

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Elton Régis Arnemann

**DESENVOLVIMENTO DE COLETORES DE CORRENTE À BASE DE
Ti/NbN PARA ELETRÓLISE PEM DA ÁGUA**

SANTA MARIA, RS
2019.

Elton Régis Arnemann

**DESENVOLVIMENTO DE COLETORES DE CORRENTE A BASE DE Ti/NbN
PARA ELETRÓLISE PEM DA ÁGUA**

Trabalho Final de Graduação apresentado ao Curso de Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS) como requisito parcial para obtenção de grau de **Bacharel em Engenharia Mecânica**.

Orientador: Prof. Natália de Freitas Daudt

Santa Maria, RS
2019

AGRADECIMENTOS

A realização e concretização deste trabalho não se deve só a mim, mas sim a várias pessoas que participaram e contribuíram de alguma forma na minha trajetória ao longo do curso. Assim, agradeço especialmente:

- Aos meus pais Ilói Anildo Arnemann e Gerda Marli Arnemann, meus irmãos Everton Robson Arnemann e Aline Rubiane Arnemann por toda confiança e suporte depositadas em mim desde o começo até o fim desta jornada.
- A minha orientadora Prof. Dr. Natália de Freitas Daudt por todo apoio, orientação e conhecimento compartilhado.
- Ao Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos da UFSM (LMMM) e a Angélica Schneider pelo apoio na realização do estudo.
- Ao Laboratório de Soldagem e Microscopia Eletrônica da UFSM (LASOMET).
- Ao Laboratório de Materiais da UFN e em especial ao Prof. Dr. Luis Otávio Bulhões pelo apoio no estudo.
- A Universidade Federal de Santa Maria por proporcionar o desenvolvimento do estudo.
- A todos os professores pelo conhecimento transmitido, em especial ao corpo docente do curso de Engenharia Mecânica da UFSM.
- A todos meus colegas e amigos por ter contribuído de alguma forma nesta caminhada.

RESUMO

Eletrolisadores se destacam por sua boa performance para conversão de energia elétrica em energia química. Os eletrolisadores do tipo membrana trocadora de prótons (Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell – PEMEC) possuem alto potencial para aplicação em unidades de produção de hidrogênio. Porém, para isso é necessário um aumento de sua durabilidade, que está relacionada à corrosão dos coletores de corrente durante sua operação, afetando a performance e vida útil. O presente trabalho tem como objetivo investigar a microestrutura e as propriedades eletroquímicas de substratos de titânio poroso com um filme fino de nitreto de nióbio na eletrólise PEM (*Proton Exchange Membrane*) da água, e avaliar seu potencial para aplicação como coletores de corrente. Neste estudo, filmes finos de nitreto de nióbio foram depositados em substratos de titânio poroso através da técnica de *magnetron sputtering*. Os substratos de titânio foram previamente produzidos por uma técnica da metalurgia do pó (*tape casting*), a qual permitiu a fabricação de substratos porosos com porosidade de 30 a 35% em volume. Os filmes finos de NbN foram crescidos utilizando um reator de plasma com um alvo de nióbio de 99,9 % de pureza em uma atmosfera de nitrogênio. As amostras foram analisadas por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e submetidas a ensaios eletroquímicos. As análises feitas indicaram que a deposição de um filme fino de nitreto de nióbio em substratos de titânio poroso melhorou as propriedades eletroquímicas do substrato e aumentou sua proteção contra corrosão, confirmando seu potencial para aplicação como coletores de corrente.

PALAVRAS-CHAVE: Coletores de corrente, eletrolisadores, substrato de titânio poroso, nitreto de nióbio, filme fino.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Comparação entre métodos de armazenamento de energia sem emissões de carbono	9
Figura 2 - Eletrólise da água	10
Figura 3 - Diagrama esquemático da produção de hidrogênio a partir da energia solar	11
Figura 4 - Diagrama esquemático da produção de hidrogênio a partir da energia eólica	12
Figura 5 - Comparação entre os eletrolisadores do tipo AEC, PEMEC e SOEC.....	12
Figura 6 - Rede de energia para geração de hidrogênio usando a eletrólise da água	13
Figura 7 - Representação da eletrólise PEM e da célula a combustível PEM.....	15
Figura 8 - Eletrolisador PEM	15
Figura 9 - Processo de Tape Casting.....	20
Figura 10 - Ilustração de um sistema de magnetron sputtering	21
Figura 11 - Equipamento utilizado para difração de raio X	24
Figura 12 - Célula eletrolítica utilizada para os ensaios eletroquímicos	25
Figura 13 - Potenciostato utilizado para a coleta de dados dos ensaios eletroquímicos	26
Figura 14 - Variação de potencial versus tempo na voltametria de varredura linear .	27
Figura 15 - Variação de potencial versus tempo na voltametria cíclica.....	28
Figura 16 - Difração de Raios X do substrato de titânio e dos filmes de NbN depositados a 400 C° por 60 min e 120 min.....	30
Figura 17 - Difração de Raios X do substrato de titânio e dos filmes de NbN depositados a 500 C° por 60 min e 120 min	31
Figura 18 - Efeito da temperatura nas fases formadas de NbN formada em substratos de Ti.....	31
Figura 19 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do substrato de Titânio (A), da amostra Ti + NbN depositado a 500°C por 1 hora : superfície da amostra (B), interface região com e sem filme (C) e seção transversal da amostra com filme (D	32
Figura 20 - Curvas obtidas a partir dos ensaios de voltametria cíclica.....	34
Figura 21 - Curvas de polarização	34
Figura 22 - Curvas de polarização log J(A/cm ²) vs E.	35
Figura 23 – Difração de Raio X do substrato antes e depois dos ensaios	36
Figura 24 - Difração de Raio X de substratos com filme de NbN antes e depois dos ensaios	37
Figura 25 - MEV do substrato de titânio (A), substrato de titânio polarizado (B) e substrato de titânio revestido com NbN por 120min a 500 C° polarizado (C.....	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Variação dos Parâmetros de deposição.....	23
--	----

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	6
2 OBJETIVOS	8
3 REVISÃO DE LITERATURA	9
3.1 ELETRÓLISE DA ÁGUA	10
3.2 ELETROLISADORES DO TIPO MEMBRANA TROCADORA DE PRÓTONS (PEM)	12
3.2.1 Funcionamento de um eletrolisador PEM.....	15
3.2.2 Coletor de Corrente	16
3.3 DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS POR MAGNETRON SPUTTERING	18
3.4 NITRETO DE NIÓBIO	18
4 MATERIAIS E MÉTODOS	20
4.1 MATERIAS DE PARTIDA.....	20
4.2 DEPOSIÇÃO DE NbN POR <i>MAGNETRON SPUTTERING</i>	21
4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	23
4.3.1 Difração de Raio X	23
4.3.2 Microscópio Eletronico de Varredura (MEV)	24
4.3.4 Voltametria	25
4.3.4.1 Voltametria de Varredura Linear	27
4.3.4.2 Voltametria Cíclica.....	28
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES DÍSICAS DOS FILMES DE NITRETO DE NIÓBIO	30
5.1.1. Efeito do tempo de deposição	30
5.1.2 Efeito da temperatura de deposição.....	31
5.1.3 Caracterização Microestrutural.....	32
5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS.....	33
5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS APÓS OS ENSAIOS ELETROQUÍMICOS.....	36
6 CONCLUSÃO	39
7 PERSPECTIVAS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	40
REFERÊNCIAS	41

1 INTRODUÇÃO

A produção de energia elétrica segura, confiável e acessível é um dos grandes desafios globais que têm impulsionado diversos países a buscar fontes renováveis e sustentáveis para geração de energia. A disponibilidade e a oferta de energia elétrica no sistema brasileiro têm sofrido, em determinadas épocas, situações de crise de abastecimento, contribuindo, de certa forma, para a limitação do crescimento econômico do país. Isso se deve, principalmente, à composição da matriz energética ser, em maior parte, de origem hídrica, sendo, portanto, dependente do regime de chuvas.

No intuito de amenizar a crise energética o governo brasileiro tem investido em energia eólica e solar como uma estratégia para aumentar a produção de energia nos meses de menor volume de chuva. No entanto, as fontes de energias renováveis, em geral, são intermitentes; e, por isso, requerem o uso de dispositivos eletroquímicos para o armazenamento e conversão de grandes quantidades de energia.

Ainda no que se refere ao armazenamento de energias renováveis, o hidrogênio é frequentemente considerado o melhor meio de armazenar energia proveniente de fontes renováveis e intermitentes. Nesse sentido, Miranda argumenta que vivemos uma transição energética em nível global, que levará a substituição da matriz energética baseadas em combustíveis fósseis por energias renováveis e limpas como a energia solar e eólica (MIRANDA, 2017). Tendo em vista que o hidrogênio pode ser produzido a partir da quebra da molécula da água utilizando eletricidade de fontes renováveis, o mesmo têm grande potencial para estocar e converter energia, proporcionando essa transição para um sistema energético ambientalmente sustentável. O hidrogênio serve como combustível limpo e renovável para as células combustíveis que, por sua vez, podem substituir os motores a combustão, reduzindo as emissões de gases poluentes.

Com a crescente capacidade de geração de energia por fontes renováveis que já superam a faixa de Gigawatts (HYDROGEN COUNCIL JANUARY , 2017), é necessário um sistema de armazenamento que possa suprir tal crescimento. Dessa forma, os eletrolisadores, utilizados para converter água em hidrogênio, podem ser uma solução sustentável e, ao mesmo tempo, são adequadas para se acoplar em fontes de energia eólica e solar.

Existem métodos bem desenvolvidos para produzir o hidrogênio, dentre os quais destaca-se a eletrólise da água, não apenas por ser um método simples, mas também por poder utilizar recursos energéticos renováveis, tais como o vento ou os painéis fotovoltaicos. Nessa perspectiva, os desafios para melhorar a utilização deste método consistem em reduzir os custos de produção, de manutenção, além de aumentar a confiança, a durabilidade e a segurança. Ademais, há a possibilidade de rentabilizar o subproduto oxigênio pois é um gás industrial e medicinal muito importante (PEREDO, 2012).

Dentre os métodos para a eletrólise da água, destaca-se a eletrólise do tipo membrana trocadora de prótons (*“Proton Exchange Membrane”* - PEM), devido à sua grande eficiência, logo a eletrólise PEM é considerada um método promissor para a produção de hidrogênio com recurso às energias renováveis.

Diante do exposto, é relevante ressaltar que a eletrólise da água representa apenas 4% da produção mundial de hidrogênio. No entanto, melhorias tecnológicas podem tornar a sua produção muito mais atrativa para o futuro. Por conseguinte, como opção em longo prazo, a produção de H₂ através da fotoeletrólise da água por PEM, também contribuirá para o aumento no uso de energias renováveis (PEREDO, 2012).

A tecnologia PEM já deu passos significativos em direção a comercialização, todavia sua durabilidade precisa de melhorias consideráveis para poder competir com fontes de energia convencionais. A durabilidade de um eletrolisador está relacionada com a degradação dos coletores de corrente, os quais se degradam sob condições operacionais prolongadas e cíclicas em ambiente corrosivo. Com a degradação dos coletores de corrente, as propriedades eletroquímicas de conversão de energia elétrica em energia química são afetadas, reduzindo diretamente sua eficiência e o tempo de vida do eletrolisador.

Com base no panorama exposto, este trabalho busca contribuir com o tema apresentado através do desenvolvimento de um estudo envolvendo substratos a base de Ti/NbN na eletrólise PEM da água.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho apresenta como objetivos:

- Depositar uma camada protetiva a base de nitreto de nióbio em substratos de titânio poroso.
- Avaliar a microestrutura e as propriedades eletroquímicas dos substratos a base de Ti/NbN na eletrólise PEM da água.
- Investigar o potencial de estruturas de Ti/NbN para aplicação como coletores de corrente.

