

# INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO TÉRMICO NA OBTENÇÃO DE FILMES DE ZIRCÔNIA ESTABILIZADA POR ÍTRIA VIA *SPRAY* PIRÓLISE <sup>1</sup>

Tiago Falcade<sup>2</sup>  
Cibele Melo Halmenschlager<sup>3</sup>  
Ramaugusto da Porciúncula Vieira<sup>4</sup>  
Antonio Shigueaki Takimi<sup>5</sup>  
Célia de Fraga Malfatti<sup>6</sup>  
Carlos Pérez Bergmann<sup>7</sup>

## Resumo

Filmes de zircônia estabilizada por ítria (YSZ) foram obtidos pelo processo *spray* pirólise a partir de sais de zircônio e ítrio, dissolvidos em uma solução de etanol e dietileno glicol monobutil éter. O filme foi depositado sobre o substrato aquecido a 280°C e tratado termicamente em diferentes temperaturas para cristalizar a fase da zircônia estabilizada por ítria. Os resultados obtidos mostraram que é possível obter filmes densos, com espessura média de 2,35 µm, de zircônia estabilizada por ítria a partir da técnica de *spray* pirólise. Após o tratamento térmico, obteve-se a estabilização da zircônia que se apresentou cristalizada na fase cúbica e/ou tetragonal.

**Palavras-chave:** Zircônia estabilizada por ítria; *Spray* pirólise.

## INFLUENCE OF TEMPERATURE OF HEAT TREATMENT IN THE OBTAINING OF FILMS OF YTTRIA STABILIZED ZIRCONIA VIA *SPRAY* PYROLYSIS

## Abstract

Films of Yttria-stabilized-zirconia (YSZ) were obtained by *spray* pyrolysis process from salts of zirconium and yttrium, dissolved in ethanol and *diethylene glycol butyl ether* solution. The film was deposited over the substrate heated at 280°C and heat treated in different temperatures for crystallize the yttria stabilized zirconia phase. The results obtained showed it is possible to obtain dense films, with mean thickness of 2,75 µm, of yttria-stabilized-zirconia from *spray* pyrolysis technique. After the heat treatment, the amorphous film was changed into zirconia crystalline in cubic and/or tetragonal phase.

