

ESTUDO COMPARATIVO ENTRE A TÉCNICA DE *DIP-COATING* E *SPRAY* PIRÓLISE PARA A OBTENÇÃO DE FILMES FINOS DE YSZ¹

Giselle Barbosa de Oliveira²
Tiago Falcade³
Iduvirges Louders Müller⁴
Célia de Fraga Malfatti⁵
Cristiane de Souza Brandolf⁶

Resumo

Este trabalho teve por objetivo estabelecer um comparativo entre as técnicas de *dip-coating* e *spray* pirólise na obtenção de filmes finos de zircônia estabilizada com ítria (YSZ), desenvolvidos para utilização em células a combustível tipo óxido sólido (SOFC). Inicialmente um sol-gel composto por precursores de zircônio e ítrio (n-propóxido de zircônio e nitrato de ítrio) foi sintetizado e o filme foi depositado através da técnica de *dip-coating* sobre um substrato poroso de manganita de lantânio dopado com estrôncio (LSM). Quanto à técnica de *spray* pirólise uma solução precursora com sais de zircônio e ítrio (acetilacetonato de zircônio e cloreto de ítrio) dissolvidos em solventes orgânicos, foi aspergida sobre o substrato de LSM aquecido, formando um filme fino. Ambos os processos foram seguidos de um tratamento térmico a 700°C, para cristalização da fase cúbica da zircônia. A caracterização dos filmes foi feita quanto a morfologia e espessura por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e quanto fase cristalizada por difração de raio-x (DR-X) e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR).

Palavras-chave: Dip-coating; Spray pirólise; YSZ; Células a combustível.

COMPARATIVE STUDY OF THE DIP-COATING AND SPRAY PYROLYSIS TECHNIQUES TO OBTAIN THIN FILMS OF YSZ

Abstract

The aim of this work is to study the properties of yttria stabilized zirconia (YSZ) films obtained by two different processes: sol-gel (*dip-coating*) and spray pyrolysis. YSZ has been proposed as a electrolyte for solid oxide fuel cell (SOFC). YSZ films were obtained by sol-gel process from a sol constituted by zirconium and yttrium precursors (zirconium n-propoxide and yttrium nitrate) and the films were deposited by *dip-coating* technique on a porous substrate of lanthanum manganite doped with strontium (LSM). YSZ films were also obtained by spray pyrolysis technique, from a solution constituted by zirconium acetylacetonate and yttrium chloride dissolved in organic solvents. In this case, the solution was sprayed on the LSM heat substrate, to obtain the film. After deposition the films obtained by both processes were heat treated at 700 °C for crystallization of the cubic zirconia phase. The morphology and thickness of the films was evaluated by scanning electron microscopy (SEM) and the crystallized phase by x-ray diffraction (X-DR) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR).

Key words: Dip-coating; Spray pyrolysis; YSZ; Fuel cell.

¹ Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

² Graduanda – LAPEC/PPGE3M/UFRGS.

³ Doutorando – LAPEC/PPGE3M/UFRGS.

⁴ Professora Dra. – LAPEC/PPGE3M/UFRGS.

⁵ Professora Dra. – LAPEC/PPGE3M/UFRGS.

⁶ Graduanda - LAPEC/PPGE3M/UFRGS.

1 INTRODUÇÃO

Células a combustível têm sido largamente estudadas por ser um dispositivo eletroquímico capaz de converter diretamente energia química em energia elétrica com elevada eficiência e baixo impacto ambiental, além de apresentar flexibilidade quanto aos combustíveis a serem utilizados.⁽¹⁻⁴⁾ Neste contexto, as células a combustível tipo óxido sólido (SOFC) destacam-se por dispensarem a utilização de catalisadores nobres em virtude das temperaturas de operação (650°C – 1.000°C) que favorecem a cinética das reações.⁽⁵⁾ No entanto, estas mesmas temperaturas incorrem em limitações nos materiais que podem ser empregados na estrutura da célula, ocasionando aumento no custo final do dispositivo. Com base nisso, estudos têm sido realizados no sentido da redução da temperatura de operação das (SOFC), baseados na adaptação dos componentes da mesma, surgindo o conceito de células a combustível de temperaturas intermediárias (IT-SOFC).⁽⁶⁻⁸⁾