3 REVISÃO DE LITERATURA

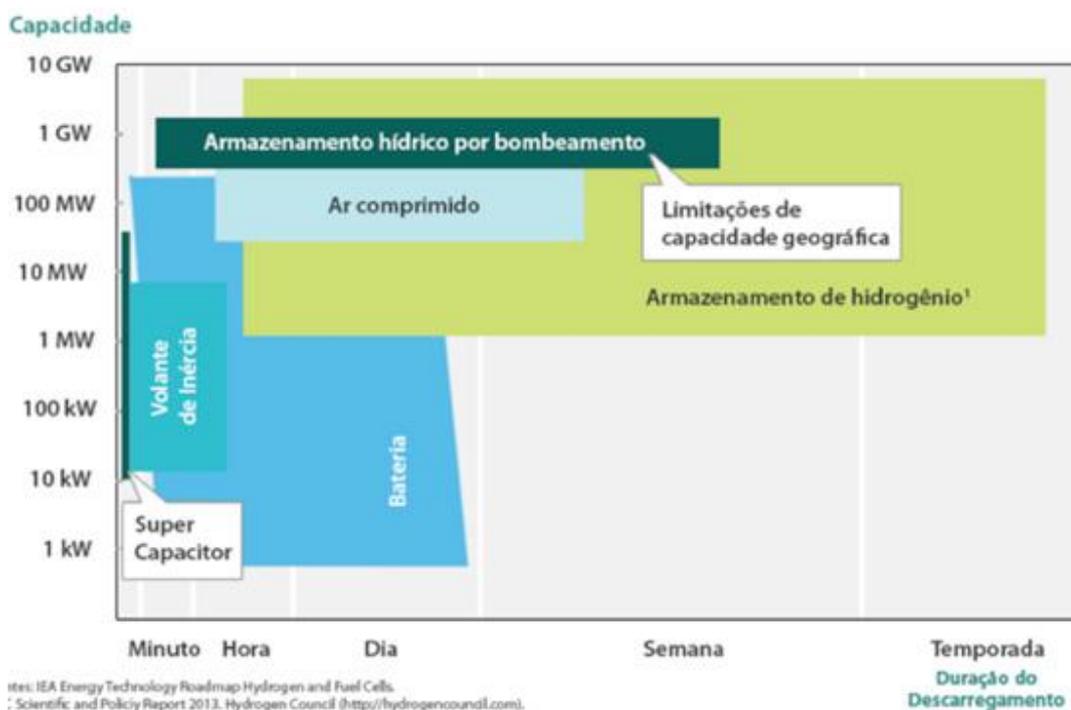
O hidrogênio tem grande capacidade para ser usado como combustível por ser um ótimo portador de energia limpa e versátil. Como fonte de energia elétrica, o hidrogênio pode ser utilizado em células a combustível que fazem o caminho inverso do eletrolisador. Também vale destacar que o hidrogênio é muito utilizado nas indústrias química, alimentícia, mecânica e siderúrgica.

Segundo Carnieletto (2011), o hidrogênio pode ter um papel crítico em uma infraestrutura energética nova e descentralizada, pois pode fornecer energia para indústrias, residências e veículos em pequena e larga escala. O hidrogênio possui vantagens em relação aos demais combustíveis por ser renovável, possuir densidade energética superior e não ser tóxico. O hidrogênio também se destaca por ser uma forma eficiente de armazenar energia sem emissões de carbono em comparação aos métodos tradicionais.

Em consonância à análise de (MIRANDA, 2017), os supercapacitores e volantes de inércia têm capacidade de pequena à média, com tempos muito pequenos para o descarregamento. As baterias armazenam potências maiores, desde que não seja por tempos elevados. Ainda podem-se realizar armazenamentos de energia como ar comprimido e, através do bombeamento hídrico com potências elevadas, por tempo de descarregamento da ordem de grandeza de semanas. O hidrogênio é capaz de armazenar elevadas potências por tempos prolongados, o que o caracteriza como um portador de energia com grande capacidade de armazenamento. A eletrólise da água é a forma mais eficiente de produzir hidrogênio.

A figura 1 apresenta uma comparação entre diferentes formas de armazenamento de energia, relacionando potência armazenada e o tempo para descarregá-la.

Figura 1 - Comparação entre métodos de armazenamento de energia sem emissões de carbono

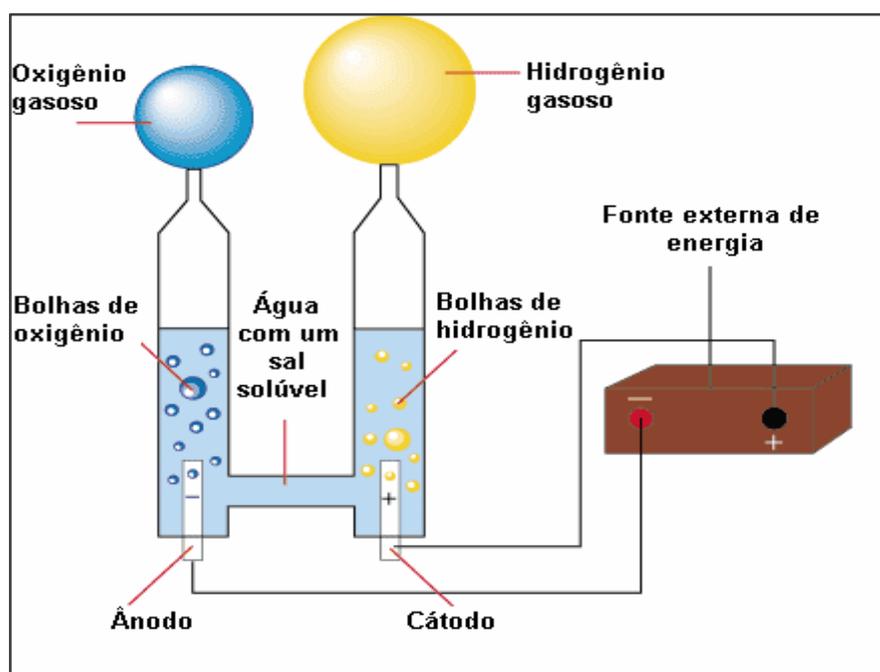


Fonte: HYDROGEN COUNCI (2017, p.7)

3.1 ELETRÓLISE DA ÁGUA

A eletrólise da água é um método que utiliza eletricidade para quebrar a molécula da água em hidrogênio e oxigênio como apresentado na figura 2.

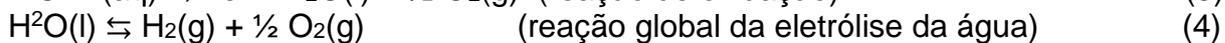
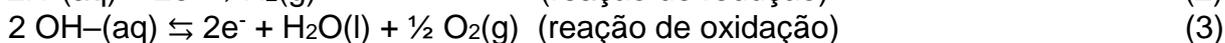
Figura 2 - Eletrólise da água



Fonte: SILVA (2016, p. 124).

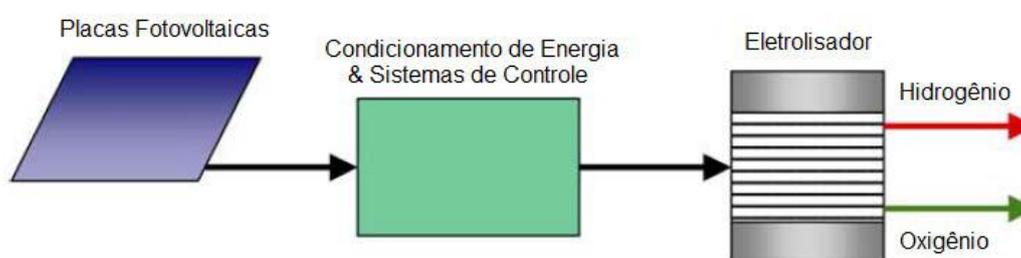
De acordo com Silva, a passagem de uma corrente elétrica contínua na água quebra as ligações covalentes entre os átomos de hidrogênio e oxigênio formando íons H^+ e OH^- (hidroxila). O H^+ é descarregado no cátodo (pólo negativo) formando H_2 por uma reação de redução, e o OH^- é descarregado no ânodo (pólo positivo) por uma reação de oxidação, produzindo O_2 . Assim, o H_2 se concentra no cátodo e, o O_2 produzido se concentra no ânodo (SILVA, 2016).

As reações da eletrólise podem ser visualizadas nas equações:



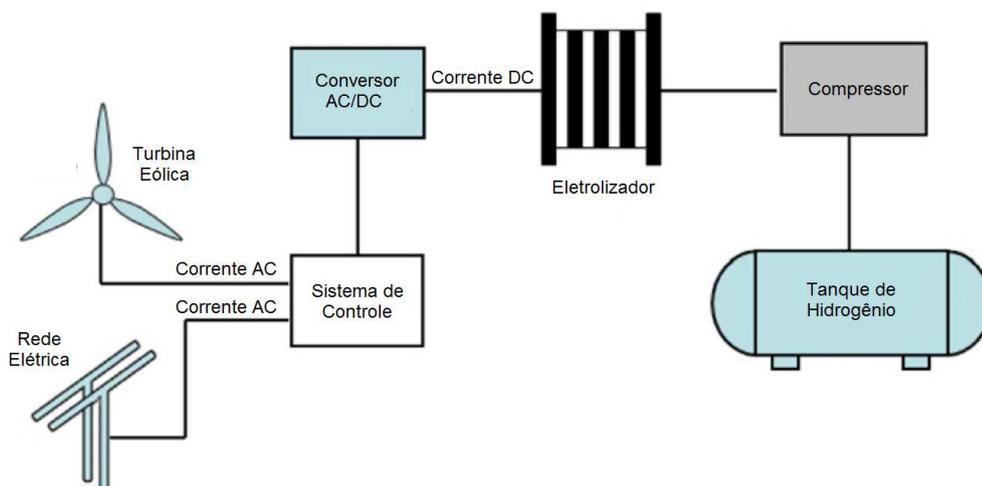
Diante do aumento da geração de energia elétrica por meio de fontes renováveis como a solar e a eólica, a eletrólise da água pode assumir um papel importante na produção de hidrogênio como forma de armazenamento de energia para posterior consumo, já que essas fontes de energia, embora renováveis, são intermitentes. Desta maneira, o Brasil é privilegiado em termos de radiação solar e potencial eólico se comparado com a Alemanha, destaque mundial na produção de energia elétrica através de painéis fotovoltaicos e turbinas eólicas. Logo, há um grande campo a ser explorado na área de energias limpas renováveis, e seu armazenamento. As figuras 3 e 4 apresentam diagramas esquemáticos da produção de hidrogênio a partir da energia solar e eólica, respectivamente.

Figura 3 - Diagrama esquemático da produção de hidrogênio a partir da energia solar



Fonte: BRAGA (2015, p. 37).

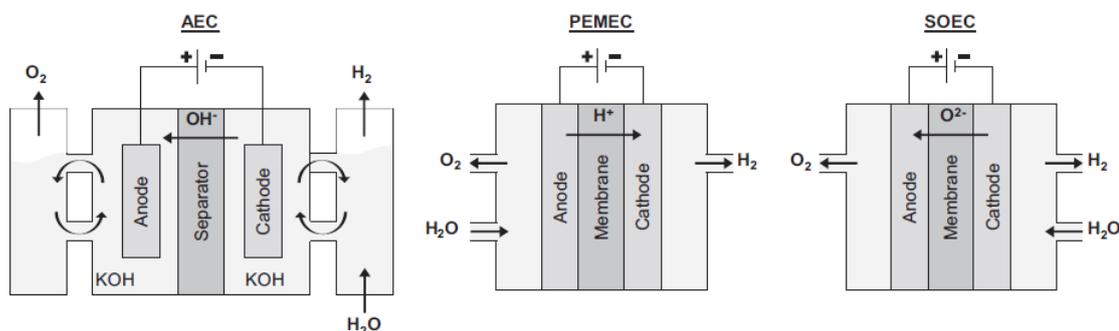
Figura 4 - Diagrama esquemático da produção de hidrogênio a partir da energia eólica



Fonte: BRAGA (2015, p.39).

As principais tecnologias disponíveis, atualmente, para eletrólise da água são: os eletrolisadores alcalinos (AEC), que são formados por eletrodos, uma membrana separadora com microporos e uma solução de um eletrólito alcalino; eletrolisadores de óxido sólido (Solid Oxide Electrolysis Cell - SOEC), que são formados por um condutor eletrolítico iônico de alta densidade e dois eletrodos porosos; e, os eletrolisadores do tipo membrana trocadora de prótons (Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell - PEMEC), que são o tema deste estudo. A figura 5 apresenta uma ilustração do funcionamento dos três eletrolisadores citados.

Figura 5 - Comparação entre os eletrolisadores do tipo AEC, PEMEC e SOEC



Fonte: SCHMIDT (2017, p. 30471).