**Key words:** Yttria-stabilized-zirconia; *Spray* pyrolysis.

<sup>1</sup> *Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

<sup>2</sup> *Mestrando – Demet/PPGEM/UFRGS.*

<sup>3</sup> *Mestranda - Lacer/Demat/PPGEM/UFRGS.*

<sup>4</sup> *Graduando - Lacer/Demat/PPGEM/UFRGS.*

<sup>5</sup> *Doutorando - Lacer/Demat/PPGEM/UFRGS.*

<sup>6</sup> *Professora – Demet/PPGEM/UFRGS.*

<sup>7</sup> *Professor – Lacer/Demat/PPGEM/UFRGS.*

# 1 INTRODUÇÃO

Devido às propriedades químicas, térmicas, mecânica, entre outras, materiais a base de zircônia ( $ZrO_2$ ) apresentam um importante potencial para aplicação. Materiais à base de zircônia têm sido muito estudados como eletrólito de célula à combustível de óxido sólido (SOFC), por causa da sua boa condução iônica dos íons oxigênio. Células a combustível de óxido sólido (SOFC) convertem a energia química do combustível em energia elétrica com alta eficiência e baixas emissões de poluentes.<sup>(1)</sup> Idealmente, um eletrólito sólido é um excelente condutor iônico e um isolante eletrônico. Esses eletrólitos têm funções fundamentais como separar os reagentes, bloquear toda a corrente elétrica e promover a condução dos portadores de cargas iônicas, fornecendo uma corrente iônica interna que deve balancear a corrente eletrônica que corre externamente.<sup>(2)</sup> As fases tetragonal ou cúbica da zircônia podem ser estabilizadas quando têm grãos nanométricos<sup>(3)</sup> principalmente ou/e quando diferentes óxidos como os óxidos de terras-raras são adicionados<sup>(5)</sup> O óxido de ítria, também conhecido como ítria ( $Y_2O_3$ ) é o dopante mais comum usado para estabilizar a fase cúbica ou tetragonal da zircônia a temperatura ambiente. Quando se adiciona 3% de ítria na zircônia, estabiliza-se a fase tetragonal. Com 7% desse dopante, tem-se 95% da fase cúbica e 5% da fase tetragonal.<sup>(4)</sup> As células a combustível do tipo SOFC se baseiam no conceito de um eletrólito condutor de íons de oxigênio ou hidrogênio ( $O^{2-}$  ou  $H^+$ ).<sup>(5)</sup> A presença de óxido de ítria na zircônia aumenta a concentração de vacâncias, melhorando a sua condutividade iônica para o caso dos eletrólitos condutores de  $O^{2-}$ .<sup>(4)</sup> A formação da solução sólida de zircônia-ítria tem dupla função: a primeira é estabilizar a fase cristalina cúbica fluorita e a segunda é formar vacâncias de oxigênio em concentrações proporcionais ao teor de ítria.<sup>(2)</sup> Outros eletrólitos têm sido propostos, como por exemplo, o  $CeO_2$  dopado com  $LaGaO_3$ . O óxido de cério apresenta uma condutividade iônica de  $0,12 \text{ S.cm}^{-1}$  enquanto que o  $ZrO_2$  tem uma condutividade de  $0,034 \text{ S}$  a  $800^\circ\text{C}$ .  $\text{cm}^{-1}$ . Porém, a  $650^\circ\text{C}$ , começa uma redução do  $Ce^{+4}$  para  $Ce^{+3}$ . Essa redução ocasiona um início de condução eletrônica no eletrólito do lado do anodo. Essa condução eletrônica causa um curto circuito na célula. Em temperaturas mais baixas, não somente aumentam as perdas ôhmicas como também há perdas por polarização na interface eletrólito/cátodo.<sup>(6)</sup>

Além disso, o maior desafio é reduzir a temperatura de operação de uma célula SOFC para uma temperatura em torno de  $700^\circ\text{C}$ , que permitiria o emprego de interconectores metálicos. Essa redução de temperatura pode ser alcançada quando a espessura do eletrólito é reduzida.<sup>(7,8)</sup>

Diferentes processos para a elaboração de filmes têm sido empregados na elaboração de eletrólitos de células a combustível de temperatura intermediária, como por exemplo: *physical vapour deposition* (PVD);<sup>(9)</sup> *chemical vapour depositions* (CVD);<sup>(10)</sup> *screen-printing*,<sup>(11)</sup> sol-gel<sup>(12)</sup> e *spray* pirólise.<sup>(8,13)</sup> No entanto, comparativamente as demais técnicas mencionadas a técnica de *spray* pirólise é de arranjo simples e barato, tendo como principais vantagens a fácil adição de materiais dopantes, boa reprodutibilidade, alta taxa de crescimento dos filmes, homogeneidade química no produto final, facilidade de implementar uma continuidade e grande potencial para a deposição em grandes áreas.

No presente trabalho, filmes de zircônia estabilizada por ítria (YSZ) foram elaborados empregando-se técnica de *spray* pirólise. Essa técnica tem sido muito utilizada para a deposição de óxidos, filmes densos ou porosos, revestimentos cerâmicos, ou ainda pós e permite o controle da morfologia e da qualidade do filme,

os quais são altamente influenciados pela temperatura de deposição e de tratamento térmico.<sup>(13)</sup>

Esse trabalho teve como objetivo obter filmes de zircônia estabilizada por ítria através da técnica de spray pirólise, caracterizar o filme obtido e avaliar a influência da temperatura de tratamento térmico na cristalização da fase da zircônia e no tamanho do cristalito.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Elaboração dos Filmes