Eletrólitos de zircônia estabilizada com ítria (YSZ) são comumente utilizados nas SOFC, por sua alta condutividade iônica e estabilidade química a temperaturas elevadas.⁽⁹⁻¹¹⁾ Nas SOFC convencionais, operando a aproximadamente 1.000°C, a espessura do eletrólito fica próxima a 200 µm,⁽²⁾ no entanto à esta temperatura os filmes de YSZ mantêm sua excelente condutividade iônica, apesar da elevada espessura do eletrólito. Contudo, a redução da temperatura de operação da célula ocasionará uma perda significativa da condutividade iônica do eletrólito, duas alternativas são comumente propostas para sanar os problemas de condutividade iônica do eletrólito em baixas temperaturas: a substituição do material do eletrólito por um que possua elevada condutividade nas novas temperaturas de operação ou a redução da espessura do eletrólito,⁽¹²⁾ neste trabalho foi adotada a segunda alternativa e trabalhou-se na redução da espessura do eletrólito, para melhorar sua condutividade iônica a baixas temperaturas.

Os métodos de preparação de eletrólito utilizados em SOFC podem ser classificados em três categorias. Uma delas é a deposição em fase vapor, como *physical vapor deposition* (PVD)⁽¹³⁾ ou *chemical vapor deposition* (CVD)⁽¹⁴⁾ e spray pirólise, nas suas três versões: eletrostática (usando uma alta tensão),^(15,16) gás pressurizado (utilizando um fluxo de gás em alta velocidade)⁽¹⁷⁾ e ultra-som (usando uma irradiação ultra-sônica).^(18,19) Outra é a deposição em fase líquida, como o sol-gel⁽²⁰⁻²²⁾ e a deposição/consolidação de partículas, como *tape casting* e *spray printing*.⁽²³⁾ Neste trabalho realizaremos um comparativo entre filmes finos de YSZ obtidos por spray pirólise e síntese por sol-gel/deposição por *dip-coating*. Em ambos os casos o que se busca é a formação de um filme fino, denso e com ausência de fissuras.

A técnica de spray pirólise se mostra bastante interessante para a indústria de SOFC planares, por permitir a deposição de uma grande variedade de filmes cerâmicos sobre grandes áreas. Além disso, é um método de deposição barato e de fácil controle operacional. Cada uma das versões de spray pirólise tem vantagens e desvantagens em termos de complexidade e qualidade do depósito. Neste trabalho, foi utilizada a técnica de deposição por gás pressurizado (PSD), na qual a atomização do precursor é realizada por gás pressurizado, por exemplo, ar. Uma solução de sais metálicos (geralmente aquosa ou alcoólica) é pulverizada sobre o substrato aquecido, visando obter os filmes de óxido correspondentes. A aplicação de uma força suficientemente elevada na superfície do líquido na ponta do aerógrafo provoca a emissão das gotículas de precursor, que são aspergidas e, ao atingirem o substrato aquecido, sofrem decomposição (endotérmica), originando o filme

resultante. O substrato fornece a energia térmica para a decomposição.⁽⁶⁾ A síntese por sol-gel e deposição pelo processo de dip coating destaca-se por permitir um fácil controle na espessura do filme obtido, bem como por ser um processo com menor probabilidade de formação de fissuras, tendo em vista que é conduzido em baixa temperatura e, portanto não há grande efeito de contrações e dilatações térmicas dos componentes durante o processo, pelo mesmo motivo, a técnica mostra-se bastante interessante por não necessitar aquecimento externo, reduzindo drasticamente os custos operacionais. Além disso, este processo pode ser empregado, facilmente, tanto para eletrólitos de SOFC planar, como para SOFC tubular.⁽²²⁾

O objetivo deste trabalho de pesquisa é verificar a influência da temperatura na morfologia dos filmes obtidos por spray pirólise e comparar estes filmes com os obtidos através da síntese por sol-gel e deposição por *dip-coating*.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Para a síntese por sol-gel seguida de deposição por dip-coating, inicialmente foi elaborado um sol utilizando como precursores n-propóxido de zircônio e nitrato de ítrio de forma a obter-se, estequiometricamente, $ZrO_2 \cdot 8mol\% Y_2O_3$.

