

## INFLUÊNCIA DO SOLVENTE NA MORFOLOGIA E MICROESTRUTURA DE FILMES DE YSZ OBTIDOS PELA TÉCNICA SPRAY PIRÓLISE

T. Falcade<sup>1\*</sup>; G.B. Oliveira<sup>1</sup>; D. P. Tarragó<sup>2</sup>, V. C. Sousa<sup>2</sup>, C.P. Bergmann<sup>2</sup>; M.M.V.M. Souza<sup>3</sup>; I.L. Müller<sup>1</sup>; C.F. Malfatti<sup>1</sup>

\*Av. Bento Gonçalves, 9500, Setor 4, prédio 75, Agronomia, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil, CEP 91501-970

[tiagocoti@gmail.com](mailto:tiagocoti@gmail.com), [celia.malfatti@ufrgs.br](mailto:celia.malfatti@ufrgs.br)

1. LAPEC – PPGEM - Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS
2. PPGEM - Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS
3. Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

### RESUMO

*Com este trabalho almeja-se verificar a influência do solvente utilizado na deposição de filmes finos de zircônia estabilizada com ítria (YSZ) sobre substrato poroso. Os filmes foram obtidos diretamente sobre o substrato poroso de LSM pela técnica de spray pirólise, que consiste na aspersão de uma solução precursora contendo sais de zircônio ( $Zr(C_6H_7O_2)_4$ ) e ítrio ( $YCl_3 \cdot 6H_2O$ ), dissolvidos em solventes específicos, sobre o substrato aquecido. A utilização de solventes com diferentes pontos de ebulição e viscosidade teve como objetivo a otimização dos parâmetros operacionais para a obtenção de filmes homogêneos e densos de YSZ os quais seriam adequados para aplicação como eletrólito em células a combustível tipo óxido sólido (SOFC). Os filmes foram caracterizados pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de infravermelho e difração de Raios-X.*

Palavras-chave: YSZ, spray pirólise, SOFC.

### INTRODUÇÃO

Células a combustível tipo óxido sólido (SOFC) 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]. 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 (~1000 °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 e a redução da espessura do eletrólito tem contribuído para diminuí-las.

Com o objetivo de reduzir a temperatura de funcionamento da SOFC para 700 °C, visando a utilização de ligas de aços inoxidáveis ferríticos como interconectores, eletrólitos de YSZ com baixa espessura têm sido estudados, a fim de compensar o aumento das perdas ôhmicas em baixas temperaturas [3, 4].

Dentre os métodos de obtenção de filmes cerâmicos, a técnica de spray pirólise apresenta-se 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 que permite, em função dos parâmetros operacionais, a obtenção desde filmes porosos a filmes densos [5, 6].

### **MATERIAIS 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 três diferentes solventes: a) 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.%); b) uma mistura de etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) (FMaia) e 2-metoxi-1-propanol ( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ ) (Aldrich Chemicals) (1:1 vol.%); c) uma mistura de etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) (FMaia) e dietilenoglicol monobutil éter ( $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3$ ) (Aldrich Chemicals) (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 à 50 °C 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, foram executadas três deposições subseqüentes de 50 mL de solução a cada deposição e intervalo de uma hora entre cada deposição, este protocolo visa uma homogeneização mais adequada dos filmes obtidos, tendo em vista que cada deposição preenche os defeitos da anterior. A Tabela 1 apresenta os parâmetros de deposição empregados. 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 (Penkin Elmer Spectrum 1000), por

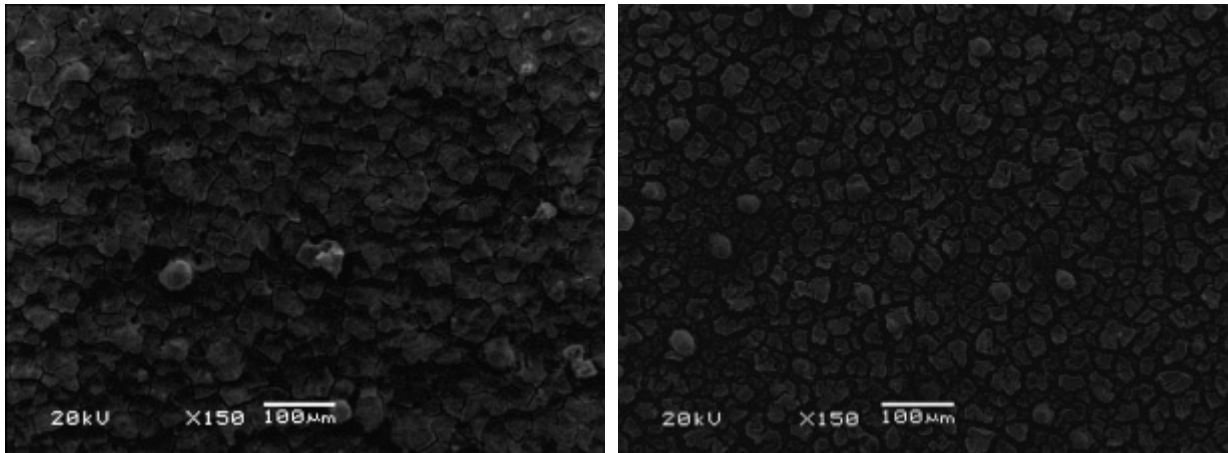
difração de raio-x (Bruker-AXS D5000) e por microscopia eletrônica de varredura (JEOL 6060).