Os filmes de Zircônia Estabilizada com Ítria (YSZ) foram elaborados empregando-se o processo de *spray* pirólise. Para isso, uma solução contendo sais de zircônio e ítrio foi elaborada e pulverizada sobre um substrato aquecido. Essa solução foi atomizada por um jato de ar comprimido e um aerógrafo (Campbell Hausfeld) foi utilizado como pulverizador. Os filmes foram depositados usando como reagentes acetilacetato de zircônio ( $Zr(C_6H_7O_2)_4$ ) (Aldrich 98%) e cloreto de ítrio ( $YCl_3 \cdot 6H_2O$ ) (Cromoline 99,9%) dissolvidos em álcool etílico ( $C_2H_6O$ ) (Proton) e dietilenoglicol monobutil éter (butil carbitol) ( $C_8H_{18}O_3$ ) (Aldrich) na proporção de 1:1. Para promover a completa dissolução dos reagentes no solvente, foi adicionado 2 mL de água deionizada para cada 50 mL de solução precursora. As soluções precursoras foram preparadas de acordo com a estequiometria requerida para depositar o filme fino  $(ZrO_2)_{0,092}(Y_2O_3)_{0,08}$ . Para tanto, fez-se uma solução precursora com a concentração de  $0,01 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . Os parâmetros de deposição estão listados na Tabela 1.

**Tabela 1:** Parâmetros de deposição do filme de YSZ

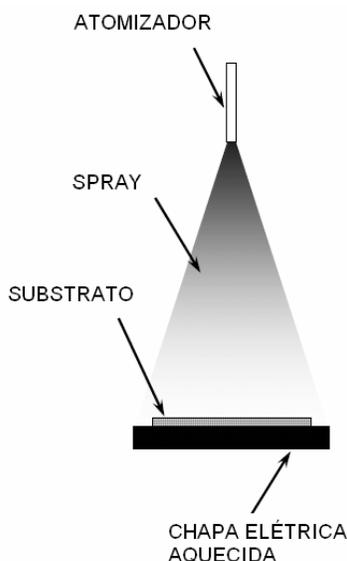
Temperatura do substrato ( $^{\circ}C$ )	280±50
Volume de solução precursora depositada (mL)	50
Distância do aerógrafo até o substrato (mm)	260
Concentração de Zr na solução ( $\text{mol} \cdot L^{-1}$ )	0,085
Concentração de Y na solução ( $\text{mol} \cdot L^{-1}$ )	0,015
Pressão de ar ( $\text{Kgf} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	3,0

Os filmes densos são produzidos sobre o substrato a temperatura de  $280^{\circ}C$ . No presente trabalho o filme de YSZ foi depositados sobre um substrato de aço inoxidável austenítico 316 L com diâmetro de 18mm e espessura de 2 mm e cuja composição química está listada na Tabela 2. Após a deposição, esses filmes passaram por tratamento térmico nas temperaturas de  $550^{\circ}C$ ,  $650^{\circ}C$ ,  $700^{\circ}C$  e  $800^{\circ}C$ . Essas temperaturas foram selecionadas com base nas análises termogravimétricas (TGA - *Termogravimetric Analysis*) e termodiferenciais (SDTA - *Single Differential Thermo Analysis*).

**Tabela 2:** Composição química do substrato<sup>(14)</sup>

Fe (%)	62-72	N (%)	0,1
Cr (%)	16-18	S (%)	0,03
Ni (%)	10-14	C (%)	0,03
Mo (%)	2-3	Si (%)	0,75
Mn (%)	2	P (%)	0,045

Utilizou-se uma chapa elétrica para aquecer e manter o substrato na temperatura de interesse. A Figura 1: **Representação esquemática do equipamento usado pela técnica de spray pirólise.** mostra a representação esquemática do aparato utilizado para a deposição do filme de YSZ.