Na elaboração do sol, cada um dos precursores foi dissolvido em n-propanol, e a estas soluções foi adicionado acetilacetato (AcAc) e água bidestilada e deionizada na proporção $H_2O:AcAc:n\text{-propanol}$ de 1:2:100. A solução precursora final foi mantida sob agitação por 48 horas na temperatura de 3°C, visando inibir a gelificação prematura da solução. Após 48h os filmes foram depositados sobre um substrato poroso de LSM, por dip-coating. O substrato foi imerso na solução, mantido por 25s e retirado a velocidades controladas. Diferentes velocidades de retirada foram testadas (10 cm/min, 20 cm/min e 30 cm/min) para avaliar sua influência sob a morfologia dos filmes formados. Após a deposição os filmes foram secos ao ar por 48 horas e posteriormente foram tratados termicamente à 700°C por 2 horas, visando a cristalização da fase cúbica da zircônia.

Na síntese por spray pirólise, uma solução precursora foi obtida com a dissolução dos sais acetilacetato de zircônio e cloreto ítrio em dietilenoglicol monobutil éter e etanol (1:1). As quantidades foram igualmente ajustadas para a obtenção de $ZrO_2 \cdot 8mol\% Y_2O_3$.

Os filmes foram formados pela aspersão desta solução precursora, previamente aquecida a 50°C e sob contínua agitação, sobre o substrato de LSM aquecido utilizando-se um aerógrafo a ar comprimido. Os parâmetros de deposição por spray pirólise estão mostrados na Tabela 1. Após a deposição e os filmes foram tratados termicamente à 700°C por 2 h.

Erro! Fonte de referência não encontrada.. Parâmetros típicos de deposição

Temperatura de deposição [°C]	250, 350 e 500
Vazão da solução [mL/h]	35
Distância do substrato [mm]	250
Pressão do ar [kgf/cm ²]	3

A caracterização dos filmes foi feita quanto à morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e quanto à microestrutura por difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de infravermelho por transformadas de Fourier (FT-IR).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A taxa de evaporação do solvente é fator determinante a morfologia dos filmes obtidos por spray pirólise, por isso o parâmetro de maior importância na obtenção dos filmes é a temperatura do substrato. Temperaturas de deposição de 500°C, 350°C e 250°C foram testadas, e a morfologia dos filmes foi observada.

Em temperaturas muito elevadas (500°C), observamos um filme contínuo com partículas aderidas à superfície como pode ser visto na Figura 1. As partículas são atribuídas à rápida evaporação do solvente devido à alta temperatura, muitas vezes podendo ocorrer antes mesmo das gotículas de solução atingirem o substrato, dificultando a formação de um filme completamente contínuo e ocasionando a deposição de pó na superfície.

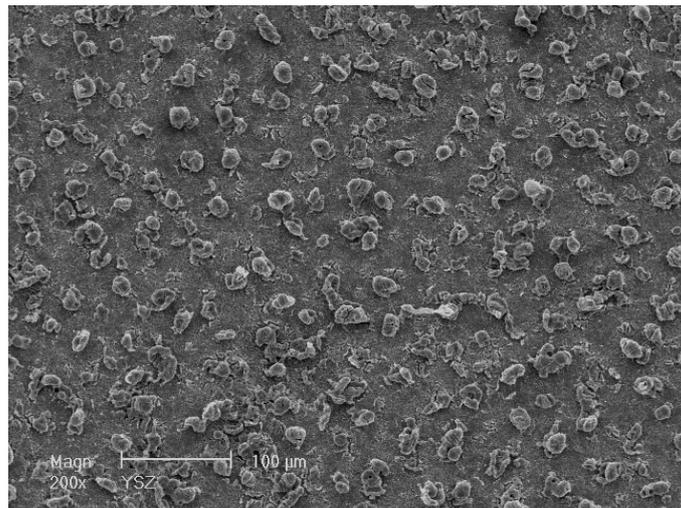


Figura 1. Imagem em MEV do filme obtido por Spray Pirólise à temperatura do substrato de 500°C.

Temperaturas do substrato muito baixas (250°C) resultam em um filme com grande quantidade de fissuras (Figura 2). Esta morfologia é atribuída à baixa taxa de evaporação do solvente, que acarreta um espalhamento inicial da solução no substrato, formando um filme úmido, o solvente evapora deste filme de forma desigual o que agrega tensões ao filme, promovendo a fissuração do mesmo.

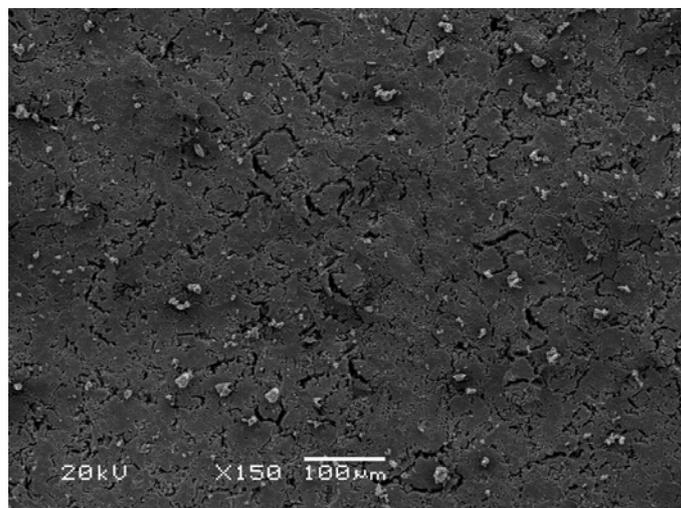


Figura 2. Imagem em MEV do filme obtido por Spray Pirólise à temperatura do substrato de 250°C.

Na temperatura de (350°C) os filmes apresentaram morfologia adequada, contínuos e sem partículas agregadas (Figura 3), o que se atribui a uma taxa ótima de evaporação do solvente. Este parâmetro foi considerado ideal para elaboração dos filmes de YSZ por spray pirólise.

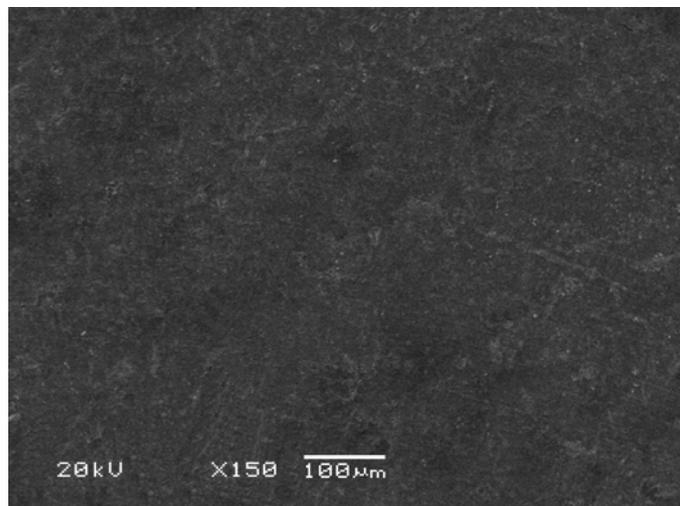


Figura 3. Imagem em MEV do filme obtido por Spray Pirólise à temperatura do substrato de 350°C.

