

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais

PPGEM

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE ZIRCÔNIA
ESTABILIZADA POR ÍTRIA ATRAVÉS DA TÉCNICA DE *SPRAY-
PIRÓLISE***

Cibele Melo Halmenschlager

Dissertação para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia

Porto Alegre – RS

2009

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais

PPGEM

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE ZIRCÔNIA
ESTABILIZADA POR ÍTRIA ATRAVÉS DA TÉCNICA DE *SPRAY-
PIRÓLISE***

Cibele Melo Halmenschlager

Licenciada em Física

Trabalho desenvolvido no Laboratório de Materiais Cerâmicos da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre – RS

2009

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de mestre em engenharia, área de concentração ciência e tecnologia de materiais e aprovada em sua forma final, pelos orientadores e pela banca examinadora do curso de pós-graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Co-Orientadora: Prof^a Dr^a Célia de Fraga Malfatti

Banca Examinadora:

Prof^a Dr^a. Claudia Trindade

Prof^o Dr. Dachamir Hotza

Prof^a Dr^a. Vânia Caldas de Sousa

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGEM

Dedico essa dissertação aos meus pais...

...Maria da Graça e Eduardo...

...a minha irmã e sobrinho...

Patricia e Leonardo,

...e a dois grandes amigos...

...Raquel e Ramaugusto.

AGRADECIMENTOS

Muitas pessoas contribuíram direta ou indiretamente para que fosse possível a realização desse trabalho. Mesmo que eu não consiga agradecer nominalmente a todos, quero a todos expressar os meus sinceros agradecimentos.

Quero começar agradecendo a Deus, que me deu saúde, força, vontade e determinação diante de todos os obstáculos que surgiram no decorrer desse trabalho.

Aos meus amados pais que sempre estiveram ao meu lado me estendendo a mão sempre que eu precisei. Que entenderam a minha ausência devido aos trabalhos que precisavam ser feitos.

Ao Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann, pela orientação, pelo incentivo e pelo apoio técnico científico dado durante todo esse trabalho.

A minha Co-Orientadora Prof^ª Dr^ª Célia de Fraga Malfatti por sempre acreditar na minha capacidade, além de toda a orientação, incentivo e dedicação.

Aos professores Naira Maria Balzaretto e Altair Soria Pereira pela grande ajuda nas análises de Micro Raman.

A toda a minha família em especial minha irmã, cunhado e afilhado que sempre estiveram torcendo por mim.

Aos meus colegas do LACER-UFRGS por toda a ajuda e companheirismo. Em especial, ao Ramaugusto da Porciúncula Vieira que me ajudou muito no desenvolvimento desse trabalho sendo meu bolsista e agüentando muitas vezes o meu mau-humor. A Raquel Reolon pela amizade e por sempre estar presente quando eu precisei além de ter me ajudado nas análises de SATD/ATG. Ao Felipe Goulart pela grande ajuda nos desenhos contidos nessa dissertação. Ao MSc. Antonio Takimi que foi quem primeiro apostou em mim para a realização desse mestrado, além da ajuda nas microscopias eletrônicas. A Dr^ª Anelise Kopp por toda a força dada durante todo esse período. Ao MSc. Rafael Trommer por toda a ajuda na operação do Microscópio Eletrônico de Transmissão. Da mesma maneira, quero agradecer aos colegas Dr. Felipe

Amorim Berutti, Dr. Saulo Roca Bragança, MSc. Mônica Jung de Andrade, Felipe Fernandes, MSc. Silvana Da Dalt, Matheus da Cunha e Juliana dos Anjos que de uma forma ou de outra me deram a maior força durante essa caminhada.

Por fim, as minhas grandes amigas Manoela Laux, Luciana Jung, Denizia Padilha e Débora Cristina Schmitt que muitas vezes me ajudaram me dando ânimos nos momentos difíceis e principalmente sendo minhas amigas incondicionalmente.

A Universidade Federal do Rio Grande do Sul pelo apoio e investimento durante esse período.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	4
3	LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA.....	5
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
4.1	CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	6
4.2	ÓXIDO DE ZIRCÔNIO	12
4.2.1	<i>Condução Iônica</i>	<i>15</i>
4.2.2	<i>Estabilização das fases cristalinas.....</i>	<i>16</i>
4.2.3	<i>Interface entre revestimento e substrato</i>	<i>19</i>
4.3	ESTADO-DA-ARTE: <i>SPRAY-PIRÓLISE</i>	21
4.3.1	<i>Atomização da solução precursora</i>	<i>25</i>
4.3.2	<i>Transporte do Aerosol.....</i>	<i>26</i>
4.3.3	<i>Decomposição do precursor.....</i>	<i>28</i>
4.3.4	<i>Influência dos parâmetros do spray na morfologia do filme</i>	<i>29</i>
5	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	31
5.1	MATERIAIS	32
5.2	MÉTODO	34
5.2.1	<i>Preparação dos substratos</i>	<i>34</i>
5.2.2	<i>Obtenção do filme.....</i>	<i>34</i>
5.3	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	37

5.3.1	<i>Caracterização dos filmes</i>	37
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
6.1	INFLUÊNCIA DO TIPO DE SOLVENTE.....	42
6.1.1	<i>Análise térmica dos filmes</i>	42
6.1.2	<i>Influência do tipo de solvente na microestrutura dos filmes</i>	45
6.2	INFLUÊNCIA DA QUANTIDADE DE ÍTRIA NA ZIRCÔNIA	48
6.3	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE DEPOSIÇÃO	50
6.4	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO TÉRMICO.....	56
7	CONCLUSÕES	60
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	61
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 4.1. Esquema do funcionamento de uma célula a combustível de troca iônica [21].	7
Figura 4.2: Desenho esquemático de funcionamento da célula a combustível de óxido sólido [28].	10
Figura 4.3: Princípio de funcionamento de uma SOFC com arquitetura planar [13]......	11
Figura 4.4: Fases cristalinas da zircônia em função da temperatura.	13
Figura 4.5: Configuração da célula unitária estabilizada de acordo com o diagrama de fases da ZrO_2 e Y_2O_3	14
Figura 4.6: Condutividade iônica da ZrO_2 em função da concentração de Y_2O_3 e da temperatura [44].	15
Figura 4.7: Tipos de interfaces: 1) discreta 2) composta 3) difusa 4) mecânica [56].	20
Figura 4.8: Métodos químicos de deposição de filmes.	21
Figura 4.9: Produção do pó [15].	23
Figura 4.10: Diagrama esquemático dos tipos de filmes formados em diferentes condições em <i>spray</i> -pirólise por deposição eletrostática [72].	24
Figura 4.11: <i>Spray</i> de jato em cone [15].	26
Figura 4.12: Modos de jatos: (a) jato em cone. (b) jato multi-cones [15].	26
Figura 4.13: Desenho esquemático do transporte do aerosol [15].	27
Figura 4.14: Descrição do processo de deposição conforme o aumento de temperatura do substrato [15].	29
Figura 4.15: Tipos de morfologia obtidos por <i>spray</i> -pirólise: (I) denso. (II) denso com partículas agregadas. (III) denso na camada de baixo e poroso no topo. (IV) poroso [73].	30
Figura 5.1: Fluxograma do procedimento experimental realizado neste trabalho.	31

Figura 5.2: Desenho esquemático do equipamento usado para a deposição via <i>spray</i> -pirólise.	35
Figura 5.3: Aparato utilizado para a deposição dos filmes via <i>spray</i> -pirólise.	36
Figura 5.4: Difração de raios X dos filmes de 8YSZ após o tratamento térmico para calcular o tamanho de cristalito pelo método <i>Single Line</i>	39
Figura 5.5: Peça embutida com suporte de alumínio em corte transversal para verificar a espessura do filme de 8YSZ.	40
Figura 6.1: Análise termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) dos filmes de 8YSZ após a deposição a 280°C, empregando etanol como solvente.	43
Figura 6.2: Análise termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) dos filmes de 8YSZ após a deposição a 280°C , empregando propilenoglicol + etanol (1:1) como solvente.....	44
Figura 6.3: Análise termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) dos filmes de 8YSZ após a deposição a 280°C , empregando butil carbitol + etanol (1:1) como solvente.....	44
Figura 6.4: Micrografias por MEV dos filmes de 8YSZ após tratamento térmico: (a) etanol; (b) etanol e propilenoglicol (1:1); (c) Etanol e butil carbitol (1:1).....	46
Figura 6.5: Análise de difração de Raios X dos filmes de 8YSZ, obtidos a partir de <i>spray</i> -pirólise a 280°C, empregando como solvente o etanol.	47
Figura 6.6: Análise de difração de Raios X dos filmes de 8YSZ, obtidos a partir de <i>spray</i> -pirólise a 280°C, empregando como solvente propilenoglicol + etanol (1:1).	47
Figura 6.7: Análise de difração de Raios X dos filmes de 8YSZ, obtidos a partir de <i>spray</i> -pirólise a 280°C, empregando como solvente butil carbitol + etanol (1:1).....	48

Figura 6.8: Análise de difração de raios X dos filmes de zircônia e YSZ obtidos por <i>spray</i> -pirólise, empregando butil carbitol (1:1) como solvente, depositado a 280°C, com a temperatura de tratamento térmico de 700°C por 2h, em função da quantidade de Y ₂ O ₃	49
Figura 6.9: Micrografia por MEV de filme de 8YSZ obtido na deposição com butil carbitol e etanol (1:1) como solvente, a temperatura <200°C.	51
Figura 6.10: Micrografia por MEV de filme de 8YSZ obtido na deposição com butil carbitol e etanol (1:1) como solvente, a temperatura entre 200°C e 230°C.	52
Figura 6.11: Micrografia por MEV de filme de 8YSZ obtido na deposição com butil carbitol e etanol (1:1) como solvente, a temperatura entre 230°C e 330°C.	53
Figura 6.12: Micrografia por MEV de filme de 8YSZ obtido na deposição com butil carbitol e etanol (1:1) como solvente, a temperatura entre 375°C e 415°C.	54
Figura 6.13: Micrografia por MEV e resultado da análise elementar por EDS de filme de 8YSZ depositados via <i>spray</i> -pirólise, empregando butil carbitol e etanol (1:1) como solvente, a temperatura entre 230°C e 330°C. Tratamento térmico: 700°C.....	55
Figura 6.14 : Seção transversal por MEV para o revestimento de 8YSZ depositado um volume de 50 mL usando como solvente butil carbitol + etanol (1:1) na temperatura de 280°C.....	56
Figura 6.15: Análises de Difração de Raios X dos filmes de 8YSZ depositados a 280°C com diferentes temperaturas de tratamento térmicos: como depositado, 550°C, 650°C, 700°C , 800°C e 1200°C.....	57
Figura 6.16: Análise por micro-Raman dos filmes de zircônia e 8YSZ obtidos por <i>spray</i> -pirólise, empregando butil carbitol (1:1) como solvente, depositado a 280°C em função da temperatura de tratamento térmico.....	58

Figura 6.17: Tamanho de cristalito dos filmes de 8YSZ, depositados na temperatura de 280°C e medidos pelo método de *Single Line*, em função da temperatura de tratamento térmico. 59

Figura 6.18: Microscopia Eletrônica de Transmissão de filme (após cominuição) de 8YSZ, depositado a 280°C ±50°C, tendo como solvente butil carbitol + etanol (1:1) e tratado termicamente a 700°C durante 2 horas..... 59

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1: Classificação do tipo de células dependendo do tipo de eletrólito utilizado [26].	9
Tabela 4.2: Parâmetros de rede e as estruturas cristalinas da zircônia [41].	13
Tabela 4.3: Efeito do tamanho do cristalino na estrutura cristalina da ZrO ₂ [49].	18
Tabela 5.1: Materiais utilizados, propriedades, principal função e fornecedores.	32
Tabela 5.2: Composição do aço AISI 316L [82].	33
Tabela 5.3: Parâmetros de deposição do filme de YSZ.	37
Tabela 6.1: Tamanho de cristalito medido pelo método Single Line.	48

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- ΔV – Excesso de volume
 ΔG – Variação da energia livre de Gibbs
 β – Fase estável para a fase menor do que o d^*
 δ - Espessura da parte externa da partícula
 λ - Comprimento de onda
 θ - Ângulo correspondente
 β – Largura do pico de difração de maior intensidade
8YSZ – Zircônia estabilizada com 8% de ítria
ALE – Epitaxia de camada atômica
ATD – Análise Termo Diferencial
ATG – Análise Termogravimétrica
 Ca^{+2} – Íon de cálcio
CaO – Óxido de cálcio
 CeO_2 – Óxido de cério
 Ce^{+3} – Íon de cério
 Ce^{+4} – Íon de cério
CGO – Óxido de cério dopado com gadolínio
 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ – Etanol
 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ – Propilenoglicol
 $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3$ – Dietilenoglicol mono éter (Butil carbitol)
 $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$ –Diketone- β
CME – Centro de Microscopia Eletrônica
 $c\text{-ZrO}_2$ – Zircônia cúbica
 d – Distância entre os planos cristalográficos
 d – Diâmetro da partícula
 D_c – Tamanho de cristalito
 d^* - Tamanho de grão crítico
 $d-2\delta$ - Diâmetro do núcleo do cristalito

DFV – Deposição Física por Vapor
DQV – Deposição Química por Vapor
DRX – Difração de Raios X
EDS – *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence System*
EXO – Exotérmico
 G^i – Energia livre de Gibbs da interface
 G_m – Energia livre de Gibbs da fase monoclinica
 G^0 – Energia livre de Gibbs do cristalito
 G_t – Energia livre de Gibbs da fase tetragonal
 H_3O^+ - Íon hidroxônio
LaGaO₃ – Óxido de lantânio e gadolínio
La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃ – Manganita de lantânio dopado com estrôncio
LiAlO₂- Óxido de lítio e alumínio
LSM – Manganita de lantânio dopado com estrôncio
Mg⁺² – Íon de magnésio
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão
MgO – Óxido de magnésio
Mg(C₅H₇O₂)₂ – Acetilacetonato de magnésio
m-ZrO₂ – Zircônia monoclinica
n – Número inteiro
O⁻² – Íon oxigênio
SiO₂ – Dióxido de silício
SOFC – Célula a Combustível de Óxido Sólido
 T_D – Temperatura de deposição
 $t \rightarrow m$ – Transformação da fase tetragonal para monoclinica
T - Temperatura
TT – Tratamento térmico
t-ZrO₂ – Zircônia tetragonal
u.a. – unidade arbitrária
 x_i – Fração atômica na interface

Y^{+3} – Íon de ítrio

$YCl_3 \cdot 6H_2O$ – Cloreto de ítrio hexahidratado

Y_2O_3 – Óxido de ítrio (íttria)

YSZ – Zircônia estabilizado por ítria

Zr^{+4} – Íon de zircônio

$Zr(C_6H_7O_2)_4$ – Acetilacetato de zircônio

$Zr(C_5H_7O_2)(CH_3COO)_2$ – Complexo acetil- acetato de zircônio.

ZrO_2 – Óxido de zircônio (zircônia)

Zircônia PE – Zircônia parcialmente estabilizada

$ZrSiO_4$ – Silicato de zircônio (zirconita)

RESUMO

No presente trabalho, investigou-se a síntese por meio da técnica de *spray*-pirólise de filmes finos de YSZ, com o objetivo de relacionar a influência dos parâmetros processuais como o tipo de solvente, temperatura de deposição do filme, temperatura de tratamento térmico e quantidade de ítrio adicionado na zircônia com a qualidade do filme obtido, o tipo de fase da zircônia estabilizada e o tamanho de cristalito. Para tanto, foram utilizados como reagentes precursores o acetilacetonato de zircônio ($Zr(C_6H_7O_2)_4$) e cloreto de ítrio hexahidratado ($YCl_3 \cdot 6H_2O$). Variou-se o tipo de solvente, a quantidade de ítrio usada como dopante e a temperatura de deposição e de tratamento térmico. As soluções foram depositadas sobre um substrato de aço austenítico 316L previamente aquecido à 280°C. O filme formado apresentou-se inicialmente amorfo, necessitando de um tratamento térmico para promover a cristalização e a estabilização da fase cúbica da zircônia, que é a fase desejada para o uso em células a combustível. A partir das análises termogravimétricas (ATG) e *Single* Análise Termo Diferencial (SATD), foram observadas várias reações até que o acetilacetonato de zircônio fosse convertido em óxido de zircônio. A morfologia dos filmes obtidos foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises de difração de Raios X revelaram que os filmes obtidos apresentaram-se amorfos, cristalizando-se após tratamento térmico.

De modo geral, os filmes obtidos apresentaram-se densos e, após o tratamento térmico, cristalizados com tamanho de cristalito variando entre 3nm e 70nm. Constatou-se também que o filme quando depositado sem o dopante apresentou-se com uma mistura da fase monoclínica e tetragonal, o que foi imputado ao tamanho de cristalito reduzido. Já com 3, e 8% de ítria, o filme cristalizado apresentou as fases de alta temperatura da zircônia. Com 3% de dopante, foi constatada somente a fase tetragonal, enquanto que com 8% de dopante, o filme estabilizou ou a fase cúbica.

ABSTRACT

In this work, the synthesis of thin films of YSZ by spray pyrolysis was investigated, with the aim of relating the influence of the procedural parameters such as solvent, film deposition temperature, thermal treatment temperature and added amount of yttrium in zirconia with the quality of the film obtained, the type of the stabilized zirconia phase and the crystallite size. Therefore, zirconium acetylacetonate ($\text{Zr}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2)_4$) and yttrium chloride hexahydrate ($\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) were used as precursor reagents. The type of solvent, the amount of dopant added, the deposition temperature and the thermal treatment temperature were varied. The solutions were deposited on 316 L austenitic steel substrate previously heated at 280°C . The film obtained was initially amorphous, requiring a thermal treatment to promote the crystallization and stabilization of the cubic zirconia, which is the desirable phase for solid oxide fuel cell (SOFC). From thermal analysis (TGA and DTA) several reactions were observed until the zirconium acetylacetonate was converted to zirconium oxide. The morphology of the films obtained was characterized by scanning electron microscopy (SEM). X-ray diffraction analysis showed that the initially amorphous films were crystallized after thermal treatment.

In general, the films obtained were dense and, after thermal treatment, crystalline, with crystallite size ranging between 3 nm and 70 nm. It was also observed that the film deposited without dopant showed a mixture of monoclinic and tetragonal phases and this was attributed to the reduced crystallite size. With 3 and 8% of yttria, the crystallized film presented the high temperature zirconia phases. With 3% of dopant, only tetragonal phase was found, while with 8% of dopant, the cubic phase was present.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, as células a combustível constituem uma das vias alternativas mais promissoras para resolver os problemas energéticos que afetam os diferentes setores em todo o mundo, tanto no plano dos recursos naturais, como no plano do meio ambiente [1]. Células a combustível de óxido sólido (SOFC) convertem a energia química do combustível em energia elétrica com alta eficiência e baixas emissões de poluentes e são muito atrativas por razões essenciais ligadas a seu rendimento energético elevado e a sua baixa emissão de gases poluentes [2, 3].

As células a combustível se baseiam no conceito de um eletrólito condutor de íons de oxigênio (O^{2-}) que migram do cátodo até o ânodo (onde ocorre a alimentação com o combustível), onde os íons de oxigênio reagem com o combustível (H_2 , CO , etc) desenvolvendo dessa forma uma corrente elétrica.

Os materiais a base de zircônia têm sido muito estudados como eletrólito de célula a combustível de óxido sólido (SOFC) por promover boa condução iônica dos íons oxigênio. Idealmente, um eletrólito sólido é um excelente condutor iônico e um isolante eletrônico. Esses eletrólitos têm funções fundamentais como separar os reagentes, bloquear toda a corrente elétrica para que essa seja forçada a circular por um circuito externo e promover a condução dos portadores de cargas iônicas, fornecendo uma corrente iônica interna que deve balancear a corrente eletrônica que circula externamente [4].

O óxido de zircônio (ZrO_2), também conhecido como zircônia, tem três polimorfos: a fase monoclinica que é estável termodinamicamente até a temperatura de $1100^\circ C$, a fase tetragonal estável numa faixa de temperatura que vai de $1100^\circ C - 2370^\circ C$ e a fase cúbica, estável acima de $2370^\circ C$. A fase cúbica da zircônia (c- ZrO_2) é um material bem conhecido pela sua propriedade refratária, de alta resistência mecânica e resistência à fratura, isolamento térmico, resistência à erosão, resistência química [5] e como eletrólito para células a combustível de óxido sólido [6].

As fases tetragonal ou cúbica da zircônia podem ser estabilizadas quando se obtém grãos nanométricos principalmente e/ou quando diferentes óxidos como os óxidos de terras-raras são adicionados. O óxido de ítrio, também conhecido como ítria (Y_2O_3) é o dopante mais comum usado para estabilizar a fase cúbica ou tetragonal da zircônia a temperatura

ambiente. Quando 3% de ítria é adicionada à zircônia, estabiliza-se a fase tetragonal. Com 7% desse dopante, tem-se 95% da fase cúbica e 5% da fase tetragonal [7]. A estabilização da fase cúbica da zircônia é desejada para o uso em células a combustível.

Para a estabilização das fases da zircônia de alta temperatura em temperatura ambiente tem usados estabilizantes como óxidos de terras-raras, CaO, MgO e Y₂O₃ [6]. A presença de óxido de ítrio na zircônia aumenta a concentração de vacâncias, melhorando a sua condutividade iônica [7].

A formação da solução de zircônia-ítria sólida tem dupla função: a primeira é estabilizar a fase cristalina cúbica fluorita e a segunda é formar vacâncias de oxigênio em concentrações proporcionais ao teor de ítria [4].

Há estudos com eletrólito alternativo como o CeO₂ dopado com LaGaO₃. O óxido de cério apresenta uma condutividade iônica de 0,12 S.cm⁻¹, enquanto que o ZrO₂ tem uma condutividade de 0,034 S.cm⁻¹ a 800°C. Porém, a 650°C, começa uma redução do Ce⁺⁴ para Ce⁺³. Essa redução ocasiona um início de condução eletrônica no eletrólito do lado do ânodo, o que causa um curto circuito na célula. Em temperaturas mais baixas, não somente aumentam as perdas ôhmicas como também há perdas por polarização na interface eletrólito/cátodo [8].

Se por um lado, o desenvolvimento de novos materiais com melhor condutividade iônica que a zircônia estabilizada por ítria (YSZ) desperta o interesse para aplicação como eletrólito em células a combustível do tipo SOFC, por outro lado, os conceitos de filmes finos para as arquiteturas eletrodo suporte ou interconector suporte baseadas no conhecido eletrólito de YSZ apresentam-se mais promissores que o desenvolvimento de outros materiais para esse fim.

Muitos experimentos indicam que a estrutura do material pode variar conforme o método utilizado. O tamanho crítico do cristalito para estabilizar uma fase de alta temperatura, dependerá da técnica empregada para a obtenção do material. Isso acontece devido às condições intrínsecas que são necessárias para que haja a estabilização das fases. A estabilização das fases de alta temperatura em baixas temperaturas supõe duas condições [9]:

- i)° A fase de alta temperatura deve formar-se durante o processo de obtenção com partículas nanométricas;
- ii)° O tamanho nanométrico dessas partículas deve ser mantido durante o tratamento térmico posterior.

