começam a precipitar devido à evaporação do solvente, antes de atingir o substrato. Logo, quando a gota com as partículas de sais precipitados atingem o substrato, os sais ficam distribuídos sobre a superfície do filme, conforme se verifica nas imagens.

Na Figura 29C, D, E e F observa-se nas imagens a presença de trincas e fissuras em quantidade variável, que conforme relatado na literatura (Dourado et al, 2006; Perednis et al, 2005), estão relacionados a choques térmicos causados pelo resfriamento excessivo dos filmes durante a incidência do spray, no substrato/filme pré-aquecido. Nas imagens da Figura 29C, D, F e H que foram depositados nas temperaturas de 400°C, 350 °C, 300°C e 350°C, as trincas observadas nas imagens foram causadas pela combinação sinérgica do fluxo e o tempo de deposição elevado (fluxo de 1,5 – 2,0 mL/min e tempo de 15- 45 minutos). O filme da Figura 29E e G observam-se menor quantidade de trincas e fissuras, devido principalmente a redução da temperatura de deposição. Sendo que para ambos os filmes observam-se que a diminuição do tempo de deposição, da temperatura e do fluxo proporcionou e melhoria na morfologia superficial. Na imagem da Figura 29G, têm apresentado o filme de menor fluxo e temperatura de deposição, onde se verifica pequena quantidade de trincas e fissuras.

O efeito do tempo na morfologia dos filmes de ZEI 8% em mol encontra-se indicado na Figura 30, onde as imagens indicam que para o mesmo fluxo, temperatura e variando-se o tempo de deposição, ocorrem à formação de filmes ausentes de trincas superficiais, poros abertos e/ou fechados. A análise das Figuras 30A e C, provenientes da deposição com MESP em comparação as Figuras 30B e D, provenientes da deposição SP tradicional, fica evidente que o acúmulo de partículas na superfície dos filmes é muito maior para esses últimos, causando também o aumento da rugosidade destes filmes. Este resultado corrobora com as medidas de espessura por perfilometria apresentadas na Tabela 8.

Na Figura 30E e F, verifica-se na primeira imagem, um filme denso depositado pelo sistema MESP, encontrando-se praticamente isentos de partículas

salinas, mas, com deformações superficiais, que podem ser proveniente da distribuição de camadas de filme relacionado, ao elevado tempo de deposição (35 minutos). Para a Figura 30F representando um filme depositado nas mesmas condições do anterior, mas depositado pelo sistema tradicional. Verifica-se um filme denso, com grande quantidade de partículas salinas, que elevam a rugosidade do filme comparado, com os filmes depositados pelo MESP. Estes resultados estão evidenciados pela dificuldade de ajuste da distância focal, por conseguinte, uma imagem com distorções do foco.

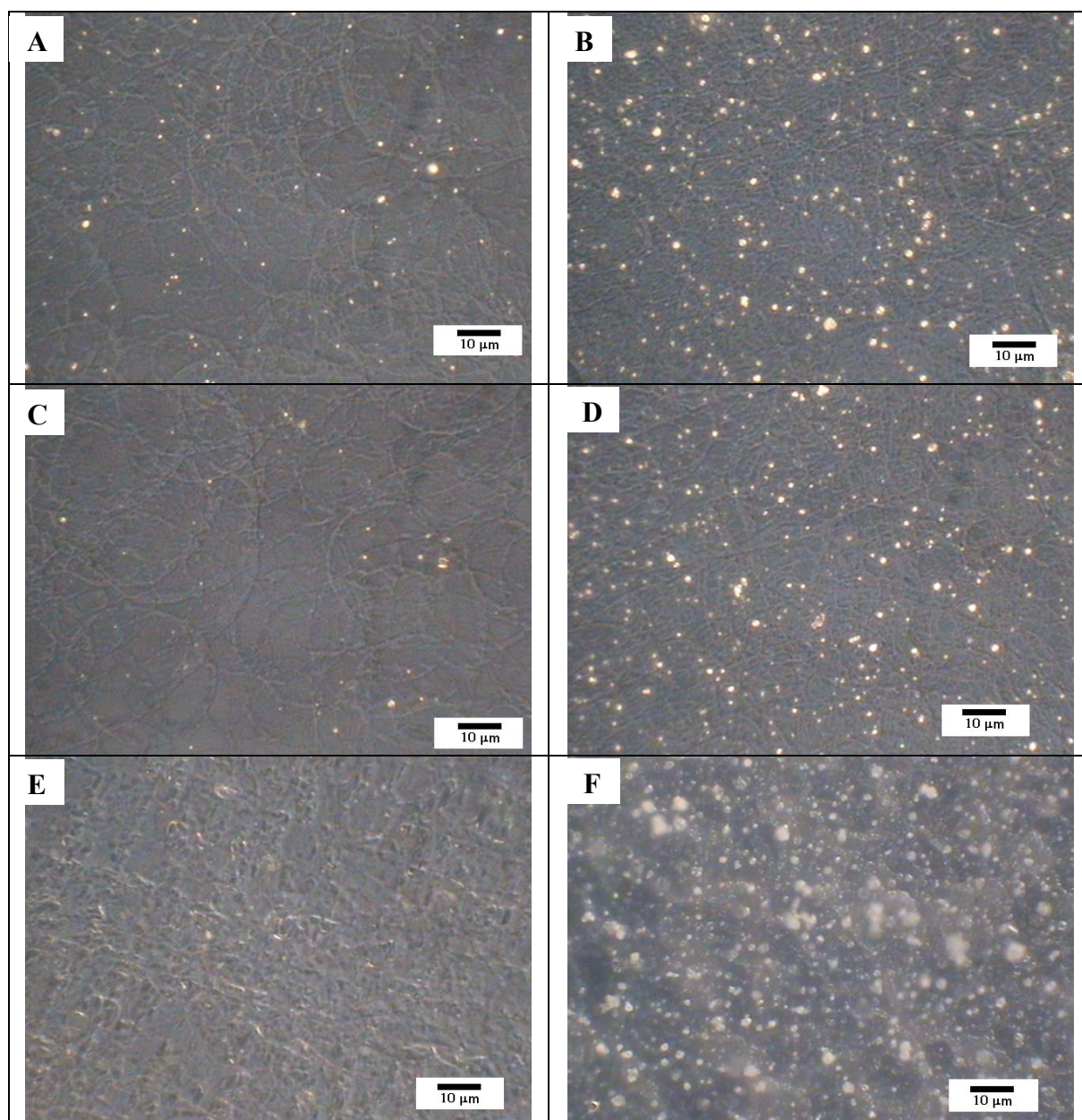
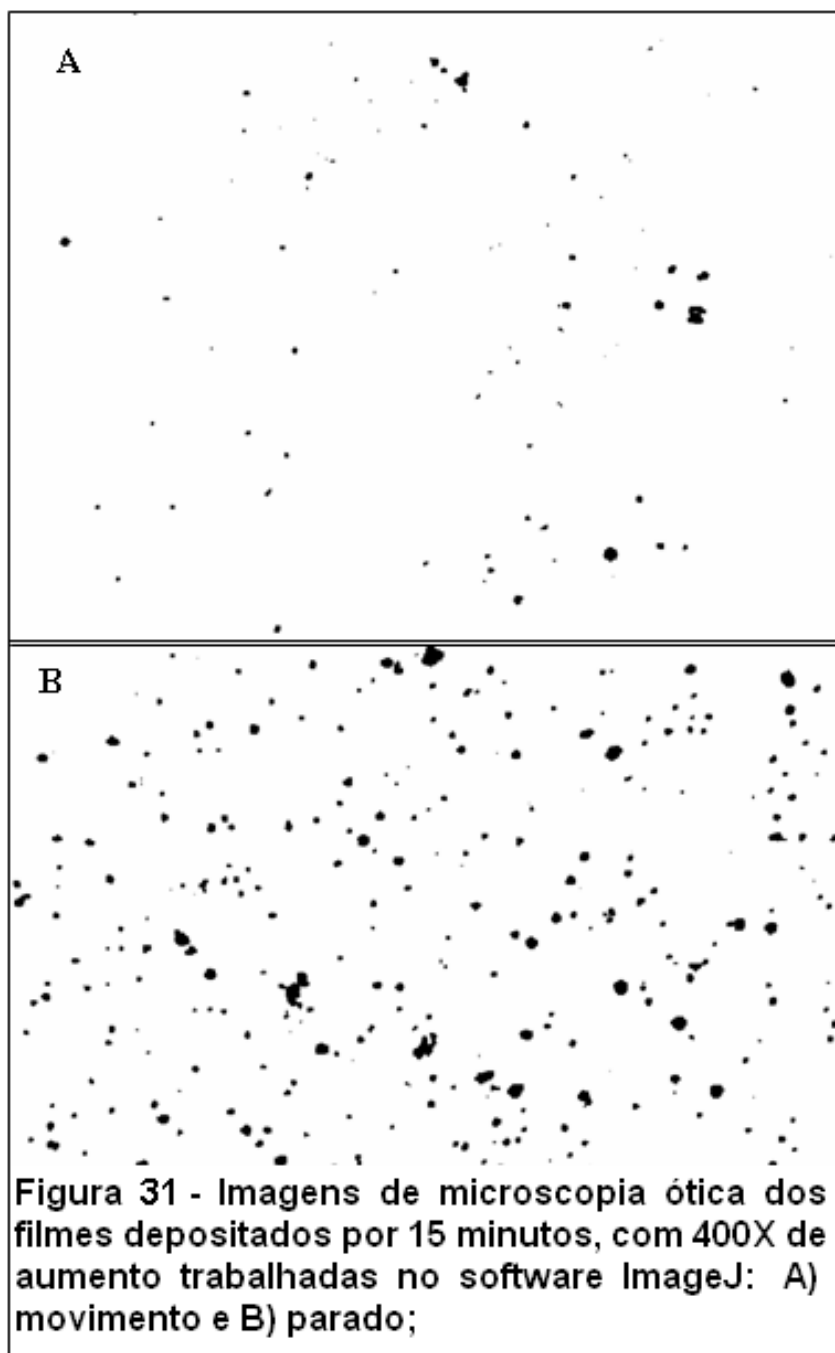


Figura 30 – Imagens de microscopia ótica dos filmes de ZEI 8% em mol, depositados com fluxo de 0,5 mL/min, 300°C, tratados a 1000°C por 4 horas, com 400X de aumento, em campo escuro: 10 minutos A) MESP e B) parado; 15 minutos C) MESP e D) parado; 35 minutos E) MESP e F) parado.



Com o auxílio do programa ImageJ foi calculada a quantidade de partículas salinas das imagens da Figura 30C e D. O programa ImageJ com o auxílio de filtros, retira da micrografia ótica somente as partículas salinas, cuja imagens filtradas pelo programa, podem ser visualizados na Figura 31. Observa-se nas imagens que para os mesmos parâmetros de deposição, os filmes obtidos pelo sistema tradicional (Figura 31B) apresenta maior quantidade de partículas salinas em sua superfície, quando comparado aos filmes

depositados pelo sistema MESP (Figura 31A).

Utilizando o Programa ImageJ foi possível a obtenção de parâmetros de quantidade de partículas salinas e da rugosidade dos filmes (a média de desvios da variação da altura, em relação ao ponto mais elevado da imagem, obtidas pelos desvios de contraste da imagem em escala de cinza) para comparação. A partir das micrografias óticas dos filmes depositados pelo sistema tradicional e o MESP (Figura 30), obtiveram-se os resultados apresentados na Tabela 9. Com estes resultados é possível verificar que os parâmetros textura e quantidade de partículas salinas apresentam-se menores para os filmes depositados pelo sistema MESP, quando comparados aos filmes depositados pelo sistema tradicional.

Tabela 9 – Resultados de Morfologia de Microscopia Ótica de Filmes ZEI

Sistema	Amostra e Parâmetros	Partíc. (qtd)		Rugosidade	
		Ad*	N**	Ad*	N**
MESP	300°C, 0,5mL/min e 10 min	387	-1,00	22044	-1,00
	300°C, 0,5mL/min e 15 min	450,0	-0,07	30597	0,09
Parado	300°C, 0,5mL/min e 10 min	430	-0,37	33567	1,00
	300°C, 0,5mL/min e 15 min	523,0	1,00	57887	0,26

* Ad – valores adimensionais, gerados a partir da divisão de pixels da imagem; **N ; valores normalizados adimensionais de (+1) a (-1)

Observa-se na Tabela 9 que comparando a quantidade de partículas dos filmes com tempos de deposição de 10 e 15 minutos para os sistemas de deposição, têm-se um aumento de 10,0% e 13,9%, respectivamente, para os filmes do sistema parado. Verifica-se na Tabela 8 que resultados indicam que o número de partículas na superfície dos filmes, tende a aumentar com o tempo de deposição, estando relacionado ao elevado gradiente de temperatura durante a incidência do spray sobre o substrato e chapa de aquecimento, que é intrínseco ao método de deposição. Entretanto conforme discutido anteriormente, as modificações do MESP tenderam a diminuir o efeito do gradiente de temperatura, devido à melhor da troca térmica durante a formação do filme, reduzindo a presença das partículas de sais.

A influência dos filmes depositados pelo sistema MESP são verificadas, quando observado os menores valores de rugosidade, comparados aos filmes do sistema parado (ver Tabela 9 – referentes às micrografias da Figura 30). Os valores obtidos para rugosidade corroboram, com os resultados de rugosidade da Tabela 8; estes mostram que os filmes depositados pelo MESP apresentam-se mais homogêneos e com menor quantidade de defeitos superficiais.

Vale frisar que os valores normalizados (N**) e adimensionais para a rugosidade (Tabela 9) foram descritos devido à necessidade de adequação aos critérios para o teste de ortogonalidade (item 7.2.3 de procedimento experimental). O procedimento de normalização foi realizado pela expressão 45, abaixo:

$$N = [X - ((X_{\max} + X_{\min})/2)] / ((X_{\max} - X_{\min})/2) \quad \text{eq. 45}$$

onde – X é o valor medido; $X_{\max}$ e $X_{\min}$ valores e máximos e mínimos do intervalo de medidas

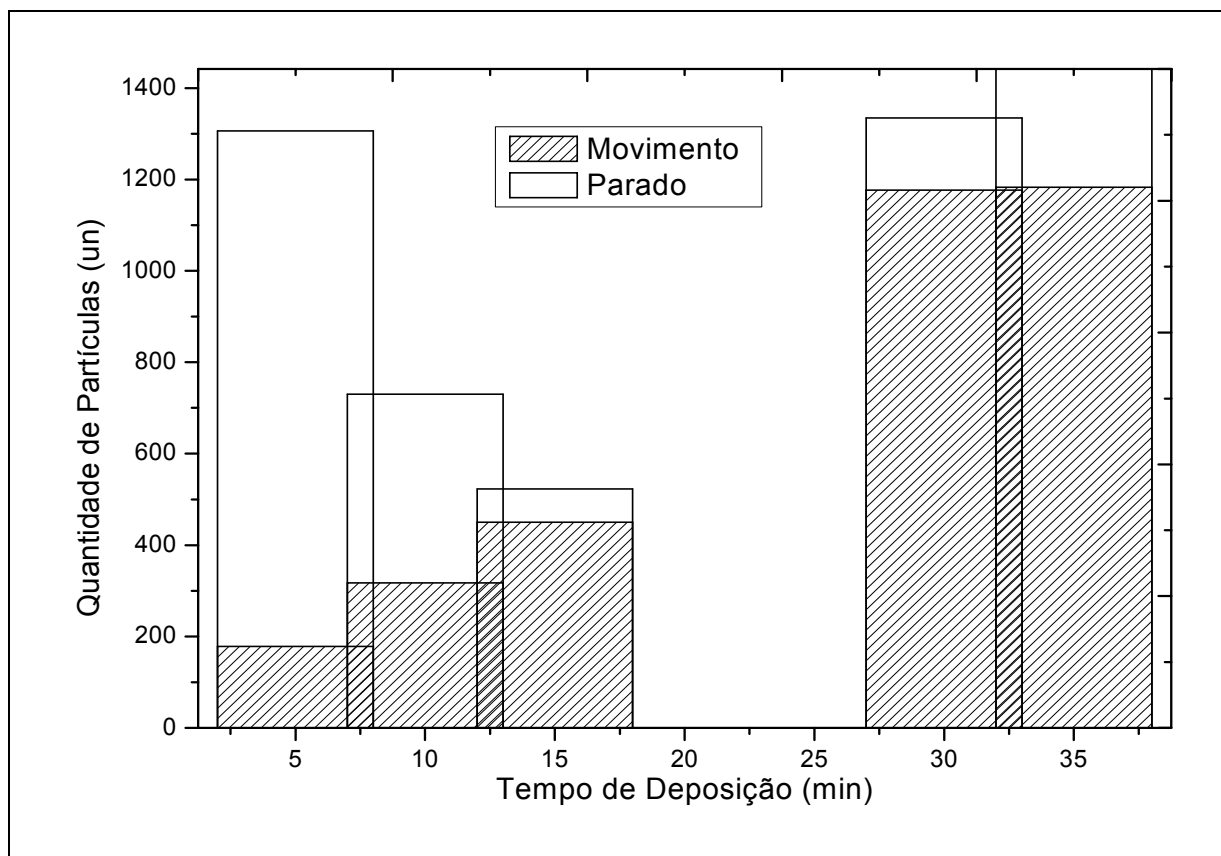


Figura 32 – Quantidade de partículas salinas das micrografias óticas, com a variação do tempo de deposição, dos filmes de ZEI 8% em mol, 0,5 mL/min, 300°C, tratados termicamente a 1000°C.

Na Figura 32 foi construído o gráfico, mostrando o comportamento da distribuição de partículas salinas com o aumento do tempo de deposição para o sistema tradicional e o sistema modificado. Observa-se para ambos os sistemas, que existe a tendência do aumento do número de partículas salinas com o aumento do tempo de deposição. Este resultado é coerente com os resultados apresentados na Figura 27, onde o aumento da taxa de deposição procede de forma equivalente. Pois, o crescimento acelerado dos filmes pode contribuir, para o aumento do gradiente de temperatura. Entretanto, pode ser visualizado no gráfico da Figura 32, que para o sistema MESP o aumento do número de partículas é gradativo, o que está relacionado ao melhor controle dos parâmetros de deposição. Neste caso em especial, o melhor controle da temperatura e taxa de deposição, fez com que camadas de filmes fossem mais bem distribuídas, resultando em um filme mais homogêneo, quando comparado ao filme depositado pelo sistema de spray pirólise tradicional. Para os filmes de ZEI, depositados pelo sistema parado observa-se que para tempos de deposição inferiores há 10 minutos, ocorre o aumento pronunciado da quantidade de partículas, o deve estar relacionado à elevada taxa de deposição.

8.4 – Planejamento Não-Fatorial dos Experimentos

Conforme foi mencionado na revisão bibliográfica e por todos os resultados apresentados, a grande variedade de parâmetros de deposição a serem controlados e o efeito destes sobre a morfologia dos filmes são muito importantes na deposição dos filmes pela técnica de spray pirólise. Logo, na busca pelo melhor controle (que foi expresso pelo aperfeiçoamento do sistema - MESP) e a necessidade de um mecanismo para melhor compreensão dos parâmetros, junto a seu efeito na morfologia dos filmes, optou-se por utilizar ferramentas estatísticas para análise dos experimentos. Estas ferramentas permitiram que as variáveis de interesse que realmente apresentam influências significativas na resposta sejam avaliadas conjuntamente.

Entretanto, um dos grandes desafios enfrentados foi à grande quantidade de experimentos que deveriam ser realizados, para a inferência de todos os resultados relacionados aos fatores estudados (temperatura de deposição, fluxo da solução, concentração da solução, tipo de sal precursor, tipo de solvente, taxa de deposição, distância do bico atomizador-substrato, tempo de deposição, temperatura de tratamento térmico, tempo do tratamento térmico, pressão do gás de arraste e o tipo de sistema (SP tradicional ou MESP)).

Na Tabela 7 do procedimento experimental, tem-se o esquema do planejamento de experimentos dos filmes tratados termicamente a 1000°C pelo período de 4 horas, observa-se que o intervalo escolhidos para os fatores avaliados, a temperatura e do tempo de deposição, apresentaram menores limites superiores e inferiores, comparados com os utilizados para o fluxo. Este intervalo escolhidos para o fluxo, está relacionado ao desconhecimento do valor de fluxo, que possibilitaria a melhor resposta nos filmes depositados. Outro fator, que muito influenciou o intervalo de medidas escolhido para o planejamento não-fatorial foi à impossibilidade de obtenção de filmes, com características que possibilitasse sua mensuração por microscopia ótica. Quando foi aumentado o tempo de deposição, temperatura e/ou fluxo por diversas tentativas ocorreram o descolamento dos filmes, conforme mostrado na Figura 33. Assim conforme observa-se na tabela 10, foram analisados o fluxo (no intervalo de 0,5 a 2,0 mL/min), a temperatura de deposição (no intervalo de 300 a 400°C) e o tempo de deposição (no intervalo de 15 a 45 min)

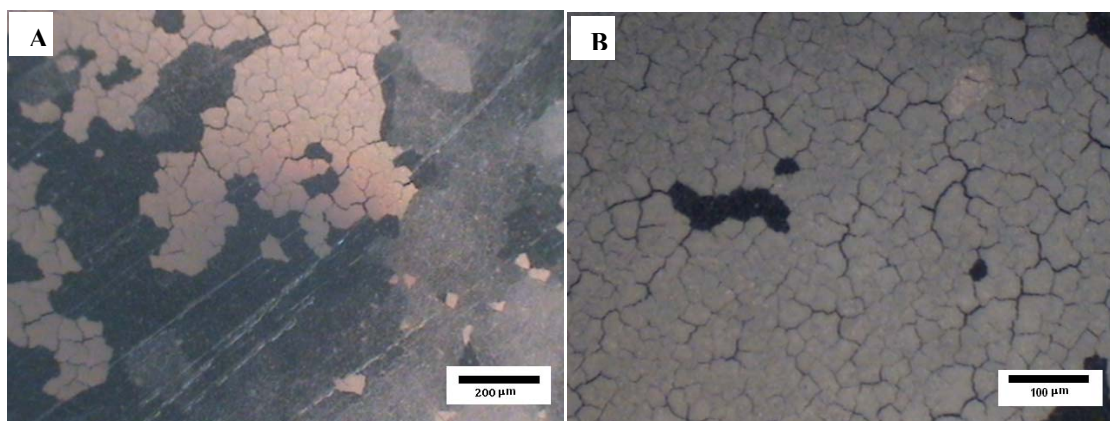


Figura 33 – Imagens de microscopia ótica em campo escuro dos filmes depositados pelo MESP com 1,5 mL/min de fluxo, 45 minutos: A) 600°C e 25X de aumento; B) 400°C e 50X de aumento;

A partir dos parâmetros da Tabela 7 do procedimento experimental, aplicando a análise das imagens com o programa ImageJ, obteve-se os resultados para a avaliação dos efeitos apresentados na Tabela 10 (as micrografias usadas encontram-se no Anexo B).

