

INFLUÊNCIA DA NATUREZA DO SUBSTRATO NA DEPOSIÇÃO DE FILMES DE ZIRCÔNIA ESTABILIZADA POR ÍTRIA PELA TÉCNICA DE SPRAY PIRÓLISE

C. M. Halmenschlager^{1,2,*}, R. Neagu², C. F. Malfatti¹, C. P. Bergmann¹

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Sul- Programa de Pós Graduação em Engenharia de Material, Metalurgia e Mina- PPGEM

²National Research Council- Institute for Fuel Cell Innovation- NRC-IFCI

* Av. Osvaldo Aranha, 99- Sala 705C – Porto Alegre – RS- Brasil CEP: 90035-190
cibelemh@yahoo.com.br

RESUMO

A técnica de spray pirólise consiste em aspergir uma solução precursora sobre um substrato previamente aquecido. Ela tem atraído grande interesse por ser uma técnica versátil que permite a produção de pós e filmes tanto porosos quanto densos, dependendo do ajuste dos parâmetros. Essa técnica tem sido aplicada com sucesso na obtenção de diversos filmes como, por exemplo, eletrólitos para células a combustível de óxido sólido, materiais semicondutores, materiais para células solares, entre outros. Porém alguns fenômenos como o efeito de Leidenfrost ainda tem sido pouco avaliado o seu efeito e este pode afetar grandemente a deposição do filme. Esse trabalho tem como objetivo avaliar a influência do substrato e como o efeito de Leidenfrost pode afetar a deposição dos filmes por spray pirólise. Para tanto, soluções precursoras de ítrio e zircônia, usando diferentes solventes, foram depositados por spray pirólise em cima de diferentes substratos e em diferentes temperaturas. Esses filmes foram caracterizados por difração de Raios X e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostram que existe uma temperatura limite, relacionada com a natureza do solvente e do substrato, onde os filmes são contínuos e acima dela os filmes apresentaram-se descontínuos e não foram aderentes ao substrato.

Palavras-chave: spray pirólise, efeito Leidenfrost, YSZ.

INTRODUÇÃO

Cerâmicos na forma de filmes finos têm sido vastamente usados como camada protetora contra corrosão, barreira térmica ou para funções elétricas especiais (1). A técnica de spray pirólise consiste em aspergir uma solução líquida em cima de um substrato aquecido (2). Nessa técnica estão envolvidas as seguintes etapas: atomização da solução precursora, transporte das gotas através de um ambiente aquecido até o alcance do substrato, o impacto dessas gotas sobre o substrato, a

evaporação do solvente e a decomposição do material depositado (2,3) e por fim a cristalização desse filme (4). Filmes finos livres de fissuras podem ser obtidos se a temperatura de deposição for acima da temperatura de ebulição do solvente (1), porém se a temperatura for muito alta filmes descontínuos podem ser observados (3). Segundo Beckel et. al. isso ocorreria pelo fato de que em temperaturas mais altas a evaporação do solvente será mais rápida ocasionando maior quantidade de partículas sólidas que não aderem ao substrato não contribuindo para a formação do filme (5). O estudo do impacto das gotas sobre superfícies rígidas tem estado presente nas mais variadas aplicações práticas tais como injeção de sprays de combustível em motores de combustão interna, em sistema de extinção de incêndios, impressão a jato de tinta ou em sistema de arrefecimentos (6).

Zircônia estabilizada com 8% de ítria (YSZ) é o material comumente usado como eletrólito de células o combustível de óxido sólido (SOFC) devido a sua condução iônica em alta temperatura, a sua baixa condução eletrônica, estabilidade em ambientes redutores ou oxidantes, etc (7). No entanto, células baseadas em YSZ como eletrólito precisam operar em temperaturas muito altas (900-1000°C) para um transporte de oxigênio adequado, aumentando muito o custo deste tipo de dispositivo. Por isso, o ideal seria baixar essa temperatura de operação para algo em torno de 600-800°C (8), mas mantendo a mesma eficiência. Para tanto, é necessário que a espessura do eletrólito seja reduzida para o menor nível possível, pois assim, o caminho percorrido pelos íons seria mais curto, promovendo uma menor perda por resistência ôhmica (9).

