



INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS DO PROCESSO DE SPRAY PIRÓLISE NA MORFOLOGIA E MICROESTRUTURA DE FILMES DE YSZ OBTIDOS SOBRE LSM¹

Tiago Falcade²
Giselle de Oliveira Barbosa³
Carlos Pérez Bergmann⁴
Iduvirges Lourdes Müller⁴
Célia de Fraga Malfatti⁴

Resumo

O presente trabalho teve por objetivo a obtenção de filmes finos de zircônia estabilizada com ítria (YSZ), para aplicação como eletrólitos em células a combustível tipo óxido sólido (SOFC), utilizando a técnica de spray pirólise. Os filmes foram obtidos a partir de uma solução precursora, contendo sais de zircônio e ítrio dissolvidos em etanol e propilenoglicol (1:1), a solução foi aspergida sobre um substrato, poroso e aquecido, de manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM). A temperatura do substrato foi variada visando à obtenção de filmes finos densos e homogêneos. Após a deposição, os filmes foram tratados termicamente visando a cristalização e a estabilização da fase cúbica da zircônia. Os filmes foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR).

Palavras-chave: Spray pirólise; YSZ; SOFC; Célula a combustível.

THE EFFECTS OF SPRAY PYROLYSIS PARAMETERS ON THE MORPHOLOGY AND MICROSTRUCTURE OF THE YSZ FILM DEPOSITED ON LSM CATHODE

Abstract

The aim of the present work was to obtain yttria-stabilized zirconia (YSZ), typically applied as electrolyte in solid oxide fuel cells (SOFC), using the spray pyrolysis technique. The films was obtained from a precursor solution containing salts of zirconium and yttrium, dissolved in ethanol and propylene glycol (1:1), this solution is sprayed onto a heated porous substrate of LSM. The substrate temperature was varied in order to obtain dense and homogeneous thin films. After the film deposition the heat treatment were employed to crystallize and stabilize the cubic phase of zirconia. The films were characterized by scanning electron microscopy (MEV), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR).

Key words: Spray pyrolysis; YSZ; SOFC, Fuel Cell.

¹ Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Mestrando – LAPEC/PPGEM/UFRGS.

³ Graduanda – LAPEC/UFRGS.

⁴ Professor – LACER/PPGEM/UFRGS.



1 INTRODUÇÃO

Células a combustível tipo óxido sólido apresentam enorme potencial como tecnologia para produção de energia nos próximos anos, principalmente por oferecer uma eficiente conversão do combustível com baixa emissão de poluentes.^(1,2) Esforços consideráveis estão sendo gastos em todo o mundo no sentido de desenvolver uma tecnologia com elevado valor agregado, que possibilite a operação estável deste tipo de célula. Tradicionalmente o eletrólito de SOFC consiste em um filme de zircônia estabilizada com ítria, este material tem sido usado ao longo dos anos devido à sua alta condutividade iônica de oxigênio à temperatura de funcionamento clássica da SOFC (~1.000°C) e sua estabilidade química tanto em atmosferas oxidantes, quanto em atmosferas redutoras. No entanto, as perdas ôhmicas associadas ao eletrólito são determinantes no desempenho da célula. Portanto, com o objetivo de reduzir a temperatura de funcionamento da SOFC, visando a utilização de ligas de aço mais convencionais como interconectores à temperaturas em torno de 700°C⁽³⁻⁵⁾ são necessários eletrólitos com elevada condutividade iônica de oxigênio ou que possuam baixa espessura, a fim de compensar o aumento das perdas ôhmicas em baixas temperaturas.⁽⁶⁾ Outras vantagens das células a combustível com eletrólitos finos são a redução dos custos dos materiais e da melhoria das características das células.⁽³⁾

Os métodos de preparação de eletrólito utilizados em SOFC do tipo ânodo ou interconector suporte podem ser classificados em três categorias.⁽⁷⁾ Uma delas é a deposição em fase vapor, como *physical vapor deposition* (PVD)⁽⁸⁾ ou *chemical vapor deposition* (CVD)⁽⁹⁾ e spray pirólise, nas suas três versões: eletrostática (usando uma alta tensão),^(10,11) gás pressurizado (utilizando um fluxo de gás em alta velocidade)^(3,12) e ultra-som (usando uma irradiação ultra-sônica).^(13,14) Outra é a deposição em fase líquida, como o sol-gel⁽¹⁵⁾ e a deposição/consolidação de partículas, como *tape casting* e *spray printing*.⁽¹⁶⁾