Tabela 10 – Resultados de Propriedades Morfológicas dos Filmes de ZEI depositados pelo MESP

Amostra	FATORES			RESULTADOS		
	Temperatura (°C)	Fluxo (mL/min)	Tempo (min)	A A _{média} ocupada Trincas	B QTD de partículas salinas	C Rugosidade
1	300	0,5	15	85	349	108849
2	300	2,0	15	244,64	643	84372
3	300	2,0	45	152,08	915	69521
4	350	2,0	15	249,75	690	948337
5	300	0,5	30	67,909	520	83674
6	300	0,5	45	205,16	563	74857
7	400	1,5	45	90,042	482	32157
8	350	2,0	45	165,74	161	36219
9	300	1,5	30	125,38	924	67631
10	300	1,5	30	133,27	860	54014
11	300	1,5	30	155,12	837	69030

Visando adequar os resultados ao teste de ortogonalidade, os dados da Tabela 10 foram normalizados, conforme a equação 45 (ver Tabela 11).

Tabela 11 – Resultados das Propriedades Morfológicas Normalizadas dos Filmes Depositados no MESP Usados no Tratamento Estatístico

Amostra	FATORES*			RESULTADOS*		
	Temperatura (°C)	Fluxo (mL/min)	Tempo (min)	B A _{média} ocupada Trincas	C QTD de partículas salinas	D Rugosidade
1	-1,00	-1,00	-1,00	-0,81	-0,80	-0,83
2	-1,00	1,00	-1,00	0,94	-0,48	-0,89
3	-1,00	1,00	1,00	-0,07	-0,19	-0,92
4	0,00	1,00	-1,00	1,00	-0,43	1,00
5	-1,00	-1,00	0,00	-1,00	-0,61	-0,89
6	-1,00	-1,00	1,00	0,51	-0,57	-0,91
7	1,00	0,33	1,00	-0,76	-0,66	-1,00
8	0,00	1,00	1,00	0,08	-1,00	-0,99
9	-1,00	0,33	0,00	-0,37	-0,18	-0,92
10	-1,00	0,33	0,00	-0,28	-0,25	-0,95
11	-1,00	0,33	0,00	-0,04	-0,27	-0,92

* Os valores foram normalizados no intervalo de -1 a +1.

A análise dos dados foi realizada utilizando o programa Statistica 6.0, sendo usado o módulo de planejamento de análise de experimentos não-fatoriais. Neste contexto foram realizados os cálculos referentes aos efeitos principais e secundários, a partir dos fatores analisados, encontrados na Tabela 11 (temperatura (T), fluxo (F) e tempo de deposição (t)). Os resultados apresentados pelo programa Statistica 6.0, fornecem a tabela com os efeitos, os erros determinados a partir de desvio padrão e o grau de desconfiança (p), associado a cada valor. O valor do grau de desconfiança está diretamente associado ao teste de ortogonalidade realizado pelo programa com os dados fornecidos, onde optou-se por aceitar os resultados como satisfatórios, aqueles que apresentaram $p < 0,05$, que estão destacados em negrito na Tabela 12.

Tabela 12 – Resposta dos Parâmetros Morfológicos Obtidos

Rugosidade			
Fatores	Efeito	Erro Padrão (%)	p
Interações Principais	0,052	0,042	0,280
(1)Temperatura (L)	1,911	0,082	0,001*
(2)Fluxo (L)	-0,094	0,099	0,397
(3)tempo (L)	-2,015	0,047	0,001*
Temperatura/Fluxo	-0,053	0,103	0,636
Temperatura/tempo	-1,960	0,054	0,001*
Fluxo/tempo	0,025	0,027	0,404
Partículas Salinas			
Fatores	Efeito	Erro Padrão (%)	p
Interações Principais	0,138	0,223	0,570
(1)Temperatura (L)	1,113	0,441	0,065
(2)Fluxo (L)	-1,706	0,531	0,033
(3)tempo (L)	-0,600	0,250	0,074
Temperatura/Fluxo	-2,110	0,553	0,019
Temperatura/tempo	-0,860	0,288	0,041
Fluxo/tempo	0,030	0,144	0,845
Área Média ocupada pelas Trincas			
Fatores	Efeito	Erro Padrão (%)	p
Interações Principais	-0,830	0,683	0,291
(1)Temperatura (L)	-1,380	1,348	0,364
(2)Fluxo (L)	2,738	1,623	0,167
(3)tempo (L)	0,245	0,763	0,764
Temperatura/Fluxo	2,009	1,689	0,300
Temperatura/tempo	0,090	0,881	0,924
Fluxo/tempo	-1,165	0,441	0,057

(L) – Linear; T – temperatura de deposição; F – fluxo da deposição; t – tempo de deposição; * $p < 10^{-3}$

A rugosidade é parâmetro fundamental, para a constituição de eletrólitos aplicados a PaCOS, sendo que a análise dos efeitos do item rugosidade na Tabela 12, mostra que a temperatura e o tempo de deposição, apresentam influências antagônicas na rugosidade dos filmes. Na Figura 34 tem-se o gráfico mostrando a variação da rugosidade em função dos parâmetros de deposição citados. Observa-se no gráfico que a menor rugosidade dos filmes (região na coloração esverdeada), pode ser obtida com a redução da temperatura de deposição e aumento do tempo de deposição (em torno de 300°C e 45 minutos, conforme os dados utilizados apresentados na Tabela 10). Este efeito deve-se ao aumento da taxa de deposição e da espessura do filme, com o aumento do tempo. Conforme discutido, o aumento do tempo tende a diminuir o efeito dos desvios da rugosidade causado pela formação dos precipitados salinos, comparativamente, dos filmes mais espessos em relação aos filmes menos espessos. Logo, filmes com maior espessura tende a

sofrer menor influência na rugosidade, que os filmes de menor tempo de deposição e espessura. Estes resultados encontram-se coerentes, com os resultados apresentados na Figura 25B, obtida a partir de análise por perfilometria dos filmes depositados pelo MESP.

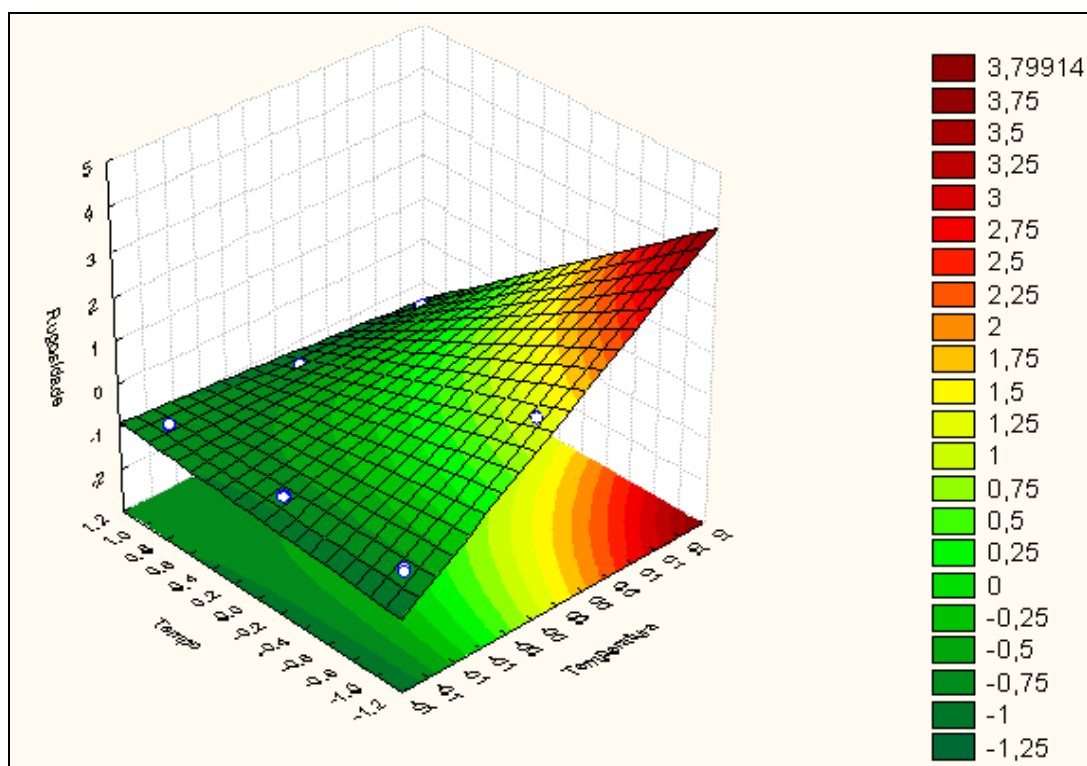


Figura 34 – Curva de superfície da rugosidade dos filmes ZEI em função do tempo e temperatura.

Outra resposta estudada e apresentada na Tabela 12 é a área ocupada pelas trincas, que apresentou respostas com elevado grau de desconfiância, o tornando muito incerto assumir as interações obtidas. Entretanto, quando verificadas as respostas qualitativamente, as mesmas são coerentes com a literatura (Perednis et al, 2005; Matsuzaki et al, 1999; Sampath et al, 1999), pois, a resposta que causa o efeito mais proeminente para a formação de trincas nos filmes é o aumento do fluxo. Este processo deve estar associado à natureza da técnica de spray pirólise, pois, durante a incidência do spray ocorre o resfriamento do substrato/filme, levando a processos de dilatação e compressão dos filmes/substrato, que tende a aumentar com o aumento da vazão de solução sobre o filme, acarretando no aumento da formação das trincas nos filmes.

Para a formação de partículas salinas, o fluxo apresenta-se como redutor da formação dos particulados sobre o filme. Este resultado pode ser explicado, com base na formação dos particulados nas gotículas do spray, que são oriundos da

precipitação dos sais na solução, devido à evaporação do solvente. Assim quando o fluxo é aumentado, maior a quantidade de solução é destinada a formação do filme, dificultando sua evaporação rápida, diminuindo a formação de precipitados nas gotículas, durante a formação dos filmes. Vale ressaltar, que o efeito da temperatura e tempo (apesar do valor de p estar um pouco maior que 0,05), na formação dos precipitados foi considerado como válido e influenciando a sua formação, conforme sugere a literatura (Perednis et al, 2005; Matsuzaki et al, 1999; Sampath et al, 1999).

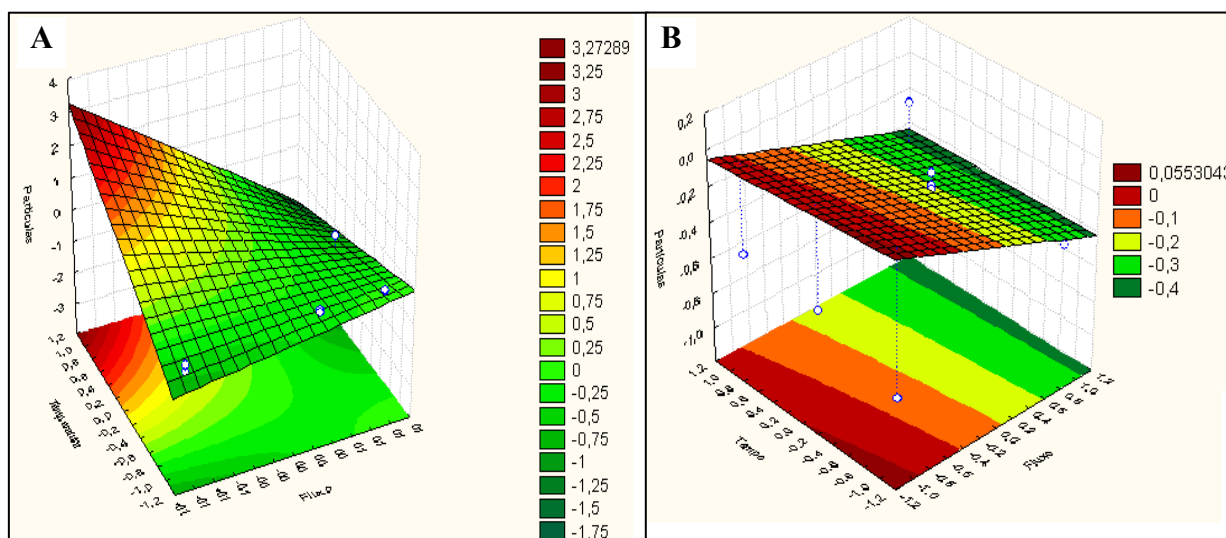


Figura 35 – Curva de superfície da presença de partícula salina nos filmes ZEI: A) em função da temperatura e fluxo; B) em função do tempo e do fluxo.

Na Figura 35A tem-se o gráfico mostrando a influência do fluxo e da temperatura, na formação de partículas salinas dos filmes. Observa-se na imagem que para o intervalo de dados dos parâmetros estudados (ver Tabela 12), a redução da presença de partículas salinas ocorre para filmes depositados em temperatura menores e fluxo maiores. O que é coerente com explicação dada à formação das partículas, que ocorre devido à precipitação do soluto na gota, devido à evaporação do solvente. Em fluxos maiores e menores temperaturas, a tendência de evaporação é reduzida, logo, diminuirá a formação dos precipitados salinos sobre os filmes.

Na Figura 35B tem-se o gráfico mostrando a influência do fluxo e do tempo, na formação de partículas salinas dos filmes. Observa-se que a formação das partículas salinas dos filmes ocorre quando o fluxo e o tempo de deposição são aumentados. Entretanto, verifica-se na imagem que a influência do tempo, ocorrendo à redução dos particulados salinos, considerando este parâmetro, de forma muito vagarosa, comparado ao parâmetro fluxo.

Vale destacar que com a avaliação deste estudo estatístico é possível melhorar a qualidade dos filmes relacionados rugosidade e a presença de partículas salinas. O controle destas características dos filmes é muito importante quando este é aplicado a eletrólitos de PaCOS, bem como, para aplicações diversas, como por exemplo como filmes anti-corrosivos. Assim o estudo e controle, destas características tornam-se essencial para o conhecimento morfológico dos filmes, quando utilizado sistema de deposição por spray pirólise.

8.4.1 – Modelagem Linear dos Dados Obtidos via planejamento Experimental

Verificou-se no item anterior a influência da temperatura (T) e do tempo (t), na formação da rugosidade dos filmes. Já os parâmetros fluxo (F) e temperatura (T), foram considerados como os que apresentaram influência significativa na formação dos particulados salinos. Logo, visando melhor estudar estes fenômenos foi proposto um modelo para cada fator, buscando isolar as possíveis interações entre os componentes da mistura. Com o objetivo de facilitar a explicação optou-se por dividir a modelagem em dois tópicos separados para a influência na rugosidade e na formação de partículas salinas.

8.4.2 – Modelagem Linear dos Dados para Rugosidade

O modelo empírico utilizado é mostrado na equação 46, onde se encontra relacionada às respostas obtidas pelo planejamento experimental não-linear, cujo valor do grau de desconfiância (p) foi menor que 0,05. Este modelo e os parâmetros estatísticos associados foram calculados com o programa “Statistica 6.0”, usando o módulo de estimativa não-linear de Levenberg-Maquardt. Nestes modelos empíricos foram empregados os fatores temperatura (T) e tempo de deposição(t) (com interações lineares principais e secundárias), relacionados à rugosidade.

$$\text{Rugosidade} = a_1 \cdot T + a_2 \cdot t + a_3 \cdot T \cdot t \quad \text{Eq. 46}$$

Na equação 46 os termos a_i são os coeficientes da função de modelagem, enquanto os valores de temperatura (T) e tempo (t) são as respostas dos fatores utilizados no planejamento. A modelagem forneceu os resultados apresentados na Tabela 13, sendo que os dados estatísticos apresentados para avaliação do modelo foram o erro (R), a variância (σ^2) e o limite de confiança (P).

Tabela 13 – Resultados da modelagem a Rugosidade

Modelo	Parâmetro	a_1	a_2	a_3
Textura R=0,9998 $\sigma = 99,79\%$	Estimativa	0,9059	-0,9776	-0,9457
	Desvio Padrão	0,0101	0,0132	0,0157
	Grau de Desconfiança (p)	6×10^{-7}	2×10^{-7}	7×10^{-7}

Os resultados da Tabela 13 mostram que todos as respostas do planejamento experimental mostraram-se coerentes, apresentando um baixo grau de desconfiança dos resultados, confirmando que as principais fontes de influência na textura são a temperatura e o tempo de deposição.

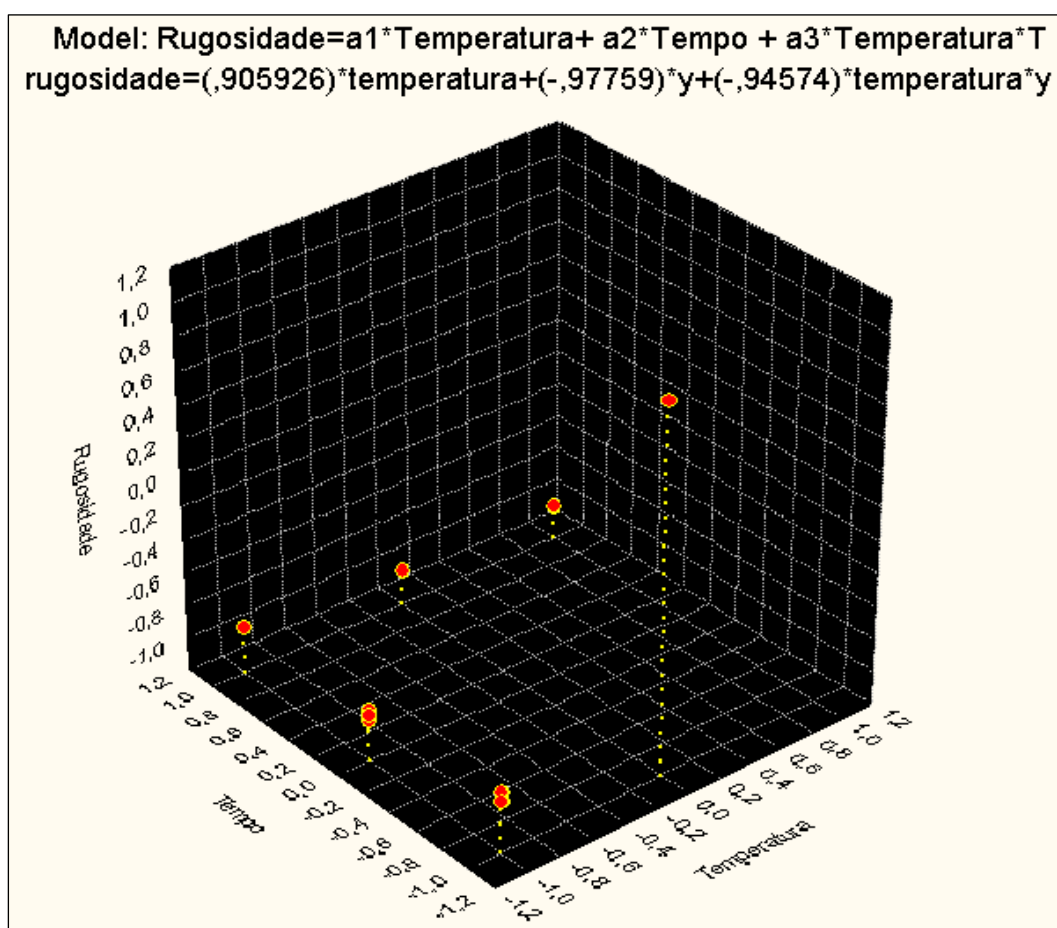


Figura 36 – Valores de Rugosidade modelados em função da temperatura e tempo de deposição de filmes ZE1 8% em mol

Na Figura 36 são apresentados os valores modelados de textura em função da temperatura e do tempo de deposição, onde observa-se que a curva não indica valores de máximo e mínimos absolutos. Observando o comportamento da curva, dentro do intervalo estudado, verifica-se a tendência de diminuição da rugosidade dos filmes, quando aumentado o tempo de deposição e a reduzida à temperatura de deposição. Utilizando os resultados da Figura 36 foi possível obter os dados da Tabela 14, onde se encontram listados os valores de tempo e temperatura, em função da rugosidade mínima obtida para os filmes.

Tabela 14 - Valores de tempo e temperatura modelados rugosidade dos filmes

Parâmetros Modelados	Valores Modelados	Desvio padrão	Intervalo de Estudo	
			Min	Max
Temperatura (°C)	318,18	33,71	300,00	400,00
Tempo (min)	31,36	12,47	15,00	45,00
Textura	-0,75	0,58	-1,00	1,00

Percebe-se pelos resultados apresentados na tabela 14, que os valores de rugosidade mínima, para um filmes depositado são obtidos com os seguintes parâmetros: $318,18 \pm 33,71$ °C e tempo de $31,36 \pm 12,47$ min. Observando as micrografias do Anexo B, verifica-se que a Figura 53 de um filme de ZEI 8% em mol 300°C, 0,5 mL/min, 30 min, que tende a ser o filme depositado com a menor rugosidade. Entretanto, observa-se na imagem que o filme sofre a influência de outros fatores, que alteram suas características morfológicas, como por exemplo, a presença de trincas que são visualizadas em sua superfície.