**Figura 1:** Representação esquemática do equipamento usado pela técnica de spray pirólise.

## 2.2 Caracterização dos Filmes

Os filmes foram caracterizados por análises termogravimétricas (TGA) e termodiferenciais (SDTA) em um equipamento SDTA/TGA 851<sup>o</sup> Mettler Toledo. Para a identificação das fases presentes nos filmes depositados, antes e depois do processo de tratamento térmico foi utilizada a técnica de difração de raios X (Philips X'Pert PW 3719), com radiação Cu-K<sub>α</sub>. A morfologia dos filmes foi obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (equipamento JEOL JSM-6460LV). Para as análises de SDTA, TGA e difração de Raios X os filmes foram depositados e removidos do substrato, com o objetivo de obter o pó que empregado nessas análises. Com a ajuda de padrões de Raios X, foi possível calcular o tamanho de cristalito presente nos filmes. Essa média do tamanho de cristalito pode ser encontrada através da equação de Scherrer ( Equação 1):<sup>(13)</sup>

$$D = \frac{0,9\lambda}{B \cdot \cos \Theta} \quad \text{Equação 1}$$

Onde, D é o tamanho de cristalito em nm,  $\lambda$  é o comprimento de onda que sai da fonte de Raios X em nm, B é a largura total em radianos e  $\Theta$  é o ângulo de Bragg.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 2 são apresentadas as análises de TGA e SDTA das amostras depositadas de acordo com as condições apresentadas na Tabela 1. A curva de TGA mostra uma leve perda de massa até 130°C. Essa primeira perda é devido à perda de água e solvente que ficaram retidos na amostra. A partir daí, houve uma perda de massa mais acentuada até a temperatura de 170°C., essa segunda perda de massa pode ser associada a um pico endotérmico apresentado

no SDTA. Esse pico endotérmico está relacionado com a formação de  $\beta$ -diketone ( $C_5H_7O_2$ ) a partir da fusão do acetilacetonato, conforme a Equação 2.<sup>(13)</sup>

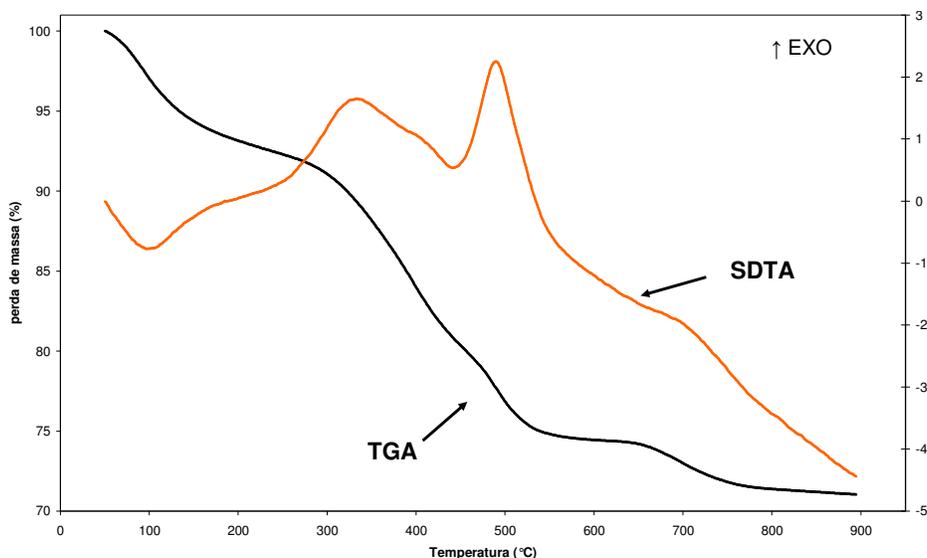


Figura 2: Análises de TGA e SDTA.

A decomposição do  $Zr(C_5H_7O_2)_2$  envolve vários processos simultâneos entre 300°C e 550°C, acompanhado de uma grande perda de massa para a formação de  $ZrO_2$ . A análise mostra uma grande perda de massa até 550°C o que segundo a literatura indica a decomposição de acetilacetonato de zircônio em óxido de zircônio.<sup>(13)</sup> Porém, segundo a Figura 2, nota-se que ainda há perda de massa após 550°C, indicando que a completa transformação para  $ZrO_2$  acontece acima da temperatura prevista na literatura.