As tecnologias de produção de filmes em geral diferem amplamente entre si em termos de princípios químicos e físicos de operação, bem como nos tipos de equipamentos comerciais disponíveis. Devido a essas características, cada processo é empregado e desenvolvido de acordo com o que se quer obter, e isso acarreta em vantagens e desvantagens. Pesquisas em otimização das técnicas já existentes e o desenvolvimento de novas tecnologias são de fundamental importância nos dias de hoje.

Diferentes processos para a elaboração de filmes têm sido empregados na elaboração de eletrólitos de células a combustível de temperatura intermediária, como por exemplo: deposição física por vapor (DFV) [10]; deposição química por vapor (DQV) [11]; *screen-printing* [12]; sol-gel [13] e *spray*-pirólise [14, 15]. No entanto, comparativamente às demais técnicas mencionadas, a *spray*-pirólise é de arranjo simples e barato, tendo como principais vantagens a fácil adição de materiais dopantes, boa reprodutibilidade, alta taxa de crescimento dos filmes, homogeneidade química no produto final e potencial para a deposição em grandes áreas. Os filmes obtidos, densos ou porosos, apresentam espessuras que podem variar de 0,1 μm até 10 μm .

A técnica em si parte de uma solução precursora que é pulverizada através de ar atomizado sobre um substrato aquecido, produzindo filmes finos. Está bem estabelecido que a morfologia e a qualidade dos filmes depositados estão fortemente ligadas à temperatura do substrato. Defeitos como a não uniformidade do filme, quebra e poros estão entre os problemas mais frequentes apresentados nos filmes depositados por *spray*-pirólise [15].

Para a utilização tecnológica dos filmes obtidos por *spray*-pirólise é necessário que algumas de suas características de interesse na aplicação estejam sob controle. A relação entre parâmetros processuais e as características da microestrutura dos depósitos e as propriedades finais obtidas é à base do entendimento e domínio desta técnica. É nesse contexto que se insere o trabalho investigativo desta dissertação, versando sobre a obtenção por *spray*-pirólise da fase cúbica da zircônia estabilizada por ítria, potencialmente interessante para emprego em eletrólitos de células a combustível.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste estudo é a obtenção filmes de zircônia estabilizada por ítria sobre substratos densos através da técnica de *spray*-pirólise e a caracterização desses filmes obtidos quanto a características de interesse para aplicação em eletrólitos a célula combustível.

Para atingir o objetivo proposto, fez-se necessário a obtenção dos seguintes objetivos específicos:

- i)° Definir os parâmetros de deposição dos filmes como temperatura de deposição do filme, pressão de ar usada na deposição, distância entre substrato e aerógrafo e volume de solução depositado;
- ii)° Definir quantidade de ítrio necessário na solução precursora para a estabilização da fase de alta temperatura em temperatura ambiente;
- iii)° Definir qual o solvente mais adequado para a deposição dos filmes;
- iv)° Definir a temperatura do tratamento térmico mais adequada para a obtenção do filme;
- v)° Tratar termicamente os filmes obtidos a fim de obter as características microestruturais almejadas;
- vi)° Caracterizar esses filmes obtidos do ponto de vista morfológico.

3 LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA

Esse trabalho teve algumas limitações durante a o período de pesquisa:

i)° Não foram consideradas variações de pressão durante a deposição dos filmes.

ii)° Os tratamentos térmicos foram feitos em forno tipo mufla. Fornos com diferenças no tipo construtivo, nas dimensões e na forma de aquecimento, em relação aos utilizados, podem levar a transferências de calor diferentes no tratamento térmico aplicado aos materiais investigados.

iii)° Não foi possível distinguir se a fase que se estabilizou no filme foi a fase cúbica ou a fase tetragonal da zircônia.

iv)° O filme não foi depositado em cima de substrato poroso, que é o tipo de substrato ideal para a deposição de filmes densos de zircônia para a aplicação em SOFC.

v)° Não foram realizados ensaios eletroquímicos para avaliar a condutividade eletrônica e iônica do filme.

vi)° O método de determinação do tamanho dos cristalitos e microdeformação de rede através da análise do alargamento dos picos de difração de raios X é um método simplificado e indireto para a determinação destas grandezas físicas. Os valores obtidos por essa técnica não podem ser considerados valores absolutos devido às simplificações inerentes ao método. Para essa análise considerou-se também que a amostra transformou-se na sua totalidade em uma única fase, seja a tetragonal ou a fase cúbica.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Células a Combustível

Nas últimas décadas, o mundo voltou-se para discussões em relação ao crescente aquecimento global, o chamado “efeito estufa”, ocasionado principalmente pela emissão de gases tóxicos, como o dióxido de carbono, decorrentes da queima de combustíveis fósseis utilizados como fonte de energia. Essa tendência climática no planeta vem trazendo desafios econômicos e ambientais proporcionando um grande interesse em pesquisas voltadas a formas alternativas de produção de energia elétrica [16]. Nesse sentido, um dos maiores desafios futuros é promover o aumento da quantidade e da qualidade do sistema energético, mantendo e ampliando a sustentabilidade ambiental, econômica, enfatizando o uso eficiente dos recursos energéticos renováveis.

Nesse contexto, é fundamental o desenvolvimento de novas tecnologias para a geração de energia, em especial aquelas provenientes de fontes renováveis. Destacam-se como novas tecnologias as microturbinas, o uso de biomassa, células fotovoltaicas, energia eólica, sistemas geotérmicos e as células a combustível. Entre esses sistemas, as células a combustível apresentam-se como uma tecnologia bastante promissora [17].

Célula a combustível (Figura 4.1) é um dispositivo que converte eletroquimicamente combustíveis químicos em eletricidade fornecendo energia continuamente, enquanto for alimentada pelo combustível e pelo oxidante. [18]. Assim, uma célula funciona segundo a reação global descrita na (Equação 4.1) [19]:



Os eletrodos de difusão gasosa devem satisfazer no mínimo duas exigências importantes: i) devem possuir alta atividade catalítica, a fim de se obter altas densidades de corrente e ii) devem apresentar porosidade controlada.

A ruptura das moléculas diatômicas H_2 e O_2 requer uma energia de ativação da mesma ordem de suas energias de formação, quando as reações são homogêneas e ocorrem em fase gasosa. Entretanto, em células a combustível, essas reações são heterogêneas, ocorrendo na interface eletrodo/eletrólito, sendo catalisadas na superfície do eletrodo. Nesse caso, em células a combustível de baixa temperatura, é necessário o uso de platina como elemento

catalisador. Já em células de alta temperatura, o uso de metais nobres é dispensado, pois na temperatura de funcionamento o material do eletrodo já é suficientemente reativo. O efeito catalítico no ânodo é basicamente a ruptura e adsorção química da molécula de H₂, descritas de modo genérico nas Equações 4.2a, 4.2b, 4.2c [20]:

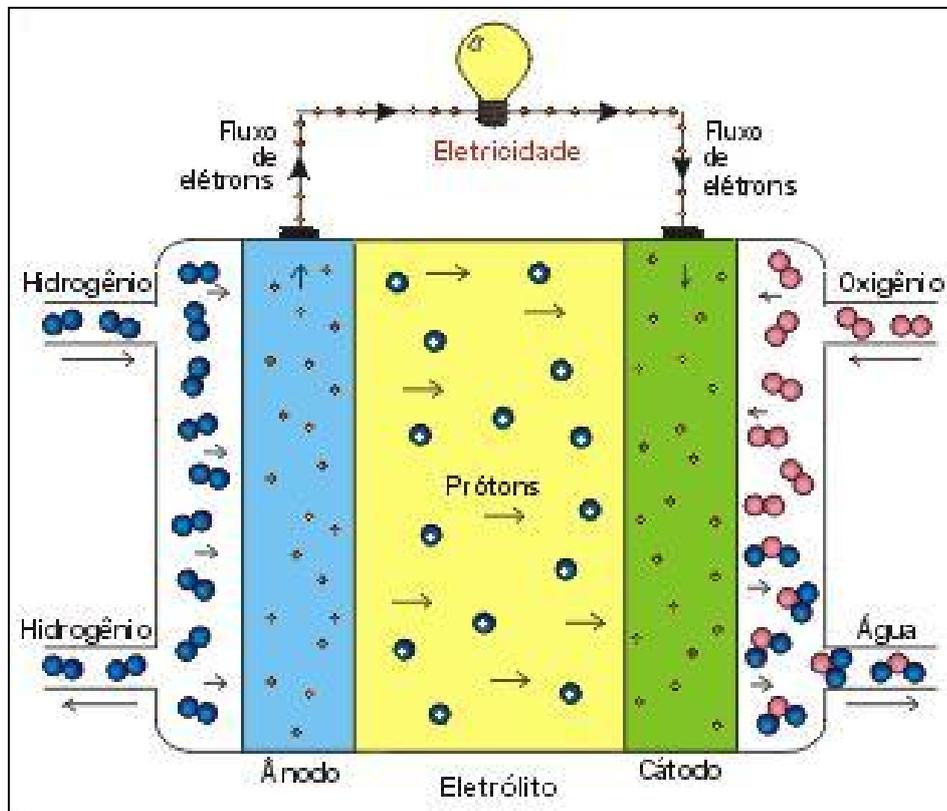
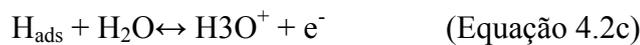


Figura 4.1. Esquema do funcionamento de uma célula a combustível de troca iônica [21].



A reação no ânodo envolve a liberação de elétrons. Esses elétrons percorrem um caminho externo produzindo energia elétrica por meio de uma carga externa, e chegam ao cátodo, para participar do processo de redução [4].

As etapas envolvidas na redução do oxigênio são mais complicadas, pois há a formação de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) como produto intermediário. As reações de redução do oxigênio estão descritas nas Equações 4.3a, 4.3b, 4.3c, 4.3d [20]:



Além de produzir energia elétrica e produtos de reação, como por exemplo, H_2O , CO e CO_2 , as células a combustível também produzem calor [4]. O desenvolvimento das células a combustível se divide em células de baixa e alta temperatura (Tabela 4.1).

Células de membrana de troca iônica são as mais desenvolvidas nos dias de hoje, quando se fala em membranas de baixa temperatura. Porém, como é uma célula de baixa temperatura, necessita do uso de platina como catalisador, o que a deixa com um custo bastante elevado. Outro problema dessa célula é a sensibilidade do catalisador à contaminação por monóxido de carbono (CO). A molécula de CO deposita-se em cima da platina, diminuindo a sua área reativa e levam a um decréscimo da sua eficiência com o decorrer de sua vida útil. Problema semelhante ao da membrana de troca iônica é verificado na célula de metanol direto ou etanol direto. A célula de ácido fosfórico suporta maiores temperaturas, além de não ser sensível ao dióxido de carbono (CO_2) e até 1% de contaminação de CO . Operando em temperaturas mais altas, as células de carbonato fundido empregam eletrodos porosos de Ni metálico e uma mistura de carbonatos de lítio e de potássio como eletrólito [22].

As células a combustível de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cell* - SOFC) (Figura 4.2) assim como as células de troca iônica também tem despertado interesse para o desenvolvimento industrial. Comparadas com as células a combustível de baixa temperatura, as células SOFC apresentam como vantagem o fato de não utilizarem catalisadores de metais nobres, já que nessa faixa de temperatura, o próprio metal do eletrodo torna-se suficientemente ativo. Também tem maior eficiência teórica e maior co-produção de eletricidade/calor do que as células de baixa temperatura. A alta temperatura favorece a cinética das reações e permite a reforma do combustível no próprio corpo da célula.

Como nesse tipo de célula todos os seus componentes são sólidos, pode-se fabricá-la em camadas finas e compactas, com configurações flexíveis, como mostrado na Figura 4.3. No entanto, esse tipo de célula tem problemas associados a sua alta temperatura de operação ($>800^\circ\text{C}$), custo elevado dos materiais e difícil manuseio [23, 24, 25].

Tabela 4.1: Classificação do tipo de células dependendo do tipo de eletrólito utilizado [26].

Tipo	Principais componentes da célula	Temperatura de operação (°C)
Alcalina (AFC)	Ânodo: Ni de dupla porosidade Cátodo: NiO litiado Eletrólito: Hidróxido de potássio	60-90 (↓T)
Membrana de troca iônica (PEMFC)	Eletrodos: nanopartículas de platina suportadas em carbono Eletrólito: Membrana de troca iônica	80-90 (↓T)
Metanol direto ou etanol direto (DMFC e DEFC)	Eletrodos: nanopartículas de platina suportadas em carbono Eletrólito: Membrana de troca iônica	50-120 (↓T)
Ácido fosfórico (PAFC)	Eletrodos: partículas de carvão ativo dopadas com platina Eletrólito: Ácido ortofosfórico	160-200 (↓T)
Carbonato fundido (MCFC)	Ânodo: Ni poroso Cátodo: NiO litiado Eletrólito: matriz de LiAlO_2 contendo uma mistura de carbonatos fundidos	650-700 (↑T)
Óxido sólido (SOFC)	Ânodo: Cermet Ni + eletrólito Cátodo: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_{3+\delta}$ (LSM) Eletrólito: Zircônia estabilizada e outros	800-1000 (↑T)

O eletrólito de zircônia estabilizada por ítria - YSZ apresenta baixa condutividade iônica específica e por isso a temperatura de operação da célula também é alta e fica entre 900 °C e 1000 °C [27]. A perda ôhmica é o principal fator que governa a performance da célula. Isso acontece devido o aumento a resistência interna do eletrólito.

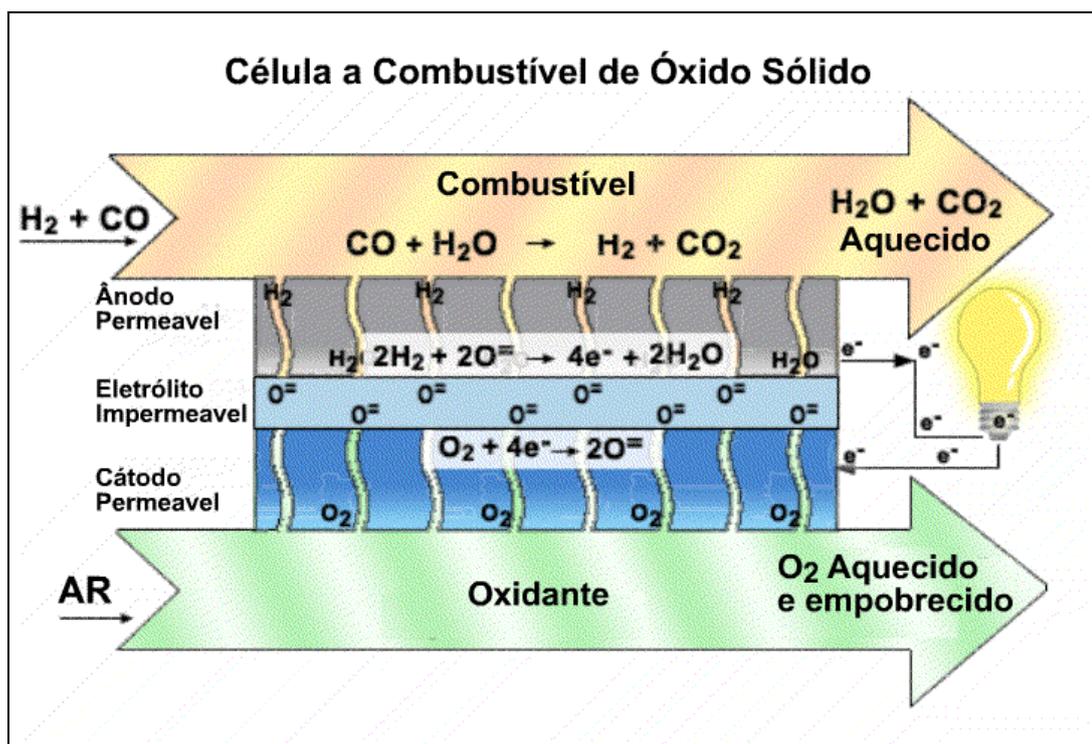


Figura 4.2: Desenho esquemático de funcionamento da célula a combustível de óxido sólido [28].

O maior desafio é baixar a temperatura de operação da célula SOFC para uma temperatura em torno de 700°C (as chamadas células SOFC de temperatura intermediária), o que permitiria usar interconectores de metais menos nobres e de maior facilidade de fabricação.

A redução de temperatura na célula a combustível pode ser alcançada quando a espessura do eletrólito é reduzida, promovendo baixas perdas ôhmicas [8, 14]. Ou ainda, com o uso de novos materiais alternativos para eletrólito, como, por exemplo, o CeO₂ dopado com LaGaO₃. O óxido de cério apresenta uma condutividade iônica de 0,12 S.cm⁻¹, enquanto que o ZrO₂ tem uma condutividade de 0,034 S.cm⁻¹ a 800°C. Porém, a 650°C, começa uma redução do Ce⁺⁴ para Ce⁺³. Essa redução ocasiona um início de condução eletrônica no eletrólito do lado do ânodo. Essa condução eletrônica causa um curto circuito na célula. Em temperaturas mais baixas, não somente aumentam as perdas ôhmicas como também há perdas por polarização na interface eletrólito/cátodo [8]. Ainda assim, o interesse pelo desenvolvimento de novos materiais, com melhor condutividade iônica que YSZ para eletrólitos de células a combustível do tipo SOFC é evidente. Contudo, os conceitos de filmes finos para as

arquitecturas de eletrodo suporte ou interconector suporte, baseadas no conhecido eletrólito de YSZ, apresentam-se mais promissoras que o desenvolvimento de outros materiais.

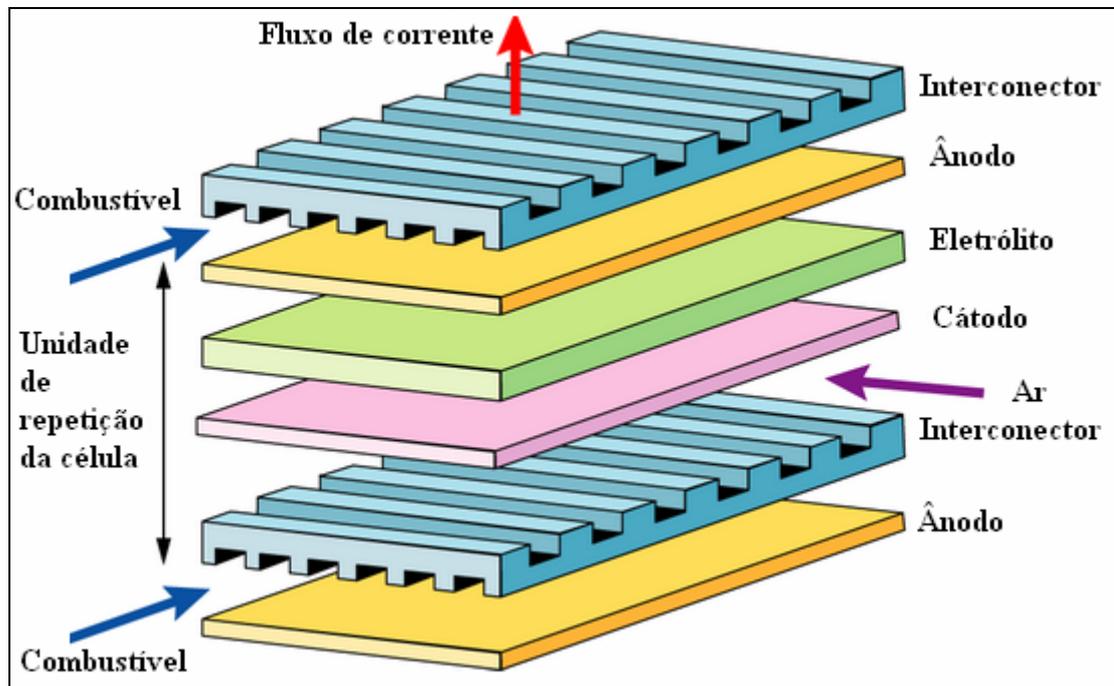


Figura 4.3: Princípio de funcionamento de uma SOFC com arquitetura planar [13].

Diferentes materiais têm sido propostos para aplicação em células SOFC. Geralmente, são empregados materiais quimicamente estáveis, sendo constituída por sete elementos principais: fase do combustível, eletrodo do combustível (ânodo), camada eletrolítica, separando os dois eletrodos, eletrodo de ar (cátodo), fase do ar e interconectores elétricos, para completar o circuito de corrente. O ânodo é feito de *cermet*, uma mistura de níquel com o eletrólito (zircônia estabilizada por ítria, por exemplo). O cátodo pode ser constituído por manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM), por exemplo. De qualquer forma, o material que é utilizado no cátodo, deve ser estável em ambiente oxidante, deve ter uma boa condutividade eletrônica, e uma alta atividade catalítica para que haja a redução do oxigênio [22]. As interfaces eletrodos/eletrólito são as áreas ativas das quais dependem o comportamento eletroquímico da célula [13, 29].

Células unitárias apresentam um potencial aberto de 1 a 1,2 V e liberam, sob solitação de 0,5 a 0,7 V DC. Esses valores, sob o ponto de vista prático, são muito baixos. A necessidade de empilhamento em série de várias unidades torna-se fundamental a fim de se obter potenciais práticos da ordem de 150 a 200 V [20].

4.2 Óxido de Zircônio

Entre os materiais de alto desempenho, poucos apresentam o potencial de aplicação como os materiais a base de óxido de zircônio ou zircônia (ZrO_2). Isso é devido as suas propriedades térmicas, elétricas e mecânicas entre outras [2]. É possível que o zircônio seja conhecido desde os templos bíblicos, mas somente em 1789 o químico alemão M. H. Klaproth obteve óxido de zircônio proveniente de um mineral do Ceilão (atual Sri Lanka), conhecido como zircão ou zirconita ($ZrSiO_4$). A origem do nome zircônio é uma derivação do árabe *zargun* que significa cor dourada, característica do silicato [30].

A composição da zirconita é de 67,2% de ZrO_2 e 32,8% de SiO_2 . Outros minerais provenientes do zircônio são badeleíta e o caldasito ou zirkita. A badeleíta (óxido de zircônio) é o segundo minério mais importante de zircônio. Contém teores de óxido de zircônio que variam entre 96,5% a 98,5% [30]. As maiores reservas mundiais encontram-se na Austrália e na África do Sul [31]. O caldasito, também conhecido como zirkita, cuja ocorrência só tem registro no Brasil, é um minério de zircônio que se apresenta como uma mistura de zirconita e badeleíta, idêntica a uma massa compacta homogênea acinzentada, podendo variar, quando oxidado, para as cores marrom ou vermelho [32].

Há mais de cem anos, o óxido de zircônio é conhecido como um condutor de íons de oxigênio. Em 1900, Kiukkola e Wagner [32] determinaram a natureza eletrolítica da zircônia, usando-a como concentrador de oxigênio em uma célula de medidas termodinâmicas. Kingery *et al.* [33] confirmaram a condução do íon oxigênio pela zircônia através da difusão de medidas de condutividade. Devido a sua baixa condutividade eletrônica, esse tipo de material é especialmente utilizado como sensor de oxigênio e como eletrólito de célula a combustível de alta temperatura [33]. A maior dificuldade para o emprego desse óxido é obtê-lo cristalograficamente homogêneo, devido a sua tendência ao polimorfismo. As propriedades ópticas da zircônia bem como o seu índice de refração dependem da estrutura cristalina, da microestrutura e da estequiometria. Essa pouca homogeneidade do filme produz poros resultando em propriedades ópticas pobres [34].