8.4.3 – Modelagem Linear dos Dados para Partículas Salinas

O modelo empírico é mostrado na equação 47, obtido a partir das respostas obtidas via planejamento experimental não-linear, para a presença de partículas salinas nos filmes, utilizando o programa “Statistica 6.0” para os cálculos, usando o módulo de estimativa não-linear de Levenberg-Maquardt. Neste modelo empírico foram empregados os fatores Fluxo (F), Temperatura (T) e Tempo(t) de deposição (com interações lineares principais e secundárias), relacionados à granulometria. Conforme explicado anteriormente, optou-se por utilizar a temperatura e o Tempo, pois, seus valores de p foram muito próximos a 0,05 e também por estas são propriedades serem de muita influência na formação dos

particulados, conforme descrito na literatura Perednis et al, 2005; Sampath et al, 1999). O modelo empírico utilizado na modelagem foi obtido no planejamento e encontram-se descritos na equação 47:

$$\text{Partícula Salina} = a_1 \cdot T + a_2 \cdot F + a_3 \cdot t + a_4 \cdot T \cdot F + a_5 \cdot T \cdot t \quad \text{Eq. 47}$$

Na equação 47 os termos a_i são os coeficientes da função de modelagem, enquanto os valores de Fluxo (F), Temperatura (T) e tempo (t) são as respostas dos fatores utilizados no planejamento. A modelagem forneceu os resultados apresentados na Tabela 15, sendo que os dados estatísticos apresentados para avaliação do modelo foram o erro (R), a variância (σ^2) e o limite de confiança (P).

Tabela 15 – Resultados da modelagem da presença de partículas salinas

Modelo	Parâmetro	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5
Partículas Salinas R = 0,9328 $\sigma = 87,01\%$	Estimativa	-0,7004	0,4240	-0,2407	-0,8994	-0,3597
	Desvio Padrão	0,0845	0,0428	0,0582	0,0990	0,0694
	Grau de Desconfiança (p)	0,0002	0,0001	0,0061	0,0001	0,0021

Os resultados da Tabela 15 mostram que os coeficientes tenderam a apresentar um erro (R) maior do que da modelagem da rugosidade dos filmes. No entanto, os valores do grau de desconfiança (p) encontram-se dentro do estabelecido ($P < 0,05$).

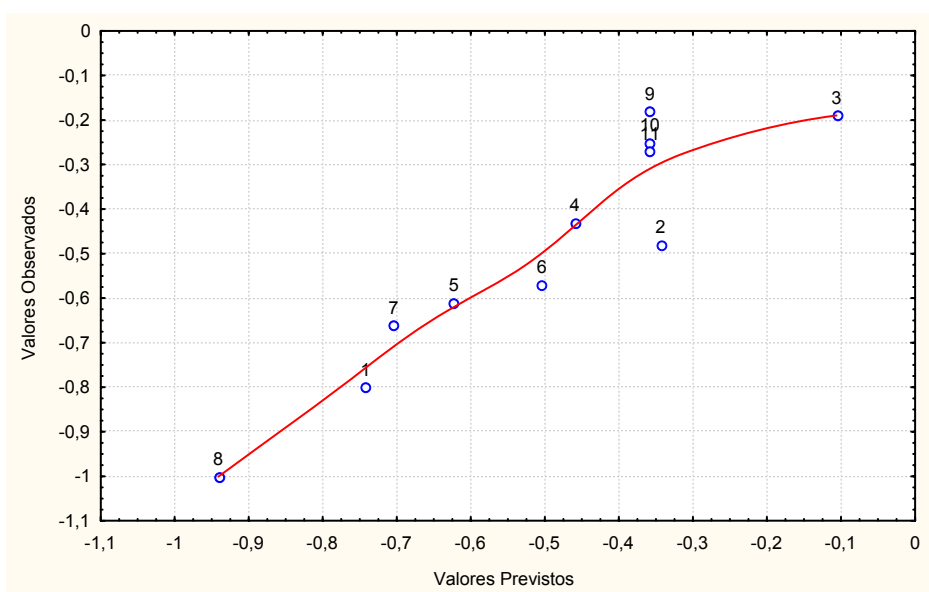


Figura 37 – Gráfico de resultado da modelagem empírica para as partículas salinas

Na Figura 37 tem-se a curva em função dos valores experimentais observados e os valores previstos pela modelagem da presença de partículas salinas. Observa-se alguns desvios que originaram o aumento do erro relatado na Tabela 15, o que deve estar relacionado à influência sinérgica dos parâmetros de deposição utilizado. Os números que aparecem na Figura 37 estão relacionados ao número da amostra, descrito na Tabela 11. Observa-se que as amostras que sofreram os maiores desvios são as repetições das amostras 9, 10 e 11. Este resultado indica a dificuldade da reprodutibilidade de resultados, que é intrínseco aos 11 parâmetros de deposição descritos anteriormente, que devem ser controlados durante a deposição.

Tabela 16 - Valores dos Parâmetros modelados para a partícula salinas

Parâmetros Modelados	Valores Modelados	Desvio padrão	Intervalo de Estudo*	
			Min	Max
Fluxo (mL/min)	1,41	0,62	0,50	2,00
Tempo (min)	31,36	12,47	15,00	45,00
Temperatura (°C)	318,18	33,71	300,00	400,00
Partículas Salinas*	-0,49	0,26	-1,00	1,00

* Valores normalizados de (-1) a (+1)

Assim baseado nos resultados apresentados na Tabela 16, o filme com os parâmetros de deposição indicados pelos parâmetros modelados, pode ser visualizado na micrografia da Figura 53, Anexo B (filmes de ZEI 8% em mol 300°, 1,5 mL/min, 30 min). A imagem encontra-se praticamente ausente de partículas salinas, apresentando, no entanto grande quantidade de trincas e possivelmente, elevada rugosidade, causada por alterações dos parâmetros que afetam estas propriedades morfológicas.

Baseado no que foi exposto, pode-se concluir que o controle dos parâmetros de deposição aplicados a obtenção de filmes de eletrólitos é muito complicado. Quando um dos fatores escolhidos (temperatura, tempo e fluxo) é alterado, também muda os valores dos outros parâmetros estudados (partículas salinas, rugosidade e quantidade de trincas). Entretanto, o melhor conhecimento dos parâmetros que controlam o crescimento e morfologia dos filmes, através da técnica de planejamento e modelagem estatística nos fornece ferramentas que possibilitam obter resultados mais otimizados, aproximando-se das características ideais para o

tipo de aplicação escolhida para o filme. Sendo que novos estudos virão para complementar este primeiro processo de modelagem, possibilitando a continua melhoria do modelo.

8.5 – Microscopia de Força Atômica

Nesta tese foi utilizado o microscópio de força atômica (AFM) para a caracterização morfológica, observando as alterações micro e nanoscópicas sofridas pelos filmes depositados tratados termicamente a 1000°C pelo período de 5 horas, durante a variação das propriedades de deposição, como a temperatura, tempo e fluxo. Na Tabela 17 encontram-se resumidos os parâmetros dos filmes tratados termicamente a 1000°C pelo período de 5 horas, que foram analisados através da técnica de AFM.

Tabela 17 – Descrição dos parâmetros de deposição dos filmes de ZEI analisados por AFM

Descrição da Amostra		Fluxo (mL/min)	Tempo (min)	Temperatura (°C)
MESP	ZEI8%M D1	0,4	10	300
	ZEI8%M A1	0,5	15	300
	ZEI8%M A2	0,5	30	300
	ZEI8%M D4 em vidro	0,5	20	300
	ZEI6%M A6	0,5	30	300
Parado	ZEI8%M C6	0,6	10	300
	ZEI8%M A4	0,5	15	300
	ZEI6%M B1	0,5	20	300

Com o auxílio do software Nanoscope versão demonstração foi possível analisar alguns parâmetros morfológicos, como tamanho e quantidade de grãos presentes. Na Figura 38 têm-se as imagens de AFM de dois filmes de ZEI 8% em mol, depositados na temperatura de 300°C, 0,5 mL/min de fluxo, pelo tempo de 15 minutos e tratados termicamente a 1000°C, no sistema tradicional (Figura 38B) e no modificado (Figura 38A).

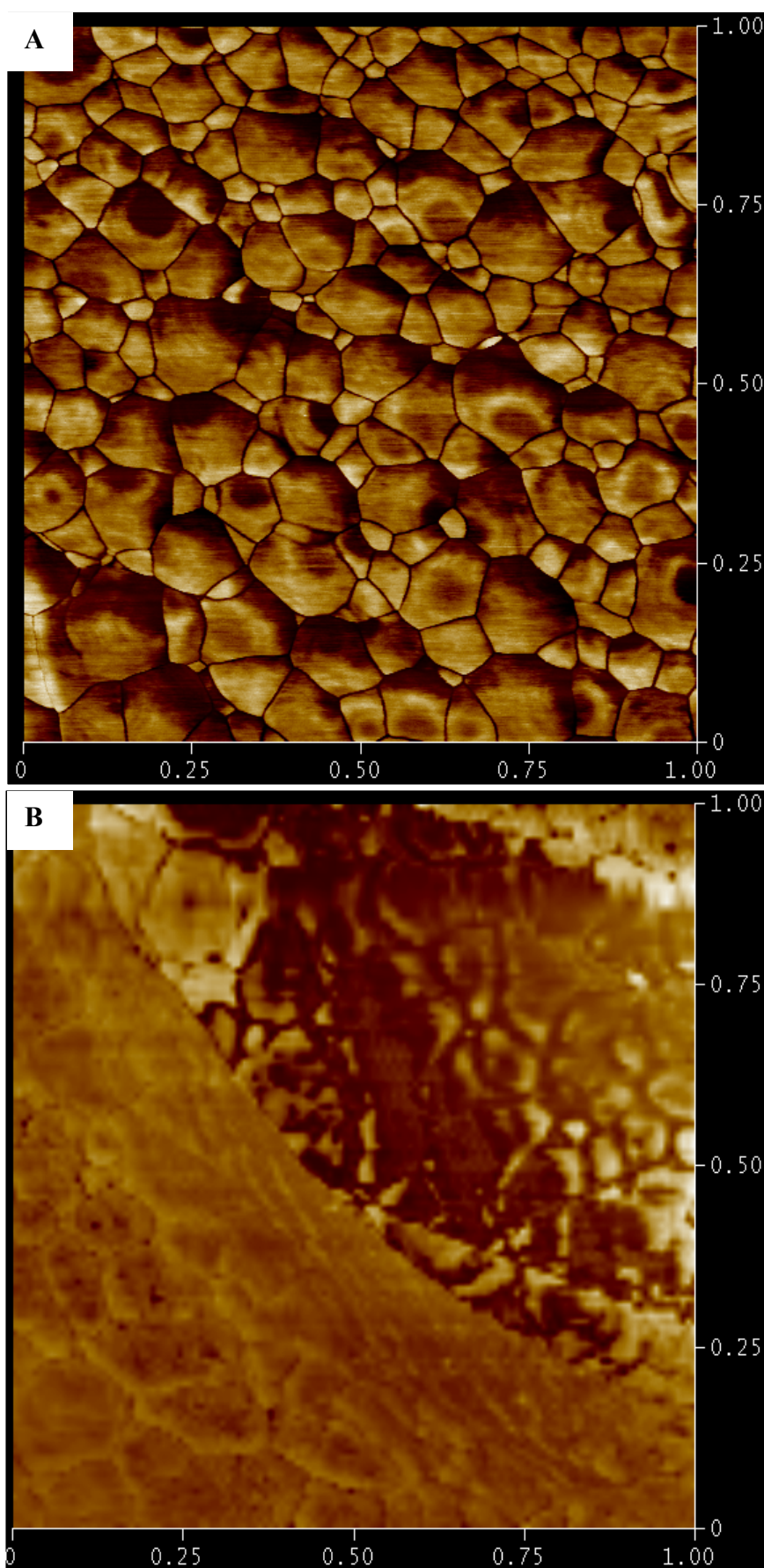


Figura 38 – Microscopias de Força Atômica de Filmes ZrO₂ 8% em mol, depositados a 300°C, 0,5 mL/min, 15 min: A) MESP; B) Parado

Estas imagens foram obtidas para área analisada de 1,0 X 1,0 μm e com frequência de varredura de 1,001 Hz. As imagens da Figura 38 mostram, que ambos os filmes apresentam como principais aspectos, à ausência de porosidade aberta e de microtrincas, a distribuição, tamanho e formato de grãos, principalmente, para os filmes depositados no sistema modificado. Quanto à granulometria, fica evidenciada para a região analisada, a distribuição mais homogênea do filme depositado pelo MESP, em relação ao filme depositado nas mesmas condições pelo sistema tradicional, que apresenta ondulações e sobreposições de camadas de filmes de

forma irregular. Estas diferenças devem estar relacionadas à melhor distribuição do spray durante a deposição, quando usado o sistema MESP, pois, a sobreposição de camadas de filme ocorre no momento da deposição.

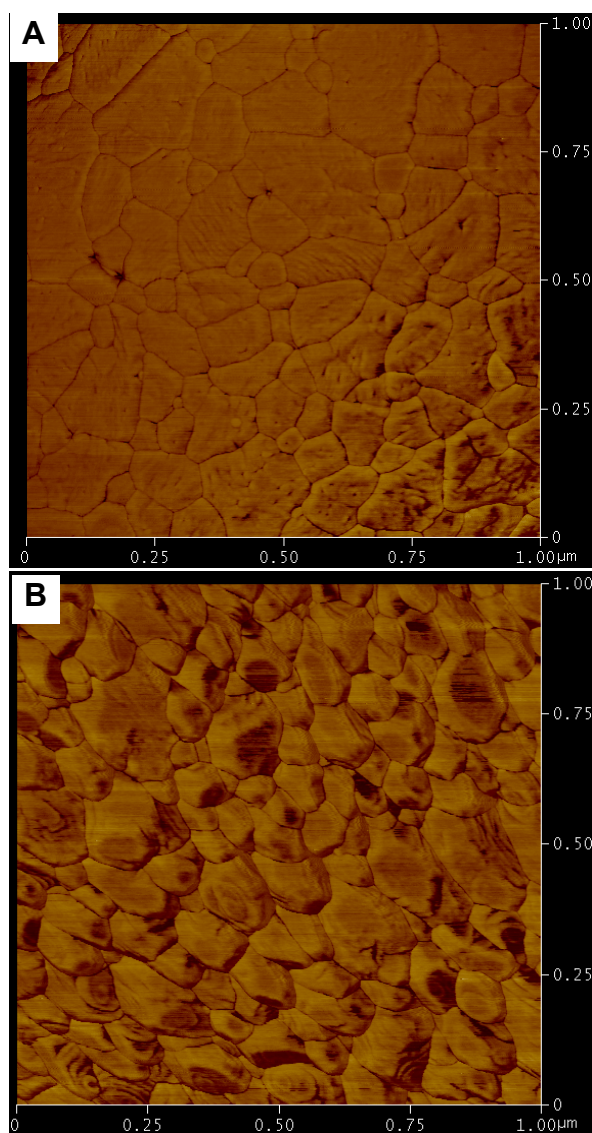


Figura 39 – Micrografias dos filmes de ZEI 6 % em mol: A) MESP; B) Parado

Na Figura 39 têm-se as micrografias de AFM para os filmes de ZEI 6% em mol, pelo sistema MESP (Figura 39A) e parado (Figura 39B). Verifica-se que os filmes depositados pelo MESP apresentam-se com os grãos melhor distribuídos e mais planos que o filmes depositado pelo sistema tradicional. Observa-se nos filmes depositados pelo sistema parados que os grão apresentam-se mais heterogêneos e que aparentemente, este filme apresentam elevada rugosidade.

Os valores determinados através do software Nanoscope para o tamanho médio do grão, a área do grão e quantidade de grãos destas cerâmicas são mostrados na Tabela 18, obtidos a partir das imagens das Figuras 38, 39 e 40. Para as amostras de filmes do sistema MESP com tempo de deposição de 10 e 15 minutos, sinterizadas a 1000 °C por 5 h, o diâmetro máximo dos grão,

são praticamente iguais. Entretanto, com o aumento do tempo de deposição, observa-se a redução do tamanho dos grãos para os filmes com 8 e 6 % em mol de ZEI. Sendo este efeito mais proeminente para os filmes depositados pelo sistema tradicional.

O aspecto mais importante destes resultados é que estas variações significativas do tamanho médio de grãos estão ocorrendo na faixa de temperaturas de 1000°C, valor muito abaixo da temperatura de sinterização inicial que é de 1400°C para materiais na forma mássica (Neagu et al, 2006; Gaudon et al, 2004; Freitas et al, 1999; Setoguchi et al, 1990). Outra característica importante das

cerâmicas nanofásicas é que durante a sinterização, de forma geral, os materiais cerâmicos usuais atingem elevada densificação (acima de 95%) para temperaturas de sinterização de $0,8 T_F$ (T_F = temperatura de fusão). As cerâmicas nanofásicas, por outro lado são sinterizadas a temperaturas de patamar menor que $0,5 T_F$ (Tadokoro e Muccillo, 2001), o que poderia vir a justificar a variação média de tamanho de grão. Portanto, os resultados apresentados na Tabela 18 parecem mostrar que há melhor distribuição dos grãos devido à modificação do sistema, sendo que este efeito também estaria alterando e melhorando, o processo de tratamento térmico dos filmes.

Tabela 18 – Parâmetros de Distribuição de Grãos de Filmes de ZEI

Amostras ²		Diâmetro Max do Grão (nm)	Á Média do Grão (nm ²)	QTD de Grãos ¹
MOV.	D1 - 8%M 10m	104,2	47,3	933,0
	A1 - 8%M 15m	77,4	174,2	444,0
	A6 - 6%M 30m	157,2	91,8	1062,0
PAR.	B1 - 6%M 20m	113,9	136,2	738,0
	C6 - 8%M 10m	104,9	23,8	1108,0
	A4 - 8%M 15m	57,6	37,6	339,0

(1) – Contagem realizada para uma área fixa de aproximadamente 0,36 nm²; (2) – Todas as amostras foram tratadas a 1000°C por 4 horas;

Observa-se na Tabela 18 que o aumento do tempo de deposição dos filmes com 8% em mol depositados pelo MESP acarreta na redução do número de grãos (933 e 444 grãos, no tempo de 10 para 15 minutos de deposição, respectivamente) em uma área de 0,75 μm^2 . Este resultado deve estar relacionado ao aumento da espessura dos filmes, que de acordo com a Tabela 7, varia de 0,23 e 0,42 μm dificultando o processo de migração transgranular.

Na Figura 40 tem-se a representação de algumas das micrografias, utilizadas para a obtenção dos resultados apresentados na Tabela 18. Observa-se que no aumento utilizado para todas as imagens (0,20 $\mu\text{m}/\text{div}$), foram apresentadas topologias. Com diferenças visuais na textura, quando variado o tempo e o método

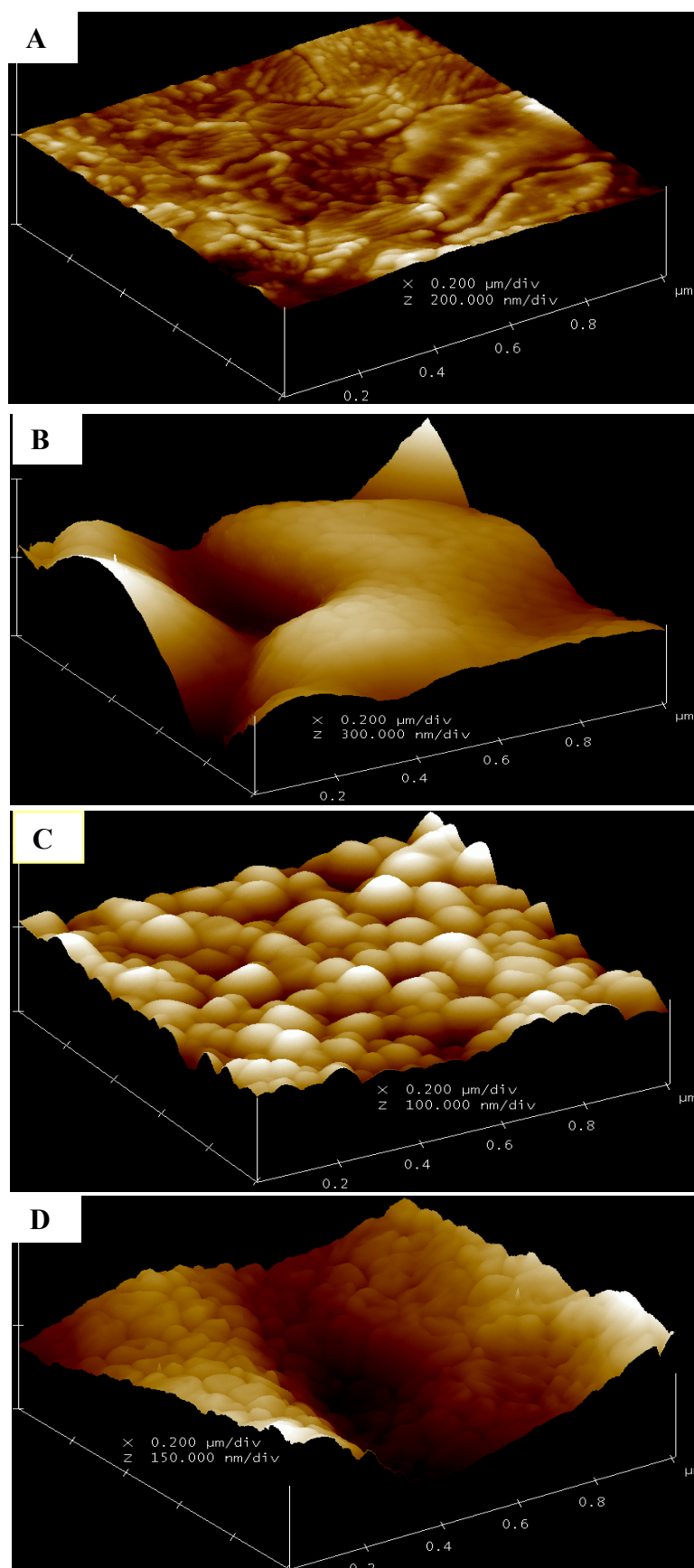


Figura 40– Micrografias de AFM de filmes de ZEI 8% em mol, com resolução de 1μm: MESP - A) 10 min e C) 15 min; Parado – B) 10 min e D) 15 min.

de deposição. Estes resultados apresentados para as imagens de AFM (Figura 40) corroboram, com os resultados obtidos no planejamento e modelagem estatística, realizada no item anterior, que indicaram que a textura é influenciada pela temperatura e o tempo de deposição.