O objetivo deste trabalho é mostrar a influência da temperatura superficial do substrato bem como as propriedades físicas dos solventes podem influenciar na deposição dos filmes de YSZ por spray pirólise.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os filmes deste trabalho foram obtidos pela técnica de spray pirólise que consiste em aspergir a solução precursora em cima de substrato aquecido já discutido anteriormente (2,¹⁰). Como agentes precursores foram usados o oxi-cloreto de zircônio (99,9%, Alfa Aesar) e o oxi-nitrato de ítrio (99,99%, Alfa Aesar). Os precursores foram dissolvidos em água deionizada que tem um ponto de ebulição baixo (100°C), viscosidade aparente de 1,42cP à 23°C medida pelo viscosímetro de Brookfield e uma tensão superficial de 72 mN/m a 25°C (¹¹). O outro solvente usado

nesse trabalho foi o glicerol (também conhecido como glicerina) (Alfa Aesar, 99%) que ao contrário da água possui um alto ponto de ebulição (293°C), uma viscosidade aparente medida de 1107 cP à 22°C (viscosímetro de Brookfield) e uma tensão superficial de 63 mN/m (¹²). Ar comprimido foi usado como atomizador com um fluxo ar de 2 L/h. O fluxo de líquido usado nesse trabalho foi de 0,2mL/min controlado por uma bomba de infusão (Sage™ M361). Esse fluxo de líquido foi escolhido devido a alta viscosidade da glicerina e a dificuldade em aspergir esse solvente. O aspersor foi colocado a uma altura fixa de 60mm em relação ao substrato. O aspersor movimentou-se 60 mm com uma velocidade de 5mm por segundo no eixo y e depois foi movido 4 mm no eixo x fazendo o seguinte movimento esquemático:

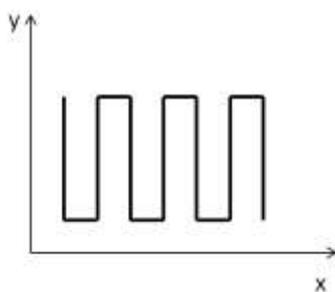


Figura 1: Desenho esquemático do caminho percorrido pelo aspersor durante a deposição sobre o substrato.

Para esse trabalho lamínulas de vidro (J. Melvin Freed Brand), anodos porosos usados para células a combustível de óxido sólido (SOFC) (10) e os mesmos anodos, porém polidos com alumina (tamanho de partícula 0,05 μm) foram usados como substratos. A deposição foi feita nos três substratos ao mesmo tempo para que pudessem ser as mesmas condições. As deposições aconteceram com os substratos sendo aquecidos nas seguintes temperaturas: 400°C, 500°C, 550°C e 600°C. Um termopar do tipo K foi usado sobre a amostra durante toda a deposição.

Os filmes foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (SEM, Hitachi S-3500N) quanto a sua morfologia e aderência ao substrato. Também foi feita difração de Raios X (XRD, Bruker D8 Advance diffractometer) com cátodo de cobre com Cu radiação $K\alpha$ ($\lambda=0,15418$ nm).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A temperatura é um dos principais fatores da deposição por spray pirólise. Nessa técnica é possível identificar o intervalo de temperatura onde é possível depositar um filme contínuo.



Figura 2: Filmes depositados por spray pirólise com os substratos pré-aquecidos a 400°C usando água como solvente: (a) filme sobre anodo; (b) filme sobre anodo polido; (c) lamínula de vidro.

Abaixo dessa temperatura tem-se um filme não homogêneo e acima dessa temperatura limite a deposição praticamente cessa, depositando apenas algumas partículas sobre o substrato. Como pode-se ver nas Figura 2, Figura 3, Figura 4 e Figura 5 os filmes apresentam diferente comportamento conforme a temperatura foi aumentada. O filme foi de contínuo, porém pouco homogêneo quando depositado em cima do substrato poroso a 400°C, a somente algumas partículas sobre o substrato, sem nenhuma aderência sobre o mesmo quando o filme foi depositado em cima do substrato aquecido a 600°C. Esse comportamento concorda com os resultados reportados por Muecke et. al. onde foi notado um comportamento semelhante (3). Esse comportamento pode ser explicado devido à influência da temperatura. Quando a temperatura é mais baixa uma quantidade considerável de solvente consegue chegar até o substrato onde, então, evapora.



Figura 3: Filmes depositados por spray pirólise com os substratos pré-aquecidos a 500°C usando água como solvente: (a) filme sobre anodo; (b) filme sobre anodo polido; (c) lamínula de vidro.

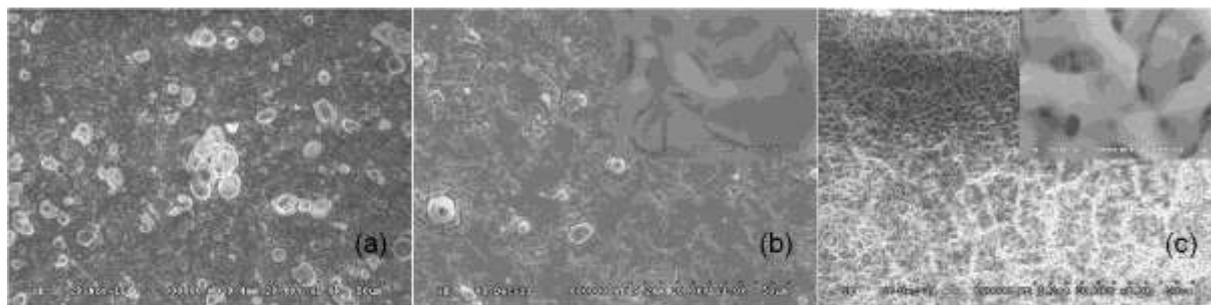


Figura 4: Filmes depositados por spray pirólise com os substratos pré-aquecidos a 550°C usando água como solvente: (a) filme sobre anodo; (b) filme sobre anodo polido; (c) lamínula de vidro.

Usando água como solvente pode-se ver que independente do substrato o filme formado apresenta-se poroso na forma de anéis um sobre o outro. E ao passo que a temperatura do substrato foi aumentada a espessura desses anéis foi diminuindo.

Ao analisarmos as características físicas da água, percebemos que apesar dela ter um ponto de ebulição baixo (100°C) sua tensão superficial é extremamente alta. Quanto maior a tensão superficial, maior será o tamanho da gota. Essa gota ao tocar o substrato, começa a se espalhar radialmente. Durante ao espalhamento o solvente seca e o precursor se decompõem e se concentra na borda das gotas, deixando o centro “vazio”. Após o impacto da gota no substrato, ocorre uma rápida transferência de quantidade de movimento da direção normal para a direção paralela desta, havendo um aumento subido de pressão, o que origina o escoamento do líquido como uma fina camada sobre a superfície. Devido a ação das forças viscosas e á tensão superficial que se opõem às forças de inércia impedindo a progressão do líquido, essa se espalha até atingir o diâmetro máximo. Nesse momento há um aumento súbito de pressão e as forças de tensão superficial dirigem o líquido para a área central da gota. Esse comportamento pode se repetir inúmeras vezes até que o solvente é evaporado completamente. Esse comportamento é mais visível sobre o vidro que tem uma rugosidade baixa. Mesmo quando o substrato foi aquecido a 600°C ainda foi possível depositar um filme contínuo (Figura 5c). Porém pode-se perceber que a espessura dos anéis formados diminui significativamente (Figura 2c, Figura 3c, Figura 4c, Figura 5c.)

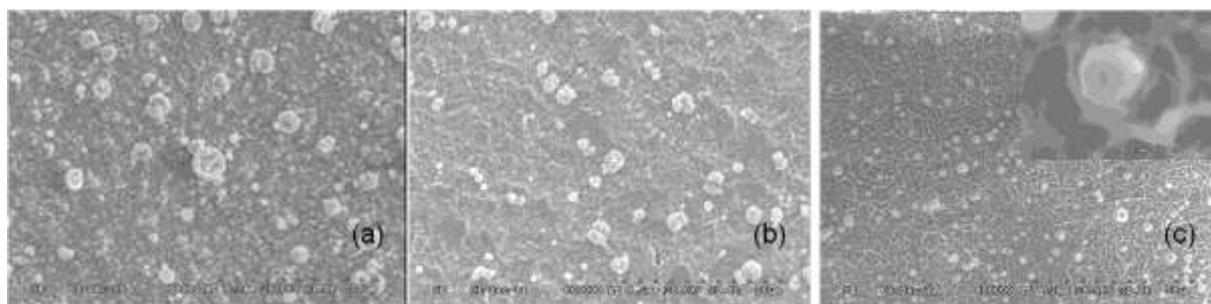


Figura 5: Filmes depositados por spray pirólise com os substratos pré-aquecidos a 600°C usando água como solvente: (a) filme sobre anodo; (b) filme sobre anodo polido; (c) lamínula de vidro.

Já em cima do substrato poroso pode-se ver que o filme não tem uma aderência como o filme depositado em cima do vidro. O que pode ter acontecido é que a molhabilidade da superfície foi baixa, ou seja, o contato líquido-superfície, a dissipação viscosa na superfície é reduzida promovendo o rápido movimento do líquido que se ergue sob a forma de coluna, sendo deslocado do substrato (6). Outra hipótese é a que o fenômeno de Leidenfrost tenha ocorrido nos filmes que foram depositados em cima do substrato poroso. Segundo Muecke et. al. (3) o efeito de Leidenfrost depende da condutividade térmica do substrato. Quanto maior a condutividade térmica do substrato menor a temperatura do ponto de Leidenfrost. Como as condutividades térmica do vidro e do anodo são 1,35 W/mK e 2,5 W/mK (¹³) respectivamente, o resultado encontrado nesse trabalho concorda com os resultados achados na literatura (3).

As Figura 6, Figura 7, Figura 8 e Figura 9 apresentam os resultados dos filmes obtidos usando glicerina como solvente.

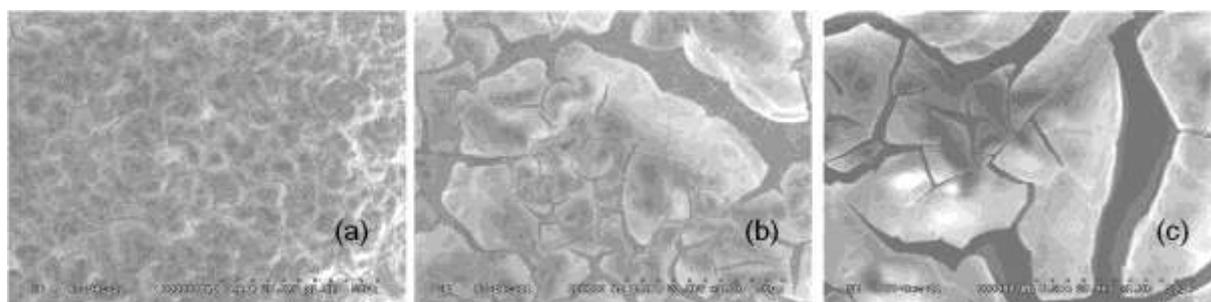


Figura 6: Filmes depositados por spray pirólise com os substratos pré-aquecidos a 400°C usando glicerol como solvente: (a) filme sobre anodo; (b) filme sobre anodo polido; (c) lamínula de vidro.

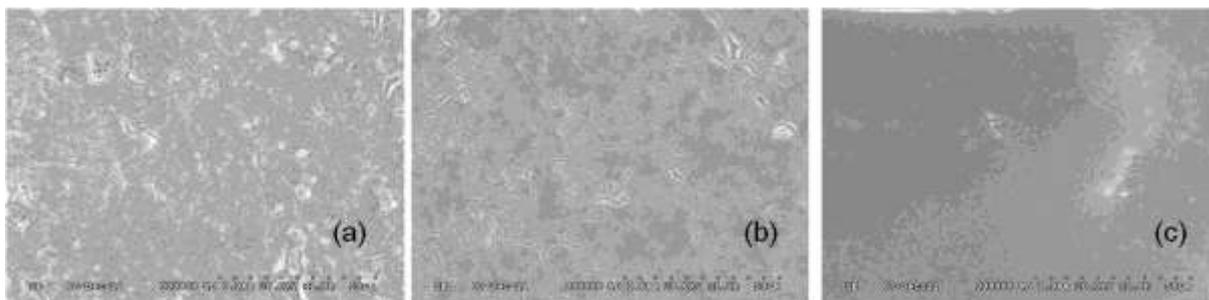


Figura 7: Filmes depositados por spray pirólise com os substratos pré-aquecidos a 500°C usando glicerol como solvente: (a) filme sobre anodo; (b) filme sobre anodo polido; (c) lamínula de vidro.

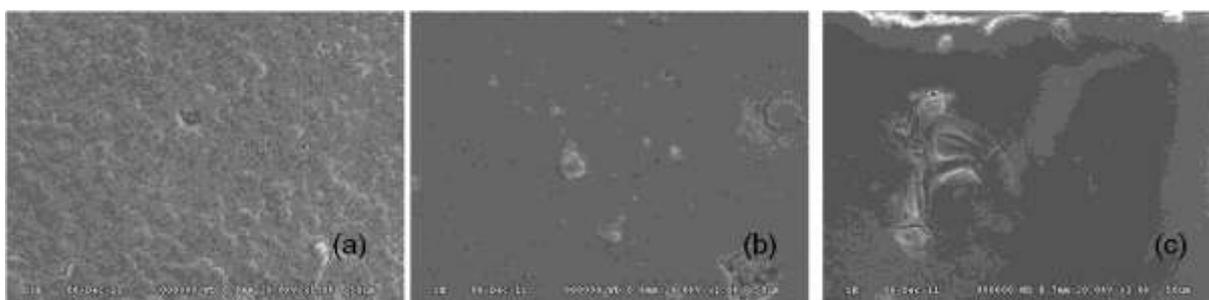


Figura 8: Filmes depositados por spray pirólise com os substratos pré-aquecidos a 550°C usando glicerol como solvente: (a) filme sobre anodo; (b) filme sobre anodo polido; (c) lamínula de vidro.

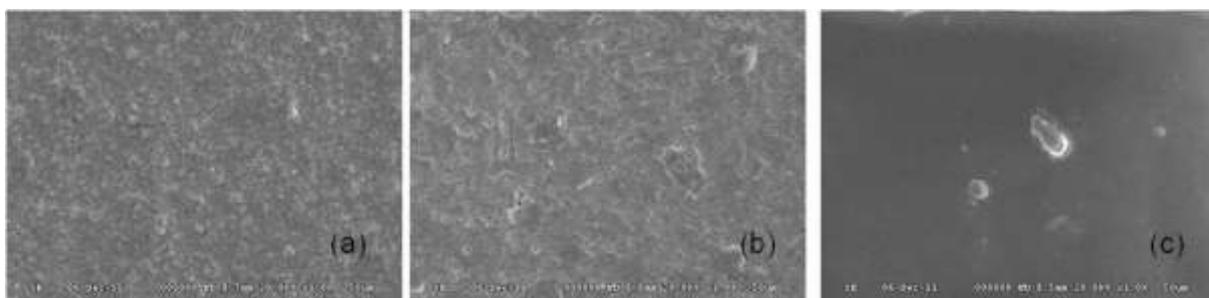


Figura 9: Filmes depositados por spray pirólise com os substratos pré-aquecidos a 550°C usando glicerol como solvente: (a) filme sobre anodo; (b) filme sobre anodo polido; (c) lamínula de vidro.

Como é possível perceber o comportamento dos filmes é totalmente diferente em relação aos filmes que foram depositados com o solvente de baixo ponto de ebulição e viscosidade. Nesse caso foi possível ver que os filmes depositados por spray pirólise apresentaram-se densos em todas as temperaturas. Com o substrato pré-aquecido a 400°C a temperatura entre a deposição ficou em 279°C-226°C não foi suficiente para que o solvente evaporasse. Essa evaporação só foi acontecer ao término da deposição, juntamente com a decomposição do filme, provocando as fissuras vistas na Figura 6, independente do substrato.

Com o aumento da temperatura do substrato o filme depositado foi denso, com pequenos defeitos provavelmente vindos das reações de decomposição do precursor. Nos anodo e anodo polido é ainda possível perceber que a cobertura do substrato não foi tão boa. Isso pode ser sido pelo fato de que o solvente utilizado é bastante viscoso não permitindo uma cobertura perfeita da superfície. Ainda pôde-se perceber que o efeito de Leidenfrost não foi identificado nos filmes feitos usando glicerina como solvente. Isso se deve ao alto ponto de ebulição desse solvente.

A Figura 10 mostra a difração de Raios X para os filmes nos quais o substrato foi aquecido a 550°C. Como pode-se ver a partir dessa temperatura os filmes já se apresentaram cristalinos sem a necessidade de um tratamento térmico posterior. Esse resultado concorda com resultados obtidos em trabalho anterior assim como concorda com as análises termodiferenciais as quais mostram que os filmes tem sua cristalização em torno de 500-550°C (2).

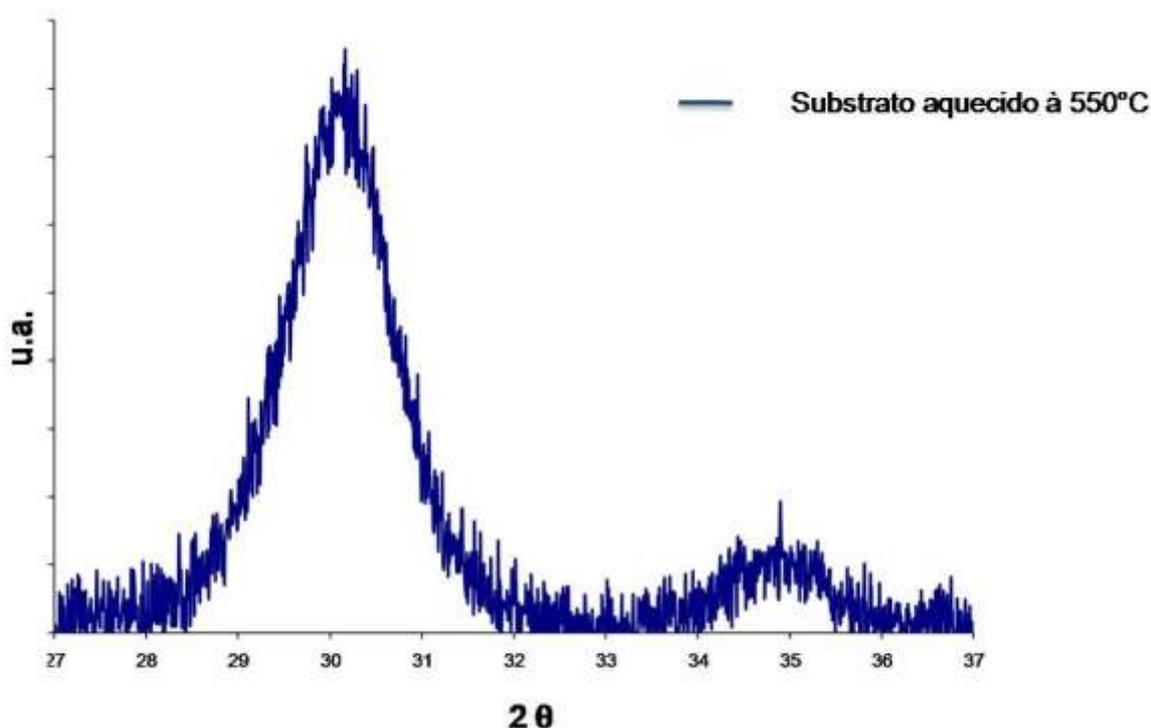


Figura 10: Difração de Raios X do filme depositado no substrato aquecido à 550°C.

CONCLUSÃO

Soluções precursoras com diferentes solventes foram aspergidas em cima de substratos denso e poroso aquecidos em diferentes temperaturas. A morfologia e aderência dos filmes mudaram conforme ponto de ebulição do solvente, temperatura da superfície do substrato e do material do substrato. A máxima temperatura em que

é possível obter-se um filme contínuo se dá em função do ponto de ebulição do solvente. A dependência da temperatura de deposição máxima foi atribuída ao fenômeno de Leidenfrost. Filmes depositados usando glicerina como solvente não chegaram a temperatura limite. Os filmes depositados com o substrato sendo aquecido a 550°C já apresentaram-se cristalinos sem a necessidade de um tratamento térmico posterior.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Engenheiro Marius Dinus do IFCI pelo suporte técnico e ao Engenheiro Mark Robertson pelo suprimento dos anodos. Os autores também agradecem ao CNPq- Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) PEREDNIS, D.; WILHELM, O.; PRATSINIS, S.E.; GAUCKLER, L.J. Morphology and deposition of thin yttria-stabilized zirconia films using spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, vol. 474, 84-95, 2005.
- (2) HALMENSCHLAGER, C. M. Obtenção e caracterização de filmes de zircônia estabilizada por ítria através da técnica de spray pirólise, 2009, Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) LACER/PP3GEM- UFRGS.
- (3) MUECKE, U. P.; MESSING G. L.; GAUCKLER, L. J. The Leidenfrost effect during spray pyrolysis of nickel oxide-gadolinia doped ceria composite thin films. *Thin solid Films*, vol. 517, 1515-1521, 2009.
- (4) FALCADE, T.; TARRAGÓ, D. P.; HALMENSCHLAGER, C. M.; SOUSA, V. C.; OLIVEIRA, C. T.; MALFATTI, C. F. *Materials Science Forum*, Vols. 660-661, 707-711, 2010.
- (5) BECKEL, D.; DUBACH, A.; STUDART, A. R.; GAUCKEL, L. J. Spray pyrolysis of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} Thin film Cathodes. *Journal of Electroceramics*, vol. 16, 221-228, 2006.
- (6) BICA, T.M.S. Comportamento térmico e dinâmico de gotas incidentes em superfícies micro-estruturas, 2011 Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Instituto Superior Técnico- Universidade Técnica de Lisboa.
- (7) KIM, J.; PARK, Y.; SUNG, D. J.; MOON, S.; LEE, K. B.; HONG, S. Preparation of thin film YSZ electrolyte by using electrostatic spray deposition. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 27, 985-990, 2009.
- (8) WANG, Z.; SUN, K.; SHEN, S.; ZHANG, N.; QIAO, J.; XU, P. Preparation of YSZ thin films for intermediate temperature solid oxide fuel cells by dip-coating method. *Journal of Membrane Science*, vol. 320, 500-504, 2008.
- (9) PAN, Y.; ZHU, J.H.; HU, M.Z.; PAYZANT, E.A. Processing of YSZ thin films on dense and porous substrates. *Surface & Coatings Technology*, vol. 200, 1242-1247, 2005.
- (10) XIE, Y.; NEAGU, R.; HSU, C.S.; ZHANG, X.; DECÈS-PETIT, C.; HUI, Q.R.; YICK, S. ROBERTSON, M.; MARIC, R.; GHOSH, D. *Thin Film Solid Oxide Fuel Cells*

Deposited by Spray Pyrolysis. Journal of Fuel Cell Science and Technology, vol. 7, 021007-1-021007-6, 2010.

(11) HENN, A. R. The surface tension of water calculated from a random network model. Biophysical Chemistry, vol. 105, 2-3, 533-543, 2003.

(12) http://www.physics.usyd.edu.au/teach_res/jp/fluids/surface.pdf, acessado em 12 de abril de 2012.

(13) SHUKLA, N. C.; LIAO, H. H.; ABIADE, J. T.; MURAYAMA, M; KUMAR, D.; HUXTABLE, S. T., Thermal transport in composites of self-assembled nickel nanoparticles embedded in yttria stabilized zirconia. Applied Physics Letter, vol. 94, 151913-151915, 2009.

INFLUENCE OF NATURE OF THE SUBSTRATE IN THE DEPOSITION OF YTTRIA-STABILIZED ZIRCONIA BY SPRAY PYROLYSIS

ABSTRACT

Spray pyrolysis technique consist in spraying a precursor solution on a heated substrate. In the last few decades this process has attracted much attention because of its versatility. Controlling the parameters is possible to produce dense or porous film. Spray pyrolysis has been applied to obtain several materials such as electrodes or electrolytes for SOFC, semiconductors, materials for solar cells and so on. However, some behaviors such as Leidenfrost effect have been poorly considered and it may affect the coating quality. This work aims to evaluate the influence of the substrate and how Leidenfrost effect affects the coating by spray pyrolysis. To achieve this goal yttria-stabilized zirconia solutions made with different solvents were deposited on different substrates at different temperatures. These coatings were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The results show that there is a limit temperature which is related to properties of the solvent and the surface of the substrates where films are continuous.

Key-words: spray pyrolysis, Leidenfrost effect, YSZ.