A pressão de 1 atmosfera, o óxido de zircônio pode apresentar-se em função da temperatura, sob três estruturas cristalinas distintas: monoclinica ($m-ZrO_2$, estável até 1170°C) [33], tetragonal ($t-ZrO_2$, estável entre 1170°C e 2370°C) [35] e cúbica ($c-ZrO_2$, acima de 2370°C até a fusão)[36] (Figura 4.4). Os parâmetros de rede da fase monoclinica, tetragonal e cúbica estão listados na Figura 4.4.

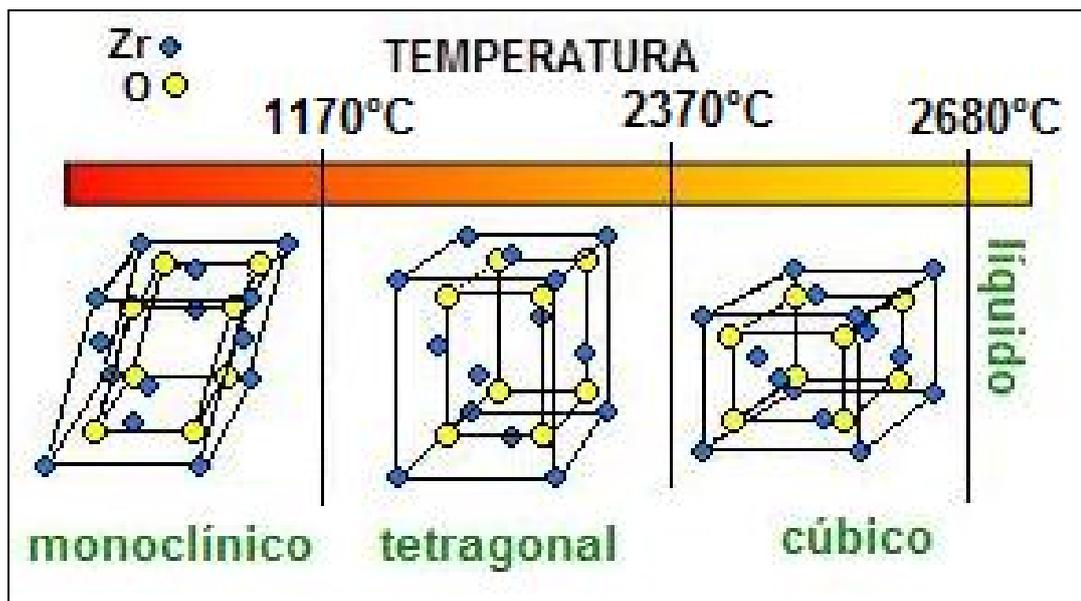


Figura 4.4: Fases cristalinas da zircônia em função da temperatura.

A presença da fase tetragonal em temperaturas inferiores a 1170°C é possível quando à zircônia é adicionado algum dopante como MgO, CaO, Y₂O₃, ou óxido de terras-raras. A ocorrência dessa fase metaestável foi explicada pela energia de superfície e semelhanças entre o tamanho de íon zircônio e o do utilizado na estabilização [37]. A fase tetragonal da zircônia (*t*-ZrO₂) é usada em várias aplicações tecnológicas como, por exemplo, revestimento óptico, barreiras térmicas, e como sensor de oxigênio [38]. No entanto, essas e outras aplicações dependem da transformação da fase tetragonal para monoclinica (*t*→*m*) que causa danos irreversíveis para o material devido à expansão do volume de 4,5% [39, 40].

Tabela 4.2: Parâmetros de rede e as estruturas cristalinas da zircônia [41].

Estrutura cristalina	Monoclínica	Tetragonal	Cúbica
Parâmetro de rede (Å)	$a = 5,156$ $b = 5,191$ $c = 5,304$ $\beta = 98,9$	$a = 5,094$ $c = 5,177$	$a = 5,124$

O óxido de ítrio, também conhecido como ítria (Y₂O₃), é o dopante mais comum usado para estabilizar a fase cúbica ou tetragonal da zircônia a temperatura ambiente. Quando se adiciona 3% de ítria na zircônia, estabiliza-se a fase tetragonal. Com 7% desse dopante, tem-se 95% da fase cúbica e 5% da fase tetragonal [7]. Com concentrações baixas de dopante,

ilhas de zircônia tetragonal ficam retidas na matriz cúbica. Nesse caso a zircônia é parcialmente estabilizada (zircônia PE) e apresenta um aumento de tenacidade associado às ilhas tetragonais. Esse, por sua vez, retém a propagação da trinca, evitando a ruptura catastrófica [33]. Essa propriedade permite aplicações da zircônia PE em ambientes onde ela pode sofrer variações térmicas [7]. A Figura 4.5 apresenta um diagrama de fases da zircônia estabilizada com ítria, mostrando também a configuração da célula cristalina estabilizada.

Devido à diferença de valência desses íons usados como dopantes (Mg^{+2} , Ca^{+2} , Y^{+3} , Zr^{+4}), vacâncias de oxigênio são geradas na matriz da zircônia, necessária para o balanço das cargas elétricas [41]. Esses defeitos iônicos seguem a equação de Kroger e Vink: $Y_2O_3 \rightarrow 2 Y_{Zr}' + 3O_O^x + V_O''$ [4]. As vacâncias de oxigênio funcionam segundo a Equação 4.4 [42]:

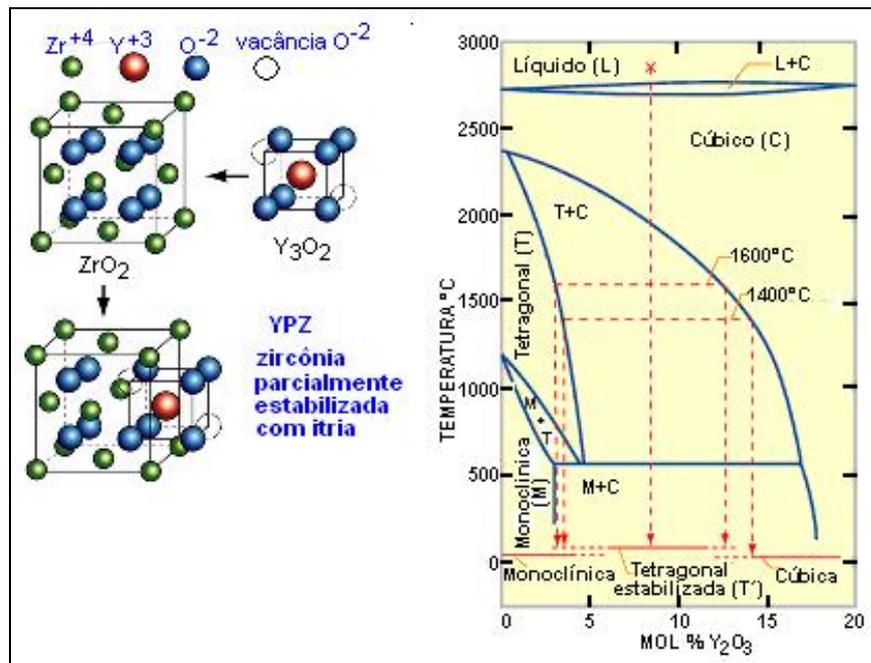


Figura 4.5: Configuração da célula unitária estabilizada de acordo com o diagrama de fases da ZrO_2 e Y_2O_3 .

Portanto, a presença de óxido de ítria na zircônia aumenta a concentração de vacâncias, melhorando a sua condutividade iônica [7].

4.2.1 Condução Iônica

A retenção das fases metaestáveis a partir da incorporação de dopantes gera um desbalanço na rede de oxigênio da zircônia e, por isso, quando estabilizada a zircônia é um supercondutor iônico de oxigênio, ou seja, pode transportar íons de oxigênio com alta mobilidade. [43].

A condutividade iônica da zircônia é influenciada pelo tamanho de grão, pelo tamanho e número de poros, quantidade de impurezas e tipos de defeitos. Filal *et al.* [44] determinaram a variação da condutividade iônica da zircônia (monocristal) em função da temperatura e da concentração de ítria, conforme Figura 4.6.

Observa-se um aumento na condutividade iônica em função da temperatura e um máximo em 9,5% de concentração de ítria, independentemente da temperatura. Esse efeito ocorre quando há a completa estabilização da estrutura cúbica da zircônia parcialmente estabilizada mesmo que o número de vacâncias continue aumentando em função da concentração de ítria. Algumas hipóteses para explicar esse efeito estão relacionadas à interação entre vacâncias, ao ordenamento de vacâncias e à formação de uma segunda fase [44].

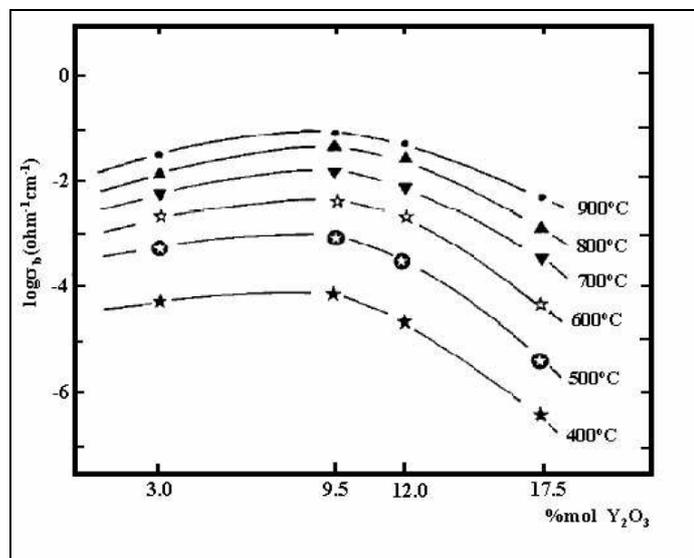


Figura 4.6: Condutividade iônica da ZrO_2 em função da concentração de Y_2O_3 e da temperatura [44].

Segundo Filal *et al.* [44], outro fator importante é a energia de ativação na zircônia para o transporte iônico, ou seja, a energia necessária para que haja o transporte de átomos de oxigênio na zircônia. Esses autores obtiveram valores diferentes dependendo da concentração

de ítria e da temperatura. Para porcentagens de ítria menores que 3% e maiores que 17,5%, a energia de ativação é constante, 0,90 eV e 1,42 eV, respectivamente, em todo o intervalo de temperatura entre 250°C até 1200°C. Esses autores afirmam que essas diferenças ocorrem devido ao aumento da quantidade de defeitos complexos quando se acrescenta uma quantidade maior de defeitos individuais.

Para altas concentrações de dopantes (17,5%), a quantidade de vacâncias de oxigênio e de íons de Y^{+3} , em sítios de zircônio é alta o suficiente para gerar pares de dopante-vacância, e a energia de ativação acaba sendo constante. Para o caso da baixa concentração de ítrio, o número de vacâncias não é grande o suficiente para que a concentração de defeitos complexos seja significativa e, assim, a energia de ativação acaba sendo constante no intervalo de temperatura acima citado.

Para zircônias dopadas com 9,5% e 12% em mol de ítria, a energia de ativação depende da temperatura: para temperaturas menores que 560°C, as energias são de 0,89 eV e 1,08, respectivamente, e para temperaturas maiores que 560°C, as energias são de 1,11 e 1,26 eV, respectivamente [44].

Outro fator relevante na difusão iônica da zircônia é o tamanho de grão, que é consequência direta do processo de preparação do pó ou do revestimento. Nakagawa et al. [45] mostraram que a condutividade iônica diminui com o aumento do tamanho de grão. Fatores como a contaminação do contorno de grão, podem influenciar negativamente a difusão do oxigênio na zircônia [46].

4.2.2 Estabilização das fases cristalinas

Os resultados experimentais para o ZrO_2 quanto à estabilidade de fases cristalinas, estão em conflito com a previsão teórica, o que implica que as condições intrínsecas da estabilidade da fase não seriam totalmente conhecidas. A estabilidade da fase ocorre quando a transformação da fase de alta temperatura à fase de baixa temperatura está suprimida durante o resfriamento. A Equação 4.5 exhibe a relação entre o diâmetro d e as energias livres das fases cristalinas de um material polimórfico [47]:

$$(6\delta_{\beta} / 1 + \Delta V_{\beta})(\Delta G_{\beta}^i - \Delta G_{\beta}) \quad (\text{Equação 4.5})$$

$$d^* = \frac{-(6\delta_{\alpha} / 1 + \Delta V_{\alpha})(\Delta G_{\alpha}^i - \Delta G_{\alpha})}{\Delta G_{\alpha} - \Delta G_{\beta}}$$

Onde d^* é o tamanho de grão crítico para a fase estável β quando este tamanho é menor do que d^* , e $\Delta V^*(\Delta\beta)$ é o excesso de volume da fase β .

A Equação 4.5 prevê duas condições para sua validação:

i) a fase de alta temperatura (β) deve se formar primeiro, a qual é uma condição necessária;

ii) Seu tamanho de grão deve ser menor do que o tamanho crítico do grão (partícula) durante o resfriamento, que é uma condição suficiente [47].

As duas condições mencionadas constituem as condições intrínsecas da estabilidade da fase. Nos processos de obtenção da zircônia nanoestruturada, controla-se a temperatura produzida durante a preparação, que deve ser menor do que a temperatura de formação da fase de alta temperatura. Como a fase de temperatura não pode existir na temperatura baixa, a fase de baixa temperatura com energia química livre mais baixa aparece na temperatura ambiente. Porém, é possível estabilizar a fase de alta temperatura em temperaturas baixas quando o tamanho de grão é menor do que certo tamanho crítico [48]. Portanto, a fase mais estável a altas temperaturas pode manifestar-se a baixas temperaturas quando o tamanho de grão é menor do que certo tamanho crítico. Experimentos com tratamentos térmicos de amostras contendo zircônia nanocristalina 1573 K (a vácuo, para evitar o efeito da pressão do oxigênio) produziram diferentes tamanhos de cristalitos (Tabela 4.3). Foi constatado que para as partículas de ZrO_2 com tamanho médio de 14 nm, a fase estável foi a *t*-zircônia e para partículas maiores que 31 nm, *m*-zircônia. Durante o resfriamento, ocorreu uma transformação martensítica $t \rightarrow m$ a uma temperatura de 1273K [49].

Os tamanhos críticos da *t*- ZrO_2 à temperatura ambiente, sintetizada sob diferentes condições são relatados variando o tamanho de 8 nm até 100 nm. Wintere *et al.* calcularam o tamanho de grão crítico da fase estável *t*- ZrO_2 na temperatura ambiente como sendo 8nm [50].

Tabela 4.3: Efeito do tamanho do cristalino na estrutura cristalina da ZrO₂ [49].

Tempo de aquecimento (min)	Tamanho de cristalito (nm)	% de fase monoclinica	% de fase tetragonal
0,5	14	0	100
1	16	20	80
2	18	49	51
3	21	64	36
5	22	81	19
10	29	92	8
30	31	100	0
60	31	100	0

A característica de instabilidade de partículas nanocristalinas implica que toda comparação de observações experimentais é válida somente se as espécies usadas têm o tamanho de cristalito comparável, mesma composição química, mesmo preparo e tratamento térmico [51]. Além disso, a estimativa do tamanho crítico por cálculos termodinâmicos deve ser realizada a partir da fase de alta temperatura, com os tamanhos diferentes (ou tempos de processo diferentes) que resfriam de sua temperatura de estabilidade (como sobre 1273 K para *t*-ZrO₂) à temperatura ambiente, pois estariam mais perto da condição termodinâmica de equilíbrio [47].

O modelo usado para a predição de tamanho crítico de partícula do nanocristalito é descrito como uma esfera com o diâmetro d , que é supostamente invariante durante a transformação da fase, contendo uma parte externa (escudo) de espessura δ e núcleo (cristalito) com diâmetro $(d-2\delta)$ [52]. Se o tamanho de grão for maior do que o tamanho crítico, a fase de alta temperatura transformar-se-ia completamente à fase de baixa temperatura. Nesse modelo teórico, a nucleação da nova fase a partir da fase original não é considerada [53].

O tamanho crítico significa que não há uma mistura da fase original e da fase nova em um único grão na mesma escala de tamanho. Entretanto, tal mistura de duas fases ocorre em

faixas de tamanho de 14 a 31 nm nas partículas de ZrO₂. Isso é atribuído provavelmente à diferença na forma de cada grão. As experiências revelaram que a forma da partícula individual do nanocristalito não é esférica, mas poliedral e facetada. Cristalograficamente, a superfície diferente acarreta em uma energia de superfície diferente, e assim pode resultar no tamanho crítico diferente da estabilidade da fase para um dado cristal [48].

A relação entre a estabilidade estrutural e o tamanho de grão também pode ser estimada pelo cálculo da energia livre Gibbs da fase t (G_t) e da m (G_m) das partículas no estado do equilíbrio através da Equação 4.6 [54]:

$$G_t = (1 - x_t^i)G_t^0 + x_t^i G_t^i; \quad G_m = (1 - x_m^i)G_m^0 + x_m^i G_m^i \quad (\text{Equação 4.6})$$

Onde x_i é a fração atômica na interface, e G^0 e G^i , respectivamente, são a energia livre de Gibbs do cristalito e da interface.

No cálculo não é obrigatório usar diretamente a energia de superfície de materiais sem fazer exame particularmente da nanoestrutura. Os cálculos teóricos que indicam o “excesso de volume” em uma interface é o parâmetro mais significativo que influencia a energia interfacial, a qual caracteriza a extensão da distorção da rede em relação ao cristalito [48].

4.2.3 Interface entre revestimento e substrato

As condições da superfície e do substrato podem influenciar significativamente as características do revestimento. Por isso, as contaminações na superfície, mobilidade superficial, reações químicas na superfície, gases adsorvidos, efeitos catalíticos ou inibidores no crescimento da espessura do revestimento, topografia da superfície do substrato, cristalinidade e orientação cristalográfica bem como tensões residuais devido à expansão térmica são aspectos de grande importância na tecnologia utilizada [55].

O tipo de interação formada entre o filme e o substrato depende da morfologia do substrato, das interações químicas entre o substrato e o filme, da taxa de difusão e do processo de nucleação. Ohring definiu quatro tipos de morfologia, mostradas na Figura 4.7 [56].

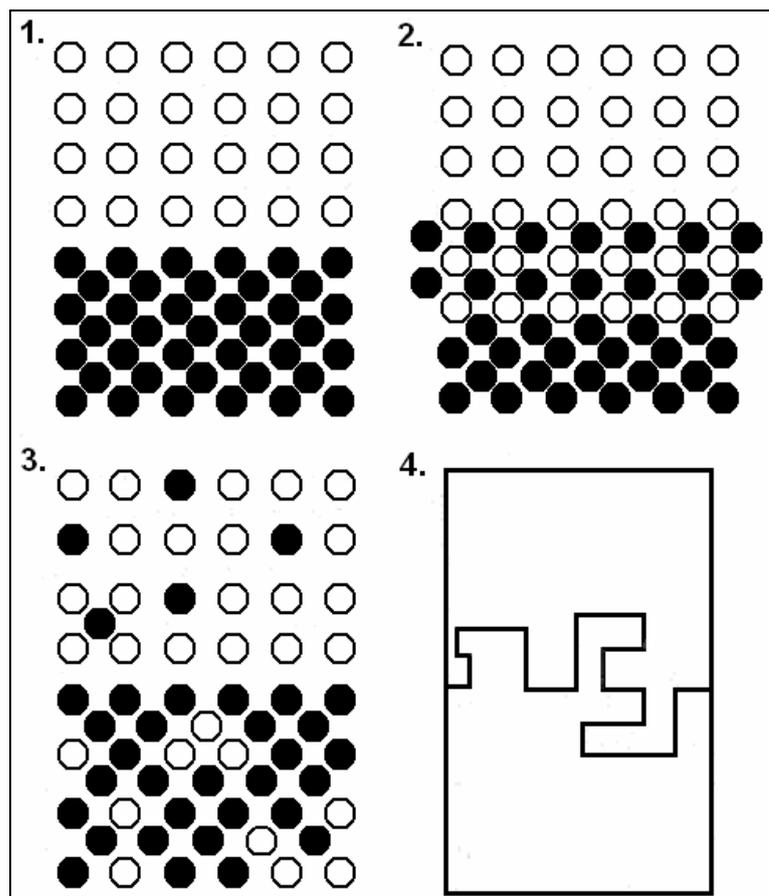


Figura 4.7: Tipos de interfaces: 1) discreta 2) composta 3) difusa 4) mecânica [56].

A interface discreta representa uma baixa interação entre o filme e o substrato e uma baixa interdifusão. Esse tipo de interação normalmente tem uma baixa adesão revestimento/substrato e é de fácil fratura. Aumentando-se a rugosidade do revestimento, aumenta-se a aderência desse tipo de interface.

A interface composta representa uma camada mista entre o substrato e o filme. A extensão dessa camada mista é que determinará se a adesão será forte ou fraca. Nesse tipo de interação normalmente camadas mais finas tendem a ter uma adesão mais forte enquanto que camadas mais espessas tendem a ter uma adesão mais fraca. A camada difusa provoca uma mudança gradual na composição do substrato/revestimento aumentando a aderência do filme no substrato. A solubilidade entre o substrato e o revestimento impede que uma camada composta seja formada. Por último tem-se o agarramento mecânico quando o revestimento é depositado em cima de um substrato com elevada rugosidade. As propriedades mecânicas desses dois componentes vão determinar a adesão do filme no substrato [56].

A contaminação da superfície do substrato pode levar à perda de aderência do filme no substrato. Assim, uma pequena camada de impurezas como óleo, água e sais podem levar a

falha nos revestimentos. Para evitar essa contaminação, comumente é feito o desengraxe da superfície do substrato com solvente e posterior lavagem antes da deposição do filme.

4.3 Estado-da-Arte: *Spray-pirólise*

Devido à tendência tecnológica de buscar a miniaturização dos dispositivos, associada a uma redução de custos na fabricação (menores quantidades de reagentes, menores tempos de operação, menor consumo de energia), a utilização de materiais na forma de filmes finos tem surgido como alternativa no preenchimento desses requisitos. Filmes finos podem ser produzidos por uma grande variedade de processos, mas em qualquer um deles há duas etapas básicas de formação a nucleação e o crescimento.

Estudos sobre técnicas de deposição de filmes finos dividem esses métodos em dois grupos dependendo da natureza do processo de deposição. Métodos físicos que incluem deposição física por vapor (DFV), ablação por laser, epitaxia de feixes moleculares e *sputtering*. Já os métodos químicos compreendem deposição por fase gasosa e deposição de soluções. Os métodos por fase gasosa compreendem as técnicas de deposição química por vapor (DQV) [57, 58] e epitaxia de camada atômica (ALE) [59]. Deposições como *spray-pirólise* [60], sol-gel [61], *spin-coating* [62] e *dip-coating* [63], são técnicas baseadas na deposição de soluções, como apresentado na Figura 4.8. Esses processos de deposição por vapor normalmente são bastante onerosos, pois a técnica necessita de vácuo e reagente bastante puro [64].