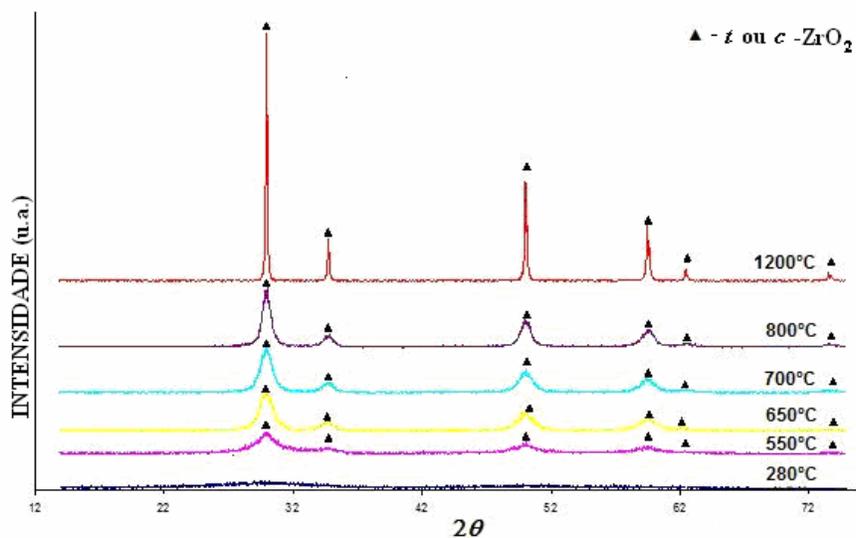
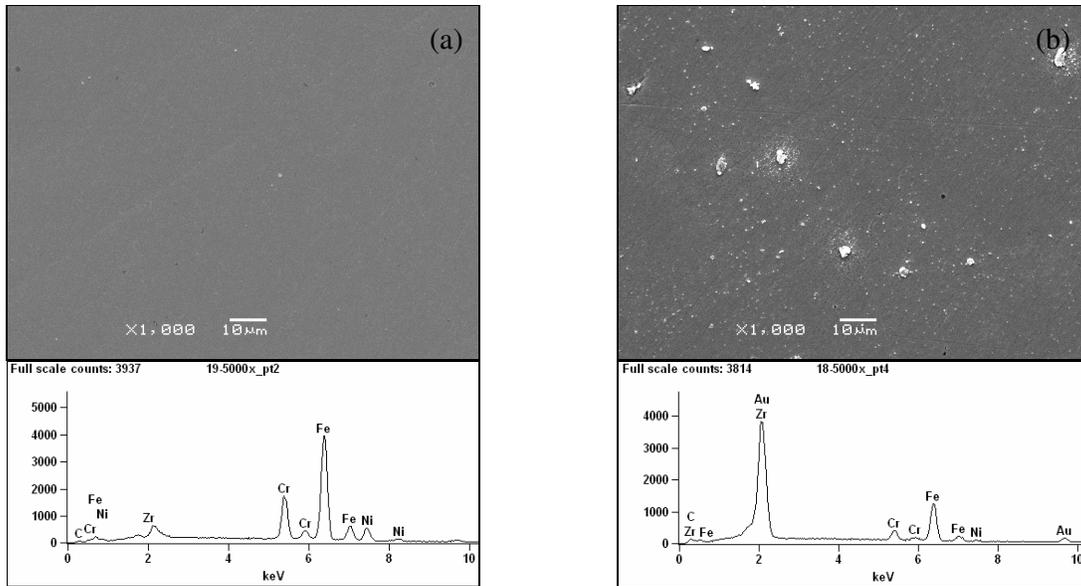


Figura 3: Análise de difração de raios X nas várias temperaturas de tratamento térmico.



**Figura 4:** Micrografias e EDS dos filmes de YSZ. (a) após a deposição. (b) com o tratamento térmico subsequente.

A partir da Figura 4 foi possível observar que o filme depositado por spray pirólise apresentou-se homogêneo e sem fissuras, mesmo após o tratamento térmico (Figura 4b).