Dentre estes métodos, 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.⁽¹⁷⁾

Setoguchi et al.⁽¹⁸⁾ foram os primeiros a utilizar a técnica de spray pirólise com atomizador à gás pressurizado na produção de filmes finos visando utilização em SOFCs, seu trabalho consistia na deposição de filmes finos de zircônia dopada com cálcia, a partir de acetilacetatos dissolvidos em etanol, sobre substrato de LSM poroso. Em baixas temperaturas de deposição, entre 80°C – 200°C, os filmes obtidos apresentavam muitas fissuras e múltiplas deposições eram necessárias para obter um filme denso. Mais tarde, Bohac e Gauckler⁽¹⁹⁾ revisaram os parâmetros do processo e testaram diversas misturas de sais e solventes para a formação de YSZ,



possibilitando assim, o trabalho de Perednis, que obteve através desta técnica filmes densos de YSZ com espessura inferior a 500 nm.⁽³⁾ O objetivo do presente trabalho foi o estudo da influência da temperatura do substrato na obtenção de filmes finos e densos de zircônia estabilizada com ítria sobre substrato poroso (LSM), tipicamente empregado como cátodos de SOFC, utilizando-se para isso a técnica de spray pirólise.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Os filmes de YSZ foram obtidos a partir de uma solução precursora, composta de cloreto de ítrio ($\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Aldrich Chemicals) e acetilacetato de zircônio ($\text{Zr}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2)_4$) dissolvidos em uma mistura de etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) (FMaia) e propilenoglicol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$) (Proton) (1:1 vol.%). A solução foi preparada de acordo com a estequiometria requerida aos filmes $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$ ⁽³⁾ e adotando a concentração final dos sais em solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. A solução precursora foi mantida sob agitação e aquecimento de 50°C em um agitador magnético com aquecimento (Fisaton), visando à completa dissolução dos sais e a diminuição da perda térmica do substrato.

Os filmes de YSZ foram depositados sobre substrato aquecido de LSM aspergindo-se a solução precursora através de um aerógrafo (Campbell Hausfeld), utilizando como atomizador ar comprimido. A Tabela 1 apresenta os parâmetros de deposição empregados. O equipamento empregado para a deposição pode ser visto na Figura 1.

Após a deposição, os filmes foram tratados termicamente na temperatura de 700°C por 2 horas.

A microestrutura e a morfologia dos filmes foram avaliadas por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR Spectrometer Spectrum 1000 Perkin Elmer) e por microscopia eletrônica de varredura (elétrons secundários e retroespalhados) (JEOL 6060).

Os filmes de YSZ foram depositados sobre substrato aquecido de LSM aspergindo-se a solução precursora através de um aerógrafo (Campbell Hausfeld), utilizando como atomizador ar comprimido. A Tabela 1 apresenta os parâmetros de deposição empregados. Parâmetros típicos de deposição

Temperatura de deposição [$^\circ\text{C}$]	280, 350, 450 e 500
Vazão da solução [mL/h]	35
Distância do substrato [mm]	250
Pressão do ar [kgf/cm^2]	3