Na Figura 40A e B tem-se filmes depositados no mesmo tempo (10 minutos), mas por métodos distintos, onde fica explícito que o filme depositado pelo MESP apresenta-se mais plano, indicada pelo eixo Z da imagem, com profundidade estimada de 200 nm (Figura 40A). Enquanto o filme depositado pelo sistema tradicional, com profundidade estimada de 300 nm (Figura 40B), tem topologia abaulada e com uma grande fissura, cuja profundidade pode chegar a 300 nm, para uma espessura estimada em torno de 2 μm (ver Tabela 7).

Analogamente, comparando os filmes depositados em 15 minutos

pelo MESP (Figura 40C) e pela SP tradicional (Figura 40D), verifica-se que em ambos, elevada rugosidade superficial. Entretanto, o filme depositado pelo método modificado, apresenta-se mais planar, homogêneo, com melhor distribuição de grãos e ausente de fissuras. Os valores numéricos da rugosidade RMS foram determinados via programa Nanoscope e estão apresentadas na Tabela 19.

Tabela 19 – Análise de Rugosidade de Micrografias de AFM

Amostras		Rugosidade Superficial rms ¹ para área de 1 μ m (nm)	Rugosidade Superficial rms ¹ para área de 0,5 μ m (nm)	Espessura Estimada (μ m) ²
MOV.	D1 - 8%M 10m	2,7	2,0	0,14 $\pm$ 0,06
	A1 - 8%M 15m	9,5	6,6	0,23 $\pm$ 0,12
PAR.	C6 - 8%M 10m	32,6	5,3	1,45 $\pm$ 0,56
	A4 - 8%M 15m	72,0	9,8	2,04 $\pm$ 0,91

¹ – RMS (root mean square); ² - Espessura estimada a partir das equações 45 e 46;

Constata-se com os resultados de rugosidade superficial RMS da Tabela 19, que a discussão sobre a rugosidade obtidas pelo programa ImageJ das microscopias óticas, comparadas as imagens da Figura 40, estava fundamentalmente correta. Pois, os filmes depositados pelo sistema MESP, tratados termicamente a 1000°C pelo período de 4 horas, apresentaram menor rugosidade rms, do que os filmes depositados pelo sistema parado, para as áreas analisadas pelo microscópio de força atômica. Entretanto, torna-se importante esclarecer que o resultado da análise de rugosidade rms, foi realizado em uma área de 1,0 μ m², tornando a comparação com os resultados obtidos no perfilômetro, com uma área de varredura muito superior (em torno de 40 μ m²), estatisticamente incorreta. Quando restringimos a área de varredura da sonda do microscópio de força atômica nos filmes para 0,25 μ m², observa-se que os filmes depositados pelo sistema parado, apresentam redução no valor da rugosidade rms e com áreas muito mais planas, com grãos melhor distribuídos, se comparado aos resultados da Tabela 19.

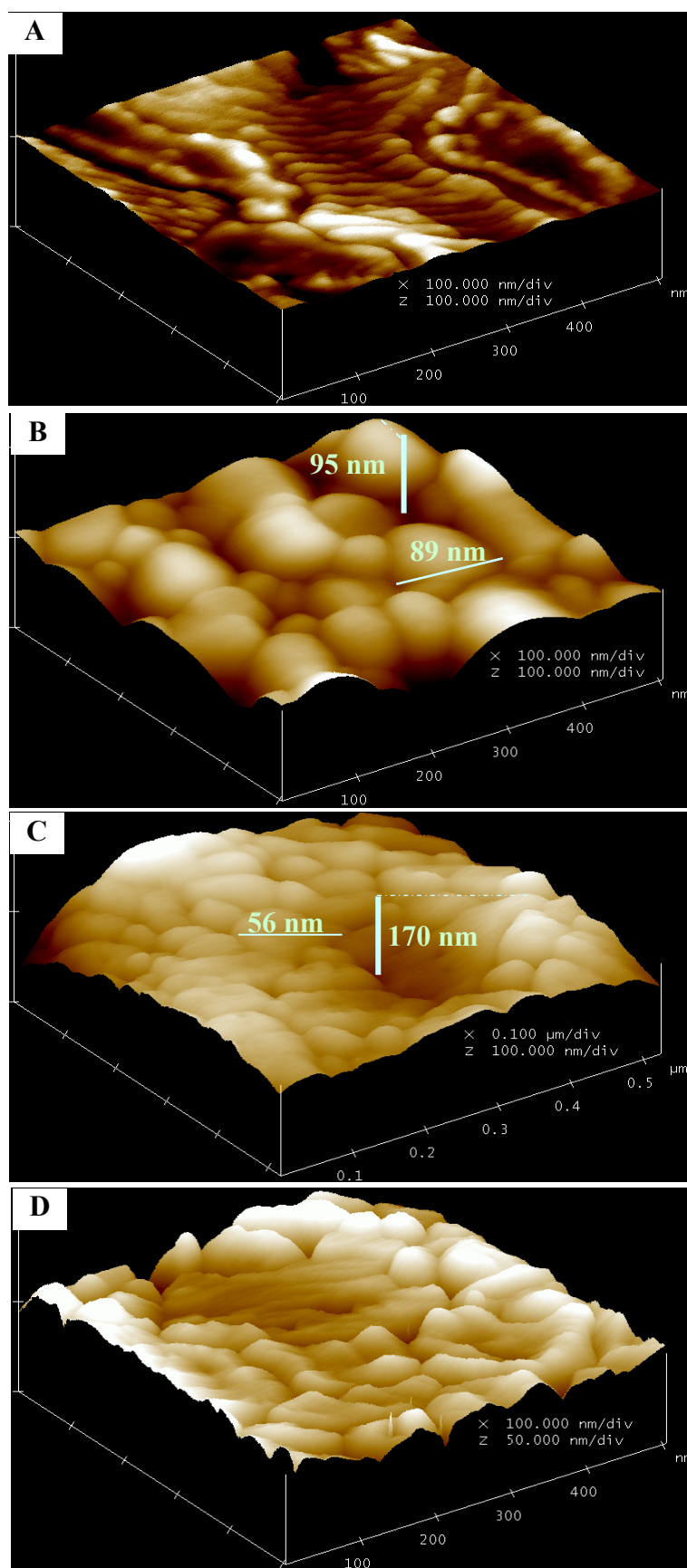


Figura 41 – Micrografias de AFM de filmes de ZEI 8% em mol, com resolução de 500 nm: MESP - A) 10 min (D1) e C) 15 min (A1); Parado - B) 10 min (A4) e D) 15 min (C6).

Esta mudança pode ser explicada pelo fato de que a redução da área de análise pela metade implica na retirada das grandes fissuras existentes nas imagens da Figura 41B e D, englobando uma área analisada mais plana e com menor quantidade de defeitos topológicos (diferença que pode ser visualizada na Figura 41). Enquanto, numa área de varredura maior (analisa-se maior quantidade de imperfeições superficiais. Vale frisar, que as análises da maior área, provocam o aumento da rugosidade média dos filmes, mas, também fornecem uma análise estatística mais precisa da rugosidade.

Observando a Figura 41, confirma-se que devido à ausência de zonas de fratura e/ou microtrincas, o mecanismo predominante de fratura, tende para o tipo intergranular. Todos estes resultados são de grande importância, pois, conforme descreveu Fâncio, a taxa de degradação da ZEI_{cúbica}

depende de alguns parâmetros microestruturais: como tamanho de grão, forma de grão, concentração do dopante e homogeneidade. O crescimento de uma camada transformada é atribuído a microfraturas, resultantes de deformações introduzidas na matriz. A diminuição do tamanho de grão e distribuição homogênea, do dopante pode retardar o crescimento da camada (Fâncio, 1999). Assim, conforme indicado na Figura 41B e C, o aumento do tempo e a mudança do método de deposição, podem vir a influenciar na formação de trincas com elevada profundidade (ver imagens da Figura 41B e C), que seriam os pontos de maior fragilidade do filme, quando este for submetido a esforços trativos e/ou compressivos. Portanto estas regiões podem ser reconhecidas como zonas concentradoras de tensão, que facilitariam a fratura destes materiais.

8.6 - Análise Química

A resistividade iônica de cerâmicas de zircônia dopada depende do tamanho médio de grãos, da composição química (concentração e presenças de impurezas), teor de fases, além dos tratamentos térmicos. Logo, existe a necessidade da análise de existência de retro-contaminantes e a concentração dos elementos constituintes dos filmes depositados. Pois, em temperaturas intermediárias, as impurezas segregadas nos contornos de grão da cerâmica sinterizada, em geral, causam um bloqueio adicional aos portadores de carga nessas regiões, causando o aumento da resistividade elétrica. Visando confirmar a pureza e concentração foi realizada análises químicas quantitativa dos filmes de ZEI com 6, 8 e 10% em mol, utilizando a técnica de fluorescência de Raios-X (EDX), no Laboratório de análise quantitativa do LECIV/UENF. Durante o processo foi retirada da análise os elementos silício e oxigênio, devido à interferência do substrato de quartzo (SiO_2) nas análises efetuadas, cujo resultados encontram-se resumidos na Tabela 20.

Tabela 20 – Resultados de análise quantitativa de EDX

Elementos	Concentração Estimada a ser Analisada					
	ZEI 6% em mol		ZEI 8% em mol		ZEI 10% em mol	
	Y	Zr	Y	Zr	Y	Zr
% em massa	11,02	88,98	15,34	84,66	19,92	80,08
% em mol	6,35	93,65	8,87	91,13	11,78	88,22

Observa-se nos resultados da Tabela 20, que os valores da análise de EDX encontram-se superestimados, quando comparado aos valores da concentração dos agentes precursores, escolhido para estequiometria na preparação da solução (10, 8 e 6 % em mol). Estes valores podem ser provenientes de processos reacionais ocorridos, durante a decomposição térmica e formação do filme. Resultando numa estequiometria estabelecida e termodinamicamente mais estável, indicadas nas concentrações obtidas nas análises. Logo mesmo tentando forçar a formação do filme na concentração $(8 \pm 0,1)$ % em mol para a solução precursora, o processo de formação que é extremamente complexo, conforme discutido na revisão bibliográfica possibilitou a variação da estequiometria.

8.7 – Análise Estrutural dos Filmes de ZEI

A estrutura cristalina dos filmes de ZEI foi avaliada por difração de raios-X (DRX). Os difratogramas para o filme de ZEI 8% em mol, tratados termicamente na temperatura de 1000°C por 60 minutos, depositados pelo sistema parado e pelo MESP, utilizando radiação K_{α} do cobalto são apresentados na Figura 42.

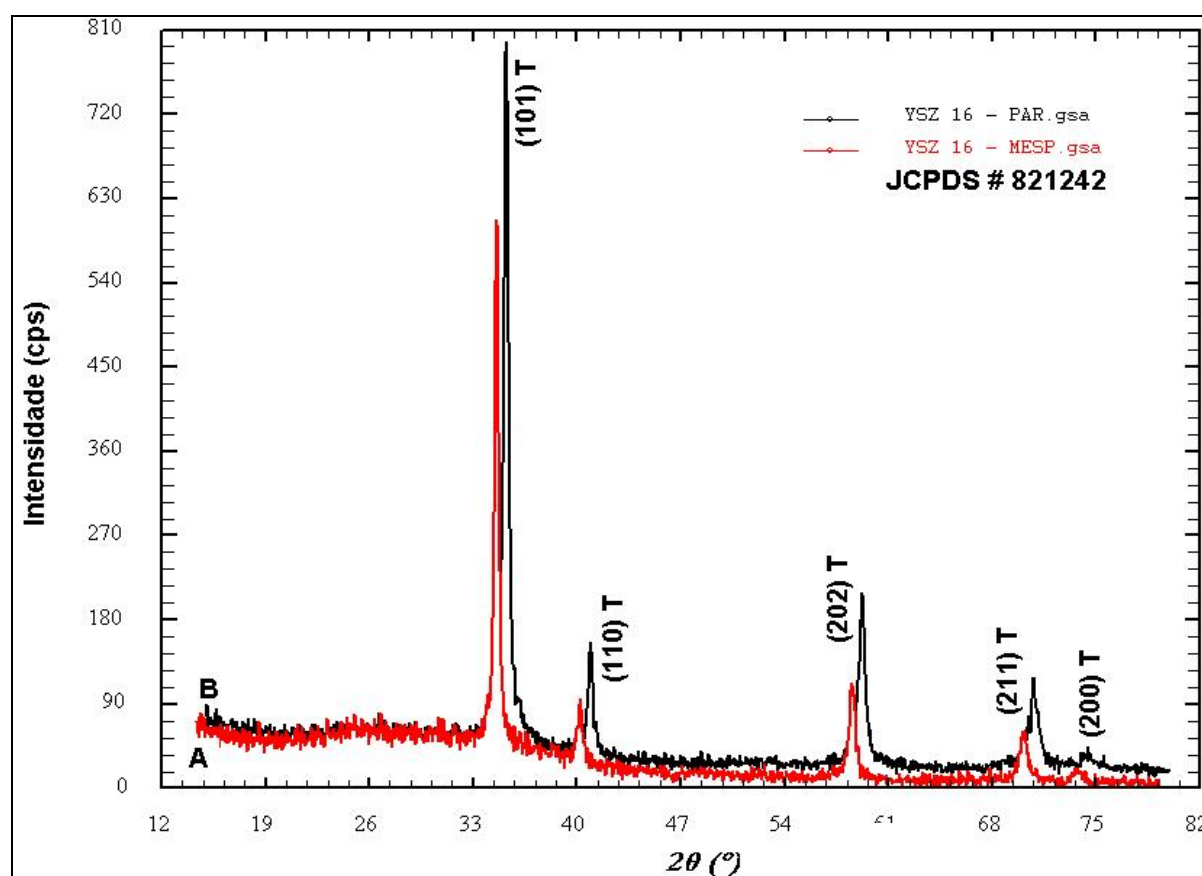


Figura 42– Difratogramas de Raios-x dos filmes de ZEI 8% em mols depositados por 16 min, 300°C, $0,5 \pm 0,1$ mL/min, tratados termicamente a 1000°C por 1 hora: A) MESP; B) Parado.

Pode-se observar nos difratogramas da Figura 42:

- ✓ O tratamento térmico propiciou a formação de fases predominantemente tetragonal para os filmes ZEI 8% em mol, conforme investigações do padrão JCPDS # 821242 (ver padrão no anexo A). Entretanto o tempo de tratamento térmico de 60 minutos, não foi suficiente para que ocorresse o arranjo estrutural, possibilitando a formação da fase cúbica ou formando uma mistura de fases.
- ✓ O DRX do filme depositado pelo MESP apresentou menor leitura de intensidade, que o filme depositado pelo sistema parado. Este fato está relacionado à espessura do filme do sistema modificado ser menor que o sistema parado (ver Tabela 7), que conforme explicado por Paes Jr e Souza (Paes Jr e Souza, 2007), resulta em redução da intensidade da radiação difratada pelos cristais. A menor espessura dos filmes, no mesmo tempo de deposição encontra-se relacionada, à menor taxa de deposição dos filmes obtidos pelo sistema MESP, conforme discutido anteriormente (ver item 9.2).
- ✓ Os filmes ZEI 8% em mol do sistema modificado e tradicional apresentaram valores de largura de pico a meia altura (FWHM) de 0,0104 e 0,0193 rad, respectivamente. Estes valores de FWHM foram obtidos utilizando o programa *Fullprof suite* a partir da seleção do pico de maior intensidade do DRX, cujo ângulo em graus e a intensidade máxima tem seus valores indicados na Tabela 21. O tamanho dos cristalitos (P) para os dois sistemas foram calculados a partir do método de Scherrer, utilizando a constante $K = 0,9$ conforme utilizado na literatura (García-Sánchez et al, 2008; Wang et al, 2007).

Tabela 21 – Dados Cristalográficos de filmes de ZEI 8% em mol tratados termicamente a 1000°C por 1 hora.

Amostra	Ângulo (°)	$I_{\max}$ (cps)	FWHM (rad)	P (nm)
ZEI 16 MESP	35,19	623	0,0104	16,27
ZEI 16 PAR	35,22	798	0,0193	8,78

Os resultados da Tabela 21 mostram que o tamanho do cristalito, para o sistema em movimento é maior que para o filme de ZEI 8% em mol no sistema tradicional, o que indicam que os cristais dos filmes do sistema MESP puderam melhor se arranjar,

provavelmente devido à distribuição mais homogênea das camadas dos filmes sobre o substrato, possibilitando o maior crescimento dos cristalitos, comparado aos filmes do sistema tradicional. Estes resultados indicam, que a implementação do sistema de deposição MESP provocou influências positivas não só na morfologia superficial dos filmes, mas, também na estrutura cristalina.

Na Figura 43 têm-se os difratogramas de filmes de ZEI com 8% em mol de ítria, depositados pelo sistema de modificado, pelo tempo de 30 minutos, na temperatura de 300°C, com fluxo médio de $0,5 \pm 0,1$ mL/min e tratados termicamente por 5 horas nas temperaturas 800°C, 900°C e 1000°C. Observa-se nos difratogramas da Figura 43A e B, referente aos filmes tratados termicamente a 800 e 900°C, regiões com valores pequenos de 2 theta ($20 < 2\theta < 35$) o elevado aumento de linha base, que provavelmente foi causado pela difração do substrato de quartzo, em regiões não cobertas e/ou apresentando defeitos superficiais no filme.

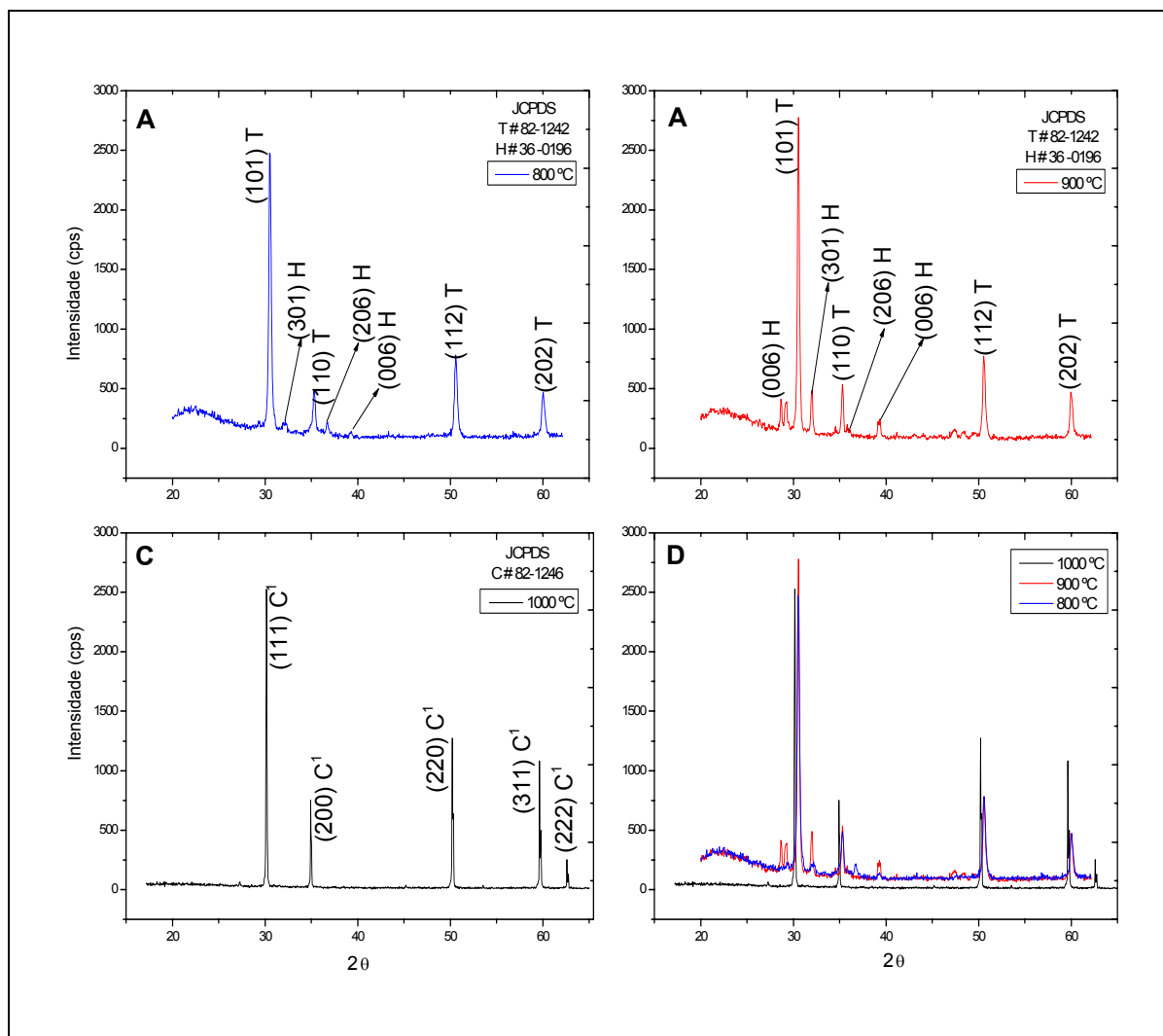
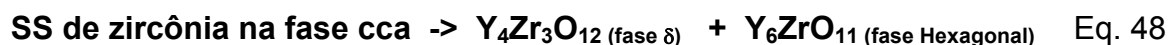


Figura 43 – Difratogramas de Raios X dos filmes de ZEI 8% em mols depositados pelos MESP por 30 min, 300°C, $0,5 \pm 0,1$ mL/min tratados termicamente por 5 hora nas temperaturas: A) 800°C; B) 900°C; C) 1000°C e D) Sobreposição dos DRXs.

Na Figura 43D, o efeito da variação da temperatura de tratamento térmico na formação de fases e no arranjo cristalino, pode ser observado através da sobreposição dos difratogramas (Figura 43D). Verifica-se nos DRXs dos filmes com temperatura de 800 e 900°C, a presença de picos indexados através dos padrões JCPDS 82 # 1242 e 36 # 0196 (Anexo A), picos referentes às fases cristalinas tetragonal e hexagonal. Enquanto para o DRX do filme tratado na temperatura de 1000°C, verifica-se a ausência dos picos referentes à fase hexagonal e que têm-se a presença de picos referente à fase cúbica (indexado pelo padrão JCPDS 82 # 1246) ou ao menos das fases tetragonal e cúbica, o que caracterizaria a zircônia parcialmente estabilizada pela ítria (P-ZEI).

