

**Eletrólitos para pilhas PaCOS derivados de filmes de céria-carbonato
(3C) depositados por spray-pirólise**

EVANILDO DOS SANTOS LEITE

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO
UENF
CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
AGOSTO – 2018

Eletrólitos para pilhas PaCOS derivados de filmes de céria-carbonato (3C) depositados por spray-pirólise

EVANILDO DOS SANTOS LEITE

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

Orientador: Prof. Herval Ramos Paes Jr.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO
UENF
CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
AGOSTO – 2018

FICHA CATALOGRÁFICA

UENF - Bibliotecas

Elaborada com os dados fornecidos pelo autor.

L533

Leite, Evanildo dos Santos.

Eletrólitos para pilhas PaCOS derivados de filmes de Céria-Carbonato (3C) depositados por spray-pirólise / Evanildo dos Santos Leite. - Campos dos Goytacazes, RJ, 2018.

133 f. : il.

Bibliografia: 115 - 124.

Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Centro de Ciência e Tecnologia, 2018.

Orientador: Herval Ramos Paes Junior.

1. Eletrólitos para pilhas PaCOS-TI. 2. Filmes de 3C. 3. Spray-pirólise. 4. SPS. I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. II. Título.

CDD - 620.11

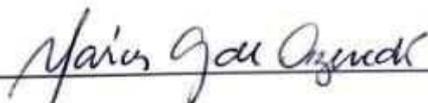
Eletrólitos para pilhas PaCOS derivados de filmes de céria-carbonato (3C) depositados por spray-pirólise

EVANILDO DOS SANTOS LEITE

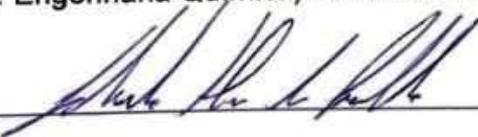
"Tese de doutorado apresentada ao corpo docente do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências necessárias para a obtenção do título de Doutor (DSc.) em Engenharia e Ciência dos Materiais".

Aprovado em 22 de Agosto de 2018.

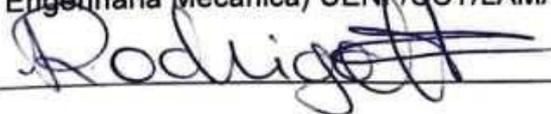
Comissão examinadora:



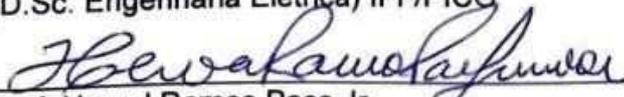
Profª. Márcia Giardinieri de Azevedo
(D.Sc. Engenharia Química) UENF/CCT/LAMAV



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



Prof. Rodrigo Martins Fernandes
(D.Sc. Engenharia Elétrica) IFF/PICG



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

Dedico esta tese à minha esposa, Suzana aos meus filhos Jean e João e aos meus netos Helena e Miguel pela compreensão de tantas ausências nesse período e por acreditarem e me apoiarem neste trabalho.

Agradecimentos

Agradeço a Deus, em primeiro lugar, pela vida. Por me permitir caminhar acompanhado de pessoas valiosas que sempre somam.

Aos meus pais Evaldo José Leite e Zenir Ribeiro dos Santos Leite, a minha esposa Suzana da Hora Macedo, ao meu irmão e companheiro de laboratório Ozéas dos Santos Leite pelo companheirismo, carinho e compreensão que me fortaleceram, principalmente, nos momentos difíceis dessa jornada.

Em especial, agradeço ao orientador desta tese, professor Herval Ramos Paes Junior, por sua forma serena e amiga de conduzir os trabalhos com extrema dedicação e empenho no seu transcorrer.

Agradeço o apoio recebido pela equipe docente do LAMAV, em especial aos professores Marcello Filgueira e Márcia Giardinieri de Azevedo pela valiosa contribuição do setor de Superduros do LAMAV.

Agradeço a toda equipe técnica do LAMAV, representados pelos colegas Sílvio Gonçalves Mendes e Renan da Silva Guimarães, por todo apoio recebido durante os experimentos realizados no transcorrer do trabalho.

Agradeço ao laboratório de caracterização de materiais do Propemm do IFES-campus Vitória, em especial aos técnicos Yandiara Larissa Neves de Barros e Ricardo Boldrini por todo apoio dispensado na realização dos experimentos de DRX.

Agradeço a toda equipe de apoio do LAMAV, representados pela Senhora Ivanilda que sempre tinha um cafezinho quente nas horas difíceis acompanhado de uma palavra de incentivo.

Agradeço o apoio dos colegas de pesquisa, em especial aos companheiros Oséas Pereira Rocha, Sandro Alberto Ibarra Sanchez, Slavson Silveira Motta e João Marcos de Oliveira Rangel pelo companheirismo, disponibilidade e apoio moral no transcorrer dos trabalhos executados.

Agradeço aos colegas da área de telecomunicações do IFF pela compreensão e apoio.

Enfim, agradeço a todos que de forma direta ou indireta me ajudaram nesta tese.

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

Eletrólitos para pilhas PaCOS derivados de filmes de céria-carbonato (3C) depositados por spray-pirólise

Evanildo dos Santos Leite

22 de agosto, 2018

Orientador: Prof. Dr. Herval Ramos Paes Jr.

Este trabalho teve como principal objetivo a deposição de filmes compósitos de céria dopada com gadolínio (CDG) e carbonato de sódio (Na_2CO_3) sobre substrato de óxido de níquel e céria dopada com gadolínio (NiO-CDG) utilizando-se a técnica de deposição spray-pirólise automática. Os substratos foram produzidos pela sinterização de nano pó de NiO-CDG pelo processo de sinterização SPS (*Spark Plasma Sintering*) com temperatura de sinterização de 1000°C , pressão de 40MPa durante 3 minutos tendo apresentado densidade relativa de 91,4%. Nos filmes compósitos céria-carbonato (3C) foi investigada a influência da temperatura de deposição (350 , 400 e 450°C), do tempo de deposição (10, 20 e 30 minutos) e do fluxo da solução precursora (0,5, 1,0 e 2,0mL/min), em suas propriedades morfológicas, estruturais e elétricas. Os fluxos de 1,0 e 2,0mL/min produziram filmes com trincas em todos os tempos de deposição testados. Entre os filmes depositados a 0,5mL/min a análise morfológica constatou trincas nos filmes depositados na temperatura de 350°C por 10, 20 e 30min. Os demais filmes apresentaram-se livres de trinca. A análise estrutural dos filmes demonstrou que não houve formação de fases intermediárias, o carbonato de sódio se apresentou amorfo, enquanto a fase CDG mostrou-se cristalina com tamanho médio de cristalito de 47,36nm. A temperatura de deposição não influenciou significativamente no tamanho de cristalito dos filmes. Dentre os parâmetros investigados neste trabalho os melhores resultados foram obtidos para filmes depositados com fluxo de solução precursora de 0,5 mL/min, temperatura de deposição de 450°C durante 20 minutos, apresentando condutividade elétrica de $5,28\text{Scm}^{-1}$ e energia de ativação de 0,50eV. Assim, fica evidenciado neste primeiro relato na literatura sobre a produção de 3C na forma de filmes que é viável a produção de compósitos de céria-carbonato por spray-pirólise para aplicação como eletrólito em PaCOS-TI.

Palavras chave: filmes de 3C, spray-pirólise, SPS, Eletrólitos para pilhas PaCOS-TI.

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

ELECTROLYTES FOR SOFC - IT DERIVED FROM CERIA-CARBONATE 3C FILMS DEPOSITED BY SPRAY-PYROLYSIS

Evanildo dos Santos Leite

August 22th, 2018

Advisor: Prof. Dr. Herval Ramos Paes Junior.

The main goal of this work is the deposition of Ceria-carbonate composite film on nickel oxide and gadolinium doped ceria substrate, applying the automatic spray-pyrolysis deposition technique. The substrates were produced by nano powder sintering using SPS (Spark Plasma Sintering) process with 1000°C as sintering temperature, 40 MPa of sintering pressure during 3 min. The bulk presented 91,4% as relative density. On the ceria-carbonate films (3C) the influence of temperature of deposition (350, 400 and 450°C), the deposition time (10, 20 and 30 minutes) and flow of precursor solution (0.5, 1.0 and 2.0mL/min) in its morphological, structural and electrical properties were investigated. The flows of 1.0 and 2.0mL/min produced films with cracks in all the deposition times tested. Among the deposited films at 0.5mL / min, morphological analysis found cracks in the films deposited at the temperature of 350°C for 10, 20 and 30min. The remaining films were free of cracks. The structural analysis of the films showed that there was no intermediate phase formation, the sodium carbonate was amorphous, while the GDC phase showed to be crystalline with a mean crystallite size of 47.36nm. The deposition temperature did not significantly influence the crystallite size of the films. Among the parameters investigated in this work the best results were obtained for films deposited with precursor solution flow of 0.5 mL/min, deposition temperature of 450°C during 20 minutes, presenting electrical conductivity of 5.28Scm⁻¹ and energy of activation of 0.50eV. Thus, it is evidenced in this first report in the literature on the production of 3C in the form of films that is feasible the production of composites of ceria-carbonate by spray-pyrolysis for application as electrolyte in SOFC-IT.

Keywords: Doped Ceria-Carbonate films, SPS, Electrolytes for SOFC - IT

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 PILHAS A COMBUSTÍVEL.....	4
2.1.1 Pilha a combustível de óxido sólido – PaCOS	6
2.2 COMPONENTES E CONFIGURAÇÕES DE PILHAS PaCOS.....	7
2.2.1 Eletrólito	11
2.2.2 Eletrodos	16
2.3 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, MORFOLÓGICAS, ELÉTRICAS, COMPOSICIONAIS E ELETROQUÍMICAS DOS COMPÓSITOS CÉRIA- CARBONATO.....	19
2.4 TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES.....	30
2.4.1 Pulverização Catódica (<i>Sputtering</i>)	31
2.4.2 Deposição por Laser Pulsado (DLP)	34
2.4.3 Deposição Eletroforética (DEF)	37
2.4.4 Deposição por Spray-Pirólise	39
2.4.4.1 Deposição por spray-pirólise pressurizado (DSP)	40
2.4.4.2 Deposição por spray-pirólise Eletrostático (DSE)	45
2.4.4.3 Deposição por spray-pirólise ultra-sônico (DSU)	46
2.5 SINTERIZAÇÃO POR PLASMA PULSADO	46
2.6 SINTERIZAÇÃO DE COMPONENTES DE PACOS POR SPS.....	50
3 - METODOLOGIA	57
3.1 SUBSTRATOS PARA DEPOSIÇÃO	60
3.1.1 SUBSTRATOS NiO-CDG	60
3.1.1.1 Sinterização	62
3.1.1.2 Remoção de carbono	64

3.1.1.3 Lixamento	65
3.1.1.4 Determinação da densidade aparente das pastilhas usando o método de Arquimedes	66
3.2 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PRECURSORA	68
3.4 TRATAMENTO TÉRMICO.....	72
3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	72
3.5.1 Caracterização estrutural	73
3.5.2 Caracterização morfológica	74
3.5.3 Caracterização elétrica	75
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	78
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS DE NiO-CDG	78
4.1.1 Medida da densidade dos substratos	78
4.1.2 Caracterização morfológica	80
4.1.3 Caracterização estrutural dos pós precursores e do substrato	83
4.1.4 Caracterização elétrica das pastilhas NiO-CDG.	85
4.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DOS FILMES DE 3C DEPOSITADOS SOBRE SUBSTRATOS DE NiO-CDG.....	87
4.2.1 Análise do efeito do fluxo da solução precursora e da temperatura de substrato na morfologia dos filmes de 3C depositados sobre substratos de NiO-CDG	87
4.2.2 Análise do efeito do tempo de deposição na morfologia dos filmes de 3C sobre substratos de NiO-CDG.	91
4.2.3 Análise do efeito da temperatura e do tempo de deposição na rugosidade dos filmes de 3C depositados sobre substratos de NiO-CDG.	95
4.2.4 Medida de densidade dos filmes de 3C depositados sobre substratos de NiO-CDG.	98
4.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE FILMES DE 3C DEPOSITADOS SOBRE SUBSTRATOS DE NiO-CDG.....	99

4.4	Caracterização elétrica de filmes de 3C depositados sobre substratos de NiO-CDG.....	103
4.4.1	Análise do efeito da temperatura de substrato e tempo de deposição na condutividade elétrica dos filmes de 3C.....	103
5.	CONCLUSÃO	112
5.1	CONCLUSÃO	112
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	113
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	115
7.	ANEXOS:.....	125
7.1.	– Anexo I- ficha padrão jcpds para NiO.....	125
7.2.	– Anexo II- ficha padrão jcpds para CDG.....	127
7.3.	– Anexo III- ficha padrão jcpds para Ni.....	129
7.4.	– Anexo IV- Relatório estatístico da medida de espessura dos filmes.....	131
7.5.	– Anexo V- ficha padrão jcpds para carbonato de sódio	132

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1- Componentes básicos de uma PaCOS na configuração planar.	8
Figura 2- Componentes de uma PaCOS na configuração tubular.	8
Figura 3- Componentes de uma PaCOS na configuração planar circular.....	9
Figura 4- Funcionamento da PaCOS	10
Figura 5- As conduções iônicas através eletrólito compósito CDS-carbonato e os processos catalíticos acontecendo nos eletrodos com gases oxidantes (a) O_2 , (b) como o O_2/CO_2	11
Figura 6- Gráficos de Arrhenius da condutividade específica dos principais tipos de eletrólitos sólidos.....	13
Figura 7- Esquema de condução iônica mista H^+/O^{2-}	14
Figura 8- Micrografias da secção transversal, obtidas por MEV, para discos de CDS sinterizados a diferentes temperaturas (a) $800^{\circ}C$ e (b) $1350^{\circ}C$	21
Figura 9- Micrografias da secção transversal, obtidas por MEV, para discos de compósito CDS- $(Li/Na)_2CO_3$ (CCCDS) sinterizado a $650^{\circ}C$ com diferentes teores de carbonato em peso : (a) 1%; (b) 2%; (c) 3%; (d) 5%; (e) 10%; (f) 20%; (g) 30% e (h) 40%.	22
Figura 10- Difractogramas de raios X a) CCCDS b) CDS.....	23
Figura 11- Espectro de impedância eletroquímica típico de (a) CDS1350 e (b) CCCDS20 no ar a $575^{\circ}C$ em diferentes tensões.	25
Figura 12- Curva de Arrhenius (AC) para eletrólito compósito CDS e CCCDS.	26
Figura 13- (a) Curva de Arrhenius (DC) para eletrólito compósito CDS e CCCDS	27
Figura 14- Micrografias obtidas por MEV de topo para compósitos CDG/ Li_2CO_3 - K_2CO_3 (80/20% peso) (a) e (b) antes da sinterização; (c) e (d) pós sinterização.	28

Figura 15- MEV –Micrografias de superfície do compósito de CDG/Li ₂ CO ₃ – Na ₂ CO ₃ (80/20 % em peso) após sinterização: (a) vista geral; (b) detalhe 1; (c) detalhe 2.....	29
Figura 16- Difratoogramas de raios X de (a) CDG puro; (b) CCCDG em pó tratado a 650°C por 40 min, antes de sinterizar; (c) mesma amostra compactada e sinterizada a 600°C por 60 min; (d) CCCDG em pó tratado a 680°C por 40 min antes de sinterizar; (e) mesma amostra compactada e sinterizada a 600°C por 60 min.	30
Figura 17- Sistema de deposição por Pulverização catódica	32
Figura 18- Micrografias obtidas por MEV de topo e secção transversal para filmes CDG20% molar Gd depositado sobre substrato Al ₂ O ₃ . (a) e (b) conforme depositado sem tratamento térmico; (c) e (d) pós tratamento 900°C por 2 h. ...	34
Figura 19-Esquema do princípio da técnica de deposição a laser pulsado.....	35
Figura 20- Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) da secção transversal multicamada de Ag/CDG/Ag.....	36
Figura 21– Representação esquemática de um sistema de deposição por DEF.	37
Figura 22- Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para filmes de CDG depositados por DEF.(a) topo (b) secção transversal.....	39
Figura 23- Esquema do sistema de deposição pelo método de spray-pirólise.	40
Figura 24- Possíveis processos de deposição por spray-pirólise em função do aumento da temperatura (a) e em função do tamanho da gota (b).....	42
Figura 25- Micrografias obtidas por MFA de filmes de CDG (20% at de Gd) depositados sobre quartzo, tratados termicamente a: (a) 800°C/6he (b) 1000°C/6h.	44
Figura 26- Sistema de deposição por spray eletrostático.....	45
Figura 27- Spray pirólise ultrassônico	46

Figura 28- Sistema SPS típico.	47
Figura 29- Matriz de grafite e pistões posicionados na câmara de vácuo, onde: (a) Câmara à vácuo de um equipamento SPS com matriz de grafite entre pistões (b) matriz e pistões aquecidos.	48
Figura 30- Distribuição de temperatura em um componente de sinterização SPS.	49
Figura 31- Pastilhas como sinterizadas (a) e após tratamento térmico(b).	52
Figura 32- Comparação entre os resultados de densidade obtidos por Chen e colaboradores e Rocha, 2016.	53
Figura 33- Caracterização elétrica de pastilhas de ZEI comercial e de ZEI produzida por Rocha (2017).	54
Figura 34- Micrografias de pastilhas Ni-YSZ sinterizadas em diferentes temperaturas: (a) 1000, (b) 1100, (c) 1200, e (d) 1300 °C.	55
Figura 35- Metodologia empregada para a produção e caracterização dos substratos de NiO-CDG.	58
Figura 36- Metodologia empregada para a produção e caracterização dos filmes de 3C.	59
Figura 37- (a) Matriz cilíndrica de grafite densificado, onde: $\Phi_a=30,0$ mm; $\Phi_b=10,5$ mm; $C=30,0$ mm. (b) Pistão de grafite densificado, onde: $\Phi_a=10,0$ mm; $b=20,0$ mm.	60
Figura 38- (a) Conjunto (Matriz, pistões e discos de grafite); (b) Esquema do posicionamento dos elementos na matriz.	61
Figura 39- Equipamento de Sinterização por Plasma Pulsado Setor de Materiais Super Duros do LAMAV/UENF.	62
Figura 40- Fixação da matriz entre os eletrodos na SPS.	63
Figura 41- Programação de rampa e patamar de aquecimento utilizada neste trabalho para sinterização das pastilhas a 1000°C.	63

Figura 42- Programação de rampa e patamar de aquecimento, utilizada neste trabalho para remoção do carbono a 900°C.....	65
Figura 43- Ferramenta utilizada no processo de lixamento da pastilha de NiO-CDG.	66
Figura 44- Aparato utilizado para obtenção do valor da massa imersa da amostra de NiO-CDG para o teste de densidade.....	67
Figura 45- Diagrama de fases do Na_2CO_3 Li_2CO_3	69
Figura 46- Esquema do controle de fluxo com acionador de seringa.....	70
Figura 47- Fotografia da parte eletromecânica do sistema: (1), (2) e (3): motores de passo para deslocamento do atomizador nos eixos X, Y e Z, respectivamente; (4): Atomizador; (5): Chapa aquecedora; (6) válvula controladora de pressão para o gás de arraste; (7) suporte para instalação de pirômetro óptico e laser apontador.....	71
Figura 48- Chapa aquecedora utilizada na caracterização elétrica.....	76
Figura 49- Esquema simplificado do equipamento utilizado para caracterização elétrica.....	76
Figura 50- Pastilhas de NiO-CDG produzidas por SPS com espessura de: (a) 1 e (b) 0,5 mm.....	78
Figura 51- Micrografias das pastilhas de NiO-CDG produzidas por SPS na temperatura de 1000°C por 3min à pressão de 40 MPa tratada a 900°C por 2h para remoção do carbono: (a) antes do lixamento (b) pós lixamento.....	80
Figura 52- Medida de rugosidade antes do lixamento.....	81
Figura 53- Medida de rugosidade após o lixamento.....	82
Figura 54- Difratoograma de raios X do pó de NiO-CDG.	84
Figura 55- Difratoograma de raios X das pastilhas de NiO-CDG produzidas por SPS na temperatura de 1000°C pressão de 40 MPa tratada a 900°C por 2h para remoção do carbono.	85

Figura 56- Variação da condutividade elétrica em função da temperatura para pastilhas de NiO-CDG produzidas por SPS na temperatura de 1000°C pressão de 40 MPa tratada a 900°C por 2h.....	86
Figura 57- Imagens obtidas por microscopia confocal com aumento 1075x, da microestrutura da superfície de filmes de 3C depositados por spray-pirólise com fluxo de 0,5mL/min durante 30 min e temperatura de substrato de a) 350, b) 400 e c) 450°C.	88
Figura 58- Imagens obtidas por microscopia confocal com aumento 1075x, da microestrutura da superfície de filmes de 3C depositados por spray-pirólise por 30min com fluxo de 1,0mL/min: a) 350, b) 400 e c) 450°C.....	89
Figura 59- Imagens obtidas por microscopia confocal com aumento 1075x, da microestrutura da superfície de filmes de 3C depositados por spray-pirólise com fluxo de 2,0 mL/min durante 30 min e temperatura de substrato de (a) 350, (b) 400 e (c) 450 °C.....	90
Figura 60- Micrografias dos filmes de 3C, depositados sobre substratos de NiO-CDG com fluxo de 0,5 mL/min, obtidas por microscopia confocal (1075x). (a) 350°C/10min (b) 350°C/20 min (c) 400°C/10min (d) 400°C/20 min (e) 450°C/10min (f) 450°C/20 min.....	92
Figura 61- Micrografia obtida por microscopia confocal para medição de espessura no filme de 3C depositado a 400°C durante 10 minutos com fluxo da solução precursora de 0,5 mL/min com aumento de 2050x.....	93
Figura 62- Micrografias obtidas por microscopia confocal para medição de espessura nos filmes de 3C depositados a 450°C com fluxo da solução precursora de 0,5 mL/min com aumento de 2050 X, deposição por (a) 10, (b) 20 e (c)30min.	94
Figura 63- Linhas sobre as quais foram realizadas as medidas de rugosidade dos filmes de 3C a 350°C 0,5mL/min (a) 20min e (b) 30 min.....	96
Figura 64- Linhas sobre as quais foram realizadas as medidas de rugosidade dos filmes de 3C a 450°C 0,5mL/min (a) 20min e (b) 30 min.....	96

Figura 65- Difratoograma de raios X de filme de CDG-carbonato depositado sobre substrato de NiO-CDG com fluxo de 0,5mL/min e temperatura de substrato 350°C por 30min.....	100
Figura 66- Difratoograma de raios X de filme de CDG-carbonato depositado sobre substrato de NiO-CDG com fluxo de 0,5mL/min e temperatura de substrato 400°C por 30min.....	100
Figura 67- Difratoograma de raios X de filme de CDG-carbonato depositado sobre substrato de NiO-CDG com fluxo de 0,5mL/min e temperatura de substrato 450°C por 30min.....	101
Figura 68- Difratoogramas de raios X dos filmes de CDG-carbonato depositados sobre substrato de NiO-CDG com fluxo de 0,5mL/min com temperatura de substrato 450°C por 10 e 20min.....	102
Figura 69- Variação da condutividade elétrica em função da temperatura para filmes depositados nas temperaturas de 350, 400 e 450°C com fluxo de 0,5ml/min e tempos de deposição iguais a: (a)10, (b)20 e (c)30min.....	104
Figura 70- Variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para filmes de 3C depositados por spray-pirólise com fluxo da solução precursora de 0,5 mL/min e durante 10, 20 e 30min na temperatura de (a) 400 e (b) 450°C.....	107
Figura 71- Variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para compósitos céria-carbonato: Este trabalho: filme depositado (Ts=450°C/ Fluxo=0,5mL/min/ tempo=10, 20 e 30min); Benamira (2012): pastilha de 3C na forma mássica; Chockalingam (2011): pastilha de 3C na forma mássica.	108
Figura 72- Resumo dos principais resultados obtidos.....	110

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1-Trabalhos publicados recentemente para pilhas a combustível com eletrólito 3C na forma mássica.	16
Tabela 2-Trabalhos publicados recentemente com diferentes anodos e combustíveis com eletrólito de 3C.....	18
Tabela 3-Composições de CCCDS preparadas para avaliação da influência do carbonato no compósito.	20
Tabela 4– Parâmetros de deposição por spray-pirólise	41
Tabela 5- Estado da arte de componentes de PaCOS produzido por SPS	51
Tabela 6- Precursores utilizados na preparação da solução, procedência e pureza.	69
Tabela 7- Parâmetros para a deposição dos filmes de 3C por spray-pirólise automático.....	72
Tabela 8- Densidades relativa e aparente das amostras de NiO-CDS produzidas por SPS.	79
Tabela 9- Densidade relativa das amostras de NiO-CDG sinterizadas.....	79
Tabela 10- Rugosidade pastilhas produzidas por SPS.	83
Tabela 11- Tamanho de cristalito das pastilhas de NiO-CDG.....	85
Tabela 12- Condutividade energia de ativação das pastilhas de NiO-CDG.	87
Tabela 13 – Espessura de filmes de 3C depositados por spray-pirólise.	95
Tabela 14 - Medidas da rugosidade média por linha (Ra) e da média das rugosidades nas dez linhas (Rm) para filmes de 3C depositados a 350 e 450°C com fluxo de 0,5mL/min.	97
Tabela 15 - Medida de densidade do filme	98
Tabela 16- Densidade relativa das amostras de CDG e 3C.....	99

Tabela 17- Energia de Ativação do processo de condução e condutividade elétrica.....	105
Tabela 18 - Comparação da condutividade elétrica e energia de ativação para o 3C.....	109

ÍNDICE DE EQUAÇÕES

$$S = \frac{\text{Número de átomos pulverizados}}{\text{Número de partículas incidentes}}$$

Equação 1 33

$$d_c = \frac{m_s}{m_s - m_i} \times d_f$$

Equação 2 67

$$dT = \frac{\frac{m_{NiO} + m_{CDG}}{d_{NiO} + d_{CDG}}}{\frac{m_{NiO} + m_{CDG}}{d_{NiO} + d_{CDG}}}$$

Equação 3... 67

$$d_{\star} = \frac{d_c}{d_T}$$

Equação 4 68

$$D_{hkl} = k \frac{\lambda}{B_{hkl} \cdot \cos(\theta_{hkl})}$$

Equação 5 73

$$Df = \frac{Mf}{Vf}$$

Equação 6 74

$$Vf = \frac{\pi d^2 x \text{ esp}}{4}$$

Equação 7 75

$$\sigma_T = \frac{1}{R_T \cdot t} \times \frac{L}{d}$$

Equação 8 77

$$\sigma_{(T)} = \frac{1}{R_T \cdot t} \times 10$$

Equação 9 77

$$\sigma_{(T)} = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{KT}\right)$$

Equação 10..... 77

Abreviaturas

3C	Compósito céria-carbonato
CCC	Compósito céria-carbonato
CCCDG	Compósito carbonato céria dopada com gadolínio
CCCDS	Compósito carbonato céria dopada com samário
CDG	Céria dopada com gadolínio
CDN	Céria dopada com neodímio
CDS	Céria dopada com samário
DC	Corrente contínua
DEF	Deposição eletroforética
DFV	Deposição física de vapor
DLP	Deposição a laser pulsado
DQV	Deposição química de vapor
DRX	Difração de raios X
DSE	Deposição spray eletrostático
DSP	Deposição spray-pirólise
EI	Espectroscopia de impedância
FRX	Fluorescência de raios X
GLDEM	Galato de Lantânio dopado com Estrôncio e Magnésio
LAMAV	Laboratório de Materiais Avançados do CCT/UENF
MC	Microscopia confocal
MCTI/CNPq	Ministério de Ciência Tecnologia e Inovação/ Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFA	Microscopia de força atômica
MLE	Manganita de lantânio dopada com estrôncio
PaC	Pilhas a Combustível
PaCA	Pilhas a Combustível Alcalina

PaCAF	Pilhas a Combustível a Ácido Fosfórico
PaCCF	Pilhas a Combustível Carbono Fundido
PaCMD	Pilhas a Combustível com Metanol Direto
PaCMP	Pilhas a Combustível Membrana Polimérica
PaCOS	Pilhas a Combustível de Óxido Sólido
RF	Rádio frequência
ZEI	Zircônia Estabilizada com Ítria

1. INTRODUÇÃO

O elevado consumo de combustíveis fósseis para produção de energia tem direcionado as pesquisas buscando o desenvolvimento de novas tecnologias que possam gerar energia reduzindo o impacto ambiental (Mazan et al., 2015). As pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS) podem converter energia química em energia elétrica com baixa degradação ao meio ambiente e com alto nível de eficiência, a partir da reação eletroquímica entre um combustível (H_2) e um oxidante (O_2). No entanto, a elevada temperatura de operação (normalmente acima $850^\circ C$) e o rigor requisitado pelos componentes das pilhas restringem os materiais a serem aplicados elevando o custo dos investimentos.

A fim de reduzir a temperatura de operação das PaCOS, dois grandes esforços têm sido feitos: (1) O desenvolvimento de novos materiais para eletrólitos sólidos com uma elevada condutividade iônica em temperaturas intermediárias ($500-800^\circ C$) e de catodo com maior atividade de catálise; (2) A redução da espessura da camada de eletrólito (Tan et al., 2013).

Propriedades como elevada estabilidade térmica e química, assim como condução puramente iônica numa vasta gama de condições, fazem da zircônia estabilizada com ítria (ZEI) na forma mássica um material muito utilizado na construção das pilhas PaCOS atualmente. Entretanto, este tipo de pilha opera na faixa de temperatura de $900-1000^\circ C$. Estas elevadas temperaturas impõem uma série de restrições quanto à seleção dos materiais empregados nestes dispositivos.

A redução da temperatura de operação para uma temperatura intermediária é o principal desafio das atividades de pesquisa em pilhas do tipo PaCOS. Sendo assim, uma redução na temperatura de operação pode melhorar significativamente a estabilidade e desempenho da pilha por um longo período, além de ampliar a seleção de materiais, permitindo, por exemplo, o uso de interconectores metálicos, os quais apresentam menor custo que os interconectores cerâmicos (Inagaki et al., 2008).

A fabricação de materiais compósitos céria-carbonato com nanoestrutura vem se tornando uma importante alternativa para aplicação como eletrólito em PaCOS-TI neste campo, uma vez que a condução na interface é dominante no transporte global

do nano compósito, o que dará origem a um aumento da condutividade (Wang et al., 2012).

Eletrólitos sólidos de compósitos céria dopado com gadolínio (CDG)-carbonato e céria dopada com samário (CDS)-carbonato têm sido obtidos na forma mássica por diversas técnicas tais como métodos cerâmicos, métodos químicos, sol-gel, hidrotérmico, de combustão e de co-precipitação (Anjaneya et al., 2013).

A redução da espessura do eletrólito é um dos caminhos que vem sendo trilhados com o objetivo diminuir a temperatura de operação das PaCOS. Se na forma mássica grandes esforços têm sido feitos para reduzir a espessura do eletrólito de Compósitos céria-carbonato, estudos se fazem necessários para se produzir tais eletrólitos na forma de filmes.

A técnica de deposição por spray-pirólise tem atraído a atenção de diversos pesquisadores uma vez que esta é simples, de baixo custo e, de alta eficiência e flexibilidade na preparação da solução precursora. Os baixos valores de energia de ativação encontrados para os filmes de CDG destacam a técnica de deposição spray-pirólise na produção dos filmes de CDG (Zhen, 2008) (Souza, 2012). Este trabalho propõe a produção de filmes de 3C (compósitos de céria-carbonato) utilizando a técnica de deposição spray-pirólise mecânico ou pressurizado.

O objetivo principal desta tese é produzir e caracterizar filmes de 3C visando sua aplicação como eletrólito em pilhas a combustível de óxido sólido para operação em temperaturas intermediárias (PaCOS-TI) com estrutura planar suportada pelo anodo. Foram depositados filmes cerâmicos através da técnica de spray-pirólise e executadas as seguintes etapas:

- Obter filmes densos, policristalinos, aderentes ao substrato e livres de trincas a partir de variações e controle dos parâmetros de deposição existentes na técnica spray-pirólise automática;
- Realizar medidas da densidade nos filmes de 3C;
- Investigar as propriedades elétricas, estruturais e morfológicas dos filmes;
- Comparar eletrólitos CDG x eletrólitos 3C na forma de filmes;

- Verificar o potencial para aplicação dos filmes obtidos como eletrólito em pilha do tipo PaCOS com potencial de operação a temperaturas na faixa de 450 a 600°C.

A principal justificativa para esta tese é analisar a preparação de eletrólitos derivados de filmes de 3C visando sua aplicação em pilhas do tipo PaCOS-TI. Experimentos com eletrólitos 3C na forma mássica demonstram que há condutividade iônica e protônica nesse tipo de eletrólito em temperaturas na faixa de 450 a 600°C. As zonas de interface geradas pela inclusão do carbonato no compósito atuam como um caminho para o transporte do próton H^+ enquanto o íon O^{2-} se desloca através dos grãos de CDS (Wang X et al., 2011). Os estudos para a produção e aplicação desse tipo de material ainda são recentes, não havendo na literatura registros sobre condições otimizadas de produção desses compósitos na forma mássica. Quanto à apresentação na forma de filmes não há relatos sobre a produção de compósitos céria-carbonato por qualquer técnica.

Outras justificativas para esta tese são destacadas a seguir:

- Abrir mais uma perspectiva e demonstrar o potencial de uso dos sistemas de deposição de filmes, e contribuir para viabilizar a produção de uma pilha PaCOS utilizando filmes 3C como eletrólito para operação em temperaturas entre 450°C e 600°C.
- Verificar que o sistema de deposição por spray-pirólise automatizado, que oferece baixo custo comparado a outros métodos de deposição mais sofisticados, permite a produção de filmes compósitos com múltiplos componentes (elementos químicos).
- Contribuir para tornar viável a aplicação de pilhas PaCOS-TI que é uma fonte alternativa de energia ambientalmente correta.
- Avaliar o comportamento da condutividade dos filmes 3C, visando sua aplicação como eletrólito em PaCOS para operação em temperaturas na faixa de 450 a 600°C.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PILHAS A COMBUSTÍVEL

As Pilhas a Combustível estão cada vez mais atraindo o interesse como dispositivos de conversão de energia eficientes e, principalmente, limpos. Novas tecnologias têm surgido, visando atender à demanda do mercado energético que busca fontes com uso racional e econômico dos recursos da natureza que conduzam à independência do uso de combustíveis fósseis para este fim. Dentre as alternativas surgem as pilhas a combustível como uma fonte limpa de energia e com alto rendimento.

As pilhas a combustível (PaC) são dispositivos que têm a capacidade de converter energia química em energia elétrica, a partir da reação eletroquímica entre um combustível (H_2) e um oxidante (O_2), com mínima emissão de poluentes tóxicos e alta eficiência (Tarôco et al., 2009).

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 e de transporte coletivo, assim como na geração de energia elétrica em larga escala (Pires et al., 2009).

As PaCs são alternativas favoráveis aos métodos convencionais de geração de eletricidade de pequena escala. Combustíveis a base de hidrogênio e hidrocarbonetos contêm significativa energia química em comparação com os materiais das baterias convencionais. Assim, as PaCs têm tido amplo desenvolvimento para numerosas aplicações (Mekhilef et al., 2012).

Elementos limitadores na utilização das pilhas a combustível são a sua temperatura de funcionamento e os custos envolvidos. Elas são classificadas de acordo com o escolha do combustível e eletrólitos em seis grupos.

- Alcalinas (PaCA) com temperatura de operação entre 60-90 °C,
- Membrana polimérica (PaCMP), 80-90 °C,
- Carbonato fundido (PaCCF), 650-700 °C,

- Ácido fosfórico (PaCAF), 160-200 °C,
- Óxido sólido (PaCOS), 800-900 °C e
- Metanol direto (PaCMD), 60-120 °C.

Cada pilha possui um tipo de eletrólito com temperatura de operação diferente, fazendo com que tenham aplicações diversificadas como aeroespaciais, estacionárias ou móveis (Tarôco et al., 2009).

O Quadro 1 apresenta as características dos diferentes tipos de pilhas a combustível.

Quadro 1- Características dos diferentes tipos de pilhas a combustível (adaptado de Pires, 2009)

Tipo	Eletrólito (espécie transportada)	Faixa de temperatura (°C)	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Alcalina (PaCA)	KOH (OH ⁻)	60 – 90	-Alta eficiência (83 % teórica)	-Sensível a CO ₂ -Gases ultra puros, sem reforma do combustível	-Espaçonaves -Aplicações militares
Membrana (PaCMP)	Polímero: Nafion® (H ₃ O ⁺)	80 – 90	-Altas densidades de potência -Operação flexível	-Custo da membrana -Contaminação do catalisador com CO	-Veículos automotores e catalisador -Espaçonaves -Mobilidade
Ácido fosfórico (PaCAF)	H ₃ PO ₃ (H ₃ O ⁺)	160 – 200	-Maior desenvolvimento tecnológico	-Controle da porosidade do eletrodo -Sensibilidade a CO -Contaminação do catalisador com CO	-Unidades estacionárias de 100 a alguns MW) -Cogeração eletricidade/calor
Carbonatos fundidos (PaCCF)	Carbonatos fundidos (CO ₃ ²⁻)	650 – 700	-Tolerância a CO/CO ₂ -Eletrodos à base de Ni	-Problemas de materiais -Necessidade de reciclagem de CO ₂ -Interface trifásica de difícil controle	-Unidades estacionárias de algumas centenas de kW -Cogeração eletricidade/calor
Cerâmicos (PaCOS)	ZrO ₂ (O ²⁻)	800 – 900	-Alta eficiência (cinética favorável) -A reforma do combustível pode ser feita na célula	-Problemas de materiais -Expansão térmica -Necessidade de pré-reforma	-Unidades estacionárias de 10 a algumas centenas de kW -Cogeração eletricidade/calor

Em geral, as Pilhas a Combustível são classificadas em função do eletrólito utilizado, já que este determina a temperatura de operação e o tipo de configuração da pilha. No entanto, a pilha PaCMD (pilha a combustível com metanol direto) não é

classificada deste modo pois o anodo é que é alimentado diretamente com metanol. Outra classificação usual é de acordo com a temperatura de operação. Portanto, podem ser encontrados dispositivos de temperatura baixa, intermediária e alta. As pilhas a combustível de baixa temperatura ($T < 250\text{ }^{\circ}\text{C}$) são a de membrana polimérica (PaCMP), a de ácido fosfórico (PaCAF), a alcalina (PaCA) e a de metanol direto (PaCMD). Neste contexto, dois diferentes tipos de pilhas a combustível de temperatura intermediária (T entre 500 e 800°C) e alta (T entre 800 e 1000°C) têm sido desenvolvidos: a de carbono fundido (PaCCF) e a de óxido sólido (PaCOS) (Amado et al., 2007).

2.1.1 Pilha a combustível de óxido sólido – PaCOS

As PaCOS oferecem várias vantagens em relação a outros tipos de pilhas, como por exemplo:

1. São dispositivos inteiramente no estado sólido, o que permite a utilização de processos de fabricação em camadas finas;
2. Não utilizam metais preciosos como catalisadores;
3. Apresentam um alto valor de eficiência de conversão e
4. Têm a capacidade de coprodução de eletricidade e calor.

Porém, a alta temperatura de operação, necessária para adquirir valores apropriados de condutividade iônica do eletrólito, e a menor tolerância a ciclos térmicos são consideradas desvantagens (Amado et al., 2007).

A PaCOS é considerada a tecnologia para geração de energia mais promissora da atualidade, embora a sua alta temperatura de operação (800 a 1000°C) prejudique significativamente sua utilização comercial (Wang et al., 2012). Apesar dos benefícios da utilização da PaCOS, o desenvolvimento deste tipo de pilha ainda tem dificuldades para alcançar uma viabilidade comercial devido aos problemas de degradação em longo prazo associados à elevada temperatura de operação. Com isso, mesmo com progressos significativos, ampla pesquisa no sentido de disponibilizar novos materiais que permitam o funcionamento de PaCOS em temperaturas mais baixas, operando entre 300 e 800°C , tem sido implementada com os principais esforços em torno de eletrólitos mais finos e novos materiais em busca da redução da temperatura de operação das pilhas (Patakangas, 2014).

Os materiais mais utilizados nessas pilhas estão estabelecidos há cerca de 30 anos e são: os eletrólitos sólidos à base de zircônia (óxido de zircônio) estabilizada com ítria (ZEI); os anodos de compósitos cerâmico-metal, formados pela ZEI com adição de níquel (ZEI/Ni); os catodos à base de manganitas de lantânio dopadas, como o $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (MLE) e os interconectores à base de cromitas de lantânio (LaCrO_3) (Flório et al., 2004).

Parte significativa dos esforços empregados pelos pesquisadores de PaCOS envolve a busca de pontos de operação mais adequados para esses materiais componentes já usados e o desenvolvimento de materiais alternativos, buscando a redução de custos. Entre estas pesquisas pode ser destacada a busca de novos eletrólitos cerâmicos, com alta condutividade iônica e estabilidade térmica (Flório et al., 2004).

No estado da arte das PaCOS, todos os componentes desse tipo de pilha devem ser cerâmicos, resistentes às altas temperaturas de operação (800-1000°C). Esta temperatura de operação facilita o uso de outros combustíveis além de hidrogênio puro, de forma que o combustível possa ser reformado no próprio corpo da pilha. Entretanto, as altas temperaturas elevam o custo dos componentes da pilha, já que com essas temperaturas, a degradação da pilha é acelerada, o que exige que todo o corpo da pilha seja cerâmico, descartando o uso de componentes metálicos. Esses fatores têm dirigido as pesquisas na direção de encontrar novos meios de reduzir a temperatura de operação das PaCOS. A redução de temperatura na pilha a combustível pode ser alcançada quando a espessura do eletrólito é reduzida, promovendo baixas perdas ôhmicas (Halmenschlager et al., 2009).

2.2 COMPONENTES E CONFIGURAÇÕES DE PILHAS PaCOS

Uma PaCOS é composta pelo eletrólito (impermeável a gás e bom condutor iônico), anodo onde o combustível é reduzido, catodo onde o oxidante passa. Há também o interconector que tem por objetivo conectar as pilhas em série combinando a eletricidade gerada e o selante que deve selar a célula evitando a mistura do oxidante e combustível (Halmenschlager et al., 2011).

O termo Pilha a Combustível se refere à união de dois eletrodos porosos, um catodo (terminal positivo) e um anodo (terminal negativo) separados por um eletrólito,

que é um material impermeável que permite movimentação aos íons entre os eletrodos (Amado et al., 2007). A Figura 1 mostra os componentes básicos de uma PaCOS.

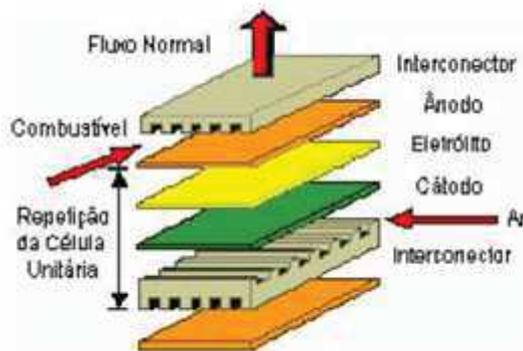


Figura 1- Componentes básicos de uma PaCOS na configuração planar.
Fonte: (Pires et al., 2009).

As PaCOS podem ser classificadas de diferentes maneiras, entre elas pela geometria de sua construção. O formato tubular, desenvolvido pela Siemens–Westinghouse, tem uma estrutura vedada que aumenta sua estabilidade, eliminando a necessidade de um selante para vedá-la. A pilha consiste de um tubo cerâmico, com catodo de manganita de lantânio dopada com Ca^{2+} ou Sr^{2+} utilizado como suporte (Willians, 2002).

Há duas principais configurações de pilhas: a tubular e a planar. Essas duas configurações são apresentadas nas Figuras 1 e 2.

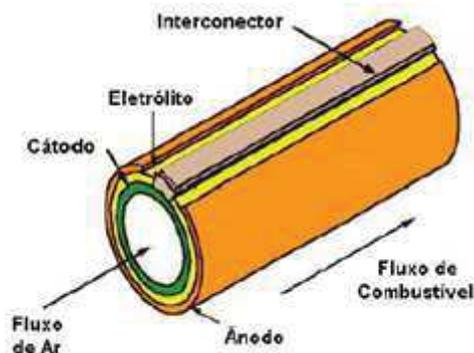


Figura 2- Componentes de uma PaCOS na configuração tubular.
Fonte: (Willians, 2002).

Outro formato de PaCOS, o planar circular, foi desenvolvido pela empresa Sulzer-Hexis. O HEXIS (“Heat Exchanger Integrated Stack”), Figura 3, pode ser utilizado para pequenas plantas de co-geração de energia (Pires et al., 2009).