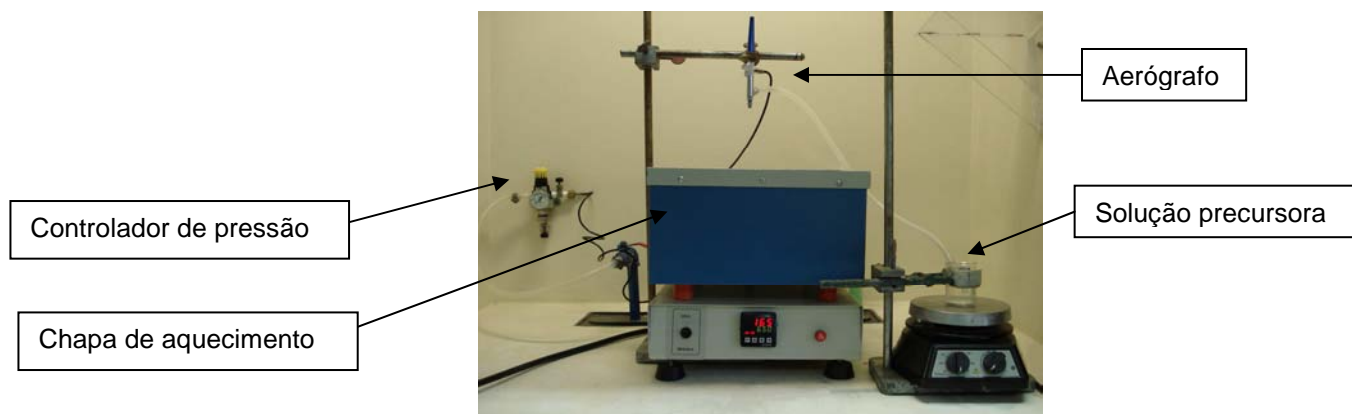


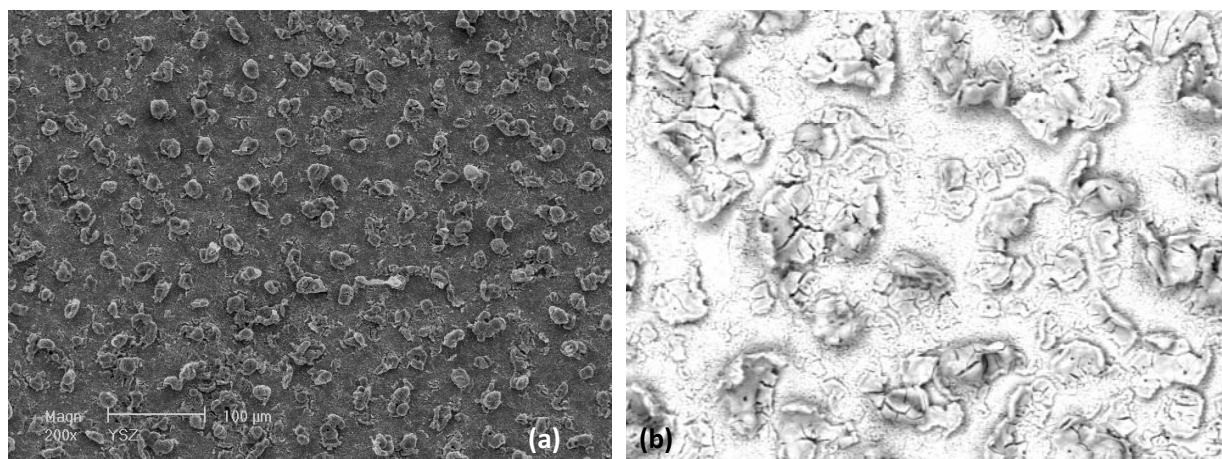
Figura 1. Equipamento utilizado na deposição dos filmes.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Um dos parâmetros mais importantes no processo de spray pirólise é a temperatura do substrato, este parâmetro é determinante da morfologia final dos filmes obtidos.

A partir da Figura 2a, pode-se observar a morfologia do filme de YSZ depositado com temperatura do substrato de 500°C. Obteve-se um filme relativamente contínuo, sobre o qual depositaram-se partículas de YSZ, aderidas à primeira camada do filme, como pode ser comprovado pela imagem de elétrons retroespalhados (Figura 2b).

Como já foi verificado por estudos realizados por outros autores,⁽³⁾ para temperaturas muito elevadas do substrato são obtidas deposições de filmes pulverulentos, já que a evaporação de solvente das gotículas de solução é muito rápida, podendo até mesmo ocorrer a completa evaporação do solvente antes da solução alcançar o substrato, o que contribui dessa forma para a deposição de partículas de YSZ, ao invés de um filme contínuo.