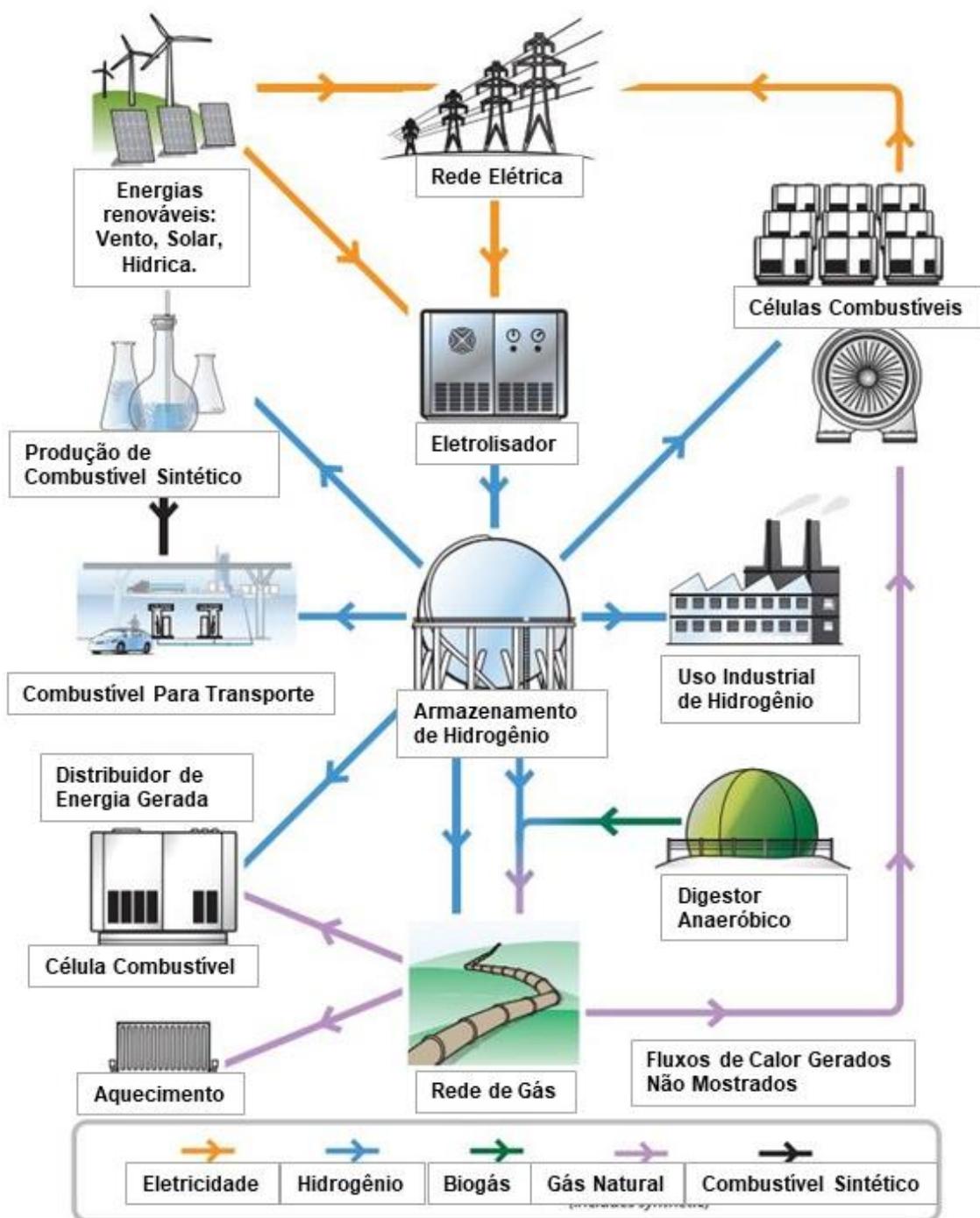
3.2 ELETROLISADORES DO TIPO MEMBRANA TROCADORA DE PRÓTONS (PEM)

Um eletrolisador baseado na tecnologia PEM apresenta diversas vantagens sobre o convencional eletrolisador alcalino, como, por exemplo, uma maior eficiência energética (HOLLADAY et al., 2009). A eficiência de um eletrolisador PEM alcança de 55% até 70% (TURNER et al., 2008). Sendo assim, os eletrolisadores possuem alto potencial para aplicação em unidades de produção de hidrogênio, porém esse sistema necessita de grandes melhoras de sua durabilidade, o que está relacionado com a degradação dos coletores de corrente.

Segundo Silva (2011), as maiores vantagens de um eletrolisador do tipo PEM, em relação aos alcalinos, são a maior eficiência energética, maior segurança, por não possuírem eletrólitos básicos altamente corrosivos, além de permitirem projetos mais compactos devido a densidades maiores e a possibilidade de operar sob pressão para o aumento da produtividade de hidrogênio. Desta forma, são adequados para aplicações estacionárias e móveis. Schmidt (2017) afirma que o eletrolisador do tipo PEM oferece maior segurança e confiabilidade, maior pureza do gás e a possibilidade de produzir gases pressurizados sem entradas de energia adicionais.

Diante disso, os eletrolisadores do tipo PEM têm potencial para serem aplicados na produção de hidrogênio, a partir da energia elétrica proveniente de fontes renováveis como eólica, solar e de usinas hidrelétricas. O eletrolisador também produz oxigênio que é normalmente descartado, porém este pode ser utilizado para outros fins como mencionado anteriormente. A figura 6 mostra um diagrama esquemático de uma rede de energia para geração hidrogênio usando a eletrólise da água.

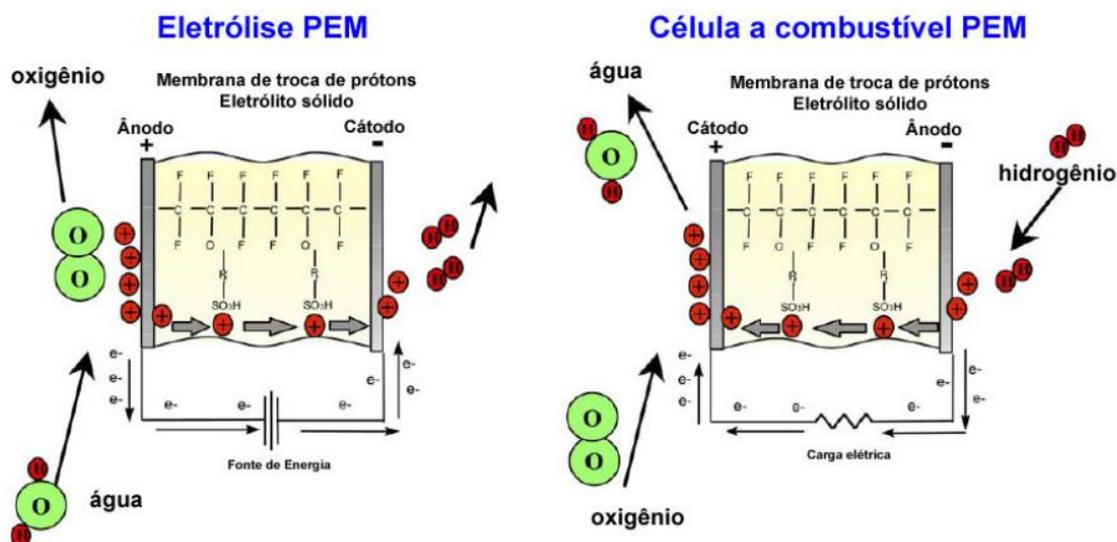
Figura 6 - Rede de energia para geração de hidrogênio usando a eletrólise da água



Fonte: Adaptado de SANTOS (2013, p. 17).

O hidrogênio produzido pelo eletrolisador pode posteriormente ser convertido em energia elétrica novamente através de uma célula combustível, como a célula combustível do tipo PEM (Proton Exchange Membrane Fuel Cell - PEMFC). PEMFC utiliza um processo inverso ao da célula de eletrólise e resulta apenas em água, sem danos ao meio ambiente. A figura 7 ilustra a diferença entre a eletrólise PEM e da célula a combustível PEM.

Figura 7 - Representação da eletrólise PEM e da célula a combustível PEM

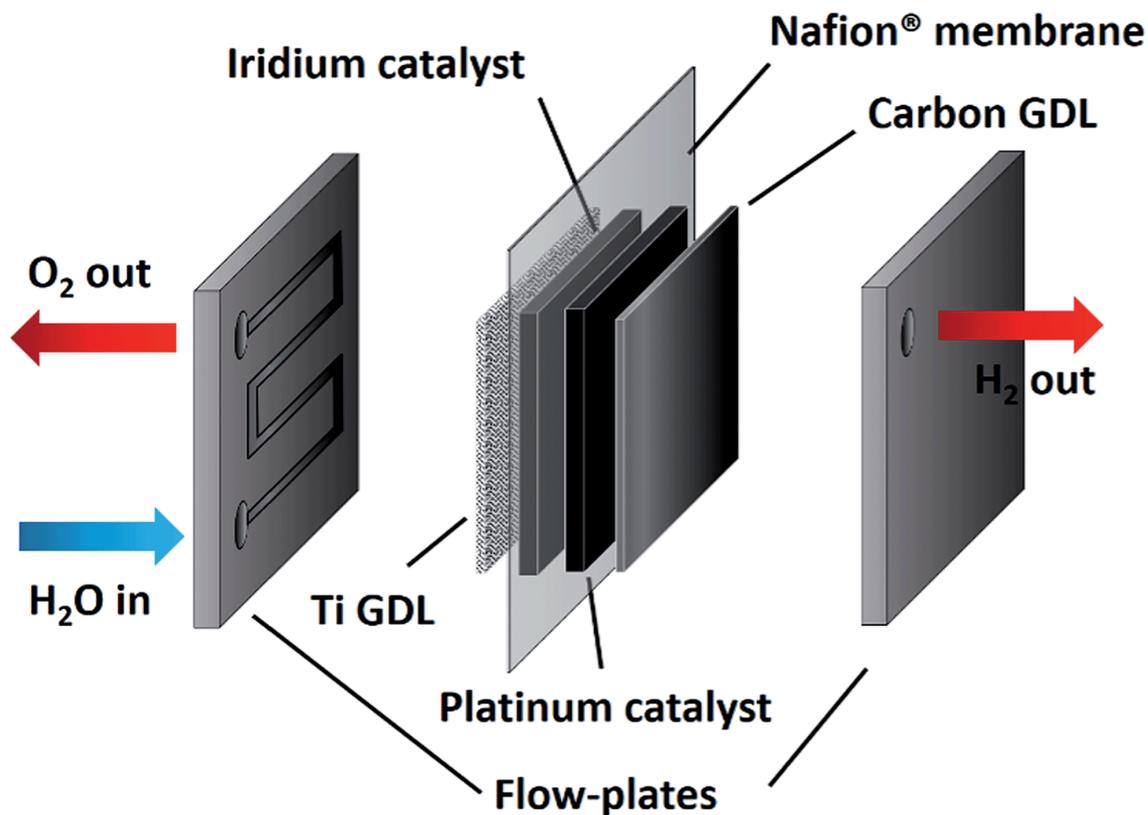


Fonte: SILVA (2016, p.124).

3.2.1 Funcionamento de um eletrolisador PEM

Em eletrolisador PEM, a molécula da água é quebrada em hidrogênio e oxigênio através da aplicação de uma corrente elétrica. A alimentação da água é feita no ânodo, onde a molécula é decomposta em íons de oxigênio, hidrogênio e elétrons. Os cátions H^+ são transportados por meio de uma membrana polimérica, a qual permite a sua passagem até o cátodo. No cátodo, o H^+ é recombinado com os elétrons e tem-se a formação do gás hidrogênio (MARSHALL et al., 2007). A figura 8 ilustra o funcionamento de um eletrolisador PEM.

Figura 8 - Eletrolisador PEM



Fonte: SILVA (2016, p. 124).

A célula eletrolítica, do tipo membrana trocadora de prótons possui duas placas condutoras de eletricidade, dois canais de alimentação, um cátodo, um ânodo e uma membrana polimérica. Os canais de alimentação servem para injetar água e retirar os gases que são produtos da eletrólise. Nos eletrodos ocorrem as reações eletroquímicas e a membrana serve como eletrólito quando umedecida.

A temperatura de operação do eletrolisador PEM está na faixa de 80 °C a 100 °C, as pressões entre 1 bar a 70 bar e, o consumo médio de energia elétrica em torno de 6 kWh/m³ de hidrogênio produzido. Atualmente, o maior eletrolisador deste tipo necessita de 2,3 MW para produzir 1046 Kg de hidrogênio por dia. A eficiência global, incluindo o aproveitamento do calor produzido, situa-se em torno de 80% a 90% e sua vida útil é de aproximadamente 17 anos.

3.2.2 Coletor de Corrente

O coletor de corrente é um meio poroso colocado entre a membrana PEM e a placa bipolar nos dois lados do eletrodo. As principais funções do coletor de corrente, em uma PEMEC, são semelhantes às da camada difusora de gases (GDL) na

PEMFC, ou seja, a condução elétrica entre os eletrodos, a placa bipolar e o transporte eficiente de gás do eletrodo para os canais de fluxo, além de fornecer suporte mecânico para a membrana (HIROSHI, 2012).

No ânodo do eletrolisador PEM, a água é introduzida e depois decomposta em oxigênio molecular, prótons e elétrons. O gás oxigênio produzido volta para o canal de fluxo por difusão, através do coletor de corrente anódico (HIROSHI, 2012). Se o oxigênio produzido não for removido com eficiência, o canal do ânodo será bloqueado, limitando, assim, o transporte de massa e, conseqüentemente, isso afetará a eficiência global do eletrolisador. Logo, o transporte de massa eficiente de líquido e gás, através do coletor de corrente anódico, é crucial para uma operação estável do eletrolisador PEM.

Um coletor de corrente ideal deve apresentar alta resistência à corrosão, grande área de superfície ativa, alta performance eletrolítica e durabilidade. Uma grande área de superfície ativa está relacionada com uma alta porosidade, que segundo (GRIGORIEV, 2008) facilita a remoção de gás das interfaces entretanto aumenta a resistência ôhmica das placas.

Em relação a resistência à corrosão, em células a combustível PEMFC típicas, o carbono é usado como GDL em ambos os lados dos eletrodos. No entanto, em um eletrolisador PEM o carbono não pode ser utilizado no eletrodo de oxigênio (lado anódico), porque o potencial do ânodo durante a operação de eletrólise é altamente catódico e com isso tende a corroer o carbono (HIROSHI, 2012). Diante disso, o titânio (Ti) é um material adequado para aplicação em coletores de corrente em um eletrolisador PEM pois apresenta boa condutividade elétrica e estabilidade térmica (KIM, 2016).