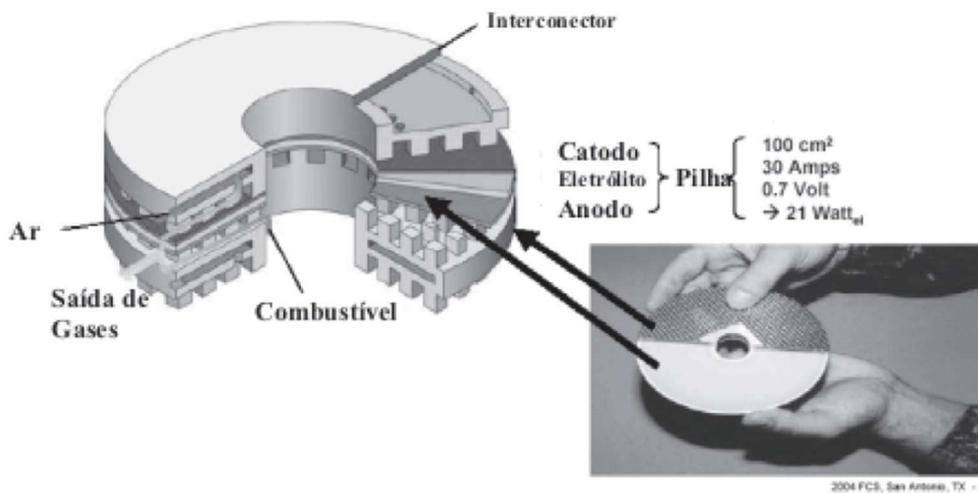


Figura 3- Componentes de uma PaCOS na configuração planar circular.
Fonte:(Pires et al., 2009).

Nas pilhas do tipo PaCOS o oxigênio na forma de íon (O^{2-}), se difunde nas interfaces catodo/eletrólito. Quando este entra em contato com o hidrogênio na interface eletrólito/anodo, ocorre uma reação entre esses elementos formando água e liberando dois elétrons por cada molécula de água que se forma. Estes elétrons são recolhidos por um condutor elétrico ocorrendo assim a transformação direta de parte da energia de reação em eletricidade (Flório et al., 2004).

A Figura 4 mostra o esquema de funcionamento de uma pilha do tipo PaCOS convencional.

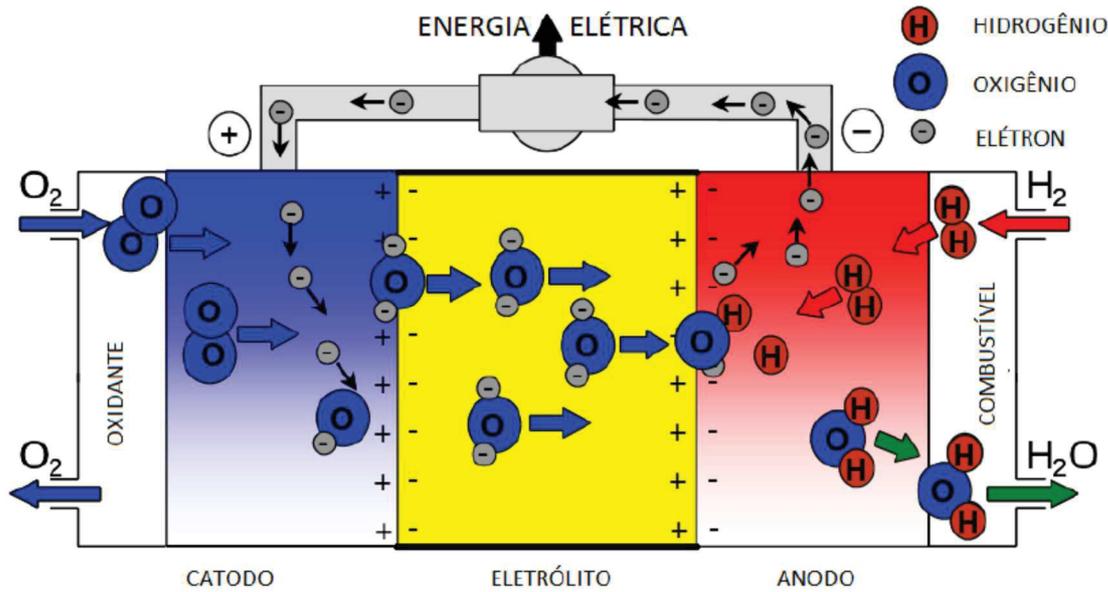


Figura 4- Funcionamento da PaCOS

Fonte: Adaptado de https://www.iwe.kit.edu/english/3014_3406.php (visualizado em) 20/03/2015.

A Figura 5 aborda um processo diferenciado em que se evidencia o funcionamento da PaCOS utilizando o eletrólito composto céria-carbonato 3C. A condução multi-iônica (oxigênio e carbonato) é uma característica vantajosa de eletrólitos compósitos céria-carbonato em aplicações de pilhas de combustível em relação aos eletrólitos monofásicos. O 3C é um sistema de condução multi-íon que consiste em ambas naturezas: intrínseca e extrínseca, incluindo tanto condução intrínseca de íons de oxigênio (O^{2-}) e íon de carbonato (CO_3^{2-}) quanto condução extrínseca de prótons (H^+) quando aplicado em pilhas com H_2 como combustível. A condução multi-íon pode, por um lado, melhorar o fluxo de íons transportados resultando em pilhas de combustível com maior capacidade de corrente; por outro lado, pode melhorar a dinâmica dos eletrodos e processos para criar pilhas de combustível de excelente desempenho (Wang et al., 2006).

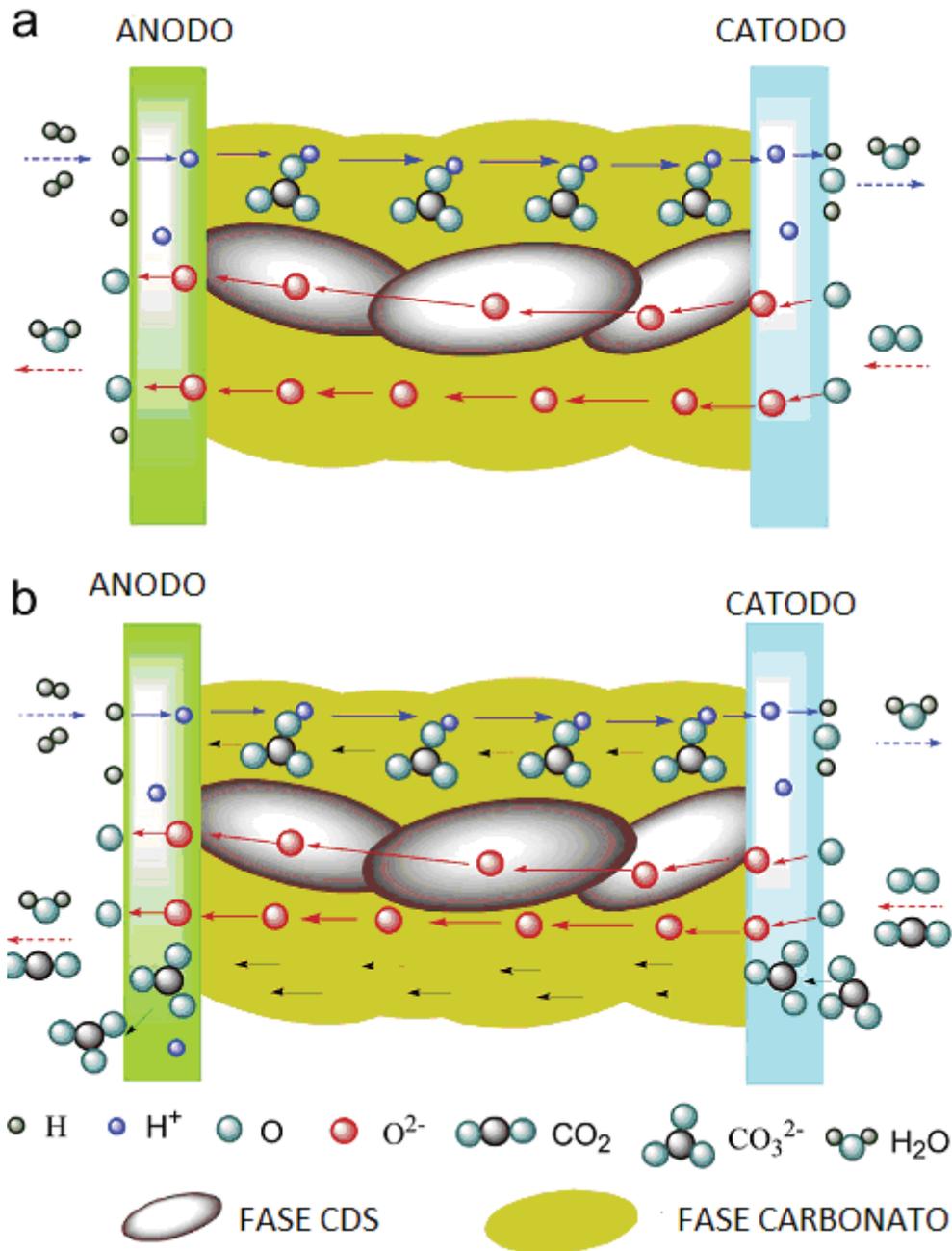


Figura 5- As conduções iônicas através eletrólito compósito CDS-carbonato e os processos catalíticos acontecendo nos eletrodos com gases oxidantes (a) O_2 , (b) como o O_2/CO_2 .
 Fonte: (Zhao et al., 2013).

2.2.1 Eletrólito

O eletrólito é o componente responsável pela condução do íon oxigênio (O^{2-}) que migra do catodo para o anodo e do próton H^+ do anodo para o catodo. Nos eletrodos anodo e catodo ocorrem as reações com o gás combustível gerando

corrente elétrica e água. Os materiais de eletrólito utilizados em PaCOS devem apresentar entre suas principais propriedades (Sariboga, 2013):

- 1 Elevada condutividade iônica não permitindo a migração de elétrons do anodo para o catodo;
- 2 Estabilidade química mesmo a altas temperaturas e em atmosfera oxidante e redutora;
- 3 Impermeabilidade aos gases presentes nos eletrodos e
- 4 Coeficiente de expansão térmica próximo dos eletrodos.

Segundo Kim et al., (2015), Pires et al., (2009), Amado (2007) e Halmenschlager et al., (2009), entre os materiais mais usados na fabricação do eletrólito podem ser citados:

- Zircônia estabilizada com ítria (ZEI);
- Céria dopada com gadolínio (CDG);
- Céria dopada com samário (CDS);
- Compostos carbonato-céria dopada com gadolínio (CCCDG)(3C);
- Compostos carbonato-céria dopada com samário (CCCDs)(3C);
- Céria dopada com neodímio (CDN) e
- Galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio (GLDEM).

Dentre os materiais mais utilizados como eletrólitos para PaCOS na temperatura de operação na faixa de 800 a 1000 °C os que se destacam são os à base de zircônia, já que apresentam boas propriedades térmicas e mecânicas quando dopados com ítria, escândio, samário e magnésio. Entre esses materiais de eletrólito, a zircônia estabilizada com ítria (ZEI) é a mais utilizada para PaCOS uma vez que se caracteriza por uma boa estabilidade química e mecânica (Xia et al., 2010). A ítria (Y_2O_3) tem duas funções principais: estabilizar a estrutura cúbica da zircônia e formar vacâncias de oxigênio. A alta condutividade iônica da ZEI é atribuída à formação dessas vacâncias (Amado et al., 2007). Apesar de seus vários méritos, PaCOS à base de eletrólitos de zircônia estabilizada com ítria exigem alta temperatura (>800°C) para obter a condutividade de oxigênio-íon diminuindo acentuadamente a condutividade em temperaturas abaixo desse referencial (Kim et al., 2015).

A diminuição na temperatura de operação das pilhas a combustível de óxido sólido, para uma faixa de 600-700 °C pode trazer uma maior vida útil para a célula, uma maior variedade na escolha de materiais, grau menor de degradação de materiais e uma redução de custo devido à possibilidade de utilização de materiais metálicos.

Uma das opções para que essa diminuição ocorra é a busca de materiais alternativos para eletrólito que tenham uma alta condutividade iônica nas faixas de temperaturas intermediárias e/ou baixas (Gusso, 2008).

Materiais de eletrólito à base de céria como a céria dopada com gadolínio (CDG), céria dopada com samário (CDS) céria dopada com neodímio (CDN) e céria dopada com cálcio (CDC), apresentam condutividade maior que eletrólitos à base de zircônio em temperaturas intermediárias. Porém, um dos fatores que podem prejudicar o emprego da céria dopada, em pilhas a combustível, está relacionado à redução do íon cério do seu estado de valência (IV) para o de valência (III), na atmosfera redutora do anodo, na faixa de temperatura de operação da pilha. A presença na rede cristalina de uma mistura de íons, do tipo Ce^{4+}/Ce^{3+} , faz com que o material apresente uma condutividade eletrônica considerável, gerando uma auto descarga elétrica que diminui a eficiência do dispositivo (Amado et al., 2007) (Kim et al., 2015).

A Figura 6 apresenta os gráficos de Arrhenius da condutividade específica dos principais eletrólitos sólidos cerâmicos usados em PaCOS demonstrando a diferença de comportamento entre os diversos materiais frente a temperatura e espessura do eletrólito onde se conclui pelo potencial de aplicação dos materiais à base de céria como eletrólito com maior condutividade a temperaturas mais baixas que os materiais à base zircônia.

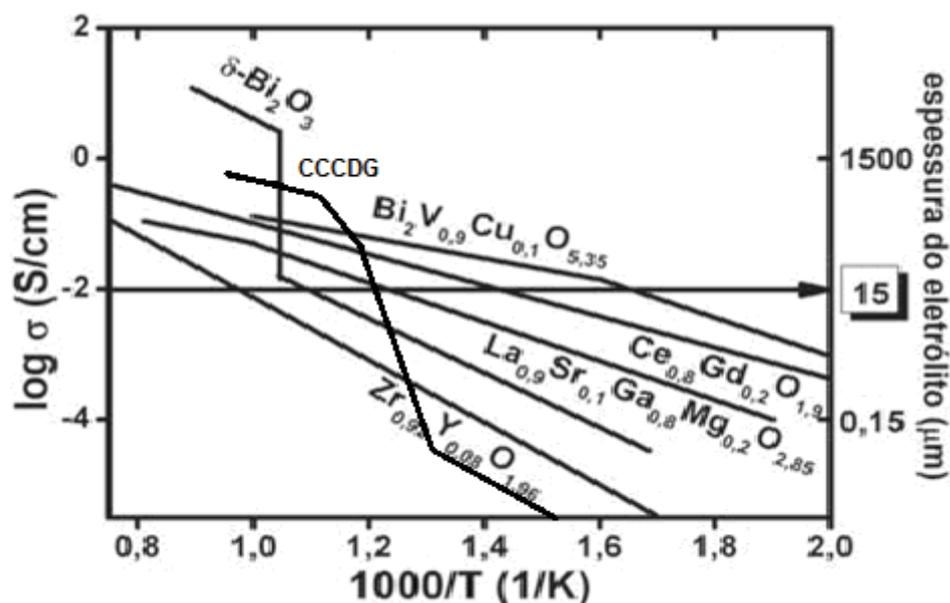


Figura 6- Gráficos de Arrhenius da condutividade específica dos principais tipos de eletrólitos sólidos. Fonte: Adaptado de (Flório et al., 2004 e Benamira et al., 2011).

Eletrólitos sólidos de compósitos céria dopado com gadolínio (CDG)-carbonato e céria dopada com samário (CDS)-carbonato têm sido obtidos por diversas técnicas tais como métodos cerâmicos métodos químicos, sol-gel, hidrotérmico, de combustão e de co-precipitação (Anjaneya, 2013).

A utilização de eletrólitos compósitos céria-carbonato propicia um eletrólito com 2 fases sendo uma hospedeira e outra secundária. A Figura 7 ilustra a presença dessas fases em um eletrólito formado a partir de céria dopada com samário ou gadolínio (hospedeira) e carbonato (secundária) em que pode ser observada a condução iônica total.

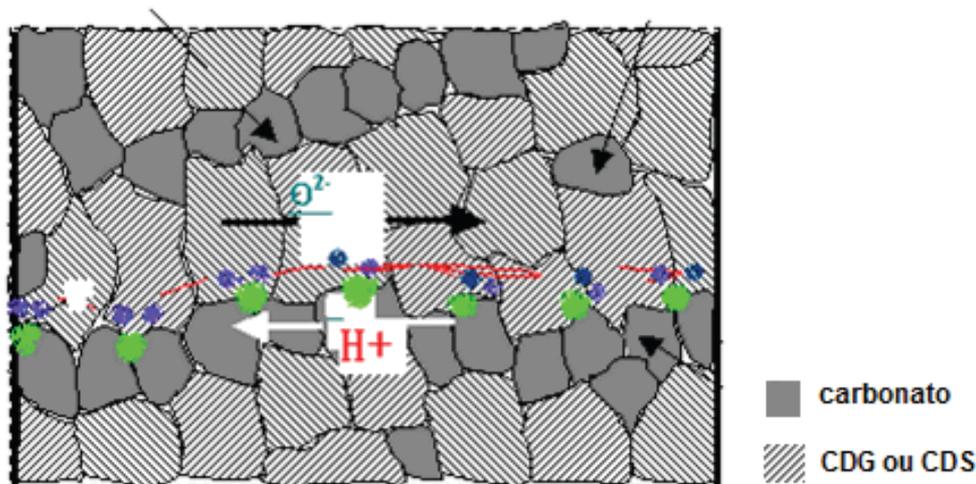


Figura 7- Esquema de condução iônica mista H^+/O^{2-}
 Fonte: Adaptado de Zhu et al., 2006.

Se na forma mássica grandes esforços têm sido feitos para reduzir a espessura do eletrólito de Compósitos céria-carbonato, estudos se fazem necessários para se produzir tais eletrólitos na forma de filmes densos.

Eletrólitos de céria dopada com óxido de samário (CDS) ou óxido de gadolínio (CDG) tem elevada condutividade iônica a temperaturas moderadas, mas também mostram alguma condutividade eletrônica e propiciam as reações de redução em ambientes de baixa pressão parcial de oxigênio. Estas desvantagens são reduzidas com a diminuição da temperatura, o que permite a utilização destes eletrólitos a temperaturas de trabalho na ordem de 600°C ou até inferior (Kharton et al., 2001).

Uma alternativa que se apresenta é a introdução de carbonatos com vistas a aumentar a condutividade iônica e reduzir a condutividade eletrônica na forma de compósitos céria/carbonato 3C.

Os eletrólitos compósitos céria/carbonatos apresentam condutividade iônica superior a outros materiais atingindo a faixa de 0.01 e 1 S/cm e um rendimento da ordem de 300 a 1100 mW/cm² a 400 e 600°C, respectivamente. Esses compósitos contêm duas fases e a condução iônica se dá na região de interface entre a fase céria e a fase carbonato, bem como na fase céria isoladamente. Tanto íons de oxigênio quanto íons de carbonato são transportados nessas interfaces sendo importante sua contribuição para o rendimento da PaCOS (Kharton et al., 2001). Além disso, há ainda a condução dos prótons H⁺ quando aplicado em pilhas com H₂ como combustível (Wang et al., 2006).

Diversos pesquisadores utilizaram 3C como eletrólito em suas pesquisas tanto compósito de carbonato e céria dopada com samário (CCCDS) quanto compósito de carbonato e céria dopada com gadolínio (CCCDG) na forma mássica. Segundo Fan et al., (2013) as recentes pesquisas têm aplicado eletrodos à base de Níquel tanto no anodo quanto no catodo. A Tabela 1 mostra os valores de condutividade e desempenho de pilhas com eletrólito 3C relatados por diversos pesquisadores.

Tabela 1-Trabalhos publicados recentemente para pilhas a combustível com eletrólito 3C na forma mássica.

Pesquisador	Material	Carbonato	Temp. °C	Condutividade Scm ⁻¹	Potencia mWcm ⁻²
Zhang et al. (2009)	CDG	Li/Na ₂ CO ₃ 52/48 molar	400- 650	3x10 ⁻⁴ – 0,4	150-670
Xia et al. (2009)	CDS	Li/Na ₂ CO ₃ 50/50 molar	500 - 650	0,05 – 0,07	100-720
		Li/Na ₂ CO ₃ 43,5/31,5/25	500- 650	0,1 -0,16	300-1700
		Li/Na ₂ CO ₃ 50/50 molar	500- 600	0,071 – 0,093	450-600
Huang et al. (2010)	CDS	Li/K ₂ CO ₃ 50/50 molar	500- 600	0,067 – 0,092	300-550
		Na/K ₂ CO ₃ 50/50 molar	500- 600	0,044 – 0,083	270-550
Gao et al. (2010)	CDS	Li/Na ₂ CO ₃ 53/47 molar	450- 600	0,0037-0,029	450-600
Raza et al. (2010)	CDS	Na ₂ CO ₃	350- 560	0,1-0,3	200-980
Di et al. (2010)	CDS	Li/Na ₂ CO ₃ 52/48 molar	450- 600	0,007-0,5	46-590
Chockalingam et al. (2011)	CDG	Li/Na ₂ CO ₃ 53/47 molar	450- 550	0,0005-0,175	45-92

Como visto, a condutividade iônica difere muito entre os trabalhos realizados, o que se deve em parte por uso de diferentes formas de preparação e teste das amostras onde alguns foram feitos em ambiente atmosférico, outros em atmosfera de hidrogênio e ainda pela complexidade que representa a avaliação da parcela referente à condutividade iônica (Wang et al., 2006).

2.2.2 Eletrodos

As Pilhas a Combustível consistem na união de dois eletrodos porosos, um catodo (terminal positivo) e um anodo (terminal negativo) separados por um eletrólito, que é um material impermeável que permite movimentação aos íons entre os

eletrodos Amado et al., (2007). O anodo é o eletrodo que tem como função fornecer os sítios onde ocorrem as reações eletroquímicas de oxidação catalítica do gás combustível com os íons O^{2-} provenientes do catodo. O anodo também transporta os elétrons para o sítio de reação na interface de tripla fase anodo/eletrólito/gás para os interconectores da PaCOS.

Segundo Nascimento e Mohallen, (2009) e Flores et al., (2013), em geral o anodo deve cumprir os seguintes requisitos:

1. Condutividade eletrônica elevada ($\gg 100 \text{ S.cm}^{-1}$);
2. Condutividade iônica suficiente para permitir a oxidação do hidrogênio com os íons de oxigênio na superfície do catalisador;
3. Estabilidade química a várias pressões parciais de oxigênio (10-20bar) e com os outros componentes da pilha;
4. Elevada atividade catalítica na reação de oxidação do hidrogênio;
5. Coeficientes de expansão térmica similares a dos outros componentes da pilha;
6. Evitar a deposição de carbono;
7. Fronteira de Tripla fase suficientemente grande;
8. Estabilidade em meios redutores e
9. Ser fino o suficiente para evitar perda de massa e grosso de forma que consiga distribuir a corrente.

O material mais usado para a fabricação do anodo de PaCOS é o cermet de Ni/ZEI. O que torna esse material interessante para essa aplicação é o seu baixo custo, estabilidade química em atmosfera redutora a alta temperatura e o seu coeficiente de expansão térmica (CET) é similar ao do eletrólito, em se considerando que o eletrólito mais utilizado é o ZEI. Mais importante, a resistência relacionada com a atividade catalítica no limite entre o anodo e o eletrólito é baixa (Zheng et al., 2014).

O principal problema dos anodos tipo cermet Ni/ZEI, em pilhas que fazem uso direto de hidrocarbonetos, está relacionado à deposição de carbono. Para resolver esse problema estudos recentes utilizam anodos de *cermet* dos tipos Ru/CDG, Ni/CDG e Cu/CDS, em temperaturas entre 500 e 800°C (Shaikh et al., 2015).

Raza et al., (2011), afirmam que, com eletrólitos baseados em compósitos céria-carbonato, os eletrodos à base de cermet de níquel ocupam posição de destaque na aplicação como anodo por exibir adequada atividade catalítica para a reação de oxidação do hidrogênio na faixa de temperatura intermediária. A Tabela 2 mostra os

valores de voltagem e potência obtidos por diversos pesquisadores em pilhas com eletrólito 3Ce diferentes combustíveis e material do anodo.

Tabela 2-Trabalhos publicados recentemente com diferentes anodos e combustíveis com eletrólito de 3C.

Pesquisador	Anodo	Temp. °C	Combustível	Voltagem V	Potencia mWcm ⁻²	
Zhu et al. (2006)	Ni-Cu	600	Metanol	0,91	330	
			etanol	0,87	300	
			Biogas	0,6-0,8	100-700	
Huang et al. (2010)	Ni-Zn	600		0,83	353	
			Ni-Sn	etanol	0,93	306
			Ni-Fe		0,78	223
Gao et al. (2010)	LiNiO	512		0,88	550	
			Li-Cu-Zn	600	Metanol	0,85
		500			0,81	431
Raza et al. (2010)	LiCuNiZnO	550	Biogas	0,77	300	
			Bio metanol Bio etanol	0,94	600	

catodo é o eletrodo onde o O₂ é reduzido a íons O²⁻. Segundo Nascimento e Mohallen, (2009) e Flores et al., (2013) para que o catodo apresente um bom desempenho, é necessário que ele atenda a alguns requisitos como:

1. Alta condutividade elétrica;
2. Compatibilidade química com o eletrólito;
3. Deve ser fino e poroso (suficientemente fino para evitar a perda de transferência de massa e suficientemente grosso para permitir a distribuição de corrente);
4. Estável em meios oxidantes;
5. Tripla fronteira de fase suficientemente grande;
6. Catalisar a dissociação de oxigênio;
7. Alta condutividade iônica;
8. Aderir a superfície do eletrólito;
9. Coeficiente de expansão térmica similar ao dos demais componentes da pilha;
10. Fabricação relativamente simples;

11. Usar materiais relativamente baratos.

A escolha do material apropriado depende principalmente do material cerâmico do eletrólito e da temperatura de operação da pilha, lembrando que esse eletrodo é uma estrutura porosa que deve viabilizar uma rápida transferência de massa tanto para reagentes quanto para produtos gasosos (Nascimento e Mohallen, 2009).

Sequer foi encontrado na literatura relato de material mais adequado para atuar como catodo em pilhas com eletrólito 3C na forma mássica.

2.3 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, MORFOLÓGICAS, ELÉTRICAS, COMPOSICIONAIS E ELETROQUÍMICAS DOS COMPÓSITOS CÉRIA-CARBONATO.

Chen et al., (2014) produziram na forma mássica eletrólito CCCDS e avaliaram o efeito da presença do carbonato sobre a microestrutura, condutividade iônica, densidade e rendimento da PaCOS. Inicialmente, foram produzidos pós de CDS. Depois os pós de $(\text{Li/Na})_2\text{CO}_3$ (Li/Na proporção molar de 52:48) e CDS foram misturados com várias proporções em peso (teor de carbonato de 0 a 40% em peso nos compósitos) e, em seguida, misturados em um moinho de bola. Os compósitos foram calcinados a 680°C durante 40 minutos diretamente em um forno mufla.

A Tabela 3 apresenta as composições aparentes e correspondentes porcentagens dos eletrólitos compósito carbonato céria dopada com samário (CCCDS). Nesta tabela o termo CCCDS significa CDS- $(\text{Li/Na})_2\text{CO}_3$, enquanto o número após CCCDS representa o teor em massa de carbonato no compósito (porcentagem em peso). As razões volumétricas foram calculadas a partir das densidades de CDS e $(\text{Li/Na})_2\text{CO}_3$, à temperatura ambiente, que são $7,12 \text{ gcm}^{-3}$ e $2,35 \text{ gcm}^{-3}$, respectivamente.

Por conseguinte, as densidades teóricas dos compósitos também estão listadas na tabela para o cálculo da densidade relativa (Chen et al., 2014).

Tabela 3-Composições de CCCDS preparadas para avaliação da influência do carbonato no compósito.

Compósito	Razão mássica CDS:(Li/Na) ₂ CO ₃	Razão volumétrica CDS:(Li/Na) ₂ CO ₃	Densidade teórica (g.cm ⁻³)
CCCDS1	99:1	97,03:2,97	6,98
CCCDS 2	98:2	94,18:5,82	6,84
CCCDS 3	97:3	91,43:8,57	6,71
CCCDS 5	95:5	86,25:13,75	6,46
CCCDS 10	90:10	74,81:25,19	5,92
CCCDS 20	80:20	56,90:43,10	5,06
CCCDS 30	70:30	43,51:56,49	4,43

Adaptado de Chen et al., (2014).

Após a obtenção do compósito foi montada uma pilha de combustível, com anodo de NiO-CCCDS, eletrólito de CCCDS e catodo de Li-NiO-CCCDS para realização do teste eletroquímico. A montagem foi executada prensando os compósitos a 20 MPa em um molde cilíndrico com um diâmetro de 13 mm usando uma prensa uniaxial. Os discos obtidos foram a seguir sinterizados a 650°C, durante 30 min, uma pasta prata foi aplicada sobre ambos os lados dos discos como eletrodos coletores de corrente. O mesmo foi feito com pó de CDS puro com sinterização a 800°C e 1350°C para fim de comparação CCCDS X CDS.

As medidas eletroquímicas, incluindo espectroscopia de impedância e teste de tensão constante, foram realizadas em uma estação de trabalho eletroquímica. A condutividade entre 575 e 375°C foi medida por testes de espectroscopia de impedância AC na faixa de frequência de 100 kHz a 10 MHz com os sinais de tensão aplicadas de 5mV e 30mV. Os testes de tensão constante foram realizados utilizando uma voltagem de 0,1V ou 1V, dependendo da temperatura de teste, e foram registradas as correntes resultantes.

Para observar a morfologia e a microestrutura dos discos de compósitos CCCDS foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) marca Hitachi modelo S-4800.

A Figura 8 mostra as microestruturas da secção transversal de discos CDS sinterizados a 800°C (CDS800) e 1.350°C (CDS1350). Eles apresentam microestruturas distintas embora ambos os discos tenham sido bem densificados após a prensagem e tratamento térmico. O CDS800 é composto por nanopartículas e muitos poros minúsculos, provavelmente interligados como pode ser observado no detalhe 1. Por outro lado, o CDS1350 se compõe por micro-partículas com definição clara dos grãos e contornos de grão, como mostra o detalhe 2. Embora muitos poros sejam observados, eles são aparentemente isolados uns dos outros (Chen et al., 2014). Nota-se que uma temperatura mais elevada ou mais tempo de sinterização faz-se necessário para alcançar a densificação total.

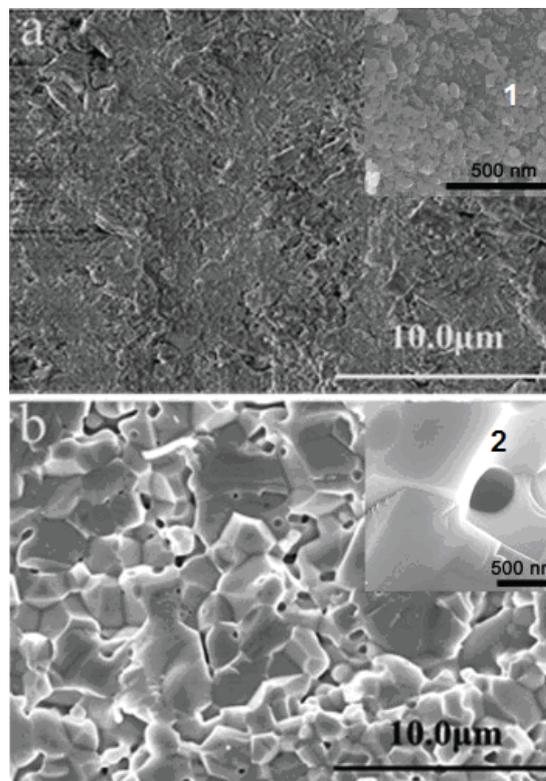


Figura 8- Micrografias da secção transversal, obtidas por MEV, para discos de CDS sinterizados a diferentes temperaturas (a) 800°C e (b) 1350°C.
Fonte: Chen et al., (2014).

Micrografias da secção transversal dos discos de compósitos CCCDS são mostrados na Figura 9. Todos os discos foram sinterizados a 650°C com diferentes teores de carbonato. Cada amostra mantém uma distribuição de tamanho de partícula uniforme. As amostras com maior teor de carbonato apresentam partículas menores

com muito menos porosidade, demonstrando que a presença do carbonato no compósito pode conter o crescimento dos grãos de óxido de cério (Chen et al., 2014).

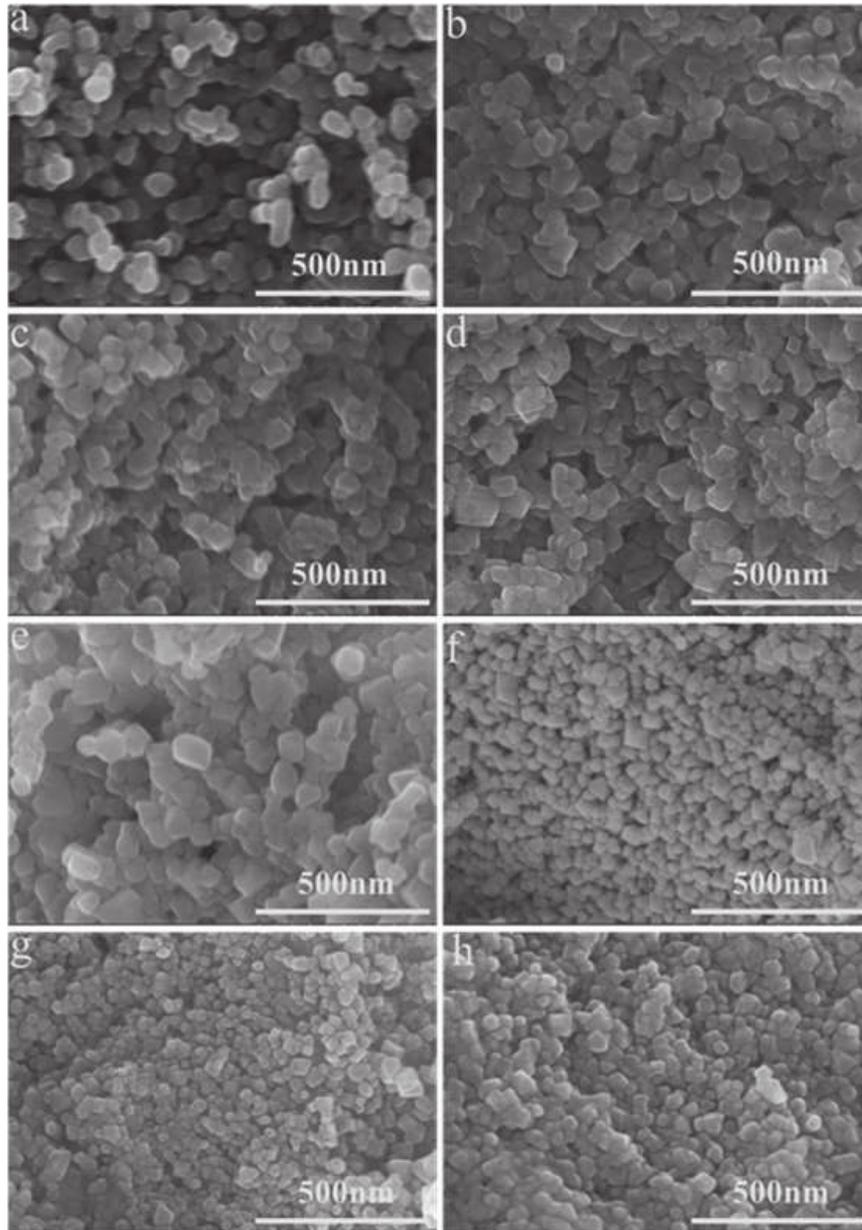


Figura 9- Micrografias da secção transversal, obtidas por MEV, para discos de compósito CDS-(Li/Na)₂CO₃ (CCCDS) sinterizado a 650°C com diferentes teores de carbonato em peso : (a) 1%; (b) 2%; (c) 3%; (d) 5%; (e) 10%; (f) 20%; (g) 30% e (h) 40%.

Fonte: Chen et al., (2014).

Segundo Chen, particularmente, os compósitos com teor de carbonato superior a 20% em peso apresentaram uma microestrutura desejada, isto é: menor porosidade aparente e distribuição homogênea de fases, o que é necessário para aplicação como eletrólito em PaCOS-TI.

Cai et al., (2011) produziram discos de céria dopada com samário-CDS e de compósitos de carbonato e céria dopada com samário-CCCDS na forma mássica pelo preenchimento de poros de CDS com carbonato fundido $\text{Li}/\text{Na}_2\text{CO}_3$. Cai et al., (2011) realizaram análise de difração de raios X do CDS e do CCCDS para comparação como mostra a Figura 10 na qual se pode observar que os difratogramas a e b são semelhantes não demonstrando contribuição significativa da fase carbonato significando que a estrutura cristalina do CeO_2 se manteve inalterada em presença do carbonato que se apresentou amorfo.

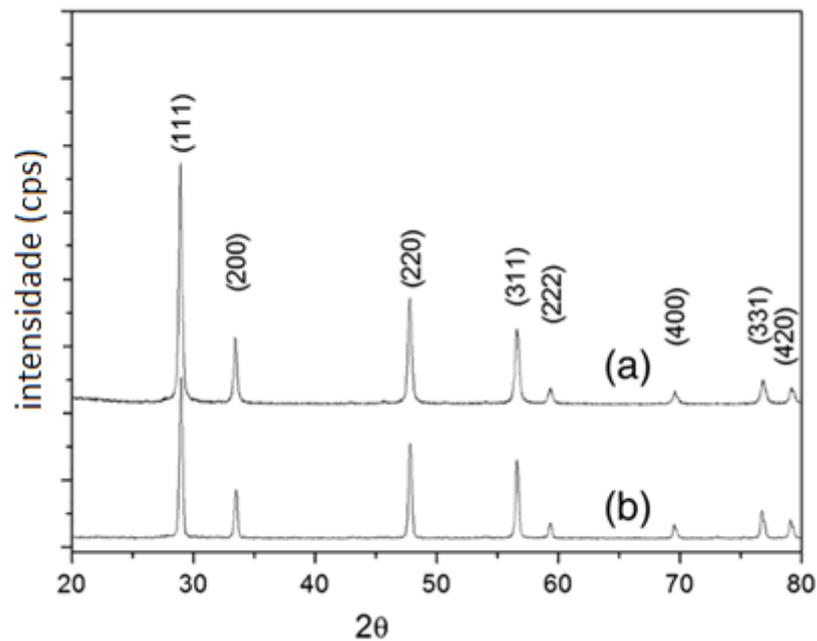


Figura 10- Difratogramas de raios X a) CCCDS b) CDS.
Fonte: Adaptado de Cai et al., 2011.

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma ferramenta útil para estudar a condutividade iônica do material do eletrólito (Chen et al., 2014). A espectroscopia de impedância é uma técnica de caracterização elétrica, que permite estudar o comportamento geral de um sistema quando um número grande de processos intercorrelacionados ocorre em diferentes velocidades (Carvalho et al., 2006). Consiste na aplicação de sinal de varredura em frequência com variação de pelo menos 6 ordens de grandeza. A realização do teste com aplicação de voltagens diferentes permite separar as diferentes contribuições dos componentes ou microestrutura do material, ou seja, o volume e contorno de grão bem como os eletrodos.

A Figura 11(a) apresenta um exemplo de uma amostra de céria dopada com samário sinterizado a 1350°C (CDS1350) com eletrodos de prata (Ag/CDS1350/Ag). Um pequeno semi-arco em frequência intermediária e um grande semi-arco em baixa frequência podem ser observados para todos os casos, o que está relacionado com os contornos de grão e resistências de polarização dos eletrodos (Chen et al., 2014). A partir da Figura 11(a), pode ser visto que tanto o arco de alta frequência quanto o arco de frequência intermediária são independentes da amplitude da tensão aplicada, mas em baixa frequência o arco varia com o sinal de corrente alternada aplicada. O último é atribuído ao comportamento não-linear do processo eletroquímico do eletrodo (Chen et al., 2014). A condução iônica do CDS microcristalino, tanto nos grãos quanto nos contornos de grão, não se alterou com a tensão aplicada. Foi também realizada uma espectroscopia de impedância em uma amostra de composto carbonato-céria dopada com samário com 20% em peso de carbonato (CCCDS20) sinterizada a 575°C, conforme pode ser observado na Figura 11(b). A espectroscopia apresenta-se com o mesmo formato do material CDS1350 monofásico, mostrando uma frequência elevada na interceptação do eixo real, semi-arco em frequência intermediária e uma extensão. No entanto, observa-se que CCCDS20 apresenta valores de impedância muito inferiores ao CDS1350. Ambas resistências, tanto dos grãos quanto dos contornos de grão, são notavelmente reduzidas, sendo essa última de maior importância, pois a resistência associada ao contorno de grão é a parte principal da resistência em um eletrólito monofásico. Assim, a introdução da segunda fase, por exemplo o carbonato, pode efetivamente romper a barreira da condução iônica em eletrólitos em relação aos eletrólitos de fase única (Chen et al., 2014).

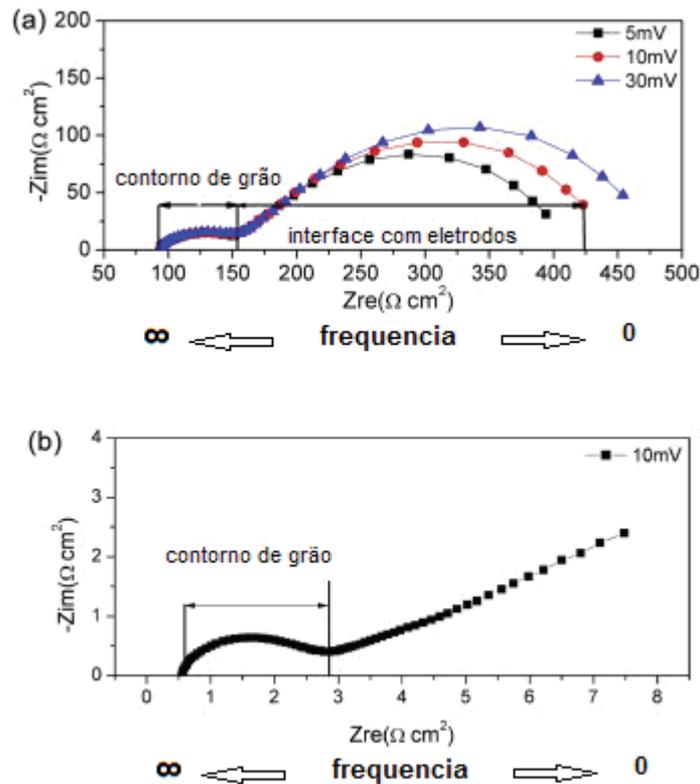


Figura 11- Espectro de impedância eletroquímica típico de (a) CDS1350 e (b) CCCDS20 no ar a 575°C em diferentes tensões. Adaptado de Chen et al., (2014).

Chen et al., (2014) avaliaram a condutividade dos discos de céria dopada com carbonato sinterizada a 800°C e a 1350°C CDS800 e CDS1350, respectivamente, e compósito carbonato-céria dopada com samário com teor em peso de carbonato de 2, 5, 10, 20, 30 e 40% CCCDS2, CCCDS5, CCCDS10, CCCDS20, CCCDS30 e CCCDS40, respectivamente, tanto em corrente contínua (DC) quanto em alternada (AC). Foi observado, conforme evidenciado nas curvas de Arrhenius mostradas na Figura 12, que o CDS1350 apresenta maior condutividade iônica que o CDS800 provavelmente por sua densidade e microestrutura. A presença maior de contornos de grão na amostra de CDS800 contribui para reduzir a condutividade iônica desse material. Em relação ao CCCDS a condutividade aumenta com a ampliação do teor de carbonato no compósito até o CCCDS20 em temperatura em torno de 475°C. Em temperaturas abaixo de 425°C os compósitos com baixo teor de carbonato <10% em peso apresentaram condutividade inferior ao CDS1350.

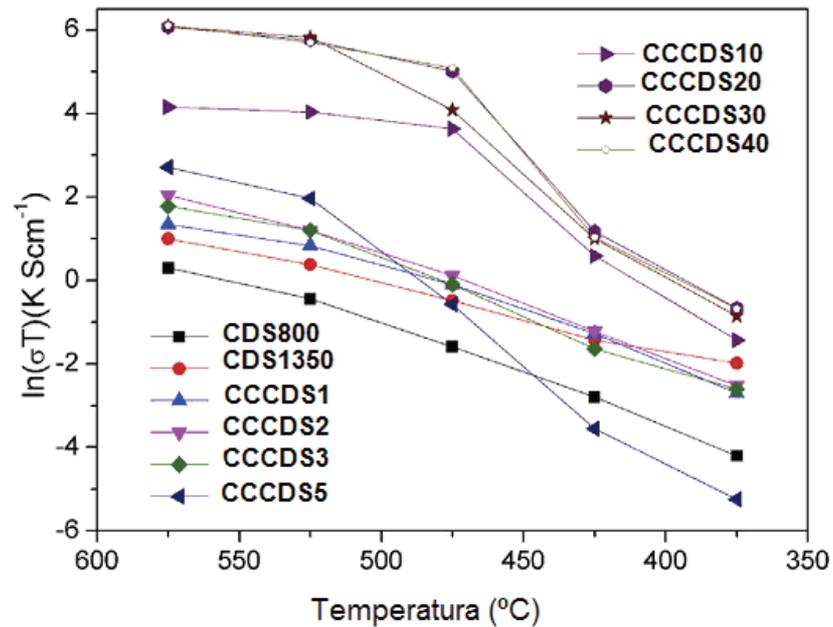


Figura 12- Curva de Arrhenius (AC) para eletrólito composto CDS e CCCDS.
 Fonte: Adaptado de Chen et al., (2014).