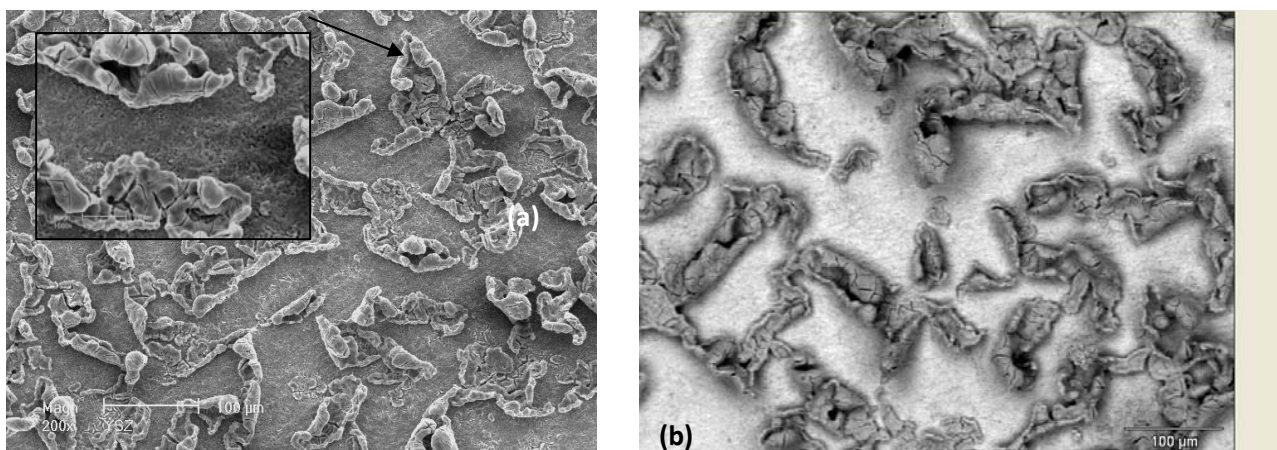
Um dos parâmetros mais importantes no processo de spray pirólise é a temperatura do substrato, este parâmetro é determinante da morfologia final dos filmes obtidos.

A partir da Figura 2a, pode-se observar a morfologia do filme de YSZ depositado com temperatura do substrato de 500°C. Obteve-se um filme relativamente contínuo, sobre o qual depositaram-se partículas de YSZ, aderidas à primeira camada do filme, como pode ser comprovado pela imagem de elétrons retroespalhados (Figura 2b).

Como já foi verificado por estudos realizados por outros autores,⁽³⁾ para temperaturas muito elevadas do substrato são obtidas deposições de filmes pulverulentos, já que a evaporação de solvente das gotículas de solução é muito rápida, podendo até mesmo ocorrer a completa evaporação do solvente antes da solução alcançar o substrato, o que contribui dessa forma para a deposição de partículas de YSZ, ao invés de um filme contínuo.

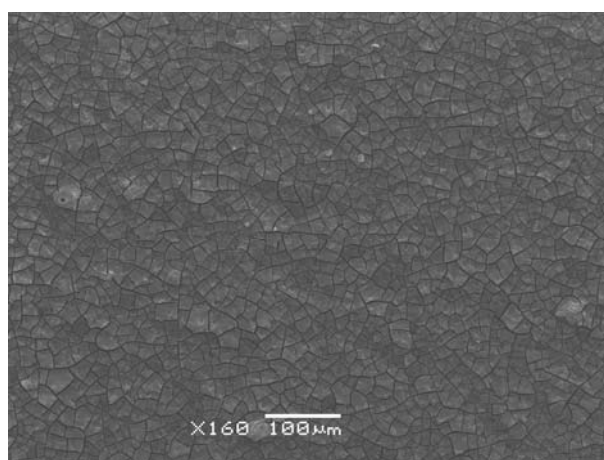
Micrografias obtidas no MEV para o filme de YSZ depositado à 500°C. a) elétrons secundários (SEI), b) elétrons retroespalhados (BEI)

A diminuição da temperatura do substrato tende a reduzir a deposição de filmes pulverulentos, contudo, para uma redução de temperatura pouco pronunciada (temperatura de 450°C), observou-se a formação de placas de YSZ, pouco aderentes, sobre uma camada de filme, como mostrado nas Figuras 3a, 3b. A formação das placas pode estar associada a um breve espalhamento das gotas sobre o substrato, seguido de rápida evaporação do solvente.



A diminuição da temperatura do substrato tende a reduzir a deposição de filmes pulverulentos, contudo, para uma redução de temperatura pouco pronunciada (temperatura de 450°C), observou-se a formação de placas de YSZ, pouco aderentes, sobre uma camada de filme, como mostrado nas Figuras 3. Micrografias obtidas no MEV para o filme de YSZ depositado à 450°C. a) elétrons secundários (SEI), b) elétrons retroespalhados (BEI)