No entanto uma camada de óxido de titânio (TiO_2) tende a se formar na superfície do Ti durante a operação do eletrolisador, causando a deterioração da condutividade elétrica e limitando a performance do eletrolisador. Uma alternativa para evitar a formação do filme de TiO_2 citada na literatura é, através da adição de um filme fino de platina ou ouro. Filmes de platina ou ouro evitam a oxidação do titânio aumentando a eficiência dos coletores de corrente, porém aumentam consideravelmente o custo de produção (CARMO, 2013). Uma alternativa aos caros revestimentos a base de ouro ou platina, é a utilização de revestimentos a base de nitretos como o nitreto de nióbio. O NbN tem uma condutividade elétrica maior que

óxido de titânio e deverá influenciar positivamente nas propriedades de superfície em relação a estabilidade e condutividade elétrica.

3.3 DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS POR MAGNETRON SPUTTERING

Magnetron sputtering pode ser definido como um processo de revestimento por plasma, onde o material a ser depositado é ejetado pelo bombardeamento de íons na superfície do alvo. A câmara de vácuo da máquina é preenchida com um gás de trabalho, como, por exemplo, o argônio. Com a aplicação de uma tensão elevada, o plasma é criado, fazendo com que íons de argônio ejetem material da superfície do alvo e o depositem no material a ser revestido (substrato). Com isso, tem-se a formação de uma fina camada de revestimento sobre o substrato ou um filme fino como é comumente chamado (SCHNEIDER, 2017).

Um filme fino é uma camada com uma dimensão muito pequena em relação as demais de um determinado material depositado sobre um substrato, normalmente a espessura é inferior a pouquíssimos micrometros. O filme apresenta propriedades únicas que não são observadas no material convencional, são resultantes do processo de crescimento atômico, como o efeito de tamanho, caracterizado pela espessura, orientação cristalina preferencial e aspectos multicamadas (WASA, 2004).

Para a formação do filme fino, nos substratos do presente trabalho, foi utilizado o nitrogênio como gás reativo. O nitrogênio quando introduzido na câmara de vácuo, reage com o material ejetado do alvo de nióbio, formando, assim, um filme fino de nitreto de nióbio sobre a superfície da amostra. Sendo que as propriedades do filme como a composição, a fase cristalina, a orientação cristalina preferencial, a espessura e a microestrutura são controladas pelas condições de deposição (quantidade de gás, tempo e temperatura do processo).

3.4 NITRETO DE NIÓBIO

Nitreto binários como o nitreto de nióbio, principalmente na forma hexagonal apresentam boas propriedades mecânicas como alta dureza e resistência mecânica. Nesse sentido, Havey (1997) afirma que revestimentos de nitreto de nióbio (NbN) são adequados para proteção de componentes de rolamentos em ambientes extremos como os encontrados em rolamentos de turbinas.

O nitreto de nióbio também apresenta propriedades como resistência à corrosão, boa estabilidade térmica, alta condutividade e alto ponto de fusão. Isto indica que o NbN tem potencial para ser aplicado como filmes finos e revestimentos em eletrodos, microeletrônica, sensores e supercondutores eletrônicos (ZENGHU, *et al.*, 2004).

A deposição de filmes finos de nitreto de nióbio pode ser feita através de diversas técnicas físicas ou químicas. No entanto, o foco deste trabalho é utilizar a técnica de *magnetron sputtering*. Como já mencionado anteriormente, as condições de deposição irão influenciar nas propriedades do filme. Nessa perspectiva, Schneider (2017) diz que propriedades como estequiometria, estrutura cristalina e morfologia dos filmes são afetadas pelas condições de deposição.

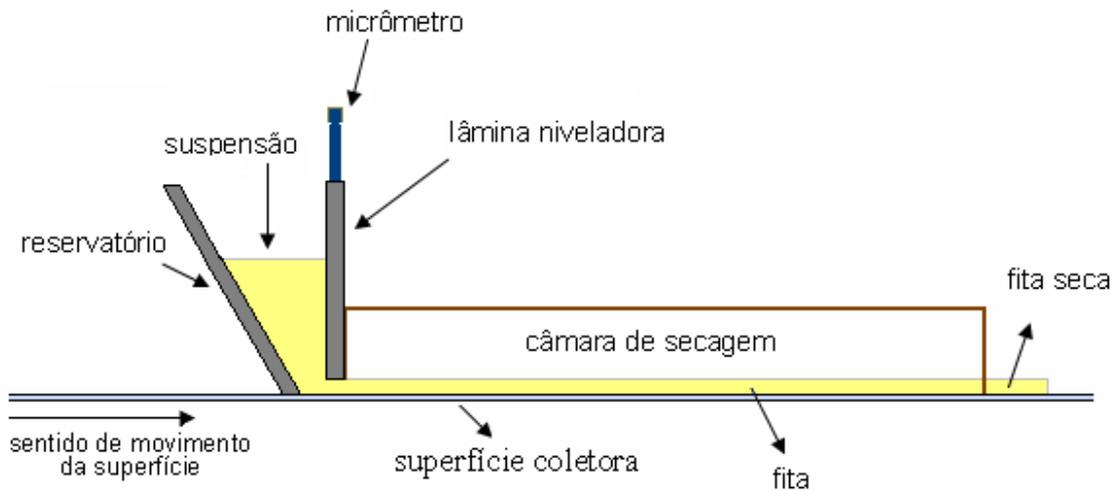
4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAS DE PARTIDA

Estruturas de Ti produzidas a partir de pós elementares de titânio formado por partículas esféricas com tamanho inferior a 45 μm , produzidas usando a técnica da metalurgia do pó conhecida como *tape casting* (colagem de fita), foram utilizadas como substratos para deposição dos filmes de NbN.

A técnica de *tape casting* é utilizada comercialmente para produzir substratos cerâmicos e estruturas multicamadas, sendo indicada para produção de produtos cerâmicos que necessitem de grandes áreas e pequenas espessuras. Na figura 9 pode-se observar uma representação do processo de colagem de fitas e seus princípios básicos envolvidos. Conforme Dias (2008), a formação da fita tem início com o preenchimento do reservatório por uma suspensão de viscosidade moderada que, para o presente trabalho, como material de preenchimento utilizou-se uma mistura de pó de titânio, álcool, ligante e plastificantes. No fundo do reservatório há uma abertura limitada pela altura da lâmina niveladora, que pode ser ajustada com o auxílio de um micrômetro. Sob o reservatório, uma superfície coletora (esteira) move-se com velocidade constante, previamente estabelecida. A altura da lâmina niveladora bem como a velocidade com que a superfície coletora passa sob o reservatório e a viscosidade da suspensão são parâmetros decisivos na determinação da espessura de fitas cerâmicas. Para acelerar a secagem, pode ser empregada uma câmara de secagem em que a fita recém conformada é exposta a um fluxo de ar com temperatura controlada.

Figura 9 - Processo de *Tape Casting*



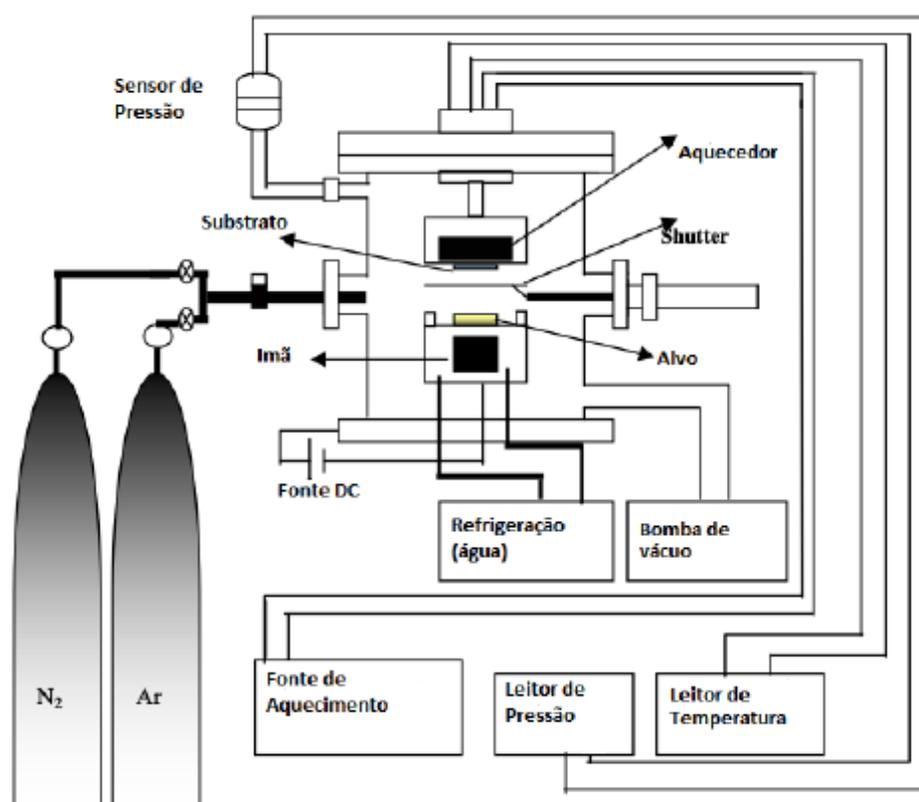
Fonte : DIAS (2008, p. 449).

Essa tecnologia permitiu a produção de substratos porosos com aproximadamente 350 μm de espessura e porosidade bem definida de 30 a 35% em volume. Para a posterior deposição dos filmes finos nos substratos, os mesmos foram preparados em amostras de 15 mm X 15 mm.

4.2 DEPOSIÇÃO DE NbN POR *MAGNETRON SPUTTERING*

Os filmes finos de nitreto de nióbio foram depositados nos substratos pela técnica de *magnetron sputtering* utilizando um reator de plasma com um alvo de nióbio de 99,9 % de pureza em atmosfera nitretante, como mostra a figura 10.

Figura 10 - Ilustração de um sistema de magnetron sputtering



Fonte: SCHNEIDER (2017, p. 57).

Os parâmetros de deposição foram definidos com base na descrição do processo de *magnetron sputtering*, mencionada na dissertação de Schneider (2017).

O processo de deposição seguiu os passos descritos a seguir:

1º Passo : A câmara do reator foi evacuada até uma pressão de base de 5×10^{-7} Torr. Em seguida, o Argônio foi introduzido na câmara e teve sua pressão mantida em 2,3 mTorr. Essa pressão foi mantida pelo controle da entrada de gás na câmara, através de um controlador de fluxo e da abertura da bomba de vácuo.

2º Passo: Empregando uma baixa potência na fonte de aquecimento (20 W), uma diferença de potencial foi aplicada ao alvo, gerando o plasma. Esse potencial foi mantido por 10 minutos com o intuito de remover eventuais camadas de óxido que tenham se formado sobre o alvo.

3º Passo: O gás reativo nitrogênio (N₂) foi introduzido na câmara. Este foi responsável pela atmosfera nitretante. A potência do equipamento foi elevada a 100 W e mantida até o fim da deposição. Assim, o gás N₂ reagiu com o material ejetado do alvo (Nb) formando o filme fino de NbN sobre a amostra.

Seguindo os passos descritos acima, foram produzidas 10 amostras variando os parâmetros tempo e temperatura, com o propósito de formar filmes com diferentes espessuras e estequiometrias. As amostras e seus respectivos parâmetros variados estão descritos na tabela 1.

Tabela 1 - Variação dos Parâmetros de deposição

AMOSTRAS DE Ti + NbN	Nº DE AMOSTRAS	LADOS DEPOSITADOS	TEMPERATURA DE DEPOSIÇÃO (°C)	TEMPO DE DEPOSIÇÃO (min)
A	2	2	400	60
B	4	1	400	120
C	2	2	500	60
D	2	1	500	120

Fonte: Autor.