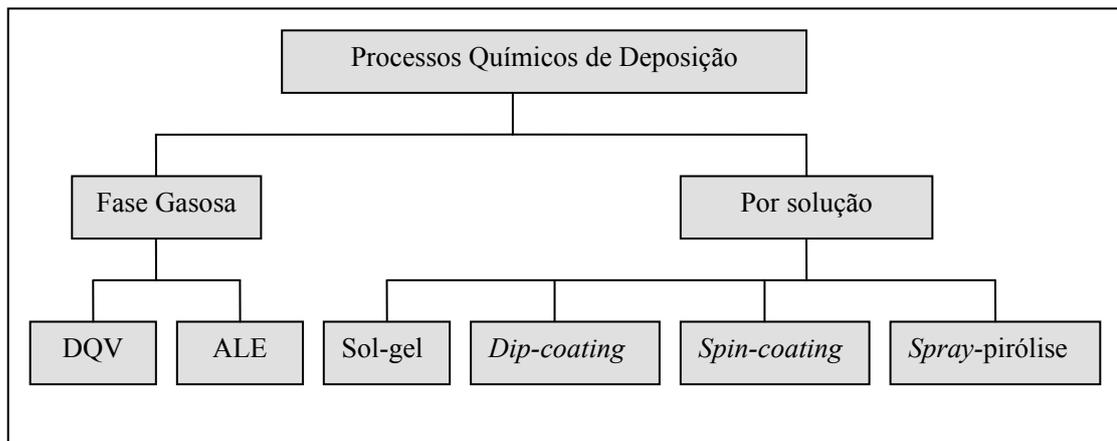


Figura 4.8: Métodos químicos de deposição de filmes.

Spray-pirólise é uma técnica com a qual se pode obter filmes densos ou porosos e pós, controlando os parâmetros de deposição. Essa técnica envolve a atomização da solução precursora que é lançada diretamente em cima do substrato aquecido onde o filme será formado.

Com relação às outras técnicas de obtenção de filmes, essa técnica apresenta um arranjo experimental simples, além de ser um método com um custo efetivo relativamente baixo, devido principalmente aos seus equipamentos simples. Não requer o uso de reagentes ou substratos de altíssima qualidade. A composição dos filmes pode ser facilmente controlada com os reagentes usados na solução precursora. Diversos tipos de filmes já foram depositados por *spray*-pirólise e essa técnica tem sido usada há várias décadas em indústrias de vidros, na produção de células solares e na produção de eletrodos condutores elétricos [15].

O equipamento utilizado na técnica de *spray*-pirólise consiste basicamente em um atomizador e um controlador de temperatura. Existem vários tipos de atomizadores. Os mais comuns são atomizadores por ar comprimido [65] (quando o *spray* da solução precursora é produzido através de um jato de ar), atomizador por campo elétrico [66] (quando o *spray* da solução precursora é feito através de um campo elétrico) e atomizador por ultrassom [67] (quando o *spray* da solução precursora é produzido a partir de altas frequências).

Quando colidem contra uma superfície, os átomos perdem energia para esta. Os átomos após o impacto podem difundir-se na superfície interagindo com outros átomos adsorvidos. Uma fração dos átomos pode iniciar a formação de uma ilha, que poderá crescer em tamanho e coalescer, formando um filme contínuo [55].

Yuan *et al.* [68] usou a técnica de *spray*-pirólise por chama para preparar pó de YSZ com uma estreita distribuição de partícula. Zhang *et al.* [69] demonstrou um importante critério para a síntese de finas partículas sólidas, a partir da observação de que as partículas de sal precipitadas não sofrem deformação plástica ou fundem durante o aquecimento, por causa da formação de reservatórios de gotículas de baixa permeabilidade. Consequentemente, o solvente residual fica preso na gota seca (Figura 4.9), resultando em um aumento de pressão, porque nesse caso o solvente não é facilmente evaporado. Consequentemente, o reservatório quebra, produzindo gotas secundárias, rompendo a casca das gotas formadas anteriormente o que produz um pó de uma forma irregular. Liu *et al.* também concluíram que a alta solubilidade dos sais não é necessária para a formação de partículas sólidas e uniformes como previamente dito por outros autores [70].

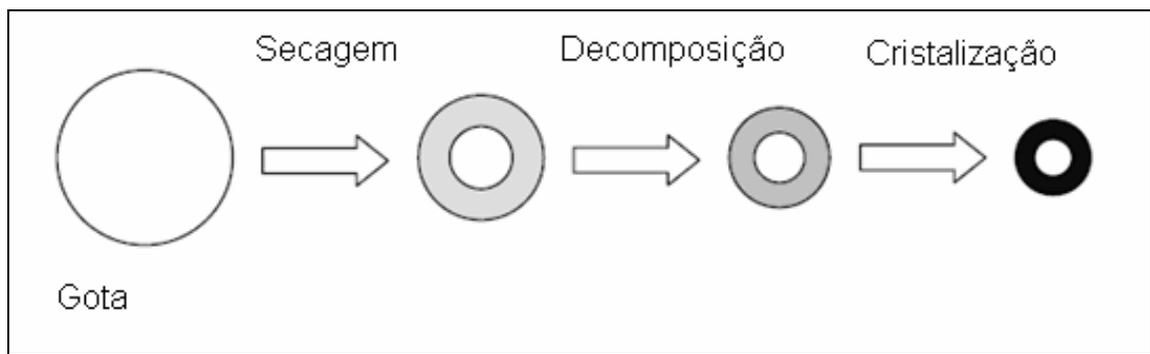


Figura 4.9: Produção do pó [15].

Filmes de zircônia estabilizada com térbia (Tb_4O_7) foram depositados usando *spray* por deposição eletrostática. O material exibe uma mistura de condutividade iônica e eletrônica em altas pressões de oxigênio e por isso esse tipo de material pode ser usado como eletrodo de SOFC. A morfologia da superfície foi controlada mudando os parâmetros de deposição e a composição da solução. Pelo aumento da temperatura de deposição, a morfologia do filme foi deslocada de densa para extremamente porosa [71].

A Figura 4.10 sugere uma forte influência dos parâmetros de deposição para que o filme que está sendo depositado seja denso ou poroso. Se as reações intermediárias ocorrerem a certa distância do substrato, esse filme será poroso e com algumas rachaduras. Se essas mesmas reações ocorrerem perto do substrato, mas não o tocando, esse filme será denso. Numa terceira situação, se essas reações intermediárias ocorrerem muito antes de tocar o substrato, formará um filme pulverulento [72].

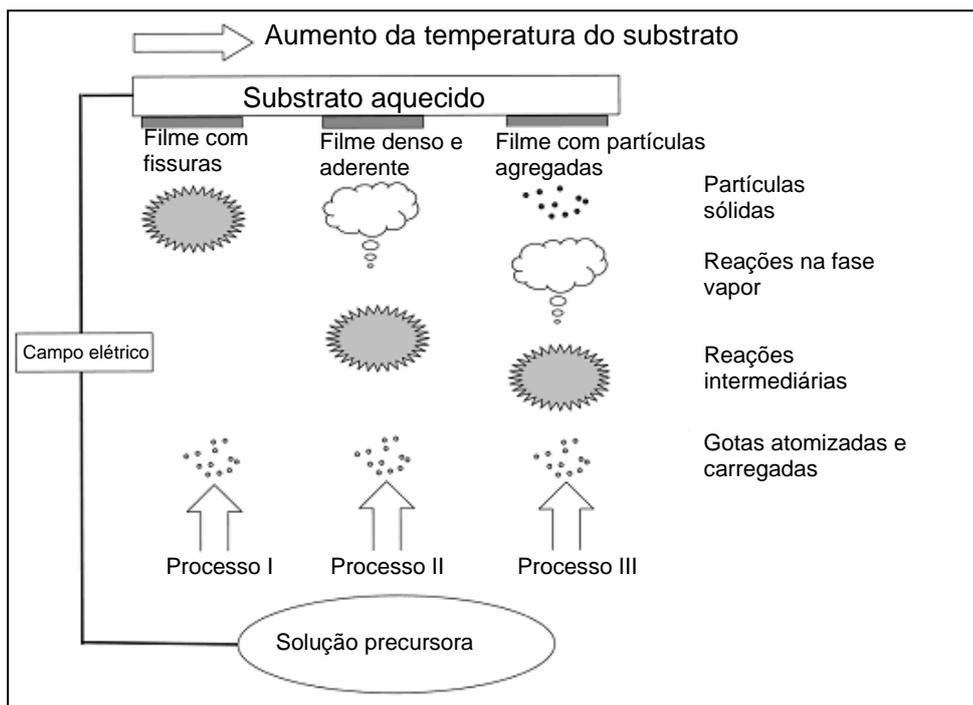


Figura 4.10: Diagrama esquemático dos tipos de filmes formados em diferentes condições em *spray-pirólise* por deposição eletrostática [72].

A técnica de *spray-pirólise* tem sido usada para deposição de filmes de YSZ em cima de substrato de óxido de cério dopado com gadolínio (CGO) [73]. Filmes mais espessos ficaram porosos ou quebraram. No entanto, algumas quebras no filme poderiam ser usadas como um compósito com o eletrólito, já que as células que contém um compósito de céria (óxido de cério) revestido por YSZ exibem mais alta voltagem no circuito aberto do que a céria sozinha [13].

Charpentier *et al.* [74] depositou cátodos em forma de filmes porosos de $\text{La}_{0,7}\text{SrO}_{0,3}\text{MnO}_3$ por *spray-pirólise* em substrato de YSZ. Estrutura porosa com grandes poros, com tamanho médio de diâmetro de $0,1 \mu\text{m}$, e menores, foi observada. Uma condutividade elétrica de $10 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ foi medida a temperatura ambiente.

Vários estudos têm sido feitos para melhor entendimento do que ocorre durante a deposição por *spray-pirólise*. Muitos autores tentaram desenvolver um modelo que explique o que acontece durante esse processo. Há várias etapas que ocorrem sequencialmente ou simultaneamente durante a formação do filme por *spray-pirólise* que podem ser modelados de maneira simples. O entendimento dessas etapas pode contribuir para a melhor qualidade do filme.

A *spray*-pirólise pode ser dividida em três principais passos: atomização da solução precursora, o transporte do aerosol resultante e a decomposição da solução precursora sobre o substrato [15].

4.3.1 Atomização da solução precursora

Atomizadores a jato de ar comprimido, ultrassom e eletrostático são os atomizadores mais usados em *spray*-pirólise. Muitos artigos foram publicados sobre o mecanismo de atomização da solução precursora. Kufferath *et al.* [75] avaliaram a influência das propriedades do líquido nas características do *spray* feito por ar comprimido. Taniguchi *et al.* [76] estudaram atomização por altas frequências (ultrassom). Dependendo dos parâmetros do *spray*, vários modos de jatos foram obtidos, resultando em diferente distribuição de tamanho de partículas.

Esses jatos são classificados em dois principais modos: jato em cone e multi jatos. No jato em cone o líquido é distorcido no bico do atomizador em uma forma cônica (cone de Taylor). Esse cone é estendido pelo seu ápice com um diâmetro muito pequeno (Figura 4.12) [15].

Esse jato, quando se faz *spray*-pirólise por deposição eletrostática, normalmente emite cargas monodispersas nas gotas. Com o crescimento do campo elétrico, o jato pode ser dividido, formando multi jatos, aonde o número desses jatos vai crescendo com o aumento da voltagem aplicada (Figura 4.12) [15].

A atomização por ar comprimido envolve o uso de ar em alta velocidade para a produção de aerosol. O líquido é introduzido em uma corrente de ar e cisalhado em gotas através da energia da corrente de gás [77]. Normalmente, a fração do material depositada é pequena devido ao excesso de *spray* espalhado. Muitas gotas são defletidas ou refletidas a partir da superfície do substrato, diminuindo a eficiência de deposição. Em geral, o tamanho das gotas cresce proporcional ao aumento da viscosidade, da tensão superficial e à densidade [15].

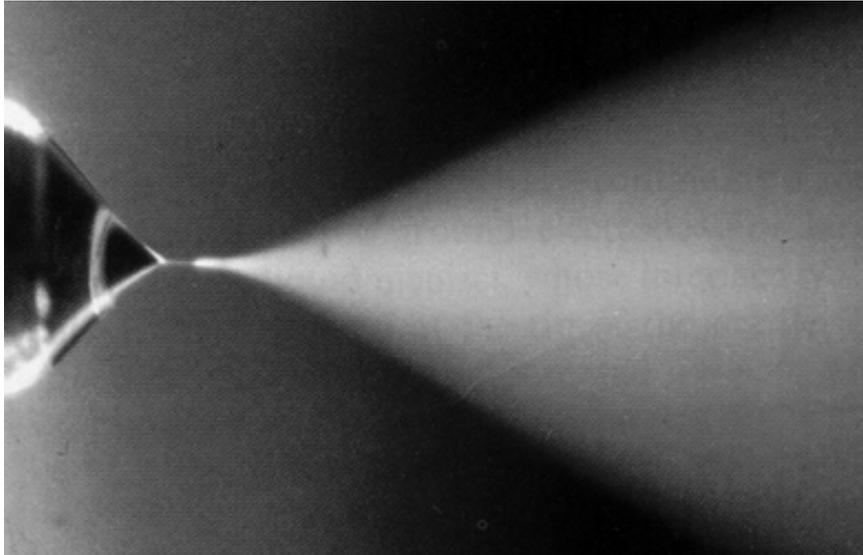


Figura 4.11: *Spray* de jato em cone [15].

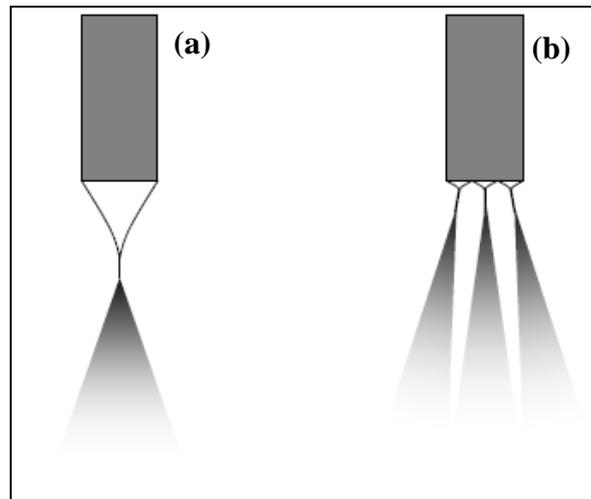


Figura 4.12: Modos de jatos: (a) jato em cone. (b) jato multi-cones [15].

4.3.2 *Transporte do Aerosol*

Em um aerosol, as gotas são transportadas e eventualmente evaporadas. Quando filmes densos são desejados, é importante que durante o transporte tantas gotas quanto possível voem até o substrato sem que haja a formação de partículas antes de atingir a superfície do substrato. Neste processo, a trajetória das gotas e da evaporação é influenciada pela força gravitacional, elétrica e termoforética.

As forças eletroforéticas atuam sobre as gotas a partir da superfície aquecida, porque as moléculas de gás mais quentes rebotam as gotículas com maior energia cinética do que as gotículas a partir do bico do atomizador. A partir dessa constatação pode-se concluir que o

crescimento do filme se dá a partir do vapor das gotas que estão passando muito perto do substrato aquecido, em uma forma de deposição química por vapor.

Partículas que se agregam ao substrato formam uma deposição pulverulenta. Os autores sugerem que forçando as gotas mais perto do substrato aquecido, mas não encostando, seria a maneira mais eficiente desse tipo de crescimento de filme [15].

O solvente presente nas gotas vai sendo evaporado durante o transporte do bico atomizador até o substrato. Essa evaporação do solvente leva a uma diminuição do tamanho da gota e conseqüentemente a um gradiente de concentração do sal precursor. Esse precursor precipita sobre a superfície da gota quando essa concentração ultrapassa o limite de solubilidade. A precipitação ocorre devido à rápida evaporação do solvente enquanto que a difusão do solvente é bem mais lenta. Essa situação resultará em uma crosta porosa e subsequentemente em partículas ocas. Esse efeito não é desejado na formação do filme por causa do aumento da rugosidade desse filme (Figura 4.13) [15].

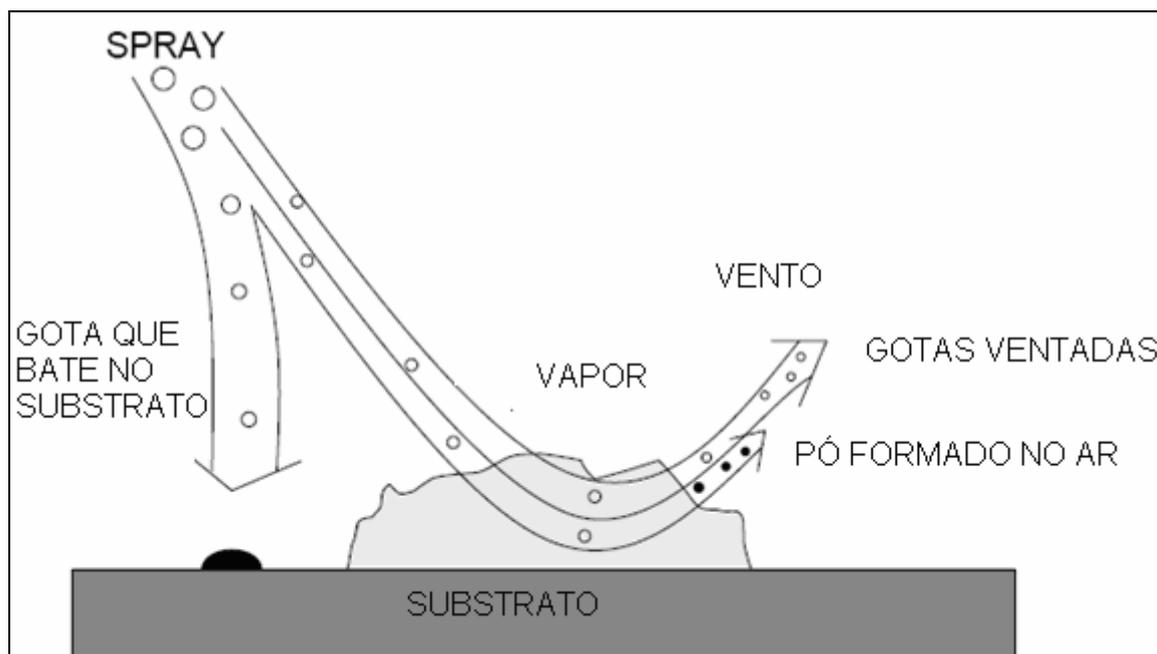


Figura 4.13: Desenho esquemático do transporte do aerossol [15].

Yu e Lio [78] desenvolveram uma modelo descrevendo a evaporação da gota de solução antes da formação da crosta porosa. A transferência de massa, o momento, a temperatura acima e em torno da gota bem como os efeitos da precipitação do precursor foram levados em conta. A interação entre as gotas foi ignorada. Rápidos aumentos de temperatura da gota foram observados e a evaporação começa no momento que a precipitação

do precursor também começa. No início desse processo, a taxa de evaporação aumenta rapidamente até uma máxima e depois essa taxa diminui até o início da precipitação. Ao aumentar a temperatura dos gases, há um acentuado gradiente de concentração dentro dessa gota. Segundo os autores, os efeitos da umidade do ambiente foram insignificantes.

4.3.3 *Decomposição do precursor*

Muitos processos podem ocorrer quando a gota bate na superfície do substrato: evaporação do solvente residual, espalhamento das gotas e decomposição do sal. Muitos modelos existem para a decomposição do sal precursor.

Perednis [15] propõe que os seguintes processos podem ocorrer, aumentando a temperatura: em temperaturas baixas (processo A na Figura 4.14) em que a gota se espalha pelo substrato e então se decompõem. Em temperaturas mais altas (processo B) o solvente evapora completamente durante o voo da gota e o precipitado seco bate no substrato, onde a decomposição ocorre. Em temperaturas mais altas do que no processo B (processo C) o solvente também evapora antes da gota tocar o substrato. Em seguida o precipitado sólido funde, vaporiza sem a decomposição e o vapor difunde para o substrato para se submeter a um processo de DQV. Se aumentarmos ainda mais a temperatura (processo D), o precursor vaporiza antes de atingir o substrato e conseqüentemente partículas sólidas são formadas depois da reação química na fase de vapor. Foi especulado que nos processos A e D, tem-se filmes rugosos e não aderentes. Filmes aderentes foram obtidos no processo de deposição química por vapor (DQV) em temperaturas intermediárias (processo C).

Chen *et al.* [79] estudaram a correlação entre a morfologia dos filmes e os parâmetros de deposição como tempo de deposição do filme, temperatura de deposição, concentração da solução precursora e efeito do solvente. Ele concluiu que o parâmetro mais importante de deposição é a temperatura do substrato. Quanto maior a temperatura de deposição do filme, mas partículas aglomeradas foram encontradas por esses autores. A concentração da solução precursora tem uma influência minoritária na qualidade da deposição.

O início da decomposição do sal é bastante importante na técnica de *spray*-pirólise. Stryckmans *et al.* [80] investigaram a decomposição do acetilacetato de magnésio ($Mg(C_5H_7O_2)_2$) e sugeriu o seguinte modelo: acima do ponto de fusão em 265°C, o $Mg(C_5H_7O_2)_2$ não é mais tão estável. As moléculas separam-se em fragmentos orgânicos gasosos ($C_5H_7O_2$) e em um componente líquido contendo magnésio ($MgC_5H_7O_2$). O fragmento gasoso é degradado em pequenas moléculas. O componente contendo o magnésio é

lentamente degradado para a forma de MgO, juntamente com resíduos orgânicos. A maior perda de massa que é proposta teoricamente para a formação de MgO a partir do $MgC_5H_7O_2$ foi observada no intervalo de temperatura entre 290°C e 600°C. Isso indica que a fase líquida do $MgC_5H_7O_2$ é parcialmente evaporada. Filmes lisos foram depositados no intervalo de temperatura entre 350-420°C. Mas ainda assim, algumas quebras no filme foram observadas.

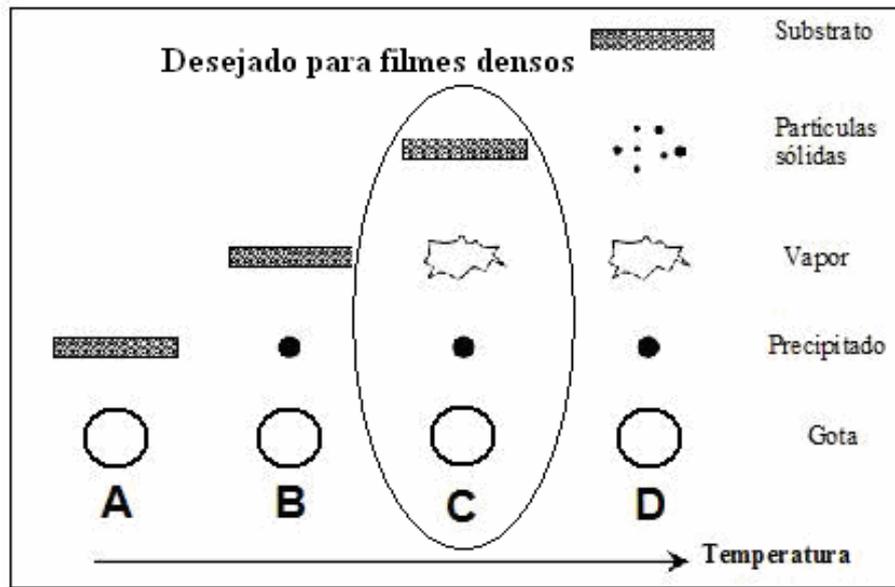


Figura 4.14: Descrição do processo de deposição conforme o aumento de temperatura do substrato [15].