A condutividade iônica frente à excitação DC é apresentada na Figura13(a) onde pode ser observado que o valor dessa condutividade é menor que a condutividade AC, apresentada na Figura12, para a mesma temperatura. Na Figura 13(b) observa-se que a condutividade iônica inicialmente decresce com a elevação do teor de carbonato no composto. Porém, com cerca de 5% em peso esse comportamento muda fazendo com que a condutividade aumente com a introdução de mais carbonato no CCCDS. Pode ainda ser observado na Figura13(b) que a condutividade iônica do CCCDS aumenta em 2 ordens de grandeza com a elevação da temperatura de 425 para 525°C.

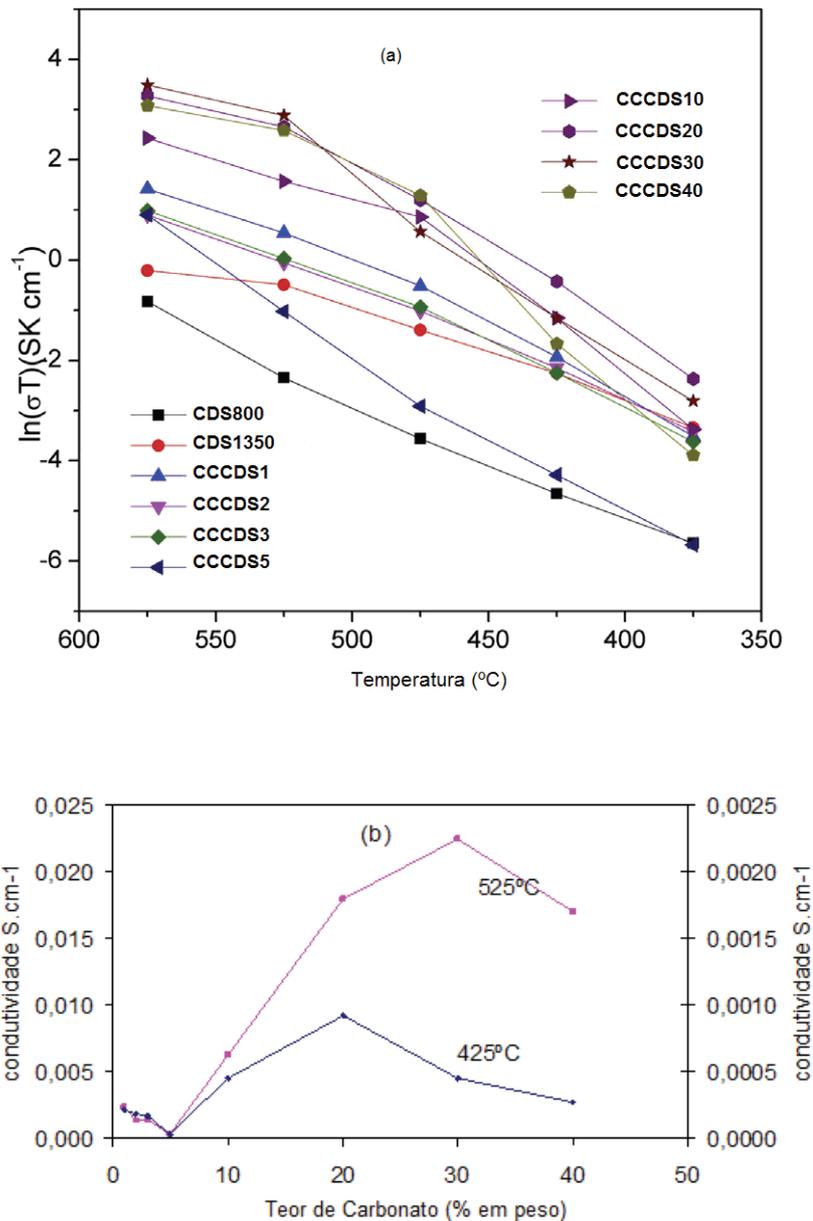


Figura 13- (a) Curva de Arrhenius (DC) para eletrólito composto CDS e CCCDS
 (b) Condutividade x Teor de carbonato.
 Fonte: Adaptado de Chen et al., 2014.

Benamira et al., (2011) produziram pastilhas de $\text{CeO}_2:\text{Gd}$ (céria dopada com Gadolínio-CDG) e de composto carbonato céria dopada com gadolínio $\text{CeO}_2:\text{Gd}+\text{Na}/\text{Li}/\text{K}_2\text{CO}_3$ (CCCDG) para aplicação como eletrólito em pilhas PaCOS. Foram preparados pós de CDG e de Na_2CO_3 , Li_2CO_3 , K_2CO_3 , que foram misturados com diversas proporções e sinterizados a 600°C por uma hora e a seguir resfriados a uma taxa de 5°C por minuto.

A Figura 14 refere-se às imagens obtidas no MEV modelo S440, FEG fabricante LEICA das pastilhas de composto CCCDG com a composição $\text{CDG}/\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ (80/20 % em peso) tratado termicamente a 650°C por 40 min. Estas micrografias

mostram que ambas fases óxido e carbonato são bem distintas e com tamanho de grão bastante diferentes. O CDG apresenta mais brilho que o carbonato possibilitando a identificação clara de seus grãos. O carbonato aparece preenchendo os poros entre os grãos de CDG tanto na forma aglomerada como resultado de sua fusão como também distribuído entre as partículas de CDG correspondendo ao carbonato não fundido. Após a sinterização do compósito as fronteiras ficam bem evidentes com os grãos de CDG bem separados sobre uma fase de carbonato bem distribuída.

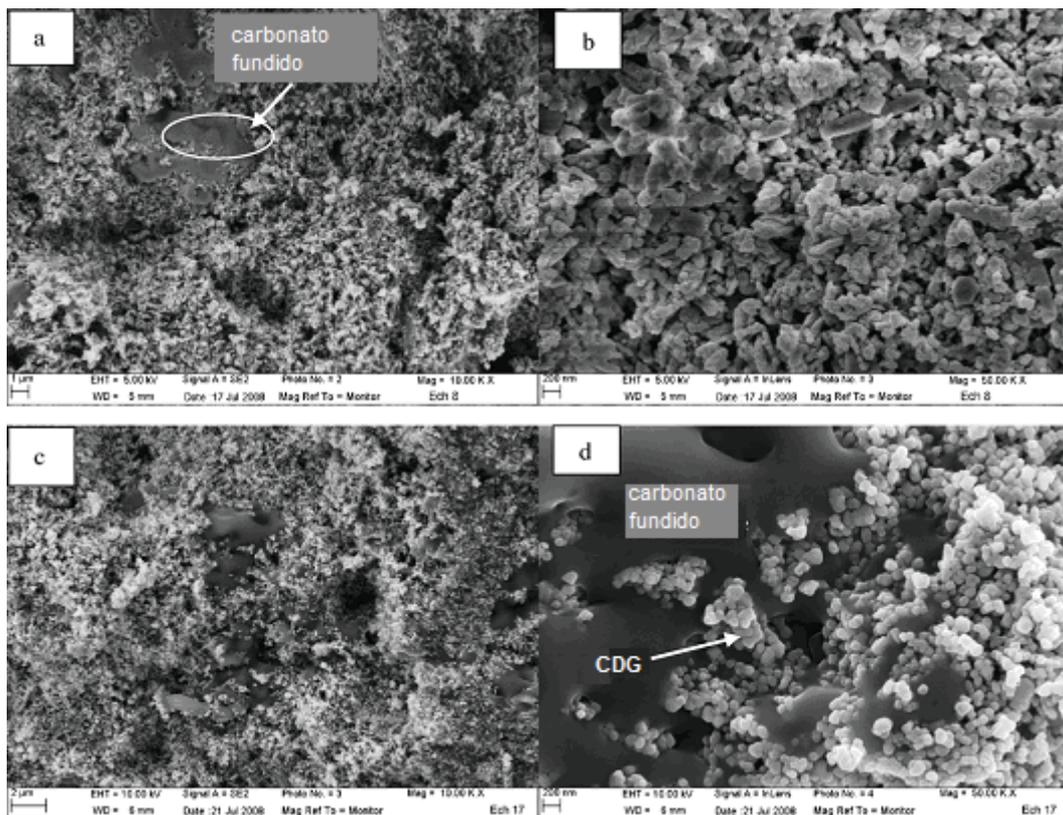


Figura 14- Micrografias obtidas por MEV de topo para compósitos CDG/ $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ (80/20% peso) (a) e (b) antes da sinterização; (c) e (d) pós sinterização.

Adaptado de Benamira et al., (2011).

A distribuição do carbonato (Lítio, Sódio e Potássio) é apresentada na Figura 15 que mostra claramente a presença de regiões mais ou menos concentradas de carbonato em conjunto com os grãos de CDG, como pode ser observado nas Figuras 15(b) e 15(c).

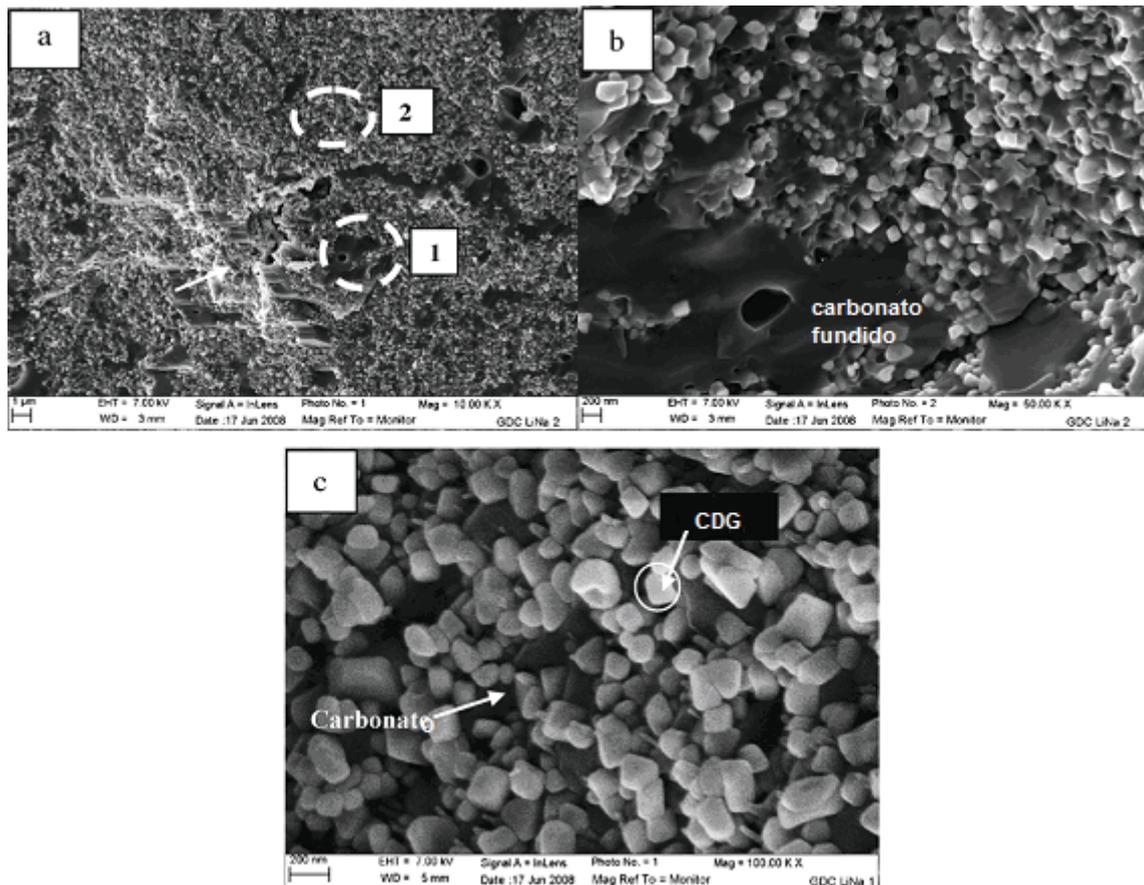


Figura 15- MEV –Micrografias de superfície do compósito de CDG/ Li_2CO_3 – Na_2CO_3 (80/20 % em peso) após sinterização: (a) vista geral; (b) detalhe 1; (c) detalhe 2.

Fonte: Adaptado de Benamira et al., (2011).

Benamira et al., (2011) realizaram a análise estrutural do CCCDG em comparação com o CDG por meio de difração de raios X, cujo difratograma é apresentado na Figura 16. Como se observa a presença dos carbonatos não altera a estrutura após a sinterização, mantendo a estrutura cristalina da fluorita, cujas vacâncias são desejáveis para aplicação como eletrólito. Ainda observando o difratograma pode-se notar o crescimento de grão do CDG evidenciado pela redução da largura do pico máximo das amostras após o tratamento térmico.

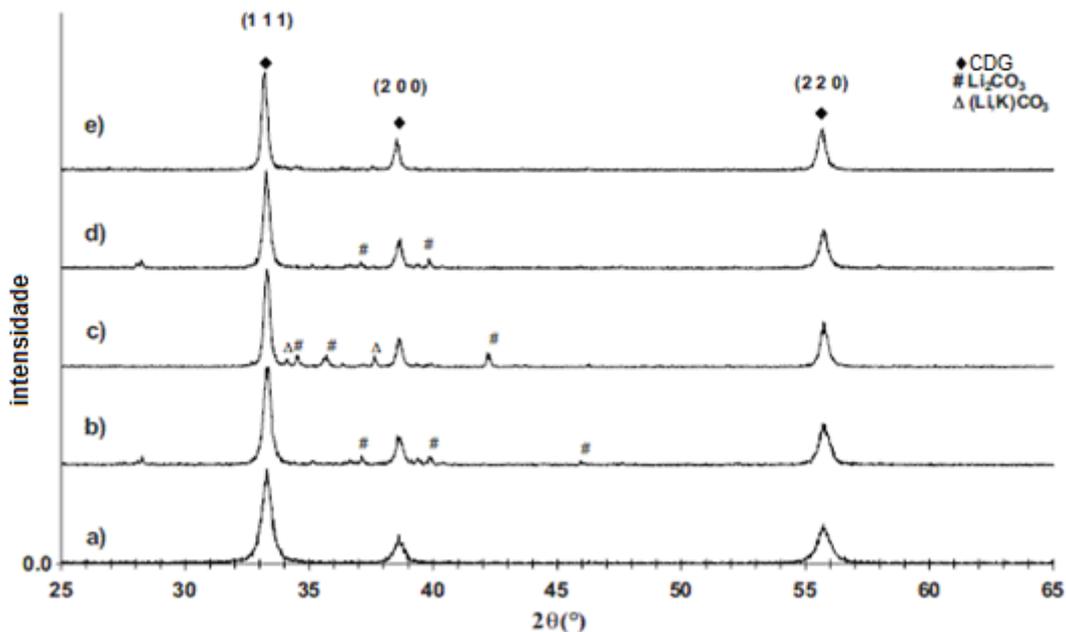


Figura 16- Difractogramas de raios X de (a) CDG puro; (b) CCCDG em pó tratado a 650°C por 40 min, antes de sinterizar; (c) mesma amostra compactada e sinterizada a 600°C por 60 min; (d) CCCDG em pó tratado a 680°C por 40 min antes de sinterizar; (e) mesma amostra compactada e sinterizada a 600°C por 60 min.

Fonte: Adaptado de Benamira et al., (2011).

2.4 TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES.

Materiais compósitos normalmente melhoram as propriedades em relação aos materiais em fase única, mas não ocorre simplesmente a soma dos efeitos individuais das fases presentes, pois a sinergia entre as fases também produz seus efeitos sobre essas propriedades (Schoberl, 2005). Espera-se que as propriedades dos filmes sejam dependentes dos processos de deposição dos quais são originados.

Segundo Beckel et al., (2007), existem três grupos principais no qual os filmes são depositados, como segue:

- DFV (Deposição Física por Vapor), que consiste de deposição física a partir da fase de vapor, onde as espécies que produzirão o filme são arrancadas fisicamente de uma fonte, por temperatura (evaporação) ou por impacto de íons (pulverização catódica), e em fase vapor se deslocam até o substrato, onde se condensam na forma de um filme. O ambiente de processo é mantido em baixa pressão. Os processos que se incluem nesta técnica são: evaporação, pulverização catódica por impacto de íons e deposição por laser pulsado.
- Deposição a partir de líquidos, conhecida como Sol-Gel.

A técnica Sol Gel se divide em dois grupos:

- “Spin Coating” - resume-se em depositar gotas da solução inicial sobre um substrato que apresenta um movimento de rotação (Nassar et al., 2003).
- “Dip Coating” - consiste na imersão e emersão do substrato na solução precursora (Nassar et al., 2003).
- DQV (Deposição Química por Vapor), que consiste de deposição química a partir da fase vapor, onde os filmes são formados pela reação química de espécies convenientes na superfície do substrato.

2.4.1 Pulverização Catódica (*Sputtering*)

O fenômeno de pulverização catódica foi observado no final do século XIX por vários pesquisadores e foi inicialmente aplicado como processo de deposição de filmes em 1877 (Ferreira, 2008).

A técnica de pulverização catódica é uma das principais técnicas de deposição de filmes, uma vez que, permite obter filmes com boa homogeneidade e muito boa reprodutibilidade (Eugénio, 2013).

O fenômeno físico pulverização catódica ocorre quando se aplica uma descarga elétrica a um gás inerte confinado em uma câmara a baixa pressão, gerando íons energéticos que bombardearão mecanicamente a superfície de um sólido, causando “desprendimentos” de átomos ou moléculas dessa superfície. Os átomos liberados do alvo deslocam-se no estado gasoso até a superfície de trabalho denominada substrato, onde se condensarão dando assim origem a um filme (Ferreira, 2008).

Os íons estão contidos num plasma de um gás inerte, como o argônio, de modo a evitar reações químicas entre as partículas do gás e o material. O argônio é o gás mais utilizado neste processo devido à sua relação custo – eficiência. Depois de criado o plasma, um campo elétrico aplicado atrai os íons positivos do plasma para o alvo, dando origem à pulverização da superfície do alvo (Luo et al., 2010). Na Figura 17 está representado um esquema da câmara de deposição utilizada no processo de Pulverização catódica.

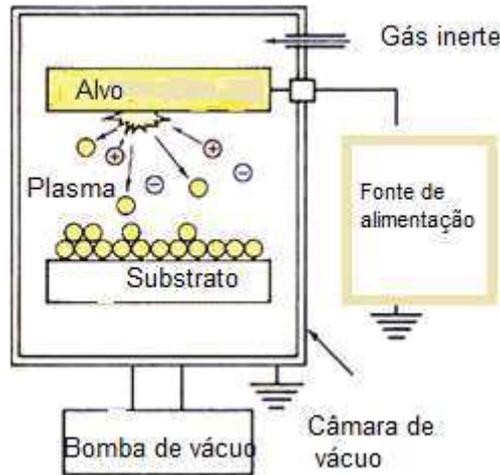


Figura 17- Sistema de deposição por Pulverização catódica
 Fonte: Adaptado de Gomes, (2012).

Quando é aplicado um campo elétrico no alvo cria-se uma diferença de potencial entre o anodo e o catodo. Esta diferença de potencial faz com que os elétrons existentes no catodo e no interior da câmara de vácuo sejam transportados do catodo para o anodo. Os elétrons colidem com os átomos de argônio, ionizando-os, dando assim origem a íons positivos e elétrons que vão contribuir para a produção de mais íons e elétrons. Este processo só é possível se a energia dos elétrons for superior à energia de ionização dos átomos do gás. Se for aplicado um potencial negativo ao alvo, os íons positivos vão bombardear a superfície do alvo fazendo com que o material seja ejetado, dando origem aos elétrons secundários e deste modo forma-se um plasma (Luo et al., 2010).

Existem essencialmente dois modos de aplicação de potência para a formação do plasma neste tipo de técnica. O sistema DC (corrente contínua), em que é aplicada uma tensão direta entre o catodo e o anodo e o sistema de RF (radiofrequência), no qual um gerador de alta frequência se encontra ligado aos dois eletrodos em questão (Eugénio, 2013).

A ionização dos átomos de argônio no plasma processa-se através de colisões com elétrons. Para se aumentar a eficiência desta ionização, pode-se confinar os elétrons perto da superfície do alvo por meio de um campo magnético. Neste caso, a técnica utilizada é denominada por Pulverização catódica por rádio frequência (Beckel et al., 2007; Eugénio, 2013).

O rendimento deste processo, também chamado de Sputtering yield (S), tem uma forte dependência da massa do alvo (M_{alvo}), da massa do gás ionizado (M_{ion}), da

energia fornecida (E) e do ângulo de incidência (θ) entre a trajetória do íon e a superfície do alvo, dada pela Equação 1 (Ohring, 2002).

$$S = \frac{\text{Número de átomos pulverizados}}{\text{Número de partículas incidentes}} \quad \text{Equação 1}$$

Sputtering Yield (S).

Fonte: Ohring (2002).

Outros parâmetros relevantes nesta técnica são (Ohring, 2002):

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

Esta técnica apresenta diversas características desejadas para o processo de produção de filmes, tais como: elevadas taxas de deposição, facilidade em pulverizar qualquer metal, liga ou composto, produção de filmes com elevada pureza, elevada aderência dos filmes, excelente revestimento das superfícies dos substratos, capacidade para revestir substratos sensíveis a temperaturas elevadas, facilidade de automação e excelente uniformidade em substratos de área elevada (Eugénio, 2013). No entanto há também algumas características prejudiciais à adoção desse processo como, o efeito de resputtering, a utilização de gases reativos (oxigênio) e o alto custo do equipamento (Eugénio, 2013).

Lin et al., (2010) produziu filmes de CDG com 20% molar de gadolínio para eletrólito em PaCOS utilizando sputtering RF. Inicialmente foi produzida uma pastilha com 7,5cm de diâmetro que foi sinterizada a 1600°C e posteriormente utilizada como alvo para a produção do filme. O filme foi tratado termicamente a 900°C por 2h e depois investigado.

Foi realizada microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX) e medição de condutividade. A Figura 18 apresenta as micrografias de topo e da secção transversal onde pode ser observado que não há porosidade e que o filme acompanha a superfície do substrato incluindo sua rugosidade.

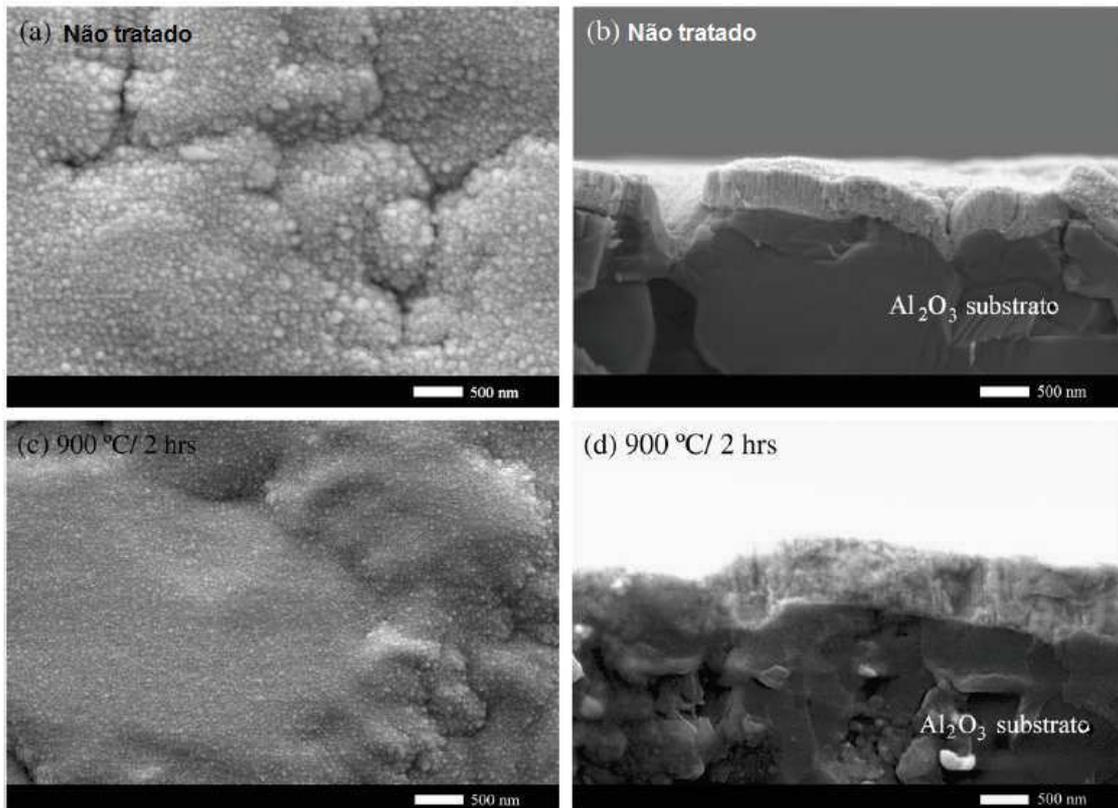


Figura 18- Micrografias obtidas por MEV de topo e secção transversal para filmes CDG20% molar Gd depositado sobre substrato Al_2O_3 . (a) e (b) conforme depositado sem tratamento térmico; (c) e (d) pós tratamento 900°C por 2 h.

Fonte: Adaptado de Lin et al., (2010).

Não foram encontrados na bibliografia registros de filmes de compósitos de céria carbonato obtidos por sputtering.

2.4.2 Deposição por Laser Pulsado (DLP)

Dentre os métodos físicos de deposição, destaca-se o método de deposição por ablação a laser pulsado, do inglês Pulsed Laser Deposition (PLD), que permite depositar filmes de óxidos complexos e estruturas com várias camadas.

O método de deposição por DLP foi utilizado pela primeira vez na década de 60 após a invenção do laser comercial de rubi. No entanto, a utilização deste método na pesquisa de crescimento de filmes não recebeu tanto interesse até meados de 1980 quando foi utilizada para o crescimento de filmes supercondutores de altas temperaturas críticas (T_c). Desde então, o desenvolvimento do método de deposição por ablação a laser pulsado tem crescido extensivamente e a pesquisa dedicada a este tema tem aumentado significativamente (Oliveira, 2013).

A técnica DLP, consiste em um método de deposição de filmes em que um feixe de laser pulsado, normalmente no comprimento de onda UV, é empregado sobre o alvo desejado, sob uma atmosfera de vácuo geralmente na estequiometria desejada para a produção do filme (Beckel et al., 2007).

O processo pode ser dividido em três etapas, conforme pode ser observado na Figura 19 (Oliveira, 2013):

1. Interação laser-alvo;
2. Expansão do plasma;
3. Deposição do filme

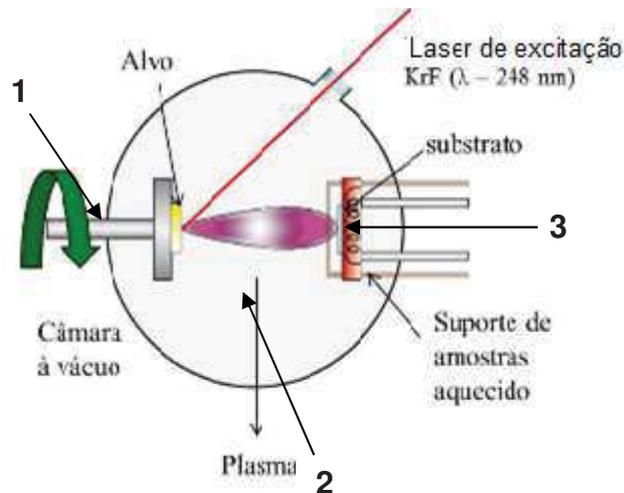


Figura 19-Esquema do princípio da técnica de deposição a laser pulsado.
Fonte: Oliveira (2013).

O crescimento e a qualidade do filme geralmente dependem da escolha do substrato, temperatura de deposição e das energias cinéticas relativas e absolutas e/ou taxas de chegada dos vários constituintes presentes no plasma. Este último parâmetro pode ser afetado pela escolha do comprimento de onda de excitação, duração do pulso, energia e intensidade do laser, presença (ou não) de qualquer gás dentro da câmara e por qualquer ativação secundária do plasma entre o alvo e o substrato.

Uma vantagem desta técnica é a possibilidade de transferência da estequiometria do alvo para o filme. Isto ocorre precisamente para muitos óxidos, no entanto, para óxidos que envolvem elementos voláteis à temperatura do substrato, os alvos devem ser enriquecidos com esses elementos para compensar a volatilização que ocorre durante a deposição. Outra vantagem é a possibilidade de montagem de alvos múltiplos em um suporte rotativo no interior da câmara de deposição, podendo ser utilizados diferentes alvos (Beckel et al., 2007).

No entanto, segundo Beckel et al., (2007), a deposição por laser pulsado apresenta os seguintes problemas:

- Dificuldade para conseguir o recobrimento uniforme de grandes áreas;
- O recobrimento de degraus presentes em alguns dispositivos é um grande problema e
- Filmes obtidos apresentam particulados (macropartículas) provenientes dos alvos.

Rodrigo et al., (2011) depositaram CDG com 10% molar de gadolínio sobre um substrato de prata usando a deposição por laser pulsado. O filme foi caracterizado química e estruturalmente por meio de microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia de raios X. Sobre o filme depositado por DLP foi realizada deposição de prata por sputtering formando uma estrutura com 2 eletrodos de prata e um interstício de CDG.

A Figura 20 apresenta a micrografia da estrutura produzida na qual pode ser observado que há diferenças estruturais na prata da base em relação à depositada no topo. Segundo os autores isto se deve ao fato de que a base foi aquecida durante o processo de deposição do filme de CDG e do próprio filme de prata do topo atuando como tratamento térmico.

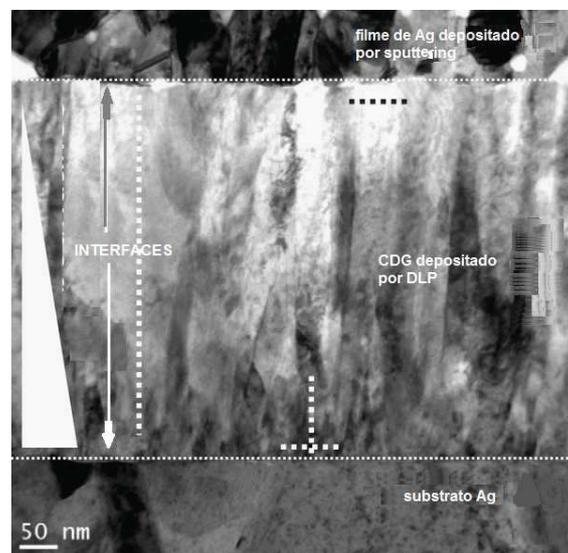


Figura 20- Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) da secção transversal multicamada de Ag/CDG/Ag.

Fonte: Adaptado de Rodrigo et al., (2011).

Não foram encontrados na bibliografia registros de filmes de compósitos de céria carbonato obtidos por DLP.

2.4.3 Deposição Eletroforética (DEF)

O método de deposição eletroforética (DEF) pode ser usado, em geral, para qualquer sólido na forma de pequenas partículas (<30 micrometros) suspensas em um solvente. Para realizar a DEF utilizam-se dois eletrodos, sendo um eletrodo de trabalho (substrato de depósito) e um contra-eletrodo, mergulhados paralelamente em uma suspensão de partículas armazenada em um recipiente (pilha eletroforética). Através de uma fonte de tensão é aplicada uma diferença de potencial entre os eletrodos (Franco, 2009; Sora et al., 2006).

A DEF ocorre em duas etapas. Na primeira etapa, as partículas suspensas em um líquido são forçadas pelo campo elétrico gerado pela tensão aplicada entre os eletrodos a se locomoverem em direção a um eletrodo (eletroforese). Na segunda etapa, as partículas são coletadas pelo eletrodo e formam um depósito via aglutinação das partículas. Comparado com outros métodos, a DEF oferece várias vantagens como baixo custo, processo simplificado, depósitos uniformes, controle da espessura dos depósitos, homogeneidade microestrutural, depósitos sobre substratos diferenciados, incluindo a infiltração em substratos porosos (Franco, 2009; Sora et.al., 2006). Um esquema de pilha para DEF é mostrado na Figura 21.

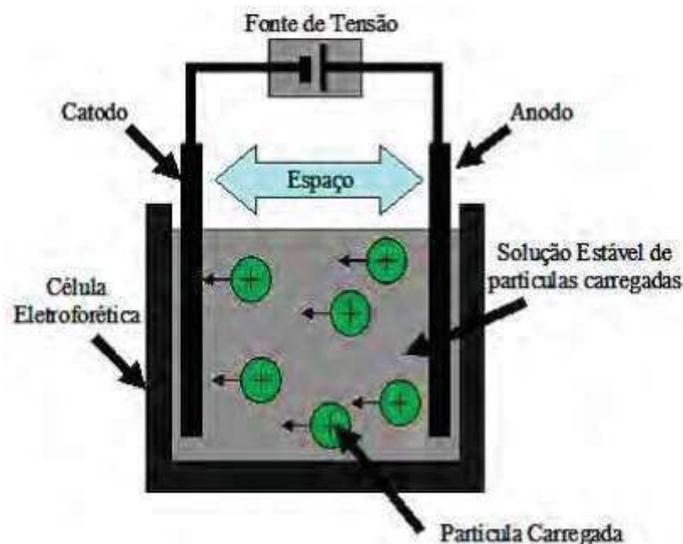


Figura 21- Representação esquemática de um sistema de deposição por DEF.
Fonte: Gelfuso et al., (2003).

A técnica DEF possui uma gama de aplicações no processamento de materiais cerâmicos avançados e revestimentos. Esta técnica é conhecida por sua versatilidade

na obtenção de corpos cerâmicos e produção de corpos laminados baseados em compósitos cerâmicos (Gelfuso et al., 2003).

Em particular, apesar de ser um método caracterizado pelo movimento de partículas cerâmicas eletricamente carregadas em meio líquido, o DEF oferece fácil controle de espessura e morfologia do filme depositado através do simples ajuste do tempo de deposição e potencial aplicado (Gelfuso et al., 2003; Besra et al., 2007).

Durante o processo, as partículas se movem entre os eletrodos sob a influência de um campo elétrico, depositando na superfície de um deles, ou seja, se a partícula tem carga superficial positiva, depositará no anodo. O carregamento elétrico das partículas pode ocorrer pela adsorção seletiva de íons ou componentes iônicos na superfície da partícula sólida, criando uma dupla camada elétrica que pode manter as partículas defloculadas (Gelfuso et al., 2003; Besra et al., 2007).

Filmes de CDG com 23%at de Gd foram depositados por DEF por Khalipova et al., (2014). sobre um disco de aço inoxidável 316L (substrato). Khalipova et al., (2014) investigaram a morfologia por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a estrutura por difração de raios X (DRX). A Figura 22(a) apresenta a micrografia de topo da amostra na qual pode ser visto que o filme apresenta descontinuidade atribuída à diferença de coeficiente de expansão térmica entre o substrato e o filme. A seção transversal apresentada na Figura 22(b) mostra que nas dimensões em que há continuidade o filme se apresenta aderente e uniforme na espessura.

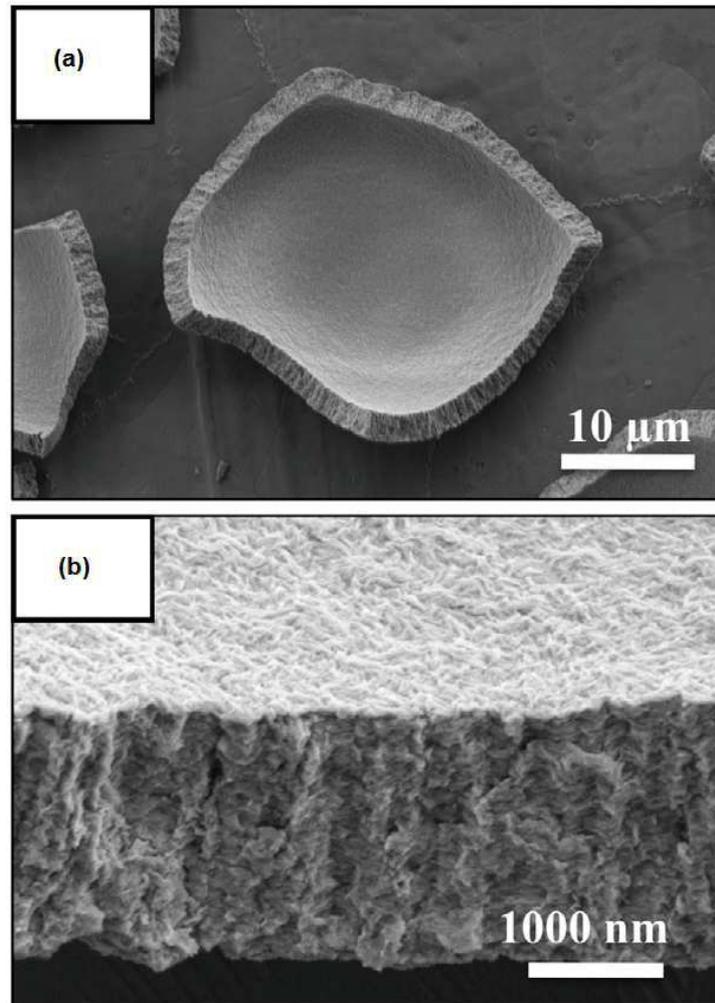


Figura 22- Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para filmes de CDG depositados por DEF.(a) topo (b) secção transversal.

Fonte: Adaptado de Khalipova et al., (2014).

Não foram encontrados na bibliografia registros de filmes de compósitos de céria-carbonato obtidos por DEF.

2.4.4 Deposição por Spray-Pirólise

Segundo Halmenschlager et al., (2009), a técnica de spray-pirólise tem um arranjo simples e barato, tendo como principais vantagens a facilidade de adição de materiais dopantes, boa reprodutibilidade, alta taxa de crescimento dos filmes, homogeneidade química no produto final, facilidade de implementação em série e grande potencial para a deposição em grandes áreas. Essa técnica tem sido muito utilizada para a deposição de óxidos de filmes densos ou porosos, revestimentos cerâmicos ou pós e abre a possibilidade de se controlar a morfologia do filme

depositado, bem como, a qualidade desse filme (Halmenschlager et al., 2009). O custo baixo se deve à não necessidade de vácuo para a execução do processo e a simplicidade do arranjo vem acompanhada de certa complexidade no ajuste dos parâmetros de deposição além da dificuldade de controle desses parâmetros ao longo da deposição. Transpostos esses inconvenientes o processo é de fato simples.

O método de deposição de filmes por spray-pirólise é uma variante dos processos de deposição química por vapor. Este método de deposição consiste na aplicação, através de um spray, de solução aquosa (nitratos, cloretos, acetatos, acetilacetanoatos, etc.), contendo os sais (cátions) solúveis dos átomos do composto que se deseja, em proporções estequiométricas, sobre um substrato pré-aquecido (Gomes, 2012).

Conforme exposto por Halmenschlager et al., (2009), no processo de spray-pirólise a solução pode ser atomizada de três maneiras: por ar comprimido (DSP-Pressurized gas spray deposition), por campo elétrico (DSE-Electrostatic spray deposition) ou ainda por ultrassom (DSU-Ultrasonic spray-pyrolysis).

2.4.4.1 Deposição por spray-pirólise pressurizado (DSP)

Utilizando-se a técnica DSP, a atomização do precursor pode ser alcançada através do transporte de um gás pressurizado, como por exemplo, o ar. Quando o spray entra em contato com o substrato, ocorre a vaporização dos reagentes voláteis seguida da decomposição química na superfície do substrato, ocorrendo a nucleação e crescimento do filme (Ohring, 2002; Beckel et al., 2007; Jung et al., 2014). A Figura 23 demonstra um esquema simplificado desta técnica de deposição.

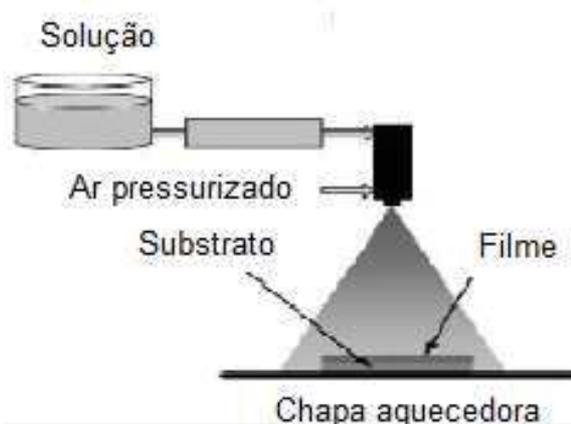


Figura 23- Esquema do sistema de deposição pelo método de spray-pirólise. Fonte: Beckel et al., (2007).

O sistema de deposição de spray-pirólise por gás pressurizado é um processo integrado, constituído das seguintes etapas:

- Atomização do líquido em forma de gotas;
- Viagem das gotas com a atomização do gás e
- Deposição das gotas para a reforma tridimensional.

As características dos filmes depositados por spray-pirólise são altamente dependentes dos parâmetros apresentados na Tabela 4.

Tabela 4– Parâmetros de deposição por spray-pirólise

Parâmetros	Representação	Unidade
Temperatura de substrato	T_S	°C
Concentração da solução	C	M (ou mol/L)
Fluxo da solução	ϕ	mL/min
Pressão do gás de arraste	P_G	Kgf/cm ²
Tempo de deposição	td	min
Distância bico atomizador/substrato	d	cm

O correto ajuste dos parâmetros da tabela é um fator que conduz ao sucesso da deposição, como demonstra a Figura 24, conforme Filipovic et al., (2013). O tamanho das gotas é função direta do fluxo da solução e da pressão do gás de arraste e associado à temperatura do substrato pode conduzir a quatro processos, conforme ilustrados na Figura 24.

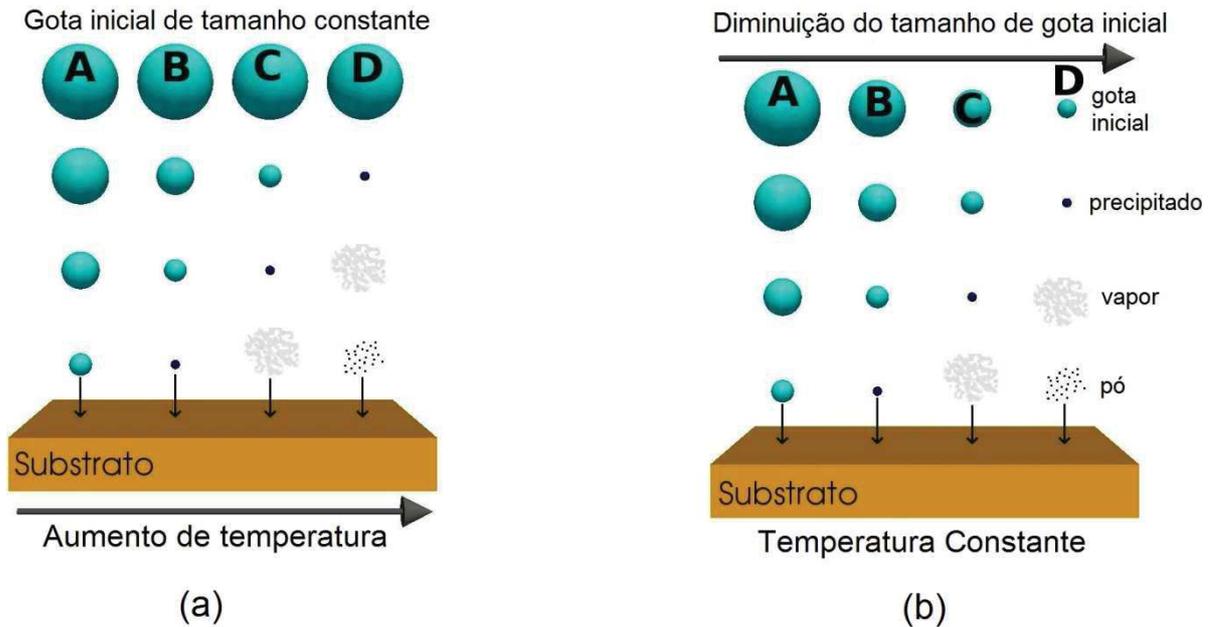


Figura 24- Possíveis processos de deposição por spray-pirólise em função do aumento da temperatura (a) e em função do tamanho da gota (b).
Fonte: Filipovic et al., 2013.