4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

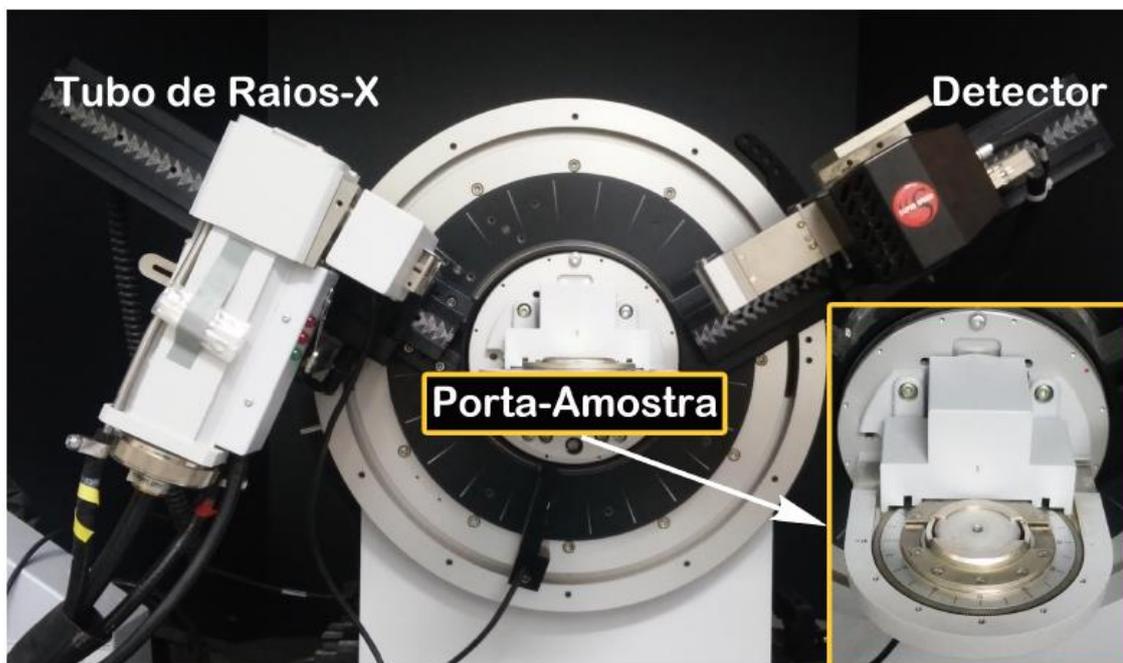
4.3.1 Difração de Raio X

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais metálicos. O difratograma permite obter informações sobre composição, estrutura cristalina, grau de cristalinidade e tamanho de grão a partir das posições, intensidades e larguras dos picos de difração. Quando o material analisado não está em forma de pó, como é o caso dos filmes finos observa-se frequentemente a intensificação de alguns picos devido às orientações cristalinas preferenciais (Cullity,1978).

Para a realização das medidas difração de raios X das amostras, foi utilizado o equipamento *Bruker D8-Advance* que se encontra no LMMM (Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos) , exibido na figura 11. O difratômetro contém

goniômetro na geometria *Bragg-Brentano* ($\theta - 2\theta$), tubo de raios X com alvo de cobre (radiação cobre $K\alpha$) e detector *LinxEye* semiconductor de tiras de silício.

Figura 11 - Equipamento utilizado para difração de raio X



Fonte: SCHNEIDER (2017, p. 28).

4.3.2 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura utiliza um feixe de elétrons de alta energia que sistematicamente percorre (varre) a superfície da amostra. A interação deste feixe com a amostra gera um grande número de sinais na superfície da amostra ou perto dela. A captação destes sinais por detectores é a base para a formação da imagem da superfície da amostra.

A microestrutura das amostras antes e após a deposição dos filmes finos de NbN foi analisada através de MEV, utilizando um Microscópio JEOL JSM 6360 (Jeol, USA).

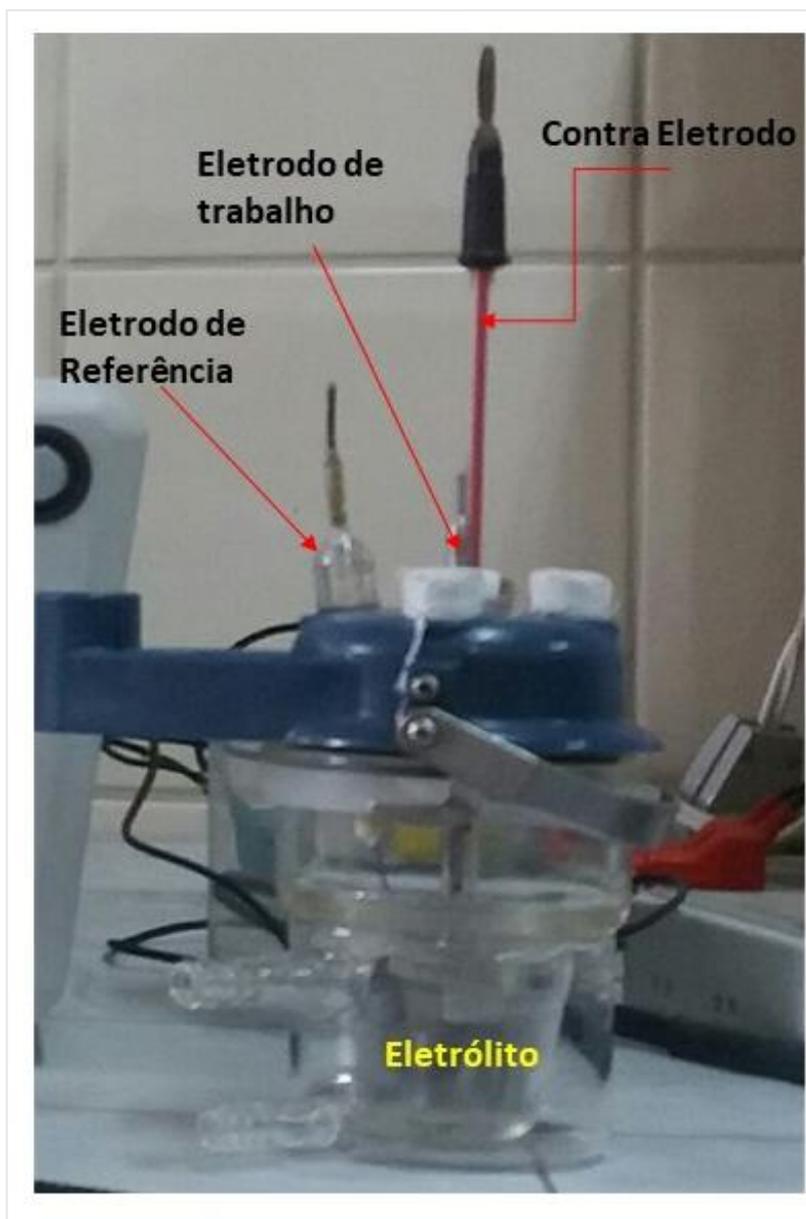
Para análise da seção transversal e medição da espessura dos filmes as amostras foram preparadas metalograficamente. A preparação metalográfica constitui em um corte utilizando uma cortadeira com disco de diamante e refrigeração com água, embutimento em uma resina acrílica, lixamento em água corrente com lixas de granulometria variando de 100 a 1200 e posterior polimento com pasta de diamante.

4.3.4 Voltametria

A voltametria é uma técnica eletroquímica de obtenção de informações qualitativas e quantitativas de um eletrodo (metal ou liga) a partir do registro de curvas de corrente-potencial, feitas durante a eletrólise desse eletrodo em uma célula eletroquímica.

Neste trabalho, a célula eletroquímica foi constituída por um eletrodo de trabalho (amostras a serem analisadas), um contra eletrodo de platina (Pt) e um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl). Os eletrodos foram submersos em um eletrólito constituído de uma solução de ácido fosfórico na concentração de 0,1M. A figura 12 ilustra a célula eletroquímica.

Figura 12 - Célula eletrolítica utilizada para os ensaios eletroquímicos



Fonte: Autor.

Os ensaios de voltametria foram feitos utilizando um Potenciostato PGSTAT302 da Metrohm Autolab. O aparato está configurado para utilização conforme apresentado na figura 13.

Figura 13 - Potenciostato utilizado para a coleta de dados dos ensaios eletroquímicos



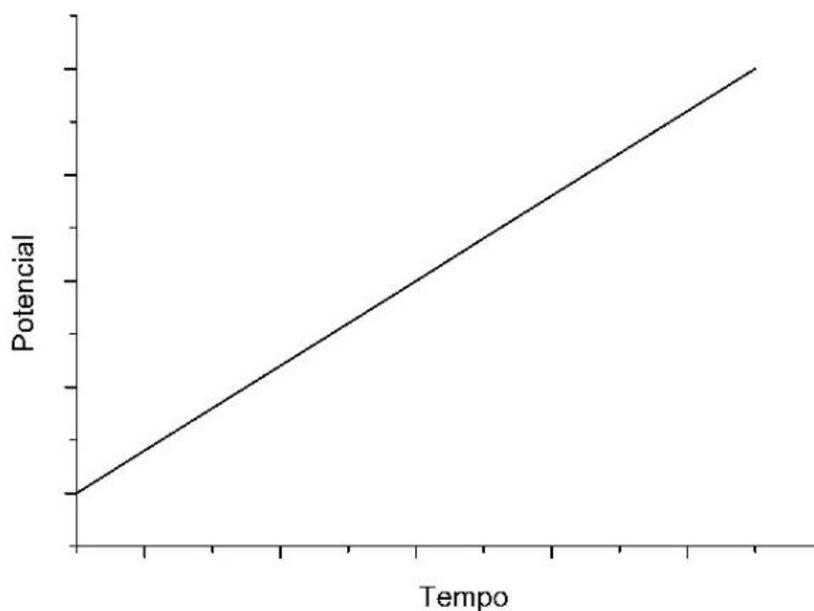
Fonte: Autor.

Quando a tensão é imposta pelo potenciostato aos elementos da célula eletroquímica, uma corrente circula entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de platina através do eletrólito. A corrente e a tensão são medidas em relação ao eletrodo de referência, e os dados obtidos são armazenados no computador para posterior análise.

4.3.4.1 Voltametria de Varredura Linear

A voltametria de varredura linear consiste no varrimento linear de potencial entre um eletrodo de trabalho e um de referência, inseridos no eletrólito a analisar, no sentido positivo entre valores de potencial definidos como inicial e final. A figura 14 mostra a variação de potencial em função do tempo.

Figura 14 - Variação de potencial versus tempo na voltametria de varredura linear



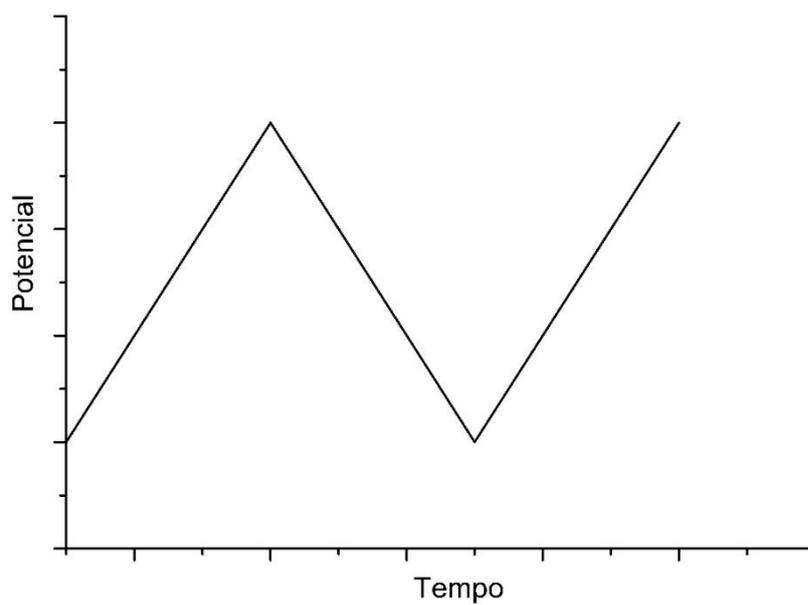
Fonte: Autor.

Os valores de potencial inicial foram de $-0,2\text{ V}$ a $0,2\text{ V}$, respectivamente. Sendo feita duas varreduras lineares para cada amostra, na velocidade de varrimento de 2mV/s .

4.3.4.2 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é semelhante a voltametria de varrimento linear, com potenciais de início e fim definidos. Porém, quando se atinge o valor final, inverte-se a direção do varrimento de potencial até o valor definido como inicial. O ciclo pode ser efetuado uma vez (1 ciclo), ou repetido em ciclos múltiplos. A figura 15 mostra a variação de potencial em função do tempo na voltametria cíclica.

Figura 15 - Variação de potencial versus tempo na voltametria cíclica



Fonte: Autor.