**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, foram executadas três deposições subsequentes de 50 mL de solução a cada deposição e intervalo de uma hora entre cada deposição, este protocolo visa uma homogeneização mais adequada dos filmes obtidos, tendo em vista que cada deposição preenche os defeitos da anterior. A Tabela 1 apresenta os parâmetros de deposição empregados. Parâmetros típicos de deposição

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

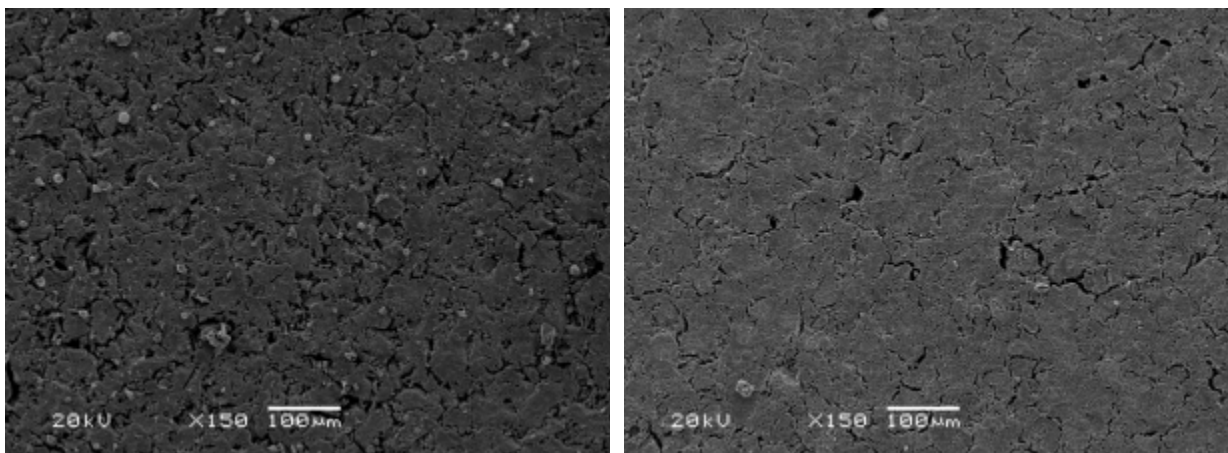
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1a mostra o filme obtido à temperatura de 350 °C, utilizando como solvente na solução precursora etanol e propilenoglicol, a morfologia obtida apresentou grande quantidade de placas fissuradas. Localmente, as placas são bastante homogêneas, apresentando pouca porosidade, isto pode estar associado à alta viscosidade do solvente, que dificulta o espalhamento da solução sobre a superfície do substrato, originando uma película mais espessa de solução rica em solvente, quando este solvente evapora, a adesão ao substrato e a coesão ao longo do filme geram muitas tensões residuais, estas, quando aliviadas acarretam a fissuração do filme de óxido. Após o tratamento térmico, as fissuras aumentaram, não só em número, mas também em intensidade (Figura 1b). As placas do filme que estavam bem aderidas à superfície, sofreram uma influência importante da contração da zircônia durante a cristalização, o que contribuiu para o aumento das fissuras e descolamento do filme como pode ser observado na Figura 1b [7].



**Figura 1.** Imagem em MEV do filme obtido a partir de etanol e propilenoglicol à temperatura do substrato de 350 °C, (a) sem tratamento térmico; (b) após tratamento térmico à 700 °C por 2 horas.