Considerando a Figura 24(a) e (b) as descrições dos processos são:

Processo A: se as gotas forem muito grandes, o solvente não é totalmente vaporizado durante o trajeto até o substrato. As gotas líquidas caem sobre o substrato e a temperatura na superfície diminui devido à vaporização do solvente. Após a vaporização ocorre a reação da fase condensada, onde as gotas coalescem para formar o filme. Os filmes resultantes deste processo I são repletos de trincas e rugosidade, além de apresentarem baixa adesão ao substrato.

Processo B: os solventes são vaporizados quando as gotas estão bastante próximas ao substrato. Este processo II leva à formação de depósitos rugosos que se formam após a reação química.

Processo C: este é o típico processo de deposição química em fase vapor (CVD) onde somente o precursor, sem o solvente, alcança o substrato na fase gasosa originando filmes densos e lisos.

Processo D: se as gotas forem muito pequenas são vaporizadas ainda longe do substrato e a reação química ocorre na fase gasosa antes do precursor alcançar o substrato. Os filmes resultantes são formados pela precipitação de um pó com baixa aderência ao substrato. Este processo é utilizado geralmente para preparar pó de dimensões nanométricas.

Trabalhos recentes foram realizados no LAMAV utilizando spray pirólise buscando viabilizar a produção de partes da PaCOS por Gomes (2012) e Souza (2012). Gomes realizou a deposição de filmes de galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio (GLDEM) sobre um substrato de aço inox 444, com o objetivo de verificar se os filmes de GLDEM produzidos por tal técnica de deposição seriam apropriados para utilização como eletrólito para pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS). Com o propósito de atingir tal objetivo foram feitos os seguintes testes nos filmes produzidos:

- Caracterização estrutural;
- Análise de tamanho de cristalitos;
- Efeito da temperatura de deposição na morfologia dos filmes;
- Efeito do fluxo da solução precursora na morfologia dos filmes;
- Efeito da temperatura de deposição e fluxo da solução precursora na espessura dos filmes e;
- Caracterização elétrica.

Para Souza (2012) a técnica de spray-pirólise, de um modo geral, se mostrou eficiente na produção de filmes de CDG, pois permitiu obter filmes policristalinos, em alguns casos, livres de trincas e com elevada condutividade elétrica e baixa energia de ativação no processo de condução elétrica, os quais apresentaram propriedades apropriadas para serem aplicados como eletrólitos em PaCOS-TI. Os filmes de CDG depositados por Souza sobre quartzo apresentaram-se policristalinos, densos, livres de trincas e com boa distribuição dos elementos cério e gadolínio. Para avaliação morfológica, imagens foram obtidas por microscopia de força atômica (MFA) para os filmes de CDG (20%at de Gd) depositados a uma temperatura de 400°C durante 10 min, com um fluxo de solução de 2mL/min. Os filmes foram tratados termicamente a 800°C (Figura 25(a)) e por 1000°C (Figura 25(b)). Os tamanhos médios de grãos encontrados pelo método da interseção (Callister Jr., W.D. e Rethwisch, D. G., 2012) foram de 30nm e 78nm para os filmes tratados termicamente a 800°C e 1000°C, respectivamente.

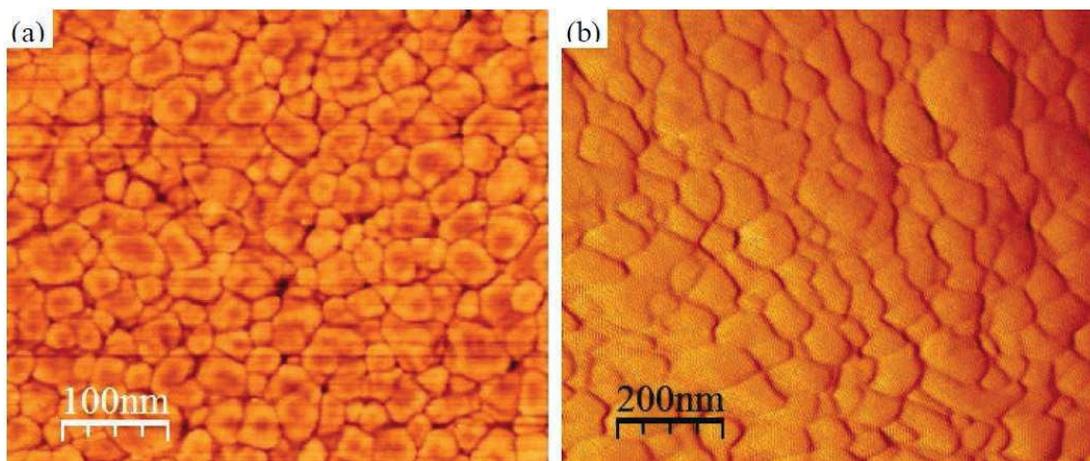


Figura 25- Micrografias obtidas por MFA de filmes de CDG (20% at de Gd) depositados sobre quartzo, tratados termicamente a: (a) 800°C/6h (b) 1000°C/6h. Fonte: Souza (2012).

Segundo Souza (2012) a condutividade elétrica dos filmes dopados sofreu elevação em relação à condutividade dos filmes intrínsecos, atingindo valores de até $11,4 \text{ mScm}^{-1}$ a 600°C . Os valores de energia de ativação encontrados para os filmes de CDG variaram entre 0,74 e 0,93 eV para diferentes concentrações de dopante.

Os filmes de CDG depositados sobre os anodos de NiO-CDG produzidos apresentaram-se também densos e policristalinos. Porém, segundo Souza (2012), trincas foram observadas na microestrutura dos mesmos. A dopagem propiciou a elevação da condutividade elétrica dos filmes em relação à condutividade dos filmes intrínsecos, atingindo valores de até 16 mScm^{-1} a 600°C . Os valores de energia de ativação encontrados para diferentes concentrações de dopante dos filmes variaram entre 0,74 e 0,81 eV.

Rocha (2017) produziu filmes de ZEI-CFLE dispostos em multicamadas e gradiente de composição com implementação de um sistema de deposição spray-pirólise pressurizado automático. O sistema de deposição de filmes por spray-pirólise automatizado permite o controle do fluxo de mais de uma solução simultaneamente por meio de duas bombas. Estes dispositivos são controlados pelo sistema de forma que se possa alternar a deposição entre duas soluções precursoras produzindo multicamadas ou mesmo variar o fluxo durante a deposição conduzindo a produção de filmes com gradiente de composição.

Não foram encontrados na literatura trabalhos sobre deposição de filmes de 3C constituindo em fator de ineditismo para o presente trabalho.

2.4.4.2 Deposição por spray-pirólise Eletrostático (DSE)

A técnica de deposição por spray eletrostático (DSE), ou electrospray, consiste basicamente em formar um campo elétrico entre o aplicador e o substrato eletricamente carregado. O objetivo é aumentar a força de impacto entre as gotículas da solução e o substrato. A ionização por DSE envolve a formação de um spray eletrostático, a partir do qual são geradas pequenas gotas carregadas e destas são liberados os íons.

A estrutura necessária para o processo de DSE envolve a solução precursora contida em um reservatório que é bombeada a uma baixa velocidade através de um tubo flexível para o extremo de um bico com secção capilar feito de aço inoxidável com a ponta em corte inclinada. Uma intensidade de campo elétrico é imposta por uma fonte DC entre o bico e o substrato. A solução na extremidade do bico é rompida pela força eletrostática para formar gotas finas de aerossol. As gotas são atraídas para a base do substrato aquecido onde molhamento, evaporação, secagem e decomposição acontecem para formar filmes de óxido desejado. Segundo Neagu et al., (2006), os processos mais importantes que ocorrem numa DSE são: geração e transporte dos aerossóis; evaporação solvente; impacto das gotas com propagação consecutiva; e decomposição do precursor. A Figura 26 ilustra um sistema de DSE.



Figura 26- Sistema de deposição por spray eletrostático.
Fonte: Adaptado de Fu et al., (2005).

2.4.4.3 Deposição por spray-pirólise ultra-sônico (DSU)

Esta técnica consiste basicamente de um nebulizador ultra-sônico que gera partículas de solução da ordem de 0,5 a 10 μ m de tamanho e estas caem sobre um substrato aquecido à temperatura desejada onde é formado o filme. A Figura 27 ilustra o esquema de um equipamento de spray pirólise ultra-sônico utilizado por (Gilissen et al.,1999).

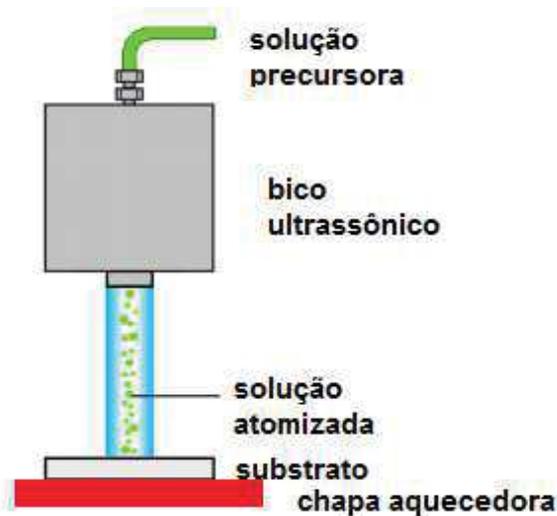


Figura 27- Spray pirólise ultrassônico

Fonte: adaptado de Gilissen et al.,2015.

O presente trabalho visa produzir filmes de 3C por spray pirólise pressurizado automático produzido por Rocha, (2017) em sua tese e disponibilizado oficina de filmes finos do LAMAV/CCT/UENF

2.5 Sinterização por Plasma Pulsado

A Sinterização por plasma pulsado (SPS - Spark plasma sintering), também conhecida como Sinterização por centelha de plasma, consiste em uma técnica de sinterização rápida com prensagem uniaxial a quente caracterizada pela aplicação simultânea de uma força uniaxial (pressão uniaxial) e corrente contínua pulsada (on-off) através de uma amostra comprimida em matriz de grafite, o que torna possível sinterizações a temperaturas relativamente baixas e em curto espaço de tempo

(Groza et al., 2001; Munir et al., 2006; Guillon et al., 2014). O princípio da transferência de massa utilizado neste processo permite a aplicação de altas taxas de aquecimento e de resfriamento, promovendo elevada densificação com menor crescimento de grãos (Munir et al., 2006).

Muitos fenômenos físicos promovidos pela corrente contínua pulsada ainda não foram completamente compreendidos. Um exemplo é a formação de plasma, proposta por Tokita (1999), que ainda é um ponto em aberto. Mesmo Hulbert et al., (2009) tendo demonstrado experimentalmente a falta de plasma durante o processo, diferentes autores continuam divergindo em relação à presença de plasma durante a sinterização por SPS (Groza et al., 2001).

A configuração típica de um sistema de SPS é mostrada na Figura 28.

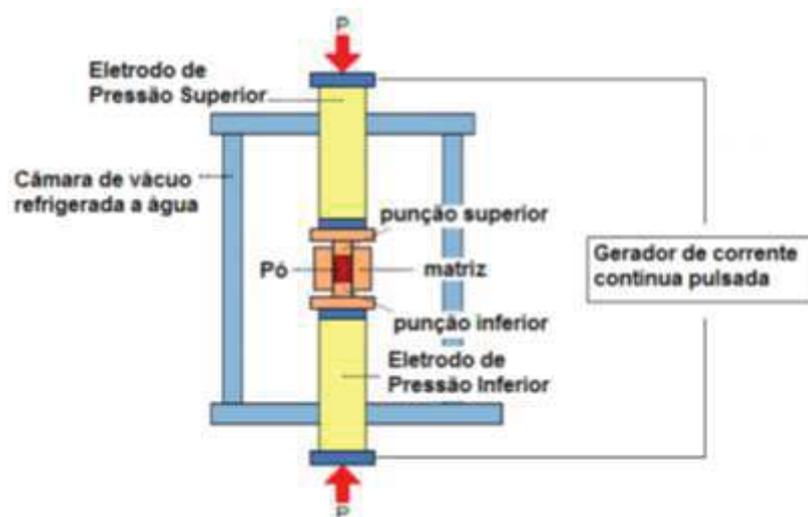


Figura 28- Sistema SPS típico.
Fonte: Guillon et al., (2014).

O sistema da Figura 28 consiste em uma máquina de sinterização SPS com um mecanismo de pressurização vertical uniaxial contendo eletrodos de pressão especialmente projetados com refrigerador à água incorporado, câmara de vácuo refrigerada à água, mecanismo de controle de atmosfera de vácuo/ar/argônio, gerador especial de energia DC (corrente contínua) para sinterização por pulso, matriz e pistões de grafite. Além de unidades de controle de água de resfriamento, medição de posição dos punções, medição de temperatura, exibição da pressão aplicada e várias unidades de segurança para intertravamento do sistema (Tokita, 1997).

O pó a ser sinterizado neste processo é colocado entre dois pistões no interior de uma matriz cilíndrica (normalmente de grafite). Os pistões conectados aos

eletrodos estabelecem a corrente elétrica fornecida pelo gerador de pulsos DC através do cilindro de grafite (matriz) e/ou através da amostra.

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

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

O método SPS é alimentado por corrente contínua pulsante (a frequência dos pulsos varia de 1Hz a 1 KHz), que é utilizado desde o início até o fim do processo de aquecimento. A consolidação dos pós ocorre em duas fases: início da sinterização por um impulso de corrente através da amostra e posterior aquecimento direto da amostra.

O impulso de corrente no equipamento SPS inicia um campo magnético e a interação do campo com a corrente elétrica é acompanhado com compressão radial do pó. Amostras condutoras são aquecidas devido ao efeito eletroresistivo. Nos pós não condutores, o fluxo de calor é gerado a partir da matriz e pistões de grafite por condutividade térmica. Neste caso, a matriz e os pistões (Figura 29) são aquecidos devido à sua própria resistência elétrica. Esta possibilidade torna a técnica de sinterização por plasma pulsado eficiente para materiais condutores e não condutores (Ragulya, 2010).

O aquecimento da mistura pode ser realizado em uma ou mais etapas. A utilização de patamares isotérmicos e diferentes taxas de aquecimento, até atingir a temperatura máxima de sinterização, são aplicáveis de acordo com a necessidade da sinterização e modelo do equipamento (Ragulya, 2010).



Figura 29- Matriz de grafite e pistões posicionados na câmara de vácuo, onde: (a) Câmara à vácuo de um equipamento SPS com matriz de grafite entre pistões (b) matriz e pistões aquecidos. Fonte: Ragulya (2010).

Em uma segunda fase de consolidação, a pressão pode ser alterada, dependendo da substância sinterizada. Neste caso, a pressão inicial é baixa (10-15 MPa) e aumenta gradualmente com o aumento da temperatura. A transferência de calor da matriz para a amostra é muito eficaz, assim a própria matriz contribui como um elemento de aquecimento resistivo. No entanto, um gradiente de temperatura aparece quando a taxa de aquecimento é alta (Figura 30). Devido a problemas de condutividade elétrica nos pó, a corrente elétrica fornecida durante o processo SPS pode assumir diferentes intensidades, dependendo das características da fonte de alimentação e do pó utilizado. Este fator dificulta a distribuição homogênea da temperatura ao longo da amostra (Suárez et al., 2013).

Normalmente, o SPS utiliza altas taxas de aquecimento (superior a 600°C/min) e mantém curto processo isotérmico para obter amostras com densidade próxima à teórica (o ciclo completo de sinterização pode levar menos de 10 min) e com temperaturas relativamente baixas, em muitos casos, centenas de graus mais baixa do que temperaturas durante a prensagem a quente (Ragulya, 2010).

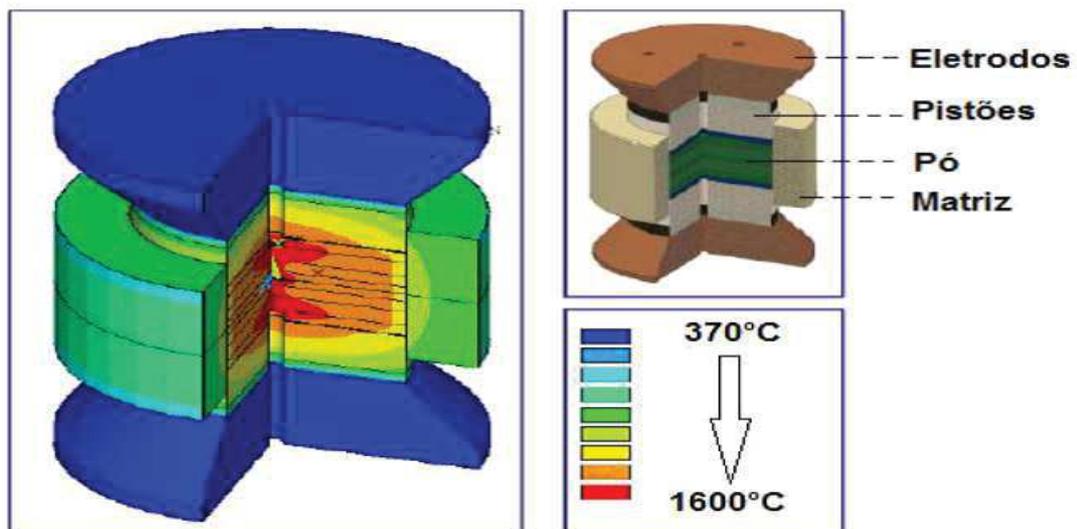


Figura 30- Distribuição de temperatura em um componente de sinterização SPS.
Fonte: adaptado de Suárez et al., (2013).

Segundo Zhaohui et al., (2008) o mecanismo de sinterização SPS pode ser proposto como sequência das seguintes etapas:

- 1) ativação e refino do pó;
- 2) formação dos pescoços de sinterização;
- 3) aumento dos pescoços de sinterização e
- 4) densificação por deformação plástica.

As duas primeiras etapas são promovidas pela descarga de centelha entre as

partículas, que remove a oxidação (devido ao efeito de queda de voltagem) e aquece a superfície do pó, favorecendo a formação de pescoço pela evaporação, condensação e difusão. O terceiro e o quarto passos são promovidos pela corrente fluindo pelos pescoços que aquecem o material através do efeito Joule. Neste ponto, densificação rápida é promovida e aumentada pela aplicação de pressão (4º passo). No trabalho de Zhaohui et al., (2008), a densificação por deformação plástica é o 4º passo, uma vez que a pressão é aplicada a alta temperatura, quando o pescoço de sinterização já aumentou significativamente.

De acordo com Tokita (1997), quando uma descarga de centelha aparece em um ponto de contato entre as partículas de um material, um estado local de alta temperatura, que pode atingir milhares de graus centígrados, é gerado momentaneamente devido à coluna de descarga elétrica formada. Isto causa a fusão e evaporação na superfície das partículas, “pescoços” são formados em volta da área de contato entre as partículas. O calor é transferido da coluna de descarga elétrica para a superfície da partícula e rapidamente difundido, de modo que a ligação intergranular é rapidamente resfriada (Suárez et al., 2013). O método de energização por pulso causa descargas de centelha uma após outra por entre as partículas. Desta forma, o número de posições onde os pescoços são formados entre as partículas adjacentes aumenta à medida que as descargas são repetidas (Tokita, 1997).

A maior vantagem do SPS é a sua aplicabilidade a diferentes tipos de materiais, incluindo cerâmica, condutores, semicondutores, ligas amorfas, compósitos e, às vezes, polímeros. Além dos nanoestruturados, onde a alta velocidade de sinterização deste processo permite vencer a competição entre a densificação e o crescimento de grão, mantendo os grãos nanométricos (Ragulya, 2008).

2.6 Sinterização de componentes de PaCOS por SPS.

A utilização da sinterização por SPS para a produção de pastilhas para aplicação como componente de PaCOS tem crescido nos últimos anos. Diversos trabalhos são encontrados na literatura (Tabela 5), onde são produzidas pastilhas por SPS com o objetivo de serem utilizadas como componentes de PaCOS. A maioria destes trabalhos está relacionada especialmente a eletrólitos de ZEI, sendo também encontrados alguns que utilizam o GLDEM e CDS.

No que diz respeito a eletrodos, todos os trabalhos encontrados são relacionados a anodos de NiO-ZEI e NiO-CDS. Até o presente momento não foi encontrado nenhum trabalho onde pastilhas de NiO-CDG tenham sido fabricadas por SPS.

Tabela 5- Estado da arte de componentes de PaCOS produzido por SPS

Autor	Ano	Elemento da PaCOS
Chen et al.,	2003	Eletrólito/ ZEI
Anselmi-Tamborini et al.,	2004	Eletrólito/ZEI
Anselmi-Tamborini et al.,	2006	Eletrólito/CDS
Liu et al.,	2008	Eletrólito/GLDEM
Chang et al.,	2008	Anodo/NiO-ZEI
Boradianska et al.,	2011	Eletrólito/GLDEM
Bezdrozhev et al.,	2013	Anodo/NiO-ZEI
Song et al.,	2013	Anodo-eletrólito/NiO-ZEI/ZEI
Rocha	2017	Eletrólito/ZEI
Leite	2017	Anodo/NiO-CDS

A utilização de discos de grafite no processo SPS (Figura 35), provoca uma contaminação de carbono na amostra, o que inviabilizaria o uso dessa amostra como componente de PaCOS, seja como eletrólito ou como eletrodo. Para resolver esse problema um tratamento térmico da amostra foi realizado por Chen et al. (2003), Rocha (2017) e Leite (2017) com temperatura de 900 °C por 2 horas. Pode ser observada claramente na Figura 31 a descontaminação da amostra após o tratamento térmico.

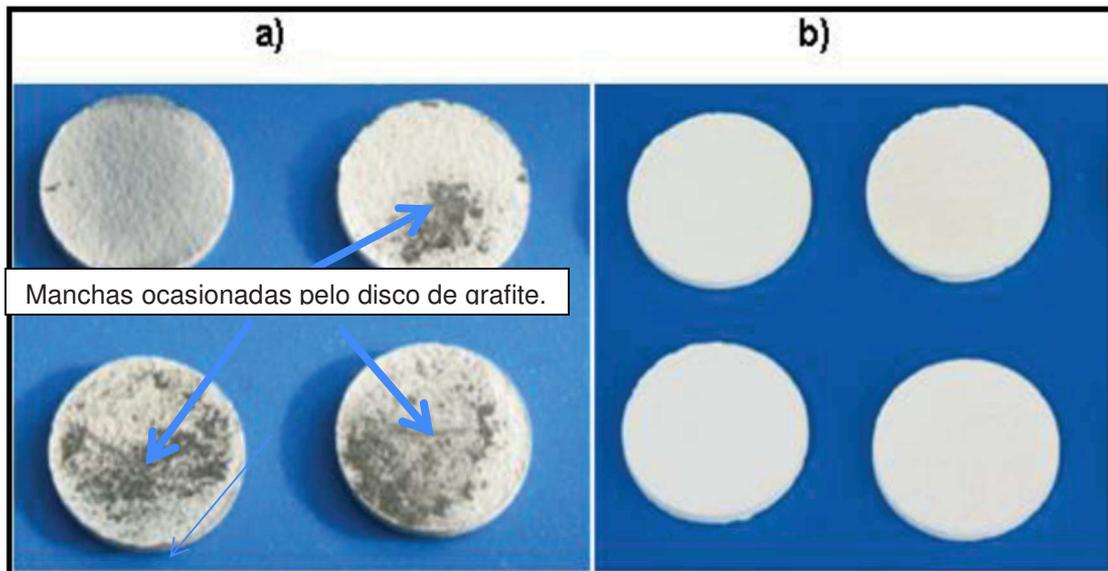


Figura 31- Pastilhas como sinterizadas (a) e após tratamento térmico(b).
Fonte: Rocha (2017).

Leite (2017), produziu anodos para PaCOS de NiO-CDS por SPS no LAMAV/CCT/UENF e utilizou como substrato para deposição de filme por spray pirólise, tendo obtido densidade relativa de 88% e morfologia adequada a deposição após lixamento reduzindo a rugosidade das pastilhas. Esses resultados foram obtidos com sinterização a 1000°C por 5 min com pressão de 40MPa em molde de 15 mm de diâmetro.

Rocha (2017), comparou a densidade das pastilhas de ZEI produzidas por SPS no LAMAV/CCT/UENF com as pastilhas de ZEI produzidas por Chen et al., (2003), por SPS e pelo método convencional de sinterização, conforme observa-se na Figura 36. Chen e colaboradores sinterizaram pós precursores com tamanho de cristalito de 50nm nas temperaturas indicadas na Figura 32 por SPS (23 MPa / 3 Minutos) e convencional (50 Mpa / 2 horas). Enquanto Rocha (2017) sinterizou apenas por SPS com pós precursores com tamanho de cristalito de 20 nm nas temperaturas indicadas na Figura 36, com pressão de compactação de 23 MPa durante 5 minutos.

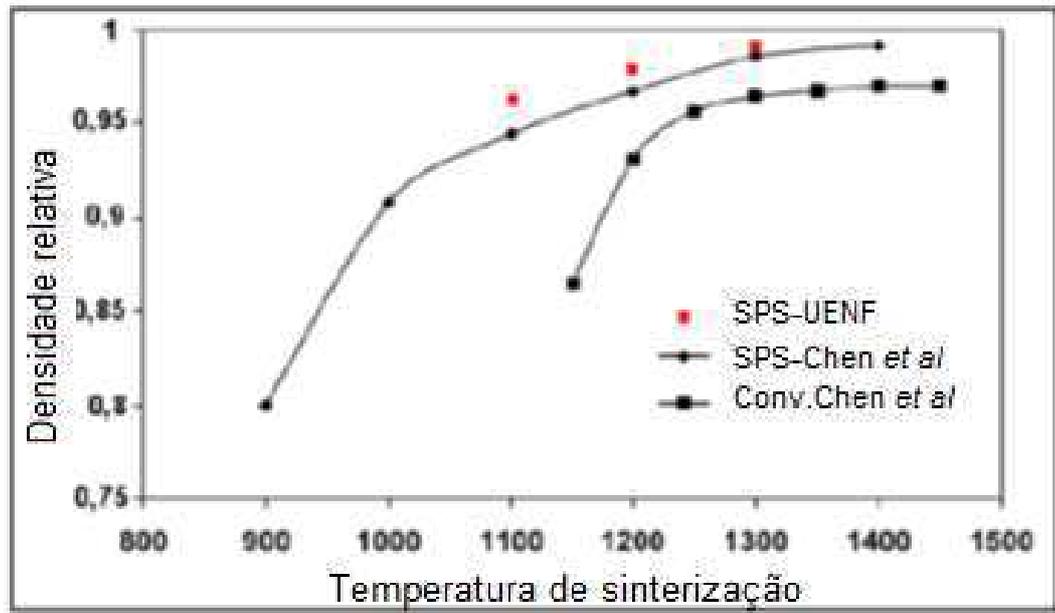


Figura 32- Comparação entre os resultados de densidade obtidos por Chen e colaboradores e Rocha, 2017.

Fonte: Rocha (2017).

Conforme pode ser observado na Figura 32, os melhores resultados são para as amostras sinterizadas por SPS. Dois fatores podem ter contribuído para os melhores resultados terem sido obtidos por Rocha (2017). Um deles é o tamanho de cristalito menor utilizado por este autor e também o tempo de permanência de 5 minutos na temperatura de sinterização.

Como pode ser observado na Figura 33 as pastilhas produzidas por Rocha (2017) apresentaram características similares às pastilhas comerciais de ZEI disponíveis no mercado.

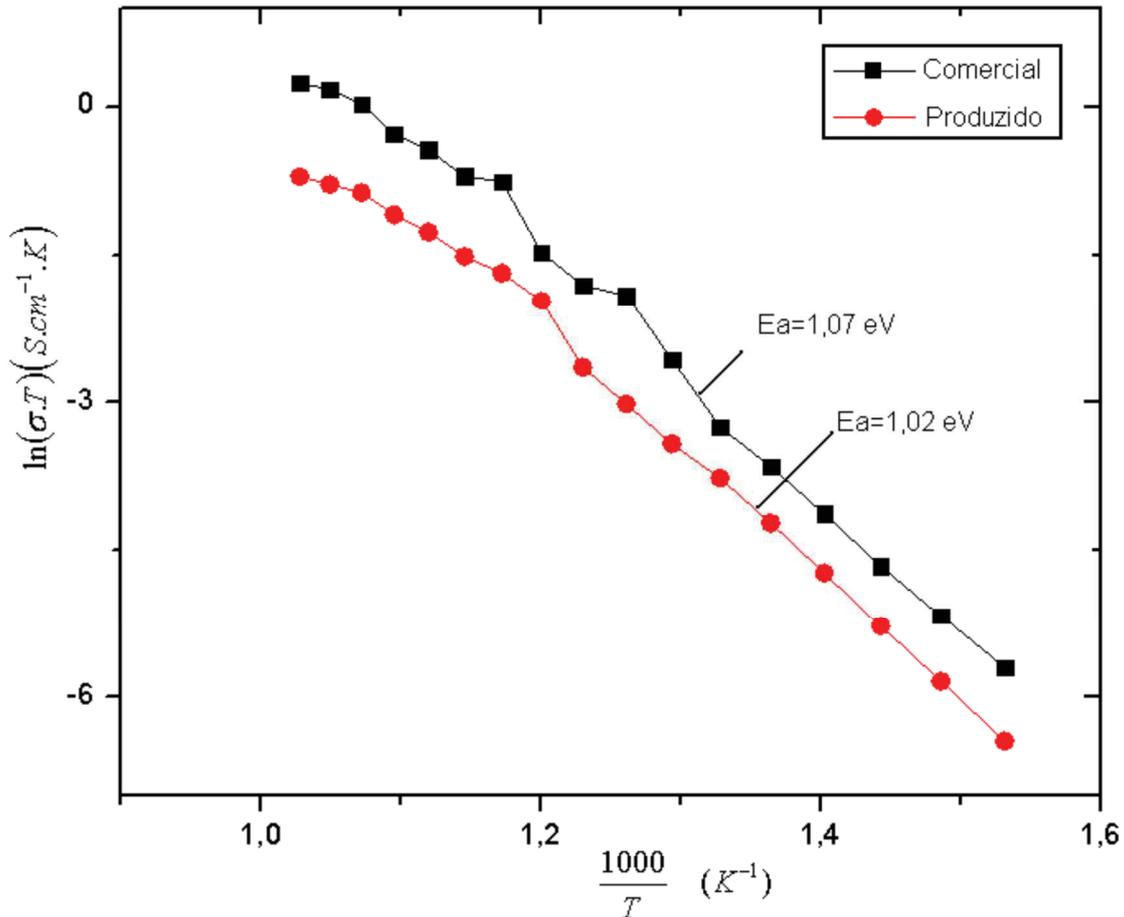


Figura 33- Caracterização elétrica de pastilhas de ZEI comercial e de ZEI produzida por Rocha (2017). Fonte: Rocha (2017).

Anselmi-Tamburini (2006) produziu pastilhas de CDS com densidade >99% e tamanho de grão <20nm utilizando pressões extremas de 530MPa com temperatura de 820°C. Tais características conferem as pastilhas de Tamburini a aptidão para utilização como eletrólito, outro material utilizado como eletrólito sinterizado por SPS foi o GLDEM. Liu et al. (2008) e Borodianska et al. (2011) sinterizaram pó de GLDEM por SPS com temperatura de 1300°C e 1200°C, respectivamente, durante 5 minutos em moldes de 10 mm de diâmetro. Ambos os autores relatam a existência de fases secundárias, mesmo que em menor escala que na sinterização convencional, e baixa densificação das pastilhas.

Chang et al., (2008), fabricaram pastilhas de NiO-ZEI por SPS e avaliaram sua microestrutura e as propriedades elétricas. Foram sinterizadas pastilhas 800-900 e 1000 °C por 5 minutos, sendo submetidas a uma pressão de 40 Mpa.

Os autores relatam que obtiveram pastilhas com densidade relativa variando entre 48,4 e 64,8 % de acordo com a temperatura de sinterização.

Song et al., (2013), avaliaram o efeito da temperatura de sinterização na microestrutura de anodos de NiO-ZEI fabricados por SPS. As temperaturas de sinterização utilizadas foram de 1000, 1100, 1200 e 1300°C. Um tratamento térmico a 900°C foi realizado para retirada do carbono que contamina a amostra durante o processo de fabricação. A pressão utilizada foi de 12 MPa, que é uma pressão relativamente baixa, mas que segundo os autores propicia a formação de poros na pastilha que foi produzida com 15 mm de diâmetro.

As pastilhas sinterizadas a 1200 e 1300°C apresentaram trincas, que foram atribuídas pelos autores à diferença de expansão térmica entre Ni e ZEI, conforme observa-se na Figura 34. Já as pastilhas sinterizadas a 1000 e 1100°C apresentaram-se livres de trincas.

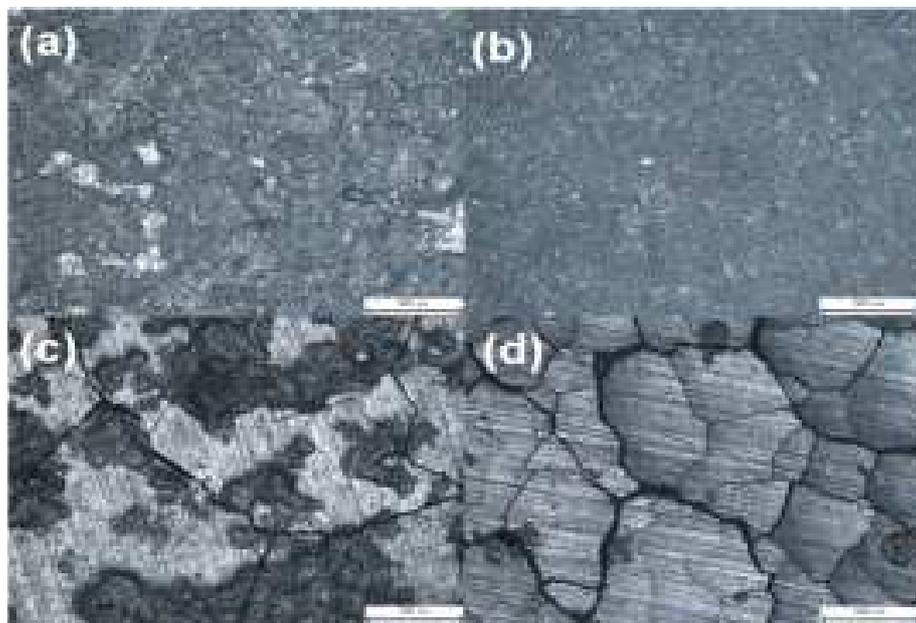


Figura 34- Micrografias de pastilhas Ni-YSZ sinterizadas em diferentes temperaturas: (a) 1000, (b) 1100, (c) 1200, e (d) 1300 °C.

Fonte: Song et al., (2013).

Song et al. (2013) ao fazerem uma comparação da porosidade das pastilhas produzidas por SPS sem nenhum agente formador de poros, com anodos feitos pelo método convencional utilizando agente formador de poros, observaram que as pastilhas feitas por SPS com temperatura de 1000-1100°C (33,7 – 44,1%), tem valores similares a pastilhas sinterizadas a 1400°C (30-40%) pelo método convencional. Isso pode ser considerado como sendo uma vantagem da sinterização de anodos por SPS. Este grupo conclui com este trabalho que a preparação de anodos

para PaCOS via SPS com temperatura de sinterização de 1100°C e pressão de 12 Mpa é possível de ser realizada.

Bezdorozhev et al., (2013) produziram meia célula de PaCOS por SPS com a composição NiO-ZEI/ZEI. Inicialmente foram produzidas pastilhas de ZEI com temperatura de sinterização variando de 1150 a 1350°C durante 1 a 10 minutos e pressão constante de 50 MPa. Após a sinterização, foi realizado tratamento térmico a 900 °C para retirada de carbono. Em seguida foi adicionado o pó de NiO-ZEI e sinterizado com temperatura de 950-1100°C por 1-10 minutos sob pressão constante de 15 MPa. Após a sinterização a superfície do NiO-ZEI foi lixada e polida para retirar o grafite. Foram então produzidas pastilhas de NiO-ZEI/ZEI com 10 mm de diâmetro e espessura de 1,5 mm.

Bezdorozhev et al., (2013) utilizaram diferentes teores de elemento formador de poros e mediram a porosidade das pastilhas produzidas em diferentes temperaturas e tempos de sinterização. Foi constatado que o tempo de sinterização não afetou a porosidade enquanto a temperatura de sinterização (950-1100°C) provocou uma variação de 6 % na porosidade da pastilha.

3 - METODOLOGIA

Para a obtenção e caracterização dos substratos e filmes foi aplicada uma metodologia para sua produção. Os filmes de 3C foram depositados pelo método de spray-pirólise pressurizado automático sobre substratos de NiO-CDG. Tanto os substratos de NiO-CDG produzidos por SPS quanto os filmes depositados por SPA foram caracterizados estrutural, morfológica e eletricamente.

Os filmes de 3C foram depositados em diferentes condições de deposição, variando-se a temperatura de substrato (350, 400 e 450°C), fluxo da solução precursora (0,5, 1,0 e 2,0mL/min) e tempo de deposição (10, 20 e 30 min). Os ajustes dos parâmetros de deposição visaram principalmente a obtenção de filmes com aderência ao substrato, homogeneidade na espessura e densidade adequadas para o bom desempenho do eletrólito em pilhas PaCOS.

As sequências da metodologia empregada para a produção dos substratos de NiO-CDG e dos filmes de 3C depositados por spray-pirólise são apresentadas nas Figuras 35 e 36.

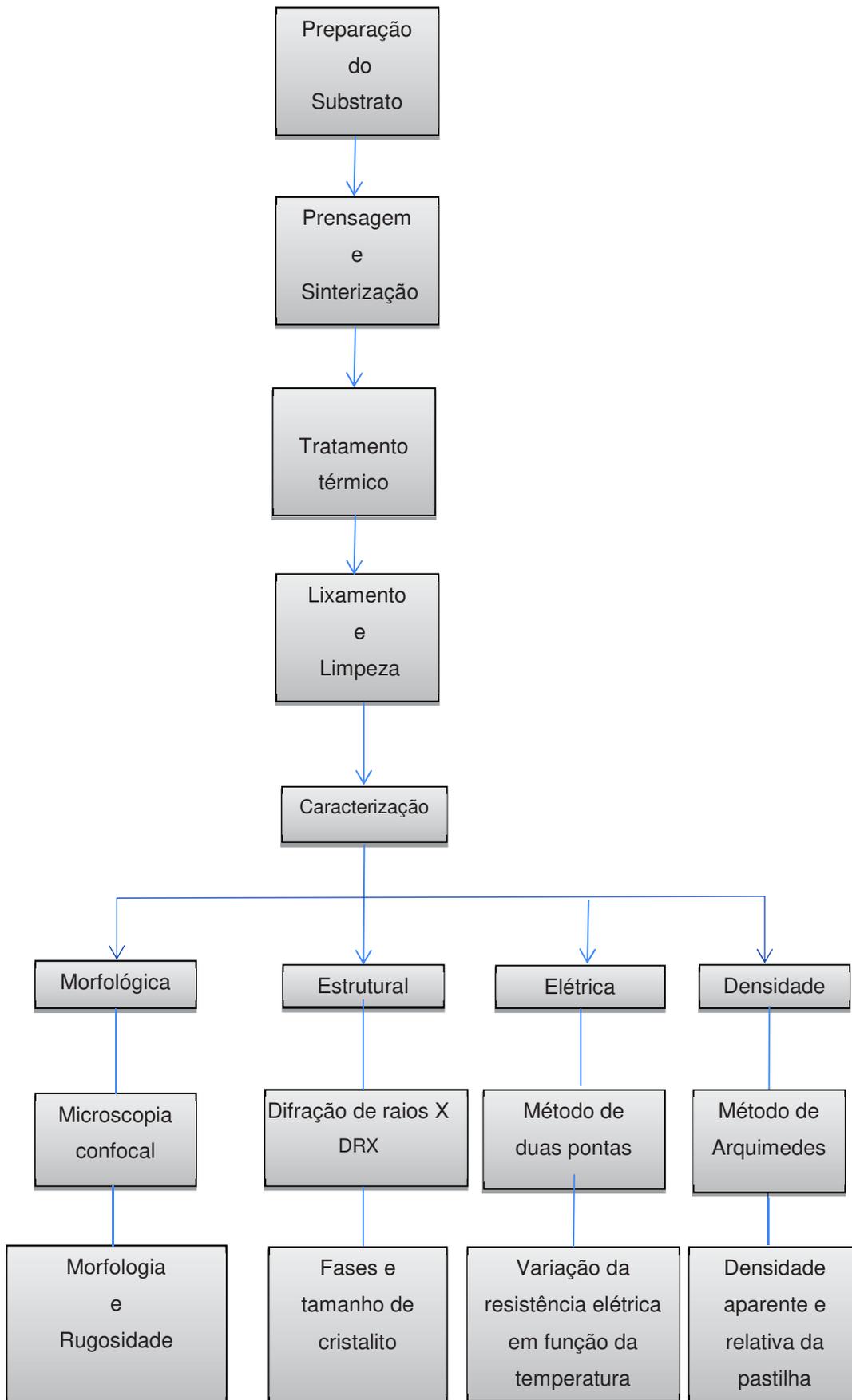


Figura 35- Metodologia empregada para a produção e caracterização dos substratos de NiO-CDG.

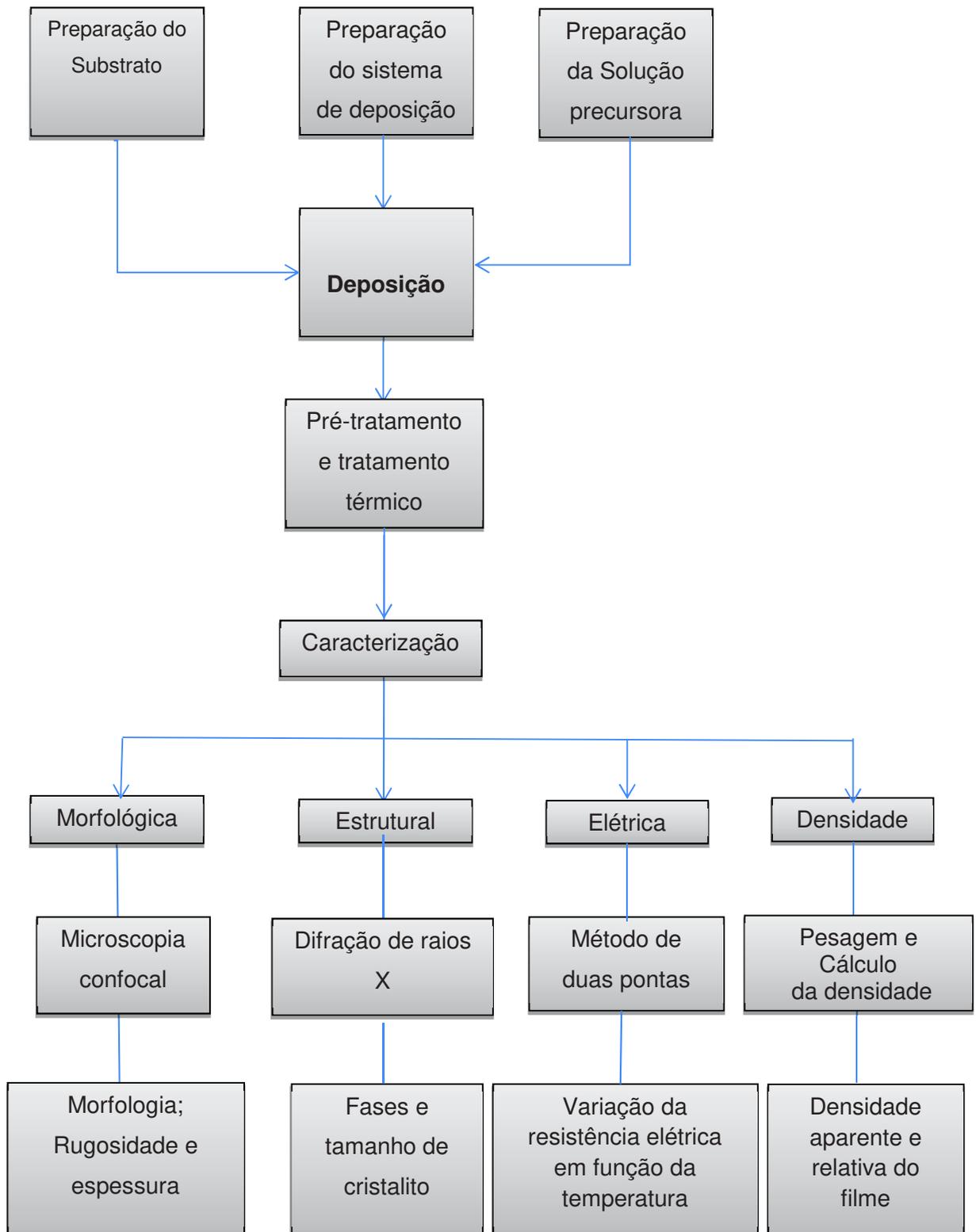


Figura 36- Metodologia empregada para a produção e caracterização dos filmes de 3C.