Assim conforme foi verificado os DRX's da Figura 43A e B (filmes tratados a 800 e 900°C), apresenta fase predominantemente tetragonal, com alguns picos referente à fase hexagonal do composto Y_6ZrO_{11} , conforme indexação com os padrões JCPDS # 82-1242 (referente à fase $Zr_{0,88}Y_{0,12}O_{1,94}$ tetragonal) e JCPDS # 32-0196 (referente à fase hexagonal do composto Y_6ZrO_{11}). A presença do composto Y_6ZrO_{11} na fase hexagonal, identificada nos filmes tratados a 800°C e 900°C pode ser explicada, utilizando a descrição realizada por Pascual e Durán (Pascual e Duran, 1983), cuja explicação para formação do composto Y_6ZrO_{11} ocorre conforme descrito na equação 48.



Conforme apresentado na eq. 48, outro composto $Y_4Zr_3O_{12}$ (fase δ) deveria ter sido identificado nos DRX, mas esta identificação (conforme padrão JCPDS # 83-1850) foi muito prejudicada, já que ocorre a sobreposição dos picos do composto $Y_4Zr_3O_{12}$ (fase δ) com os das fases da ZEI tetragonal e Y_6ZrO_{11} (fase Hexagonal). Entretanto quando são verificadas a transformações de fases sugeridas na equação 48 no diagrama de fase ZEI (Figura 3 e 4), no contorno de fase metaestável sugerido por Yashima et al (Yashima et al, 1996). Portanto deve ter ocorrido a decomposição de uma fase tetragonal metaestável (t' ou t''), resultando nos produtos descritos na equação 47 e juntamente a uma fase de ZrO_2 cúbica em menor concentração.

Na Figura 43C todos os picos do DRX do filme tratado a 1000°C, apresentaram picos predominantes da fase cúbica, tipo fluorita, indexados pelo padrão JCPDS # 82-1246 (Anexo A). Entretanto, a grande dificuldade na identificação por padrões para compostos de ZEI, está na coincidência da maioria dos picos provenientes do sistema ZEI na fase cúbica e tetragonal, podendo ocorrer

à sobreposição destes picos, dificultando correta distinção de ZEI com fase predominante cúbica, de compostos de ZEI com mistura de fase tetragonal-cúbica.

Na Figura 43A e B, observa-se também nos DRX's o aumento da intensidade dos picos dos planos referentes à fase hexagonal, quando se aumenta a temperatura de tratamento de 800°C para 900°C. Além destes fatos, o aumento da influencia da fase hexagonal no filme tratado a 900°C (Figura 43 B), fica evidenciado pelo aparecimento de picos no DRX, referentes à formação de cristalitos detectáveis na fase hexagonal para os planos (006)H, (206)H e (301)H, sendo todos referentes à formação do composto Y_6ZrO_{11} . Estes resultados indicam que o aumento da temperatura do filme para 900 °C deve estar provocando as transformações de fases, sugeridas no processo reacional descrito na eq. 48.

Tabela 22 – Parâmetros cristalográficos de filmes ZEI 8% em mol tratado termicamente a 800°C, 900°C e 1000°C durante 5 horas.

Temp. da Amostra (°C)	2 θ (°)	hkl	d (Å)	Parâmetro de rede a (Å)
800	30,49	101	2,933067	3,598783
	35,27	110	2,544724	3,598785
	50,59	112	1,805119	3,706289
900	30,49	101	2,933067	3,598783
	35,27	110	2,544724	3,598785
	50,59	112	1,805119	3,706289
1000	30,16	111	2,960332	5,127445
	34,96	200	2,564497	5,128994
	50,24	220	1,814586	5,132423

A Tabela 22 apresenta resultados obtidos a partir dos picos mais intensos, dos difratogramas apresentados na Figura 43A-C, obtidos a partir dos cálculos realizados no programa FULLPROF, tendo-se a indicação dos planos hkl, da distância interplanar (d) e do parâmetro de rede “a”. Verifica-se na Tabela 22, que os resultados das amostras de 800 e 900°C apresentam valores coincidentes, indicando que nesta faixa de temperatura (800 e 900°C) existe a predominância da fase tetragonal, com variações dos picos identificados, como sendo da fase hexagonal referente à substância Y_6ZrO_{11} . Dentre os resultados da Tabela 22, pode-se destacar que os valores para o parâmetro “a” das amostras tratadas a 1000°C,

800 e 900°C tiveram desvio padrão menores que 1,1 e 1,7%, comparados aos valores dos parâmetros obtidos dos padrões JCPDS # 82-1242 e #82-1246; a relação de a/c para a fase tetragonal foi de aproximadamente 0,71 e tendendo a unidade para a fase cúbica (Figura 40C), corroborando com resultados da literatura (Kuramada et al, 2005; Gaudon et al, 2004; Praes, 2002; Matsuzaki et al, 1999). Os valores de FWHM e tamanho de cristalito determinados a partir da equação de Scherrer, encontram-se resumidos na Tabela 23.

Tabela 23 – Resultados de FWHM e tamanho cristalito (P) de filmes ZEI 8% em mol tratado termicamente a 800°C, 900°C e 1000°C durante 5 horas.

Temp. da Amostra (°C)	2 θ	hkl	FWHM (rad)	P (nm)
800	30,54	101	0,007894	21,26
900	35,27	101	0,005318	31,95
1000	30,55	111	0,004007	42,38

Os resultados da Tabela 23 indicam que o aumento da temperatura de tratamento térmico de 800 para 900°C, proporcionou o aumento do tamanho de cristalito e que este se encontra com orientação preferencial para o plano (101) para o filme com predominância de fase tetragonal e plano (111), para o filme com predominância de fase cúbica. Quando observado os resultados da Tabela 23, para filmes tratados a 1000°C, verifica-se a mudança de orientação para o plano (111). Comparando o valor do cristalito de filmes de ZEI depositado pelo MESP e tratado a 1000°C pelo tempo de 5 horas (Tabela 23) com o de 1 hora (Tabela 21), verifica-se um crescimento elevado. Corroborando com as sugestões levantadas anteriormente que o tempo de 1 hora não seria suficiente para o melhor arranjo cristalino. O aumento do tamanho do cristalito, conforme relatou Praes (Praes, 2002) é característico para mudança de fase tetragonal-cúbica, sendo, portanto um indicativo forte de que está ocorrendo à transição para fase cristalina com o aumento da temperatura de tratamento térmico para 1000°C.

Na Figura 44 tem-se as imagens de microscopia ótica com 400X de aumento, dos filmes de ZEI 8% em mol, depositados pelo sistema de modificado, pelo tempo de 30 minutos, na temperatura de 300°C, com fluxo médio de $0,5 \pm 0,1$ mL/min e tratados termicamente por 5 horas nas temperaturas 800°C, 900°C e 1000°C.

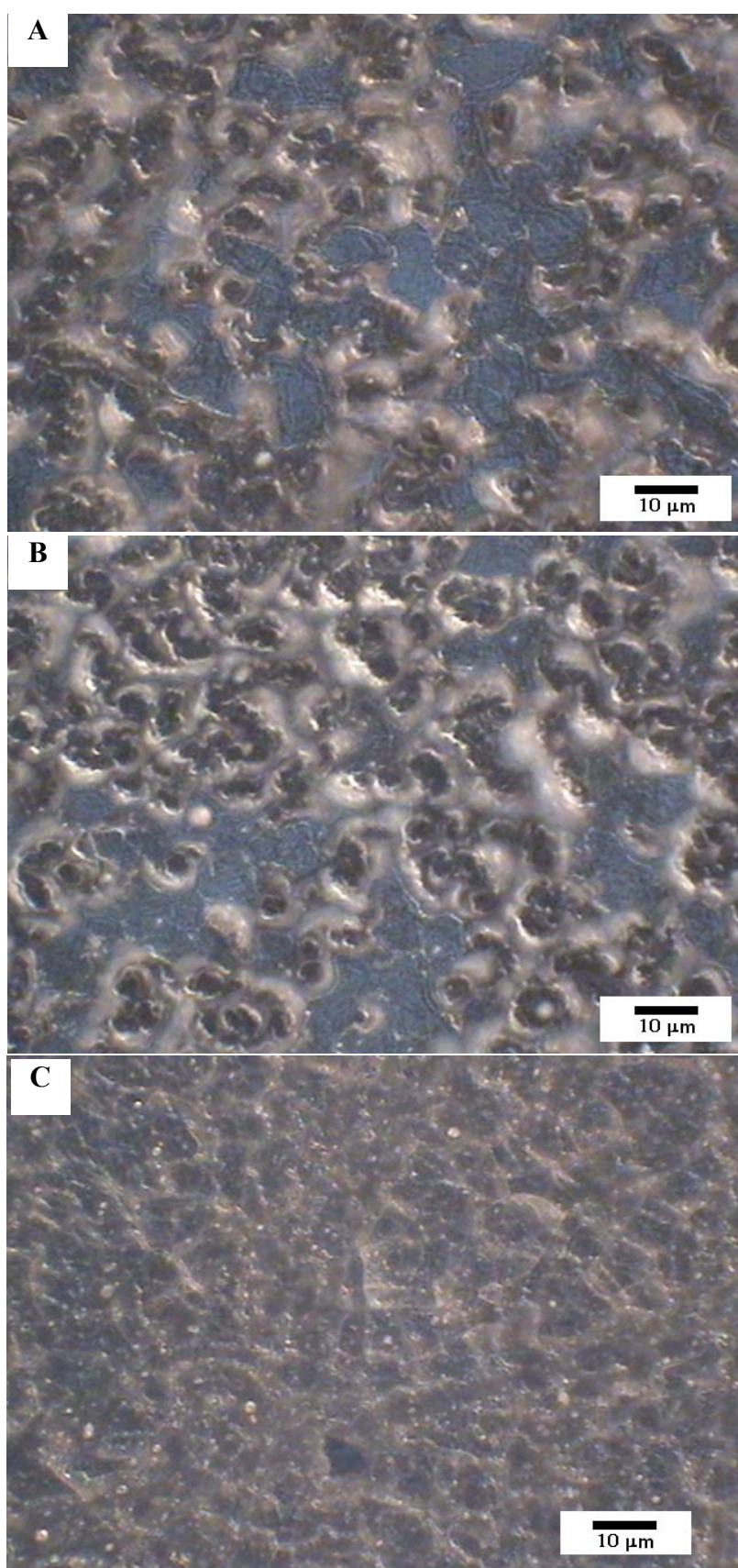


Figura 44 - Micrografia de ZEI 8%M, depositados pelo MESP por 30 min, 300°C, 0,5 mL/min, com 400X de aumento em campo escuro tratados termicamente por 5 horas na temperaturas: A) 800°C e B) 900°C; C) 1000°C

Observam-se nas imagens da Figura 44, mudanças consideráveis na microestrutura dos filmes quando a temperatura de tratamento térmico é variada. Verifica-se também nas micrografias da Figura 44 a presença de filmes densos, onde existe a proeminência de partículas salinas na superfície dos filmes, que conforme explicado anteriormente é consequência do processo de evaporação do solvente, e precipitação do soluto, durante o processo de deposição do spray sobre o substrato. Quando compara-se às micrografias da Figura 44A/B com a 44 C, verifica-se uma grande mudança na rugosidade dos filmes, que deve ter ocorrido pela variação da temperatura de tratamento térmico. Estas alterações devem estar relacionadas, às possíveis transições de fase

ocorridas durante o tratamento térmico, que foram discutidas nos parágrafos anteriores e descritas na equação 47, onde observa-se o processo de formação das substâncias $Y_4Zr_3O_{12}$ (fase δ) e Y_6ZrO_{11} para os filmes tratados termicamente a 800 e 900°C. Enquanto para temperatura de 1000°C verifica-se a ausência da fase hexagonal e tetragonal, com a formação da fase cúbica.

Tabela 24 – Resultados Morfológicos dos filmes ZE1 8%M tratados por 5 hora nas temperaturas 800 °C, 900 °C e 1000 °C.

Temp. Amostra (°C)	Valores obtidos no Programa ImageJ
	Rugosidade (pixel)
1000 °C	94338
900 °C	94413
800 °C	104184

Com o auxílio do programa ImageJ foi calculado os valores da rugosidade, para os filmes tratados termicamente nas diferentes temperatura (Figura 44), cujo resultados encontram-se resumidos na Tabela 24. Verifica-se o aumento nos valores da rugosidade com a redução da temperatura de tratamento térmico. Este comportamento deve estar relacionado, a mudanças de fases cristalinas, que conforme indicado anteriormente através da técnica de DRX, ocorreram quando variada a temperatura de tratamento térmico. Pois, as fases hexagonal, monoclinica e mistura de fases monoclinica-tetragonal, tendem a originar filmes de maior, do que filmes com orientação preferencial na fase cúbica.

O efeito do tempo de tratamento térmico na estrutura cristalina dos filmes de ZE1 8% em mol foi analisado por DRX, encontra-se na Figura 45, que apresenta os difratogramas de raios-X obtidos de filmes de ZE1 8% em mol, depositados pelo sistema de modificado, pelo tempo de 30 minutos, na temperatura de 300°C, com fluxo médio de $0,5 \pm 0,1$ mL/min e tratados termicamente a 1000 °C pelo tempo de 5h (Figura 45 A) e 30h (Figura 45 B). Verifica-se mudanças substanciais nos difratogramas, com formação e exclusão de picos em 2theta, quando os filmes são tratados no tempo de 5 e 30 horas. Este processo é evidência que o aumento do tempo de tratamento térmico, provoca transições de fases cristalinas, onde para o tempo de tratamento de 5 horas foi identificada anteriormente (ver Figura 43), como tendo fase predominantemente cúbica.

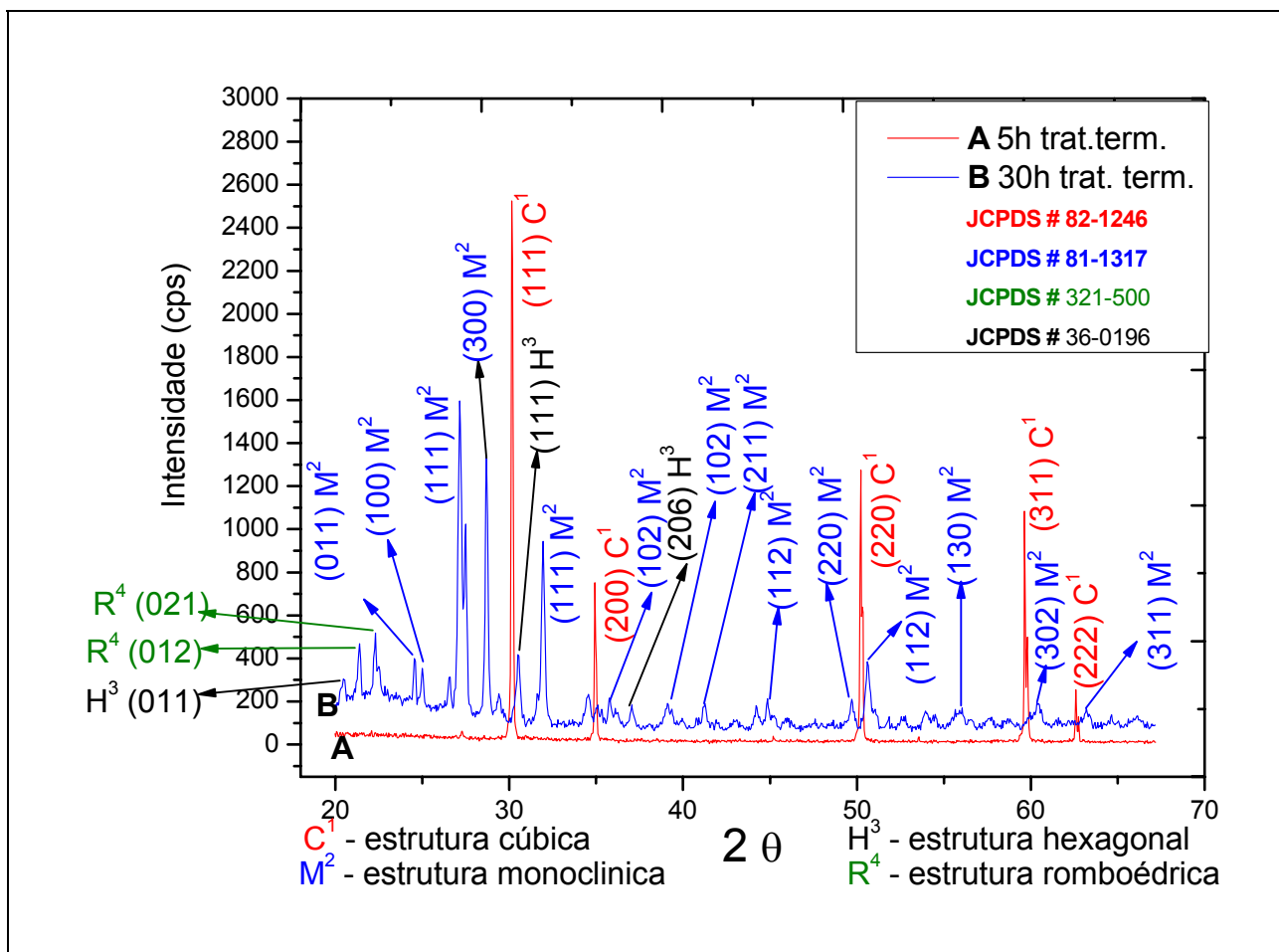


Figura 45 – Difrátogramas de filmes de ZrO₂ 8% em mol, depositados pelo MESP por 30 min, 300°C, 0,5 ± 0,1 mL/min, tratados termicamente a 1000°C pelo período de: A) 5h e C) 30h,

Na Figura 45B observa-se que o aumento do tempo de tratamento térmico, provocou a transição da fase cúbica (ver Figura 45A), para três outras fases distintas e não desejadas, identificadas pelo padrão JCPDS. Verifica-se que a fase monoclínica (JCPDS#81-1317) apresentou-se como fase cristalina predominante. Entretanto, ocorre o aparecimento de picos cristalinos identificados como, pertencentes aos compostos Y₆ZrO₁₁ (arranjo cristalino hexagonal) e Zr₃Y₄O₁₂ (arranjo cristalino romboédrico). Estes compostos foram originados pelo processo relatado por Pascual e Durán (Pascual e Duran, 1983), que também foram identificados nos filmes tratados a 800 e 900 °C, onde ocorreu o aparecimento de picos cristalinos referentes a estes compostos.

Vale frisar que no diagrama de fase proposto por Stubican (Figura 3), verifica-se que este processo de transição de fases cristalinas, deve ter ocorrido no deslocamento da mistura de fases tetragonal-cúbica, para a mistura de fases monoclínica-cúbica, através do processo relatado por Pascual e Durán (Pascual e

Duran, 1983), originando os compostos $\text{Y}_6\text{ZrO}_{11}$ e $\text{Zr}_3\text{Y}_4\text{O}_{12}$. Quando comparado ao diagrama de fases proposto por Yashima e seus colaboradores (Yashima et al, 1996), verifica-se que este tipo de transição ocorre a partir da decomposição da fase meta-estável t' , que é formada da mistura de fases monoclinica-cúbica.

O valor de FWHM para os picos mais intensos dos difratogramas, mostrados na Figura 45 foram calculados pelo programa FULLPROF e encontram-se relacionados na Tabela 25. Verifica-se nos resultados o valor de FWHM, para os filmes tratados termicamente a 5 e 30 horas, que ocorreram à transição no valor de 2θ , com desvios aproximados de até três graus para o pico mais intenso do difratograma (ver Tabela 25). Conforme descrito anteriormente, este comportamento está relacionado à transição de fases ocorridas, causadas pelo aumento do tempo de tratamento térmico. Onde o valor de 2θ de 30,17 é referente à fase com predominância na estrutura cúbica, enquanto o valor de 2θ de 17,16 é proveniente aos cristalitos com predominância na estrutura monoclinica.

Tabela 25 – Resultados de FWHM e tamanho cristalito (P) de filmes ZEI 8% em mol tratado termicamente a 1000°C pelo período de 5 e 30 horas.

Amostra	2θ	FWHM (rad)	P (nm)
5h trat. Term.	30,17	0,0040	42,38
30h trat. Term.	27,26	0,0062	26,74

Quando analisado o valor do tamanho do cristalito para os filmes de tratados por 5 e 30 horas, observa-se que o filme com menor tempo de tratamento tem o maior tamanho do cristalito. Este resultado está relacionado ao fato de ocorrer à transformação de fase da estrutura cúbica dos filmes, para a estrutura predominante tetragonal. Onde devido ao rearranjo estrutural ocorreu à diminuição do tamanho dos cristalitos.

8.7 – Análises de Resultados de Medidas Elétricas

O comportamento elétrico dos filmes de ZEI em mol foi analisado por medidas de resistência de folha, através do qual utilizando a expressão de Arrhenius foi possível determinar a energia de ativação de Arrhenius, conforme procedimento

descrito no item 6.0. Na Figura 46 têm-se as medidas da resistência de folha a temperatura ambiente (aplicando a equação 37 do item 7.8), de filmes de ZEI depositados pelo sistema MESP, com os mesmos parâmetros, em diferentes concentrações do dopante.