4.3.4 Influência dos parâmetros do spray na morfologia do filme

A morfologia do filme é extremamente dependente da temperatura do substrato no momento da deposição via *spray*-pirólise. Quanto maior a temperatura de deposição do filme, maior a probabilidade de chegarem partículas sólidas no substrato o que fará com que o filme apresente-se de uma maneira mais porosa. Chen *et al.* [73] observou quatro tipos de morfologia, como mostra a Figura 4.15: filmes com morfologia densa, filmes densos com partículas incorporadas, filme denso em baixo com uma camada porosa em cima e morfologia porosa.

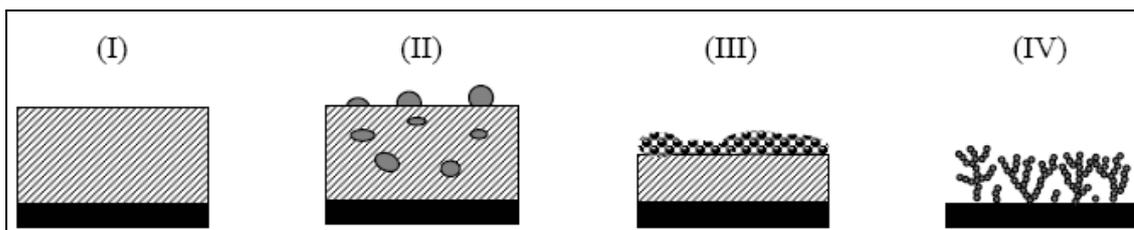


Figura 4.15: Tipos de morfologia obtidos por *spray*-pirólise: (I) denso. (II) denso com partículas agregadas. (III) denso na camada de baixo e poroso no topo. (IV) poroso [73].

Ruiz *et al* [81]. investigou a influência do gás de carregamento, da composição do substrato, da temperatura e do tempo em que o filme foi depositado. Os parâmetros mais importantes segundo esses autores foi o tamanho de gota e a temperatura do substrato. O comportamento do *spray* das gotas é determinado pela tensão de superfície e pela rugosidade do substrato que será revestido. A rugosidade do substrato e a porosidade do substrato também influenciam substancialmente na morfologia do filme [71].

Filmes com baixa porosidade foram produzidos quando na solução precursora foi usado solvente com alta temperatura de ebulição [71, 73,79]. Isso foi atribuído a uma menor taxa de evaporação do solvente durante o transporte das gotas até o substrato e consequentemente uma menor taxa de precipitação do precursor.

Precursores orgânicos são mais favoráveis à técnica de *spray*-pirólise do que reagentes inorgânicos. Isso se deve ao fato de ter maior volatilidade (solventes orgânicos) e terem menor temperatura de deposição. Pela rota orgânica, há maior facilidade de controle do tamanho dos grãos mudando os parâmetros de deposição [60].

5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A Figura 5.1 representa o fluxograma do procedimento experimental adotado para a obtenção e caracterização dos revestimentos de zircônia depositados sobre os substratos de aço inoxidável 316L. Todas as deposições foram feitas no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) do Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

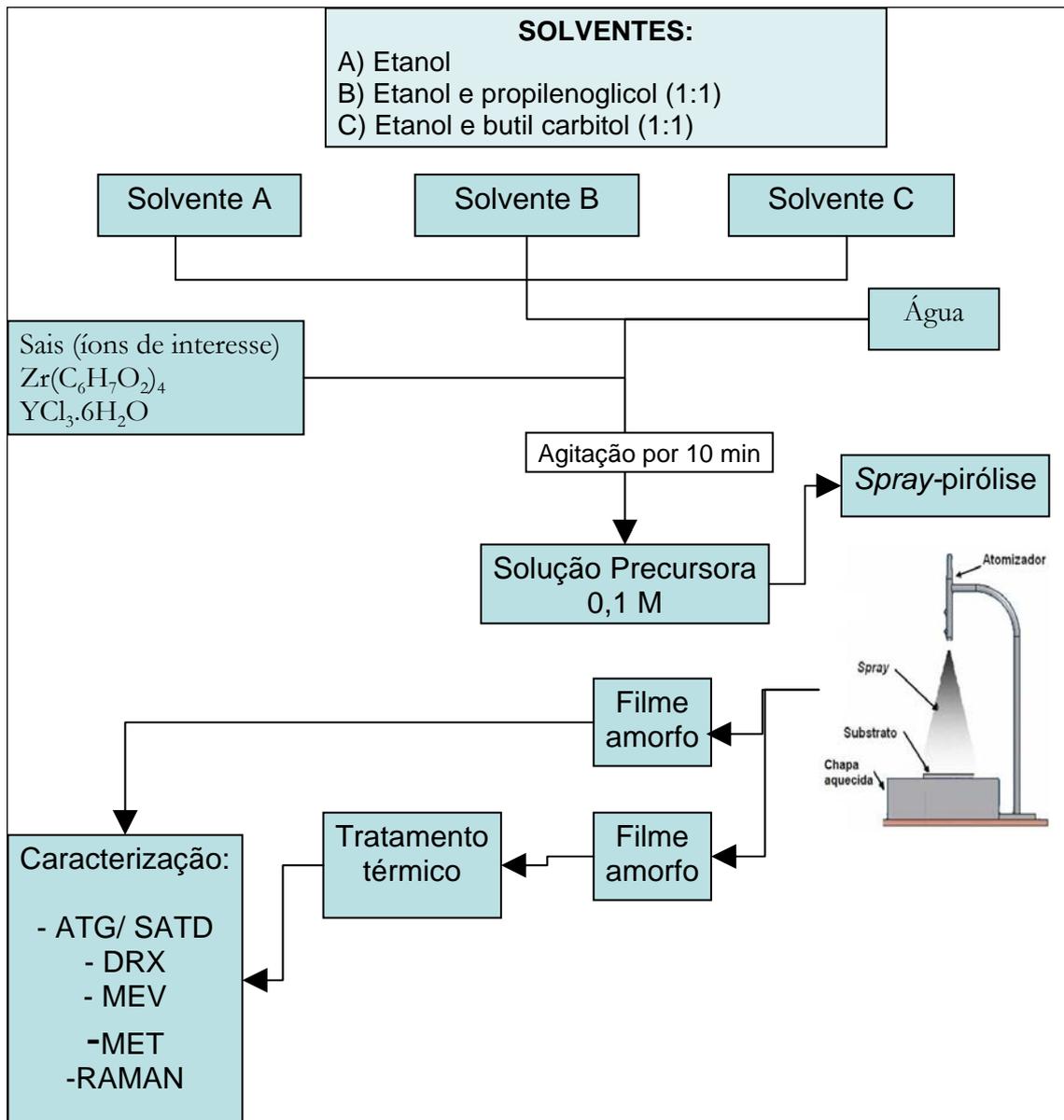


Figura 5.1: Fluxograma do procedimento experimental realizado neste trabalho.

5.1 Materiais

Os reagentes utilizados são listados na Tabela 5.1, bem como sua função no processo de *spray*-pirólise.

Tabela 5.1: Materiais utilizados, propriedades, principal função e fornecedores.

Substância/ pureza	Fórmula química	Peso molecular (g)	Ponto de Ebulição (°C)	Função	Fornecedor
Acetilacetonato de zircônio 98%	Zr(C ₆ H ₇ O ₂) ₄	463,99	-	Precursor	ALDRICH
Cloreto de ítrio 99,99%	YCl ₃ .6H ₂ O	303,36	-	Precursor	CROMOLINE
Etanol	C ₂ H ₆ O	46,07	78,4	Solvente	PRÓTON QUÍMICA
Propilenoglicol	C ₃ H ₈ O ₂	76,1	188,2	Solvente	SYNTH
Dietilenoglicol mono butil éter	C ₈ H ₁₈ O ₃	162,26	230,4	Solvente	ALDRICH
Água	H ₂ O	18	100	Solvente	-

A solução precursora baseou-se na mistura de sais de zircônia e de ítria. Para tanto, foram usados o acetilacetonato de zircônio (Zr (C₆H₇O₂)₄) que foi o precursor do íon Zr⁺⁴ e o cloreto de ítrio (YCl₃.6H₂O), precursor do íon Y⁺³. Esses precursores foram escolhidos por sua disponibilidade, alta pureza e concentração dos íons de interesse para a estabilização da zircônia.

Optou-se pelo precursor orgânico da zircônia devido a sua maior solubilidade nos solventes orgânicos. A decomposição desse sal ocorre de maneira mais fácil do que os sais inorgânicos e não ataca o metal do aerógrafo, como o cloreto de zircônio (que ataca severamente metais) [15]. Na Tabela 5.1, estão listados, além dos reagentes precursores, os solventes utilizados na composição da solução precursora. Segundo Perednis, as propriedades dos solventes influenciam na distribuição do tamanho de gota e, por consequência, na morfologia do filme [15].

Na solução precursora, foi usada uma quantidade de 2 mL de água deionizada para cada 50 mL de solução precursora, com o objetivo de dissolver por completo os reagentes contidos na solução. Na técnica de *spray*-pirólise, onde se emprega ar comprimido como atomizador, o uso de soluções precursoras aquosas não interfere na boa qualidade do filme.

Já, quando um campo elétrico é o agente atomizador, o uso de apenas solventes orgânicos se faz necessário.

Usualmente, nessa técnica, o etanol é o solvente mais utilizado, devido ao seu baixo preço e baixa toxicidade. Porém, como pode ser observado na Tabela 5.1, o etanol possui um ponto de ebulição extremamente baixo, o que faz com que esse solvente evapore rapidamente. Uma evaporação mais lenta é desejada com o intuito de dificultar a formação de partículas e, por conseguinte a formação de poros no filme. Para tanto, usa-se uma mistura de etanol com outro solvente de maior ponto de ebulição. Nesse caso, utilizou-se o reagente dietilenoglicol mono butil éter (butil carbitol) que, conforme mostrado na Tabela 5.1, tem um ponto de ebulição bastante elevado. Ainda foi usado como solvente o propilenoglicol que tem um ponto de ebulição intermediário entre o ponto de ebulição do etanol e do butil carbitol. Os dois últimos solventes mencionados foram misturados com o etanol na proporção de 1:1. Esses solventes com baixo, intermediário e alto ponto de ebulição foram usados para investigar a influência do solvente na solução precursora.

Os filmes foram depositados sobre um substrato metálico de aço austenítico AISI 316L com um diâmetro de 18 mm e uma espessura em torno de 3mm. Esse aço tem a sua composição listada na Tabela 5.2. O aço AISI 316L foi escolhido devido a sua resistência a oxidação.

Tabela 5.2: Composição do aço AISI 316L [82].

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

5.2 Método

5.2.1 Preparação dos substratos

Os substratos na forma de disco foram polidos em uma sequência de lixas (#60, #80, #120, #180, #220, #320, #400, #600, #800, #1000 e #1200) e por último passaram por um polimento fino com alumina com tamanho de partícula $<4 \mu\text{m}$ até atingirem uma baixa rugosidade, considerada satisfatória. O substrato foi imerso em um Becker com álcool etílico. Esse Becker foi colocado em ultrassom durante cinco minutos a temperatura ambiente para garantir que a peça ficasse bem limpa e livre de gordura.

5.2.2 Obtenção do filme

A metodologia para a obtenção dos filmes envolveu as seguintes etapas:

- i) Preparação da solução precursora;
- ii) *Spray*-pirólise da solução sobre o substrato metálico;
- iii) Tratamento térmico nos filmes obtidos;
- iv) Caracterização dos filmes obtidos.

5.2.2.1 Solução precursora

A solução precursora baseou-se na mistura dos reagentes precursores com solventes orgânicos. Com base em trabalhos anteriores [14,15] foram formuladas soluções precursoras com a mesma concentração, mas com solventes diferentes (etanol, etanol e propilenoglicol (1:1) e etanol e butil carbitol (1:1)).

Os sais, precursores dos íons de interesse, foram pesados nas proporções 0,1mols de acetilacetonato de zircônio para que após o tratamento térmico formasse ZrO_2 ; 0,095 mols de acetilacetonato de zircônio e 0,005 mols de cloreto de ítrio para que após o tratamento térmico formar uma relação de $\text{ZrO}_{2(0,97)}\text{Y}_2\text{O}_{3(0,03)}$ e 0,085 mols de acetilacetonato de zircônio para 0,015 mols de cloreto de ítrio de modo a formar após o tratamento térmico uma relação de Zr para com Y de $\text{ZrO}_{2(0,92)}\text{Y}_2\text{O}_{3(0,08)}$. Esses sais foram dissolvidos nos solventes. Em cada 50 mL de solução foi colocado 2 mL de água para que houvesse a completa dissolução dos sais. Essa solução ficou em agitação por 10 minutos para que houvesse a sua completa dissolução e homogeneização.

A concentração usada no desenvolvimento desse estudo foi de 0,1M. Essa concentração foi fixada com base em trabalhos anteriores [14,15]. Não houve um maior estudo sobre o limite de solubilidade dos sais usados nesse trabalho.

5.2.2.2 *Spray-Pirólise*

Para a execução da etapa de *spray*-pirólise, foi montado um equipamento, como o mostrado na Figura 5.2 e Figura 5.3. O sistema foi desenvolvido e montado no LACER.

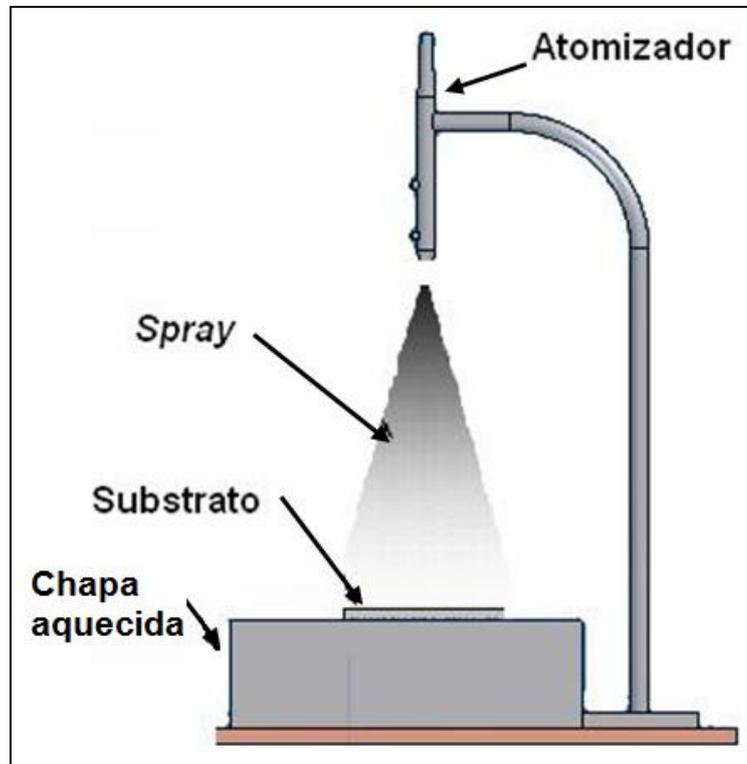


Figura 5.2: Desenho esquemático do equipamento usado para a deposição via *spray*-pirólise.

O equipamento usado para a deposição por *spray*-pirólise foi composto por:

- i) Um conjunto formado por chapa elétrica aquecida, que consiste em uma resistência de forno mufla coberta por uma chapa metálica e envolvida por um isolante térmico, para diminuir as perdas térmicas.
- ii) Um termostato e um termopar, colocado em cima de um substrato de referência, para o controle da temperatura do substrato onde está sendo depositado o filme;
- iii) Um aerógrafo para sucção da solução precursora do recipiente onde houve formação do *spray* sobre o substrato.

O processo de *spray*-pirólise consistiu em aspirar a solução precursora, contida dentro de um frasco, através de uma mangueira até o aerógrafo. Dentro dele, o líquido passava por uma agulha, sendo atomizado por ação de ar comprimido.

O aerógrafo foi direcionado em um ângulo de 90° em relação à chapa elétrica e ao substrato. Esse filme foi depositado em uma faixa de temperatura bem controlada e à pressão constante. O termopar ficava posicionado em cima de um substrato de referência para não interferir na deposição do filme. A diferença de temperatura do substrato de referência e o substrato onde o filme foi depositado era de cerca de 10°C . Isso foi medido usando um segundo termopar em cima do substrato de interesse. Essa diferença ocorreria devido ao *spray* chegar de forma não-homogênea sobre a chapa elétrica. O parâmetro usado para controlar a espessura do filme foi o volume de solução utilizado.

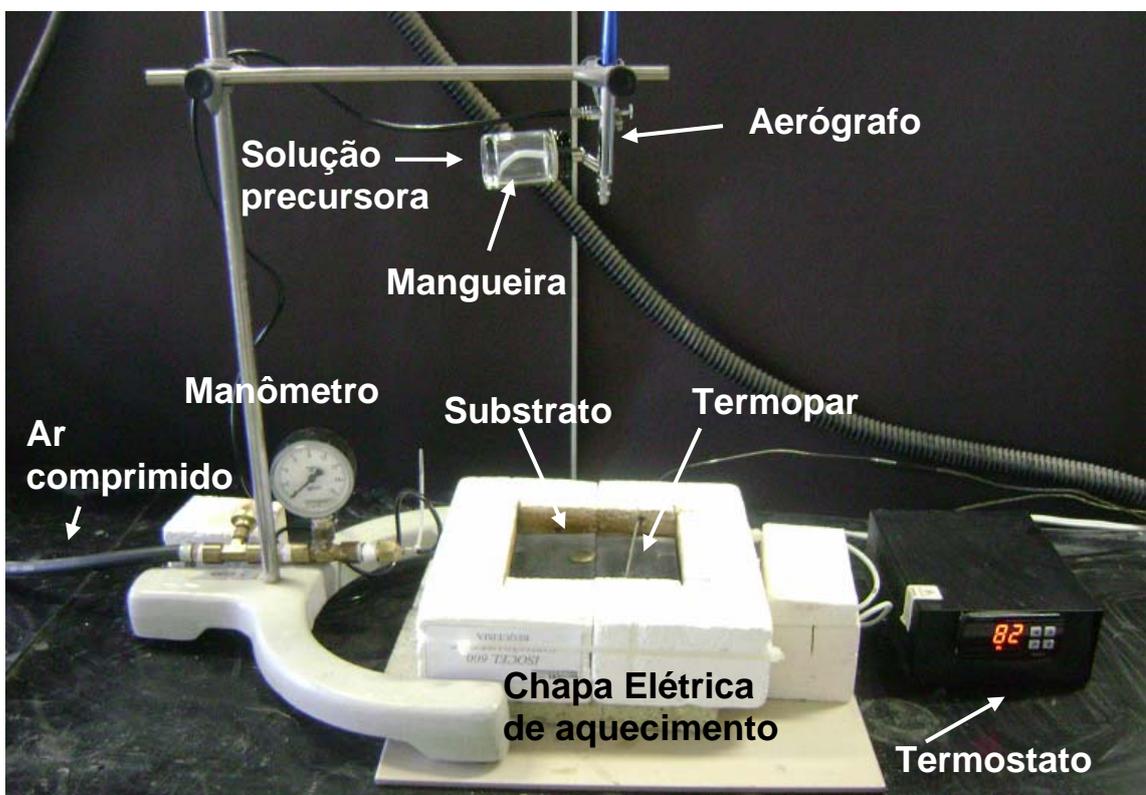


Figura 5.3: Aparato utilizado para a deposição dos filmes via *spray*-pirólise.

5.2.2.3 Parâmetros operacionais

Os parâmetros de deposição que foram mantidos constantes estão listados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Parâmetros de deposição do filme de YSZ.

Distância do aerógrafo até o substrato (mm)	260
Volume de solução depositado (mL)	50
Concentração da solução final (M)	0,1
Pressão de ar (MPa)	0,3

Quatro parâmetros foram investigados:

- i) temperatura de deposição do filme: $T_D < 200^\circ\text{C}$, $200^\circ\text{C} < T_D < 230^\circ\text{C}$, $230^\circ\text{C} < T_D < 330^\circ\text{C}$ e $375^\circ\text{C} < T_D < 415^\circ\text{C}$;
- ii) solvente utilizado na solução precursora: etanol, etanol e propilenoglicol na proporção 1:1 e etanol e dietilenoglicol mono butil éter (butil carbitol) na proporção 1:1;
- iii) quantidade de ítrio na solução de zircônia: 0%, 3% e 8%;
- iv) temperatura de tratamento térmico: 550°C , 650°C , 700°C , 800°C e 1200°C .

O *spray* era produzido enquanto a temperatura estava dentro do intervalo de temperatura de deposição e este era cessado quando se aproximava do limite inferior. Após alguns segundos, com o restabelecimento da temperatura, reiniciava-se a deposição.

5.2.2.4 Tratamento Térmico

Os filmes de YSZ foram submetidos a um tratamento térmico a fim de remover resíduos de solvente e cristalizar a fase *c*-ZrO₂. O tratamento térmico foi realizado em forno tipo mufla em temperaturas entre 550 e 1200°C por um período de 2 horas, com taxa de aquecimento de 120 K.h⁻¹, segundo modelos propostos na literatura [14,15].

5.3 Métodos de Caracterização

5.3.1 Caracterização dos filmes

Após a obtenção, os filmes foram caracterizados por análises térmicas, cristalinidade (fases e tamanho de cristalito) e por microscopia.

5.3.1.1 Análises térmicas

Para a obtenção das análises termogravimétricas (ATG) e termodiferenciais (ATD), utilizou-se o equipamento da Mettler Toledo TGA/SDTA 851e. As análises foram realizadas na faixa de temperatura entre 50 e 900°C, com taxa de aquecimento de 10 K.min⁻¹ ao ar. Os dados de ATD foram referenciados aos obtidos na varredura em branco da amostra (cadinho vazio). Para a realização dessas análises o filme foi depositado e depois raspado de cima do substrato para que o somente o filme fosse analisado, sem a interferência do substrato. Esse tipo de procedimento não altera o resultado da análise [15].

5.3.1.2 Análise da cristalinidade (Difração de Raios X)

A análise da cristalinidade dos filmes obtidos empregou um difratômetro da marca PHILIPS, modelo X'PERT, com radiação da linha K α do cobre (CuK α → $\lambda=1,5418$ Å). A análise foi realizada na faixa 2 θ entre 14 e 75°, com passo de 0,02 e 1s por passo. Nessa análise também foi analisado o filme em forma de pó (depositado em cima do substrato e depois raspado).

Para determinar o tamanho de cristalito, foi utilizada a fórmula de Scherrer, a partir da difração de Raios X:

$$D_c = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Equação 5.1})$$

Onde:

D_c é o tamanho de cristalito

λ é o comprimento de onda dos Raios X

β é a largura do pico de difração de maior intensidade medida a meia altura

θ é o ângulo correspondente ao pico de maior intensidade

Para as análises de DRX, o filme depositado em aço austenítico foi removido do substrato.

A Figura 5.4 apresenta o pico usado para calcular o tamanho de cristalito através da equação de Scherrer. Para tanto, foi feita uma varredura em 2 θ de 24° até 33° com um passo de 0,01 e com um tempo por passo de 3,6s. Para calcular o tamanho de cristalito foi utilizado o software WINFIT 1.2. Considerou-se que todo o ítrio foi para o lugar correto conforme Figura 4.5 estabilizando uma única fase, seja ela cúbica ou tetragonal.