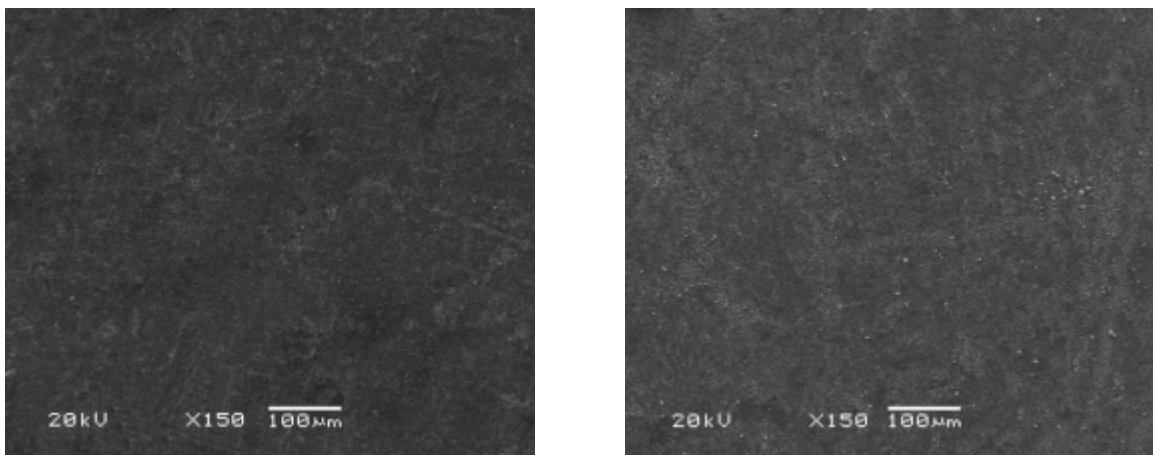
As deposições a partir da solução de etanol e 2-metoxi 1-propanol mostraram, em um primeiro momento, a formação de um filme aparentemente contínuo, ao invés da formação de placas, isto pode ser observado na Figura 2a. Devido ao fato de que essa solução apresente menor ponto de ebulição e maior fluidez, ocorre um espalhamento bastante elevado na superfície, acarretando a formação de um filme com presença de fissuras, provenientes da rápida evaporação do solvente após o espalhamento. Após o tratamento térmico (Figura 2b), parece haver uma suavização das fissuras vistas após a deposição, fato que pode estar relacionado com a contração da zircônia durante a cristalização, que, neste caso tende a reduzir a sobreposição das placas, suavizando a estrutura morfológica final.



**Figura 2.** Imagem em MEV do filme obtido a partir de etanol e 2-metoxi, 1-propanol à temperatura do substrato de 350 °C, (a) sem tratamento térmico; (b) após tratamento térmico à 700 °C por 2 horas.

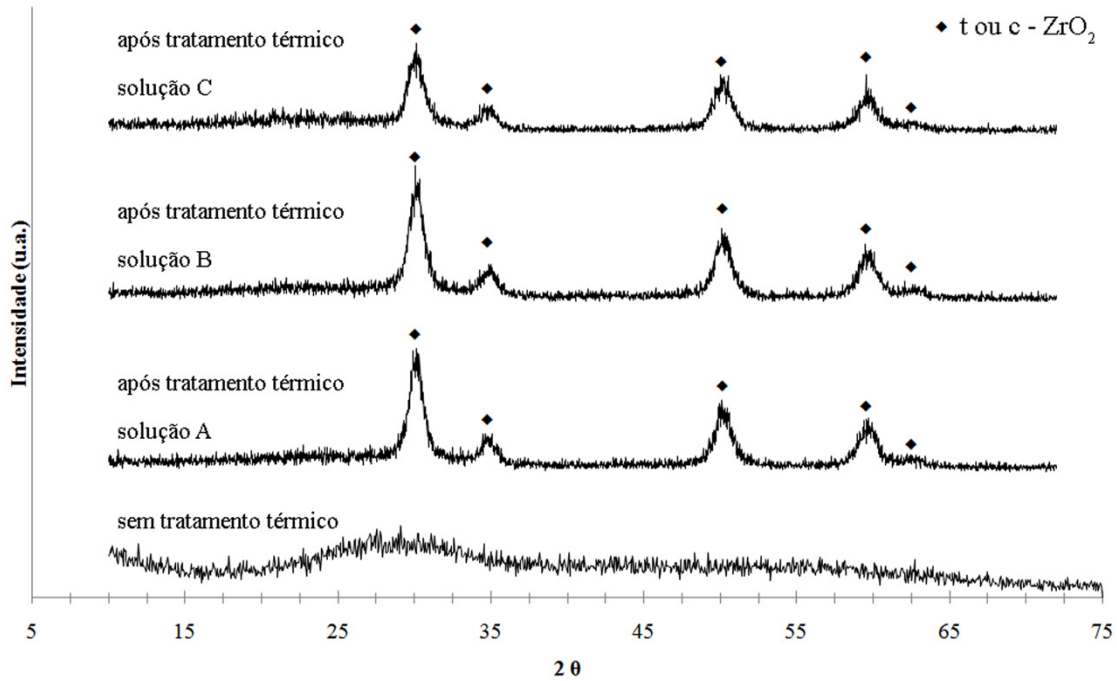
A Figura 3a mostra a morfologia dos filmes obtidos a partir da solução de etanol e dietilenoglicol monobutil éter, neste caso, houve uma sobreposição efetiva das fissuras formadas nas primeiras camadas depositadas, formando um filme