Para cada amostra foram feitos dois ciclos de varrimento de potencial em uma velocidade de varrimento de 100mV/s, onde os valores de inicial e final de potencial foram definidos de 0 a 2,2 V respectivamente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

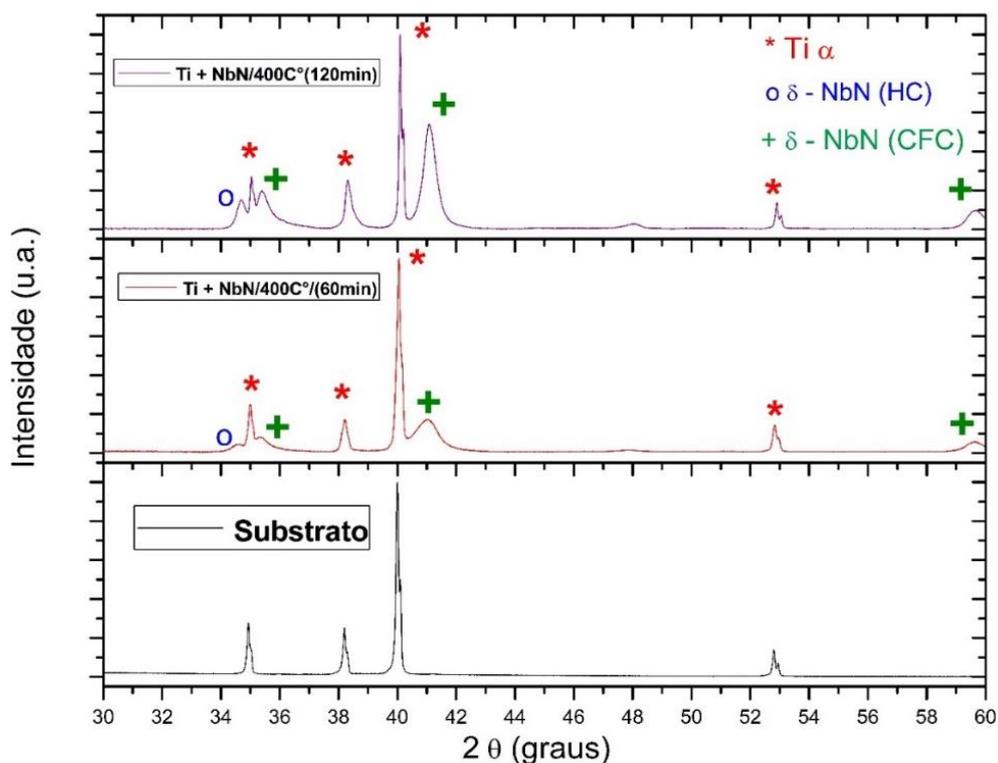
5.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DOS FILMES DE NITRETO DE NIÓBIO

5.1.1. Efeito do tempo de deposição

O primeiro parâmetro avaliado na caracterização das propriedades físicas dos filmes de NbN foi o tempo de deposição em que os substratos de Ti foram submetidos. Tal avaliação teve o objetivo de determinar a sua influência na espessura e fases de NbN formadas nos substratos. Para isso, substratos foram submetidos a tempos de deposição diferentes, sendo os intervalos de 60 minutos e 120 minutos, todos a uma temperatura constante.

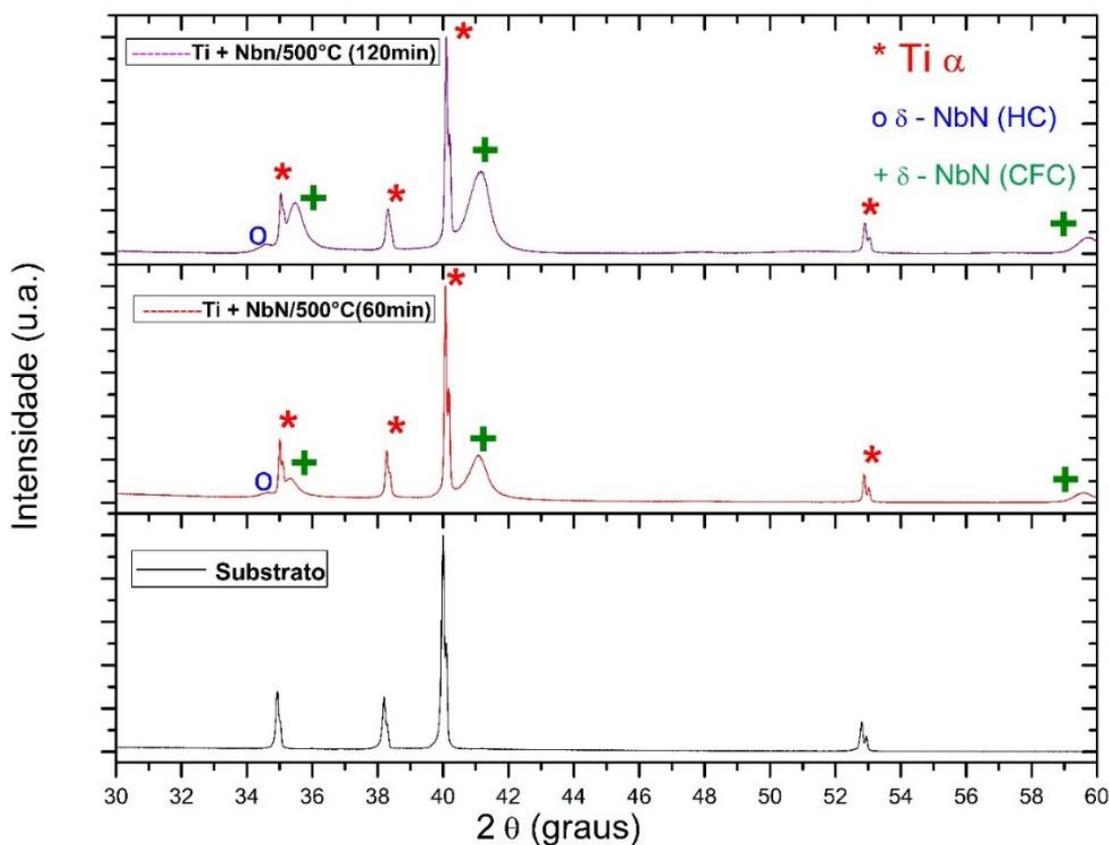
Conforme esperado, nas temperaturas de 400 °C (figura 16) e 500 °C (figura 17), os substratos submetidos a tempos maiores de deposição tiveram picos de NbN mais intensos, o que indica que os filmes são mais espessos.

Figura 16 - Difração de Raios X do substrato de titânio e dos filmes de NbN depositados a 400 C° por 60 min e 120 min



Fonte: Autor.

Figura 17 - Difração de Raios X do substrato de titânio e dos filmes de NbN depositados a 500 C° por 60 min e 120 min

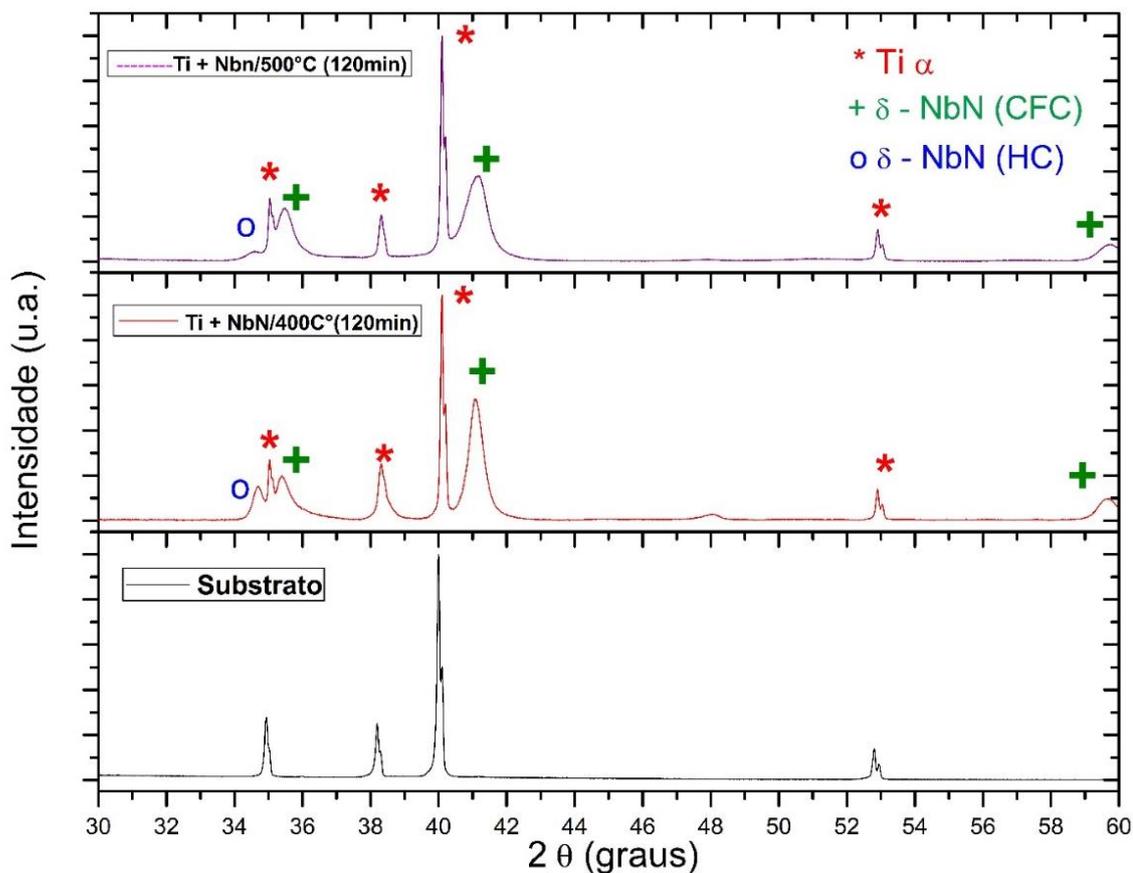


Fonte: Autor.

5.1.2 Efeito da temperatura de deposição

Em seguida foi avaliado o efeito da temperatura na composição e na espessura dos filmes formados. Para tal duas temperaturas 400 °C e 500°C foram investidas e o tempo de posição foi mantido constante em 120 min. A temperatura no processo de deposição influenciou na formação das fases. Em temperaturas mais baixas a fase hexagonal compacta (HC) é favorecida, já em temperaturas mais altas a fase cúbica de face centrada (CFC) tende a se formar como pode ser visto na figura 18. Esse resultado concorda com o que foi observado por Schneider (2017).

Figura 18 - Efeito da temperatura nas fases formadas de NbN formada em substratos de Ti

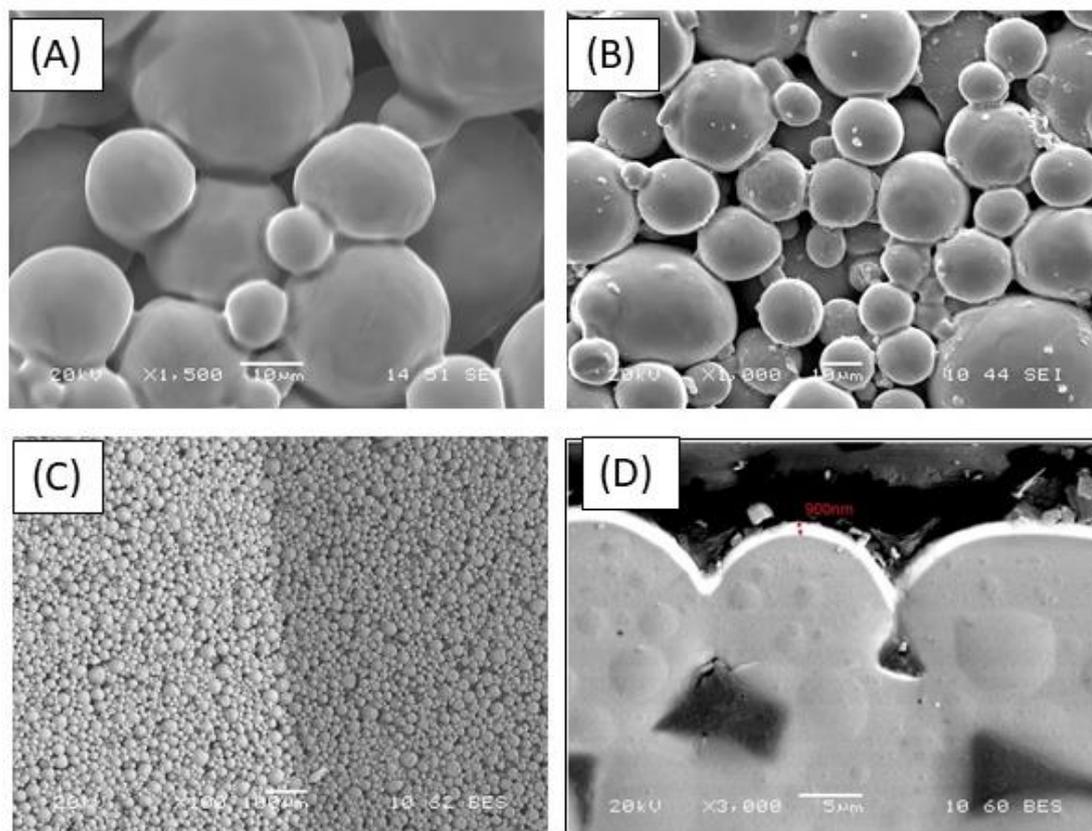


Fonte: Autor.

5.1.3 Caracterização Microestrutural

As imagens obtidas por MEV indicam a formação de um filme contínuo com cerca de 900 nm de espessura na amostra submetida a deposição a 500°C por 60 min, como mostra a figura 19

Figura 19 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do substrato de Titânio (A), da amostra Ti + NbN depositado a 500°C por 60 minutos : superfície da amostra (B), interface região com e sem filme (C) e seção transversal da amostra com filme (D)



Fonte: Autor.

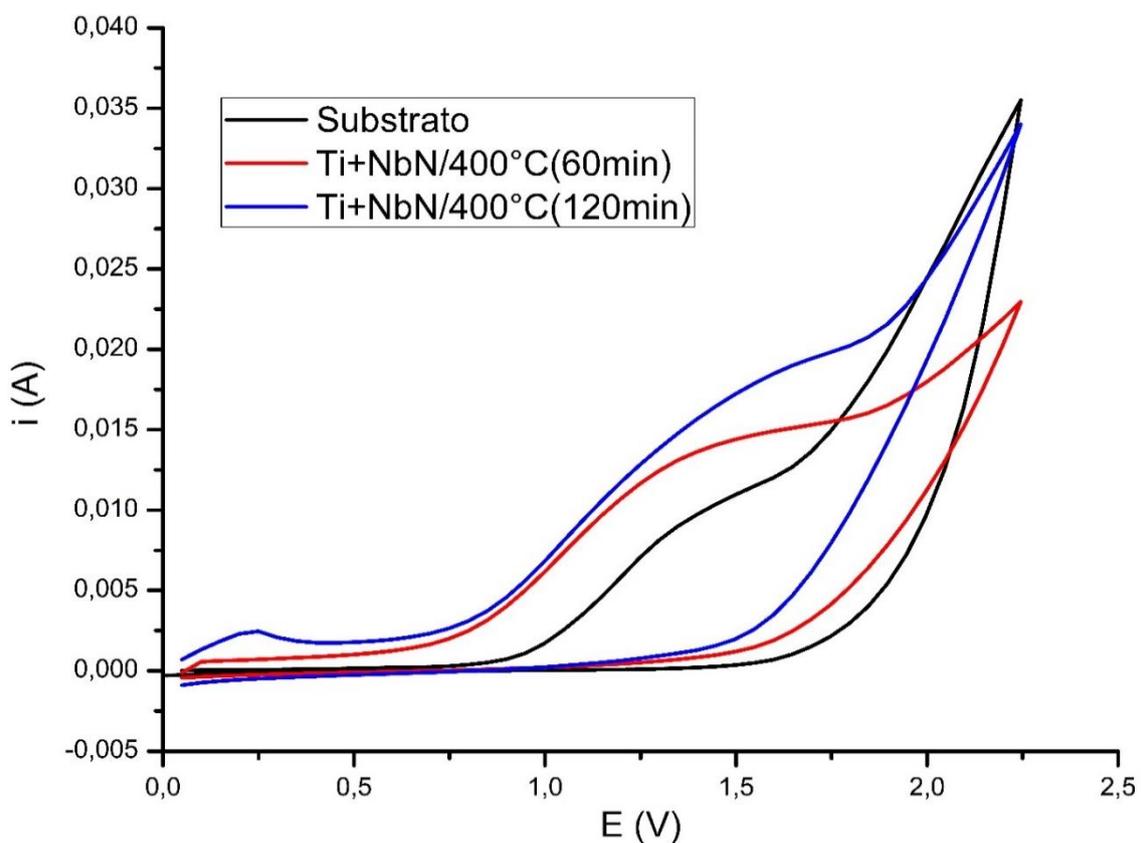
5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS

A partir das curvas obtidas pelos ensaios de voltametria cíclica (figura 20), pode – se observar que os substratos com filmes mais espessos apresentaram maior área e amplitude na curva. O que indica que o substrato de Ti puro passiva mais ao longo dos ciclos, sendo assim o ciclo de oxi-redução dos substratos com filmes são mais reversíveis e duráveis do que o do titânio puro, tendo assim uma melhor performance eletrolítica.

Os valores de corrente da curva do substrato de Ti puro crescem exponencialmente para potenciais maiores que 1,5 V, já para os substratos revestidos esse crescimento é mais lento e seus valores de pico anódico são menores.

No voltamograma não há cruzamento de correntes anódicas, o que seria um indicativo de corrosão localizada seguido de repassivação durante o percurso catódico.

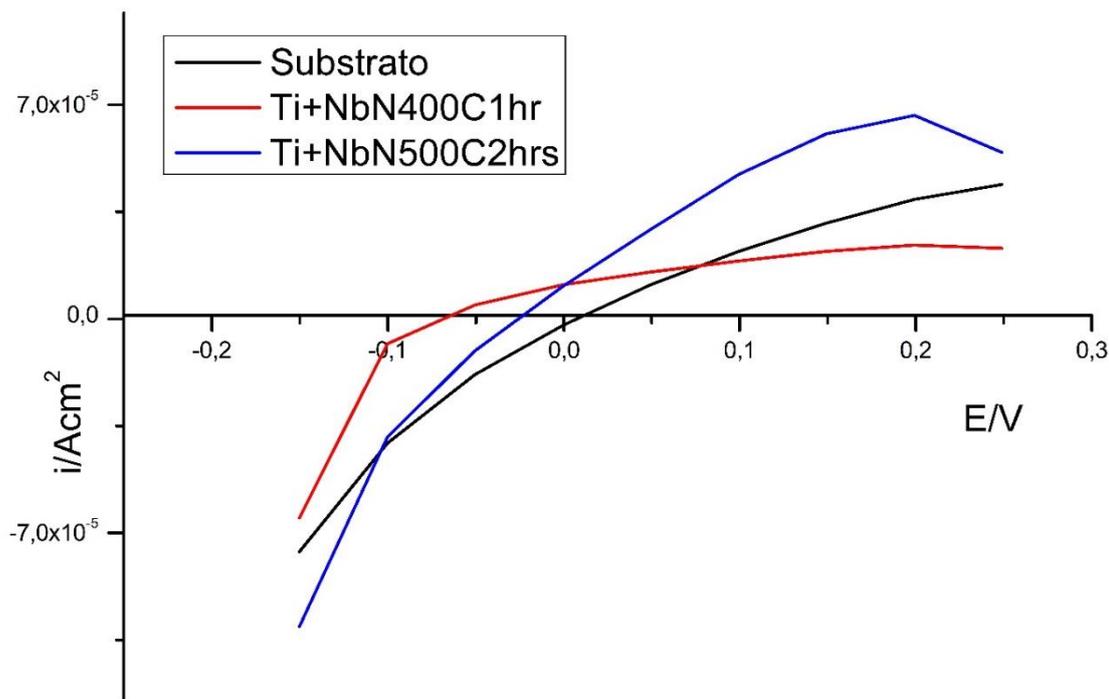
Figura 20 - Curvas obtidas a partir dos ensaios de voltametria cíclica



Fonte: Autor.

O substrato de Ti tem maior potencial de corrosão, de acordo com os resultados do ensaio de voltametria de varredura linear (figura 21). De um modo geral, o potencial de corrosão, é o potencial que indica o início do processo de corrosão e seu valor corresponde ao ponto de menor densidade de corrente na curva de polarização.

Figura 21 - Curvas de polarização

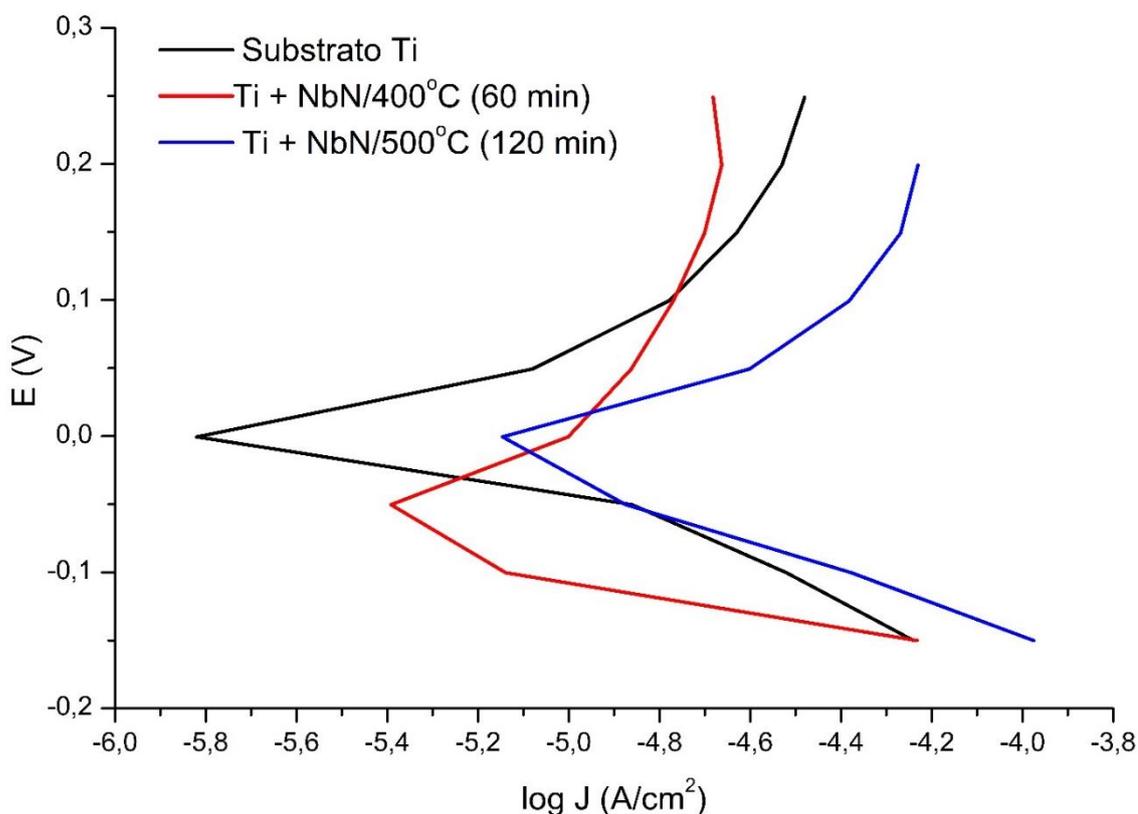


Fonte: Autor.

Observa-se que ocorre um deslocamento das curvas para esquerda, menor potencial; e para baixo, menor densidade de corrente, o que indica que substratos com filmes mais espessos apresentam um aumento na resistência de polarização e, conseqüentemente, aumento na eficiência de inibição da corrosão (figura 22).

No início os substratos com filme de NbN apresentam maior resistência a passagem de corrente do que o substrato puro, isso ocorre devido ao fato de que o Ti é mais ativo. Porém, quando o potencial diminui (mais negativo), isso se inverte devido a formação de uma camada de óxido na superfície do Ti (passivação), dificultando assim a passagem de corrente.

Figura 22 - Curvas de polarização $\log J(A/cm^2)$ vs E.



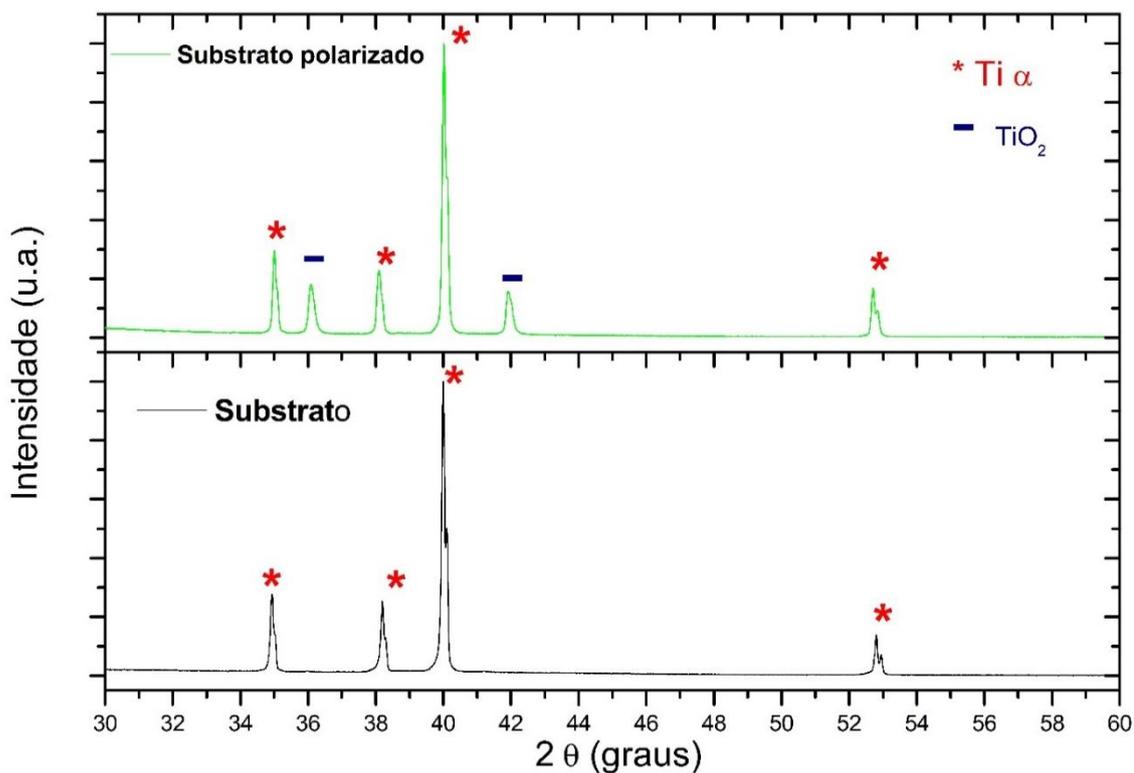
Fonte: Autor.