3.1 SUBSTRATOS PARA DEPOSIÇÃO

3.1.1 SUBSTRATOS NiO-CDG

O material mais utilizado como anodo de PaCOS é *cermet* Ni-ZEI conforme item 2.2.2 deste trabalho. No entanto, como se pode observar na literatura, há diversas alternativas a este material sendo relatadas (Zhang et al. 2000; Fang et al. 2004; Wang et al. 2011; Wang et al., 2015). Dentre elas verifica-se o *cermet* Ni-CDG com potencialidade para utilização como anodo em PaCOS-TI. A produção dos *cermet* Ni-CDG por meio de sinterização por SPS também constitui fator de ineditismo ao presente trabalho uma vez que não foram encontrados na literatura até o presente momento trabalhos onde pastilhas de NiO-CDG tenham sido sinterizadas por SPS para aplicação em PaCOS-TI.

A confecção das pastilhas se deu a partir de dois pós precursores constituindo uma mistura homogênea de NiO/CDG 60/40% em peso respectivamente. Inicialmente foram utilizados 300mg de NiO 99% produzido pela Sigma-Aldrich e 200mg de CDG 20% molar de gadolínio também produzido pela Sigma-Aldrich. Estes óxidos foram pesados em uma balança analítica da marca Gehaka modelo AG 200 com resolução de 0,0001g. Os pós foram misturados manualmente em almofariz e pistilo e a seguir homogeneizados no misturador disponível no Setor de Materiais Super Duros do LAMAV/UENF.

Para a compactação do pó foram utilizados uma matriz e dois pistões de grafite densificados, cujas dimensões estão informadas na Figura 37.

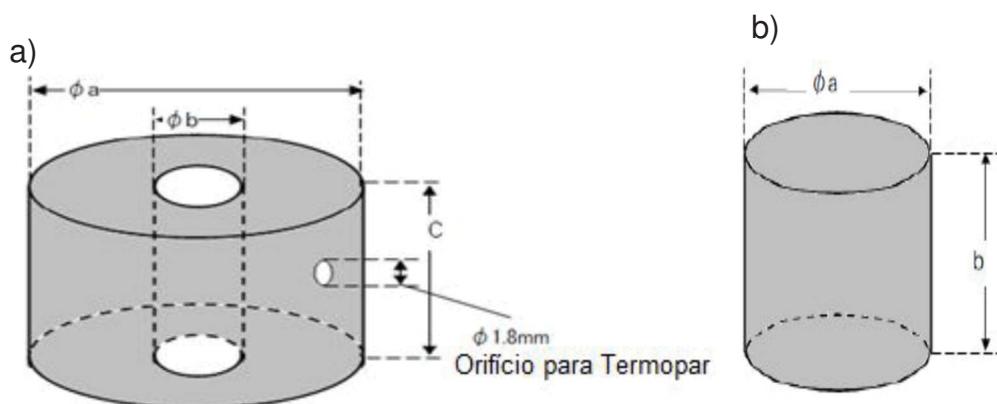


Figura 37- (a) Matriz cilíndrica de grafite densificado, onde: $\Phi_a=30,0$ mm; $\Phi_b=10,5$ mm; $C=30,0$ mm. (b) Pistão de grafite densificado, onde: $\Phi_a=10,0$ mm; $b=20,0$ mm.

Fonte: Adaptado de Pessanha Junior (2014).

As paredes internas da matriz foram revestidas com uma folha de grafite (0,25 mm de espessura) para evitar a fixação da pastilha sinterizada à matriz e/ou pistão, o que inviabilizaria sua retirada levando à destruição das matrizes. Nota-se que o diâmetro externo do pistão é 10 mm enquanto o diâmetro interno da matriz é de 10,5 mm. Esta folga é preenchida pela folha de grafite que é descartada após a sinterização. Os pós misturados foram colocados na matriz de grafite do sistema da SPS e comprimidos manualmente com o pistão. Para fechamento da matriz foram adicionadas folhas de grafite entre a superfície superior e inferior de contato da mistura compactada e os pistões pelas mesmas razões da utilização das folhas nas paredes da matriz.

A matriz foi revestida com uma manta de grafite para diminuir as perdas de calor e reduzir o desgaste das ferramentas por oxidação quando da abertura da câmara. A Figura 38 mostra as ferramentas utilizadas e esquema do posicionamento dos elementos no interior da matriz, para produção das pastilhas de NiO-CDG. O pó foi inserido na matriz numa montagem conforme o esquema mostrado na Figura 38 (b).

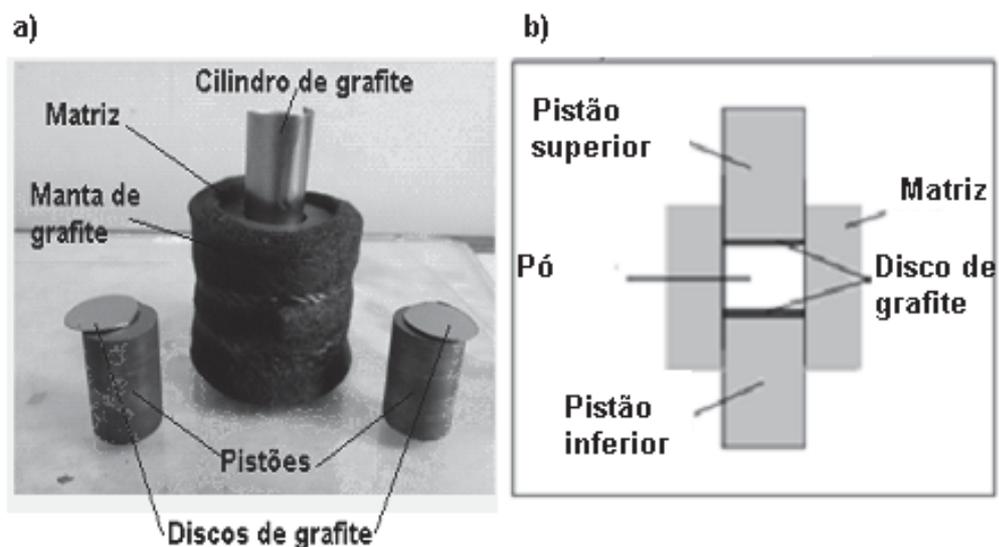


Figura 38- (a) Conjunto (Matriz, pistões e discos de grafite); (b) Esquema do posicionamento dos elementos na matriz.

Fonte: Leite (2017).

3.1.1.1 Sinterização

Os substratos foram produzidos por sinterização na prensa SPS, modelo SPS-211Lx-DR. SINTER LAB Jr (fabricada pela Fuji Electronic Industrial Co. Ltd.), disponível no setor de Materiais Super Duros (UENF-CCT-LAMAV). A Figura 39 mostra o equipamento utilizado na sinterização.



Figura 39- Equipamento de Sinterização por Plasma Pulsado Setor de Materiais Super Duros do LAMAV/UENF

A etapa de sinterização das misturas dos pós no equipamento de SPS foi realizada na seguinte sequência:

- Preparação e enchimento da matriz com os pós como apresentado na Figura 38;
- Montagem do sistema: matriz-pistões-batentes de grafite;
- Colocação do sistema montado na câmara do equipamento SPS;
- Programação dos parâmetros e execução da sinterização;
- Resfriamento e retirada da peça sinterizada da matriz.

A Figura 40 mostra o sistema de montagem da matriz com o pistão e os batentes de grafite no interior da câmara da SPS.

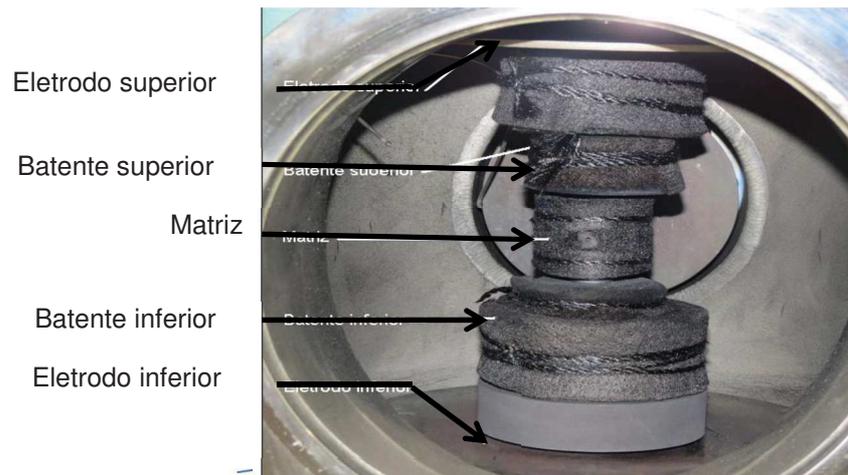


Figura 40- Fixação da matriz entre os eletrodos na SPS.

As pastilhas foram sinterizadas com tempo de permanência de 6 minutos na temperatura de 1000°C. A Figura 41 mostra a programação de rampa e patamar de aquecimento das pastilhas sinterizadas a 1000°C.

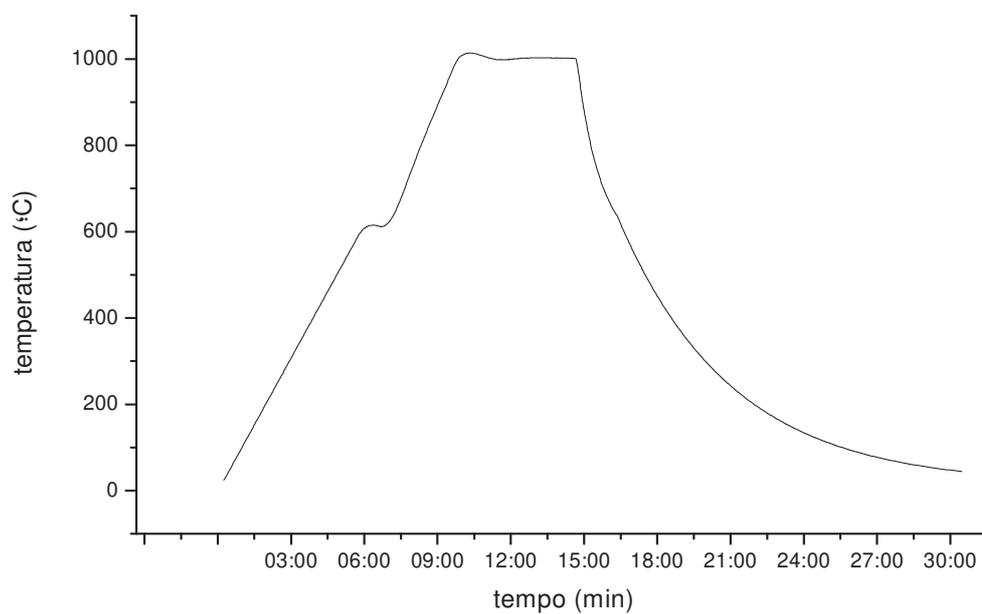


Figura 41- Programação de rampa e patamar de aquecimento utilizada neste trabalho para sinterização das pastilhas a 1000°C.

Durante todo o processo (aquecimento, tempo de permanência e resfriamento), a pressão de compactação foi mantida em 40 MPa. O valor da pressão de compactação, foi escolhido em função da sugestão na revisão bibliográfica (Anselmi-Tamburini et al., 2004; Chen et al., 2003; Leite, 2017).

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

Durante o tempo em que o pirômetro não está sensibilizado, ele envia o valor de 595°C para o controlador. Por este motivo, o passo zero da programação tem este valor de temperatura como set-point. Isto diminui a diferença entre o valor a ser atingido e a temperatura atual, fazendo com que o controlador não aumente demasiadamente a corrente no início do processo. No primeiro passo (step 01) programa-se para uma temperatura de 600°C com tempo de 6 minutos. Desta forma, a temperatura segue uma rampa teórica de aproximadamente 1,8°C/s, com valor de corrente fixado em 100A. Este valor de corrente é configurável na opção “limite mínimo de saída” (Output limit: L) e é recomendado pelo fabricante, um valor em torno de 10% do máximo (1000A neste modelo). Assim sendo, a máquina manterá uma corrente de 100A (10% de 1000A) durante este passo. Este procedimento visa impedir que a corrente seja zerada, e provoque seu desligamento espontâneo, até que o pirômetro seja sensibilizado.

3.1.1.2 Remoção de carbono

O processo de sinterização por SPS provoca deposição de carbono na superfície das pastilhas, decorrente do contato superficial durante a sinterização entre a amostra e as folhas de grafite inerentes ao processo. Seguindo a rota proposta por Chen et al. (2003); Rocha (2017); Leite (2017), as amostras produzidas foram tratadas termicamente por 2 horas em temperatura de 900°C em presença de ar, no interior de um forno marca EDG, modelo 3000L. Foi estabelecida uma rampa de subida com taxa de aquecimento de 3°C/min visando evitar falhas nas pastilhas decorrentes de variação brusca de temperatura. Ao atingir a temperatura de 900°C o tempo de permanência foi de 2 horas e resfriamento foi realizado a uma taxa também de 3°C/min. A Figura 42 mostra a programação do forno para remoção do carbono.

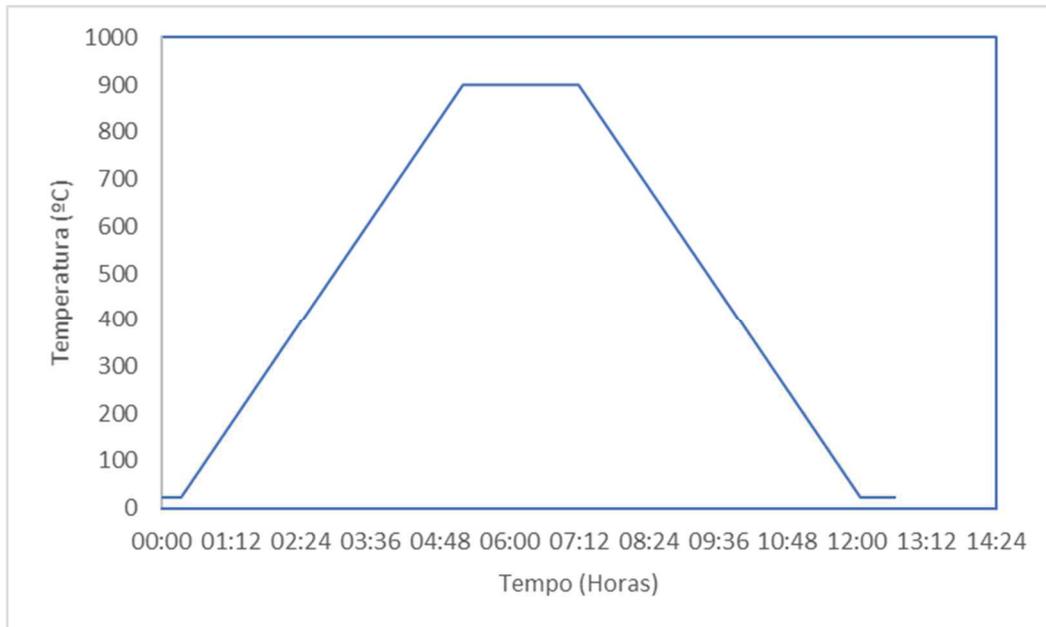


Figura 42- Programação de rampa e patamar de aquecimento, utilizada neste trabalho para remoção do carbono a 900°C.

3.1.1.3 Lixamento

Com a remoção da folha de grafite a superfície das pastilhas tornam-se rugosas, o que deve ser corrigido visando a adesão e homogeneidade dos filmes. O procedimento de lixamento foi realizado de forma manual com auxílio de uma placa de vidro para apoiar as lixas. Na preparação da superfície para a deposição do filme foram utilizadas lixas com granulações de 100, 220, 320, 500, 600 e 1200 mesh. A outra face foi submetida ao lixamento somente com a lixa 100 de forma a remover rebarbas e promover mais eficácia ao contato com a chapa aquecedora. As pastilhas a serem lixadas foram presas a suportes de baquelite com fita dupla face.

A Figura 43 mostra a ferramenta utilizada no processo de lixamento.



Figura 43- Ferramenta utilizada no processo de lixamento da pastilha de NiO-CDG.

Os resíduos do lixamento foram removidos com um processo de limpeza e preparação para deposição do filme que foi realizado em três etapas:

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

3.1.1.4 Determinação da densidade aparente das pastilhas usando o método de Arquimedes

Após a sinterização, as pastilhas de NiO-CDG foram submetidas ao processo de remoção do carbono, ao lixamento e posteriormente, foram submetidas ao teste de densidade aparente pelo método de Arquimedes.

O ensaio de densidade foi executado de acordo com a metodologia descrita pela norma ASTM C373 para determinação das massas: seca; imersa e saturada das amostras.

Para o teste foi utilizado o aparato adaptado pela equipe técnica do LAMAV visando a obtenção do valor da massa imersa. Este aparato encontra-se disponível no Setor de Materiais Super Duros no CCT-LAMAV-UENF e pode ser observado na Figura 44.

A densidade aparente foi calculada pela Equação 2:

$$d_c = \frac{m_s}{m_s - m_i} \times d_f$$

Equação 2

Onde:

- d_c é a densidade aparente da pastilha sinterizada
- m_s é a massa da pastilha seca
- m_i é a massa da pastilha imersa
- d_f é a densidade do líquido

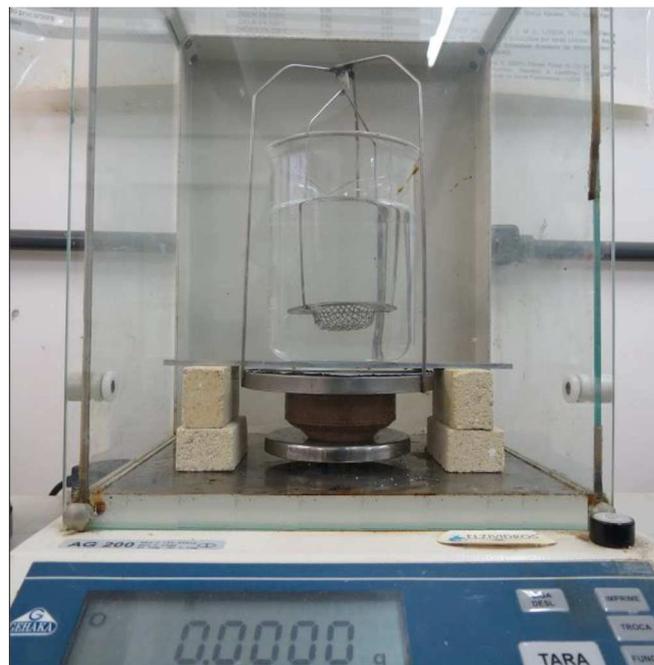


Figura 44- Aparato utilizado para obtenção do valor da massa imersa da amostra de NiO-CDG para o teste de densidade.

Fonte: Leite (2017)

A densidade teórica das pastilhas de NiO-CDG foi calculada através da Equação 3:

$$dT = \frac{m_{NiO} + m_{CDG}}{\frac{m_{NiO}}{d_{NiO}} + \frac{m_{CDG}}{d_{CDG}}}$$

Equação 3

Onde:

- d_T = densidade teórica da pastilha,
- m_{NiO} = massa do óxido de níquel na mistura,
- m_{CDG} = massa da céria dopada com gadolínio na mistura,
- d_{NiO} = densidade teórica para o óxido de níquel,
- d_{CDG} = densidade teórica para a céria dopada com gadolínio.

A densidade relativa das pastilhas sinterizadas foi calculada pela Equação 4:

$$d_{\%} = \frac{d_c}{d_T}$$

Equação 4

Onde:

- $d_{\%}$ é densidade relativa da pastilha, dada em porcentagem
- d_c é a densidade aparente da pastilha
- d_T é a densidade teórica da pastilha

3.2 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PRECURSORA

Para a obtenção do filme 3C faz-se necessária a presença de um carbonato, e um compósito a base de céria e gadolínio. A solução precursora para a produção de filmes de 3C deve fornecer esses elementos a partir do nitrato de cério e do nitrato de gadolínio para formação da fase CDG e do carbonato de sódio para formação da fase carbonato. Para viabilizar o processo do spray-pirólise os sais são misturados com álcool etílico e água deionizada, na proporção de três partes de álcool para uma parte de água (3:1), na concentração de 0,025M.

Conforme já exposto no presente trabalho, o estado da arte em 3C na forma mássica vem utilizando como carbonato três materiais que são o lítio, o sódio e o potássio, e suas misturas eutéticas devido a sua condutividade iônica. A condutividade iônica dos carbonatos puros bem como suas misturas eutéticas depende da temperatura de fusão. O Li_2CO_3 apresenta o ponto de fusão em 723°C enquanto Na_2CO_3 e K_2CO_3 apresentam respectivamente 851°C e 891°C. Suas misturas eutéticas apresentam pontos de fusão bem inferiores sendo $(Li/Na)_2CO_3$ 498°C e $(Li/K)_2CO_3$ e $(Li/Na/K)_2CO_3$ respectivamente 488 e 397°C (Patakangas, 2014). Embora

a mistura $(\text{Li}/\text{Na}/\text{K})_2\text{CO}_3$ apresenta o menor ponto de fusão entre os carbonatos aqui discutidos, aspectos como custo e facilidade de obtenção foram também considerados, conduzindo a escolha para Na_2CO_3 .

A Figura 45 mostra o diagrama de fases da mistura $(\text{Li}/\text{Na})_2\text{CO}_3$.

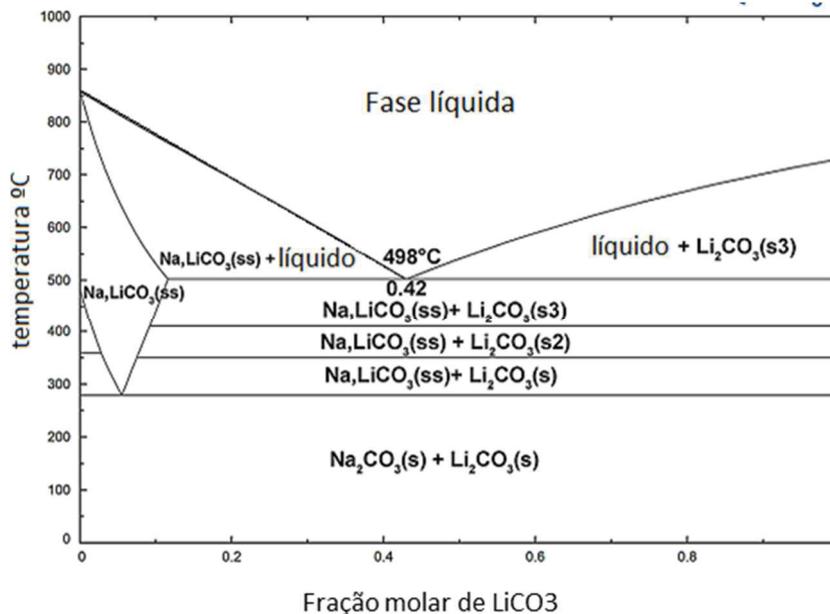


Figura 45- Diagrama de fases do Na_2CO_3 Li_2CO_3

Fonte: Adaptado de Jiang et al., (2017).

Visando obter filmes 3C com 75% CDG (20% Gadolínio) e 25% carbonato foram selecionados os sais precursores para a solução. A Tabela 6 descreve os sais utilizados para a produção de filmes de 3C.

Tabela 6- Precursores utilizados na preparação da solução, procedência e pureza.

Substância	% peso	Procedência	Pureza (%)
Nitrato de Cério hexahidratado ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	58,57	Sigma-Aldrich	99,99
Nitrato de gadolínio hexahidratado ($\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	16,43	Sigma-Aldrich	99,90
Carbonato de Sódio Na_2CO_3	25,00	Sigma-Aldrich	99,90

3.3 DEPOSIÇÃO DOS FILMES

Para o desenvolvimento da pesquisa, foi utilizado o sistema de deposição por spray-pirólise automático (SPA) produzido por Rocha (2016), disponível na Oficina de Filmes do LAMAV/CCT/UENF para a produção dos filmes de 3C.

Uma das vantagens da utilização desse sistema é sua maior precisão no controle de parâmetros de deposição como fluxo da solução precursora e temperatura da chapa aquecedora. O SPA é um sistema eletromecânico de deposição de filmes que possibilita a movimentação do atomizador nas coordenadas X, Y e Z, com controle automático buscando uma maior homogeneidade dos filmes depositados com este sistema.

Neste sistema a formação do spray se dá por meio de uma bomba de êmbolo tipo seringa que é impulsionada através de um motor de passo conforme mostra o esquema da Figura 46.

O motor do sistema apresenta uma definição de 200 passos/revolução resultando em um avanço do êmbolo de 0,00625 mm por passo, quando acoplado à haste rosqueada de 8 mm, com passo de rosca de 1,25 mm ($1,25/200=0,00625$ mm). Este sistema confere precisão no controle de fluxo, possibilitando amplo controle desse parâmetro.

Uma agulha 18x1,3x45 instalada na extremidade da mangueira limita o fluxo no atomizador que produz o spray com o auxílio do gás de arraste. Todo o conjunto constituído de seringa, mangueira, e agulha é descartável, evitando contaminação com resíduos de utilizações anteriores.

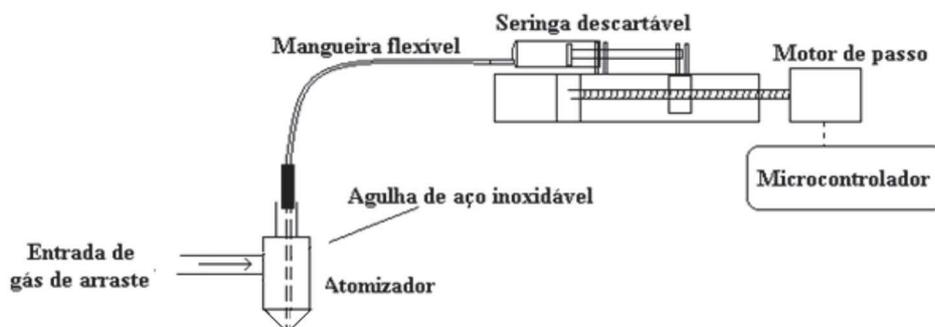


Figura 46- Esquema do controle de fluxo com acionador de seringa.
Fonte: Rocha (2017).

A movimentação do atomizador nos eixos X, Y e Z também é controlada pelo micro controlador. A distância entre o bico atomizador e o substrato é um dos

parâmetros que pode contribuir para o sucesso da deposição, o que pode ser ajustado com a movimentação ao longo do eixo Z enquanto a movimentação em tempo real durante a deposição ao longo dos eixos X e Y possibilita a busca de homogeneidade na deposição ao longo do substrato. A Figura 47 mostra o sistema de deposição SPA.

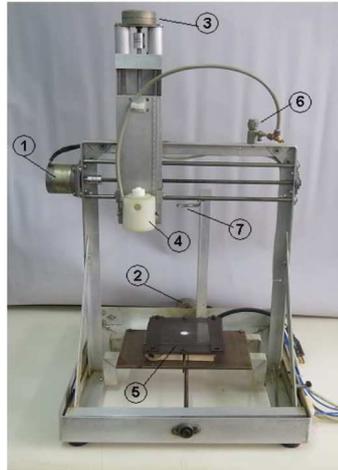


Figura 47- Fotografia da parte eletromecânica do sistema: (1), (2) e (3): motores de passo para deslocamento do atomizador nos eixos X, Y e Z, respectivamente; (4): Atomizador; (5): Chapa aquecedora; (6) válvula controladora de pressão para o gás de arraste; (7) suporte para instalação de pirômetro óptico e laser apontador.

Fonte: Rocha (2017).

A deposição ocorre colocando o substrato na chapa aquecedora (5). A chapa está posicionada sobre uma resistência elétrica de 1500W cujo acionamento se dá por meio de um controlador PWM. O bico atomizador (4) é posicionado perpendicular ao ponto central do substrato pelos dos motores de passo (1) e (2). A atuação do motor de passo (3) destina-se a ajustar a distância entre o bico atomizador e o substrato que, no presente trabalho, foi fixado em 30 cm. A válvula (6) controla o fluxo do gás de arraste com pressão ajustada em 0,5 Kgf/cm² no presente trabalho. O suporte (7) serve como apoio para laser apontador e sensor do pirômetro óptico. O monitoramento da temperatura é feito por um termopar do tipo K posicionado no centro da chapa aquecedora que é ligado ao controlador.

A Tabela 7 apresenta os parâmetros utilizados para a deposição na presente tese.

Tabela 7- Parâmetros para a deposição dos filmes de 3C por spray-pirólise automático

Parâmetros	Valores
Temperatura de substrato	350, 400 e 450 °C
Concentração da solução	0,025M
Pressão do gás de arraste	0,5 Kgf/cm ²
Tempo de deposição	10, 20 e 30 minutos
Distância entre o bico atomizador e o substrato	30 cm
Fluxo da solução precursora	0,5, 1,0 e 2,0 mL/min

3.4 TRATAMENTO TÉRMICO.

As propriedades dos filmes de 3C apresentam relação de dependência com as temperaturas de deposição e de tratamento térmico. Após a deposição as amostras passam por resfriamento natural até atingirem a temperatura ambiente no próprio sistema SPA. Após o resfriamento a morfologia dos filmes foi verificada, com a microscopia confocal, com o objetivo observar a ocorrência de trincas antes do tratamento térmico.

O tratamento térmico foi realizado em forno modelo EDG tipo Mufla, disponível no LAMAV/CCT/UENF sendo mantido a 800 °C por 6 horas com uma taxa de aquecimento e resfriamento de 3°C/min. O trabalho realizado por Souza (2012), foi utilizado como referência para a escolha da faixa de temperatura de tratamento. O tratamento térmico contribui para a formação das fases necessárias aos filmes de 3C.

3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

Os efeitos das condições de preparação e tratamento térmico na morfologia, estrutura cristalina e características elétricas, das amostras dos filmes de 3C serão

investigados por diferentes técnicas de caracterização, conforme pode ser observado na Figura 36.

3.5.1 Caracterização estrutural

Por se tratar de uma técnica amplamente utilizada na determinação das fases presentes nos sólidos cristalinos, a técnica de difração de raios X (DRX) foi empregada na caracterização estrutural, tanto dos substratos quanto nas análises dos filmes depositados nesta tese. Para o substrato foi utilizado difratômetro de raios X Shimadzu XRD-7000 (disponível no LAMAV), operando a 40kV e com corrente de 30mA. Os filmes foram caracterizados com o difratômetro de raios X Bruker D8 Advance com 40KV/40mA (disponível no Propemm IFES). Os parâmetros empregados em todos os ensaios foram:

- Radiação: Cu- α ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$);
- Faixa de varredura (2θ): 20° a 70° ;
- Passo: $0,05^\circ$;
- Tempo de contagem: 3s.

A identificação das fases presentes nas amostras analisadas foi realizada por comparação com arquivos do padrão JCPDS (*Joint Committee on Diffraction Standards*) que podem ser encontrados nos anexos I, II, III e V.

Com base na análise dos difratogramas, foi calculado o tamanho dos cristalitos segundo a equação de Scherrer (Cullity, 2001) (equação 5).

$$D_{hkl} = k \frac{\lambda}{B_{hkl} \cdot \cos(\theta_{hkl})}$$

Equação 5

onde,

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

Foram analisados o pó e as pastilhas de NiO-CDG utilizados como substrato. Esta caracterização teve como objetivo analisar a possibilidade de formação de fases secundárias pela contaminação durante o processo de sinterização.

O objetivo da caracterização estrutural dos filmes de 3C, foi verificar a formação da fase fluorita e existência de possíveis fases secundárias formadas durante a deposição do filme.

3.5.2 Caracterização morfológica

Os aspectos microestruturais, a porosidade indesejável para a aplicação como eletrólito, a presença de trincas e a espessura dos filmes de 3C foram avaliadas por meio do microscópio confocal de marca Olympus, modelo OLS4000, que se encontra disponível no Laboratório de Materiais Avançados/CCT/UENF. Os filmes de 3C foram observados por imagens de superfície das amostras para avaliar a uniformidade da superfície, morfologia, presença de defeitos e impurezas, porosidades e possíveis heterogeneidades dos filmes causadas durante o processo de deposição e/ou tratamento térmico, bem como a espessura e aderência por imagens da secção transversal.

A Avaliação da densidade dos filmes foi realizada por cálculo, onde inicialmente o substrato foi pesado em uma balança de precisão Sartorius BP 211D com resolução de 0,00001g (LAMAV/CCT/UENF) e em seguida foi depositado um filme sobre este substrato. Após a deposição foi feita nova pesagem incluindo a massa de filme depositada possibilitando se conhecer a massa de filme que foi atribuída à diferença entre as massas (antes e após deposição). A densidade teórica do 3C foi definida a partir das densidades do CDG e do Na₂CO₃ precursores que originaram o 3C. Conforme as fichas JPCDF 75-0162 e 01-1166 as densidades do CDG e do Na₂CO₃ são de 6,8869 e 2,51g/cm³ respectivamente, o que permite calcular a densidade do compósito CDG-carbonato 75/25% em peso como 4,796g/cm³.

A densidade do filme foi definida conforme a equação 6 onde M_f é a massa medida do filme e V_f o volume do filme obtido pela relação da equação 7 em que d é o diâmetro da pastilha e esp. a espessura do filme medida por microscopia confocal.

$$Df = \frac{Mf}{Vf}$$

Equação 6

$$Vf = \frac{\pi d^2 \times esp}{4}$$

Equação 7

3.5.3 Caracterização elétrica

A caracterização elétrica de um filme pode ser definida como sendo o comportamento de sua condutividade elétrica em função da variação da temperatura, com o objetivo de determinar a energia de ativação dos filmes no processo de condução elétrica bem como a contribuição da condutividade iônica para a condutividade total do material. Foi utilizada a técnica de medição da condutividade denominada como método de 2 pontas.

Uma técnica consolidada na literatura para a caracterização elétrica de filmes é o método das duas pontas. Este é um método simples e de fácil utilização. A partir do conhecimento preciso das dimensões da amostra em análise, pode ser feita uma medida direta de sua resistividade elétrica com a medição da diferença de potencial e a corrente elétrica que flui através da amostra sob a ação de um campo elétrico *DC* aplicado (Giroto et al., 2002).

Para realizar as medições foi utilizado equipamento construído por Rocha (2017) em sua tese e disponibilizado na oficina de filmes finos do LAMAV/CCT/UENF.

A amostra foi colocada sobre uma chapa aquecedora (Figura 48), no interior de uma câmara, e uma sonda de duas pontas foi utilizada para estabelecer a conexão entre a superfície da amostra e um multímetro digital de alta impedância de entrada (maior que 10 GΩ) modelo HP 34401 A, operando na função de resistência. Um termopar tipo K, foi utilizado para enviar informação de temperatura da chapa ao controlador.

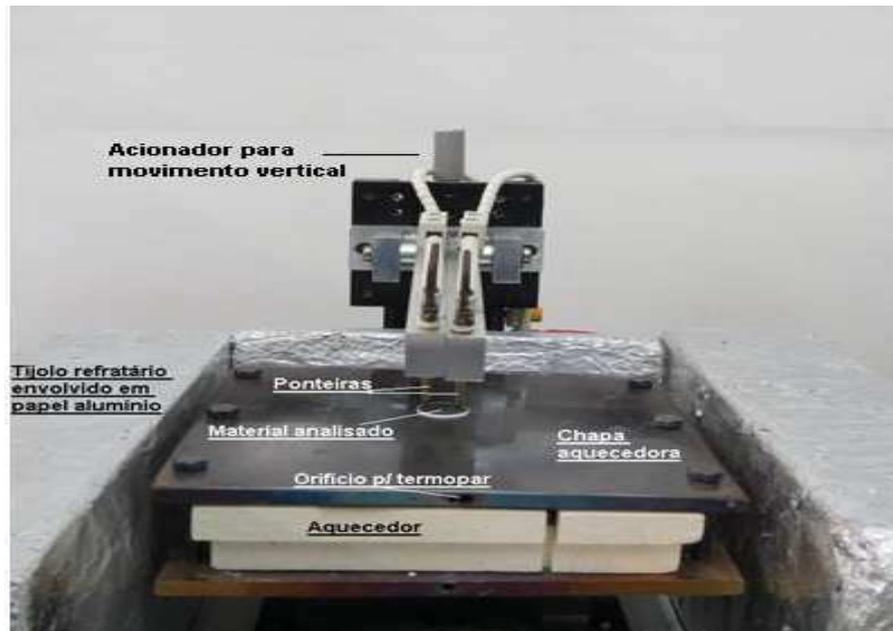


Figura 48- Chapa aquecedora utilizada na caracterização elétrica.
Fonte: Rocha (2017).

A Figura 49 ilustra as conexões no sistema utilizado para caracterização elétrica.

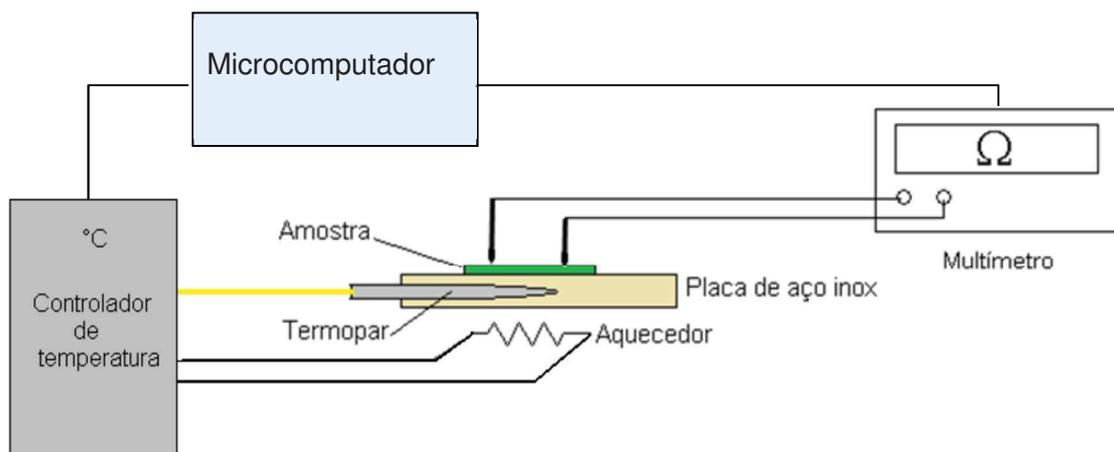


Figura 49- Esquema simplificado do equipamento utilizado para caracterização elétrica.
Fonte: Adaptado de Rocha, 2017.

Um microcomputador faz a aquisição dos dados relativos às medidas de resistência elétrica e de temperatura, tanto no teste do substrato quanto no teste do filme. O ensaio foi realizado utilizando num intervalo de temperatura entre 700°C e 400°C. A temperatura foi elevada até 700°C, e aguardou-se 10 minutos para estabilizar, então realizou-se a leitura da resistência. O procedimento foi repetido com degraus de 25°C no valor da temperatura e 10 minutos de estabilização para realizar a próxima leitura.

Para obter o valor da condutividade utilizou-se o valor da resistência em cada temperatura medida e da espessura da amostra. A condutividade foi calculada pela Equação 8:

$$\sigma_{(T)} = \frac{1}{R_T * t} \times \frac{L}{d} \quad \text{Equação 8}$$

onde:

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

Devido ao fato dos valores de L e d permanecerem constantes, em função da estrutura física do sistema, com $L = 1$ e $d = 0,1$, a equação 8 pode ser descrita pela Equação 9.

$$\sigma_{(T)} = \frac{1}{R_T * t} \times 10 \quad \text{Equação 9}$$

O comportamento da condutividade em função da temperatura foi analisado graficamente e a energia de ativação do processo de condução foi calculada utilizando a Equação 10:

$$\sigma_{(T)} = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{KT}\right) \quad \text{Equação 10}$$

onde:

- σ_0 é o fator pré-exponencial;
- E_a é a energia de ativação para transporte de carga;
- K = é a Constante de Boltzmann;
- T é a temperatura em Kelvin;

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na produção e caracterização de filmes de 3C depositados sobre substratos de NiO-CDG produzidos por SPS. Foram realizadas caracterizações estrutural, morfológica e elétrica dos substratos e dos filmes depositados. Foram tomadas medidas de densidade dos substratos e dos filmes.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS DE NiO-CDG

4.1.1 Medida da densidade dos substratos

A sinterização das amostras foi realizada buscando a produção de pastilhas com espessura de 0,5 e 1 mm e diâmetro de 10mm. As tentativas de sinterizar amostras com 0,5 mm não tiveram sucesso, pois estas empenaram quando do tratamento térmico para retirada de carbono, inviabilizando o seu uso como substrato para deposição de filmes por spray-pirólise como pode ser observado pela projeção da borda da pastilha na Figura 50(b). Com isso, o teste de densidade foi realizado apenas com as pastilhas produzidas com 1 mm de espessura, ver Figura 50(a).

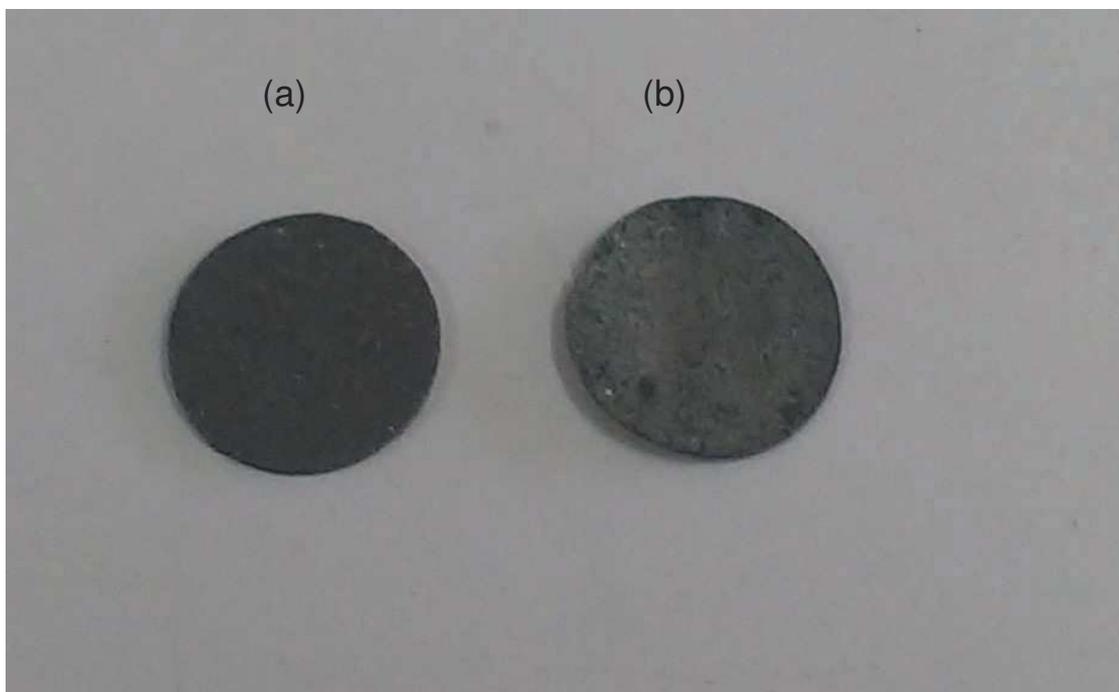


Figura 50- Pastilhas de NiO-CDG produzidas por SPS com diâmetro de 10mm e espessura de: (a) 1 e (b) 0,5 mm.

A Tabela 8 mostra os resultados dos testes de densidade de Arquimedes realizados nas amostras de NiO/CDG produzidas por SPS nesta tese.

Tabela 8- Densidades relativa e aparente das amostras de NiO-CDS produzidas por SPS.

Pastilha	Densidade Aparente g/cm ³	Densidade Relativa %
NiO-CDG	6,29	91,42
<ul style="list-style-type: none"> densidade teórica= 6,88 g/cm³(Calculada através da equação 2) 		

A Tabela 8 mostra os resultados das medidas de densidade aparente pelo método de Arquimedes realizados nas amostras de NiO-CDG produzidas por SPS neste trabalho. A equação 2 foi utilizada para calcular a densidade teórica de NiO-CDG, considerando a proporção de 60/40 % peso e densidades de 6,81 e 7,24 de NiO e CDG respectivamente (padrão JCPDS 01-0780643 (anexo I) e 01-075-0162 (anexo II), obtendo como resultado 6,88 g/cm³. A Tabela 9 apresenta uma comparação da densidade relativa obtida nesta tese com a obtida por outros autores utilizando o mesmo material e método diferente.

Tabela 9- Densidade relativa das amostras de NiO-CDG sinterizadas.