contínuo e homogêneo, observa-se que, com esta solução, houve uma evaporação adequada do solvente durante a deposição, reduzindo a quantidade de tensões internas no filme e, com isso, formando um filme com as características desejadas. Após o tratamento térmico dos filmes depositados nestas condições (Figura 3b) pode ser observado um leve aumento das discontinuidades, mostrando certa influência do tratamento térmico na morfologia dos filmes. Acredita-se que a estanqueidade do filme não é consideravelmente reduzida após o tratamento térmico, tendo em vista que os poros aparentemente não são passantes já que aparecem na última camada de filme e, portanto, estão amparados por outras duas camadas.



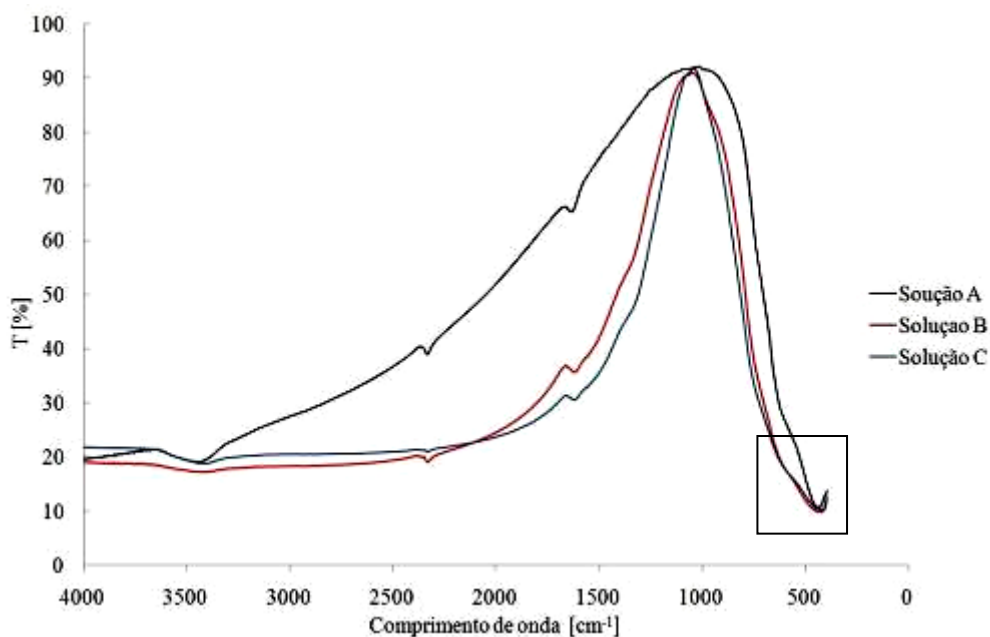
**Figura 3.** Imagem em MEV do filme obtido a partir de etanol e dietilenoglicol monobutil éter à temperatura do substrato de 350 °C, (a) sem tratamento térmico; (b) após tratamento térmico à 700 °C por 2 horas.

Através do espectro de difração de raio-x mostrado na Figura 4, nota-se que após a deposição o filme encontra-se amorfo, contudo, após o tratamento térmico à 700 °C por 2 horas é possível observar a cristalização da zircônia para todas as soluções testadas, verificando-se que não houve influência do solvente utilizado na estabilização à baixa temperatura das fases de alta temperatura. No entanto, a sobreposição dos picos de zircônia tetragonal e cúbica impossibilitam a determinação da fase estabilizada preponderante [8]. Tendo em vista a importância da determinação da fase estabilizada, outras técnicas podem ser utilizadas, complementando as análises de difração de raio-x, na caracterização microestrutural dos pós de YSZ.