Na síntese por sol-gel, a morfologia dos filmes esta diretamente associada à velocidade de retirada durante o processo de dip-coating. Três velocidades foram testadas, 10 cm/min, 20 cm/min e 30 cm/min.

Em velocidades muito baixas (10 cm/min) a morfologia observada é de partículas aderidas de maneira descontínua ao substrato, não se observa a formação de um filme. A lenta retirada do substrato da solução implica num tempo maior para que a solução flua, ocasionando somente a adesão de partículas às irregularidades do substrato como mostrado na Figura 4.

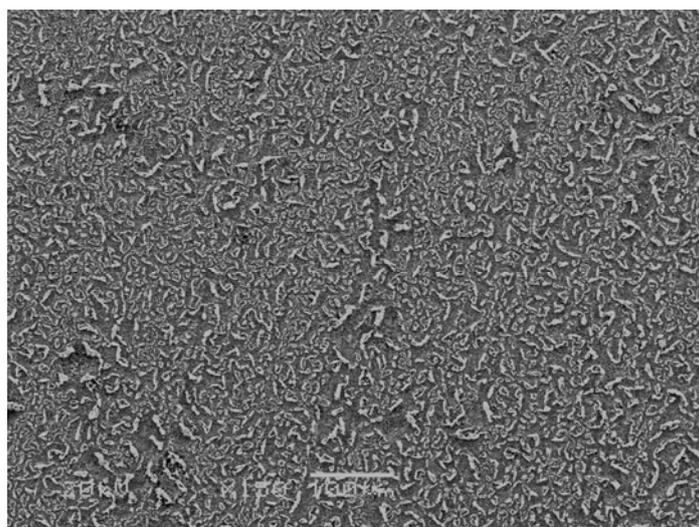


Figura 4. Imagem em MEV do filme obtido por dip-coating (velocidade de retirada de 10 cm.min⁻¹).

Em velocidades intermediárias e mais elevadas (20 cm/min e 30 cm/min), pode-se observar a formação de um filme contínuo. Na velocidade de 30 cm/min há uma maior quantidade de irregularidades, isto pode ser atribuído ao excesso de solução sobre o substrato, que implica em uma evaporação mais lenta ocasionando o surgimento de fissuras (Figura 5). Já nos filmes depositados a 20 cm/min a

morfologia do filme mostra-se mais regular, devido a menor quantidade de solução no substrato facilitando a evaporação adequada do solvente (Figura 6).

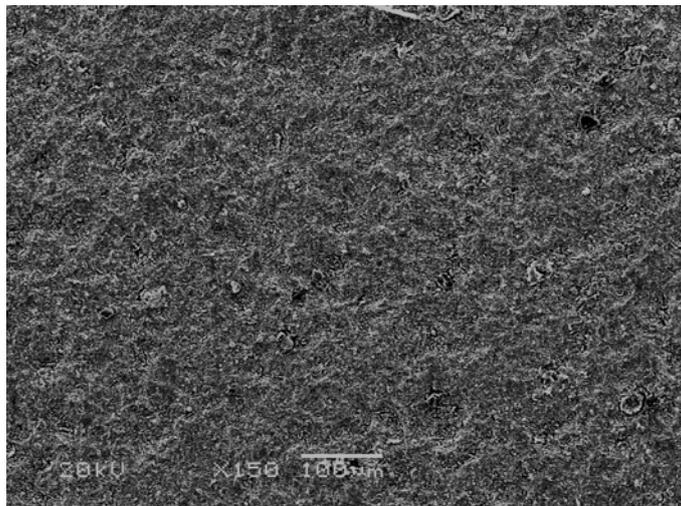


Figura 5. Imagem em MEV do filme obtido por dip-coating (velocidade de retirada de 30 cm.min⁻¹).