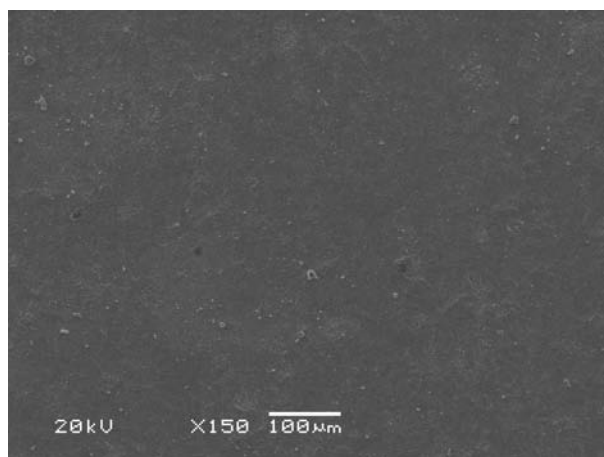
Filmes depositados sobre substratos com temperatura muito baixa (temperatura de 280°C), apresentaram-se contínuos, porém quebradiços, como mostra a Figura 4. Isso ocorre, provavelmente, devido a baixa taxa de evaporação do solvente.



Filmes depositados sobre substratos com temperatura muito baixa (temperatura de 280°C), apresentaram-se contínuos, porém quebradiços, como mostra a

Figura 4. Isso ocorre, provavelmente, devido a baixa taxa de evaporação do solvente. Micrografias obtidas no MEV para o filme de YSZ depositado à 280°C

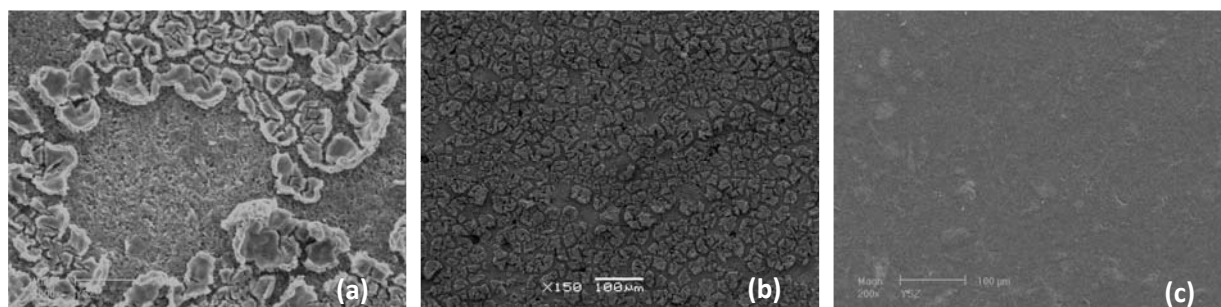
Resultados preliminares mostraram que na temperatura de 350°C é possível obter filmes com as características desejadas (Figura 5). Nessa temperatura de deposição a taxa de evaporação do solvente mostrou-se adequada, promovendo, assim, a formação de um filme contínuo e homogêneo.



Resultados preliminares mostraram que na temperatura de 350°C é possível obter filmes com as características desejadas (Figura 5). Micrografias obtidas no MEV para o filme de YSZ depositado à 350°C



Com o objetivo de obter a cristalização da fase cúbica da zircônia, que é a fase de interesse para aplicação em células a combustível do tipo óxido sólido, os filmes depositados foram submetidos posteriormente a um processo de tratamento térmico. Devido a semelhança do coeficiente de expansão térmica da YSZ cúbica e do LSM, esperava-se que o tratamento térmico não ocasionasse a quebra ou tensionamento do filme de YSZ. No entanto, o tratamento térmico aplicado nos filmes depositados à temperatura elevada (450°C) promoveu a formação de fissuras nas placas de YSZ depositadas sobre o filme de YSZ (Figura 6a). A formação de fissuras também foi observada para o filme de YSZ obtido à temperatura de 280°C (Figura 6b). Os filmes obtidos em baixas temperaturas mostraram-se muito tensionados, em virtude do alto espalhamento da solução na superfície do substrato. Por outro lado, os filmes obtidos em temperaturas muito elevadas apresentaram-se tensionados devido à aderência das placas de YSZ à camada inferior, o que gerou tensões nas placas. Por estarem muito tensionados os filmes acabam fissurando durante a contração da zircônia na cristalização.⁽²⁰⁾ O filme depositado à temperatura de 350°C é pouco tensionado, devido a evaporação adequada do solvente durante a deposição, por esse motivo o mesmo sofre pouca influência da contração da zircônia, possibilitando, assim, a obtenção de um filme contínuo e homogêneo após o tratamento térmico (Figura 6c).