Seguindo esta linha de raciocínio observamos que a curva do substrato com deposição de filme a 500 C° por 120 min (curva em azul) apresenta melhor performance, já que para aplicação em coletores de corrente deve haver menor resistência a passagem de corrente e ao mesmo tempo proteção contra corrosão.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS APÓS OS ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

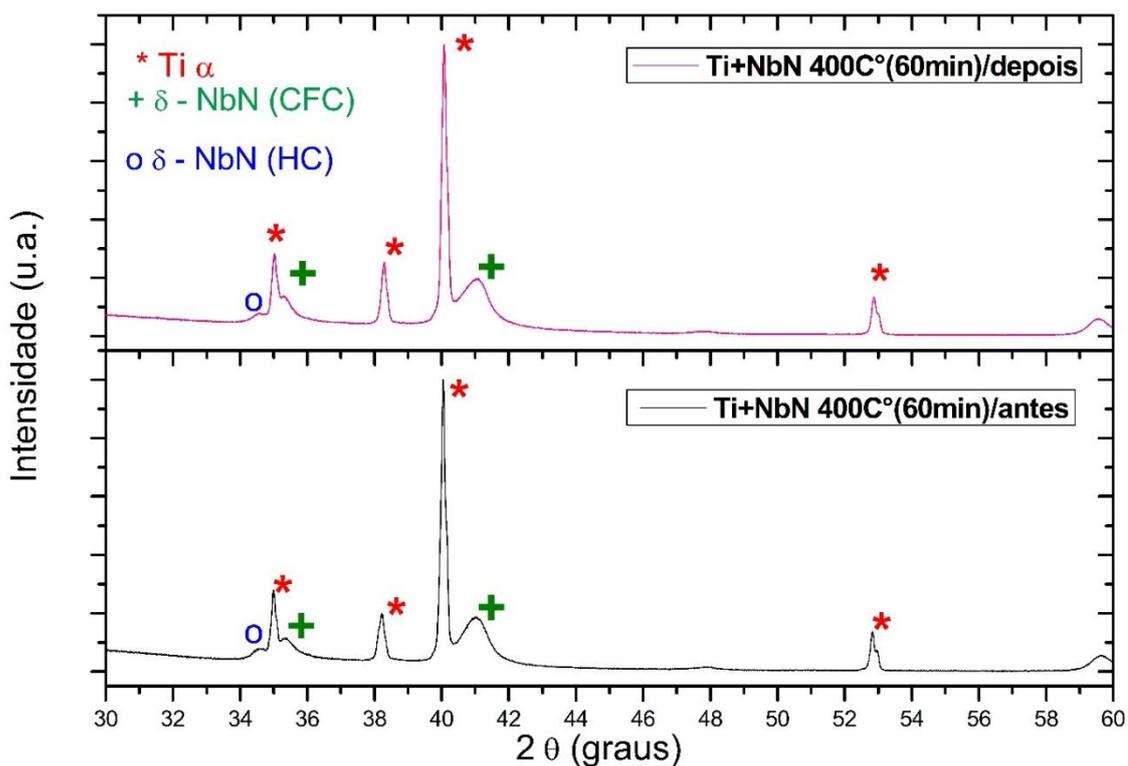
Os resultados da difração de Raio X após os ensaios de voltametria mostraram que substratos de Ti puro sofreram uma mudança em sua textura (figura 23), devido a formação de óxido de titânio. Já os substratos com filme de NbN não apresentaram mudança na textura (figura 24), o que significa que ocorreu pouca corrosão do substrato com filme, logo sua queda ôhmica será menor.

Figura 23 – Difração de Raio X do substrato antes e depois dos ensaios



Fonte: Autor.

Figura 24 - Difração de Raio X de substratos com filme de NbN antes e depois dos ensaios

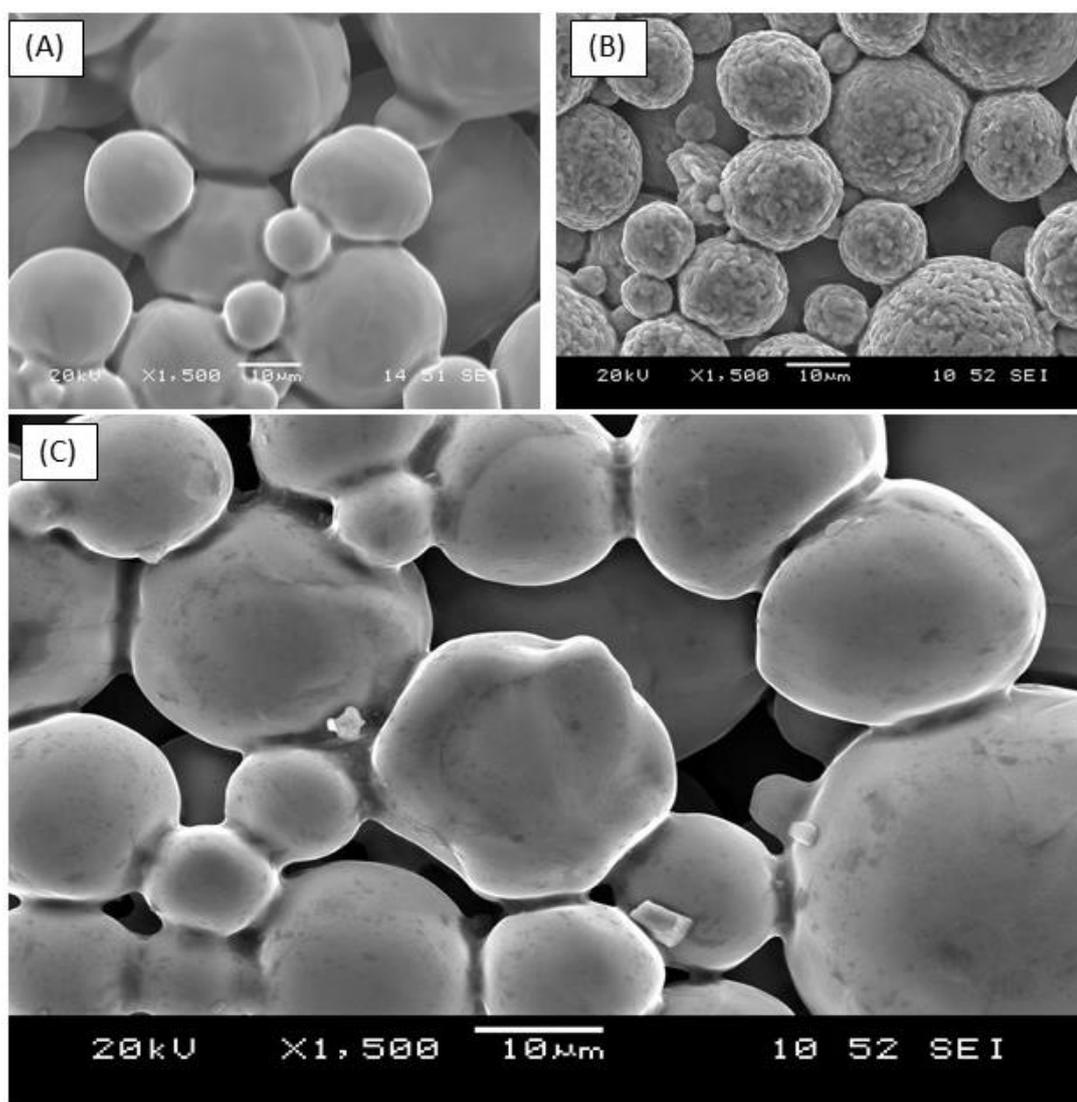


Fonte: Autor.

Em consonância com estes resultados, as imagens obtidas por MEV após os ensaios também mostraram claramente uma modificação na estrutura das partículas do substrato de titânio (Figura 25.A) quando comparado com imagens antes dos ensaios eletroquímicos (Figura 25.B). Essa modificação na superfície do titânio é característico do processo de oxidação já mencionado anteriormente.

Já no caso da amostra de titânio revestida com NbN (Figura 25.C), como esperado, ocorreu uma alteração mínima de sua superfície, não sendo observado pontos de corrosão que ultrapassem o filme de NbN.

Figura 25 - MEV do substrato de titânio (A), substrato de titânio polarizado (B) e substrato de titânio revestido com NbN por 120min a 500 C° polarizado (C



Fonte: Autor.

6 CONCLUSÃO

A camada protetiva a base de nitreto de nióbio em substratos de titânio poroso foi depositada com sucesso, visto que foi possível a formação de filmes finos homogêneos com diferentes espessuras, texturas e estequiometrias.

A textura e a estequiometria do filme de NbN podem ser ajustadas controlando os parâmetro de deposição. O parâmetro tempo de deposição está relacionado a espessura do filme de NbN, enquanto a variação de temperatura tem mais influência nas fases formadas (textura e estequiometria).

Na temperatura de 400 C° a fase hexagonal compacta (HC) foi favorecida, enquanto na temperatura de 500 C° a fase cúbica de centrada (CFC) tende a se formar. A fase HC acrescenta ao filme boas propriedades mecânicas como dureza e resistência mecânica.

Os ensaios eletroquímicos indicaram que o uso de substrato de titânio revestido com nitreto de nióbio tem potencial para aplicação eletroquímica. Os substratos revestidos apresentaram melhor estabilidade, proteção contra corrosão, boa condutividade elétrica e resistência mecânica.

Os ensaios após os testes eletroquímicos confirmaram que substratos revestidos com NbN tem menor oxidação que substratos de Ti puro.

As estruturas de Ti-NbN tem potencial para aplicação como coletores de corrente em eletrolisadores PEM.

7 PERSPECTIVAS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Testar as camadas porosas de transporte feitas a partir de titânio revestido com NbN em operação em células eletrolíticas do tipo PEM.

Investigar a viabilidade de criação de um processo de produção mais eficiente de coletores de corrente para aplicação em eletrolizadores PEM comerciais.

REFERÊNCIAS

BRAGA, G. **Aspectos técnicos, econômicos e de sustentabilidade da produção de hidrogênio renovável**. Guaratinguetá, 2015.

CARMO, M. **A comprehensive review on PEM water electrolysis**. International Journal of Hydrogen Energy, 2013. p. 4901-4934.

CARNIELETTO, R. **Aproveitamento de energia vertida turbinável para produção de hidrogênio e geração distribuída**. Santa Maria, 2011.

CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**, 2ed, Addison-Wesley, 1978.

DAUDT, N. D. F. **Influência dos parâmetros de processo na deposição de nitreto de titânio por plasma em gaiola catódica**. 2012.

DIAS, T. **Placas Cerâmicas Obtidas por Colagem de Fita**. Revista Matéria, p. 448-461, 2008.

GRIGORIEV. **Optimization of porous current collectors for PEM water electrolyzers**. International Journal of Hydrogen Energy, Dezembro 2008, p.4968-4973.

HAVEY, E. A. **The chemistry, structure, and resulting wear properties of magnetron-sputtered NbN thin films**. Thin Solid Films, Elsevier, 1997, p. 238-245.

HIROSHI, I. **Influence of pore structural properties of current collectors on the performance of proton exchange membrane electrolyzer**. Electrochimica Acta, Maio 2012, p. 242-248.

HIROSHI, T. **Experimental study on porous current collectors of PEM electrolyzers**. International Journal of Hydrogen Energy, January 2012, p. 7418-7428.

HOLLADAY, J. D. HU, J. KING, D. L. WANG, Y. **An overview of hydrogen production technologies**. Catalysis Today, v.139, p.244–260, 2009.

HYDROGEN COUNCIL JANUARY. **How hydrogen empowers the energy transition**, Paris, 2017.

KIM, J. H. **Journal of Power Sources**, 2016. p.188-195.

MARSHALL, A.; BØRRESEN, B.; HAGEN, G.; TSYPKIN, M.; TUNOLD, R. **Hydrogen production by advanced proton exchange membrane (PEM) water electrolyzers—Reduced energy consumption by improved electrocatalysis**. *Energy*, v. 32, n. 4, p. 431–436, 2007.

MIRANDA, P. **O alvorecer da energia do hidrogênio**, Rio de Janeiro, Dezembro 2017.

PEREDO, E. M. M. **Produção de hidrogênio por eletrólise da água—aproveitamento do oxigênio como subproduto**. Porto, 2012.

SANTOS, N. P. **Curva característica do electrolisador**, 2013.

SCHMIDT, G. S. H. **Future cost and performance of water electrolysis**. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017. p. 30470-30492.

SCHNEIDER, A. D. **Formação de texturas cristalográficas em filmes finos de NbN**. Santa Maria, 2017.

SILVA, I. A. D. **Hydrogen: Future fuel**. *Ensaio Cienc., Cienc. Biol. Agrar. Saúde*, v.20, n.2, p. 122-126, 2016.

SILVA, M. A. O. D. **Estudos eletroquímicos de eletólise a membrana polimérica para produção de hidrogênio**. São Paulo, 2011.

TURNER, J.; SVERDRUP, G.; MANN, M. K.; et al. Renewable hydrogen production. **International Journal of Energy Research**. February 2007, p. 379–407, 2008.

WASA, K., KITABATAKE, M., ADACHI, H. **Thin Films Materials Technology – Sputtering of Compound Materials**. William Andrew Inc., Springer, 2004.

ZENGHU, H. et al. **Magnetron sputtered NbN thin films and mechanical properties**. *Surface and Coatings Technology*, 2004. p. 188-192.