Autor	Material	Método de sinterização	Temperatura de sinterização(°C) /tempo	Densidade relativa (%)
Chavan et al., (2012)	NiO-CDG	Convencional	1000/8h	86,84
Park et al., (2014)	NiO-CDG	Convencional	1450/5h	87,00
Leite, (2017)	NiO-CDS	SPS	1000/3min	88,00
Esta tese	NiO-CDG	SPS	1000/3min	91,42
<ul style="list-style-type: none"> densidade teórica= 6,88 g/cm³ 				

Vale ressaltar que não foram encontrados na literatura trabalhos onde pastilhas de NiO-CDG tenham sido sinterizadas por SPS.

Como pode ser observado na Tabela 9, a densidade relativa da pastilha produzida neste trabalho (91,42%), é cerca de 5 pontos percentuais mais elevada que as obtidas por Chavan (2012) a mesma temperatura utilizando o método convencional. Ressalta-se ainda o tempo envolvido no processo e o consequente consumo de energia associado ao processo que dura 8 horas em comparação com o processo deste trabalho que é de 3 minutos.

Assim fica demonstrada a maior eficiência do sistema SPS para produção de pastilhas densas de NiO-CDG aptas à utilização como substrato na deposição por

spray-pirólise. Para aplicação como anodo é desejável a existência de porosidade, o que conduziria à obtenção de pastilhas menos densas que as obtidas no presente trabalho. No entanto, para verificar a possibilidade de formação de filmes de 3C sobre substratos de NiO-CDG as pastilhas foram consideradas satisfatórias.

4.1.2 Caracterização morfológica

Na Figura 51 são mostradas micrografias das pastilhas de NiO-CDG após a retirada de grafite (a) Antes do lixamento; (b) Após o lixamento com lixas 100, 150, 220, 320, 500, 600, e 1200 mesh. Pode ser observado que a pastilha antes do lixamento, apresenta rugosidade superficial superior à da pastilha lixada, o que poderia dificultar a obtenção de filmes depositados com uniformidade superficial. A presença de rugosidade em um substrato pode contribuir para aumentar a aderência do filme, porém seu excesso pode gerar defeitos de cobertura prejudicando a adesão do filme ao substrato.

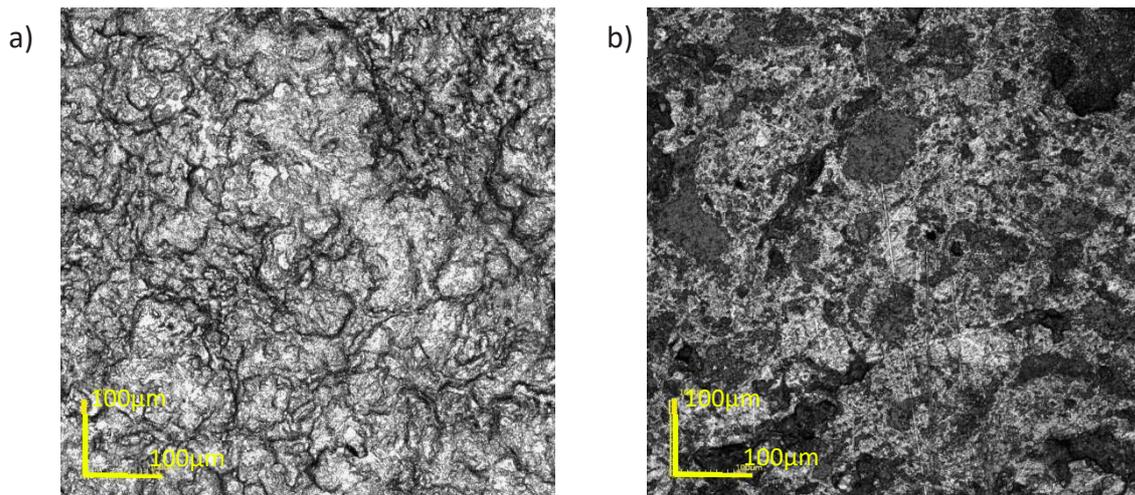
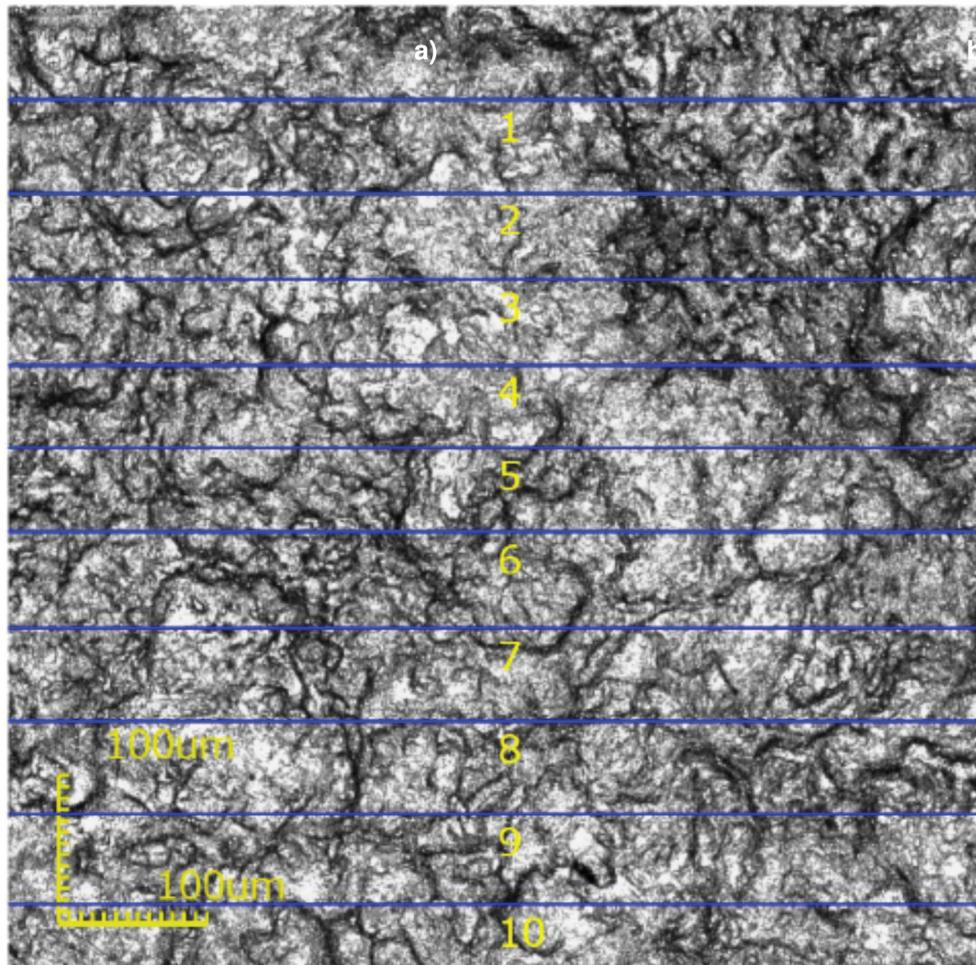


Figura 51- Micrografias das pastilhas de NiO-CDG produzidas por SPS na temperatura de 1000°C por 3min à pressão de 40 MPa tratada a 900°C por 2h para remoção do carbono: (a) antes do lixamento (b) pós lixamento.

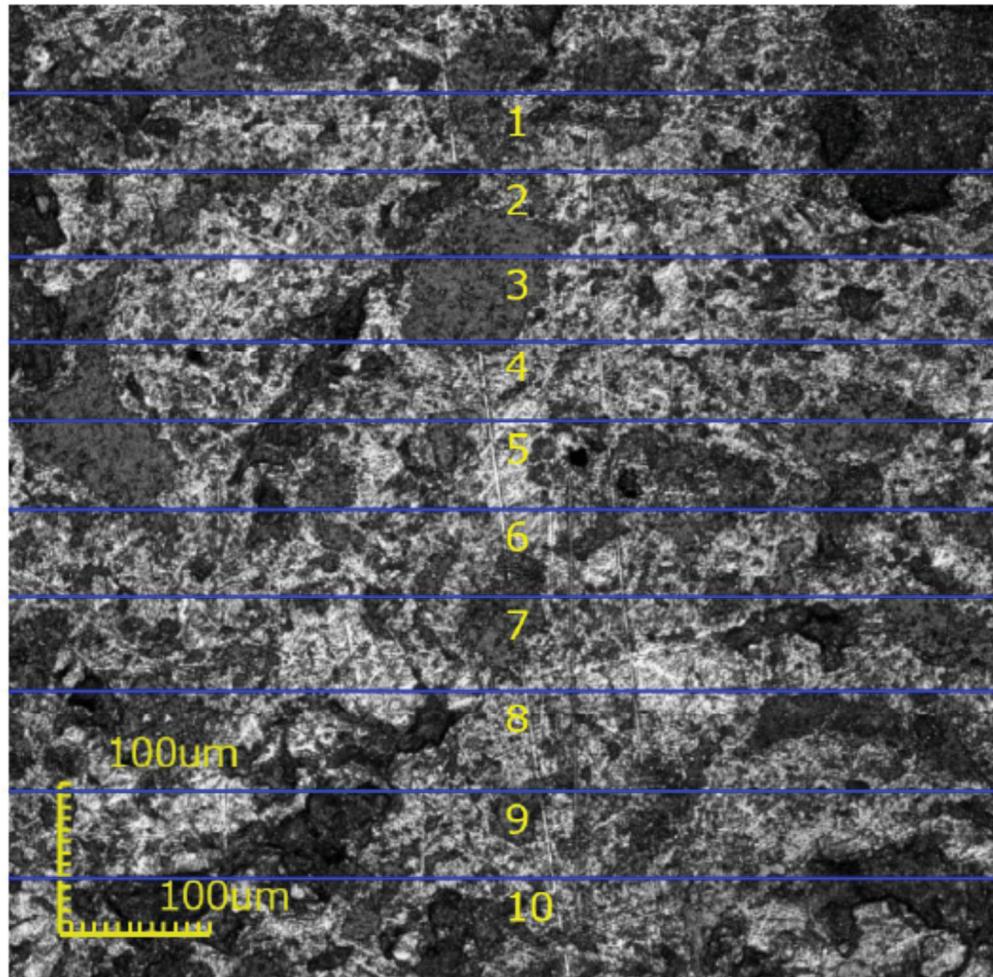
A rugosidade foi analisada com o microscópio confocal utilizando dez linhas distribuídas horizontalmente, conforme observado nas Figuras 52 e 53, com aumento de 430x.

A medida de rugosidade foi realizada obtendo-se a média da rugosidade de 10 linhas aleatórias traçadas sobre a imagem (fator Ra). O cálculo da rugosidade média foi de 2,104 μm para a pastilha antes do lixamento (Figura 52) e 0,507 μm para a pastilha lixada (Figura 53).



No.	Result	Rp[µm]	Rv[µm]	Rz[µm]	Rc[µm]	Rt[µm]	Ra[µm]	Rq[µm]	Rsk	Rku	Rsm[µm]
<input checked="" type="checkbox"/>	1	4.857	6.070	10.927	7.666	15.020	2.149	2.639	-0.258	2.558	22.022
<input checked="" type="checkbox"/>	2	4.921	6.184	11.105	7.528	21.490	1.977	2.436	-0.169	2.917	25.545
<input checked="" type="checkbox"/>	3	5.001	6.364	11.365	8.650	23.897	2.306	2.779	-0.226	2.487	30.404
<input checked="" type="checkbox"/>	4	5.148	5.685	10.834	5.506	19.848	2.018	2.542	0.036	2.695	17.347
<input checked="" type="checkbox"/>	5	4.355	5.921	10.276	4.954	17.073	2.088	2.512	-0.398	2.701	21.342
<input checked="" type="checkbox"/>	6	4.904	6.237	11.141	7.671	15.628	2.279	2.773	-0.291	2.629	21.957
<input checked="" type="checkbox"/>	7	6.198	5.478	11.677	5.667	29.609	2.011	2.621	-0.001	3.943	26.847
<input checked="" type="checkbox"/>	8	4.990	5.555	10.545	5.133	15.789	1.974	2.456	-0.185	2.926	22.022
<input checked="" type="checkbox"/>	9	4.778	5.060	9.838	7.610	16.131	1.973	2.428	-0.078	2.793	30.088
<input checked="" type="checkbox"/>	10	5.924	6.685	12.608	6.813	19.743	2.266	2.835	-0.168	3.035	23.356
Count		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Average		5.108	5.924	11.032	6.720	19.423	2.104	2.602	-0.174	2.868	24.093
Min.		4.355	5.060	9.838	4.954	15.020	1.973	2.428	-0.398	2.487	17.347

Figura 52- Medida de rugosidade antes do lixamento.



No.	Result	Rp[μm]	Rv[μm]	Rz[μm]	Rc[μm]	Rt[μm]	Ra[μm]	Rq[μm]	Rsk	Rku	Rsm[μm]
<input checked="" type="checkbox"/>	1	1.662	1.964	3.626	1.720	5.718	0.529	0.693	-0.400	3.698	11
<input checked="" type="checkbox"/>	2	1.949	2.069	4.018	1.722	7.734	0.594	0.784	-0.030	3.778	11
<input checked="" type="checkbox"/>	3	1.664	1.723	3.387	1.698	8.710	0.469	0.621	-0.301	3.433	
<input checked="" type="checkbox"/>	4	1.724	1.853	3.577	1.678	7.299	0.490	0.652	-0.005	3.999	
<input checked="" type="checkbox"/>	5	1.200	1.510	2.710	1.283	4.675	0.394	0.524	-0.243	3.687	
<input checked="" type="checkbox"/>	6	1.537	1.680	3.217	1.553	6.143	0.476	0.637	-0.025	3.651	11
<input checked="" type="checkbox"/>	7	1.527	1.585	3.112	1.529	5.583	0.428	0.565	-0.006	3.885	
<input checked="" type="checkbox"/>	8	1.520	1.814	3.334	1.809	10.112	0.463	0.614	-0.247	3.928	11
<input checked="" type="checkbox"/>	9	1.827	1.778	3.605	2.091	6.799	0.587	0.742	0.101	3.498	
<input checked="" type="checkbox"/>	10	2.058	1.987	4.045	2.105	6.710	0.609	0.799	0.160	3.160	11
Count		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Average		1.667	1.796	3.463	1.719	6.948	0.507	0.663	-0.100	3.672	11

Figura 53- Medida de rugosidade após o lixamento.

O processo de lixamento reduziu a rugosidade em 4,14 vezes contribuindo para a obtenção de uma pastilha adequada a utilização como substrato para deposição de filmes 3C.

Os resultados das medidas de rugosidade podem ser observados na Tabela 10, onde também se pode observar os dados obtidos por Leite (2017) para pastilhas de NiO-CDS produzidas por SPS.

Tabela 10- Rugosidade pastilhas produzidas por SPS.

	Pastilha	Rugosidade não lixada	Rugosidade após lixamento
Esta tese	NiO-CDG	2,104 μ m	0,507 μ m
Leite (2017)	NiO-CDS	1,527 μ m	0,157 μ m
Rocha (2017)	ZEI	1,268 μ m	0,067 μ m

A redução de rugosidade obtida por Rocha (2017) que sinterizou pastilhas de ZEI por SPS para utilização como substrato em deposição de filmes por spray-pirólise, alcançou um fator de redução de aproximadamente 19 vezes. Ressalta-se que este autor, além do lixamento, realizou também o polimento das pastilhas. No entanto, embora essa redução tenha sido muito maior, sua efetividade para a aplicação não se confirmou, uma vez que o polimento da superfície pode ter contribuído negativamente na aderência do filme ao substrato.

4.1.3 Caracterização estrutural dos pós precursores e do substrato

A caracterização estrutural foi realizada a partir da análise de difração de raios X, conforme os difratogramas apresentados nas Figuras 54 e 55. Foram realizados ensaios do pó de NiO-CDG e da pastilha sinterizada para avaliar a compatibilidade e a presença de fases decorrentes do processo SPS. A identificação das fases presentes nas amostras analisadas foi realizada por comparação com arquivos do padrão JCPDS. Os códigos dos padrões utilizados foram: padrão JCPDS 01-078-0643 (NiO) e 01-075-0162 (CDG). As respectivas fichas referentes a estes padrões estão apresentadas nos anexos I e II deste trabalho.

Observando os difratogramas apresentados na Figura 54 é possível observar a presença de duas fases: Óxido de níquel (NiO) e céria dopada com gadolínio (CDG). O difratograma da Figura 55 revela além das fases anteriores a presença níquel compatível com o padrão JCPDS 01-070-1849 conforme o anexo III. O níquel pode ser atribuído à redução de parte do NiO em ambiente de carbono, típico do ambiente da câmara da SPS. Os parâmetros de rede encontrados para a fase NiO e CDG, nos

substratos tratados termicamente, foram de 0,4176 nm e 0,5423 nm, respectivamente. Esses valores de parâmetro de rede encontrados para as fases NiO e CDG estão de acordo com os padrões JCPDS 01-078-0643 e JCPDS 01-075-0162, ver anexos I e II.

Os tamanhos dos cristalitos foram calculados pela equação (5) a partir dos dados referentes ao pico mais intenso dos difratogramas, ou seja, $43,23^\circ$. Observa-se uma redução de 29,0nm (NiO-CDG pó) para 21,7nm (NiO-CDG pastilha sinterizada). Em relação à fase CDG, com pico mais intenso em $28,48^\circ$, houve aumento do tamanho de cristalito como pode ser observado no difratograma pela largura dos picos referentes a esta fase. Calculados pela equação (5) os cristalitos referentes ao CDG variaram de 10,4nm (NiO-CDG pó) para 16,6nm (NiO-CDG pastilha sinterizada).

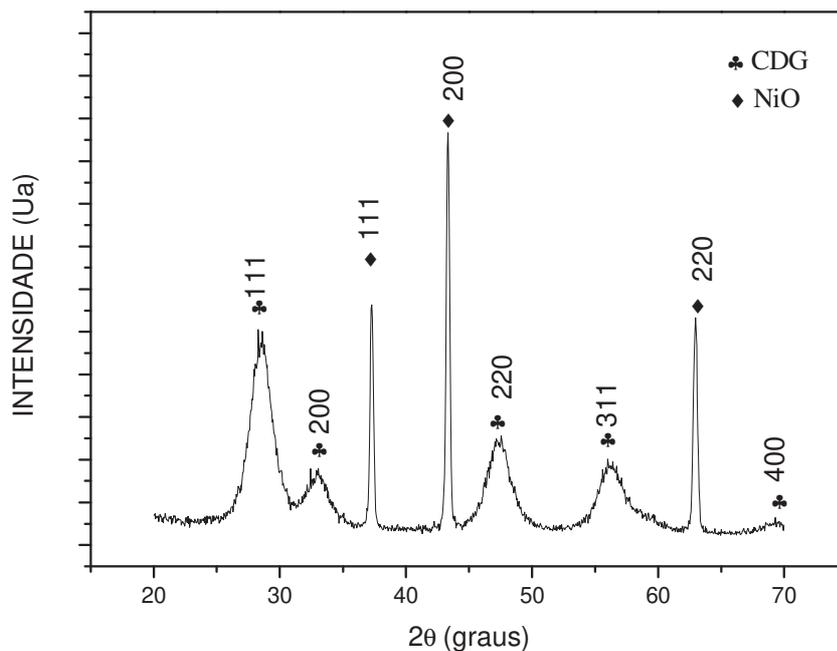


Figura 54- Difratograma de raios X do pó de NiO-CDG.

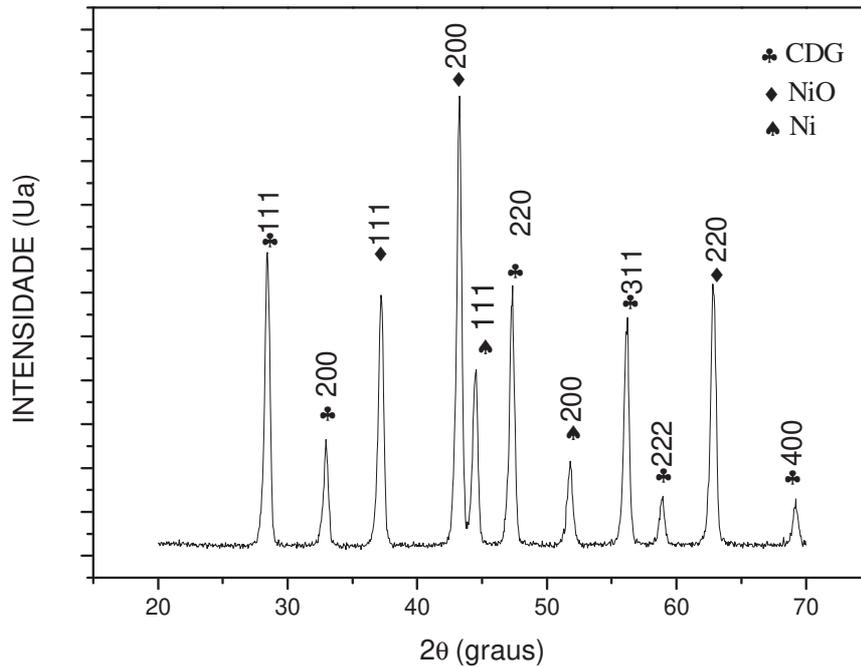


Figura 55- Difratoograma de raios X das pastilhas de NiO-CDG produzidas por SPS na temperatura de 1000°C pressão de 40 MPa tratada a 900°C por 2h para remoção do carbono.

Estes resultados estão de acordo com a literatura (Chavan et al., 2012; Park et al., 2014) que utilizaram NiO-CDG como anodo de PaCOS, com sinterização convencional com temperaturas na faixa utilizada neste trabalho para produção de pastilha por SPS, como pode ser observado na Tabela 11.

Tabela 11- Tamanho de cristalito das pastilhas de NiO-CDG.

	Pastilha	Tamanho de cristalito	Sinterização
Esta tese	NiO-CDG	21,7nm	SPS-1000°C
Chavan (2012)	NiO-CDG	25,0nm	Convencional-1000°C
Park (2014)	NiO-CDG	29,2nm	Convencional-800°C

4.1.4 Caracterização elétrica das pastilhas NiO-CDG.

O ensaio de caracterização elétrica foi realizado com o objetivo de avaliar o comportamento da condutividade das pastilhas de NiO-CDG produzidas por SPS em função da variação da temperatura a fim de conhecer os principais mecanismos de

condutividade elétrica presentes e sua viabilidade para a aplicação como substrato para filmes de 3C. A Figura 56 apresenta tal comportamento.

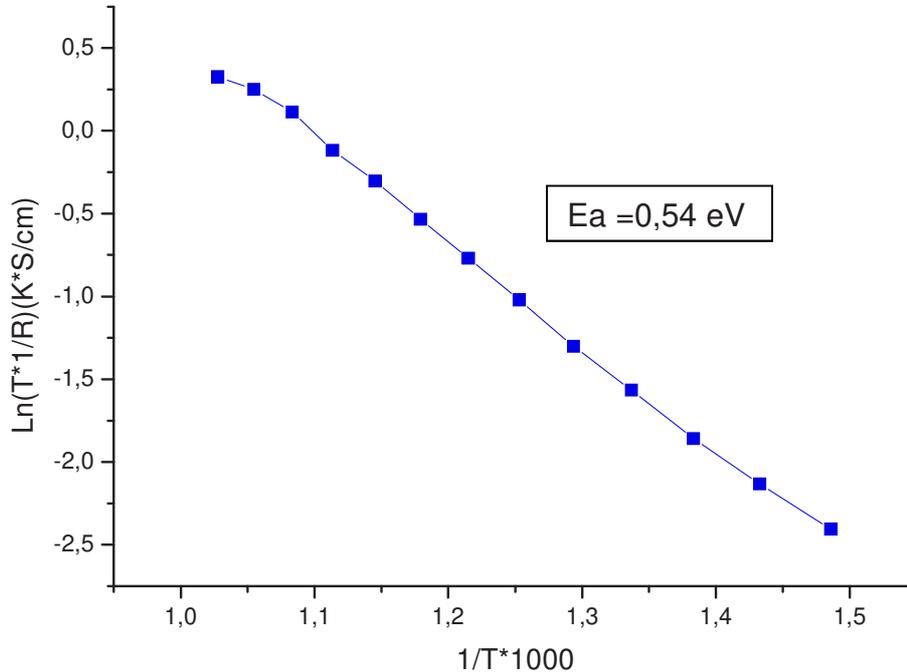


Figura 56- Variação da condutividade elétrica em função da temperatura para pastilhas de NiO-CDG produzidas por SPS na temperatura de 1000°C pressão de 40 MPa tratada a 900°C por 2h.

A condutividade elétrica medida a 600°C para as pastilhas de NiO-CDG foi de $0,0074 \text{ Scm}^{-1}$. Esse valor é superior aos encontrados por Chavan et al. (2012) e Souza (2013) para pastilhas de NiO-CDG produzidas por sinterização convencional (Tabela 12). Para operar como anodo há necessidade de uma condutividade mais elevada, o que se espera que ocorra nas condições de operação da pilha em função da presença de hidrogênio que contribuirá na redução do NiO a Ni aumentando a parcela de condutividade elétrica da pastilha.

A energia de ativação determinada por meio da equação de Arrhenius (Equação 10) foi de 0,54 eV que se apresenta em bom acordo com a literatura conforme Souza (2013) e Chavan et al. (2012) (Tabela 12).

Tabela 12- Condutividade energia de ativação das pastilhas de NiO-CDG.

	Pastilha	Condutividade (Scm^{-1})	Temperatura de medida ($^{\circ}\text{C}$)	Energia de Ativação (eV)	Faixa de Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
Esta tese	NiO-CDG	0,0074	600	0,54	500~700
Chavan (2012)	NiO-CDG	0,00093	600	0,50	500 ~700
Souza (2013)	NiO-CDG	0,0012	500	0,53	200 ~500

As caracterizações realizadas nas pastilhas de NiO-CDG indicam que a sinterização por SPS permite obter pastilhas com estrutura cristalina similar ao pó utilizado e livre de trincas, planas e com rugosidade compatível com a necessária para deposição de filmes. A densidade relativa das pastilhas de 91% é um fator desafiador para sua utilização como anodo. No entanto, a redução do NiO→Ni observada pode contribuir para um aumento da parcela de condutividade eletrônica na condutividade total da pastilha, o que é desejável para a aplicação como anodo.

4.2 Caracterização morfológica dos filmes de 3C depositados sobre substratos de NiO-CDG

4.2.1 Análise do efeito do fluxo da solução precursora e da temperatura de substrato na morfologia dos filmes de 3C depositados sobre substratos de NiO-CDG

Considerando o ineditismo da obtenção de eletrólitos 3C na forma de filmes, não foi encontrado na literatura relato de parâmetros de deposição adequados a produção desses filmes fazendo-se necessária a busca de tais parâmetros. A variável fluxo de solução constitui um parâmetro essencial para deposição dos filmes de 3C sobre substrato de NiO-CDG, então foram produzidos filmes com fluxo de 0,5, 1,0 e 2,0 mL/min com temperatura de substrato de 350, 400 e 450 $^{\circ}\text{C}$ com tempo de deposição de 30 minutos.

Observa-se a presença de duas fases distintas caracterizadas na micrografia da Figura 57 pelo contraste de tonalidade claro/escuro sendo o claro CDG e o escuro o carbonato de sódio. Compósito céria-carbonato na forma mássica produzido por

Benamira (2011) se apresentou da mesma forma como pode ser observado na Figura 15. O fluxo de 0,5 mL/min por 30min possibilitou a obtenção de filmes densos e livres de trincas com temperaturas de deposição de 400 e 450°C como pode ser observado nas Figuras 57 (b) e (c).

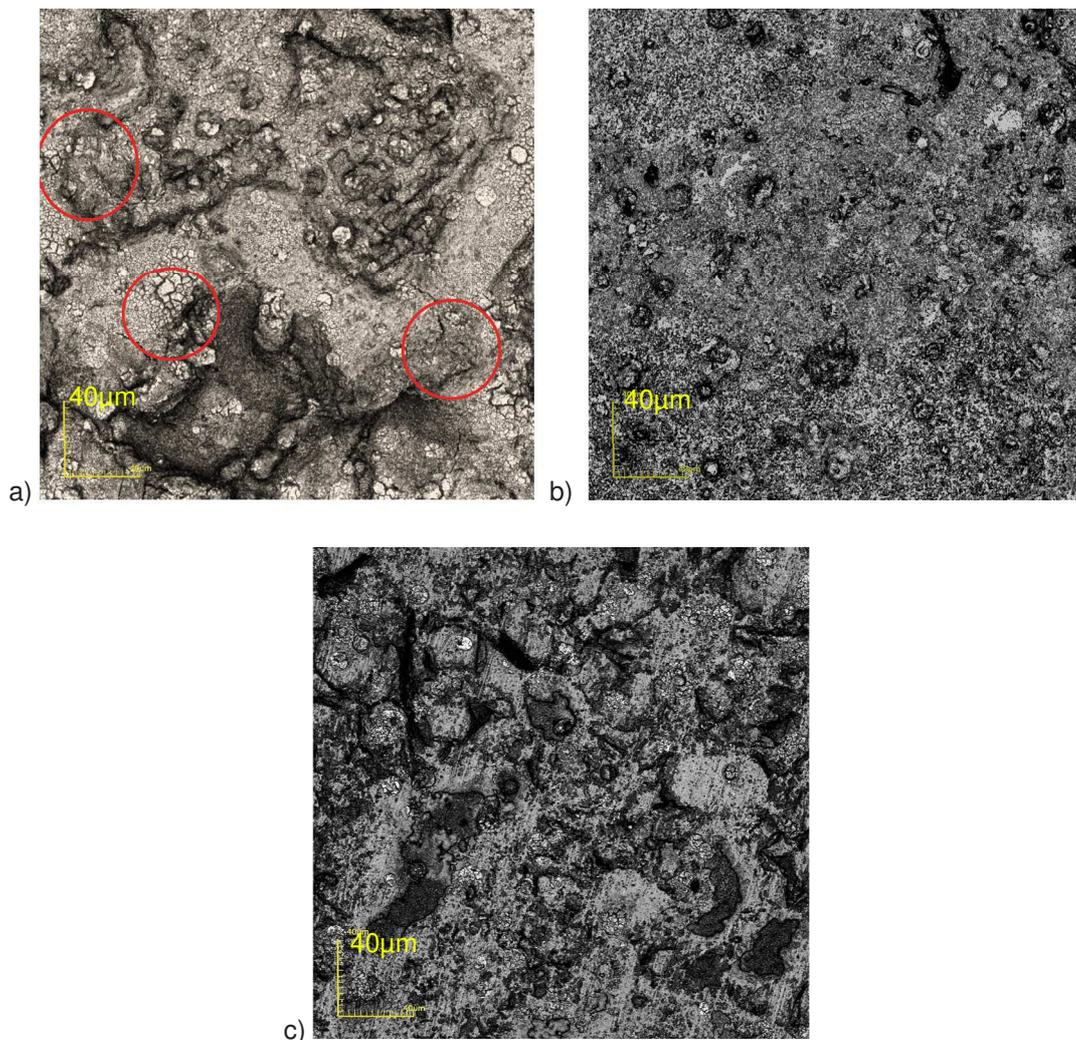


Figura 57- Imagens obtidas por microscopia confocal com aumento 1075x, da microestrutura da superfície de filmes de ZnO depositados por spray-pirólise com fluxo de 0,5mL/min durante 30 min e temperatura de substrato de a) 350, b) 400 e c) 450°C.

Os filmes obtidos a 1mL/min por 30min nas temperaturas de deposição de 350, 400 e 450°C, como se pode observar na Figura 58 apresentaram diversas

descontinuidades superficiais e evidências de trincas como as assinaladas em vermelho.

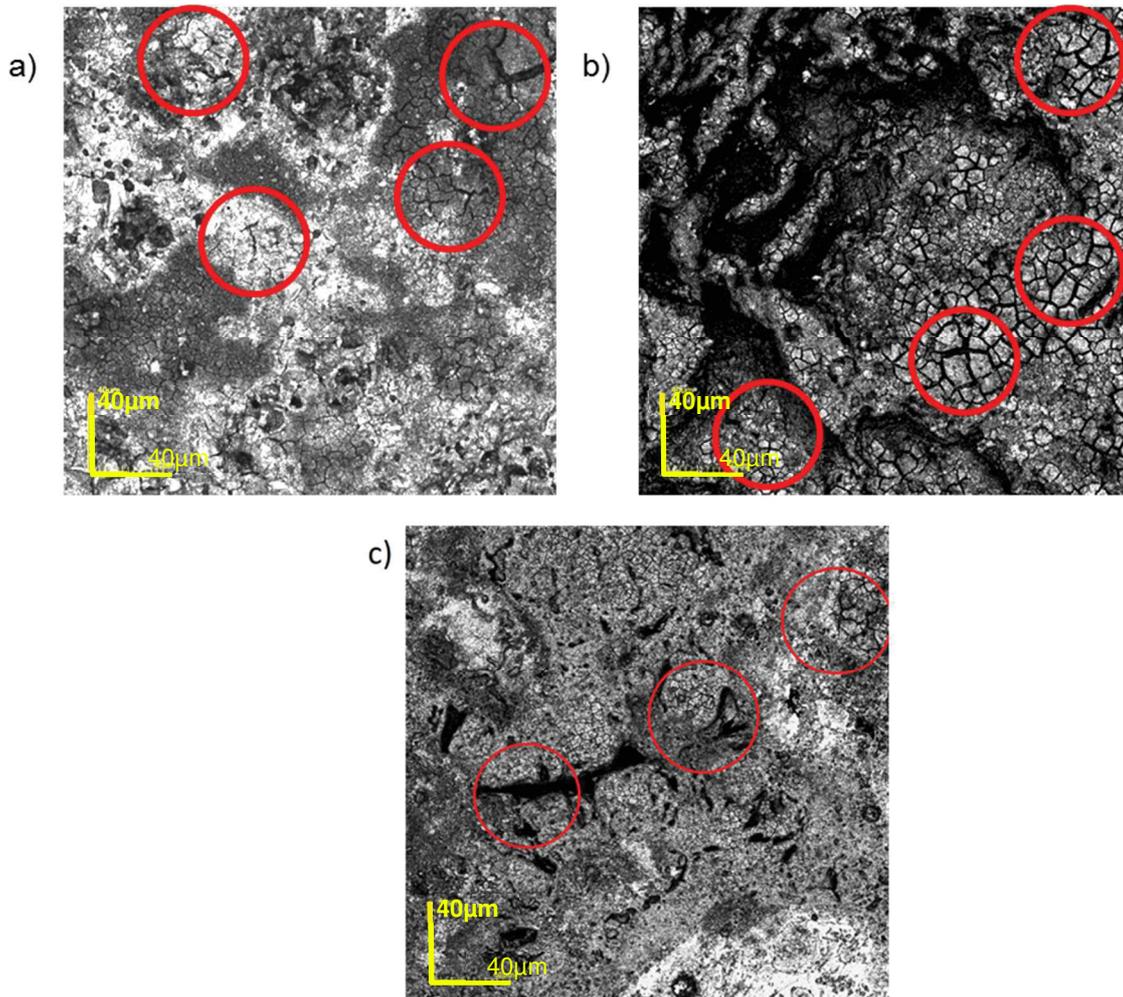


Figura 58- Imagens obtidas por microscopia confocal com aumento 1075x, da microestrutura da superfície de filmes de 3C depositados por spray-pirólise por 30min com fluxo de 1,0mL/min: a) 350, b) 400 e c) 450°C.

Ao observar a Figura 59, que apresenta as micrografias dos filmes depositados com fluxo de solução precursora de 2,0 mL/min e temperatura de substrato de 350, 400 e 450°C durante 30 minutos, pode-se notar que todos os filmes depositados com este fluxo apresentaram trincas. Estas trincas ocorrem devido à alta taxa de material do filme depositado sobre o substrato ocasionando filmes muito espessos e também a solvente não evaporado durante a deposição.

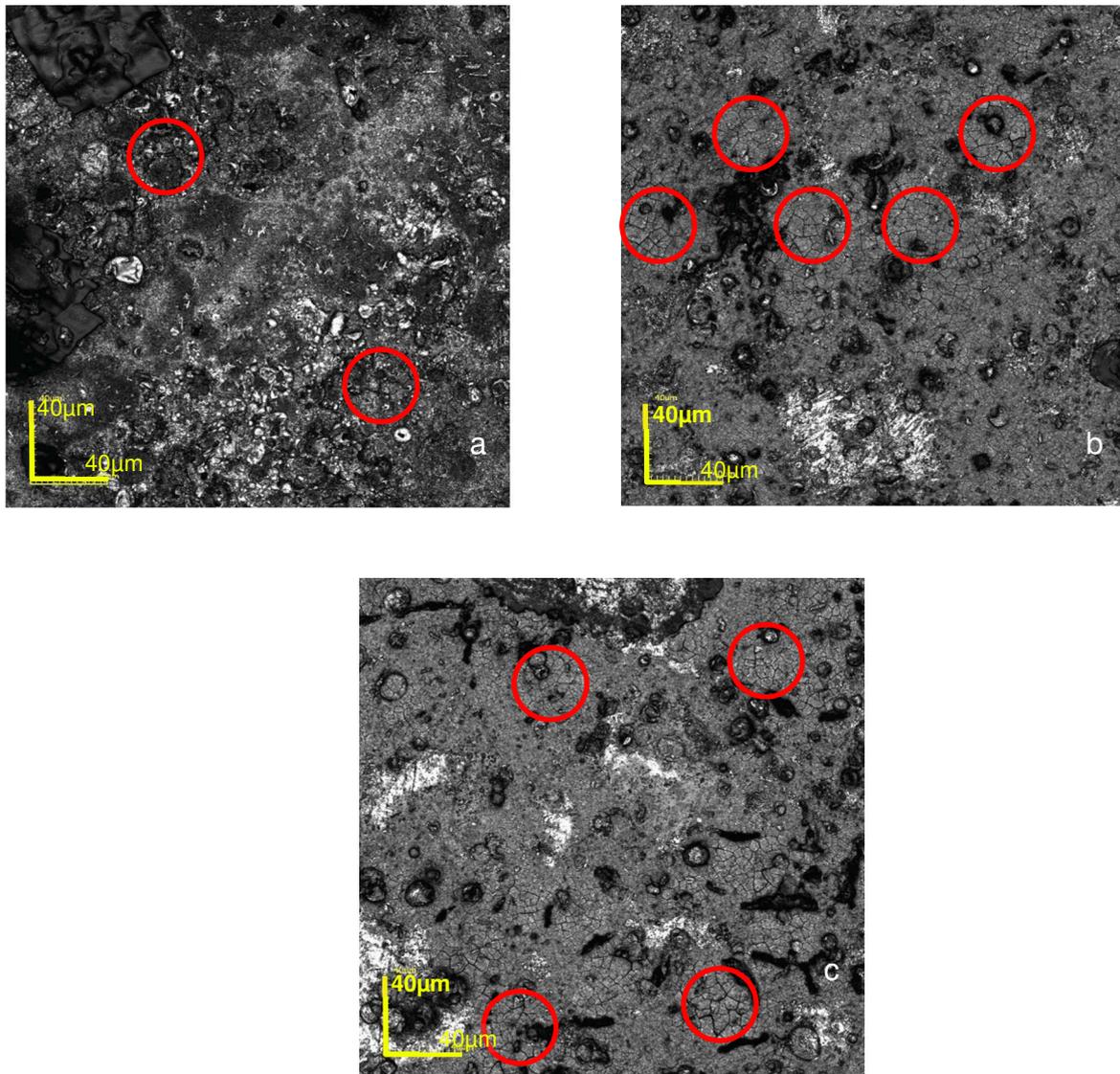


Figura 59- Imagens obtidas por microscopia confocal com aumento 1075x, da microestrutura da superfície de filmes de 3C depositados por spray-pirólise com fluxo de 2,0 mL/min durante 30 min e temperatura de substrato de (a) 350, (b) 400 e (c) 450 °C.

Os fluxos de 1,0 e 2,0mL/min produziram filmes inadequados à aplicação como eletrólito em função das trincas visto que os eletrólitos devem ser estanques aos gases.

A avaliação da morfologia constatou que os filmes de 3C produzidos com fluxo de 0,5mL/min nas temperaturas de substrato de 400 e 450°C podem ser viáveis para aplicação em PaCOS-TI como eletrólito.

4.2.2 Análise do efeito do tempo de deposição na morfologia dos filmes de 3C sobre substratos de NiO-CDG.

Visando analisar os efeitos do tempo de deposição nas propriedades morfológicas dos filmes de 3C, também foram feitas deposições sobre NiO-CDG com fluxo de 0,5 mL/min, temperatura de substrato de 350, 400 e 450°C durante 10 e 20 minutos como se pode analisar nas micrografias da Figura 60 (a-f). Observa-se nestas imagens um comportamento típico da deposição de filmes por spray-pirólise, onde o aumento do tempo de deposição dos filmes ocasiona o surgimento de trincas na superfície dos filmes, conforme destacado na Figura 60 com os círculos vermelhos, provavelmente devido ao aumento da espessura e uma deposição de maior quantidade de material sobre a superfície do substrato. Ressalta-se que com as temperaturas de deposição de 400 e 450°C não houve trincas nas deposições realizadas por 10, 20 e 30 min, ver Figuras 57 (b-c) e 60 (c-f). Este fato pode estar associado à taxa de evaporação do solvente que ocorre na superfície de crescimento do filme.

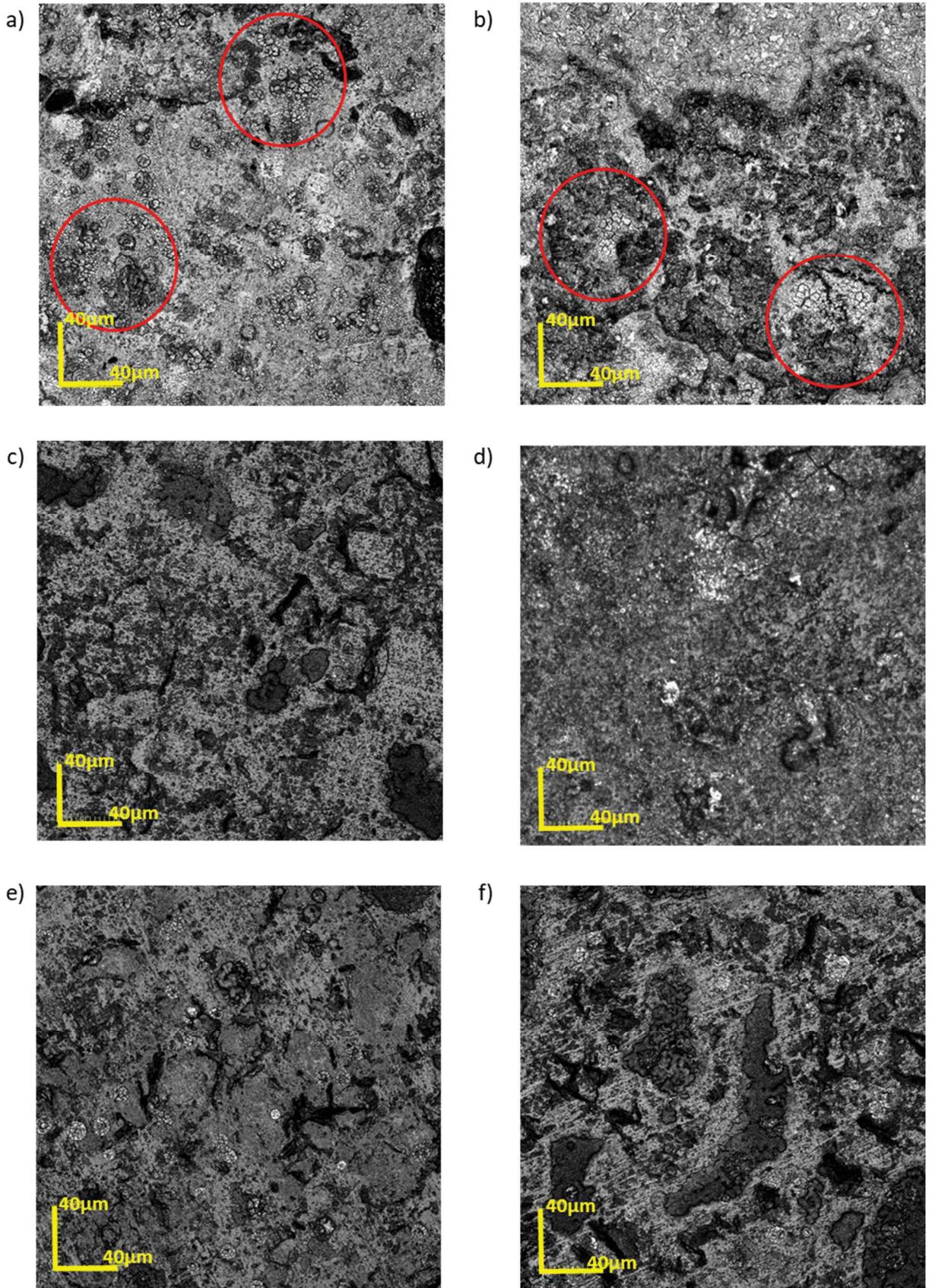


Figura 60- Micrografias dos filmes de 3C, depositados sobre substratos de NiO-CDG com fluxo de 0,5 mL/min, obtidas por microscopia confocal (1075x). (a) 350°C/10min (b) 350°C/20 min (c) 400°C/10min (d) 400°C/20 min (e) 450°C/10min (f) 450°C/20 min.