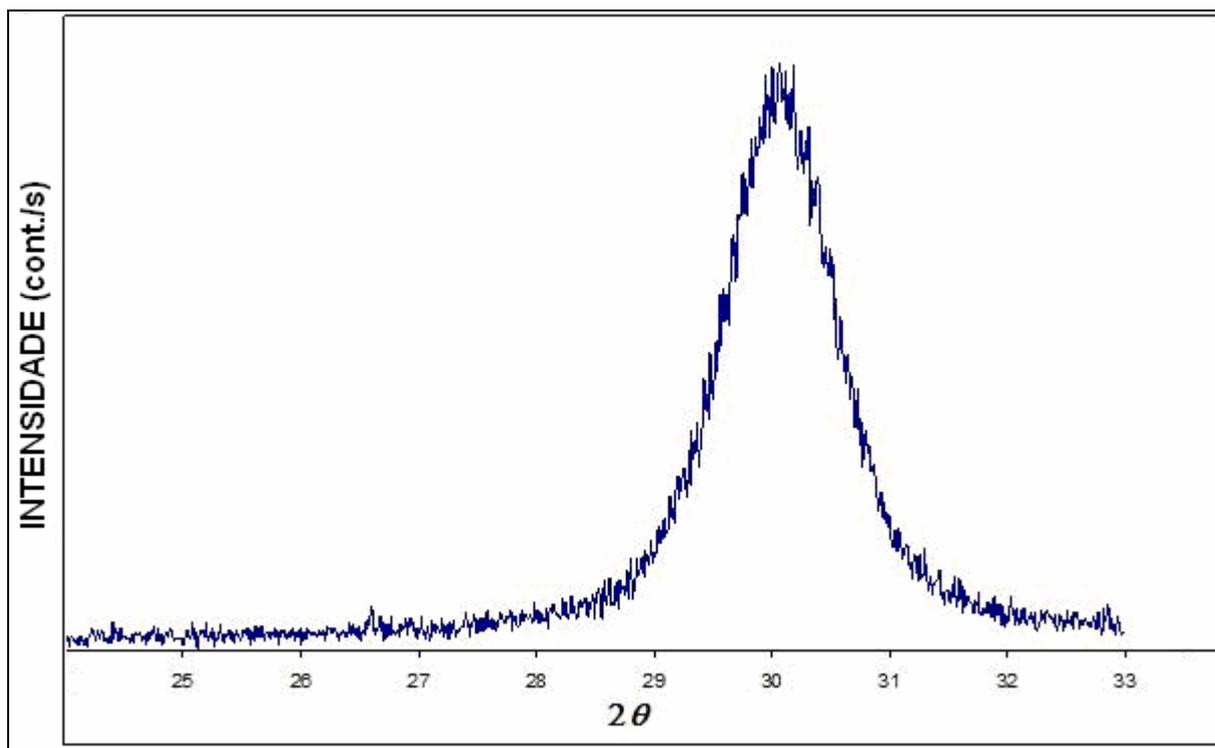


Figura 5.4: Difração de raios X dos filmes de 8YSZ após o tratamento térmico para calcular o tamanho de cristalito pelo método *Single Line*.

5.3.1.3 Morfologia e espessura dos filmes, tamanho de partícula e de cristalito

Para analisar a morfologia obtida nos filmes, foi utilizada a Microscopia Eletrônica de Varredura com *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence System* (EDS) acoplado (MEV) da marca JEOL-JSM 5800. Para imagens de alta resolução foi utilizado o microscópio JEOL-JSM 6060. Esses microscópios eletrônicos estão locados no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS.

A espessura dos filmes também foi analisada por microscopia eletrônica de varredura. Para tanto, depositou-se o filme por *spray*-pirólise, cortou-se esse revestimento com o substrato com uma serra de ourives, para que o corte fosse o mais delicado possível. Dois substratos foram embutidos usando com resina Araldite LY 1316 BR e endurecedor HY 1208, em um suporte de alumínio de forma que as faces que continham os filmes ficassem uma de frente para a outra. Posteriormente, esse suporte foi cortado transversalmente com a serra de ourives, revelando a superfície do substrato contendo o filme, conforme mostrado na Figura 5.5. Por último, essa peça foi lixada com as lixas #400, 600#, #800, #1000 e #1200 e posteriormente polidas com alumina com tamanho de partícula $<4\mu\text{m}$.

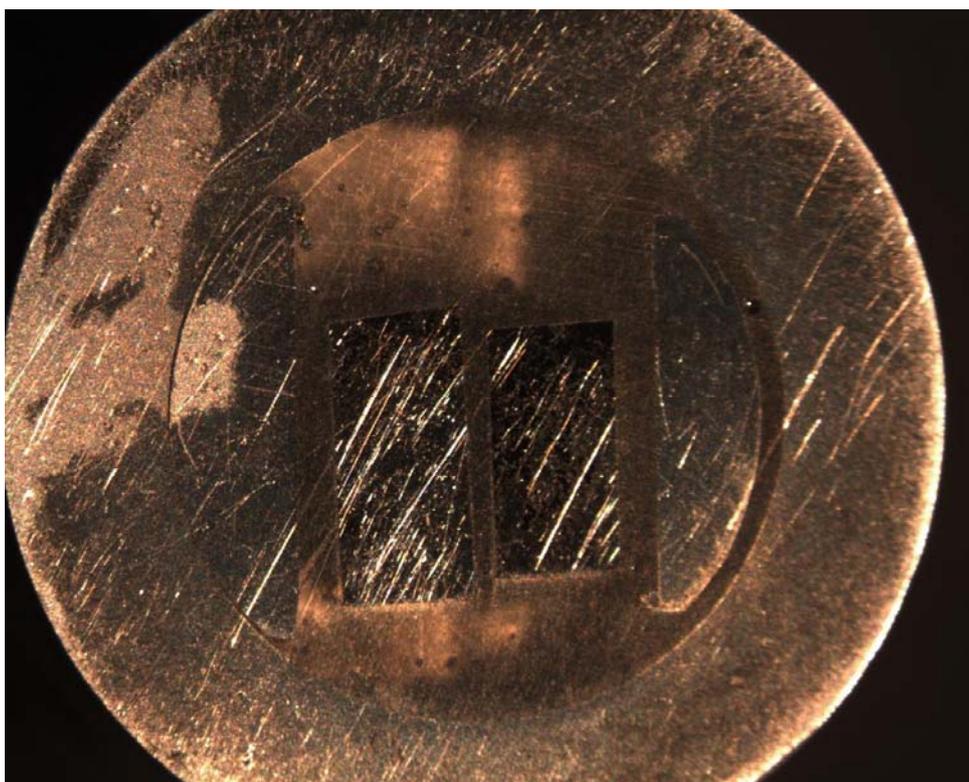


Figura 5.5: Peça embutida com suporte de alumínio em corte transversal para verificar a espessura do filme de 8YSZ.

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foi utilizada para a análise da morfologia, do tamanho de partícula e de cristalito. Para a preparação das amostras, primeiro o filme foi depositado e raspado de cima do substrato. Esse filme foi desaglomerado em almofariz com pistilo, diluídas em solução de álcool isopropílico, sob ultrassom e então depositadas em grade de cobre/carbono. O equipamento utilizado foi o Jeol (modelo JEM-2010). Para obter uma média de tamanho de cristalito foram feitas 27 medidas.

As análises do tamanho de partícula, tamanho de cristalito e medida de espessura foram analisada com o auxílio do software *Image Tool*, versão 3.0, que foi desenvolvido pela *University of Texas Health Science Center*. Um padrão de comprimento foi gerado a partir da barra de comprimento existente na micrografia.

5.3.1.4 Espectroscopia de micro Raman

Os espectros de Raman foram obtidos em uma microsonda Raman, do Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio

Grande do Sul, que é baseada em um microscópio OLYMPUS BH-2, com óptica corrigida para o infinito. Como fonte de excitação foi usada a linha 632,8nm de um laser de He-Ne de 10 mW. O feixe laser é inserido alinhadamente na coluna óptica do microscópio com o uso de espelhos ajustáveis e um separador de feixe (*beam-splitter*) holográfico. A composição espectral dessa luz é filtrada e então analisada usando um monocromador Jobin-Yvon HR320, que possui acoplado em sua saída um detector tipo CCD (*Charge Coupled Device*) e é refrigerado a nitrogênio líquido.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Influência do tipo de solvente

6.1.1 Análise térmica dos filmes

As Figuras 6.1, 6.2 e 6.3 apresentam as análises termodiferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG) com os diferentes solventes utilizados nesse trabalho. A partir da análise de ATG, pode-se verificar uma primeira perda de massa até a temperatura de 100°C. Essa perda de massa foi observada para todos os solventes investigados, utilizados na deposição de filmes 8YSZ. Essa primeira perda de massa está, provavelmente, relacionada com a evaporação do solvente residual que não foi totalmente evaporado durante o processo de *spray*-pirólise.

Na faixa de temperatura de 240°C a 547°C, ocorre a maior perda de massa para todos os sistemas estudados (Figuras 6.1, 6.2 e 6.3). Nas formulações contendo etanol + propilenoglicol (Figura 6.2) e etanol + butil carbitol (Figura 6.3) observou-se ainda, perda de massa entre 750°C e 800°C. No entanto, para a formulação contendo apenas etanol (Figura 6.1) não houve perda de massa após 550°C.

Pela análise de ATD (6.1, 6.2 e 6.3), pode-se observar para todos os sistemas investigados a presença de um primeiro pico endotérmico a 100°C. Esse pico, segundo Perednis [15], está relacionado com a fusão do acetilacetato de zircônio. Há também dois picos exotérmicos, o primeiro a 300°C e o segundo pico a aproximadamente 500°C. De acordo com os resultados obtidos por esse mesmo autor, o primeiro pico exotérmico corresponde à formação de diketone- β ($C_5H_7O_2$) a partir da fusão do acetilacetato conforme a Equação 6.1. [15]:



O segundo pico está provavelmente associado à decomposição do $Zr(C_5H_7O_2)_2$ que envolve vários processos simultâneos entre 300°C e 550°C, acompanhado de uma grande perda de massa para a formação de ZrO_2 . Quando utilizado apenas etanol como solvente (Figura 6.1), pode-se dizer que a análise concorda com o resultado verificado por Perednis [15], ou seja, a completa formação de ZrO_2 até 550°C. Contudo, quando empregado etanol + butil carbitol (Figura 6.3) e etanol + propilenoglicol (Figura 6.2), observa-se que entre 650°C

e 800°C há inflexões na curva de ATG, indicando que alguma perda de massa ainda ocorre. Isso sugere que, nestes casos, a completa decomposição do sal de zircônio ocorre em temperatura acima da descrita na literatura. Segundo Ismail [83], a decomposição do acetilacetonato de zircônio em atmosfera de nitrogênio, envolve um maior número de estágios e a completa decomposição ocorre em temperaturas mais altas do que aquelas propostas por Perednis [15].

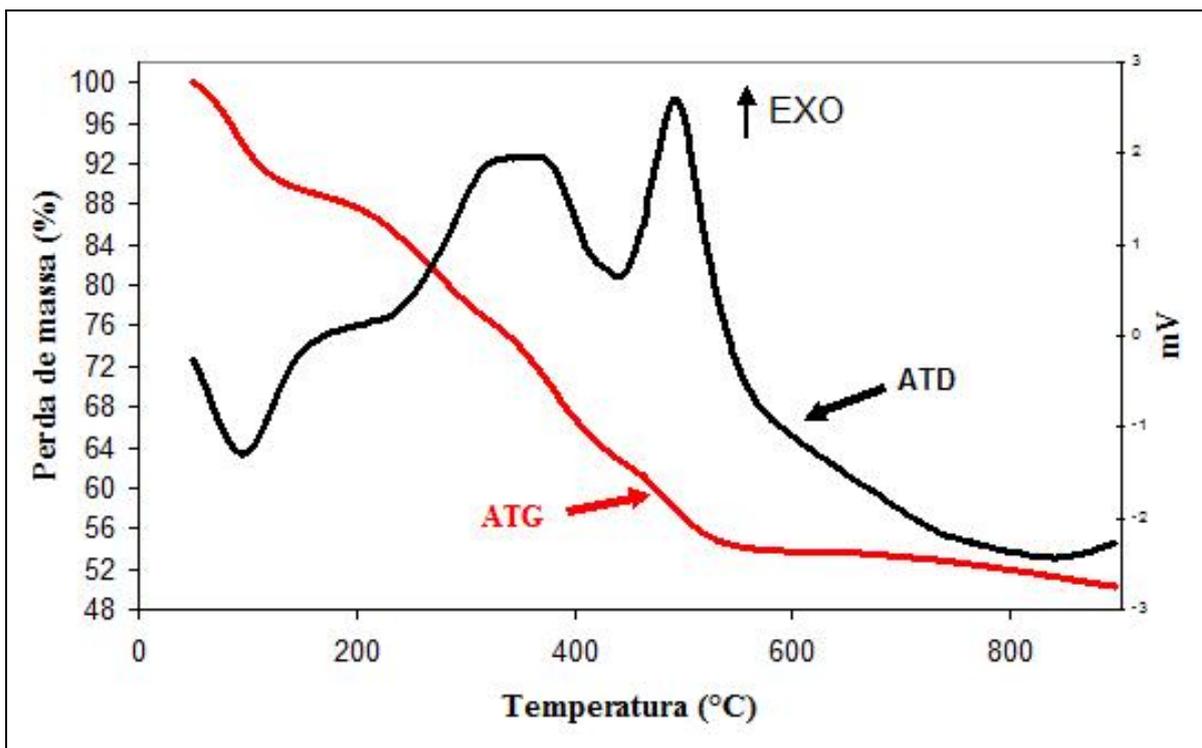
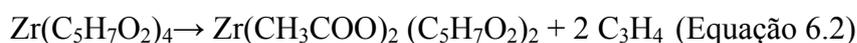


Figura 6.1: Análise termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) dos filmes de 8YSZ após a deposição a 280°C, empregando etanol como solvente.

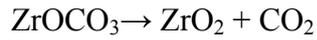
Ainda, segundo Ismail [83], a decomposição começa entre 150 e 200 °C, a partir da reação mostrada na Equação 6.2:



Nessa etapa, é formado um complexo de acetato e acetilacetonato de zircônio e decomposto para $\text{ZrO}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ em 340°C, segundo a Equação 6.3 [83]:



Finalmente, a 800°C, a decomposição do acetilacetonato para ZrO_2 está completa, como mostra a Equação 6.4 [83]:



(Equação 6.4)

Levando em consideração que os gráficos de ATG mostram que há perda de massa além da temperatura de 550°C, pode-se dizer que os resultados obtidos nesse trabalho estão mais coerentes com os resultados obtidos por Ismail [83], comparativamente, àqueles obtidos por Perednis [15].

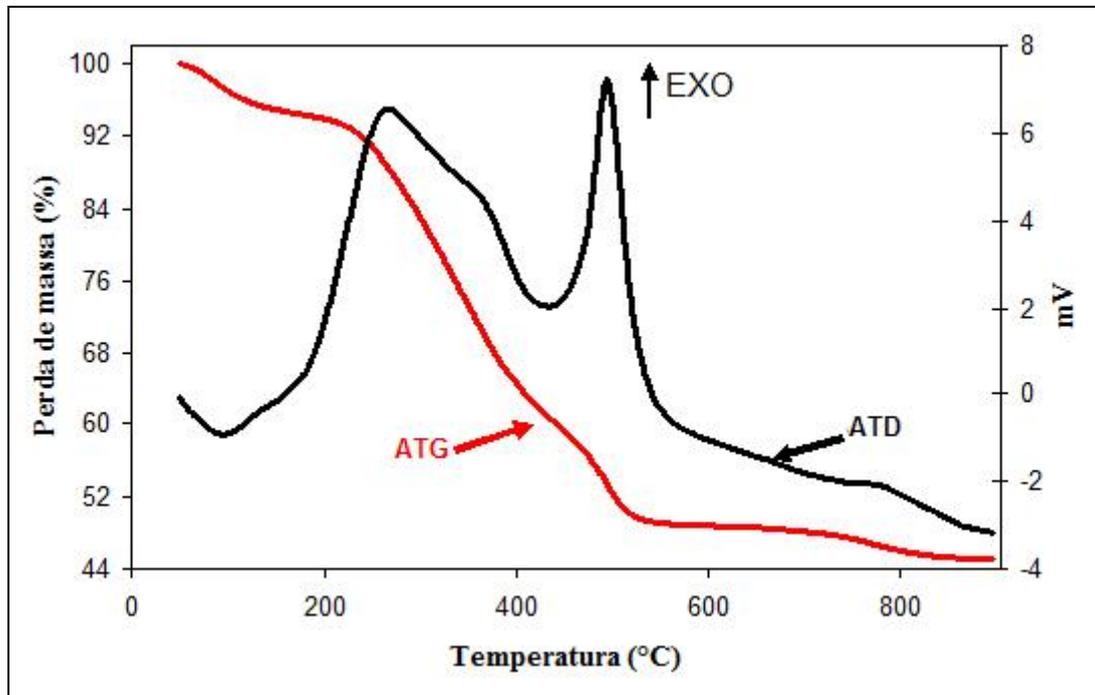


Figura 6.2: Análise termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) dos filmes de 8YSZ após a deposição a 280°C, empregando propilenoglicol + etanol (1:1) como solvente.

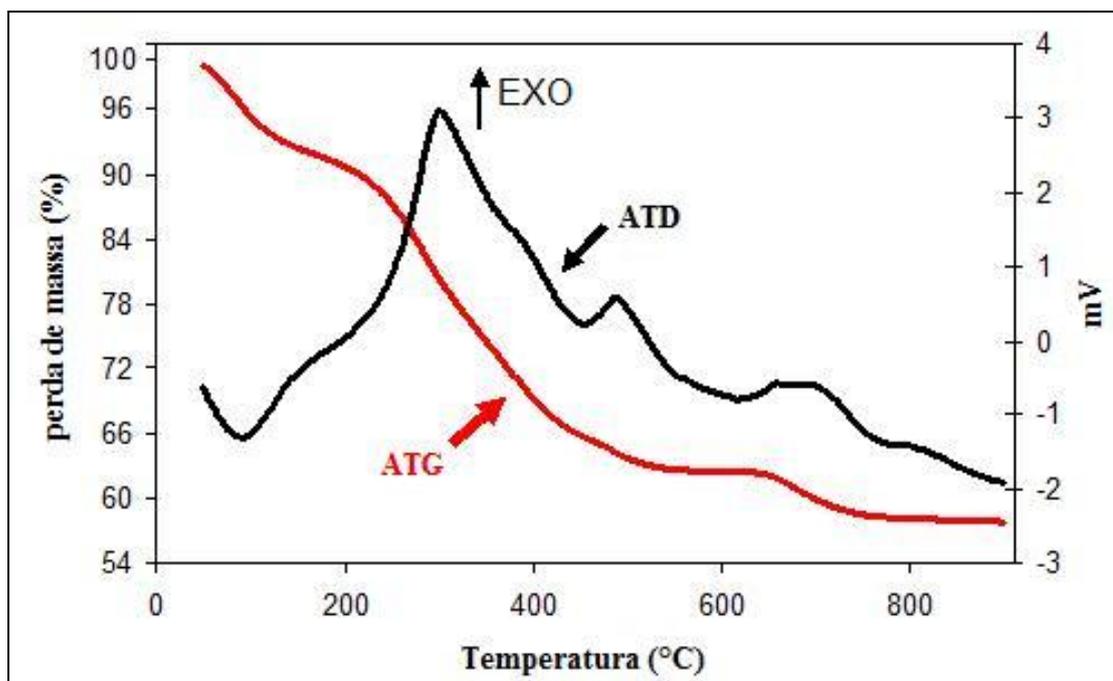


Figura 6.3: Análise termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) dos filmes de 8YSZ após a deposição a 280°C, empregando butil carbitol + etanol (1:1) como solvente.

6.1.2 Influência do tipo de solvente na microestrutura dos filmes

As análises de microscopia eletrônica de varredura mostram que os filmes depositados com os diferentes solventes apresentam uma morfologia muito semelhante após o tratamento térmico de 700°C por 2 horas (Figura 6.4). O filme depositado com etanol + butil carbitol (Figura 6.4c) apresenta visualmente menor quantidade de partículas agregadas do que os filmes obtidos com os outros dois solventes (Figura 6.4a e b). Isso ocorre, provavelmente, devido à diferença do ponto de ebulição dos solventes. Como se pode observar na Tabela 5.1, a mistura etanol com butil carbitol corresponde aquela com maior ponto de ebulição entre os dois solventes utilizados.

Esse fato fez com que as gotas chegassem ainda líquidas ao substrato e somente então, o restante do solvente fosse evaporado. No entanto, os outros dois solventes com menor ponto de ebulição evaporaram, em grande parte, durante o trajeto entre o aerógrafo e o substrato. Dessa forma, uma quantidade significativa de partículas sólidas chegou ao substrato.

No presente trabalho, verificou-se que as amostras contendo apenas etanol como solvente (Figura 6.4a) apresentaram maior concentração de partículas agregadas no filme. Essa constatação concorda com os resultados obtidos por Chen *et al.* [73] que observaram para a deposição de LiCoO₂ com diferentes razões etanol/butil carbitol, que quanto maior a quantidade de etanol, maior a concentração partículas agregadas.

Quando os precursores foram depositados com uma razão de 50% etanol/butil carbitol, o revestimento obtido por esses mesmos autores apresentou-se mais denso. Ainda, de acordo com Perednis [15], filmes depositados com solventes com mais alto ponto de ebulição apresentam a tendência de serem mais densos. Isso foi atribuído a uma evaporação mais lenta durante o transporte da gota do aerógrafo até o substrato aquecido.

As Figuras 6.5, 6.6 e 6.7 apresentam as DRX dos filmes obtidos com os diferentes solventes, com deposição a 280°C ±50°C e após tratamento térmico a 700°C por 2 horas. A sobreposição das difrações das *t*-ZrO₂ e *c*-ZrO₂ impossibilitam a definição da estrutura cristalina preponderante [39]. Os resultados indicaram que o tipo de solvente não interfere na estabilização a baixas temperaturas das fases de alta temperatura da zircônia.