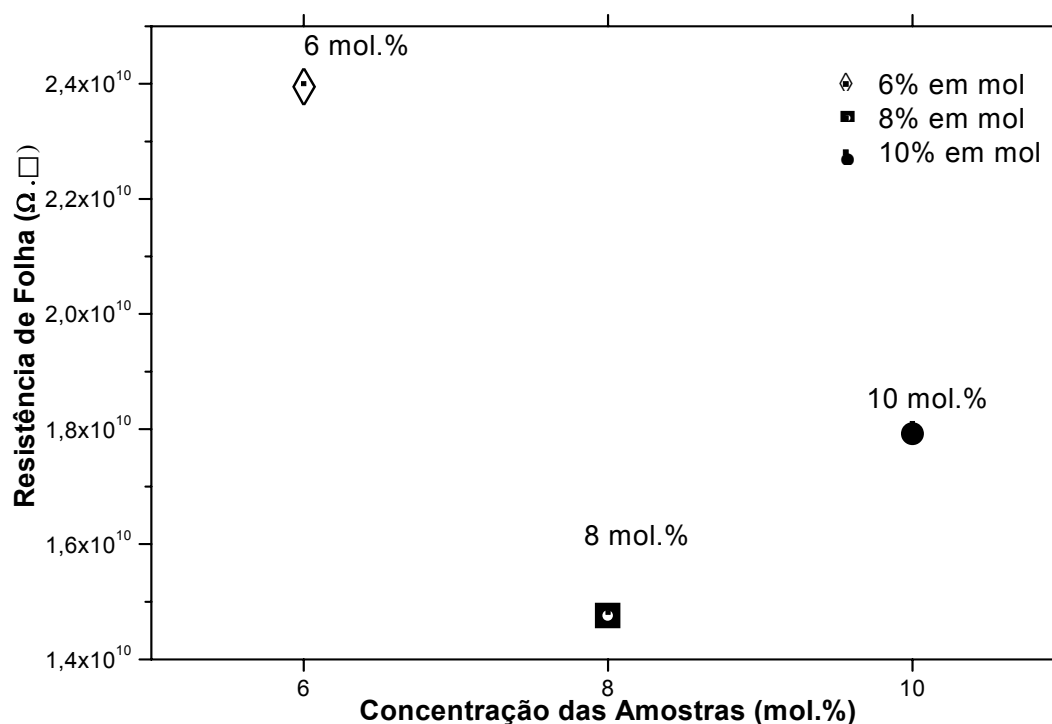


Figura 46 – Medidas de Resistência de Folha a Temperatura ambiente, de filmes de ZEI depositados pelo sistema MESP por 30 min, a 300°C, $0,5 \pm 0,1$ mL/min, tratados termicamente a 1000°C em diferentes concentrações.

Observa-se nos resultados apresentados na Figura 46, que os valores de resistividade dos filmes de ZEI encontram-se muito elevados, com valores maiores 10^{10} ($\Omega \cdot \square$) e que a variação na concentração de dopante nos filmes, altera significativamente a condução elétrica, sendo que a menor resistividade foi obtida para os filmes com 8% em mol, que tende a formar compostos que se estabilizam na fase cúbica, conforme explicado no item 4.3 da revisão bibliográfica. Deve-se ressaltar que as soluções sólidas de zircônia apresentam alta condutividade iônica, apenas em temperaturas suficientemente elevadas (acima de 500°C) (Praes, 2002). Entretanto outros fatores podem influenciar a condutividade iônica da ZEI, como: a

presença de impureza, a microestrutura, histórico térmico do material, a natureza e concentração do dopante.

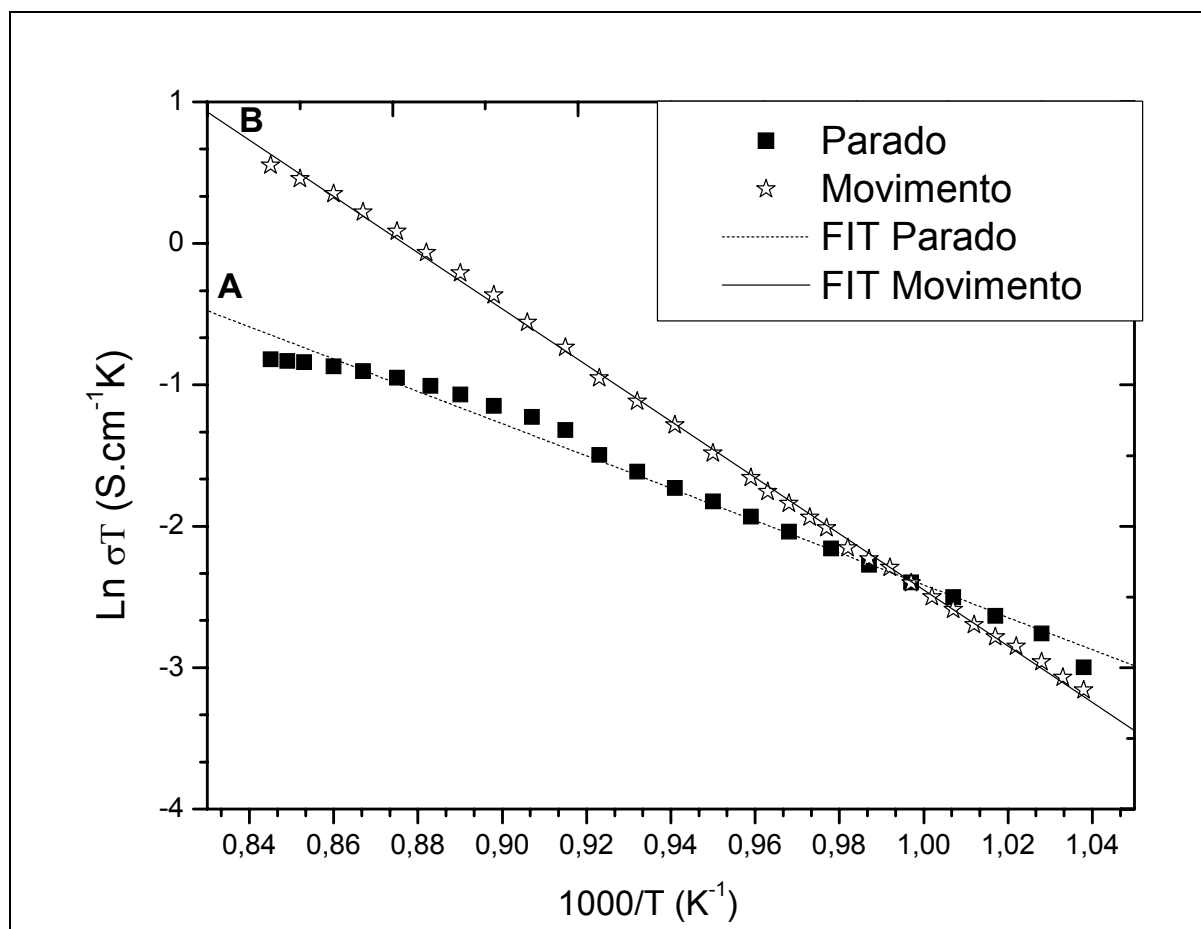


Figura 47 – Gráfico da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura dos filmes de ZEI 8% em mol, depositados por 30 min, a 300°C, $0,5 \pm 0,1$ mL/min, tratados a 1000°C por 5 h, método parado (curva A) e o MESP® (curva B).

Na Figura 47 têm-se o gráfico de Arrhenius da condutividade de filmes de ZEI 8% em mol depositado por 30 min, na temperatura de 300°C, fluxo de $0,5 \pm 0,1$ mL/min e tratados termicamente a 1000 °C por 5 horas, utilizando o método tradicional (curva A) e o MESP (curva B). O intervalo de temperatura em foi realizada a medida está compreendido de 910 (0,84) a 690 °C (1,04), escolhido devido ao intervalo de operação de uma PaCOS-TI. Analisando a Figura 47, observa-se que o filme depositado pelo MESP apresenta maior condutividade elétrica, que o filme depositado pelo sistema parado até a temperatura de 730 °C (0,99), aproximadamente. Nesta temperatura ocorre a intersecção das curvas e o filme depositado pelo MESP passa a ter menor condutividade. Este comportamento dos

filmes, indica que a alteração da morfologia, causada pela implementação do sistema MESP, acarreta em alterações no comportamento elétrico dos filmes. Alguns autores (García-Sanchez et al, 2008; Rupper e Gauckler, 2006; Tschöper et al, 2004; Tschöper et al, 2001) tem citado a influência do tamanho do grão na condutividade elétrica de filmes de zircônia dopada, tendo a condutividade um aumento inversamente proporcional ao tamanho do grão. Tschöper et al mostram que ocorre a mudança de inflexão da curva de Ahrrenius para condutividade elétrica de filmes de zircônia dopada com céria (ver item 6.4 da revisão bibliográfica), quando os mesmos possuem tamanho de grão na escala nano ou micrométrica, o que resultou também na alteração da energia de ativação dos filmes (Tschöper et al, 2001).

Efetuada a regressão linear na curvas da Figura 47 foi possível construir as equações de Ahrrenius, mostrada nas equações 49 e 50. Os valores foram calculados sendo determinadas usando a expressão da equação de Ahrrenius, discutido no item 6.0 da revisão bibliográfica. Observando os valores nas expressões 49 e 50 e o traçado das curvas (Figura 47), tem-se que o valor da condutividade total para os filmes depositados no sistema tradicional e no MESP, foram 11,41 S/cm e 19,88 S/cm, respectivamente; mostrando que a mudança no sistema de deposição melhorou a condutividade elétrica dos filmes depositados pelo MESP.

MESP*	$\ln \sigma_{\text{ion}} = \ln (17,42 \pm 0,11) - (19,88 \pm 0,11) T^{-1}$	Eq. 49
SP PARADO**	$\ln \sigma_{\text{ion}} = \ln (8,99 \pm 0,26) - (11,41 \pm 0,28) T^{-1}$	Eq. 50

* O valor de R=0,9995, **O valor de R=0,9954;

Com os valores expressos nas equações de Ahrrenius 48 e 49 foi possível determinar o valor da entalpia de migração dos filmes de ZEI 8% em mol, onde

$E_{\text{at}} = m * K$	Eq. 50
-------------------------	--------

Sendo m o valor do coeficiente angular e K a constante $8,623 \times 10^{-2} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$. Assim aplicando a equação 50, obteve-se para o sistema tradicional $E_{\text{at}} = 0,98 \pm 0,02 \text{ eV}$ e para o MESP $E_{\text{at}} = 1,71 \pm 0,01 \text{ eV}$, sendo o erro determinado a partir do desvio padrão da curva. Observa-se que o valor da E_{at} do filme do sistema MESP apresentou valores maiores, que o filme do sistema tradicional. Este comportamento, provavelmente, está relacionado à diferença no tamanho de grão

destes filmes e a escala nanométrica, que conforme determinado através da técnica de AFM e representados na Tabela 18, alguns grãos se encontram.

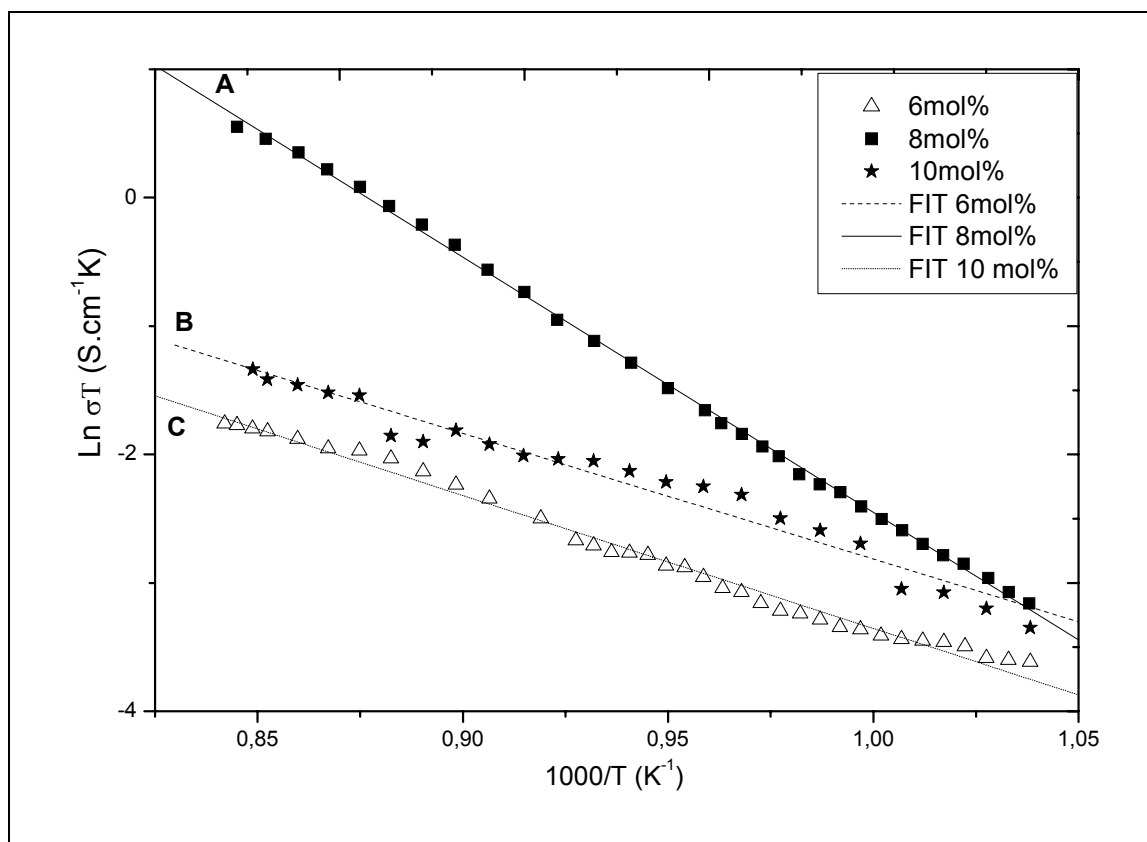


Figura 48 – Gráfico da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura para os filmes de ZEI com diferentes concentrações do dopante, depositados pelo MESP: A) 6% em mol; B) 8% em mol; C) 10% em mol.

Na Figura 48 têm-se o gráfico de Arrhenius da condutividade de filmes de ZEI em diferentes concentrações (6, 8 e 10% em mol) depositados pelo MESP, mostrando o comportamento da condutividade elétrica destes filmes tratados termicamente a 1000 °C. Observa-se nas curvas apresentadas na Figura 48, no intervalo de temperatura de 900°C a 800°C, têm-se a separação das curvas de condutividade elétrica dos filmes com diferentes concentrações. Entretanto, com a redução da temperatura, ocorre à tendência da condutividade dos filmes com concentração de 8% em mol, interceptar as curvas dos filmes nas outras concentrações do dopante, indicando a queda rápida da sua condutividade elétrica.

Conforme discutido na revisão bibliográfica, a condutividade iônica dos compostos de ZEI quando variada a concentração, divide-se da seguinte forma: $\sigma_{ZEI\ 8\%M} > \sigma_{ZEI\ 6\%M} > \sigma_{ZEI\ 10\%M}$. Fenômeno semelhante foi relatado por Muccilo com dois filmes com concentração de 3 e 10% em mol, onde o comportamento foi

atribuído a pequena variação da condutividade elétrica dos filmes entre as fases metaestável tetragonal e cúbica (Muccilo et al, 1999). Outra hipótese pode estar relacionada à diferença no tamanho dos grãos, pois, conforme indicado na Tabela 18 o tamanho de grão para os filmes de concentração 6% em mol foi menor do que das outras concentrações. Assim conforme explicado anteriormente, este pequeno tamanho de grão alterou o processo de condução, fazendo com que a condutividade elétrica deste filme fosse maior do que a prevista.

Efetuada cálculos similares aos realizados anteriormente, foi possível determinar os coeficientes para montagem das equações de Arrhenius para os filmes com diferentes concentrações, relatados nas curvas da Figura 48.

10% em mol*	$\ln \sigma_{ion} = \ln (6,99 \pm 0,17) - (10,35 \pm 0,18) T^{-1}$	Eq. 52
8% em mol**	$\ln \sigma_{ion} = \ln (17,42 \pm 0,11) - (19,88 \pm 0,11) T^{-1}$	Eq. 53
6% em mol***	$\ln \sigma_{ion} = \ln (6,97 \pm 0,38) - (9,79 \pm 0,40) T^{-1}$	Eq. 54

*O valor de R=0,9964; * O valor de R=0,9995; *** O valor de R=0,99232

Observando os valores nas expressões 52 a 54, confirma-se que a condutividade para os filmes depositados de ZEI 10, 8 e 6% em mol foram: 10,18 S/cm, 18,81 S/cm e 15,11 S/cm, respectivamente. O que mostra que os filmes de ZEI 8% em mol apresenta a maior condutividade, quando comparados aos filmes com outras concentrações do dopante.

Aplicando a expressão de Arrhenius (equação 51) foi possível determinar o valor da energia de migração dos filmes de ZEI 10, 8 e 6% em mol: $E_{at 10M\%} = 0,89 \pm 0,02$ eV, $E_{at 8M\%} = 1,71 \pm 0,01$ eV e $E_{at 6M\%} = 0,84 \pm 0,02$ eV, respectivamente. Estes resultados, similares aos apresentados anteriormente, mostram que os filmes de ZEI 8% em mol apresentaram maior valor de energia de ativação e maior condutividade. Este resultado pode estar relacionado às mudanças de morfologia causadas pela deposição pelo MESP e também, pelo pequeno tamanho de grão (observados nos resultados da Tabela 18), que se encontram em escala nanométrica e portanto, altera o comportamento da energia de ativação quando comparado a filmes com tamanho de grão na escala micro.

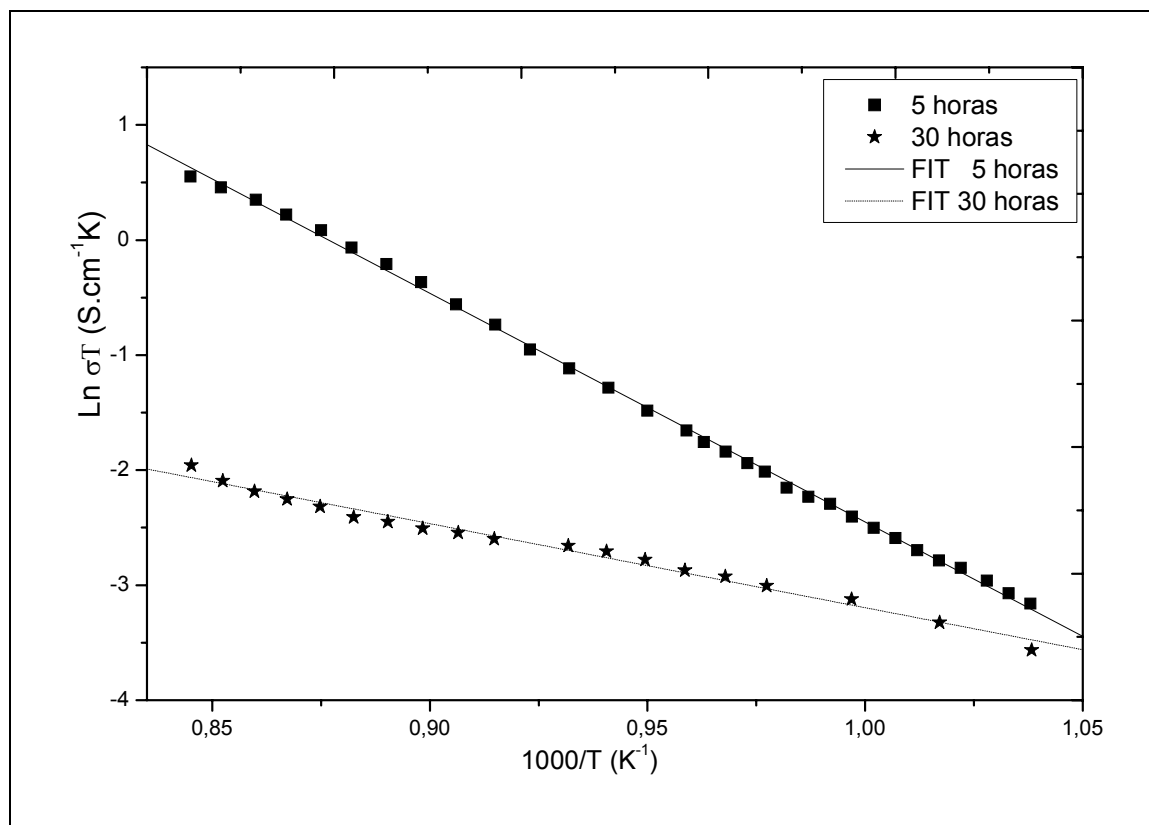


Figura 49 – Gráfico de Arrhenius da condutividade iônica de filmes de ZEI com diferentes tempos de tratamento térmico.

Na Figura 49 têm-se o gráfico de Arrhenius da condutividade de filmes de ZEI 8% em mol depositado pelo MESP, mostrando o comportamento da condutividade elétrica dos filmes quando variado o tempo de tratamento térmico a 1000 °C. Observa-se nas curvas da Figura 48 que em temperaturas elevadas (em torno de 900°C), um intervalo definido de condutividade elétrica entre os filmes com diferentes tempos de tratamento térmico: $\sigma_{ZEI\ 5H\ TT} > \sigma_{ZEI\ 30H\ TT}$. Este comportamento pode ser justificado, quando se analisa a Figura 45 e Tabela 25, em que os filmes com 30 horas de tratamento térmico, foi observado que ocorreu transformação de fase, onde se especula a ocorrência da transição para fase monoclinica e/ou mistura monoclinica + tetragonal, que por definição apresentam menor condutividade iônica que a fase cúbica (ver item 4.7 da revisão bibliográfica). Efetuando cálculos similares aos realizados anteriormente, construíram-se as equações de Arrhenius para as curvas da Figura 49:

5 Horas **	$\text{Ln } \sigma_{\text{ion}} = \text{Ln } (17,42 \pm 0,11) - (19,88 \pm 0,11) T^{-1}$	Eq. 55
30 Horas***	$\text{Ln } \sigma_{\text{ion}} = \text{Ln } (4,10 \pm 0,22) - (7,30 \pm 0,22) T^{-1}$	Eq. 56

*O valor de R=0,9964; * O valor de R=0,9995; *** O valor de R=0,99199

Observando os valores nas expressões 55 a 56, verifica-se que a condutividade total, para os filmes depositados e tratados termicamente pelo tempo de 5h e 30h foram: 19,88 S/cm e 7,30 S/cm, respectivamente. Estes resultados indicam que os filmes de ZEI 8% em mol apresenta a maior condutividade, quando comparados aos outros filmes. Aplicando a expressão de Ahrrenius (equação 51) foi possível determinar o valor da entalpia de migração para os filmes tratados termicamente, pelo tempo de 5h e 30h: $E_{at\ 8M\%} = 1,71 \pm 0,01$ eV, $E_{at\ 8M\%} = 0,63 \pm 0,02$ eV. Estes resultados fornecem indícios que ocorre a redução da energia de ativação crescimento dos grãos para os filmes de ZEI depositados, pois os filmes de maior tempo de tratamento térmico tendem a ter grãos muito maiores.