Pelas análises de EDS (Figura 4a e 4b) é possível identificar a presença de Zr, constituinte esperado na composição do filme. No entanto, análise identifica também a presença de constituintes do substrato: Ni, Fe, Cr.

A partir da análise de difração de Raios X mostrada na

**Figura 3** pode-se comparar a cristalinidade do filme como depositado e após as temperaturas de tratamento térmico estudadas nesse trabalho. A Tabela 3 apresenta o tamanho de cristalito em função da temperatura de tratamento térmico a que a amostra foi submetida. A análise do tamanho de cristalito é interessante, ao passo que esta medida é importante para algumas aplicações de filmes de YSZ, como no caso de eletrólitos para células à combustível.

Foi possível observar através da

**Figura 3** que o filme de YSZ como depositado, a 280 °C, apresentou-se amorfo. Isso já era esperado, pois a temperatura de deposição não é suficiente para promover a formação da fase cristalina. Quando o filme foi tratado termicamente ele começa a cristalizar. Na temperatura de 550 °C é visto que o filme começou a cristalizar, porém é possível perceber que ainda há uma quantidade considerável de fase amorfa. A análise de tamanho de cristalito mostrou que para essa temperatura o tamanho de cristalito ficou abaixo de 3,6 nm. Esses valores de tamanho de cristalito concordam com o trabalho de Perednis<sup>(13)</sup> onde para temperatura de tratamento térmico entre 450 °C e 800 °C ele achou tamanhos de cristalito entre 3 nm e 12 nm.

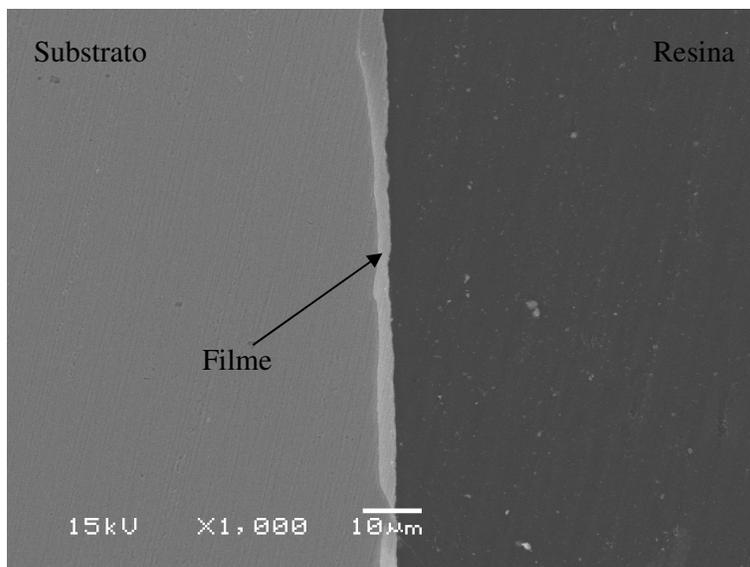
**Tabela 3.** Tamanho de cristalito conforme a temperatura de tratamento térmico

Temperatura de tratamento térmico (°C)	Tamanho de Cristalito (nm)
550	3,6
650	5,7
700	6,4
800	9,0

Após tratamento térmico a 650 °C (Figura 4), ocorreu a estabilização das fases de alta temperatura (zircônia cúbica e/ou tetragonal). Nessa temperatura de tratamento térmico, obteve-se um tamanho de cristalito de 5,7 nm. Após tratamento térmico 700 °C e 800 °C, (

Figura 3), observou-se que o tamanho de cristalito ficou entre 6,4 nm e 9,0 nm, respectivamente. Esse resultado era esperado, considerando-se que o tamanho de cristalito tende a aumentar com a temperatura de tratamento térmico.<sup>(13)</sup>

A Figura 6 mostra uma imagem em MEV do filme depositado, sem tratamento térmico, através de análise de imagens pode ser obtida a espessura média da camada, que tem valor de  $2,35 \mu\text{m} \pm 0,21$ . É possível verificar que a homogeneidade do revestimento depende diretamente do acabamento superficial do substrato. A partir da Figura 6 pode-se observar a espessura maior do revestimento nas regiões de vale em relação às regiões de pico, evidenciando o efeito nivelador do filme obtido pelo processo de spray pirólise.