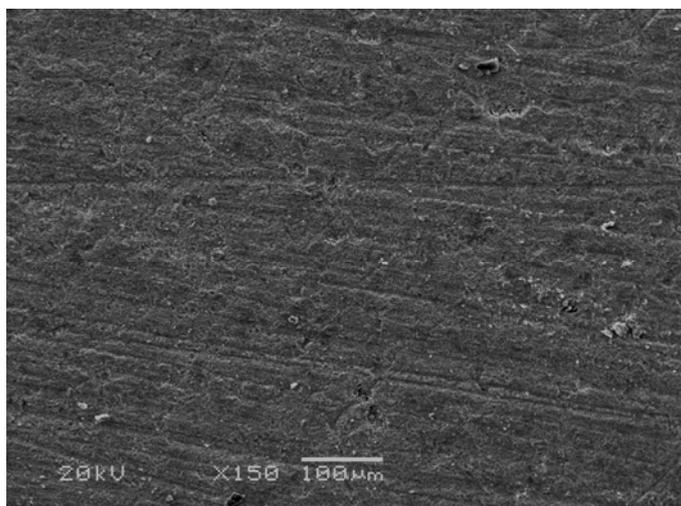


Figura 6. Imagem em MEV do filme obtido por dip-coating ((velocidade de retirada de 20 cm.min⁻¹).

Após a deposição por spray pirólise os filmes encontram-se amorfos, contudo, após o tratamento térmico à 700°C por 2 horas é possível observar a cristalização da zircônia como observado na Figura 7. No entanto, a sobreposição dos picos de zircônia tetragonal e cúbica impossibilita a determinação efetiva da fase estabilizada preponderante.⁽²⁴⁾ Tendo em vista a importância da determinação da fase estabilizada, outras técnicas podem ser utilizadas, complementando as análises de difração de raio-X.

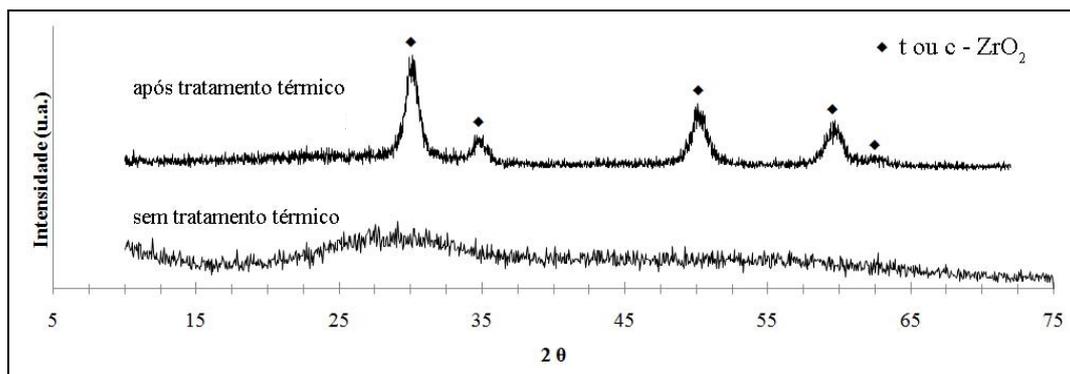


Figura 7. Espectro de difração de raio X, antes e após o tratamento térmico à 700°C por 2 horas.

A partir do espectro de FT-IR, apresentado na Figura 8 **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, é possível observar um pico bastante pronunciado por volta de 471 cm^{-1} , o qual, comparando com espectros de IR, para zircônia cúbica, apresentados na literatura,⁽²⁵⁾ evidencia a presença de frequências vibracionais resultantes das ligações metal-oxigênio características dessa fase, indicando dessa forma, que o tratamento térmico à 700 °C permitiu a estabilização da fase cúbica da zircônia para os filmes elaborados por spray pirólise.