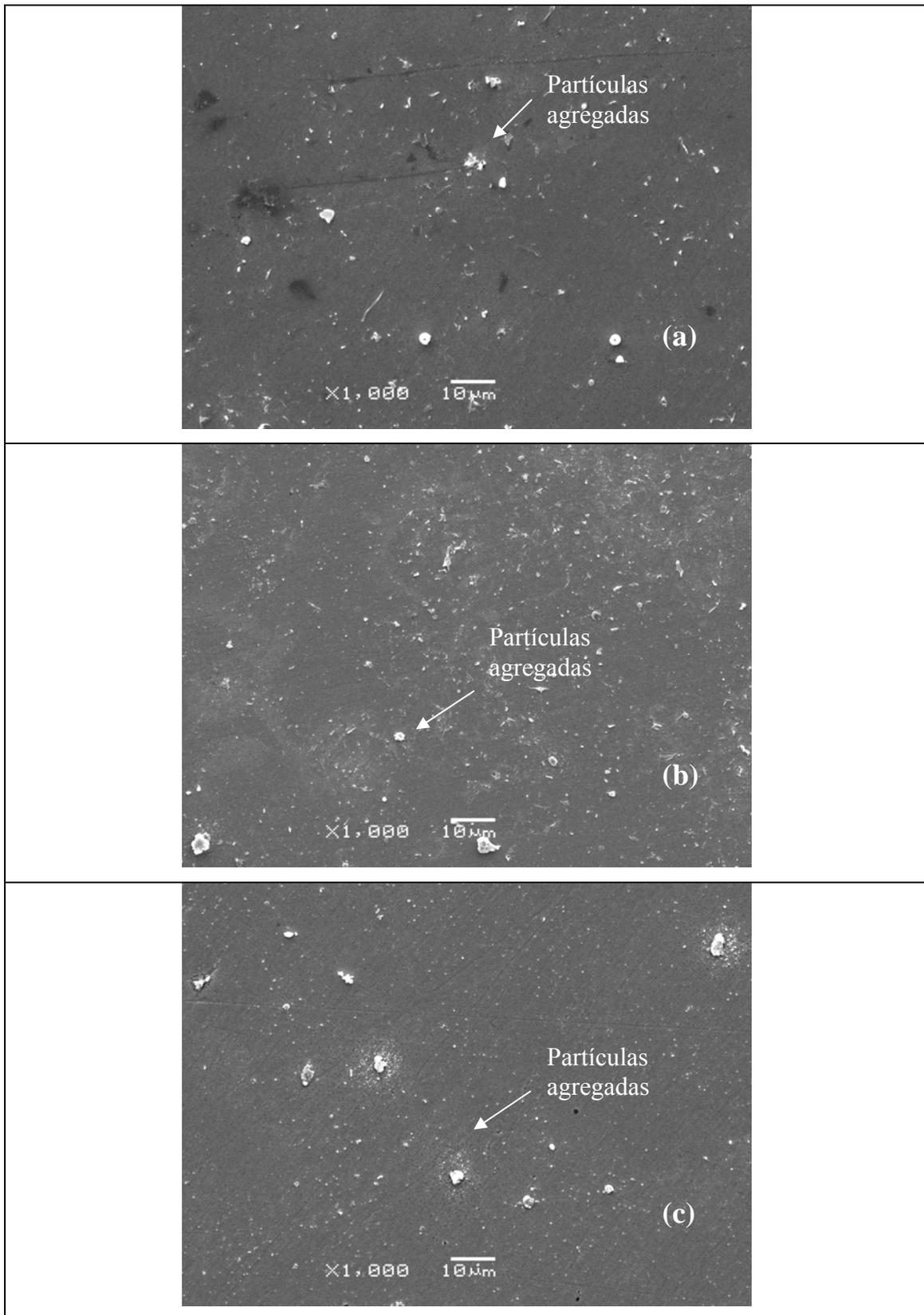


Figura 6.4: Micrografias por MEV dos filmes de 8YSZ após tratamento térmico: (a) etanol; (b) etanol e propilenoglicol (1:1); (c) Etanol e butil carbitol (1:1).

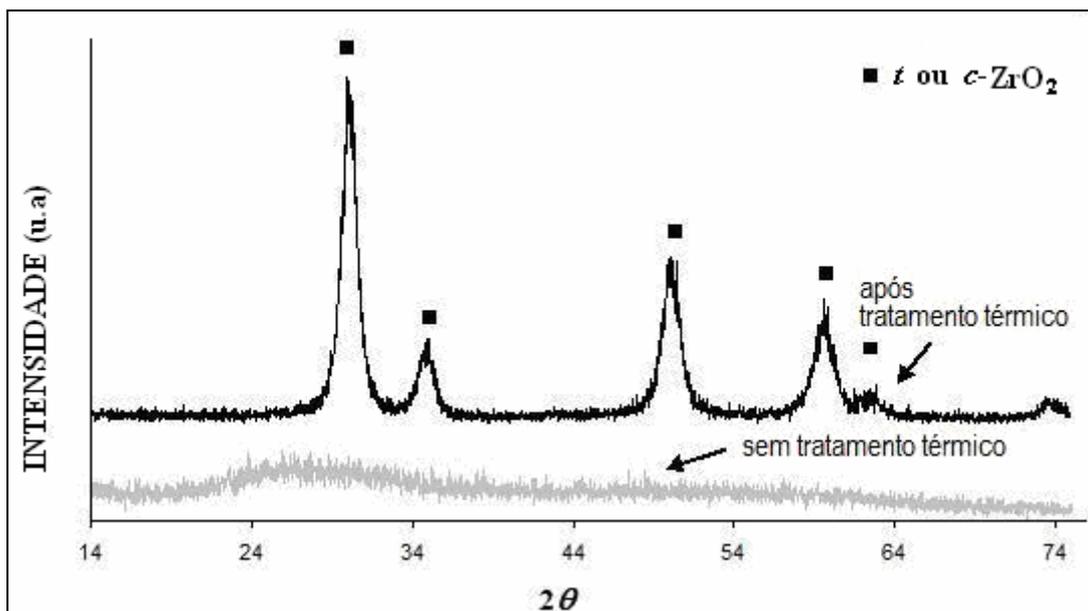


Figura 6.5: Análise de difração de Raios X dos filmes de 8YSZ, obtidos a partir de *spray*-pirólise a 280°C, empregando como solvente o etanol.

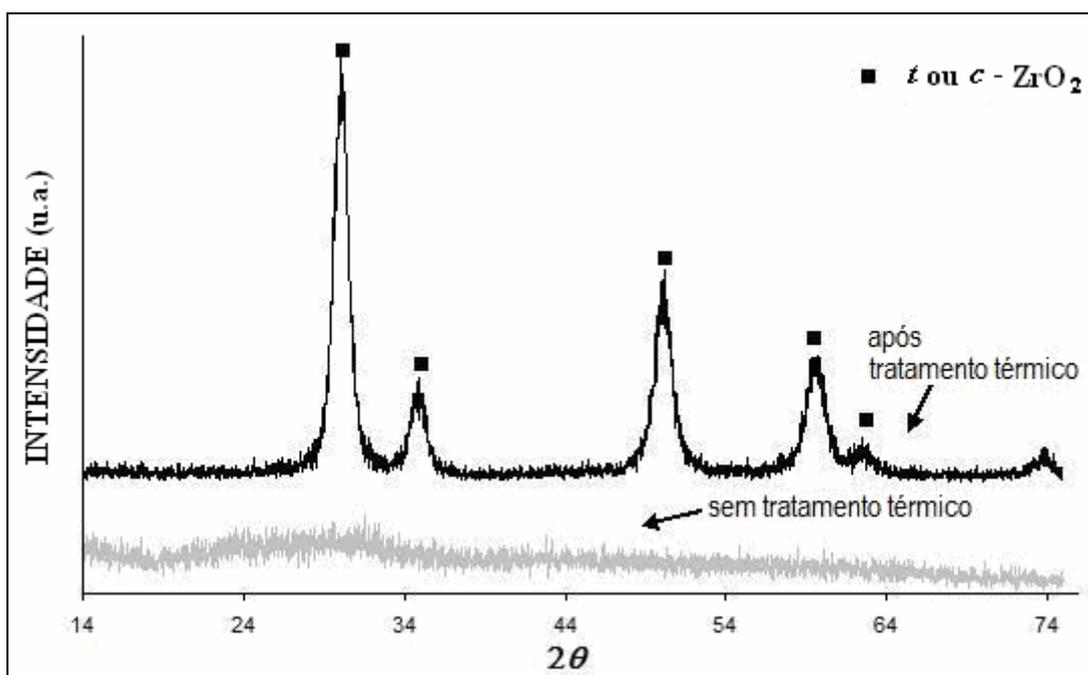


Figura 6.6: Análise de difração de Raios X dos filmes de 8YSZ, obtidos a partir de *spray*-pirólise a 280°C, empregando como solvente propilenoglicol + etanol (1:1).

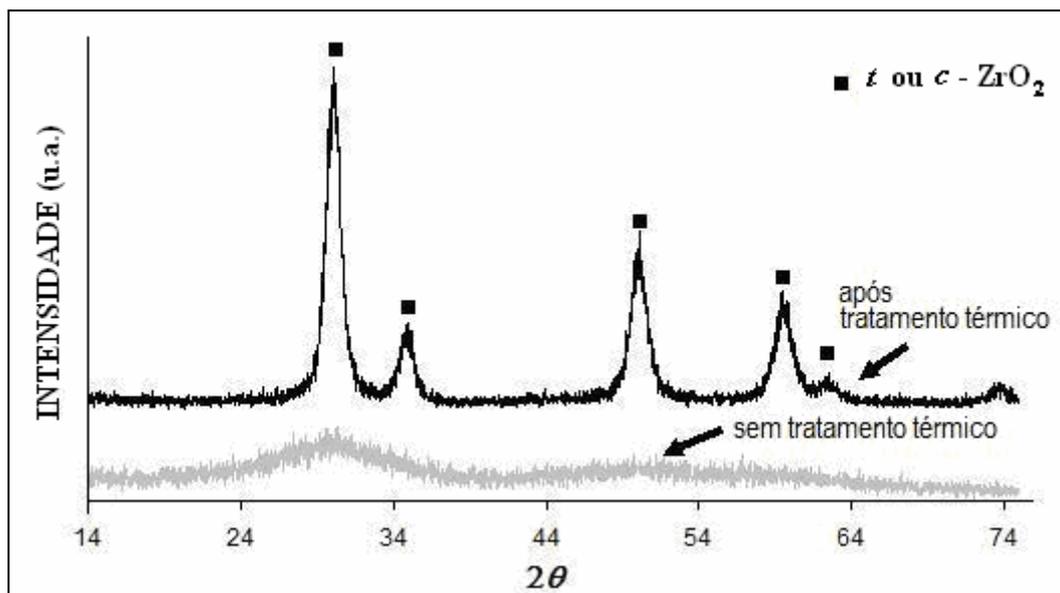


Figura 6.7: Análise de difração de Raios X dos filmes de 8YSZ, obtidos a partir de *spray*-pirólise a 280°C, empregando como solvente butil carbitol + etanol (1:1).

A Tabela 6.1 apresenta o tamanho de cristalito dos filmes depositados com os diferentes solventes usados nesse trabalho, medido pelo método *Single Line*.

Tabela 6.1: Tamanho de cristalito medido pelo método *Single Line* dos filmes depositados a 280°C após tratamento térmico a 700°C com os diferentes solventes.

Solvente Empregado	Tamanho de Cristalito (nm)
Etanol	6,2±0,5
Propilnoglícol + Etanol (1:1)	6,6±0,5
Butil Carbitol (1:1)	6,4±0,5

Através da Tabela 6.1, pode-se observar que o tipo de solvente utilizado não influencia no tamanho de cristalito dos filmes de 8YSZ, já que os tamanhos de cristalito medido dos filmes com os diferentes solventes ficaram similares, considerando o erro padrão do *software* WINFIT.

6.2 Influência da quantidade de ítria na zircônia

Independente da quantidade de ítria utilizada na solução precursora, todos os filmes após a deposição apresentaram-se amorfos, sendo necessário um tratamento térmico posterior para promover a cristalização. A partir da análise de difração de Raios X, foi possível observar uma grande diferença entre o filme depositado sem a adição do dopante e com a adição dopante.

A Figura 6.8 apresenta análises por DRX de filmes obtidos por *spray*-pirólise com 0%, 3% e 8% de ítrio na relação ZrO_2/Y_2O_3 , empregando butil carbitol (1:1) como solvente, depositados a 280°C, sem e com tratamento térmico a 700°C.

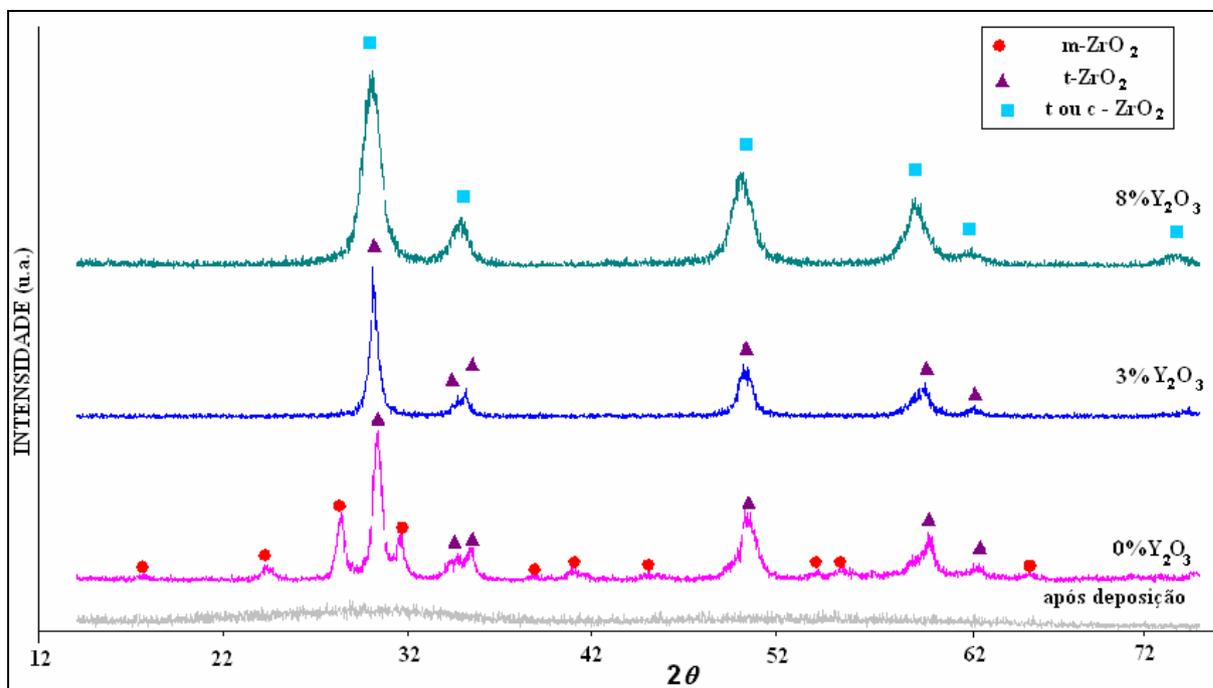


Figura 6.8: Análise de difração de raios X dos filmes de zircônia e YSZ obtidos por *spray*-pirólise, empregando butil carbitol (1:1) como solvente, depositado a 280°C, com a temperatura de tratamento térmico de 700°C por 2h, em função da quantidade de Y_2O_3 .

No filme depositado sem a adição de dopante (Figura 6.8), observa-se a presença de duas fases cristalinas da zircônia: $m-ZrO_2$ e $t-ZrO_2$. A fase $t-ZrO_2$, no entanto, é metaestável em baixas temperaturas, sem a adição de dopantes. Nesse caso, os pequenos tamanhos de cristalitos obtidos (abaixo do tamanho limite) podem ter sido responsáveis pela estabilização da fase tetragonal, juntamente com a fase monoclinica da zircônia. Com a adição de 3% de Y_2O_3 percebe-se que os picos da $m-ZrO_2$ desaparecem permanecendo apenas os picos que provavelmente são provenientes da $t-ZrO_2$ já que essa quantidade de ítria não é suficiente para que haja a estabilização da fase cúbica. Já com 8% de Y_2O_3 houve a estabilização da fase cúbica da zircônia que foi confirmada com as análises de micro-Raman mostradas na Figura 6.16.

Como visto a fase tetragonal da zircônia só é estável no intervalo de temperatura de 1170°C a 2370°C. Segundo Djurado et al., a sua estabilização em baixas temperaturas dependerá de fatores como: i) quantidade de dopante usado e da sua distribuição; ii) pH da

solução durante a síntese; iii) tamanho de grão da fase tetragonal; iv) defeitos intrínsecos. Ainda, segundo esse autor, se o tamanho de cristalito for menor que o tamanho crítico de 23 nm, é possível estabilizar a fase tetragonal, sem a adição de dopante [84].

Segundo Holgado *et al.* [38], é muito difícil separar as fases tetragonal e cúbica devido à grande proximidade dos picos dessas duas fases. No entanto, o autor menciona que na análise por DRX, o pico correspondente à fase cúbica apresenta-se deslocado em relação ao pico observado para a fase tetragonal. Os resultados apresentados na Figura 6.8 estão de acordo com aqueles observados por Holgado *et al.*[38], ou seja, os picos associados à fase cúbica da zircônia estão localizados mais à esquerda em relação aos picos associados à fase tetragonal da zircônia. Comparando-se os diagramas obtidos para os filmes com 3% e 8% Y_2O_3 , percebe-se o deslocamento dos picos para a esquerda (Figura 6.8).

Wang *et al.* [85] também fizeram um estudo sobre a estabilização na temperatura ambiente das fases de alta temperatura da zircônia. Os autores observaram apenas a fase *t*- ZrO_2 quando depositaram filmes com 5% de Y_2O_3 . Ao depositarem filmes com 8% de ítria, notaram que a zircônia se estabiliza preferencialmente na fase cúbica.

6.3 Influência da temperatura de deposição

As Figuras 6.9, 6.10, 6.11 e 6.12 mostram micrografias obtidas por MEV de filmes de 8YSZ obtidos na deposição com butil carbitol e etanol (1:1) como solvente, a diferentes temperaturas.

A Figura 6.9 apresenta um filme depositado a uma temperatura inferior a $200^\circ C$ ($T_D < 200^\circ C$) no qual é possível constatar uma porosidade bastante acentuada. Isso pode ter ocorrido, provavelmente, devido à baixa temperatura de deposição. Espera-se que quanto menor for a temperatura de deposição, maior será a quantidade de solvente que chega à superfície do substrato. O solvente pode então ficar retido entre o substrato e a camada de filme que vai sendo posteriormente depositada. Dessa forma, quando o solvente evapora, são geradas tensões que ao serem aliviadas, terminam por promover poros e fraturas no filme.

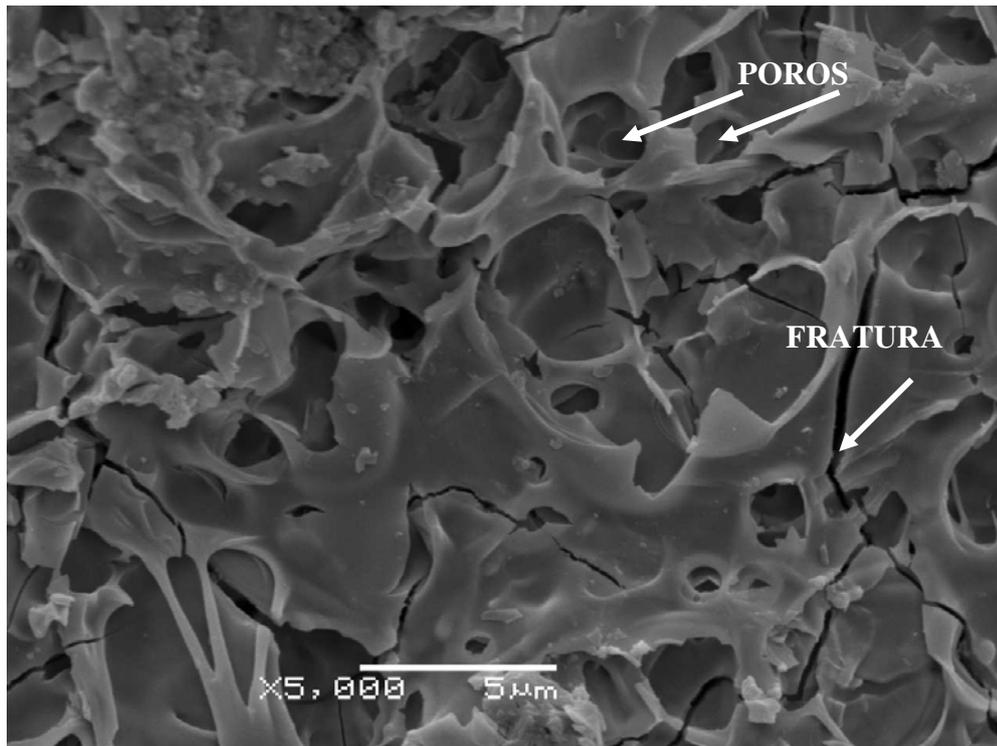


Figura 6.9: Micrografia por MEV de filme de 8YSZ obtido na deposição com butil carbitol e etanol (1:1) como solvente, a temperatura $<200^{\circ}\text{C}$.

Perednis [15] também constatou que filmes depositados abaixo de 200°C apresentaram gotas muito ricas em solvente que se depositavam umas sobre as outras. Para uma secagem mais rápida, esse solvente que estava na parte mais inferior do filme pressionava as camadas superiores provocando o desenvolvimento de tensões internas no filme depositado o que promovia então a fratura do mesmo.

De fato, a Figura 6.10 apresenta um filme de 8YSZ obtido a uma temperatura um pouco mais elevada, entre 200°C e 230°C , no qual é possível perceber a formação de uma bolha (supostamente de solvente) e fissuras adjacentes. Isso seria resultado do alívio das tensões geradas na expansão impedida do solvente durante sua evaporação. Aqui, a temperatura mais alta permitiu a formação de um filme denso, diferentemente ao obtido a temperaturas inferiores a 200°C da Figura 6.9, porém sujeito as fissuras.

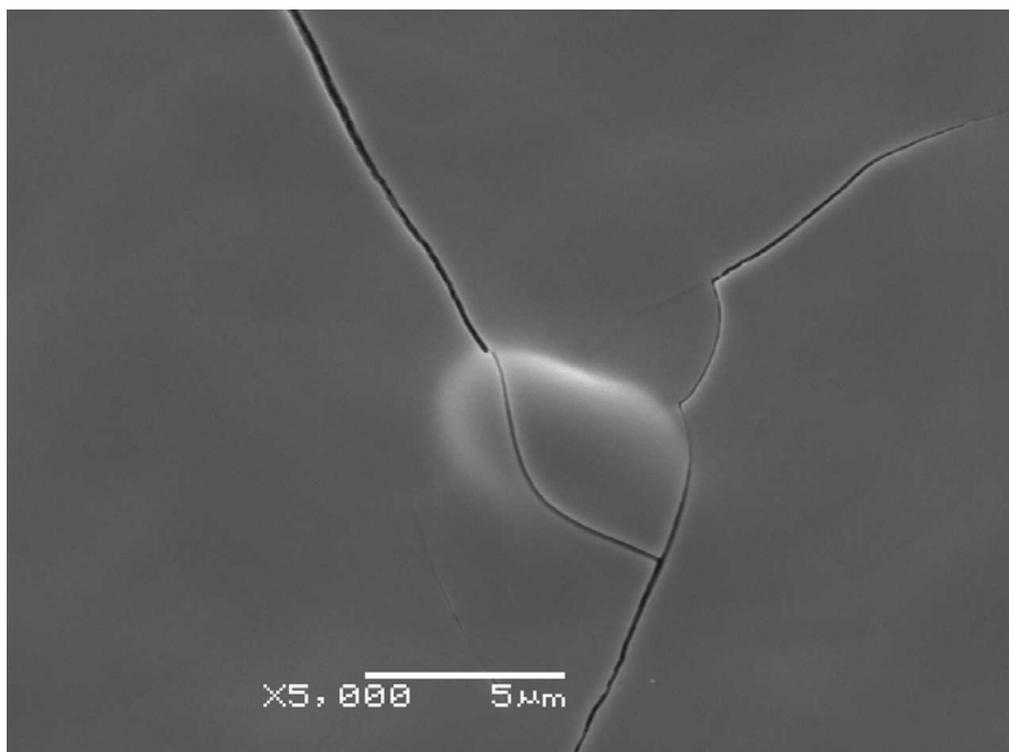


Figura 6.10: Micrografia por MEV de filme de 8YSZ obtido na deposição com butil carbitol e etanol (1:1) como solvente, a temperatura entre 200°C e 230°C.