**Figura 4.** Espectro de difração de raio-x dos pós obtidos a partir das diferentes soluções precursoras, antes e após o tratamento térmico à 700 °C por 2 horas.

A partir do espectro de FT-IR, apresentado na Figura 5, é possível observar um pico bastante pronunciado por volta de 471  $\text{cm}^{-1}$ , o qual, comparando com espectros de IR, para zircônia cúbica, apresentados na literatura [9], 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.



**Figura 5.** Espectro de absorção de infravermelho por transformadas de Fourier dos pós obtidos a partir das diferentes soluções precursoras.

## CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que é possível obter filmes de zircônia estabilizada com ítria através da técnica de spray pirólise. Os filmes obtidos a partir de etanol e propilenoglicol mostraram a formação de placas fissuradas, provenientes da baixa taxa de evaporação do solvente. Enquanto os filmes obtidos a partir de etanol e 2-metoxi, 1-propanol mostraram uma morfologia bastante irregular, com presença de fissuras pronunciadas, contudo, esses defeitos foram parcialmente suavizados após o tratamento térmico. Em contra partida, os filmes depositados a partir de etanol e dietilenoglicol monobutil éter mostraram uma evaporação adequada do solvente, originando um filme contínuo e homogêneo, após o tratamento térmico houve um pequeno aumento dos defeitos que não deve ter comprometido a estanqueidade do filme já que o mesmo foi obtido com multicamadas. Após tratamento térmico à 700 °C por duas horas, foi possível obter a cristalização da fase cúbica da zircônia, como sugerido pela difração de raio-x e comprovado pela espectroscopia de infravermelho por transformadas de Fourier.

## 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, T. Quach, Y.Y. Duan, R. Donelson, S.P. Jiang, F.T. Ciacchi, S.P.S. Badwal, 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, K.S. Rajam, 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, S. Benhaddad, A. Wood, D.G. Ivey, 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] M.F. García-Sánchez, J. Peña, A. Ortiz, G. Santana, J. Fandiño, M. Bizarro, F. Cruz-Gandarilla, J.C. Alonso, Nanostructured YSZ thin films for solid oxide fuel cells

---

deposited by ultrasonic spray pyrolysis, **Solid State Ionics**. vol. 179, p. 243–249, 2008.

[6] H. Ruiz, H. Vesteghem, A.R. Di Giampaolo, J. Lira, Zirconia coatings by spray pyrolysis, **Surface and Coatings Technology**. vol. 89, p. 77, 1997.

[7] M.J.L. Østergård, Manganite-zirconia composite cathodes for SOFC: Influence of structure and composition, **Electrochimica Acta**. vol. 40, p. 1971, 1995.

[8] D. Wattanasiriwech, S. Wattanasiriwech, R. Stevens, A sol-powder coating technique for fabrication of yttria stabilized zirconia, **Materials Research Bulletin**. vol. 41, p. 1437, 2006.

[9] Y.B. Kholam, A. S. Deshpande, A. J. Patil, H. S. Potdar, S. B. Deshpande, S. K. Date, Synthesis of yttria stabilized cubic zirconia (YSZ) powders by microwave-hydrothermal route, **Materials Chemistry and Physics**. vol. 71, p. 235, 2001.

## INFLUENCE OF SOLVENT ON THE MORPHOLOGY AND MICROSTRUCTURE OF YSZ FILMS OBTAINED BY SPRAY PYROLYSIS TECHNIQUE

### ABSTRACT

This work aims to investigate the influence of solvent used for the deposition of thin films of yttria stabilized zirconia (YSZ) on porous substrate. The films were obtained directly on the porous LSM substrate by spray pyrolysis technique, which consists of spraying a precursor solution containing salts of zirconium ( $Zr(C_6H_7O_2)_4$ ) and yttrium ( $YCl_3 \cdot 6H_2O$ ), dissolved in specific solvents, on the heated substrate. The use of solvents with different boiling points and viscosity aims the optimization of experimental operating parameters to obtain homogeneous and dense films suitable for application as electrolyte in fuel cells, solid oxide (SOFC). The films were characterized by scanning electron microscopy, infrared spectroscopy and X-ray diffraction.

Key-words: YSZ, spray pyrolysis, SOFC.