A medição da espessura foi realizada por meio de imagem de seção transversal de filme obtida por microscopia confocal conforme a Figura 61. Foram tomadas medidas de espessura em 6 pontos diferentes ao longo da superfície do conjunto substrato-filme e posteriormente realizada uma estatística com o software LEXT do próprio microscópio utilizado (ver anexo IV).

A linha azul na posição horizontal destaca a interface entre o substrato e o filme, onde abaixo desta tem-se o substrato e acima o filme. A Figura 61 apresenta um filme com espessura de 4,93 μm .

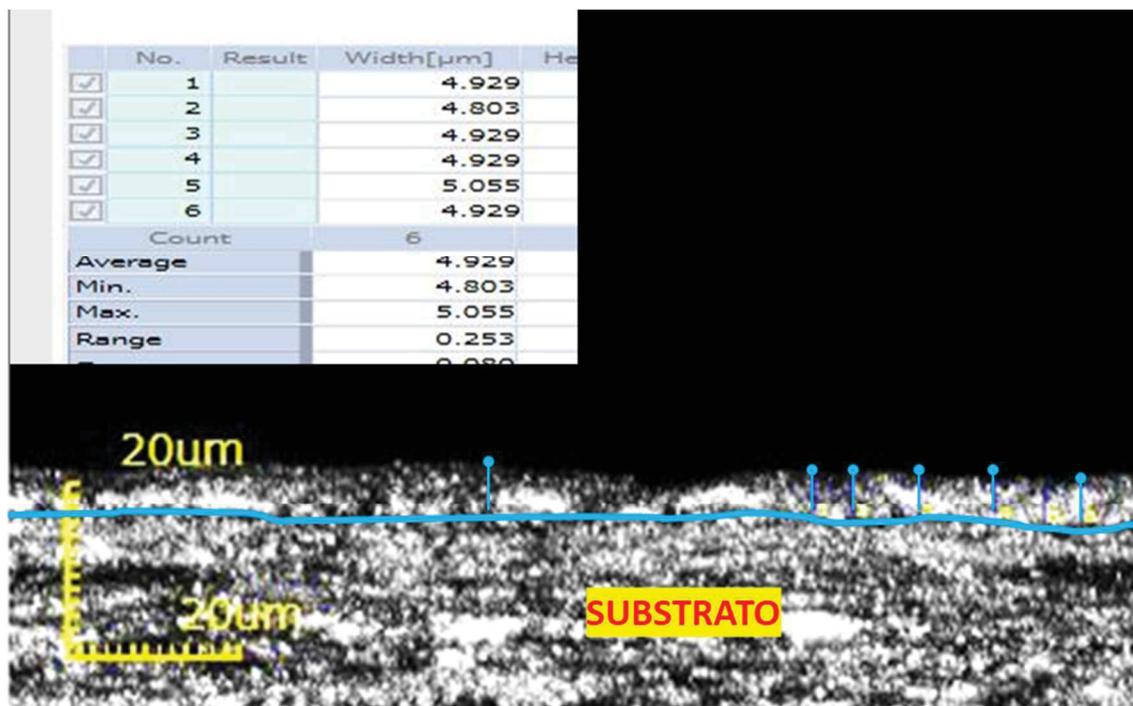


Figura 61- Micrografia obtida por microscopia confocal para medição de espessura no filme de 3C depositado a 400°C durante 10 minutos com fluxo da solução precursora de 0,5 mL/min com aumento de 2050x.

As Figuras 62 (a), (b) e (c) apresentam as micrografias transversais dos filmes depositados a 450°C nos tempos de 10, 20 e 30 min.

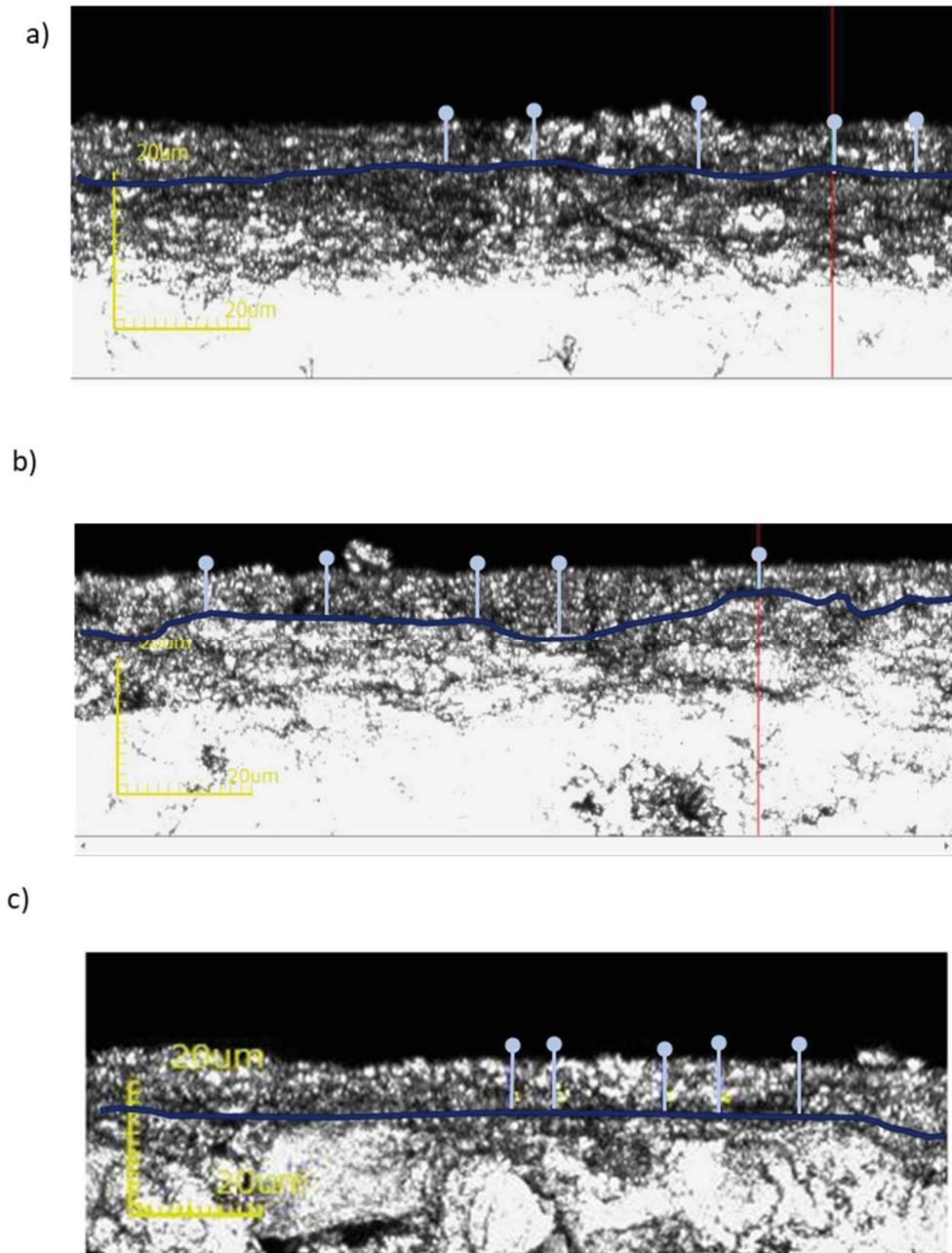


Figura 62- Micrografias obtidas por microscopia confocal para medição de espessura nos filmes de ZnO depositados a 450°C com fluxo da solução precursora de 0,5 mL/min com aumento de 2050 X, deposição por (a) 10, (b) 20 e (c) 30 min.

Foi realizada a medição da espessura dos filmes depositados com 0,5 mL/min durante 10, 20 e com 30 minutos nas temperaturas de substrato de 350, 400 e 450°C, confirmando o aumento de espessura com o tempo de deposição mantidos o fluxo e temperatura conforme pode ser observado na Tabela 13.

Tabela 13 – Espessura de filmes de 3C depositados por spray-pirólise.

Tempo (min) / Temperatura de substrato (°C)	Espessura (μm)		
	350°C	400°C	450°C
10	7,40	4,93	3,90
20	11,62	6,06	5,80
30	13,77	10,80	7,40

Os filmes depositados por 10, 20 e 30 minutos nas temperaturas de substrato de 400 e 450°C apresentaram-se livres de trincas.

4.2.3 Análise do efeito da temperatura e do tempo de deposição na rugosidade dos filmes de 3C depositados sobre substratos de NiO-CDG.

A aplicação como eletrólito proposta para os filmes produzidos neste trabalho sugere que a rugosidade constitui importante fator de análise da morfologia, uma vez que o aumento de superfície específica resultante da rugosidade tanto pode aumentar os efeitos nas fronteiras de tripla fase contribuindo para as reações quanto reduzir as áreas de contato entre eletrólito e eletrodos.

A rugosidade dos filmes foi medida a partir de micrografias obtidas por microscopia confocal Figuras 63 e 64 (a e b), conforme descrito anteriormente neste trabalho. Foram tomadas leituras de rugosidade nos filmes depositados com temperaturas de substrato de 350 e 450 °C durante 20 e 30 minutos e tratados termicamente por 6h a 800°C.

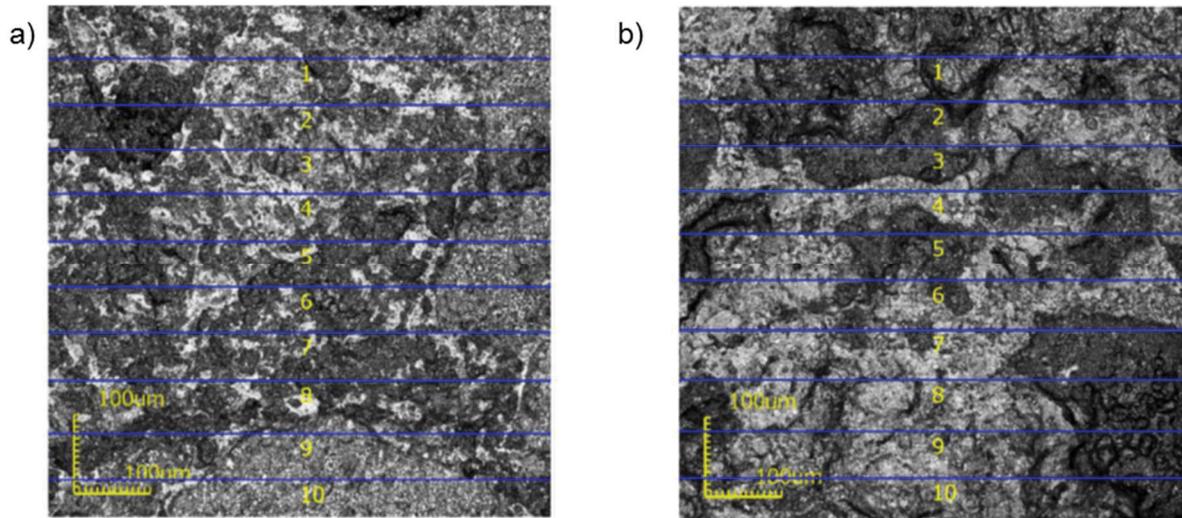


Figura 63- Linhas sobre as quais foram realizadas as medidas de rugosidade dos filmes de 3C a 350°C 0,5mL/min (a) 20min e (b) 30 min.

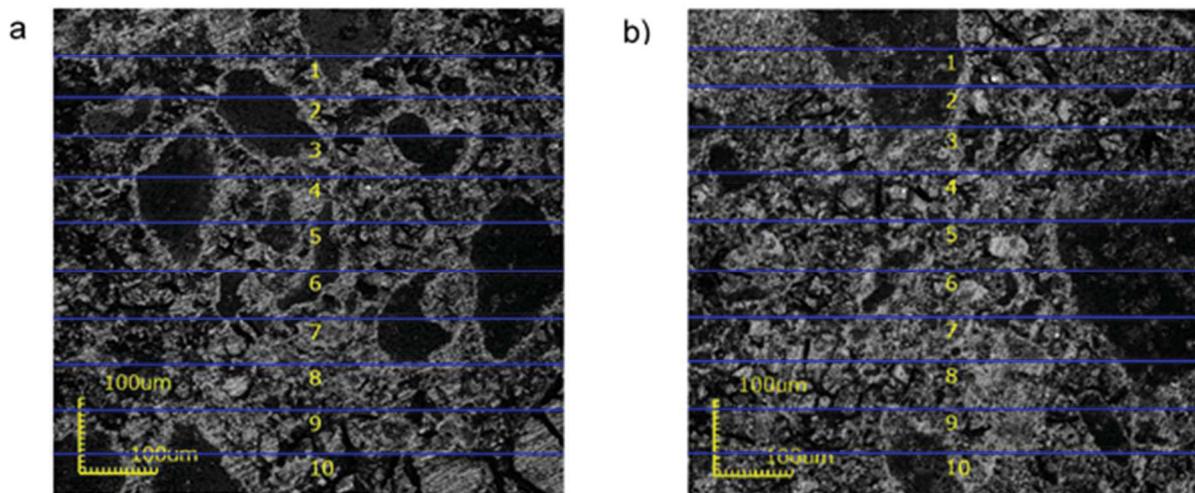


Figura 64- Linhas sobre as quais foram realizadas as medidas de rugosidade dos filmes de 3C a 450°C 0,5mL/min (a) 20min e (b) 30 min.

As medidas realizadas indicam uma redução da rugosidade com o aumento do tempo de deposição tanto na temperatura de 350 quanto de 450°C e também uma redução da rugosidade para filmes depositados com um mesmo tempo com o

aumento da temperatura de substrato de 350 para 450°C, como pode ser observado na Tabela 14.

Tabela 14 - Medidas da rugosidade média por linha (Ra) e da média das rugosidades nas dez linhas (Rm) para filmes de 3C depositados a 350 e 450°C com fluxo de 0,5mL/min.

Linha analisada	350°C		450°C	
	20min Ra (µm)	30min Ra (µm)	20min Ra (µm)	30min Ra (µm)
1	0,906	0,980	0,514	0,310
2	1,406	1,496	0,386	0,321
3	1,177	0,930	0,569	0,371
4	1,065	0,842	0,395	0,237
5	1,020	0,870	0,362	0,421
6	1,225	0,692	0,338	0,395
7	1,301	0,632	0,544	0,336
8	1,325	0,804	0,263	0,218
9	1,057	1,201	0,492	0,221
10	0,836	1,287	0,560	0,325
Média Rm (µm)	1,139	0,973	0,442	0,316
Desvio padrão	0,186	0,274	0,107	0,071
Coeficiente de variação (%)	16,33	28,16	24,20	22,46

Observa-se na Tabela 14 que as amostras não apresentam homogeneidade na rugosidade visto que os valores obtidos de Ra para cada uma das linhas são muito distintos. O desvio padrão nas medidas com 10 linhas foi de 0,186 e 0,274 µm para os filmes depositados a 350°C e 0,107 e 0,071 µm para os filmes de 450°C por 20 e 30 minutos, respectivamente. A superfície dos filmes de 3C apresenta a fase CDG e a fase carbonato distribuídas aleatoriamente no substrato, como se pode observar na Figura 57. A presença dessas duas fases contribui para a falta de homogeneidade. O filme a 350°C depositado em 30 min apresentou menor rugosidade média que os depositados em 20 min, porém um desvio padrão mais elevado e, por conseguinte, uma homogeneidade menor provavelmente devido à presença de trincas nestes filmes como já discutido. Os filmes depositados a 450°C em 30 min se apresentaram com superfície mais homogênea com uma rugosidade de 0,316µm e desvio padrão de 0,071 µm livres de trincas.

4.2.4 Medida de densidade dos filmes de 3C depositados sobre substratos de NiO-CDG.

Para aplicação como eletrólito em PaCOS os filmes devem ser densos para que sejam impermeáveis aos gases presentes no anodo e no catodo, conforme mencionado na revisão bibliográfica deste trabalho no item 2.2.1.

Para a avaliação da densidade dos filmes foi escolhido o filme depositado a 0,5mL/min com temperatura de substrato de 450°C durante 30 minutos em função da análise morfológica realizada previamente. A densidade foi determinada por cálculo, onde inicialmente o substrato foi pesado e em seguida foi realizada a deposição. Depois da deposição foi feita nova pesagem incluindo a massa de filme depositada possibilitando se conhecer a massa de filme que foi atribuída à diferença entre as massas (antes e após deposição). A densidade teórica do 3C foi definida a partir das densidades do CDG e do Na₂CO₃ precursores que originaram o 3C. Conforme as fichas JCPDS 75-0162 e 01-1166 (anexos II e V) as densidades do CDG e do Na₂CO₃ são de 6,887 e 2,51g/cm³ respectivamente, o que permite calcular a densidade do composto CDG-carbonato 75/25% em peso como 4,796g/cm³.

A densidade do filme foi definida conforme a equação 6 onde Mf é a massa medida do filme e Vf o volume do filme obtido pela relação da equação 7 em que d é o diâmetro da pastilha e esp. a espessura do filme medida por microscopia confocal.

Os resultados da medida de densidade do filme são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 - Medida de densidade do filme

Mp (g)	Mpf (g)	Mf (g)	D _{3C} (g/cm ³)	Df (g/cm ³)	Drf (%)
0,30492	0,30914	0,00422	4,796	4,622	96,3

Obs.: Mp= massa da pastilha / Mpf=massa da pastilha + filme / Mf-massa do filme / D_{3C} = densidade teórica do CCC / Df=densidade do filme/ Drf= densidade relativa do filme.

A densidade relativa do filme está superior a densidade relativa de pastilhas produzidas por diversos métodos e com diversas composições conforme observa-se na Tabela 16.

Tabela 16- Densidade relativa das amostras de CDG e 3C

Autor	Material	Apresentação	método	Densidade relativa (%)
Chockalingam (2011)	CDG-carbonato	Pastilha	Sinterização 600°C/300MPa	86,0
Tanwar (2016)	CDG-carbonato	Pastilha	Sinterização 650°C/440MPa	85,0
Chen (2014)	CDS-carbonato	Pastilha	Sinterização 650°C/20MPa	96,0
Esta tese	CDG-carbonato	Filme**	SP-Automático	96,3

- densidade teórica= 4,796g/cm³ ** filme depositado com 0,5mL/min 30minutos e Ts de 450°C

Não foram encontrados na literatura dados sobre densidade de filmes de CDG-carbonato, o que conduziu a presente análise a comparação com compósitos de céria-carbonato na forma de pastilhas.

4.3 Caracterização estrutural de filmes de 3C depositados sobre substratos de NiO-CDG

A caracterização estrutural foi realizada a partir da análise por difração de raios X. Foram realizados ensaios de filmes de 3C em diferentes condições de deposição. As Figuras 65 - 67 mostram os difratogramas de raios X dos filmes depositados no tempo de 30min a 350, 400 e 450°C, respectivamente.

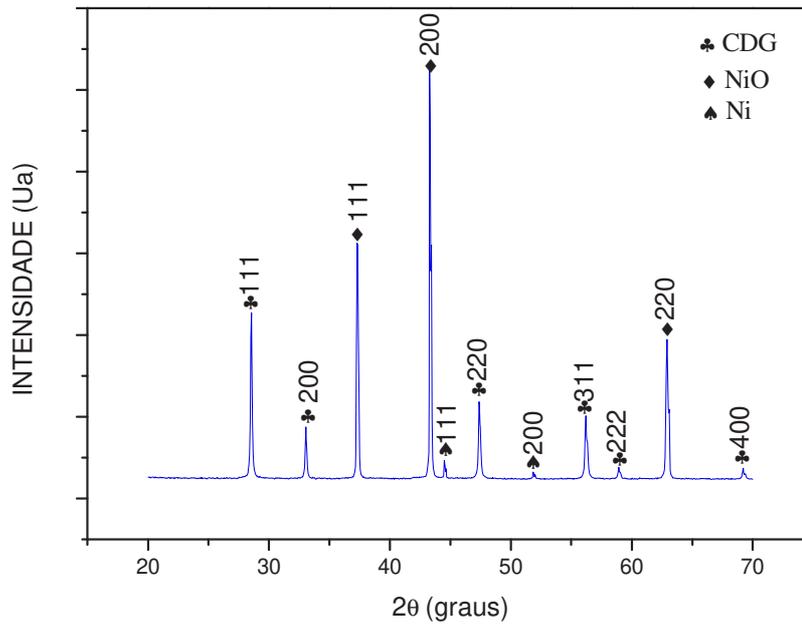


Figura 65- Difratoograma de raios X de filme de CDG-carbonato depositado sobre substrato de NiO-CDG com fluxo de 0,5mL/min e temperatura de substrato 350°C por 30min.

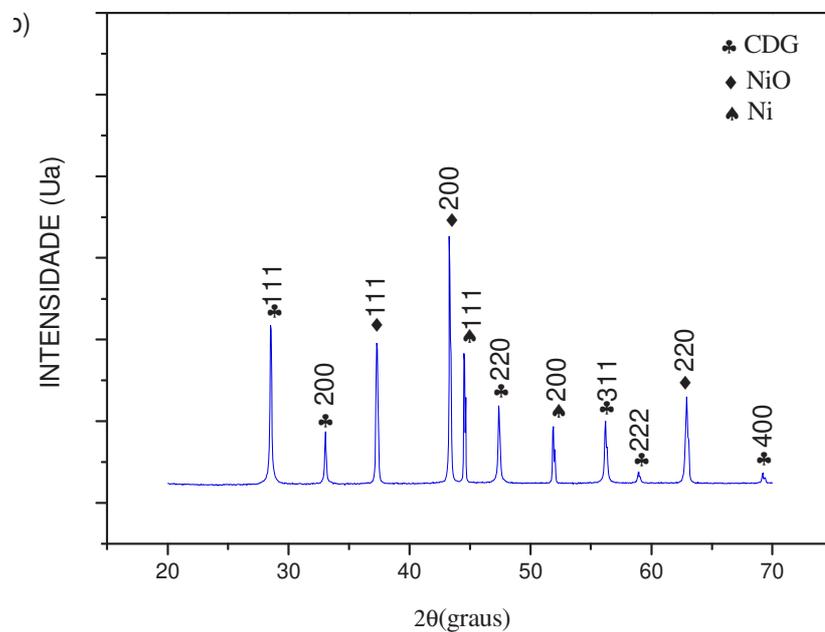


Figura 66- Difratoograma de raios X de filme de CDG-carbonato depositado sobre substrato de NiO-CDG com fluxo de 0,5mL/min e temperatura de substrato 400°C por 30min.

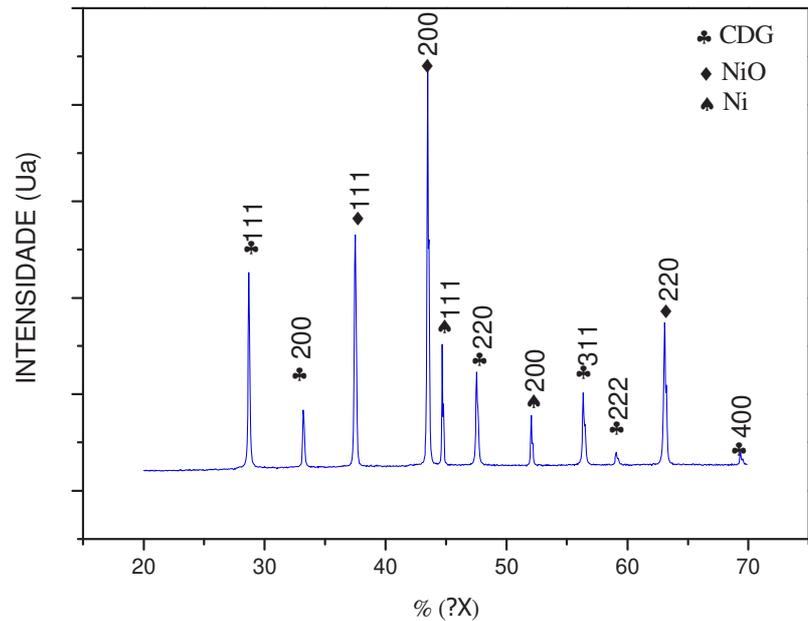


Figura 67- Difratoograma de raios X de filme de CDG-carbonato depositado sobre substrato de NiO-CDG com fluxo de 0,5mL/min e temperatura de substrato 450°C por 30min.

A observação dos difratogramas apresentados nas Figuras 65, 66 e 67 possibilita notar a presença de duas fases: Óxido de níquel (NiO) e céria dopada com gadolínio (CDG) além do Ni. As fases presentes são compatíveis com os padrões JCPDS 01-78-0643, JCPDS 01-75-0162 e JCPDS 01-070-1849 (Anexos I, II e III). A composição da solução precursora dos filmes deriva dos mesmos elementos que formam o substrato, o que dificulta o reconhecimento dos picos de CDG como sendo dos filmes ou do substrato. Nota-se ainda que a intensidade dos picos de NiO e Ni em relação aos picos de CDG é reduzida à medida em que os filmes se tornam mais espessos, visto que o níquel não integra os filmes, apenas o substrato contém essa substância. Outro fator a se destacar é que os difratogramas não revelam a presença do carbonato confirmando, como já discutido na revisão do presente trabalho, que a fase carbonato apresenta-se amorfa.

Os parâmetros de rede encontrados para a fase CDG, nos filmes tratados termicamente, foi 0,5423nm. Esse valor de parâmetro de rede encontrado para a fase CDG está de acordo com o padrão JCPDS 75-0162 (Anexo II). Não foram encontradas fases secundárias. Como mencionado na análise morfológica os filmes apresentam-

se pouco espessos, o que contribui para a ocorrência de picos intensos referentes ao substrato como o NiO e o Ni já observados no item 4.1.3.

A Figura 68 mostra os difratogramas dos filmes depositados com temperatura de 450°C e tempos de 10 e 20 minutos.

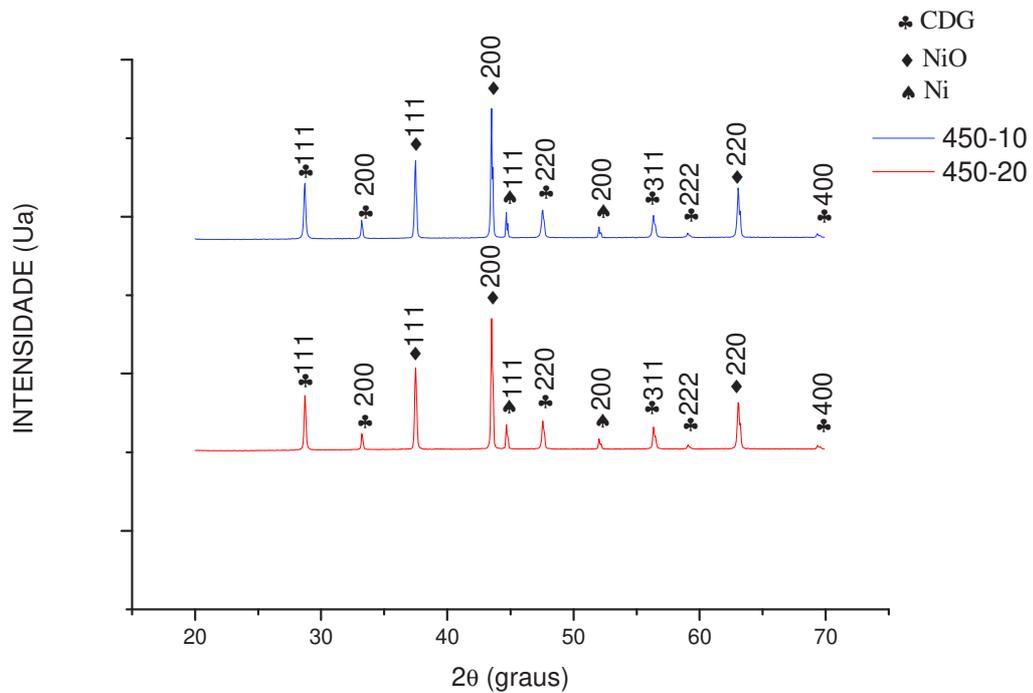


Figura 68- Difratogramas de raios X dos filmes de CDG-carbonato depositados sobre substrato de NiO-CDG com fluxo de 0,5mL/min com temperatura de substrato 450°C por 10 e 20min.

A medida de cristalito dos filmes depositados a 350, 400 e 450°C por 30 minutos foi realizada a partir dos dados do pico mais intenso da fase CDG (28,5°) utilizando a equação (5) tendo sido calculados em 41,6, 42,6 e 41,6 nm, respectivamente. Já o valor das medidas do tamanho de cristalito para os filmes depositados a 450°C por 10 e 20 foi de 55,5 nm. Estes resultados não mostraram relação entre temperatura de deposição e tamanho de cristalito, assim como não foi observada contribuição do tempo de deposição no tamanho de cristalito nos filmes de 3C. Ressalta-se que todos os filmes foram submetidos ao mesmo tratamento térmico após a deposição, o que provavelmente foi o responsável pela cristalização dos filmes. Os parâmetros de rede e tamanho de cristalito são comparáveis com os relatados para filmes de CDG depositados por spray-pirólise, como Souza (2012) que utilizou spray-pirólise mecânico e obteve tamanho de cristalito, de 41,2nm.

Considerando que o tamanho do cristalito observado para o substrato foi de 21,7 nm, ver Tabela 11, observa-se uma elevação significativa para o tamanho de cristalito dos filmes, provavelmente devido ao tratamento térmico que contribui para o crescimento dos cristalitos, já que o substrato foi produzido por SPS tendo permanecido a 1000°C por 3 min enquanto os filmes passaram por tratamento térmico por 6 horas a 800°C. Outro fator que contribui para o tamanho de cristalito maior dos filmes em relação às pastilhas é a própria formação da rede cristalina a partir das partículas desprendidas no sistema de spray que necessita menor quantidade de energia para estabelecer as ligações do que a necessária no processo de sinterização.

4.4 Caracterização elétrica de filmes de 3C depositados sobre substratos de NiO-CDG.

As medidas de condutividade elétrica e sua variação em função da temperatura de medida foram realizadas nos filmes depositados sob a taxa de deposição de 0,5ml/min e temperaturas de deposição de 350°C, 400°C e 450°C e tempos de 10, 20 e 30min. A influência do tempo e temperatura de deposição sobre a condutividade e energia de ativação dos filmes foi investigada. Não foi encontrado na literatura relato sobre a caracterização elétrica de filmes derivados de CDG-carbonato (3C) o que conduz à análise comparativa com o 3C na forma mássica e o CDG na forma de filme.

4.4.1 Análise do efeito da temperatura de substrato e tempo de deposição na condutividade elétrica dos filmes de 3C.

As Figuras 69 (a), (b) e (c) apresentam o comportamento da condutividade elétrica em função da temperatura dos filmes depositados pelos tempos de 10, 20 e 30min com fluxo de 0,5ml/min nas temperaturas de substrato de 350, 400 e 450°C.

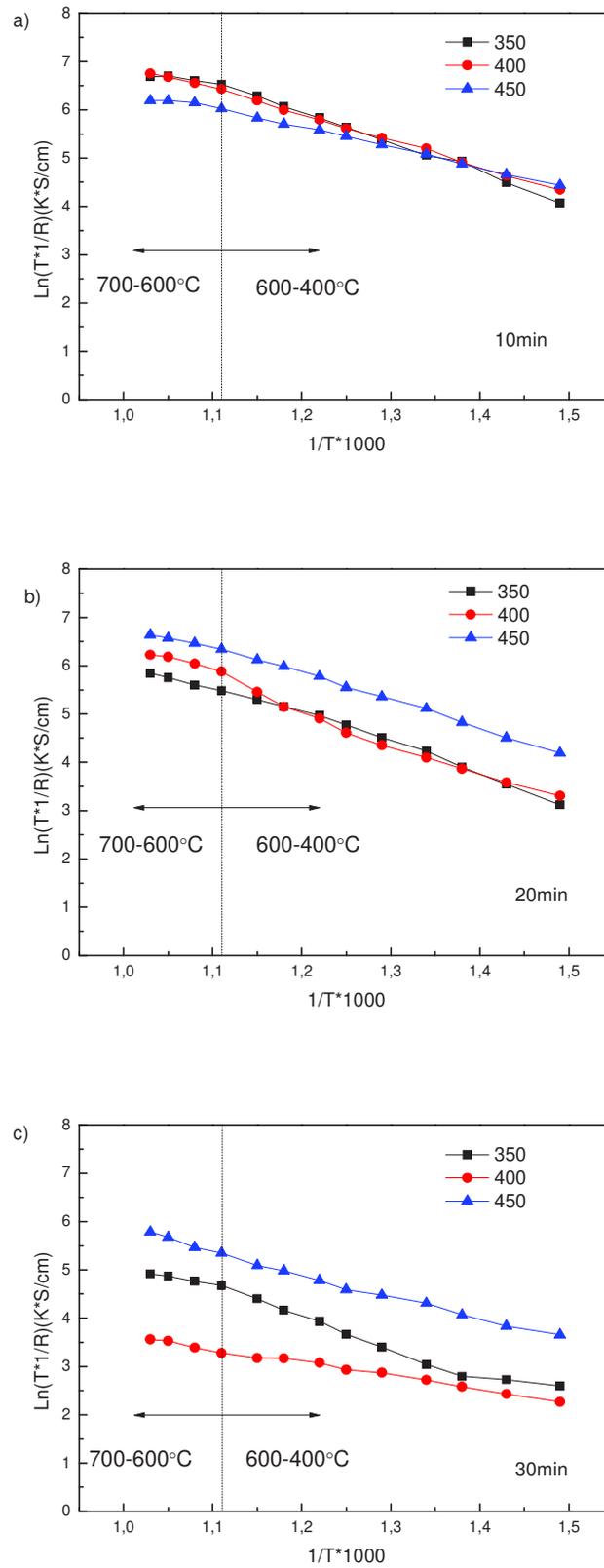


Figura 69- Variação da condutividade elétrica em função da temperatura para filmes depositados nas temperaturas de 350, 400 e 450°C com fluxo de 0,5mL/min e tempos de deposição iguais a: (a)10, (b)20 e (c)30min.

As curvas exibidas nas Figuras 69 (a), (b) e (c) demonstram que os filmes compósitos de CDG carbonato se comportam como semicondutores aumentando sua condutividade com a elevação da temperatura caracterizados pelo coeficiente negativo na inclinação da curva $\ln\sigma T \times 1000/T$. As deposições realizadas por 20 e 30min produziram filmes em que, para cada temperatura de deposição, a elevação da temperatura de substrato levou a filmes com maior condutividade elétrica. A relação direta entre condutividade e temperatura de deposição não se estabeleceu de forma clara, pois os filmes depositados a 350 e 400°C não mantiveram o mesmo comportamento. Ressalta-se que os filmes depositados a 350°C apresentaram trincas, o que pode estar influenciando neste comportamento. Os resultados sinalizam para uma elevação da condutividade total com o aumento da temperatura de deposição, o que pode ser visto na Tabela 17 para os filmes depositados por 10, 20 e 30min a 0,5 ml/min.

Tabela 17- Energia de Ativação do processo de condução e condutividade elétrica

Grandeza	Tm (°C)	Filme SPA 10min			Filme SPA 20min			Filme SPA 30min		
		350°C	400°C	450°C	350°C	400°C	450°C	350°C	400°C	450°C
Ea (eV)	400-600	0,36	0,46	0,54	0,59	0,51	0,50	0,48	0,25	0,36
R ²		0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,95	0,99	0,99
Ea (eV)	600-700	0,26	0,40	0,28	0,40	0,36	0,37	0,36	0,30	0,50
R ²		0,86	0,96	0,85	0,99	0,95	0,97	0,92	0,97	0,98
σ (S/cm)	600	0,99	4,89	2,11	0,47	3,26	5,28	0,20	0,30	1,87

Tm-Temperatura de medida Ea-Energia de ativação (eV) R²- Coeficiente de regressão linear

Observando-se a Tabela 17 pode-se perceber que a maior condutividade elétrica a 600°C (5,28S/cm) obtida neste trabalho foi para o filme depositado na temperatura de 450°C com fluxo de 0,5 mL/min e tempo de 20min.

Outro parâmetro que foi avaliado sobre as propriedades elétricas do filme em relação à temperatura de deposição foi a energia de ativação (Ea). Como descrito em 3.5.3, a energia é calculada como a inclinação da reta descrita pela relação $\ln\sigma T \times 1000/T$ a partir da equação 10. O teste do comportamento da condutividade total em função da temperatura de medida possibilitou observar uma região de transição dos

mecanismos de condução dos compósitos céria-carbonato em torno de 600°C. A partir dessa temperatura há uma redução no valor da energia de ativação para os filmes depositados a 350, 400 e 450°C por 10, 20 e 30 minutos como pode ser também observado na Tabela 17.

Os filmes depositados por 20min na temperatura de substrato de 450°C tiveram sua energia de ativação calculada para a faixa de 400 a 600°C. Foi calculado o valor de 0,50eV, enquanto para a faixa de 600 a 700°C o valor encontrado foi de 0,37eV. Os compósitos céria-carbonato apresentam 2 mecanismos de condução como apresentado na Figura 7. A condução iônica das vacâncias de oxigênio no interior dos grãos de CDG e a condução iônica na interface entre o CDG e o carbonato.

Os resultados do ensaio de variação de condutividade em função da temperatura de medida foram analisados com vistas a se verificar a relação entre o tempo de deposição e a condutividade total dos filmes compósitos de CDG-carbonato (3C). Os filmes depositados na temperatura de substrato de 350 e apresentaram trincas, conforme a análise morfológica realizada sendo considerada inviável sua aplicação como eletrólito. A análise do efeito do tempo de deposição T_d sobre a condutividade e a energia de ativação do processo de condução foi realizada considerando-se os filmes depositados com $T_s = 400$ e 450°C e $T_d = 10, 20$ e 30min . As Figuras 70 (a) e (b) mostram a variação da condutividade elétrica em função da temperatura de medida dos filmes produzidos a 400 e 450°C pelos tempos de 10, 20 e 30min.

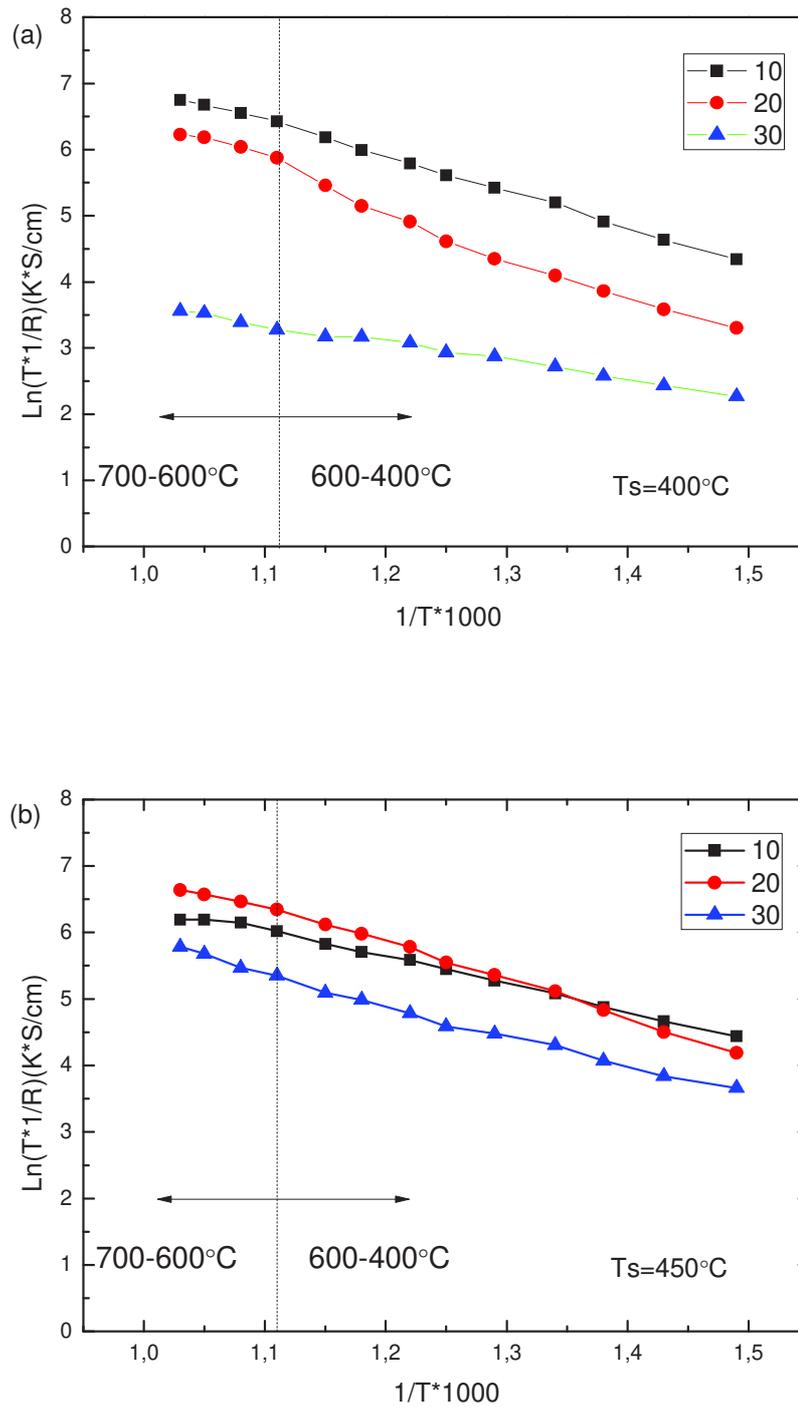


Figura 70- Variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para filmes de 3C depositados por spray-pirólise com fluxo da solução precursora de 0,5 mL/min e durante 10, 20 e 30min na temperatura de (a) 400 e (b) 450°C.

Dentre os filmes depositados, a maior condutividade observada foi nas deposições de 20 minutos a 450°C. Vale ressaltar que os filmes produzidos com Td de 10 e de 20min apresentaram condutividade total superior à dos compósitos

mássicos de CDG-carbonato na faixa de operação de temperatura intermediária (550-600°C) como evidenciado na Figura 71.

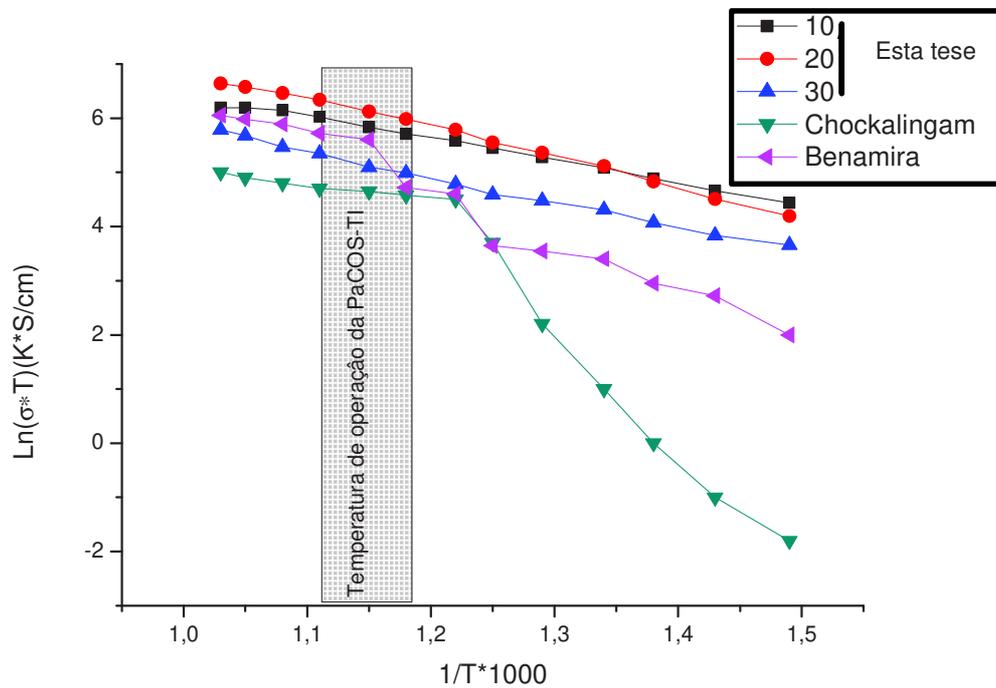


Figura 71- Variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para compósitos céria-carbonato: Este trabalho: filme depositado ($T_s=450^\circ\text{C}$ / Fluxo=0,5mL/min/ tempo=10, 20 e 30min); Benamira (2012): pastilha de 3C na forma mássica; Chockalingam (2011): pastilha de 3C na forma mássica.

Adaptado de Benamira (2012) e Chockalingam (2011)

A Tabela 18 apresenta um quadro comparativo de condutividade elétrica e energia de ativação dos processos de condução dos filmes produzidos no presente trabalho com temperatura de substrato de 450°C e tempo de deposição de 20 minutos pela técnica de spray-pirólise. Deve-se observar que os compósitos céria-carbonato produzidos na forma de filmes utilizando-se a técnica spray-pirólise automatizado apresentaram resultados de condutividade superior em uma ordem de grandeza ao melhor resultado na forma mássica encontrado na literatura.

Tabela 18 - Comparação da condutividade elétrica e energia de ativação para o 3C.

Referência	Material	Energia de ativação (eV)		Condutividade (600 °C) S/cm
		400-600°C	600-700°C	
*Chockalingam, 2011	CDG- (Li-Na) ₂ CO ₃	1,19	0,13	1,50x 10 ⁻⁴
*Lapa, 2010	CDS- (Li-Na) ₂ CO ₃	0,83	0,21	1,60x 10 ⁻³
*Wang, 2011	CDS- Na ₂ CO ₃	1,01	0,27	3,50x 10 ⁻¹
*Gao, 2011	CDS- (Li-Na) ₂ CO ₃	0,64	0,71	2,70x 10 ⁻²
*Benamira, 2012	CDS- (Li-Na) ₂ CO ₃	1,19	0,40	8,00 x 10 ⁻²
**Souza, 2012	CDG	0,81	NR	1,60x 10 ⁻²
**Esta tese (450°C/0,5mL/min/20min)	CDG- Na ₂ CO ₃	0,50	0,37	5,28

**Filmes; * Pastilhas; NR Não realizada

Observa-se que a condutividade medida neste trabalho é superior aos valores encontrados na literatura tanto para o CDG na forma de filmes depositados por spray-pirólise quanto para os compósitos 3C na forma mássica. Ressalta-se que alguns trabalhos enfocaram apenas a parcela de condutividade iônica, enquanto o presente estudo leva em conta a condutividade total. Quanto à energia de ativação, o valor encontrado para a faixa de 400-600 foi de 0,50eV. Para a faixa de 600 a 700°C foi obtido o valor de 0,37eV que está acima dos valores publicados por Chockalingam (2011), Lapa (2010) e Wang (2011) e inferior ao publicado por Benamira (2012) que produziram os compósitos na forma mássica.

Deve ser observado ainda que esses autores aplicaram carbonato de lítio e sódio em composição eutética cujo ponto de fusão é de 501°C enquanto o presente trabalho envolve a adição somente do carbonato de sódio com temperatura de fusão de 851°C. Ressalta-se que a mudança de fase ocorrida com o carbonato eutético dos autores pode ter contribuído na condutividade iônica nas regiões de fronteira e, por conseguinte, na redução da energia de ativação nas faixas superiores de temperatura de fusão. Esta redução ocorre devido a mudanças nos contornos de grão e da razão entre a área superficial de grãos por volume nas pastilhas de CDG-carbonato.

Observa-se também que a energia de ativação na faixa de medida 400-600°C é inferior aos publicados pelos diversos autores. Este comportamento pode estar sendo influenciado pelo carbonato utilizado, pois diversos trabalhos foram realizados com a aplicação da mistura eutética (Li-Na). A Figura 72 apresenta um resumo dos principais resultados obtidos no presente trabalho.

Ts (°C)	td (Min)	Caracterização Morfológica		Caracterização Estrutural		Caracterização Elétrica	
			Esp. (µm)		φc (nm)	Ea (eV)	σ ₍₆₀₀₎ (S/cm)
350	10	Filme com trinca	7,40	NR	NR	0,34	0,99
	20	Filme com trinca	11,62	NR	NR	0,59	0,47
	30	Filme com trinca	13,77	Sem fases secundárias	41,60	0,56	0,20
400	10	Filme livre de trincas	4,93	NR	NR	0,46	4,89
	20	Filme livre de trincas	6,06	NR	NR	0,51	3,26
	30	Filme livre de trincas	10,80	Sem fases secundárias	42,60	0,23	0,30
450	10	Filme livre de trincas	3,90	Sem fases secundárias	55,50	0,50	2,11
	20	Filme livre de trincas	5,80	Sem fases secundárias	55,50	0,50	5,28
	30	Filme livre de trincas	7,40	Sem fases secundárias	41,60	0,40	1,87

Legenda: Ts-Temperatura de substrato; td- Tempo de deposição; Esp.- Espessura; φc- Tamanho de cristalito; Ea- Energia de ativação região 400-600°C; σ₍₆₀₀₎ - Condutividade elétrica a 600°C; NR-Não realizado.

Figura 72- Resumo dos principais resultados obtidos.

Com base nestes resultados pode-se considerar que alguns dos filmes produzidos neste trabalho podem ser considerados bons candidatos a eletrólito em PaCOS-TI, sendo o filme produzido com temperatura de deposição de 450°C durante 20 minutos e fluxo de solução de 0,5 mL/min o que apresentou os melhores resultados. Como já mencionado não foram encontrados na literatura trabalhos sobre a produção de eletrólitos de céria-carbonato na forma de filmes. Entretanto, os filmes produzidos por spray-pirólise no presente trabalho foram avaliados tendo apresentado características adequadas à aplicação proposta, isto é: os filmes depositados a 450°C/

0,5mL/min/ 20min se mostraram livres de trincas, com características de óxido semiconductor iônico. Quando este filme é comparado à literatura (Tabela 19), principalmente o trabalho de Wang et al., (2011) que aplicou como hospedeiro o mesmo carbonato (Na_2CO_3), embora utilizando, como matriz, o CDS na formação das pastilhas, o resultado é que o filme apresenta similaridade quanto a sua microestrutura com ausência de fases secundárias e condutividade total superior à relatada por Wang.

5. CONCLUSÕES

5.1 CONCLUSÃO

Foram produzidos e caracterizados filmes de 3C visando sua aplicação como eletrólito em pilhas a combustível de óxido sólido para operação em temperaturas intermediárias (PaCOS-TI) com estrutura planar suportada pelo anodo. Os filmes cerâmicos foram depositados através da técnica de spray-pirólise tendo sido observada a dependência de suas propriedades em relação aos parâmetros de deposição utilizados. Os anodos de NiO-CDG na forma de pastilhas foram produzidos por SPS e também caracterizados. As principais conclusões específicas são apresentadas a seguir:

- As caracterizações morfológica, estrutural e elétrica realizadas nas pastilhas de NiO-CDG apontam para pastilhas com estrutura cristalina similar ao pó utilizado e com redução no tamanho de cristalito de 29,0nm para 21,7nm após a sinterização. As pastilhas se apresentaram com densidade de 91,4%, acabamento visual adequado após o lixamento, e energia de ativação de 0,54 eV. Foi observada a formação da fase Ni no processo de sinterização. Pode-se considerar que a pastilha de NiO-CDG sinterizada por SPS é apropriada para ser utilizada como substrato para deposição de filmes de 3C por spray-pirólise.
- Os fluxos da solução precursora de 1,0 e 2,0 mL/min se mostraram excessivos para deposição de filmes de 3C, pois os filmes apresentaram trincas, quando depositados durante 30 minutos com temperatura de deposição de 350, 400 e 450°C.
- O fluxo da solução precursora de 0,5 mL/min é adequado para deposição de filmes em temperaturas de 400 e 450°C durante 10, 20 e 30 minutos, pois os mesmos apresentaram-se livres de trincas, enquanto os filmes depositados a 350°C por 10, 20 e 30 minutos apresentaram trincas.

- Nos filmes 3C a fase CDG apresentou formação cristalina, após o tratamento térmico, compatível com o padrão JCPDS 01-75-0162 enquanto a fase carbonato se mostrou amorfa.
- Os filmes de 3C apresentaram característica de semiconductor devido ao aumento da condutividade elétrica com o aumento da temperatura de medida.
- Dentre os parâmetros investigados neste trabalho para deposição de filmes de 3C sobre substratos de NiO-CDG por spray-pirólise automático os melhores resultados foram obtidos para filmes depositados com fluxo de solução precursora de 0,5 mL/min, temperatura de deposição de 450 °C durante 20 minutos. Estes filmes apresentaram elevada condutividade elétrica, 5,28 S/cm, energia de ativação na faixa de medida de 400-600°C de 0,50eV, livres de trincas, com boa aderência ao substrato, com baixa rugosidade, livres de fases secundárias.
- A condutividade elétrica total (eletrônica + iônica) dos filmes 3C se apresentou superior a condutividade do 3C na forma mássica relatados na literatura.
- Ficou caracterizada a viabilidade da produção de filmes de 3C por spray pirólise para aplicação como eletrólito em pilhas a combustível de óxido sólido para operação em temperaturas intermediárias (PaCOS-TI) com estrutura planar suportada pelo anodo.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar medidas de estanqueidade dos filmes;
- Separar a contribuição das condutividades iônica e eletrônica para a condutividade total do filme, através da medida por espectroscopia de impedância;
- Depositar e caracterizar filmes compósitos de céria com outros carbonatos como lítio, potássio e suas misturas eutéticas;

- Alterar os parâmetros de sinterização na fabricação dos substratos e investigar seus efeitos na porosidade dos substratos;
- Depositar e caracterizar filmes de 3C sobre substratos que correspondam aos materiais utilizados como catodo da pilha PaCOS.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMADO, R. MATA, L. F. B., GARRIDO, F. M. S., MEDEIROS, M. E. Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações. **Química Nova**, v. 30, p. 189–197. 2007.

ANJANEYA, K. C. Preparation and characterization of $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$ ($x=0.1e0.3$) as electrolyte material for intermediate temperature SOFC. **Solid State Sciences**, v. 26, p. 89-96. 2013

ANSELMITAMBURINI, U.; MAGLIA, F.; CHIODELLI, G.; TACCA, A.; SPINOLO, G.; RIELLO, P.; BUCELLA, S.; MUNIR, Z. A. Nanoscale Effects on the Ionic Conductivity of Highly Doped Bulk. **Advanced functional material**. v. 16, p. 2363–2368. 2006.

ANSELMITAMBURINI, U.; GARAY, J. E.; MUNIR, Z. A.; TACCA, A.; MAGLIA F.; SPINOLO G. Spark plasma sintering and characterization of bulk nanostructured fully stabilized zirconia: Part I. Densification studies, **Journal of Materials Research**, v. 19, p. 3255–3262. 2004

BECKEL, D.; BIEBERLE-HUTTER, A.; HARVEY, A.; INFORTUNA, A.; MUECKE, U. P.; PRESTAT, M.; RUPP, J. L. M.; GAUCKLER, L. J. Thin films for micro solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 173, p. 325-345. 2007.

BENAMIRA, M.; RINGUEDÉ, A.; ALBIN, V.; VANNIER, R-N.; HILDEBRANDT, L.; LAGERGREN, C.; CASSIR, M. Gadolinia-doped ceria mixed with alkali carbonates for solid oxide fuel cell applications: I. A thermal, structural and morphological insight. **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 5546-5554. 2011.

BEZDOROZHEV, O., BORODIANSKA, H., SAKKA, Y., VASYKIV, O. Metal-ceramic nanostructured layered composites for solid fuel cells by spark plasma sintering. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v.13, p. 1-6. 2013.

BESRA, L., LIU, M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). **Progress in Materials Science**, v. 52, p. 1-61. 2007.

BORODIANSKA, H.; BADICA, P.; UCHIKOSHI, T.; SAKKA, Y.; VASYLKIV, O. Nanometric $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-x}$ ceramic prepared by low-pressure

reactive spark-plasma-sintering. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 2535-2539. 2011.

BRAGG, W. H.; BRAGG, W. L. The structure of the diamond. **Nature**, v. 91, p. 277-294. 1913.

CAI, Tongxiang; ZENG, YANWEI; YIN, SHILONG; WANG, LING; LI, Chuanming. Preparation and characterization of $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}(SDC)$ -carbonates composite electrolyte via molten salt infiltration, **Materials Letters**. v. 65, p. 2751-2754. 2011..

CALLISTER Jr., W.D.; RETHWISCH, D. G. (2012). **Ciência e Engenharia de Materiais**. 7. Ed. 623p. São Paulo: LTC, 2012.

CARVALHO, Liliane A. de; ANDRADE, Adalgisa R. de; BUENO, Paulo R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 796-804. 2006.

CHANG, S.; CHOI, J.; CHOI, S.; KIM, H.; OH, I. Evaluation of Ni-YSZ Anode fabricated by Spark Plasma Sintering for SOFC application. **Journal of Korean Powder Metallurgy Institute**, v. 15, p. 405-410. 2008.

CHEN, M., ZHANG, H., FAN, L., WANG C., ZHU, B. Ceria-carbonate-composite for low temperature solid oxide fuel cell Sintering aid and composite effect. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 12309-12316. 2014.

CHENG Y. F., CHIN L. C., CHING S. H., BING H. H. Eletrostatic spray deposition of $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 91, p. 28-35. 2005.

CHINAGLIA, D. L. G.; GOZZI, G.; ALFARO, G. R. A. M.; HESSEL, H. Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 30, n. 4, p. 4504-1-4504-9. 2008.

CHOCKALINGAM R, BASU S. Impedance spectroscopy studies of $GdCeO_2e(LiNa)_2CO_3$ nano composite electrolytes for low temperature SOFC applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 14977-14983. 2011.

CHOI J .J., CHOI J. H., RYU J., HAHN D. B., KIM J. W., AHN C. W., YOON W. H., PARK D. S. Low temperature preparation and characterization of

(La,Sr)(Ga,Mg)O_{3-δ} electrolyte-based solid oxide fuel cells on Ni-support by aerosol deposition. **Thin Solid Films**, v. 546, p. 418-422. 2013.

CULLITY B. D.; STOCK S. R. **Elements of X-ray Diffraction**. 3. ed., New Jersey: Prentice Hall, Inc: 2001.

DAMOS, F. S., MENDES., R. K., KUBOTA, L. T Aplicações de QCM, EIS e SPR na investigação de superfícies e interfaces para o desenvolvimento de (bio) sensores. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 970-979, 2004.

DI J., CHEN M., WANG C., ZHENG J., FAN L. e ZHU B. Samarium doped ceria-(Li/Na)₂CO₃ composite electrolyte and its electrochemical properties in low temperature solid oxide fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 195: p. 4695-4699. 2010.

EUGÉNIO, V. R. S. **Materiais termocrômicos de filme fino**. 2013. 77f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais)-Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal, 2013.

FAN L.; WAN Ch.; CHEN M.; ZHU B. Recent development of ceria based (nano) composite materials for low temperature ceramic fuel cells and electrolyte-free fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 234, p. 154-174. 2013.

FERREIRA, N. S. **Deposição e caracterização de filmes de óxido de zinco dopado com alumínio**. 2008. 98f. Dissertação (Mestrado de Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais)- COPPE/UFRJ-Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

FILIPOVIC, L.; SELBERHERR, S.; MUTINATI, G.; BRUNET, E.; STEINHAEUER, S.; KOCH, A.; TEVA, J.; KRAFT, J.; SIEGERT, J.; SCHRANK, F. Modeling Spray Pyrolysis Deposition, **Proceedings World Congress on Engineering**, London, UK, v. 2, 2013.

FLORES, J. A., RODRIGUEZ, L. A. Materiales para ánodos, cátodos y electrolitos utilizados en celdas de combustible de óxido sólido (PACOS). **Revista Mexicana de Física**, v. 59, p. 66–87. 2013.

FLORIO, D.Z., FONSECA, F.C., MUCCILLO, E.N.S., MUCCILLO, R. Materiais Cerâmicos para Pilhas a Combustível. **Cerâmica**, v. 50, p. 275 - 290. 2004.

FRANCO, J. R. **Deposição eletroforética de nanotubos de carbono**. 2009. 92f. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada)- Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2009.

FU C. Y., CHANG C. L., HSU C. S., HWANG B. H. Electrostatic spray deposition of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 91, p. 28–35. 2005.

GAO, Z., HUANG, J., MAO, Z., WANG, C., Liu, Z. Preparation and characterization of nanocrystalline $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ for low temperature solid oxide fuel cells based on composite electrolyte. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 731-737. 2010.

GELFUSO, M.V., PEREIRA JÚNIOR, F.S., THOMAZINI, D. Influência do defloculante de alumina por eletroforese. **Cerâmica**, v. 49: p. 228 – 231. 2003.

GILISSEN K., STRYCKERS J., VERSTAPPEN P., DRIJKONINGEN J., HEINTGES G.H.L., LUTSEN L., MANCA J., MAES W., DEFERME W. Ultrasonic spray coating as deposition technique for the light-emitting layer in polymer LEDs. **Organic Electronics**, v. 20, p. 31–35. 2015.

GIROTTO, E. M., SANTOS, I.A. Medidas de resistividade elétrica dc em sólidos: como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, v. 25, p. 639-647. 2002.

GOMES, L. C. C. **Filmes de GLDEM depositados por spray-pirólise para aplicação como eletrólito em pilhas a combustível de óxido sólido**. 2012. 78f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais)- Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, Campos dos Goytacazes, 2012.

GROZA, J. R.; GARCIA, M.; SCHNEIDER, J. A. Surface effects in field-assisted sintering. **Journal of Materials Research**, v. 16, p. 286-292. 2001.

GUIMARÃES, V. F. **Filmes de cobaltita férrica de lantânio dopados com estrôncio depositados sobre zircônia estabilizada com ítria (CFLE/ZEI) para aplicação em pilhas PaCOS-TI**. 2013. 186f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais)- Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, Campos dos Goytacazes, 2013.

GUSSO, C., **Preparação, caracterização e propriedades elétricas do eletrólito sólido $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2.9}$** . 2008. 105f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais)- Universidade Federal do Paraná, 105 p. Curitiba, 2008.

HALMENSCHLAGER, C.M. **Obtenção e caracterização de filmes de zircônia estabilizada por ítria através da técnica de spray-pirólise**. 2009. 86f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais)- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

HALMENSCHLAGER, C. M.; de ANDRADE, M. J.; TARRAGÓ, D. P.; Malfatti, C. F. Nanostructured Materials for Energy Applications. In: Bergman CP, de Andrade M. J. (EDS). **Nanostructured Materials for Engineering Applications**. Springer, Berlin, Heidelberg. 2011.

HUANG, J., GAO, Z., MAO, Z. Effects of salt composition on the electrical properties of Samaria-doped ceria/carbonate composite electrolytes for low-temperature SOFCs. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 4270- 4275. 2010.

INAGAKI, T., NISHIWAKI, F., YAMASAKI, S., AKBAY, T., HOSOI, K. Intermediate temperature solid oxide fuel cell based on lanthanum gallate electrolyte. **Journal of Power Sources**, v. 181, p. 274-280. 2008.

JIANG, Y.; SUN, Y.; BRUNO, F.; LI S. Thermal stability of Na_2CO_3 - Li_2CO_3 as a high temperature phase change material for thermal Energy storage. **Thermochimica Acta**, v. 650, p. 88-94. 2017.

JUNG, D. S.; KO, Y. N.; Kang, Y. K.; PARK, S. Recent progress in electrode materials produced by spray pyrolysis for next-generation lithium ion batteries. **Advanced Powder Technology**, v. 25, p. 18–31. 2014.

KHALIPOVA O. S.; LAIR V. RINGUEDÉ A. Electrochemical synthesis and characterization of Gadolinia-Doped Ceria thin films. **Electrochimica Acta**, v. 116, p. 183– 187. 2014.

KHARTON, V. V.; FIGUEIREDO, F. M.; NAVARRO, L.; NAUMOVICH, E.N.; KOVALEVSKY A. V.; YAREMCHENKO A. A.; VISKUP A. P.; CARNEIRO A.; MARQUES F. M. B.; FRADE, J. R. Ceria-based materials for solid oxide fuel cells. **Journal of Materials Science**, v. 36, p. 1105-1117. 2001.

KIM, J.; LEE, T.; PARK, K.; SEO Y.; KIM, K.; SONG, S.; PARK, B.; PARK, J. Electrochemical properties of dual phase neodymium-doped ceria alkali carbonate composite electrolytes in intermediate temperature. **Journal of Power Sources**, v. 275, p. 563-572. 2015.

KLEITZ, M.; DESSEMOND, L.; STEIL, M. C. Model for ion-blocking at internal interfaces in zirconia. **Solid State Ionics**, v. 75, p.107-115. 1995.

LEITE, Ozéas dos Santos. **Eletrólitos para pilhas PaCOS-TI derivados de filmes de GLDEM**. 2017. 153f. Tese (Doutorado em engenharia e ciência dos materiais do PPGECEM/UENF) - Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, Campos dos Goytacazes- RJ, 2017.

LIM, C.; LEE, K. Characterization of core-shell structured Ni@GDC anode materials synthesized by ultrasonic spray pyrolysis for solid oxide fuel cells. **Ceramics International**, v. 42; p.13715–13722. 2016.

LIN, S.E.; KUO Y. L.; CHOU, C. H.; WEI W. C. J. Characterization of electrolyte films deposited by using RF magnetron sputtering a 20mol% gadolinia-doped ceria target. **Thin Solid Films**, v. 518; p. 7229–7232. 2010.

LIU, X.; MENG, X.; HAN, D.; WU, H.; ZENG, F.; ZHAN, Z. Impregnated nickel anodes for reduced-temperature solid oxide fuel cells based on thin electrolytes of doped LaGaO₃. **Journal of Power Sources**, v. 222, p. 92–96. 2013.

LUO, Z.; WU, Z.; XU, X.; DU, M.; WANG, T.; JIANG, Y. Impact of substrate temperature on the microstructure, electrical and optical properties of sputtered nanoparticle V₂O₅ thin films. **Vacuum**, v. 85, p. 145-150. 2010.

MAZAN M. O.; JEREZ J. M.; SOLDATI, A; NÚÑEZ, P.; LARRONDO, S. A. Fe-doped ceria nanopowders synthesized by freeze-drying precursor method for electrocatalytic applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, Issue 1, 11 January, p. 3981-3989. 2015.

MEKHILEF, S.; SAIDUR, R.; SAFARI, A; Comparative study of different fuel cell technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.16, p. 981-989. 2012.

NASCIMENTO, A.; MOHALLEN, N. Materiais usados na constituição dos principais componentes de pilhas a combustível de óxido sólido. **Cerâmica**, v. 55: p. 46-52. 2009.

NASSAR, E. J.; CIUFFI, K. J.; GONÇALVES, R. R.; MESSADDEP, Y.; SIDNEY, J. L. R. Filmes de titânio-silício preparados por "spin" e "dip-coating". **Química Nova**, v. 26, p. 674-677. 2003.

NEAGU, R.; PEREDNIS, D.; PRINCIVALLE, A.; DJURADO, E. Zirconia coatings deposited by electrostatic spray deposition. Influence of the process parameters. **Surface & Coatings Technology**, v. 200, p. 6815-6820. 2006.

OHRING, M. **Materials Science of Thin Films**. 2. ed. Hoboken, New Jersey: Department of Materials Science and Engineering Stevens Institute of Technology, 817p. 2002.

OLIVEIRA, A. L. M. **Síntese e Caracterização de pós e filmes de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$** 2013. 234f. Tese (Doutorado em Química) - João Pessoa – PB, Universidade Federal da Paraíba (Brasil) e Université de Rennes 1 (França), 2013.

PATAKANGAS, J.; MA, Y.; JING, Y.; LUND, P.; Review and analysis of characterization methods and ionic conductivities for low-temperature solid oxide fuel cells (LT-SOFC). **Journal of Power Sources**, v. 263, p. 315-331. 2014.

PESSANHA JÚNIOR, L. A. F. **Sinterização de compósitos de tib-2ah via plasma pulsado aplicado a ferramenta de corte**. 2014. 175f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, Campos dos Goytacazes, 2014.

PIRES, Filipe Oliveira. **Elaboração e caracterização de filmes finos para catodo e pilhas a combustível de óxido sólido**. 2009. 116f. Dissertação (Mestrado em Química do ICEx./DQ./UFMG)– Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, Belo Horizonte, 2009.

RAZA, R; WANG, X; MA, Y; ZHU, B. Study on calcium and samarium co-doped ceria-based nanocomposite electrolytes. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 6491-6495. 2010.

ROCHA, Oséias Pereira. **Implementação de um sistema de spray-pirólise automatizado para deposição de filmes cerâmicos com gradiente de funcionalidade e dispositivos multicamadas**. 2017. 171f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais do PPGECEM/UENF) - Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, Campos dos Goytacazes- RJ, 2017.

RODRIGO, K.; WANG, H.J.; HEIROTH, S.; PRYDS, N.; KUHN, L.T.; ESPOSITO, V.; LINDEROTH, S.; LIPPERT, T. Nanostructured PLD-grown gadolinia doped ceria: Chemical and structural techniques”. **Applied Surface Science**, v. 257 (12), p. 5341-5346. 2011.

SARIBOGA, V.; ÖZDEMİR, H.; ÖKSÜZÖMER M. A. F. Cellulose templating method for the preparation of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_{2.815}$ (LSGM) solid oxide electrolyte. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, p. 1435–1446. 2013.

SCHÖBER T. Composites of ceramic high-temperature proton conductors with inorganic compounds. **Electrochemical Solid- State Lett**, v. 8: A, p. 199-200. 2005.

SHAIKH, S. P. S.; MUCHTAR, A.; SOMALU, M.R. A review on the selection of anode materials for solid-oxide fuel cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p. 1–8. 2015.

SONG, B.; KIM, K.; KIM, H. Effect of Sintering Temperature on the Microstructure and Mechanical Properties of Solid Oxide Fuel Cell Anode Fabricated by Spark Plasma Sintering. **Journal of Korean Powder Metallurgy Institute**, v. 20, p. 425-431. 2013.

SORA, I. N.; PELOSATO, R.; SIMONE, A.; MONTANARO, L.; MAGLIA, F.; CHIODELLI, G. Characterization of LSGM films obtained by electrophoretic deposition (EPD). **Solid States Ionics**, v. 177, p. 1985 – 1989. 2006.

SOUZA, J. **Produção e Caracterização de Filmes de CDG depositados sobre substratos de Quartzo e NIO-CDG por spray-pirólise**. 2012. 116f. - Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais)- Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, Campos dos Goytacazes, 2012.

STEELE, B. C. H. Appraisal of $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{O}_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500 °C. **Solid State Ionics**. v. 129, p. 95-110. 2000.

SUN, H.; MA, W. ; YU, J.; CHEN, X.; SEN, W.; ZHOU, Y. Preparation and characterization of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-d}$ thin film electrolyte deposited by RF magnetron sputtering on the porous anode support for IT-SOFC. **Vacuum**, v. 86, p. 1203-1209. 2012.

TAN, W.; FAN, L.; RAZA, R.; KHAN, M. A.; ZHU, B. Studies of modified lithiated NiO cathode for low temperature solid oxide fuel cell with ceria-carbonate composite electrolyte. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 370-376. 2013.

WANG, X.; MA, Y.; LI, S.; KASHYOUT, A.; ZHU, B.; MUHAMMED, M. Ceria based nanocomposite with simultaneous proton and oxygen ion conductivity for low-

temperature solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 2754-2758. 2011.

WANG, X.; MA, Y.; ZHU, B. State of the art ceria-carbonate composites (3C) electrolyte for advanced low temperature ceramic fuel cells (LTCFCs). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 19417-19425. 2012.

WANG S., KOBAYASHI T., DOKIYA M., HASHIMOTO T., (2000) "Electrical and Ionic Conductivity of Gd - Doped Ceria." The Electrochemical Society.

WILLIAMS, M. C. (2002); Fuel Cell Handbook, 6. ed., U. S. Department of Energy. West Virginia, EG&G Technical Services, Inc.;

XIA, C; LI, Y; TIAN, Y; LIU, Q; ZHAO, Y; JIA, L, et al., A high performance composite ionic conducting electrolyte for intermediate temperature fuel cell and evidence for ternary ionic conduction." **Journal of Power Sources**, v. 188, p. 156-162. 2009.

XIA, C.; LI, Y.; TIAN, Y.; LIU, Q.; ZHAO, Y.; JIA, L.; LI, Y. Intermediate temperature fuel cell with a doped ceria-carbonate composite electrolyte. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 3149-3154. 2010.

ZHEN, Y. D. ; TOK, A. I. Y.; JIANG, S. P., TOEY, B.; BOEY, F. Y. C. Fabrication and performance of gadolinia-doped ceria-based intermediate-temperature solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 178, p. 69-74.

YOON, B. Y.; KIM, J. H.; BAE, J. Effects of infiltrated Sr and Mn doped LaCrO_3 on porous $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ scaffolds used as anodes in solid oxide fuel cells. **Solid State Ionics**, v. 249-250, p. 26-33. 2013.

ZHANG, L., LAN R, XU X, TAO S, JIANG Y, KRAFT A. A high performance intermediate temperature fuel cell based on a thick oxide-carbonate electrolyte. **Journal of Power Sources**, v. 194, p. 967-971. 2009.

ZHAO, Y.; XIA, C.; JIA, L.; WANG, Z.; LI, H.; YU, J.; LI, Y. Recent progress on solid oxide fuel cell: Lowering temperature and utilizing non-hydrogen fuels. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p.16498-16517. 2013.

ZHENG, K.; ŚWIERCZEK, K.; ZAJĄC, W.; KLIMKOWICZ, A. Rock salt ordered-type double perovskite anode materials for solid oxide fuel cells. **Solid State Ionic**, v. 257, p. 9-16. 2014.

ZHU, B.; MAT, M. D. Studies on dual phase ceria-based composites in electrochemistry. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 1, p. 383–402. 2006. Disponível em: https://www.iwe.kit.edu/english/3014_3406.php. Acesso em: 20 mar. 2015.

7. ANEXOS:

7.1.– Anexo I- ficha padrão jcpds para NiO.

Name and formula

Reference code:	01-078-0643
ICSD name:	Nickel Oxide
Empirical formula:	NiO
Chemical formula:	NiO

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Fm-3m
Space group number:	225
a (Å):	4,1760
b (Å):	4,1760
c (Å):	4,1760
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Calculated density (g/cm ³):	6,81
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	72,83
Z:	4,00
RIR:	4,74

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Alloy, metal or intermetallic Corrosion ICSD Pattern
Quality:	Calculated (C)

Comments

ICSD collection code:	061544
Test from ICSD:	No R value given. At least one TF missing.

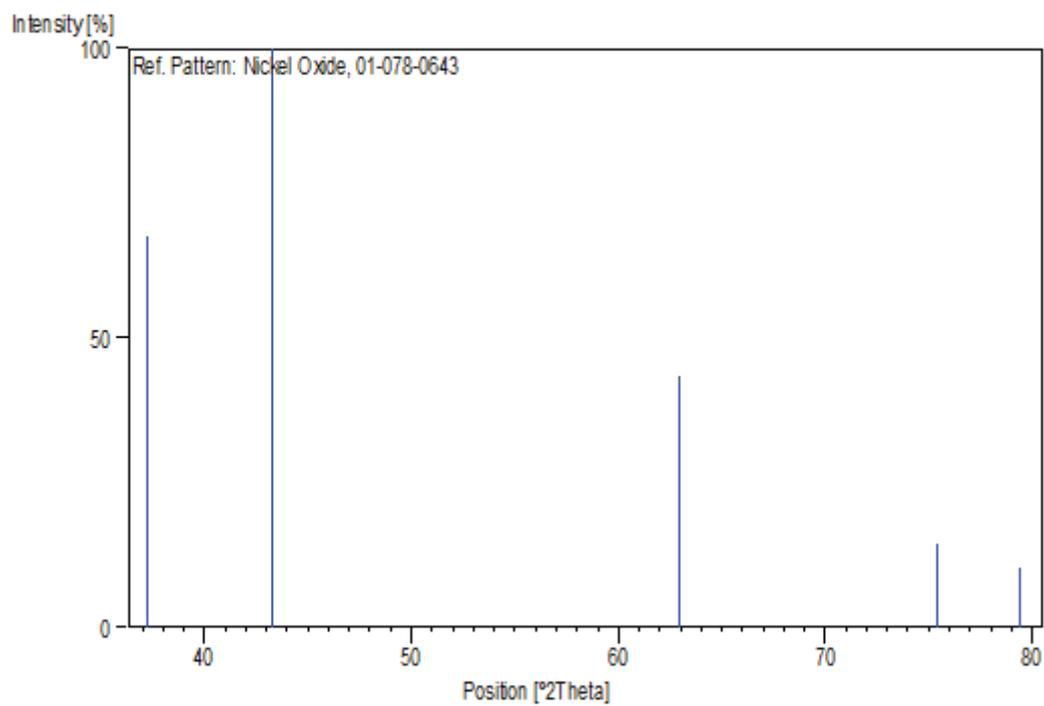
References

Primary reference:	<i>Calculated from ICSD using POWD-12++</i> , (1997)
Structure:	Schmahl, N.G., Barthel, J., Eikerling, G.F., <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> , 332 , 230, (1964)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	2,41101	37,264	67,6
2	2	0	0	2,08800	43,298	100,0
3	2	2	0	1,47644	62,896	43,4
4	3	1	1	1,25911	75,437	14,3
5	2	2	2	1,20551	79,432	10,4

Stick Pattern



7.2.– Anexo II- ficha padrão jcpds para CDG.**Name and formula**

Reference code:	01-075-0162
ICSD name:	Gadolinium Cerium Oxide
Empirical formula:	Ce _{0.8} Gd _{0.2} O _{1.9}
Chemical formula:	Gd _{.20} Ce _{.80} O _{1.90}

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Fm-3m
Space group number:	225
a (Å):	5,4230
b (Å):	5,4230
c (Å):	5,4230
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Calculated density (g/cm ³):	7,24
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	159,48
Z:	4,00
RIR:	14,35

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic ICSD Pattern
Quality:	Calculated (C)

Comments

ICSD collection code:	028796
Test from ICSD:	No R value given. At least one TF missing.

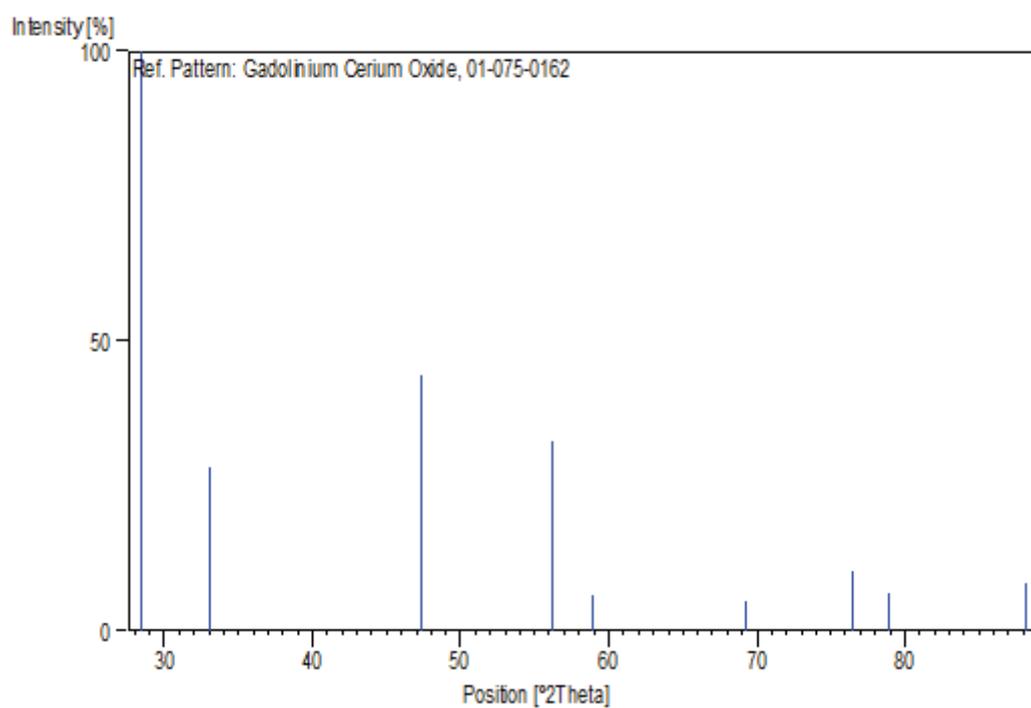
References

Primary reference:	<i>Calculated from ICSD using POWD-12++</i> , (1997)
Structure:	Brauer, G., Gradinger, H., <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> , 276 , 209, (1954)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	3,13097	28,485	100,0
2	2	0	0	2,71150	33,008	28,3
3	2	2	0	1,91732	47,376	44,0
4	3	1	1	1,63510	56,212	32,6
5	2	2	2	1,56549	58,951	6,0
6	4	0	0	1,35575	69,246	5,1
7	3	3	1	1,24412	76,509	10,3
8	4	2	0	1,21262	78,875	6,4
9	4	2	2	1,10697	88,192	8,3

Stick Pattern



7.3.– Anexo III- ficha padrão jcpds para Ni.

Name and formula

Reference code:	01-070-1849
Mineral name:	Nickel
ICSD name:	Nickel
Empirical formula:	Ni
Chemical formula:	Ni

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Fm-3m
Space group number:	225
a (Å):	3,5250
b (Å):	3,5250
c (Å):	3,5250
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Calculated density (g/cm ³):	8,90
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	43,80
Z:	4,00
RIR:	7,44

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Mineral Alloy, metal or intermetallic ICSD Pattern
Quality:	Calculated (C)

Comments

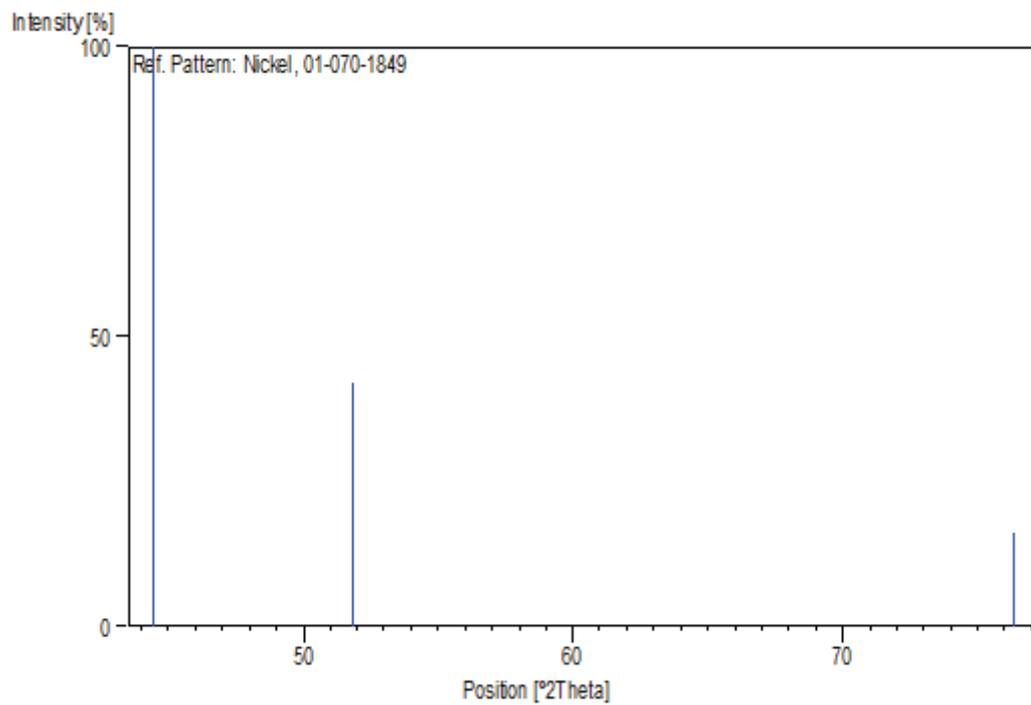
General comments:	This entry was previously Na ₃ AlBeSi ₂ O ₈ , ICSD 004334
Additional pattern:	See PDF 87-712.
ICSD collection code:	044767
Test from ICSD:	No R value given. At least one TF missing.

References

Primary reference:	<i>Calculated from ICSD using POWD-12++</i>
Structure:	Diament, R., <i>Met. Corros.-Ind.</i> , 31 , 167, (1956)

Peak list

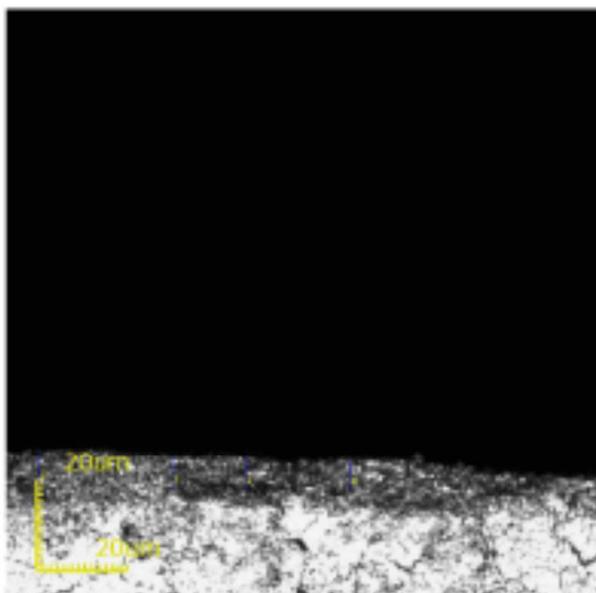
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	2,03516	44,481	100,0
2	2	0	0	1,76250	51,832	41,9
3	2	2	0	1,24628	76,352	16,1

Stick Pattern

7.4. – Anexo IV- Relatório estatístico da medida de espessura dos filmes.



Report Title

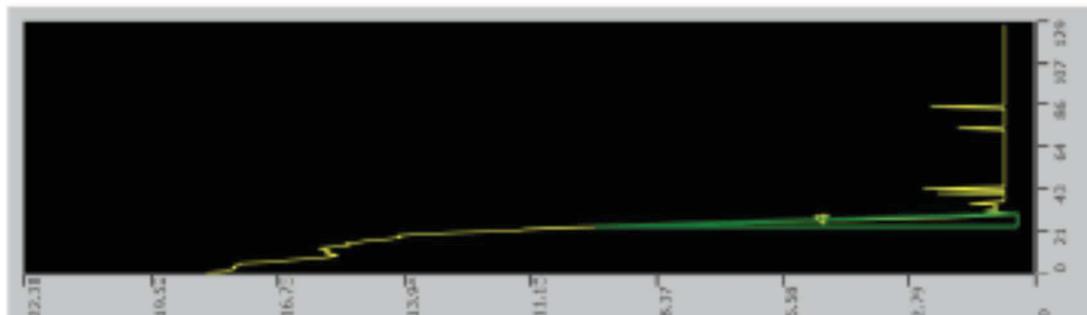


User ID: ADMIN
 User name: Administrator
 Description: FIRST ADMINISTRATOR USER

180417_125816
 [Acquisition parameters]
 Scanning mode: XYZ fast scan
 Image size[pixels]: 1024X1024
 Image size[µm]: 129x129
 Objective lens: MPLAPONLEXT50x
 Zoom: 2x
 DIC: Off

Comment

No.	Result	Width[µm]	Height[µm]	Length[µm]	Angle[°]	File name
<input checked="" type="checkbox"/>	1	7.545	10.006	12.532	52.980	180417_1258
<input checked="" type="checkbox"/>	2	6.916	11.139	13.111	58.162	180417_1258
<input checked="" type="checkbox"/>	3	7.042	11.714	13.667	58.986	180417_1258
<input checked="" type="checkbox"/>	4	6.791	9.315	11.528	53.909	180417_1258
Count		4	4	4	4	4
Average		7.074	10.543	12.710	56.009	
Min.		6.791	9.315	11.528	52.980	
Max.		7.545	11.714	13.667	58.986	
Range		0.755	2.398	2.140	6.006	
σ		0.331	1.083	0.914	3.005	
3σ		0.992	3.250	2.743	9.014	
Tolerance		Off	Off	Off	Off	Off
Upper tolerance		0	0	0	0	
Standard		0	0	0	0	
Lower tolerance		0	0	0	0	



7.5.– Anexo V- ficha padrão jcps para carbonato de sódio

Name and formula

Reference code: 00-001-1166
PDF index name: Sodium Carbonate Oxide
Empirical formula: CNa_2O_3
Chemical formula: Na_2CO_3

Crystallographic parameters

Crystal system: Unknown
Measured density (g/cm^3): 2,51
RIR: -

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD
Subfiles: Inorganic
Quality: Blank (B)

Comments

Color: White
Melting point: 851

References

Primary reference: Hanawalt et al., *Anal. Chem.*, **10**, 475, (1938)
Optical data: *Handbook of Chemistry and Physics*

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1				3,43000	25,956	8,0
2				3,22000	27,681	12,0
3				2,96000	30,168	80,0
4				2,85000	31,362	2,0
5				2,70000	33,153	20,0
6				2,60000	34,467	60,0
7				2,54000	35,308	60,0
8				2,36000	38,101	100,0
9				2,25000	40,041	40,0
10				2,18000	41,385	60,0
11				2,11000	42,824	4,0
12				2,02000	44,833	14,0
13				1,95000	46,535	40,0
14				1,88000	48,376	40,0
15				1,83000	49,787	2,0
16				1,79000	50,978	4,0
17				1,71000	53,547	25,0
18				1,67000	54,937	12,0
19				1,62000	56,783	12,0
20				1,57000	58,765	25,0
21				1,52000	60,899	8,0
22				1,48000	62,728	16,0
23				1,45000	64,179	6,0
24				1,42000	65,703	4,0
25				1,39000	67,307	8,0
26				1,35000	69,583	4,0

Stick Pattern