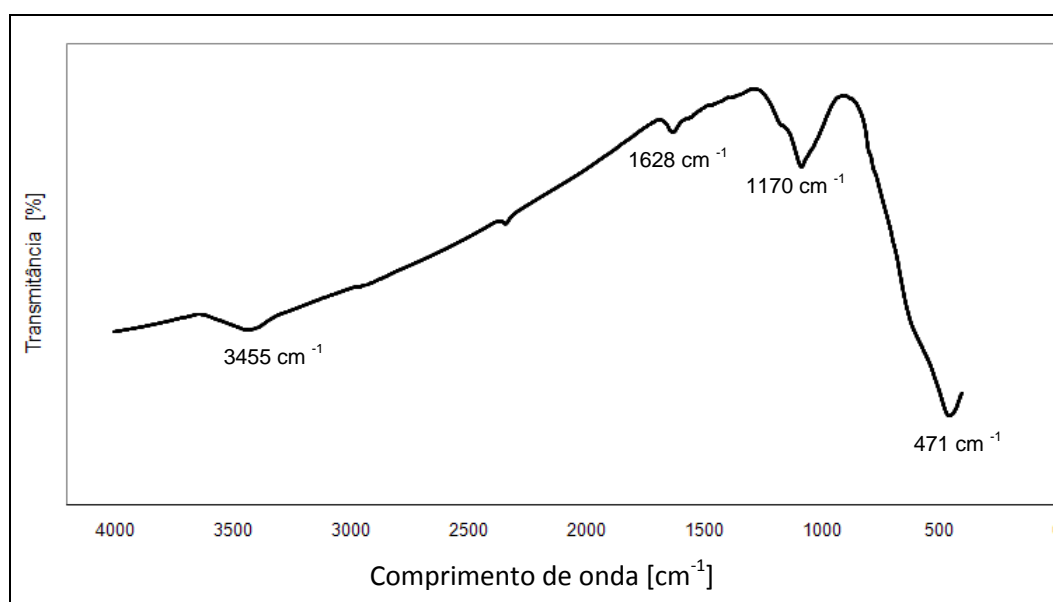
Com o objetivo de obter a cristalização da fase cúbica da zircônia, que é a fase de interesse para aplicação em células a combustível do tipo óxido sólido, os filmes depositados foram submetidos posteriormente a um processo de tratamento térmico. Devido a semelhança do coeficiente de expansão térmica da YSZ cúbica e do LSM, esperava-se que o tratamento térmico não ocasionasse a quebra ou tensionamento do filme de YSZ. No entanto, o tratamento térmico aplicado nos filmes depositados à temperatura elevada (450°C) promoveu a formação de fissuras nas placas de YSZ depositadas sobre o filme de YSZ (Figura . Filme de YSZ depositado à: a) 450°C, b) 280°C e c) 350°C, após tratamento térmico à 700°C / 2h

Uma grande dificuldade está associada à caracterização da fase estabilizada da zircônia utilizando a técnica de difração de raios-x, visto que são necessárias técnicas bastante sofisticadas que permitem diferenciar os picos de zircônia tetragonal e cúbica. Este fenômeno já é previsto por outros autores.⁽²¹⁾ Por este motivo, optou-se, neste trabalho utilizar a técnica de espectroscopia de infravermelho na caracterização das fases obtidas.

A partir do espectro de FT-IR, apresentado na Figura 4, 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,⁽²²⁾ 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. A banda



localizada em 3.455 cm^{-1} pode ser atribuída às ligações O – H, possivelmente provenientes de excesso de solvente adsorvido na amostra. O mesmo pode ser atribuído aos picos de 1.170 cm^{-1} e 1.628 cm^{-1} , que representam respectivamente ligações de grupos COH e carboxilatos.⁽²³⁾



Uma grande dificuldade está associada à caracterização da fase estabilizada da zircônia utilizando a técnica de difração de raios-x, visto que são necessárias técnicas bastante sofisticadas que permitem diferenciar os picos de zircônia tetragonal e cúbica. Este fenômeno já é previsto por outros autores.⁽²¹⁾ Por este motivo, optou-se, neste trabalho utilizar a técnica de espectroscopia de infravermelho na caracterização das fases obtidas.

A partir do espectro de FT-IR, apresentado na Figura 4. Espectro de FT-IR do filme de YSZ após o tratamento térmico.

4 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos a partir do presente trabalho mostraram que temperaturas de deposição muito elevadas (500°C) acarretaram deposição de partículas sobre os filmes de YSZ. Por outro lado filmes obtidos em temperaturas muito baixas (280°C) mostraram-se quebradiços, o que leva a concluir que uma temperatura intermediária é necessária para a obtenção de filmes contínuos e homogêneos. Os filmes depositados à temperatura de 350°C apresentaram morfologia adequada, antes e depois do tratamento térmico. O espectro de infravermelho indicou que o tratamento térmico à 700°C permitiu a estabilização da fase cúbica da zircônia, que é a fase de interesse para a aplicação em células a combustível tipo óxido sólido.

Agradecimentos

Ao centro de microscopia eletrônica da UFRGS, ao LAPOL/UFRGS. Os autores também agradecem à CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 P.K. Srivastava et al.: **Electrode supported solid oxide fuel cells: Electrolyte films prepared by DC magnetron sputtering.** Solid State Ionics. Vol. 99, p. 311–319, 1997.
- 2 S.T. Aruna et al.: **A study on the electrophoretic deposition of 8YSZ coating using mixture of acetone and ethanol solvents.** Materials Chemistry and Physics. Vol. 111, p. 131–136, 2008.
- 3 Perednis, L.J. Gauckler: **Solid oxide fuel cells with electrolytes prepared via spray pyrolysis.** Solid State Ionics. Vol. 166, p. 229–239, 2004.
- 4 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.
- 5 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.
- 6 J.P.P. Huijsmans: **Ceramics in solid oxide fuel cells.** Cur. Opinion in Solid State and Materials Science. Vol. 5, p. 317, 2001.
- 7 Y.-Y. Chen, W.-C.J. Wei: **Processing and characterization of ultra-thin yttria-stabilized zirconia (YSZ) electrolytic films for SOFC.** Solid State Ionics. Vol. 177, p. 351–357, 2006.
- 8 Carolan et al.: **Growth rates and mechanism of electrochemical vapor deposited yttria-stabilized zirconia films.** Solid State Ionics. Vol. 37, p. 189, 1990.
- 9 G. Takashi: **Thermal barrier coatings deposited by laser CVD.** Surface and Coatings Technology. Vol. 198, p. 367-371, 2004.
- 10 C.H. Chen et al.: **Coating of yttria-stabilized zirconia (YSZ) thin films on Gadolinia-doped ceria (GCO) by the electrostatic spray deposition (ESD) technique.** J. Mater. Synthesis and Processing. Vol. 4, p. 189, 1996.
- 11 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, 2008.
- 12 O. Wilhelm et. al.: **Electrospray and pressurized spray deposition of yttria-stabilized zirconia films.** Thin Solid Films. Vol. 479, p. 121, 2005.
- 13 H. Ruiz, et al.: **Zirconia coatings by spray pyrolysis.** Surface and Coatings Technology. Vol. 89, p. 77, 1997.
- 14 J.L. Deschanvres et al.: **Thin film of ceramic oxides by oxidized CVD.** J. de Physique. Vol. 50, p. 695, 1989.
- 15 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.
- 16 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.
- 17 J. Will et al.: **Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells.** Solid State Ionics. Vol. 131, p. 79 –96, 2006.
- 18 T. Setoguchi, et al.: **Application of the stabilized zirconia thin film prepared by spray pyrolysis method to SOFC.** Solid State Ionics. Vol. 40, p. 502, 1990.
- 19 P. Bohac, L. Gauckler: **Chemical spray deposition of YSZ and GCO solid electrolyte films.** Solid State Ionics. Vol. 119, p. 317–321, 1999.
- 20 M.J.L. Østergård: **Manganite-zirconia composite cathodes for SOFC: Influence of structure and composition.** Electrochimica Acta. Vol. 40, p. 1971 – 1981, 1995.
- 21 M.A.D. Crespo et al.: **Electrochemical behaviour of ceramic yttria stabilized zirconia on carbon steel synthesized via sol–gel process.** Journal of Alloys and Compounds. Vol. 483, p. 437 - 441, 2008.
- 22 Y.B. Kholam et al.: **Synthesis of yttria stabilized cubic zirconia (YSZ) powders by microwave-hydrothermal route.** Materials Chemistry and Physics. Vol. 71, p. 235–241, 1991.
- 23 B. Raissi et al.: **Synthesis of nanocrystalline YSZ (ZrO₂–8Y₂O₃) powder by polymerized complex method.** Journal of Alloys and Compounds. Vol. 491, p. 402 - 405, 2010.