CAPÍTULO V - CONCLUSÕES

Baseados nos resultados apresentados, pode-se afirmar que os filmes depositados pelo sistema MESP apresentaram-se com melhor homogeneidade, distribuição de grão e condutividade iônica, que os filmes do sistema parado, nas condições analisadas.

Através da análise estatística utilizando o método não-fatorial, um modelo linear foi proposto, obtendo-se a expressão da rugosidade em função das interações com a temperatura e tempo de deposição. Analogamente, outro modelo linear foi proposto, para a relação das partículas salinas presentes nos filmes em função do fluxo, temperatura e tempo de deposição. Destas modelagens, foi possível estimar os parâmetros de deposição que resultariam em filmes com menor rugosidade e quantidade de partículas salinas, observando que para as condições analisadas o filme obteria melhores propriedades quando depositados a $300 \pm 38^\circ\text{C}$, $0,5 \pm 0,2$ mL/min e pelo tempo de 36 ± 15 min.

Através da análise das micrografias dos filmes de ZEI obtidas por AFM e por microscopia ótica, observou-se que os filmes depositados pelo MESP apresentaram-se, em geral, densos, homogêneos e com melhor distribuição de grãos que os filmes depositados pelo sistema parado. Os filmes depositados pelo MESP apresentaram menores valores de rugosidade rms, obtidas pelas análises das micrografias de AFM, que os filmes do sistema parado. Quanto ao tamanho do grão, verificou-se pelas análises das micrografias de AFM, que nos filmes depositados pelo MESP ocorre à redução do tamanho médio dos grãos, com o aumento do tempo de deposição. Enquanto, os filmes depositados pelo sistema parado, os grãos tenderam a crescer com o aumento do tempo de deposição.

Através da análise dos difratogramas de raios-X, verificou-se que os filmes de ZEI 8%mol tratados a 1000°C pelo período de 5 horas, apresentaram-se com maiores tamanhos de cristalito e com estrutura cristalina, resultante da mistura de fases tetragonal/cúbica. A redução da temperatura de tratamento térmico para 800 e 900°C levaram a transições de fases não desejadas, com a identificação do composto Y_6ZrO_4 , cristalizado na fase hexagonal. Para filmes tratados termicamente a 1000°C observou-se, que o aumento do tempo de tratamento de 5 para 30 horas, também levaram a transições de fases não-desejadas, sendo possível a identificação das estruturas cristalinas monoclinica, cúbica, romboédrica e hexagonal. Verificou-se também, que após o aumento do tempo de tratamento

ocorre a redução do tamanho do cristalito: ZEI8%M_{5 horas} – 42,38 nm e ZEI8%M_{30 horas} – 26,74 nm.

Comprovou-se que os filmes de ZEI8%M depositados pelo sistema parado, apresentam menor condutividade elétrica quando variado a temperatura de 700 a 900°C, que os filmes depositados pelo MESP. A energia de ativação dos filmes de ZEI depositados pelo MESP ($E_{atMESP} = 1,68 \pm 0,01$) foi maior que a dos filmes depositados pelo sistema parado ($E_{atMESP} = 0,90 \pm 0,02$). O efeito da concentração do dopante na condutividade elétrica dos filmes de ZEI, quando variada à temperatura de 700 a 900°C, foi avaliado obtendo-se a seguinte relação: $\sigma_{ZEI8\%M} > \sigma_{ZEI6\%M} > \sigma_{ZEI10\%M}$. Mostrando que ocorre a inversão da condutividade dos filmes de ZEI6%M e ZEI10%M, quando comparado com as medidas realizadas a temperatura ambiente. O aumento do tempo de deposição causou a redução da condutividade elétrica dos filmes de ZEI8%M depositados pelo MESP nas mesmas condições. Estes resultados encontram-se relacionados às transições de fases cristalinas, identificadas pelas análises dos difratogramas de Raios-X.

Analisando todos os resultados apresentados, verifica-se que os filmes de ZEI depositados apresentam propriedades compatíveis (filmes densos, ausentes de trincas, condutividade iônica usual, com espessura de até 5 micras) para a sua aplicação como eletrólitos de PaCOS. Em especial, para os filmes depositados pelo sistema MESP, que forneceram resultados morfológicos, estruturais e elétricos superiores aos filmes depositados nas mesmas condições pelo sistema tradicional parado. Portanto, o MESP torna-se um sistema mais indicado para o desenvolvimento de filmes aplicados a eletrólitos de PaCOS.

CAPÍTULO VI – SUGESTÕES DE TRABALHOS

1. Estudo estatístico da influência de todos os parâmetros de deposição do sistema de spray pirólise nas propriedades morfológica dos filmes.
2. Análise da influência do envelhecimento térmico de filmes de ZEI com tempos superiores há 60 horas, nas propriedades morfológicas e elétrica dos filmes;
3. Montagem de meia-célula de uma PaCOS, utilizando a deposição direta dos filmes de eletrólitos de ZEI sobre o anodos ou catodo auto suportados, analisando a compatibilidade e estanqueidade entre os componentes da pilha;
4. Estudo das propriedades cristalográficas e quantificação de fases, utilizando método de rietveld em altos ângulos.

CAPÍTULO VII - BIBLIOGRAFIA

1. Acres, G. J. K.; Recent advances in fuel cell technology and its applications; Journal of Power Sources; Vol 100; 2001; pp 60-66
2. Adamis, P. B.; Células a Combustível e a Química do Hidrogênio; XI Concurso de Monografias; Trabalhos Premiados pelo conselho Regional de Química; 2004; pp 38-56.
3. Angelis, M.; Nicola, S.; Ferraro, P.; Finizio, A.; Pierattini, G.; A new approach to high accuracy measurement of the focal lengths of lenses using a digital Fourier transform; optics Communications; Vol 136; 1997; pp 370-374.
4. Badwal, S. P. S.; Solid State Ionics; Vol 143; 2001; pp 39
5. Bell, R. J.; Millar, G. J.; Drennan, J.; Influence of synthesis route on the catalytic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$; Solid States Ionics; Vol 131; 2000; 211-220.
6. Bohac, P.; Gauckler, L.; Chemical Spray Deposition of YSZ and GCO Solid Electrolyte Films; Solid States Ionics; Vol 119; 1999; p317-321.
7. Brant, M. C.; Dessemond, L.; Electrical degradation of LSM-YSZ interfaces; Solid States Ionics; Vol 138; 2000; 1-17.
8. Butler, I. S.; Harrod, J. F.; Inorganic Chemistry: Principles and applications; The Benjamin/Cummings Publishing Company; 1º ed.; 1989; p 338-357
9. Carvalho, M.; Células a Combustível e a Química do Hidrogênio; XI Concurso de Monografias; Trabalhos Premiados pelo conselho Regional de Química; 2004; pp 64-76
10. Cassidy, M.; Kendall, K.; Lindsay, C.; Thorstensen, B.; Proc. 2nd European Solid Oxide Fuel Cell Forum; 1996; pp 667.
11. Charpentier, P.; Fragnaud, P.; Schleich, D. M.; Gehain, E.; Preparation of thin film SOFCs working at reduced temperature; Solid States Ionics; Vol 135; 2000; pp 373-380.
12. Chen, C. H.; Emond, M. H.; Kelder, E. M. Meester, B.; Schooman, J.; Electrostatic Sol-Spray deposition of nanostructured ceramic thin films; J. Aerosol Soc.; Vol 10; 1998; pp 959-967.
13. Cheng, X.; Shi, Z.; Glass, N.; Zhang, L.; Zhang, J.; Song, D.; Liu, Z.; Wang, H.; Shen, J.; A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation; Journal of Power Sources; Vol 165; 2007; pp 739–756
14. Da Silva, A. P.; Células a Combustível e a Química do Hidrogênio; XI

Concurso de Monografias; Trabalhos Premiados pelo conselho Regional de Química; 2004; pp 7-23

15. Da Silva; F. D.; Da Costa, P. R.; Fabris, J. D.; Goulart, A. T.; Ker, J. C.; Óxidos De Ferro Magnéticos De Um Tufito Da Região Do Alto Paranaíba, MG; Química. Nova, Vol. 28, No. 1, 5-9, 2005

16. De Florio, D. Z.; Fonseca, F. C.; Muccillo, E. N. S.; Muccillo; R.; Materiais cerâmicos para células a combustível; Cerâmica; Vol. 50; nº.316; 2004; pp 275-290

17. De Florio, Daniel Zanetti; Estudos de Sinterização e de Envelhecimento Térmico de Cerâmicas de Zircônia – Ítria por Espectroscopia De Impedância; Dissertação de Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear; Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – USP-SC; São Paulo; 1998.

18. De Jonghe, L. C.; Jacobson, C. P.; Visco, S. J.; Supported Electrolyte Thin Film Synthesis of solid oxide fuel cells; Annu. Rev. Material Research; Vol 33; 2003; p 169–82

19. De Souza, S.; Visco, S. J.; De Jonghe, L. C.; Thin-Film solid fuel cell with high performance at low temperature; Solid States Ionics; Vol 98; 1997; pp 57-61

20. Easwar, N.; Fantini, R.; Willis, E.; Simultaneous measurement of changes in thickness and refractive index of weakly absorbing self-standing solid films using optical interferometry; Review of Scientific Instruments; Vol 72; Nº 6; 2001; pp 2842-2845.

21. Ebert, D.S. Texturing and Modeling: A Procedural Approach, Academic Press, Cambridge, MA, 1994

22. Fancio, Elizabeth; Aplicação Do Método De Rietveld Para Análise Quantitativa De Fases Dos Polimorfos Da Zircônia Por Difração De Raios X; Dissertação de Mestrado; Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares autarquia associada à Universidade de São Paulo; 1999; pp 151.

23. Filgueira, M.; Kuranaga, C.; Ribeiro, F. S. A.; Sinterização Rápida de Zircônia a 5GPa; Revista Cerâmica; 2005.

24. Freire, M. N.; Estudo e Caracterização de Filmes ópticos anódicos crescidos sobre ligas Nb-Ta por monitoração in situ; Dissertação de Mestrado; Programa de Pós- Graduação de Física; UFRN; 2001;

25. Fukui, T.; Ohara, S.; Naito, M.; Nogi, K.; Synthesis of NiO-YSZ composite particles for an electrode of solid oxide fuel cells by spray pyrolysis; Powder Technology; Vol 132; 2003; pp 52-56.

26. García-Sánchez; M.F.; Peña, J.; Ortiz, A.; Santana, G.; Fandiño, J.; Bizarro, M.; Cruz-Gandarilla, F.; Alonso, J. C.; Nanostructured YSZ thin films for solid oxide fuel cells deposited by ultrasonic spray pyrolysis; *Solid State Ionics* ; Vol 179; 2008; pp 243–249
27. Gaudon, M.; Djurado, E.; Menzler, N. H.; Morphology and sintering behavior of yttria stabilized zirconia (8-YSZ) powders synthesized by spray pyrolysis; *Ceramics International*; Vol 30; 2004; p 2295-2303.
28. Gaudon, M.; Djurado, E.; Menzler, N.; Morphology and sintering behaviour of yttria stabilized zirconia (8-YSZ) powders synthesized by spray pyrolysis; *Ceramics International*; Vol. 30; 2004; pp 2295–2303
29. Gibson, I. R.; Dransfield, G. P.; Irvine, T. S.; Influence of Yttria Concentration upon Electrical Properties and Susceptibility to Ageing of Yttria-stabilized Zirconia; *Journal of the European Ceramic Society*; Vo 1B; 1998; pp661-667
30. Giroto, E. M.; Santos, I. A.; Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente; *Química Nova*; vol 25; 2002; pp 639 -647.
31. Gomes Neto, E. H.; Células a Combustível; Brasil H₂ Fuel Cell Energy - Portal Célula a Combustível; setembro/2004; www.celulaacombustivel.com.br
32. Gomes, A. F.; Filmes finos de cromita de lantânio intrínsecos e dopados com Ca e Mn; Dissertação de mestrado; UENF; Campos dos Goytacazes; RJ; Agosto-2002
33. Gorte, R. J.; Vohs, J.M.; *Journal of Catalalists*; Vol 216; 2003; pp 477.
34. Guiberteau, F.; Cumbrera, L. F.; Bajo-Sanchez, F.; Microstructural Characterization of Y-PSZ (4%mol) Polycrystals by means of X Ray Diffraction Experiments. *Materials Letters*.15, p.39-44, 1992.
35. Guiberteau, F.; Cumbrera, L.F.; Bajo-Sanchez, F.; Microstructural Characterization of Y-PSZ (4%mol) Polycrystals by means of X Ray Diffraction; Experiments. *Materials Letters*.15, p.39-44, 1992.
36. Halliday, D.; Resnick, R.; Física 4; 3ª Edição; Livros Técnicos e Científicos Editora SA; 1980; pp 108.
37. Han , M.; Tang, X.; Peng, S.; Fabrication, microstructure and properties of a YSZ electrolyte for SOFCs; *Journal of Power Sources*; Vol 165; 2007; pp 757–763
38. Hao Yu, Eileen; Scott, Keith; Development of direct methanol alkaline fuel cells using anion exchange membranes; *Journal of Power Sources*; Vol 137; 2004; pp 248–256.

39. Haralick, R.M., Shanmugan, M.; Dinstein, I.; Textural Features for Image Classification. IEEE Transactions on Systems, Man and Cybernetics, 1973. SMC-3(6): p. 610-621.
40. Hattori, M.; Takeda, Y.; Sakaki, Y.; Nakanishi, A.; Ohara, S.; Mukai, K.; Lee, J.; Fukui, T.; Effect of Aging on Conductivity of Yttria Stabilized Zircon; Journal of Power Sources; Vol 126; 2004; p23-27.
41. Hattori, M.; Takeda, Y.; Sakaki, Y.; Nakanishi, A.; Ohara, S.; Mukai, K.; Lee, J.; Fukui, T.; Effect of aging on conductivity of yttria stabilized zirconia; Journal of Power Sources; Vol 126; 2004; pp 23–27
42. Hellman, H. L.; Hoed, R.; Characterizing fuel cell technology: Challenges of the commercialization process; International Journal of Hydrogen Energy; Vol 32; 2007; pp 305 – 315
43. Hohnke, D. K.; Ionic Conduction in Doped Zirconia; Fast Ion Transport in Solids Book; Ed Elsevier North Holland; 1979; pp 669-672
44. Holtappels, P.; Bagger; C.; Fabrication and performance of advanced multi-layer SOFC cathodes; Journal of the European Ceramic Society; Vol 22; 2002; pp 41–48
45. *Hotza, Dachami*; Colagem de Folhas Cerâmicas; Revista Cerâmica; Vol 43; 1997; pp 283-284
46. http://www.amerlis.pt/fuel_cell/fuelcell.htm
47. Ihringer, R.; Van Herle, J.; McEvoy, A. J.; Stimming, U.; Singhal, S. C.; Tagawa, H.; Lehnert, W.; Proc. 5th Int. Conf. Solid Oxide Fuel Cells; Electrochemical Society; 1997; pp 340.
48. Jonsson, A. K.; Niklasson, G. A.; Veszelei, M.; Electrical Properties of ZrO₂ thin films; Thin Solid Films; Vol 402; 2002; pp 242-247.
49. Koep, E.; Compson, C.; Liu, M.; Zhou, Z.; A photolithographic process for investigation of electrode reaction sites in solid oxide fuel cells; Solid States Ionics; Vol 176; 2005; pp 1-8
50. Kokai, F.; Amano, K.; Ota, H.; Umemura, F.; Journal Applied Physics; Vol A54; 1992; pp 340.
51. Kuranaga, C.; Nono, M. do C.; Study of ZrO₂ tetragonal phase stabilization as function of the yttrium and rare earth oxide mixture content; In: proc.; Third International Latin-American Conference on Powder Technology; Florianopolis/SC; 2001; pp 661-666

52. Kurumada, M.; Hara, H.; Iguchi, E.; Oxygen vacancies contributing to intragranular electrical conduction of yttria-stabilized zirconia (YSZ) ceramics; *Acta Materialia*; Vol 53; 2005; pp 4839–4846.
53. Lawall, J.; Kessler, E. Michelson interferometry with 10 pm accuracy; *Review Of Scientific Instruments*; Vol 71; Nº 7; 2000
54. Lawson, S.; *Journal European Ceramic Society*, Vol 15; 1995; pp 485.
55. Lawson, S.; Smith, P. A.; *Journal Eur. Ceramic Society*, Vol. 76; 1993; pp 3170
56. Lee, J. D.; *Química Inorgânica não tão concisa*; Editora Edgard Blücher Ltda.; 5º ed; 1996; p 345-352
57. Liu, J.; Liu, W. ; Lu, Z. ; Pei, L.; Jia, L.; He, L.; Su, W.; Study on the properties of YSZ electrolyte made by plaster casting method and the applications in solid oxide fuel cells; *Solid State Ionics*; Vol 118; 1999; pp 67–72
58. Liu, X.; Li, G.; Tong, J.; Chen, D.; Low Cost Fabrication and Characterization of Thin-substrate YSZ solid Electrolyte; *Ceramics International*; Vol 30; 2004; p 2057-2059.
59. M. Turceyan and A. K. Jain. *Handbook of Pattern Recognition and Computer Vision*, chapter Texture Analysis, pages 235–276. World Scientific Publishing Company, 1993.
60. Matsuzaki, Y.; Hishinuma, M.; Yasuda, I.; Growth of yttria stabilized thin films by metallo-organic ultrasonic spray pyrolysis; *Thin solid films*; Vol 340; 1999; pp 72-76.
61. McIntosh, S.; Vohs, J.; Gorte, R.; An Examination of Lanthanide additives on the performances of Cu-YSZ cermets anodes; *Electrochimica Acta*; 47; 2002; p3815-3821.
62. McLean, G.F.; Niet, T.; Prince-Richard, S.; Djilali, N.; An assessment of alkaline fuel cell technology; *International Journal of Hydrogen Energy*; Vol 27; 2002; pp 507 – 526
63. Medeiros , M. E.; Amado, R. S.; Malta, L. F. B.; Garrido, F. M. S.; Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações; *Química Nova*; Vol. 30; No. 1; 2007; pp 189-197.
64. Menzler, N. H.; Lavergnat, D.; Tietz, F.; Sominsk, E.; Djurado, E.; Fischer, W.; Pang, G.; Gedanken, A.; Buchkremer, H. P.; Materials synthesis and characterization of 8YSZ nanomaterials for the fabrication of electrolyte membranes in solid oxide fuel cells; *Ceramics International*; Vol 29; 2003; pp 619-628.

65. Millman, J.; Halkias, C. C.; Eletrônica: Dispositivos e Circuitos; McGraw-Hill do Brasil; São Paulo (1981).
66. Minh, N. Q.; Horne, C. R. F.; Liu, S.; Moffatt, D. M.; Staszak, P. R.; Stillwagon, T. L.; VanAckeren, J. J.; Proc. 25th Intersociety Energy Conversion Eng. Conf.; Vol. 13, 1990; pp 256.
67. Muccillo, R., Muccillo, E. N. S.; Pesquisa e desenvolvimento em cerâmicas eletro-eletrônicas no IPEN; Cerâmica; Vol.45; nº.294; São Paulo; 1999
68. Nam, S. K.; Seong, W. S.; Hong, S. A.; Dokiya, M.; Yamamoto, Y.; Tagawa, H.; Singhal, S. C.; Proc. 4nd Int. Conf. Solid Oxide Fuel Cell Forum; 1995; pp 318.
69. Nassar, E.J.; Ciuffi, K.J.; Filmes de Titânio-Silício preparados por Spin e Dip-Coating, Química Nova, vol. 26; nº 5; 2003; pp 674-677.
70. Neburchilov, V.; Martin, J.; Wang, H.; Zhang, J.; A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells; Journal of Power Sources; (2007; in press
71. Neergat, M. Shukla, A.K.; A high-performance phosphoric acid fuel cell; Journal of Power Sources; Vol 102; 2001; pp 317–321
72. Nono, M. do C.; Kuranaga, C.; Freitas, D.; Mineiro, S. L.; Silva, J. A.; Ribeiro, S.; Desenvolvimento de Cerâmicas Policristalinas Cúbicas e Tetragonal Dopada com misturas de óxidos de Ítrio e de Terras Raras no INPE e na FAENQUIL; Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais; nº 14; São Pedro/SP; 2000; pp 18601-18612.
73. Novak, E.M.; Estudo Histomorfométrico Da Cicatrização E Regeneração Em Nervos Isquiáticos De Ratos Submetidos A Deslizamento Epineural Do Coto Distal E Sutura Microcirúrgica Término-Terminal; Tese de doutorado – UFP; 2007
74. Ohring, Milton; The Material Science of Thin Films; Harcourt Brace Javanovich, Publishers; London; 1992;
75. Oishi, M.; Kitano, Y.; Iwanaga, H.; Masaki, T.; Materials Science Research International, Vol 2; 1996; pp 181.
76. Paterson, A.; Stevens, R.; Phase Analysis of Sintered Yttria-Zirconia; Ceramics by X ray Diffraction. *J.Mater.Res.* 1, p. 295-299, 1986.
77. Perednis, G.; Gauckler, L.; Solid oxide fuel cells with electrolytes prepared via spray pyrolysis; Solid States Ionics; Vol 166; 2004; p 229-239
78. Perednis, G.; Wilhelm, O.; Pratsinis, S. E.; Gauckler, L. J.; Morphology and deposition of thin yttria-stabilized zirconia films using spray pyrolysis; Thin solid films; Vol 474; 2005; p 84-95.