**Figura 6:** Imagem em MEV da camada depositada (Filme elaborado com substrato à temperatura de  $280^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$ ).

#### 4 CONCLUSÃO

Neste trabalho concluiu-se que é possível obter filme de zircônia estabilizado por ítria através da técnica de *spray* pirólise. Os filmes depositados em  $280^\circ\text{C}$  apresentaram-se densos, sem quebras e na forma amorfa. Foi possível notar também que a cristalização da zircônia depende fundamentalmente da temperatura de tratamento térmico e que quanto maior essa temperatura, maior será o tamanho de cristalito. Verificou-se ainda a espessura média da camada depositada, a qual teve valores de  $2,35 \mu\text{m}$ .

#### REFERÊNCIAS

- 1 ARUNA S.T; RAJAM K. S., **A study on the electrophoretic deposition of 8YSZ coatings using mixture of acetone and ethanol solvents**, Materials Chemistry and Physics, 111, 131-136, 2008.
- 2 FLORIO, D. Z.; FONSECA, F. C.; MUCCILLO, E. N.S.; MUCCILLO, R., **Materiais Cerâmicos para Células a Combustível**, Cerâmica, 50, 275-290, 2004.
- 3 ZHANG, Y.L.; JIN, X. J.; RONG, Y. H.; HSU, T. Y.; ZUYAO, X.; JIANG D. Y.; SHI, J. L., **The size dependence of structural stability in nano-sized ZrO<sub>2</sub> particles**, Materials Science and Engineering A, 438-440, 399-402, 2006.

- 4 BOULC'H; F., DJURADO E., **Structural changes of rare-earth-doped, nanostructured zirconia solid solution**, Solid State Ionic, 157, 335-340, 2003.
- 5 FLORIO, D. Z.; FONSECA, F. C.; MUCCILLO, E. N.S.; MUCCILLO, R., **Materiais cerâmicos para células a combustível**, Cerâmica, 50, 275-290, 2004.
- 6 HUIJSMANS J. P. P., **Ceramic in Solid Fuel Cells**, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 5, 317-323, 2001.
- 7 GAUDON, M.; LABERTY-ROBERT, Ch.; ANSART, F.; STEVENS P., **Thick YSZ films prepared via modified sol-gel route: Thickness control (8-80µm)**, J. of the European Ceramic Society, 26, 3153-3160, França e Germany, 2006.
- 8 PEREDNIS, D.; GAUCKLER, L. J., **Solid oxide fuel cells with electrolytes prepared via spray pyrolysis**, Solid State Ionic, 166, 229-239, 2004.
- 9 CAROLAN; MICHAEL, F.; Michaels; James N., **Growth rates and mechanism of electrochemical vapor deposited yttria-stabilized zirconia films**, Solid State Ionics, 37 189-195, 1990.
- 10 TAKASHI, G, **Thermal Barrier coatings deposited by laser CVD**, Surface & Coatings Technology, 198, 367-371, 2004.
- 11 VAN HERLE, J.; IHRINGER, R.; VASQUEZ CAVIERES, R.; CONSTANTIN, L.; BUCHELI, O., **Anode supported solid oxide fuel cells with screen-printed cathodes** Journal of the European Ceramic Society, 21, 1855-1859, 2001.
- 12 GAUDON, M.; LABERTY-ROBERT, Ch.; ANSART, F.; STEVENS P., **Thick YSZ films prepared via modified sol-gel route: Thickness control (8-80µm)**, Journal of the European Ceramic Society, 26, 3153-3160, 2006.
- 13 PEREDNIS, D., **Thin Film Deposition by Spray Pyrolysis and the Application in Solide Oxide Fuel Cells**. 14p. Tese (Doutorado) - Swiss Federal Institute of Technology Zurich, 2003.
- 14 <http://www.favorit.com.br/> acessado em 18/06/2008.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS