

A Influência dos parâmetros de deposição na morfologia dos eletrólitos para células a combustível de óxido sólido, à base de filmes de zircônia: 8 mol% ítria depositados por spray pirólise

(The influence of deposition parameters in the morphology of electrolytes for SOFC based on 8YSZ films deposited by spray pyrolysis)

C. H. M. Rodrigues¹, M. Toniato, F. G. Souza Jr², H. R. Paes Jr³

¹Instituto Federal de Educação do Espírito Santo - IFES, Campus Aracruz, Aracruz, ES

²Instituto de Macromoléculas Profa. Eloíza Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro, RJ

³CCT/LAMAV, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, RJ
cmanzini@ifes.edu.br

Resumo

Foram produzidos filmes de zircônia estabilizada com 8 mol% de ítria (8YSZ) por spray pirólise, que podem ser aplicados como eletrólitos de células a combustível de óxido sólido. A técnica de spray pirólise tem como vantagens ser de simples manuseio, baixo custo de operação, versátil e eficiente na obtenção dos filmes cerâmicos. Entretanto, como desvantagens principais encontram-se a grande quantidade de fatores que interferem na qualidade e a reprodutibilidade. Visando estabelecer a influência destes parâmetros na morfologia dos filmes, utilizou-se a técnica de planejamento de experimentos, com três parâmetros determinados com principais: temperatura de deposição (T), fluxo da solução (F) e tempo de deposição (t). A morfologia dos filmes foi analisada por microscopia ótica com aumentos de 400x em campo claro e escuro, avaliando a presença de trincas, poros, partículas salinas e rugosidade. Para a execução das análises empregou-se o software ImageJ, que possibilitou a quantificação da influência dos parâmetros de deposição na morfologia. Realizou-se a modelagem dos resultados obtendo-se que os filmes de melhor morfologia, dentro dos parâmetros estudados, seriam produzidos com temperatura de deposição 320 °C, tempo de deposição 32 min e fluxo 1,4 mL/min. O filme de 8YSZ depositado com os parâmetros modelados foi tratado termicamente a 1000 °C por 300 min com o objetivo de se alcançar a estrutura cristalina cúbica do tipo fluorita. A estrutura do filme foi analisada por difração de raios X, apresentando-se policristalino e com estrutura cúbica de face centrada do tipo fluorita, com orientação preferencial dos grãos no plano (111). As propriedades morfológicas dos filmes foram analisadas por microscopia de força atômica, indicando ter-se obtido um filme homogêneo, isento de microtrincas e microporos.

Palavras-chave: spray pirólise, SOFC, YSZ.

Abstract

Films of 8 mol% yttria-stabilized zirconia (8YSZ) were prepared by spray pyrolysis, which can be used as electrolytes in solid oxide fuel cells. The spray pyrolysis technique has advantages such as simple handling, low cost of operation, versatile and effective in getting ceramic films. However, the major disadvantages are several parameters that can affect quality and reproducibility of the deposited films. Therefore, in order to establish the influence of the deposition parameters on the morphology of the films, the technique of factorial design of experiments was used with the determination of three parameters: deposition temperature (T), solution flow (F) and deposition time (t). The morphology of the films was analyzed by optical microscopy with 400x magnification in bright and dark fields, considering the effect of cracks, pores, salt particles and roughness. For the statistical analysis the ImageJ software was used, which allows the quantification of the influence of deposition parameters in the morphology. The parameters modeling was carried out, obtaining as results what the best film would be prepared at 320 °C, 32 min deposition time and flow of 1.4 mL/min. The deposited film with the modeled parameters was heated at 1000 °C for 300 min. The structure of the film was analyzed by X-ray diffraction, showing polycrystalline with fcc fluorite type structure, with preferential orientation of grains in the (111) direction. The morphological properties of the films were analyzed by atomic force microscopy, indicating that the film is homogeneous and free of microcracks and micropores.

Keywords: MESP, spray pyrolysis, SOFC, YSZ.

INTRODUÇÃO

As células a combustível de óxido sólido (SOFCs) são estruturas multicamadas de materiais cerâmicos, que utilizam

a combinação química entre oxigênio e um combustível para gerar energia elétrica. Trata-se de uma tecnologia eficiente e de concepção ambiental, com emissões desprezíveis quando comparada a outros processos de combustão [1-5].

Diversos parâmetros são usados na classificação das SOFCs. Entretanto, é comum o emprego da temperatura de operação, devido ao fato da taxa de transporte de íons oxigênio através do eletrólito ser muito baixa para temperaturas menores que 500 °C e esta irá determinar as propriedades de condução elétrica no eletrólito, que implicará na melhor eficiência e potência da célula a combustível [4-7]. Os materiais mais utilizados como eletrólitos de sistema SOFC atualmente são a zircônia estabilizada com ítria (YSZ) e derivados dopados destes materiais T-YSZ (YSZ dopada com óxido de titânia) e C-YSZ (YSZ dopada com cálcia) [6-8]. Atualmente eletrólitos comerciais de 8YSZ ($ZrO_2:8 \text{ mol\% } Y_2O_3$) são utilizados com espessuras padrões 100-200 μm . Entretanto, alguns problemas enfrentados são a polarização do eletrodo e as perdas ôhmicas no eletrólito [9-11]. Visando atenuar estes efeitos, têm-se tentado diminuir a espessura destes materiais utilizando filmes cerâmicos de 8YSZ. Diversas técnicas são empregadas para este objetivo [1-8], sendo que a de pirólise por aspersão (spray pirólise, SP) tem sido muito difundida [2-5, 8]. A técnica de SP apresenta diversas vantagens, como baixo custo, versatilidade, simplicidade e eficiência. Essa técnica consiste em fazer incidir um “spray” contendo uma solução iônica de um sal de interesse, contra um substrato previamente aquecido. Ao entrar em contato com esse substrato, as substâncias precursoras sofrem decomposição pirólítica, ocorrendo reações químicas que dão origem ao composto desejado [7-9]. A composição dos filmes formados pode ser controlada pela concentração dos constituintes da solução precursora [3, 9, 15, 16]. A energia térmica necessária para que ocorra a reação química provém do contato com o substrato previamente aquecido, pelas gotículas arremessadas por uma força dirigida [15, 16, 19]. Entretanto, as principais dificuldades encontradas nessa técnica são o controle e o elevado número de parâmetros, que perfazem um total de treze graus de liberdade quando usada a técnica, que deverão ser controlados para se conseguir a reprodutibilidade dos filmes [3, 9]. Dentre os parâmetros citados para a técnica de spray pirólise, merecem destaque no controle da morfologia [3], o tempo de deposição, a distância do bico atomizador ao substrato, a pressão do gás de arraste, o tipo de material precursor, o tamanho da gota, a temperatura de deposição e o fluxo da solução. Portanto, é complicado o controle da morfologia dos filmes utilizando esta técnica, considerando que para a obtenção de eletrólitos de SOFCs, estes devem ter características morfológicas específicas, como a elevada densificação, baixa rugosidade, ausência de trincas e poros [11, 14, 15].

Visando o melhor controle dos parâmetros de deposição e da morfologia, foram produzidos filmes com zircônia estabilizada com 8 mol% de ítria em um sistema de spray pirólise modificado. As modificações do aparelho de deposição, que foi intitulado sistema de deposição de filmes com movimento equatorial por spray pirólise (MESP), forneceram melhor controle dos parâmetros de deposição, resultando na formação de filmes com melhor morfologia e estrutura, quando comparado aos filmes depositados pelo sistema tradicional [11, 12]. Além dessas modificações,

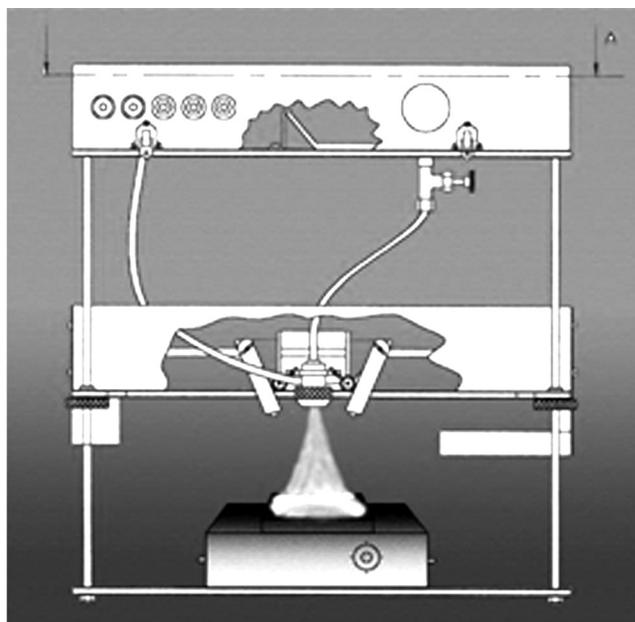


Figura 1: Esquema da modificação realizada no sistema de deposição.

[Figure 1: Design of the modification made in the deposition system.]

foi aplicado o processo de planejamento de experimentos [17, 18], o qual permitiu obter os parâmetros ideais para a obtenção de filmes de 8YSZ com as melhores características morfológicas, para aplicação como eletrólito de SOFCs.

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação da solução e deposição dos filmes

Preparou-se uma solução precursora aquosa de $ZrCl_4$ e $YCl_3 \cdot 6H_2O$ (Aldrich do Brasil, 99,99%). Realizou-se a deposição dos filmes em substratos de quartzo com 1,0 kgf.cm^{-2} de pressão do gás de arraste, altura do bico ao substrato fixa de 150 mm, concentração final da solução precursora de 0,01 mol/L. Assim foram variados os parâmetros: fluxo da solução, temperatura e tempo de deposição (conforme Tabela I). Para a deposição dos filmes foi utilizado um sistema com algumas modificações em relação ao equipamento original de spray pirólise [11, 12]. As modificações realizadas no sistema de deposição (ver Fig. 1), que foram patenteadas no INPI [10], estão baseadas no movimento horizontal do bico atomizador, a partir de um sistema mecanizado, denominado MESP (*sistema de deposição com movimento equatorial por spray pirólise*). O movimento do bico atomizador em relação ao substrato durante a deposição proporcionou a melhora da distribuição da solução atomizada sobre a superfície dos substratos. Com o aumento da homogeneidade provocada pela implementação do sistema, observou-se alterações na morfologia dos filmes. O tratamento térmico dos filmes depositados foi em forno tipo mufla com a taxa de 3 °C/min, em ar atmosférico e temperatura final 1000 °C / 300 min.

Análise estrutural e morfológica

A caracterização estrutural foi feita por difração de raios X em difratômetro Freiberg URD 65 com radiação CoK_α . Foram avaliadas as reflexões dos planos cristalinos no intervalo $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$, com tempo de exposição 1 s e passo $0,01^\circ$. A identificação das amostras analisadas foi obtida por comparação com arquivos JCPDS 821246 nos filmes de 8YSZ após o tratamento térmico.

A análise morfológica foi feita pela técnica de microscopia ótica em microscópio Neophot-32 com sistema de captação de imagem com câmera CCD acoplada, com aumento de 400 vezes. Após a determinação dos parâmetros de deposição dos filmes para aplicação como eletrólito de SOFCs, depositaram-se os mesmos seguindo as condições que produziram os melhores resultados na morfologia dos filmes. Em seguida, foram feitas análises de topologia, rugosidade, tamanho e distribuição de grãos com microscópio de força atômica (AFM) Digital Instr. Nanoscope III. Foram realizados diversos ensaios de varreduras em regiões diferentes da amostra, dentro de uma área de $100 \times 100 \text{ nm}^2$ para cada região, com uma força de contato de aproximadamente $0,08 \text{ N/m}$, dando-se maior ênfase à topologia e à rugosidade dos filmes, avaliando a presença de trincas e poros. As medições foram em condições ambientais controladas com umidade relativa 43% a 26°C .

Análise dos dados morfológicos

Para a análises das micrografias óticas foi utilizado o programa de análise de imagem “ImageJ 1.38X” [11]. Este programa gerou resultados de rugosidade, tamanho de trinca e tamanho das partículas salinas, que se encontravam depositadas sobre a superfície dos filmes de 8YSZ. Assim, foi preparado o planejamento de experimentos das amostras [17, 18], sendo escolhidos como fatores os parâmetros de

deposição: fluxo da solução, temperatura e tempo (Tabela I).

Foram realizadas onze deposições, todas em duplicata, nas quais os fatores foram variados dentro de uma faixa de condições capazes de gerar resultados de interesse. Além disso, com o objetivo de estimar o erro associado ao processo de deposição, foram preparadas réplicas de todos os filmes depositados. Em todas as análises os resultados obtidos foram confrontados com os seus respectivos níveis de significância, estabelecidos aqui em 95%. Com os resultados obtidos pelo planejamento, foi realizada a modelagem teórica visando obter filmes com a melhor morfologia para aplicação como eletrólito de SOFCs.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização morfológica por microscopia óptica

Os eletrólitos de SOFCs são barreiras físicas que permitem a migração de íons oxigênio (O^{2-}) no chamado contorno de fases tripla (Triple Phase Boundary - TPB), onde este reagirá com os íons hidrônio (H^+) [1, 9, 17]. Para que os eletrólitos possam desempenhar esta função é fundamental a redução dos defeitos morfológicos. Com a diminuição da espessura dos eletrólitos, o controle destas imperfeições torna-se complicado, principalmente quando utilizada a técnica de spray pirólise, uma vez que esta apresenta um grande número de parâmetros que afetam a morfologia. Na Fig. 2 têm-se as microscopias óticas dos filmes depositados, com aumentos de 400x em campo claro e escuro, baseados nos parâmetros da Tabela I, onde se observa a variação da morfologia dos filmes (trincas, partículas na superfície), quando estes parâmetros de deposição são alterados.

Comparando-se as Figs. 2 I-II, verifica-se que o aumento do fluxo provocou o aparecimento de trincas, formadas devido a choques térmicos causados pelo resfriamento e aquecimento do substrato após o contato com o spray, durante a deposição dos filmes [3, 6, 11]. Este resfriamento em geral está relacionado às baixas temperaturas de deposição e/ou fluxos muito elevados. Isto é confirmado pela análise das micrografias na Fig. 2 III-VII-VIII, onde o aumento da temperatura e o tempo de deposição com fluxo elevado provocam maior choque térmico, levando ao aumento da quantidade e/ou tamanho das trincas nos filmes. Verifica-se nas imagens da Fig. 2 a formação de aglomerados esféricos na superfície dos filmes (em especial nas Figs. 2 I-II-IV-V-VI). Os aglomerados esféricos devem ter sido formados a partir da precipitação dos sais da solução precursora. Este processo pode ter ocorrido devido à evaporação do solvente presente na gotícula formadora do spray, causada pela irradiação térmica da chapa de aquecimento/substrato. Com a evaporação do solvente ocorre o aumento subsequente da concentração da solução, formando uma solução supersaturada, que possui características meta-estáveis, tendendo a formar precipitados. Assim, antes do spray atingir o substrato, o precipitado destes sais é formado, originando os aglomerados esféricos observados nas micrografias da Fig. 2.

Tabela I - Planejamento de fatorial das amostras.
[Table I - Planning of factor of samples.]

Amostras	Fatores Avaliados		
	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Fluxo (mL/min)	Tempo (min)
I	300	0,5	15
II	300	2,0	15
III	300	2,0	45
IV	350	2,0	15
V	300	0,5	30
VI	300	0,5	45
VII	400	1,5	45
VIII	350	2,0	45
IX	300	1,5	30
X	300	1,5	30
XI	300	1,5	30

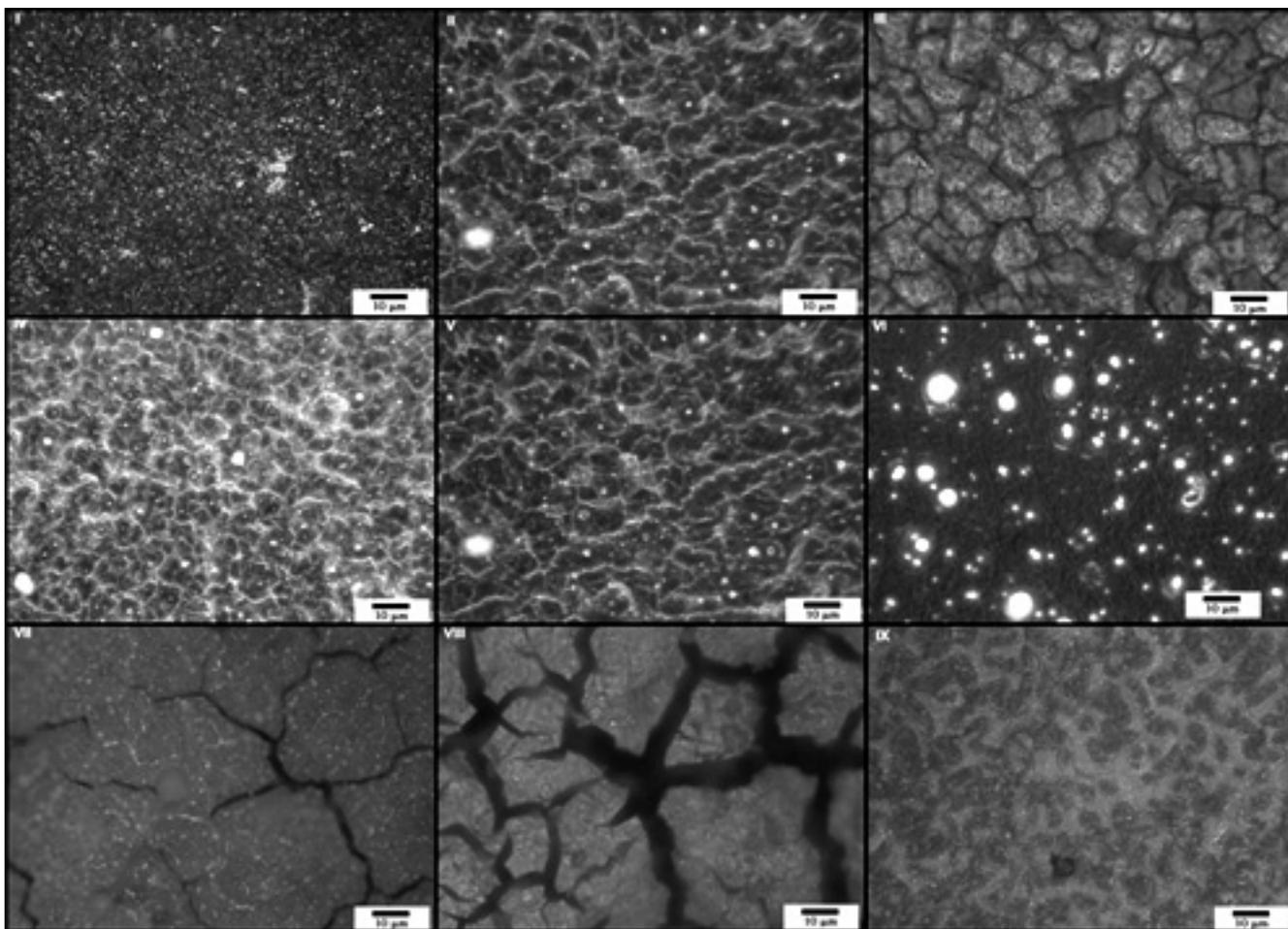


Figura 2: Micrografias óticas de filmes obtidos no MESP: I) 300 °C, 0,5 mL/min, 15 min; II) 300 °C, 2,0 mL/min, 15 min; III) 300 °C, 2,0 mL/min, 45 min; IV) 350 °C, 2,0 mL/min, 15 min; V) 300 °C, 0,5 mL/min, 30 min; VI) 300 °C, 0,5 mL/min, 45 min; VII) 400 °C, 1,5 mL/min, 45 min; VIII) 350 °C, 2,0 mL/min, 45 min; IX) 300 °C, 1,5 mL/min, 30 min.

[Figure 2: Optical micrographs of films obtained in MESP: I) 300 °C, 0.5 mL/min, 15 min; II) 300 °C, 2.0 mL/min, 15 min; III) 300 °C, 2.0 mL/min, 45 min; IV) 350 °C, 2.0 mL/min, 15 min; V) 300 °C, 0.5 mL/min, 30 min; VI) 300 °C, 0.5 mL/min, 45 min; VII) 400 °C, 1.5 mL/min, 45 min; VIII) 350 °C, 2.0 mL/min, 45 min; IX) 300 °C, 1.5 mL/min, 30 min.]

Planejamento estatístico de experimentos e modelagem linear

Conforme verificando anteriormente nas micrografias óticas da Fig. 2, as alterações dos parâmetros de deposição levaram a grandes alterações na morfologia, principalmente quanto à presença de trincas e partículas salinas (aglomerados esféricos superficiais), que vem corroborar o aumento da rugosidade dos filmes. Para a determinação dos resultados do planejamento não-fatorial (Tabela I), realizou-se a análise com o programa ImageJ, avaliando a quantidade de partículas salinas na superfície dos filmes, rugosidade e área média ocupada pelas trincas obtendo-se os resultados apresentados na Tabela II. Para a realização destas medidas no software ImageJ, altera-se a imagem (ver exemplo na Fig. 3) e com suas ferramentas realiza-se o processamento da imagem e posterior análise, obtendo-se o resultado.

Na Fig. 3 tem-se o processo realizado na micrografia da Fig. 2-VII pelo programa, para a contagem de partículas salinas. O programa ImageJ com o auxílio de filtros,

aplicados na micrografia ótica, torna mais evidente as partículas salinas, possibilitando quantificar a influência dos

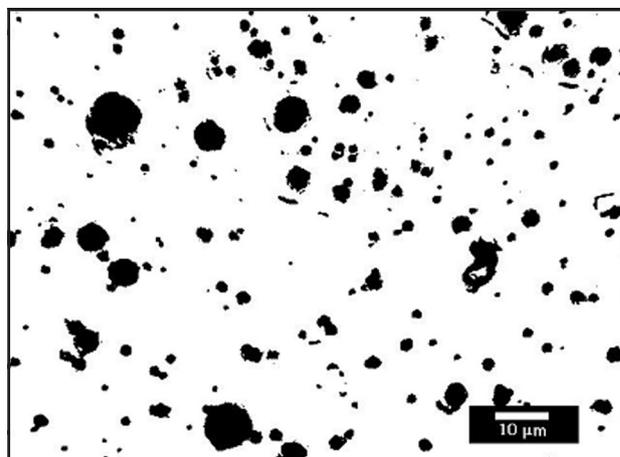


Figura 3: Análise de micrografia pelo software Image-J.

[Figure 3: Analysis of micrograph by the Image-J Software.]

Tabela II - Resultados das propriedades morfológicas normalizadas dos filmes depositados no MESP usados no tratamento estatístico.

[Table II - Results of morphological properties normalized of deposited films in the MESP used by statistical analysis.]

Amostra	FATORES			RESULTADOS		
	Temperatura (°C)	Fluxo (mL/min)	Tempo (min)	A _{média} ocupada Trincas	QTD de partículas salinas	Rugosidade
I	300	0,5	15	-0,81	-0,80	-0,83
II	300	2,0	15	0,94	-0,48	-0,89
III	300	2,0	45	-0,07	-0,19	-0,92
IV	350	2,0	15	1,00	-0,43	1,00
V	300	0,5	30	-1,00	-0,61	-0,89
VI	300	0,5	45	0,51	-0,57	-0,91
VII	400	1,5	45	-0,76	-0,66	-1,00
VIII	350	2,0	45	0,08	-1,00	-0,99
IX	300	1,5	30	-0,37	-0,18	-0,92
X	300	1,5	30	-0,28	-0,25	-0,95
XI	300	1,5	30	-0,04	-0,27	-0,92

Tabela III - Resposta dos parâmetros morfológicos obtidos.

[Table III - Answer of morphological parameters obtained.]

Área Média ocupada pelas Trincas			
Fatores	Efeito	Erro Padrão (%)	P
Interações Principais	-0,830	0,683	0,291
(1)Temperatura (L)	-1,380	1,348	0,364
(2)Fluxo (L)	2,738	1,623	0,167
(3)tempo (L)	0,245	0,763	0,764
Temperatura/Fluxo	2,009	1,689	0,300
Temperatura/tempo	0,090	0,881	0,924
Fluxo/tempo	-1,165	0,441	0,057
Rugosidade			
Fatores	Efeito	Erro Padrão (%)	P
Interações Principais	0,052	0,042	0,280
(1)Temperatura (L)	1,911	0,082	0,001*
(2)Fluxo (L)	-0,094	0,099	0,397
(3)tempo (L)	-2,015	0,047	0,001*
Temperatura/Fluxo	-0,053	0,103	0,636
Temperatura/tempo	-1,960	0,054	0,001*
Fluxo/tempo	0,025	0,027	0,404
Partículas Salinas			
Fatores	Efeito	Erro Padrão (%)	P
Interações Principais	0,138	0,223	0,570
(1)Temperatura (L)	1,113	0,441	0,065
(2)Fluxo (L)	-1,706	0,531	0,033
(3)tempo (L)	-0,600	0,250	0,074
Temperatura/Fluxo	-2,110	0,553	0,019
Temperatura/tempo	-0,860	0,288	0,041
Fluxo/tempo	0,030	0,144	0,845

(L) – Linear; T – temperatura de deposição; F – fluxo da deposição; t – tempo de deposição; * $p < 10^{-3}$

parâmetros de deposição na formação destas partículas nos filmes. Na Tabela II tem-se os fatores utilizados (micrografias na Fig. 2) e os resultados obtidos com a utilização do software ImageJ.

Os valores dos resultados foram normalizados no intervalo de +1 (máximo) e -1 (mínimo), necessário para os cálculos dos efeitos principais e secundários feitos pelo programa *Statistica* 6.0, a partir dos dados analisados na Tabela II. Com os resultados apresentados, montou-se a Tabela III, na qual os erros foram determinados a partir de desvio padrão e o grau de desconfiância (p) associado a cada valor, optando-se por aceitar como satisfatórios os resultados que apresentaram $p < 0,05$.

Para o grau de confiança escolhido ($p < 0,05$), não se obteve resultados com valores de p satisfatórios para a área das trincas. Entretanto, observa-se nos resultados da Tabela III para média das trincas que a temperatura e o fluxo apresentam os menores valores de p , tanto para os efeitos principais, como para os secundários. As trincas relacionam-se com choques térmicos provocados pelo resfriamento do substrato, após o contato com o spray [3, 6, 11]. Portanto, pode-se especular que a temperatura e o fluxo representam a maior influência no aparecimento deste defeito morfológico nos filmes. Para a rugosidade verifica-se que os efeitos principais determinados foram temperatura e tempo de deposição, enquanto que para a quantidade de partículas salinas o efeito principal determinado foi do fluxo. Com estas respostas obtidas pelo planejamento fatorial, foi possível representar as curvas apresentadas na Fig. 3, que relacionam os fatores relacionados e seu efeito nas propriedades morfológicas estudadas.

Na Fig. 3A tem-se a relação da rugosidade dos filmes com os fatores temperatura e tempo. A menor rugosidade (região esverdeada) seria obtida com a redução da temperatura e o aumento do tempo de deposição. Assim, o aumento da temperatura e do tempo de deposição implica no aumento da rugosidade, causado pelo aumento de particulados salinos que se formam na superfície do filme, conforme verificados nas micrografias da Fig. 2 IV, V e VI. Este processo ocorre devido à precipitação dos sais solubilizados da solução precursora, provocadas pela evaporação do solvente nas gotículas da solução atomizada, antes do spray atingir o substrato aquecido [3]. Na Fig. 3B tem-se a relação da influência do fluxo e da temperatura na formação de partículas salinas nos filmes. A maior formação das partículas salinas ocorre quando se tem menores fluxos e maior temperatura de deposição. Estes resultados também são coerentes com os reportados [3], pois quando a temperatura é aumentada, mais energia térmica é fornecida ao substrato, provocando o aumento da evaporação do solvente, que acelera o processo de precipitação das partículas salinas. Quando se diminui o fluxo, menores volumes de solução chegam ao substrato; portanto, precisar-se-ia de menor quantidade de energia térmica para provocar a evaporação do solvente, antes do spray atingir o substrato.

Os modelos empíricos utilizados são mostrados nas equações A e B, nas quais se relaciona as respostas obtidas

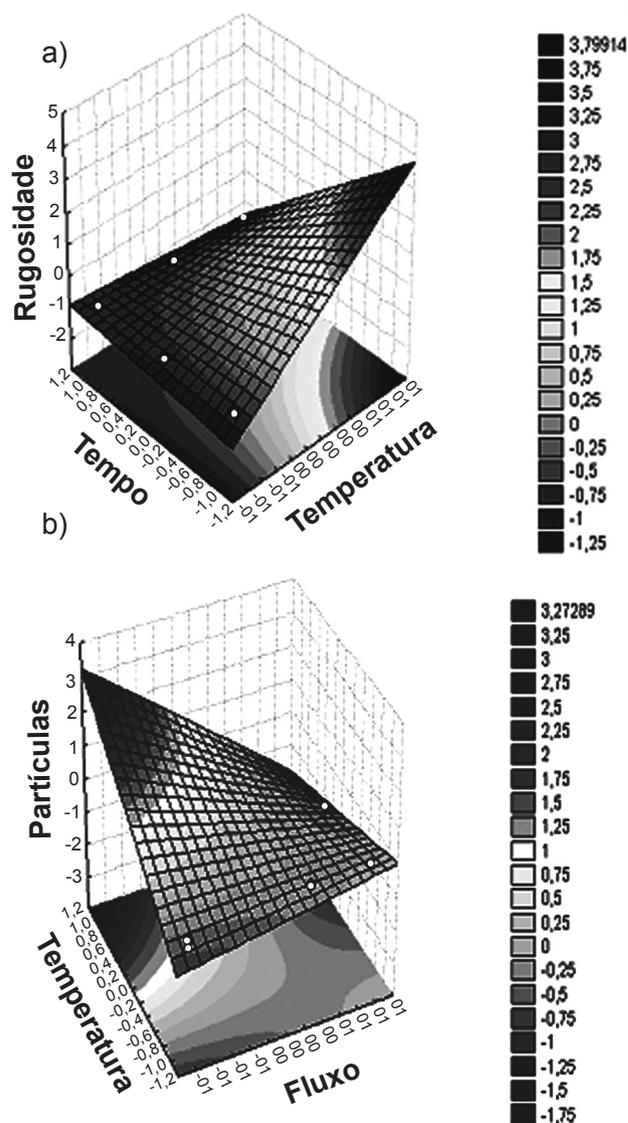


Figura 3: Curvas de superfície com as respostas do planejamento: A) rugosidade; B) partículas salinas.

[Figure 3: Surface plots with planning answer: A) roughness; B) salt particles.]

pelo planejamento experimental não-linear para a rugosidade e formação de partículas salinas, cujos valores do grau de desconfiância p foram menores que 0,05. Este modelo e os parâmetros estatísticos associados foram calculados com o programa “Statistica 6.0”, usando o módulo de Levenberg-Maquardt.

$$\text{Rugosidade} = 0,9059 \cdot T - 0,9776 \cdot t - 0,9457 \cdot T \cdot t \quad (\text{A})$$

$$\text{Partícula Salina} = -0,7004 \cdot T + 0,4240 \cdot F - 0,2407 \cdot t - 0,8994 \cdot T \cdot F - 0,3597 \cdot T \cdot t \quad (\text{B})$$

Nas equações A e B os coeficientes da função de modelagem foram obtidos pelo programa, enquanto os valores de temperatura T e tempo t para equação A e temperatura T , tempo t , fluxo F são as respostas dos fatores utilizados no planejamento.

Tabela IV - Valores dos parâmetros modelados.
 [Table IV - Parameter values modeled.]

Propriedades Estudadas	Parâmetros Analisados	Valores Modelados	Intervalo de Estudo	
			Min	Max
Rugosidade	Temperatura (°C)	318 ± 34	300,00	400,00
	Tempo (min)	32 ± 13	15,00	45,00
	Rugosidade	-0,75 ± 0,05	-1,00	1,00
Partículas Salinas	Fluxo (mL/min)	1,41 ± 0,60	0,50	2,00
	Tempo (min)	32 ± 13	15,00	45,00
	Temperatura (°C)	318 ± 34	300,00	400,00
	Partíc. Salinas*	-0,49 ± 0,06	-1,00	1,00

As interações secundárias foram expressas pela multiplicação dos fatores relacionados, Tabela III. Com estes resultados foi possível estimar os valores de máximo e mínimo a partir da modelagem, que são apresentados na Tabela IV. Para os parâmetros estimados pela modelagem se levou em consideração a morfologia requerida para o eletrólito, ou seja, obter parâmetros de deposição que propiciasse a formação de filmes de menor rugosidade e quantidade de partículas salinas em sua superfície. Portanto, com os resultados apresentados na Tabela IV seria possível obter um filme com a melhor morfologia para aplicação como eletrólito de SOFCs se fosse depositado a 320 ± 34 °C durante 32 ± 13 min e fluxo $1,4 \pm 0,6$ mL/min. As microscopias ópticas apresentadas nas Figs. 2 III, VIII e IX representam os filmes depositados com parâmetros previstos na Tabela IV, com variações baseadas no intervalo de erro apresentada pelos resultados. Entretanto, uma análise das imagens da Fig. 2 III, VIII e IX observa-se que os filmes com os parâmetros de deposição da Fig. 2 III e VIII se apresenta com muitas trincas, defeito morfológico que não foi analisado na modelagem. Portanto, o melhor filme escolhido, com base na análise das micrografias, seria o apresentado na Fig. 2 IX.

Na Fig. 4A tem-se o difratograma de raios X dos filmes depositados a partir dos parâmetros modelados (temperatura de deposição 300 °C, fluxo 1,5 mL/min e tempo de deposição 30 min - ver Fig. 2 IX) após ser tratado a 1000 °C por 300 min. Os filmes apresentaram-se policristalinos, com estrutura predominante da fase cúbica, tipo fluorita, indexados pelo arquivo JCPDS 82-1246, e orientação preferencial dos grãos no plano (111), que corrobora com os resultados reportados [19-20]. Entretanto, a grande dificuldade na identificação por padrões para compostos de YSZ está na coincidência da maioria dos picos provenientes do sistema zircônia-ítria na fase cúbica e tetragonal, podendo ocorrer a sobreposição destes picos, dificultando correta distinção de YSZ com fase predominante cúbica, de compostos de YSZ com mistura de fases tetragonal-cúbica. É importante frisar que há

autores [21] que atribuem estes picos identificados a uma pseudo-fase cúbica, que é formada por uma fase metaestável tetragonal, cuja identificação por difração de raios X seria prejudicada, pela sobreposição de picos coincidentes do sistema YSZ nas fases cúbica e tetragonal.

Na Fig. 4B têm-se as micrografias de AFM para os

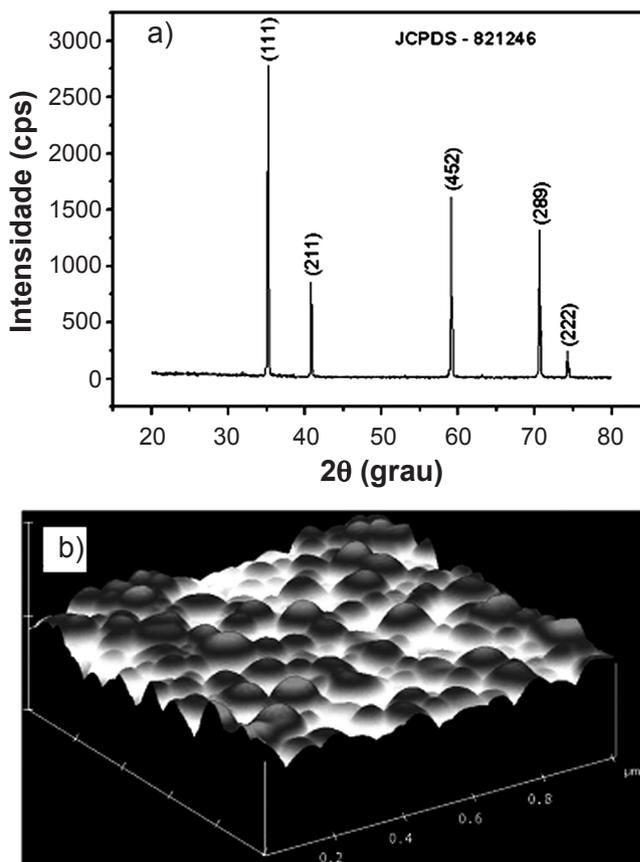


Figura 4: Filmes a partir dos parâmetros modelados: A) DRX; B) AFM.

[Figure 4: Films obtained from the modeled parameters: A) XRD; B) AFM.]

filmes de 8YSZ obtidos a partir dos parâmetros modelados. Os grãos apresentam uma distribuição homogênea, sem microtrincas e poros. Com o software Nanoscope foram determinados os valores para o tamanho médio do grão (157,2 nm), a área média do grão (91,8 nm²), a quantidade de grãos (1062 em 0,35 nm²) e da rugosidade rms (32,6 nm em 1 μm²). Estes resultados têm grande importância, pois indicam que se obteve um filme denso, aparentemente sem trincas, com baixa rugosidade e com tamanhos de grãos distribuídos. Outra informação que apresenta elevada importância é o tamanho nanométrico do grão, pois diversos autores [22-25] têm citado a influência do tamanho do grão na condutividade elétrica de filmes de eletrólitos de YSZ, tendo a condutividade um aumento inversamente proporcional ao tamanho do grão. Foi mostrado que ocorre mudança de inflexão da curva de Arrhenius da condutividade elétrica de filmes de zircônia dopada com céria quando eles possuem tamanho de grão em escala nanométrica, o que resulta também na alteração da energia de ativação e na facilidade de transporte de íons oxigênio [24, 25].

CONCLUSÕES

Foi utilizado o planejamento de experimentos, que permitiu propor uma modelagem linear dos parâmetros de deposição dos filmes de 8YSZ, visando analisar a influência destes parâmetros nas propriedades morfológicas de interesse para um eletrólito de SOFCs. Os resultados da modelagem indicam que o melhor filme de YSZ para eletrólito é obtido nas seguintes condições: temperatura de deposição 320 ± 34 °C, tempo de deposição 32 ± 13 min e fluxo 1,4 ± 0,6 mL/min. O difratograma de raios X desse filme indicou uma estrutura cúbica do tipo fluorita com orientação preferencial no plano (111). A análise da micrografia de AFM revelou um filme denso, aparentemente sem trincas, com baixa rugosidade e com tamanho médio de 157 nm, apresentando as características morfológicas de um eletrólito de SOFC.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq (Projeto PaCOS-TI, edital 018, CT-Energia/CNPq 504.694/2004-9). À Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pelo suporte no AFM (LNLS, Brasil - AFM# 8421) e à Rede PaCOS.

REFERÊNCIAS

- [1] C. H. M. Rodrigues, M. Toniato, H. R. Paes Jr, *Deposição de filmes de ZEI 8% em mol por sistema de spray pirólise modificado*, Rev. Matéria **13**, 3 (2008) 533-541.
- [2] P. Charpentier, F. Fragnaud, D. M. Schleich, E. Gehain, *Preparation of thin film SOFC working at reduced temperature*, Solid State Ionics **135** (2000) 373-380.
- [3] G. Perednis, L. Gauckler, *Solid oxide fuel cells with electrolytes prepared via spray pyrolysis*, Solid State Ionics **166** (2004) 229-239
- [4] G. Perednis, O. Wilhelm, S. E. Pratsinis, L. J. Gauckler, *Morphology and deposition of thin yttria-stabilized zirconia films using spray pyrolysis*, Thin solid films **474** (2005) 84-95.
- [5] M. E. Medeiros, R. S. Amado, L. F. B. Malta, F. M. S. Garrido, *Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações*, Química Nova **30**, 1 (2007) 189-197.
- [6] A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Materials and Concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications*, J. Power Sources **127** (2004) 273-283.
- [7] M. Gaudon, E. Djurado, N. H. Menzler, *Morphology and sintering behavior of yttria stabilized zirconia (8-YSZ) powders synthesized by spray pyrolysis*, Ceram. Int. **30** (2004) 2295-2303.
- [8] T. Setoguchi, T. Inoue, H. Takebe, E. Eguchi, K. Morinaga, H. Arai, *Application of the stabilized zirconia thin film prepared by spray pyrolysis method to SOFC*, Solid State Ionics **37** (1990) 217.
- [9] S. M. Haile, *Fuel cell materials and components*, Acta Mater. **51** (2003) 5981-6000.
- [10] J. Seydel, M. Becker, E. Ivers-Tiffée, H. Hahn, *Granular nanocrystalline zirconia electrolyte layers deposited on porous SOFC cathode substrates*, Mater. Sci. Eng. B **164** (2009) 60-64.
- [11] Y. Hyunjin, C. Kihyun, Y. Yongsub, I. Jongmo, S. Dongwook, *Synthesis of yttria-stabilized zirconia film by Aerosol Flame Pyrolysis Deposition*, J. Anal. Appl. Pyrolysis **81** (2008) 14-19.
- [12] C. H. M. Rodrigues, H. R. Paes Jr., *Aparelho eletromecânico móvel de spray pirólise com leitura a laser para revestimento de superfície*, Patente depositada no INPI (2006).
- [13] M. Ohring, "The Material Science of Thin Films", Academic Press, EUA (1992).
- [14] P. Charpentier, P. Fragnaud, D. M. Schleich, E. Gehain, *Preparation of thin film SOFCs working at reduced temperature*, Solid State Ionics **135** (2000) 373-380.
- [15] S. Sampath, X. Y. Jiang, J. Matejcek, A. C. Leger, A. Vardelle, *Substrate temperature effects on splat formation, microstructure development and properties of plasma sprayed coatings Part I: case Study for Partially Stabilized Zirconia*, Mater. Sci. Eng. A **272** (1999) 181-188.
- [16] J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis, L. J. Gauckler, *Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells*, Solid State Ionics **131** (2000) 79-96.
- [17] M. Schwaab, J. C. Pinto, "Análise de Dados Experimentais I. Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros", Vol. 1, Ed. E-Papers, RJ (2007) 419 p.
- [18] F. Souza Jr., J. Pinto, G. Oliveira, B. Soares, *Evaluation of electrical properties of SBS/Pani blends plasticized with DOP-CNSL using an empirical statistical model*, Polymer Testing, **26** (2007) 720-728.
- [19] J. Souza, A. Silva, H. R. Paes Jr., *Synthesis and characterization of CeO₂ thin films deposited by spray pyrolysis*, J. Mater. Sci.: Mater. Electr. **18** (2007) 51-956.
- [20] H. Fujimori, M. Yashima, S. Sasaki, M. Kakihana, T. Mori, M. Tanaka, M. Yoshimura, *Cubic-tetragonal phase change of yttria-doped hafnia solid solution: high-resolu-*

tion X-ray diffraction and Raman scattering, Chem. Phys. Lett. V **346** (2001) 217-223.

[21] M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura, *Metastable phase diagrams in the zirconia-containing systems utilized in solid-oxide fuel cell application*, Solid State Ionics **86-88** (1996) 1131-1149.

[22] 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 **179**

(2008) 243-249.

[23] J. L. M. Rupp, L. J. Gauckler, *Microstructures and electrical conductivity of nanocrystalline ceria-based thin films*, Solid State Ionics **177** (2006) 2513-2518.

[24] A. Tschöpe, S. Kilassonia, R. Birringer, *The grain boundary effect in heavily doped cerium oxide*, Solid State Ionics **173**(2004) 57-61.

[25] A. Tschöpe, E. Sommer, R. Birringer, *Grain size-dependent electrical conductivity of polycrystalline cerium oxide - I. Experiments*, Solid State Ionics **139** (2001) 255-265. (Rec. 02/08/2012, Ac. 24/04/2013)