79. Peshev, P.; Stambolova, I.; Vassilev, S.; Stefanov, P.; Balskov, V.; Starbova, K.; Starbova, N.; Spray pyrolysis deposition of nanostructured zirconia thin films; *Material Science and Engineering*; B97; 2003; p 106-110
80. Pinho, L. M. O. C.; *Produção de Filmes finos de Óxidos de Zinco pelo Método de Spray Pirólise*; Tese de Mestrado; UFRJ; 1990;
81. Praes, Plínio E.; *Efeito de Terras Raras na Condutividade de Zircônia-Ítria*; Tese de Doutorado; Departamento de processo Inorgânico; Escola de Química; UFRJ; 2002.
82. Prica, M.; Kendall, K.; Painter, M.; Dokiya, M.; Yamamoto, Y.; Tagawa, H.; Singhal, S. C.; *Proc. 4nd Int. Conf. Solid Oxide Fuel Cell Forum*; 1995; pp 1056.
83. Rhaleb, H. E; Benamar, E.; Roger, J. P.; Hakam, A.; Rami, M.; Ennaoui, A.; *Spectroscopic ellipsometry studies of index profile of indium tin oxide films prepared by spray pyrolysis*; *Applied Surface Science*; Vol 201; 2002; pp 138–14
84. Ruiz, H.; Vesteghem, H.; Di Giampaolo, A. R.; Lira, J.; *Zirconia coatings by spray pyrolysis*; *Surface and Coatings Technology*; Vol 89; 1997; pp 77-81.
85. Rupp, J. L. M.; Gauckler, L. J. ; *Microstructures and electrical conductivity of nanocrystalline ceria-based thin films*; *Solid State Ionics*; Vol 177; 2006; pp 2513–2518
86. Sampath, S.; Jiang, X. Y.; Matejcek, J.; Leger, A. C.; Vardelle, A.; *Substrate temperature effects on splat formation, microstructure development and properties of plasma sprayed coatings Part I: case Study for Partially Stabilized Zirconia*; *Materials Science and Engineering*; Vol A272; 1999; p181-188.
87. Sánchez-Bajo, F.; Cumbreira, F.L.; Guiberteau, F.; Dominguez-Rodriguez, A.; Tsodikov, M.V.; *X-ray microstructural characterization of Y-PSZ (5 mol%) nanocrystalline powder simples*; *Materials Letters*; V 33; 1998; pp 283-289.
88. Schoonman, J.; Dekker, J. P.; Broers, J. W.; *Electrochemical vapor deposition of stabilized zirconia and interconnection materials for solid oxide fuel cells*; *Solid State Ionics*; v 46; 1991; 299-308.
89. SCHWAAB, Márcio; PINTO, J. C. 2- *Análise de Dados Experimentais I. Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros*. 1. ed. Rio de Janeiro - RJ: E-Papers, 2007. v. 1. 419 p.
90. Setoguchi, T.; Inoue, T.; Takebe, H.; Eguchi, E.; Morinaga, K.; Arai, H.; *Solid State Ionics*; Vol 37; 1990; pp 217.

91. Setoguchi, T.; Sawano, M.; Eguchi, K.; Arai, H.; Application of the Stabilized Zirconia Thin Film Prepared by Spray Pyrolysis Method to SOFC; Solid States Ionics; Vol 40/41; 1990; p502-505.
92. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A.; Princípios de Análise Instrumental; Bookman companhia editora; 5º ed.; São Paulo (2002).
93. Souza, J.; Silva, A. G. P.; Paes Jr, H. R.; Synthesis and characterization of CeO₂ thin films deposited by spray pyrolysis; Journal Mater Sci: Mater Electron; V 18: 2007;951–956
94. Stone, C.; Morrison, A. E.; From curiosity to “power to change the world”; Solid State Ionics; Vol 152–153; 2002; pp 1 –13.
95. Tadokoro, S. K.; Mucillo, N. S. E.; Zircônia tetragonal policristalina. Parte II: Microestrutura e resistividade elétrica; Cerâmica; Vol. 47; n. 302; 2001.
96. Tschöpe, A.; Kilassonia, S.; Birringer, R.; The grain boundary effect in heavily doped cerium oxide; Solid State Ionics; Vol 173; 2004; pp 57–61
97. Tschöpe, A.; Sommer, E.; Birringer, R.; Grain size-dependent electrical conductivity of polycrystalline cerium oxide - I. Experiments; Solid State Ionics; Vol 139; 2001; pp .255–265
98. Tsukumoto, K.; Uchiyama, F.; Ohno, Y.; Kage, Y.; Surface Eng.; Vol 6; 1992; pp 3903.
99. Ullmann, H.; Trofimenlo, N.; Tietz, F.; Stöver, D.; Ahmad-Khanlou, A.; Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes; Solid States Ionics; Vol 138; 2000; p79-90.
100. Viazzi, C.; Bonino, J.; Ansart, F.; Barnabé, A.; Structural study of metastable tetragonal YSZ powders produced via a sol–gel route; Journal of Alloys and Compounds; Vol 452; 2008; pp 377–383
101. Wang, N.; Zhou, C.; Gong, S.; Xu, H.; Heat treatment of nanostructured thermal barrier coating; Ceramics International ; Vol 33; 2007; pp 1075–1081.
102. Wang, Z.; Kim, Z.; Fabrication of YSZ thin films from suspension by electrostatic spray deposition; Materials Letters; 62; 2008; pp 425–428
103. Weber, A.; Ivers-Tiffée, E.; Materials and Concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications; Journal of Power Sources; Vol 127; 2004; p 273-283.
104. Wen, T. L.; Lu, Z. Y.; Li, S. F.; Solid State Ionics, Vol 28 – 30; 1988; pp 475.

105. Wendt, H.; Linard, M.; Aricó, E. M.; Células a Combustível de Baixa Potencia para aplicações Estacionarias; Química Nova; Vol 25; nº 3; maio/2002;
106. Will, J. Mitterdorfer, A.; Kleinlogel, C.; Perednis, D.; Glauckler, L. J.; Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells; Solid States Ionics; Vol 131; 2000; p 79-96.
107. Witz, G.; Shklower, V.; Steurer, W.; Phase Evolution in Yttria-Stabilized Zirconia thermal barrier coatings studied by Rietveld Refinement of X-Ray powder diffraction patterns; J. Am. Ceram. Soc.; Vol 90; 2007; pp 2935-2940.
108. Yamahara, K.; Sholklapper, T. Z.; Jacobson, C. P.; Visco, S. J.; De Jonghe, L. C. ; Ionic conductivity of stabilized zirconia networks in composite SOFC electrodes; Solid State Ionics; V 176; 2005; pp1359 – 1364
109. Yamane, H. Hirai, T.; Yttria Stabilized zirconia transparent films prepared by chemical vapor deposition; Journal of Crystal Growth; Vol 94; 1989; pp 880-884.
110. Yashima, M.; Kakihana, M.; Yoshimura, M.; Metastable-stable phase diagrams in the zirconia-containing systems utilized in solid-oxide fuel cell application; Solid State Ionics; Vol 86-88; 1996; pp 1131-1 149
111. Zhu, Q.; Fan, B.; Low Temperature sintering of 8YSZ electrolyte film for intermediate temperature solid oxide fuel cell; Solid States Ionics; Vol 176; 2006; pp 889-894

CAPÍTULO VIII – ANEXOS

ANEXO A –Padrões Cristalográficos JCPDS

82-1242		Wavelength= 1.54060				C
Zr0.88Y0.12O1.94		2 θ	Int	h	k	l
Zirconium Yttrium Oxide						
Rad.: CuK α 1 λ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated		30.121	999*	1	0	1
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 9.81		34.760	77	0	0	2
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)		34.999	139	1	1	0
Ref: Yashima, M et al., Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science, 50, 663 (1994)		43.019	4	1	0	2
S.G.: Tetragonal S.G.: P4 ₂ /nmc (137)		50.155	315	1	1	2
a: 3.6228(1) b: c: 5.1575(2) A: C: 1.4236		50.333	257	2	0	0
α : β : γ : Z: 2 mp:		53.579	1	2	0	1
Ref: Ibid.		59.466	104	1	0	3
Dx: 5.985 Dm: ICSD #: 075310		59.782	202	2	1	1
		62.622	48	2	0	2
		68.319	1	2	1	2
		73.371	16	0	0	4
		73.940	33	2	2	0
		76.302	1	2	0	3
		78.711	1	1	0	4
		81.583	61	2	1	3
		81.859	57	3	0	1
		83.953	20	1	1	4
		84.365	20	2	2	2
		84.502	19	3	1	0
		89.554	1	3	0	2

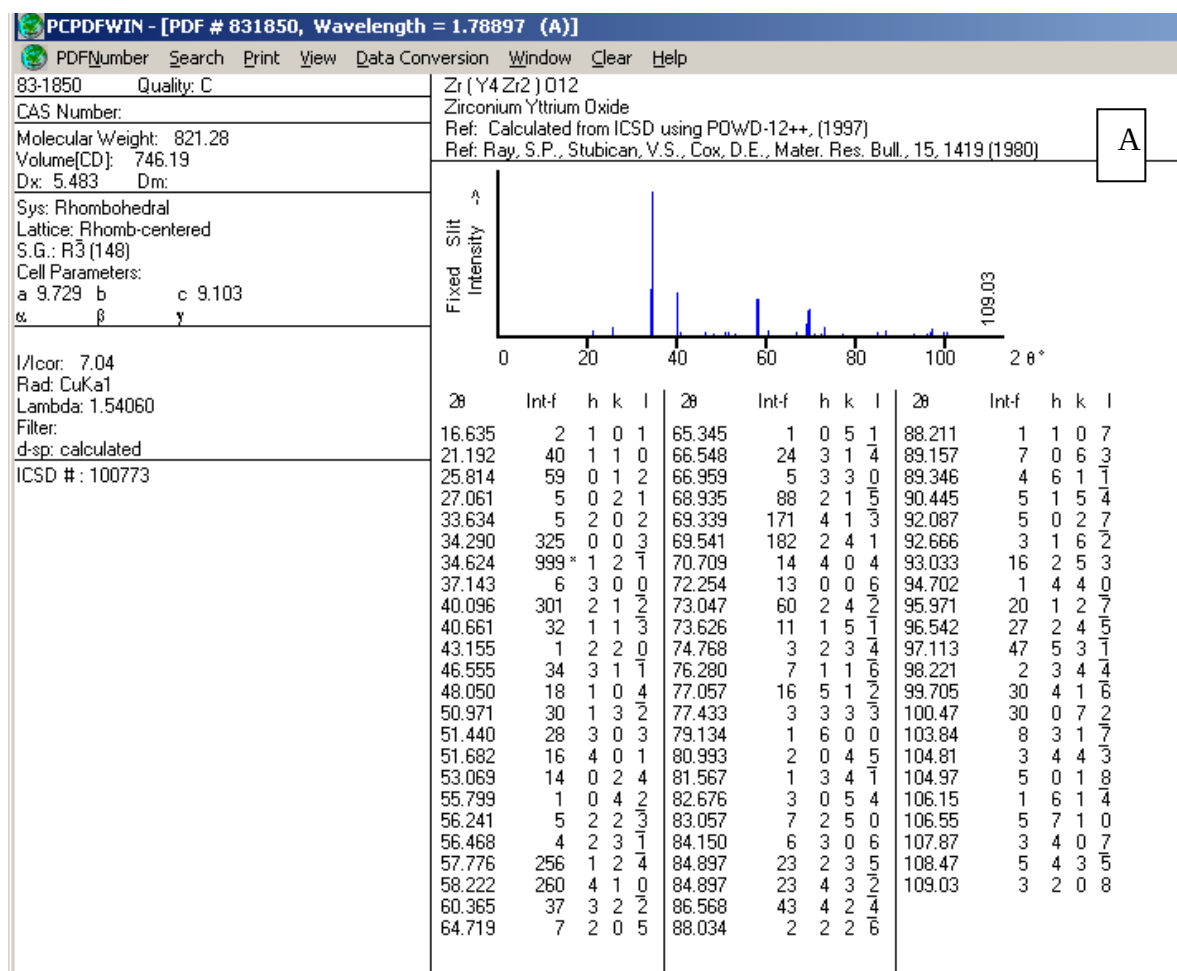
Peak height intensity. R-factor: 0.045. PSC: tP5.88. Mwt: 121.98. Volume[CD]: 67.69.

© 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.1

PCPDFWIN - [PDF # 821246, Wavelength = 1.78897 (Å)]		B	
PDFNumber Search Print View Data Conversion Window Clear Help			
82-1246 Quality: C	Zr0.8Y0.2O1.9		
CAS Number:	Zirconium Yttrium Oxide		
Molecular Weight: 121.16	Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)		
Volume[CD]: 136.37	Ref: Yashima, M et al., Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science, 50, 663 (1994)		
Dx: 5.901 Dm:			
Sys: Cubic			
Lattice: Face-centered			
S.G.: Fm3m (225)			
Cell Parameters:			
a 5.147 b c			
α β γ			
I/Icor: 9.72			
Rad: CuK α 1			
Lambda: 1.54060			
Filter:			
d-sp: calculated			
ICSD #: 075316			

2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l
35.035	999*	1	1	1	70.390	289	3	1	1	98.485	86	3	3	1
40.676	211	2	0	0	74.025	47	2	2	2	102.00	50	4	2	0
58.881	452	2	2	0	88.072	46	4	0	0					

Figura 50 – Padrões JCPDS: A) 82-1242; B) 82-1246



36-0196

Wavelength= 1.54060

Y6ZrO11

Yttrium Zirconium Oxide

Rad.: λ : Filter: d-sp:

Cut off: 22.1 Int.: I/lor:

Ref: Pascual C., Duran, J. Am. Ceram. Soc., 66, 23 (1983)

Sys.: Hexagonal

S.G.:

a: 9.773(3) b: c: 18.541(5) A: C: 1.8972

 α : β : γ : Z: 6 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 5.201 Dm: SS/FOM: F₁₄ = 2(0.092 , 77)

O assigned because of poor relationship between reflections and given cell. Pattern above ~1800 C, transforms to cubic solid solution of C type. Mwt: 800.65. Volume[CD]: 1533.63.



© 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.1

Figura 51 – Padrões JCPDS: A) 83-1150; B) 36-0190

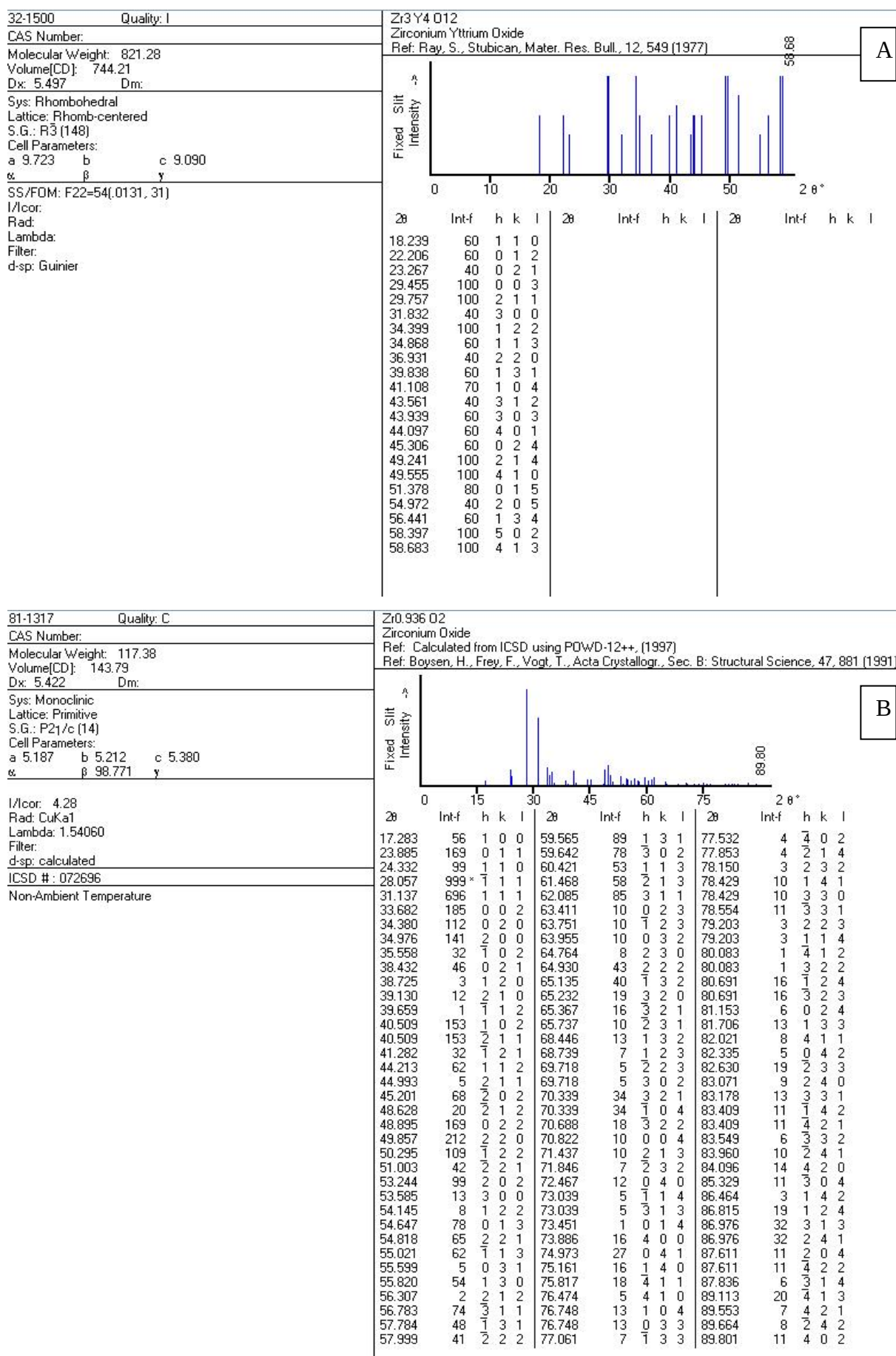


Figura 52 – Padrões JCPDS: A) 32-1500; B) 81-1317

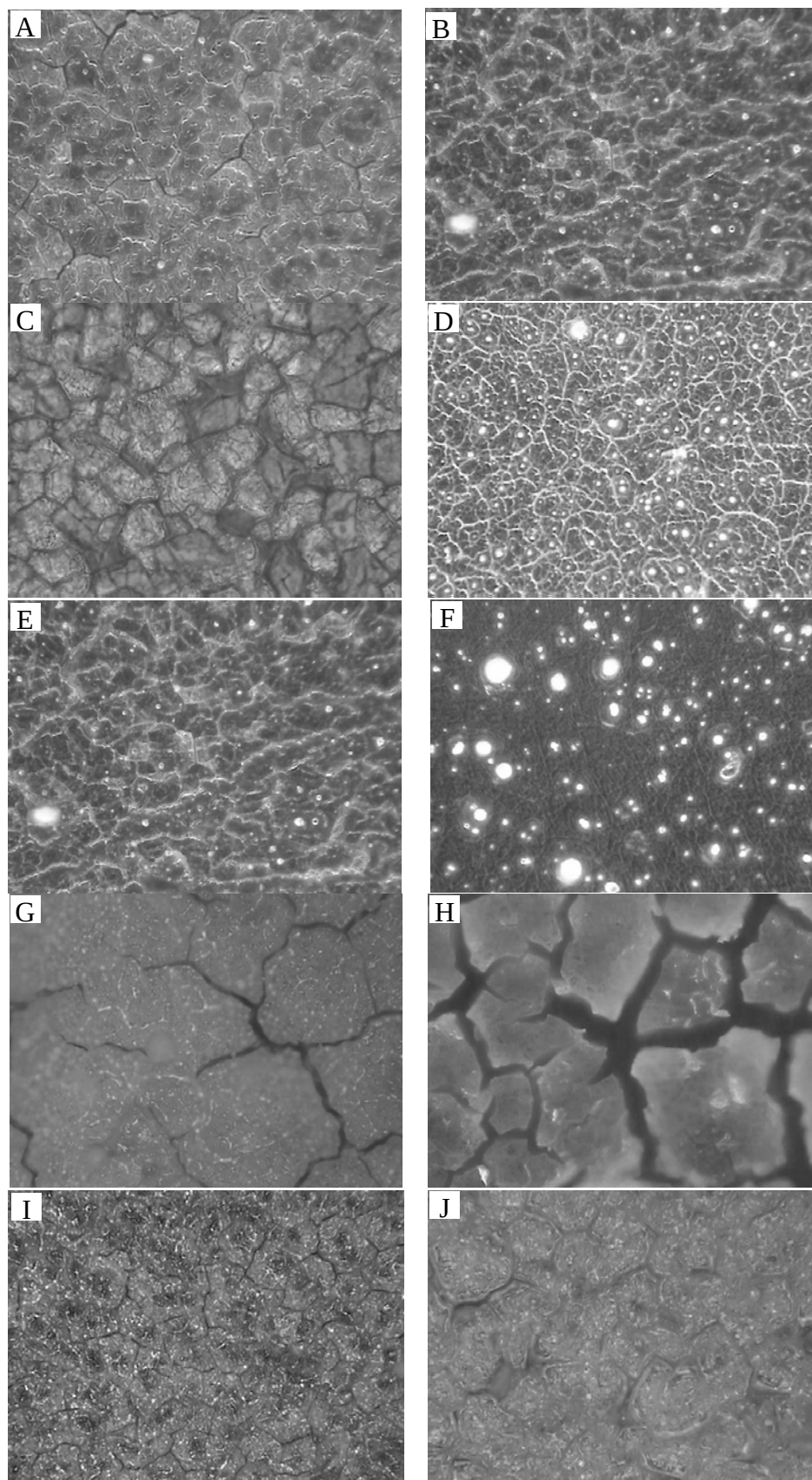
ANEXO B – MICROGRAFIAS ÓTICA USADAS NO TRATAMENTO ESTATÍSTICO

Figura 53 - Micrografias de filmes obtidos no MESP : A) 300°C, 0,5 mL/min, 15 min; B) 300°C, 2,0 mL/min, 15 min; C) 300°C, 2,0 mL/min, 45 min; D) 350°C, 2,0 mL/min, 15 min; E) 300°C, 0,5 mL/min, 30 min; F) 300°C, 0,5 mL/min, 45 min; G) 400°C, 1,5 mL/min, 45 min; H) 350°C, 2,0 mL/min, 45 min; I) e J) 300°C, 1,5 mL/min, 30 min;