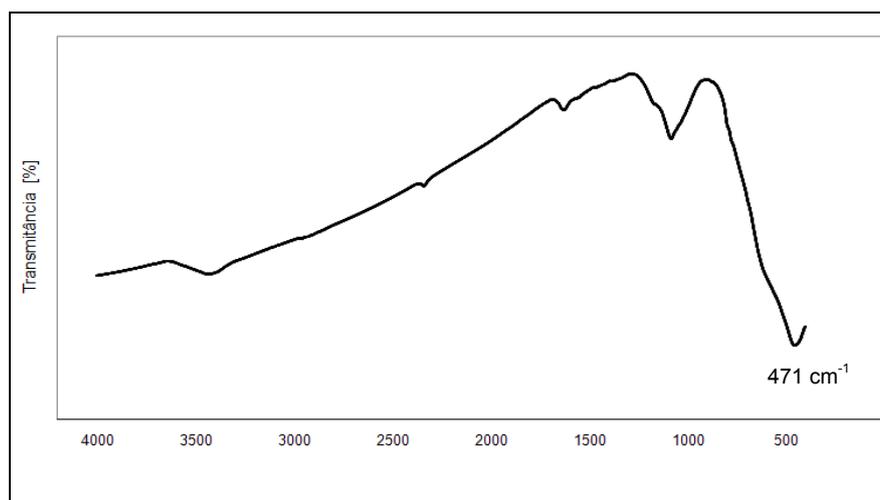


Figura 8. Espectro de FT-IR do filme de YSZ após o tratamento térmico.

Por serem estudos preliminares, os filmes obtidos através da síntese por sol-gel e deposição por *dip-coating* ainda não foram avaliados quanto às características microestruturais.

4 CONCLUSÃO

Filmes obtidos a temperaturas muito elevadas do substrato através da técnica de spray pirólise apresentam grande quantidade de particulados aderidos à superfície do filme, por outro lado baixas temperaturas do substrato acarretam a formação de fissuras bastante pronunciadas nos filmes obtidos. Obteve-se morfologia satisfatória através de spray pirólise com deposições à temperatura do substrato de 350°C.

Através da técnica de *dip-coating* os filmes formados mostraram-se bastante irregulares para baixas velocidades de retirada. No entanto, o aumento da velocidade proporciona a obtenção de um filme uma maior regularidade, sendo que

o valor ótimo para a velocidade de retirada, definido nos testes iniciais; foi de 20 cm/min.

Os resultados preliminares indicam que os filmes obtidos por spray pirólise possuem características morfológicas mais apropriadas às aplicações em SOFC, entretanto com um ajuste adequado dos parâmetros de deposição, acredita-se ser possível a obtenção de uma morfologia mais regular por *dip-coating*, possibilitando a aplicação desta técnica como alternativa à produção de filmes finos de YSZ.

Os filmes obtidos por spray pirólise encontravam-se amorfos antes do tratamento térmico e após o tratamento observou-se a cristalização da fase cúbica da zircônia, como sugerido pela difração de raios-x e comprovando pela espectroscopia de infravermelho por transformadas de Fourier.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com o apoio da CAPES, entidade do Governo Brasileiro voltada para a formação de recursos humanos. Os autores agradecem também o apoio financeiro do CNPq e da FAPERGS e ao Centro de microscopia da UFRGS pelas análises de MEV.

REFERÊNCIAS

- 1 Fuel Cell Handbook, 7^a edição, EG&G Technical Services, Morgantown, West Virginia, EUA, 2004.
- 2 Yonglian Zhang et al.: Dip-coating thin yttria-stabilized zirconia films for solid oxide fuel cell applications. *Ceramics International*. Vol. 30, p. 1049–1053, 2004.
- 3 K. Chen et al.: Characteristics of NiO-YSZ anode based on NiO particles synthesized by the precipitation method. *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 454, p. 447–453, 2008.
- 4 T. Talebi et al.: Effect of sintering temperature on the microstructure, roughness and electrochemical impedance of electrophoretically deposited YSZ electrolyte for SOFCs. *International journal of hydrogen energy*. Vol. 35, p. 9420-9426, 2010.
- 5 C. M. Halmenschlage et. al.: Obtenção de Filmes de Zircônia Estabilizada com Ítria via Spray Pirólise: Estudo da Influência do Solvente. 4^o Wicac, Campinas, Brasil, 2008.
- 6 Perednis, L.J. Gauckler: Solid oxide fuel cells with electrolytes prepared via spray pyrolysis. *Solid State Ionics*. Vol. 166, p. 229–239, 2004.
- 7 L. Cooper et al.: The effect of surface treatment on the oxidation of ferritic stainless steels used for solid oxide fuel cell interconnects *Journal of Power Sources*. Vol. 184, p. 220-228, 2008.
- 8 T. Horita, H. et al: Evaluation of Laves-phase forming Fe–Cr alloy for SOFC interconnects in reducing atmosphere *Journal of Power Sources*. Vol. 176, p. 54-61, 2008.
- 9 D. Perednis et al.: Morphology and deposition of thin yttria-stabilized zirconia films using spray pyrolysis. *Thin Solid Films*. Vol. 474, p. 84– 95, 2005.
- 10 C. Xia et al.: Preparation of yttria stabilized zirconia membranes on porous substrates by a dip-coating process. *Solid State Ionics*. Vol. 133, p. 287–294, 2000.
- 11 P. Lenormand et al.: Thick films of YSZ electrolytes by dip-coating process. *Journal of the European Ceramic Society*. Vol. 25, p. 2643–2646, 2005.
- 12 Ming-Fang Han et al.: Fabrication and properties of anode-supported solid oxide fuel cell. *Solid State Ionics*. Vol. 179, p. 1545–1548, 2008.
- 13 Carolan et al.: Growth rates and mechanism of electrochemical vapor deposited yttria-stabilized zirconia films *Solid State Ionics*. Vol. 37, p. 189, 1990.
- 14 G. Takashi: Thermal barrier coatings deposited by laser CVD. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 198, p. 367-371, 2004.



- 15 C.H. Chen et al.: Coatings yttria-stabilized-zircônia (YSZ) thin films on gadolinia-doped ceria (GCO) by the electrostatic spray deposition (ESD) technique. *Journal of Materials Synthesis and Processing*, vol. 4, p. 189, 1996.
- 16 M.F. García-Sánchez et al.: Nanostructured YSZ thin films for solid oxide fuel cells deposited by ultrasonic spray pyrolysis. *Solid State Ionics*. Vol. 179, p. 243–249, 2008.
- 17 K.L. Choy, in: W.E. Lee (Ed.): Fabrication of cathode for solid oxide fuel cells using flame assisted vapour deposition technique *British Ceramic Proc.* Vol. 54, p. 65, 1995
- 18 H. Ruiz, et al.: Zirconia coatings by spray pyrolysis. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 89, p. 77, 1997.
- 19 J.L. Deschanvres et al.: Copper thin films deposition by atmospheric aerosol CVD. *J. de Physique*. Vol. 50, p. 695, 1989.
- 20 M. Gaudon; et al.: Thick YSZ films prepared via a modified sol–gel route: Thickness control (8–80 μm). *Journal of the European Ceramic Society*. Vol. 26, p. 3153-3160, 2006.
- 21 X. Xu, et al.: YSZ thin films deposited by spin-coating for IT-SOFCs. *Ceramics International*. Vol. 31, p. 1061–1064, 2005.
- 22 Zhenhua Wang et al.: Preparation of YSZ thin films for intermediate temperature solid oxide fuel cells by dip-coating method. *Journal of Membrane Science*. Vol. 320, p. 500–504, 2008.
- 23 J. Van Herle et al: Anode supported solid oxide fuel cells with screen-printed cathodes. *Journal of the European Ceramic Society*. Vol. 21, p. 1855-1859, 2001.
- 24 D. Wattanasiriwech, S. Wattanasiriwech, R.Stevens.: A sol-powder coating technique for fabrication of yttria stabilized zircônia. *Materials Research Bulletin*. Vol. 41, p. 1437, 2006.
- 25 Y.B. Kholam et al.: Synthesis of yttria stabilized cubic zirconia (YSZ) powders by microwave-hydrothermal route. *Materials Chemistry and Physics*. Vol. 71, p. 235, 2001.