Chen *et al.* [73] identificaram um limite de temperatura inferior a partir do qual quanto menor a temperatura de deposição, maior a tendência de o filme depositado ser denso. Abaixo desse limite, como visto pelas Figuras 6.9 e 6.10, o filme fratura. A Figura 6.11 mostra a micrografia de um filme depositado entre 230°C e 330°C, o qual se apresenta denso e aparentemente sem fissuras. Nesse caso, a temperatura de deposição foi alta o suficiente para promover a evaporação do solvente no percurso entre o aerógrafo e o substrato aquecido.

Para temperaturas de deposição muito altas ($T > 350^{\circ}\text{C}$), Perednis [15] mostrou que a rápida evaporação do solvente, contribuiu para a formação de filmes mais porosos devido a maior formação de partículas no percurso da gota, entre o aerógrafo e o substrato. A melhor faixa temperatura de deposição de filmes de ZrO_2 , segundo esse autor, situou-se entre 230°C e 350°C. Contudo, no presente trabalho, para a deposição com temperatura mais elevadas ($375 < T_D < 415^{\circ}\text{C}$) não foi identificado um aumento expressivo da quantidade de partículas agregadas (Figura 6.12) e o filme obtido ficou, aparentemente, tão denso quanto o filme que foi depositado com $230^{\circ}\text{C} < T_D < 330$ (Figura 6.11).

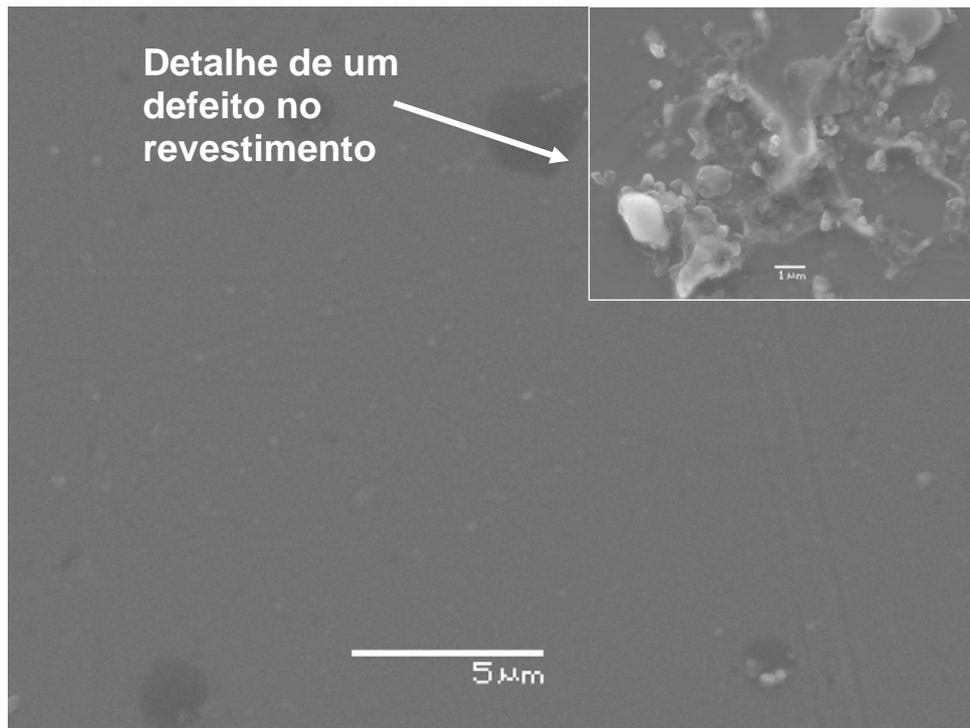


Figura 6.11: Micrografia por MEV de filme de 8YSZ obtido na deposição com butil carbitol e etanol (1:1) como solvente, a temperatura entre 230°C e 330°C.

A Figura 6.13 apresenta uma micrografia de filme 8YSZ depositado em 280°C tratado termicamente a 700°C durante 2 horas na qual é assinalada uma região analisada pela microsonda EDS. A análise elementar constatou a presença de zircônio que é o constituinte principal esperado. Contudo, outros elementos como o Fe, Cr, Mn, Ni; Si e S também foram detectados. Esses elementos são constituintes do substrato, conforme foi apresentado na Tabela 5.2.

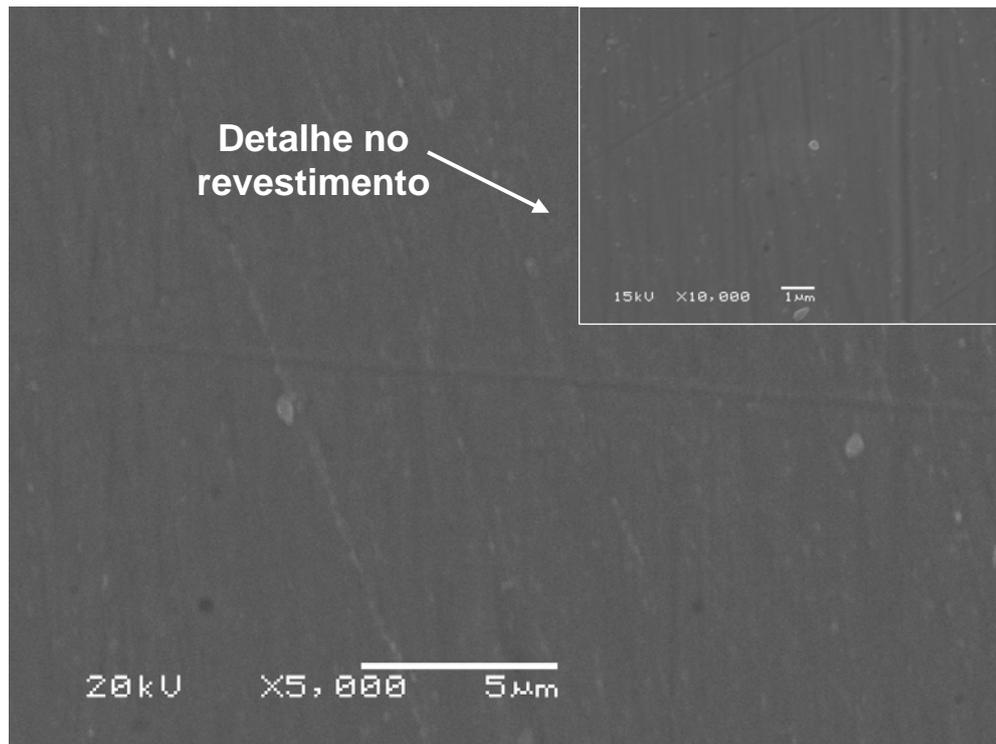


Figura 6.12: Micrografia por MEV de filme de 8YSZ obtido na deposição com butil carbitol e etanol (1:1) como solvente, a temperatura entre 375°C e 415°C.

A partir da Figura 6.14 pode-se observar a secção transversal do filme depositado por *spray*-pirólise. Com os parâmetros adotados, de 280°C de temperatura de deposição do filme usando etanol e butil carbitol como solvente, foi possível obter filmes com uma espessura média de $2,35 \mu\text{m} \pm 0,21$.

Perednis [15] conseguiu depositar por essa técnica filme que variaram a espessura de $0,5 \mu\text{m}$ a $1,5 \mu\text{m}$. Mas os parâmetros de deposição utilizados por esse autor não foram exatamente os mesmos empregados nesse trabalho. Além disso, Perednis usou o tempo de deposição e o fluxo de deposição para controlar a quantidade de solução depositada, enquanto no presente trabalho, optou-se por usar o volume de solução aspergida para controlar a quantidade de solução depositada.

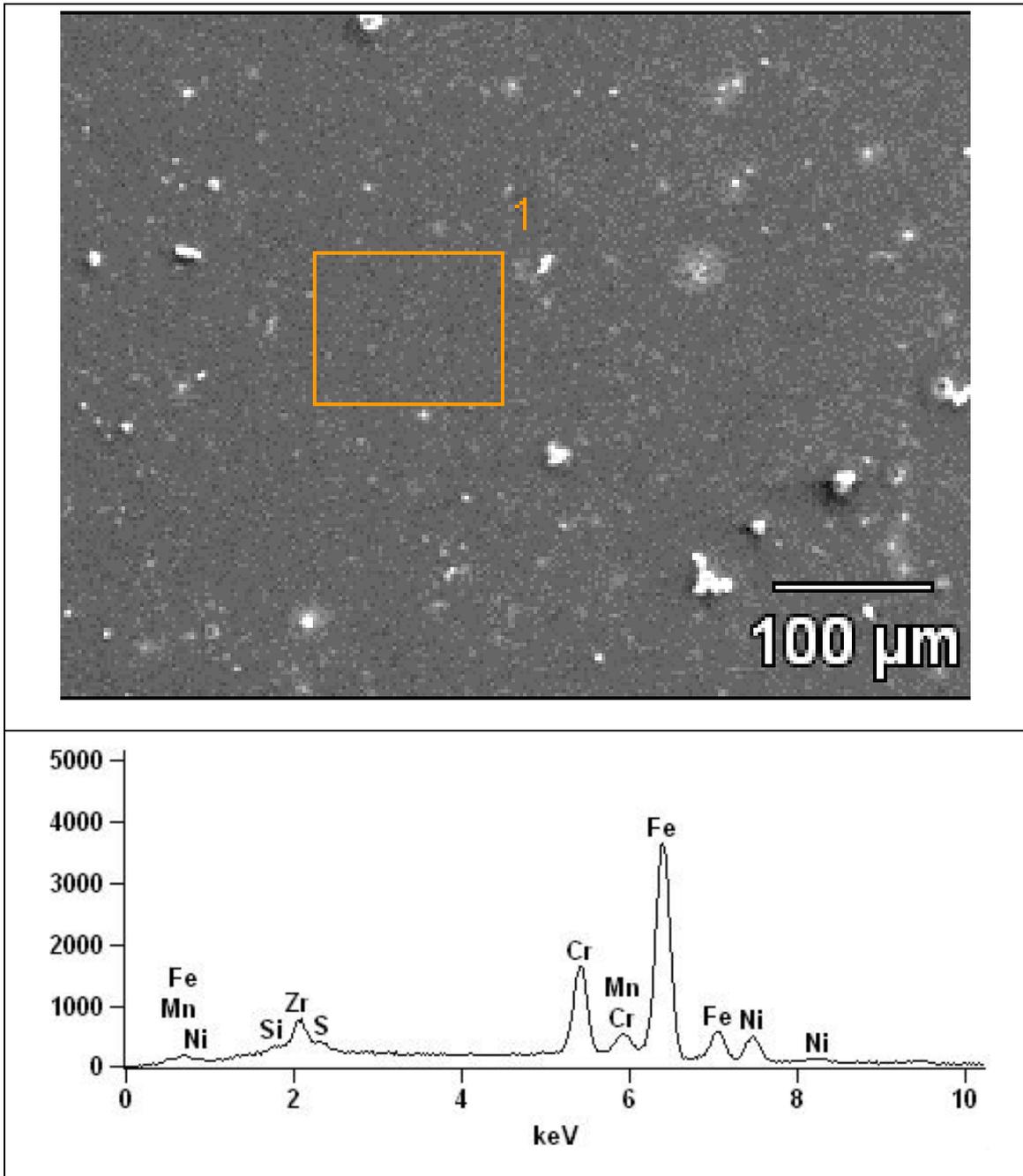


Figura 6.13: Micrografia por MEV e resultado da análise elementar por EDS de filme de 8YSZ depositados via *spray*-pirólise, empregando butil carbitol e etanol (1:1) como solvente, a temperatura entre 230°C e 330°C. Tratamento térmico: 700°C.

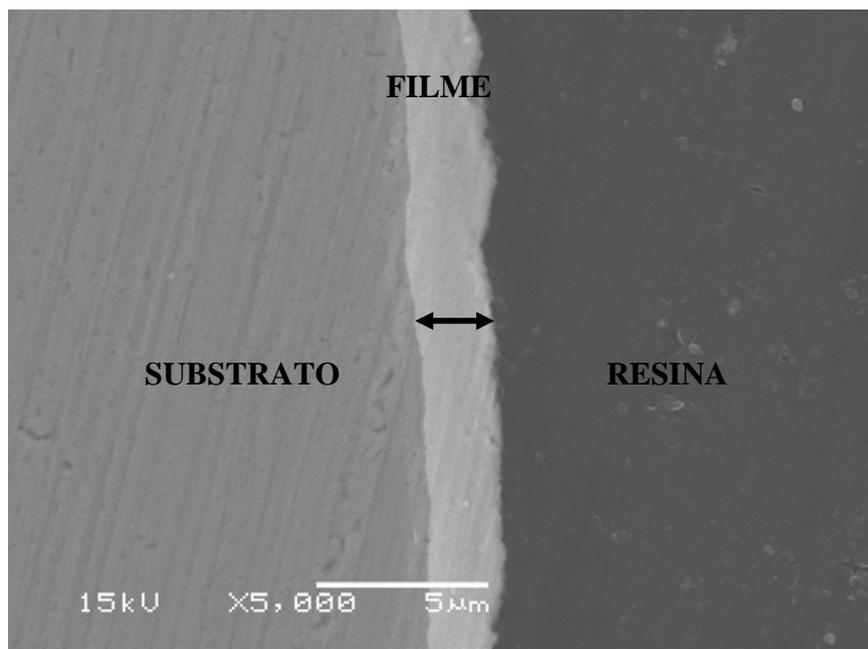


Figura 6.14 : Seção transversal por MEV para o revestimento de 8YSZ depositado um volume de 50 mL usando como solvente butil carbitol + etanol (1:1) na temperatura de 280°C.

6.4 Influência da temperatura de tratamento térmico

A Figura 6.15 apresenta o efeito da temperatura de tratamento térmico na cristalização dos filmes de YSZ com 8% de Y_2O_3 . Todos os filmes foram elaborados a temperatura de 280°C, tendo sido empregado como solvente butil carbitol + etanol (1:1).

Com uma temperatura de tratamento térmico de 550°C, já é possível visualizar picos associados à cristalização da zircônia. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico, houve um aumento na intensidade dos picos, indicando que a cristalização se intensifica. A largura dos picos indica que o filme contém grãos muito pequenos. Quando tratados termicamente a temperaturas mais elevadas, os grãos vão aumentando, e os picos vão tornando-se mais intensos e estreitos (maior orientação da estrutura cristalina). Segundo Perednis, a cristalização começa na temperatura de 450°C e vai se intensificando conforme a temperatura de TT é aumentada [15].

A Figura 6.17 apresenta a variação do tamanho de cristalito (determinado pelo método de *Single Line*) em função da temperatura de tratamento térmico. Os filmes foram depositados na temperatura de 280°C e tratados termicamente a 550°C, 650°C, 700°C, 800°C e 1200°C.

O filme de 8YZS tratado a 550°C apresentou o menor tamanho de cristalito: $3,6 \pm 0,68$ nm. A partir do tratamento térmico a 650°C, com a maior orientação cristalina dos grãos (Figura 6.15), o tamanho de cristalito aumenta para cerca de $3,6 \pm 0,5$ nm, atingindo $9 \pm 0,5$ nm

no filme 8YSZ tratado a temperatura de 800°C e 70 nm, para o filme tratado termicamente a 1200°C.

Os valores de tamanho de cristalito obtidos neste trabalho estão de acordo com resultados de outros autores. Perednis observou um tamanho de cristalito de 3 e 11 nm para uma faixa de temperatura de tratamento térmico entre 450°C e 700°C [15]. Nguyen *et al.* encontraram para um filme de zircônia estabilizada com 2% de ítria, depositado por *spray-pirólise* a 400°C, um tamanho médio de cristalito de $7,8 \pm 0,3$ nm [86]. Kosacki *et al.* obtiveram filmes de zircônia na fase cúbica com tamanho de cristalito variando entre 1 e 220nm, após tratamento térmico em uma faixa de temperatura de 300°C até 1200°C. Segundo esses autores, o tamanho de cristalito aumenta rapidamente após a temperatura de 800°C [87].

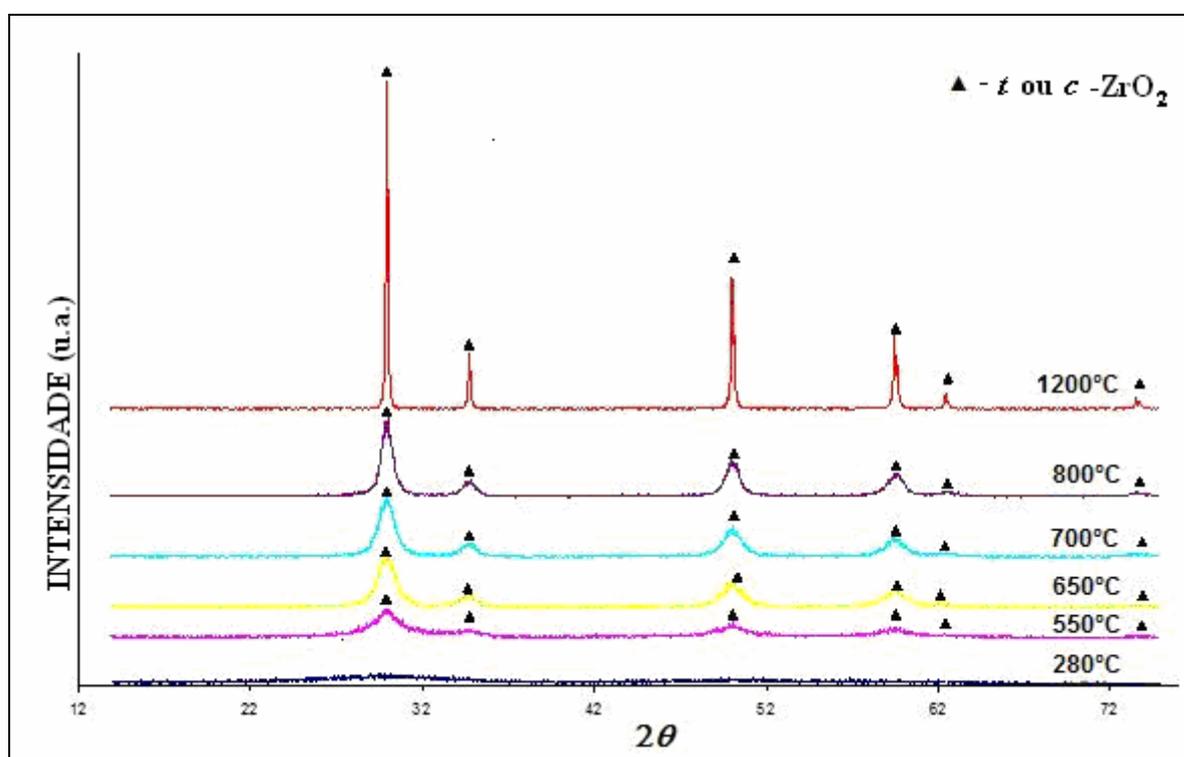


Figura 6.15: Análises de Difração de Raios X dos filmes de 8YSZ depositados a 280°C com diferentes temperaturas de tratamento térmicos: como depositado, 550°C, 650°C, 700°C, 800°C e 1200°C.

A análise de micro-raman (Figura 6.16) foi feita com amostras tratadas nas temperaturas de 700°C, 800°C e 1200°C. Essa análise a 700°C teve os picos do Raman encobertos pela fluorescência, provavelmente pelos defeitos na rede cristalina e ao tamanho de cristalito ser demasiadamente pequeno.

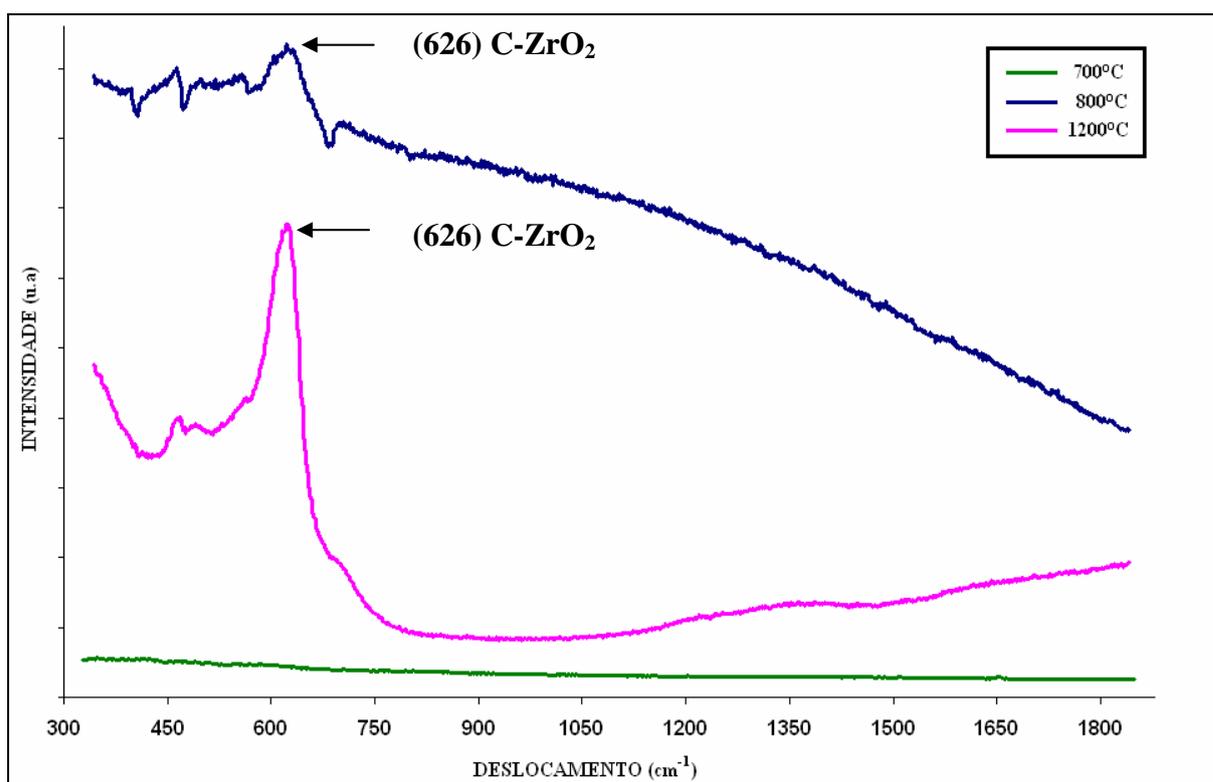


Figura 6.16: Análise por micro-Raman dos filmes de zircônia e 8YSZ obtidos por *spray*-pirólise, empregando butil carbitol (1:1) como solvente, depositado a 280°C em função da temperatura de tratamento térmico.

Já com o tratamento térmico em 800°C e 1200°C os picos da fase cúbica da zircônia aparecem e conforme o aumento do tratamento térmico diminui a fluorescência e os picos ficam mais evidentes. Assim, a análise de micro-Raman concorda com a difração de Raios X mostrando que a fase estabilizada com 8% de ítria foi a zircônia cúbica.

A partir da análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão (Figura 6.18), pode-se visualizar o tamanho de cristalito do filme de 8YZS, tratado termicamente a 700°C. A imagem obtida valida os resultados calculados pelo método de *Single Line* (Figura 6.17): o tamanho de cristalito calculado para esse filme foi de $6,4 \pm 0,32$ nm, enquanto que pela análise da imagem por MET, verificou-se um tamanho médio de cristalito de $6,36 \pm 2,32$ nm.

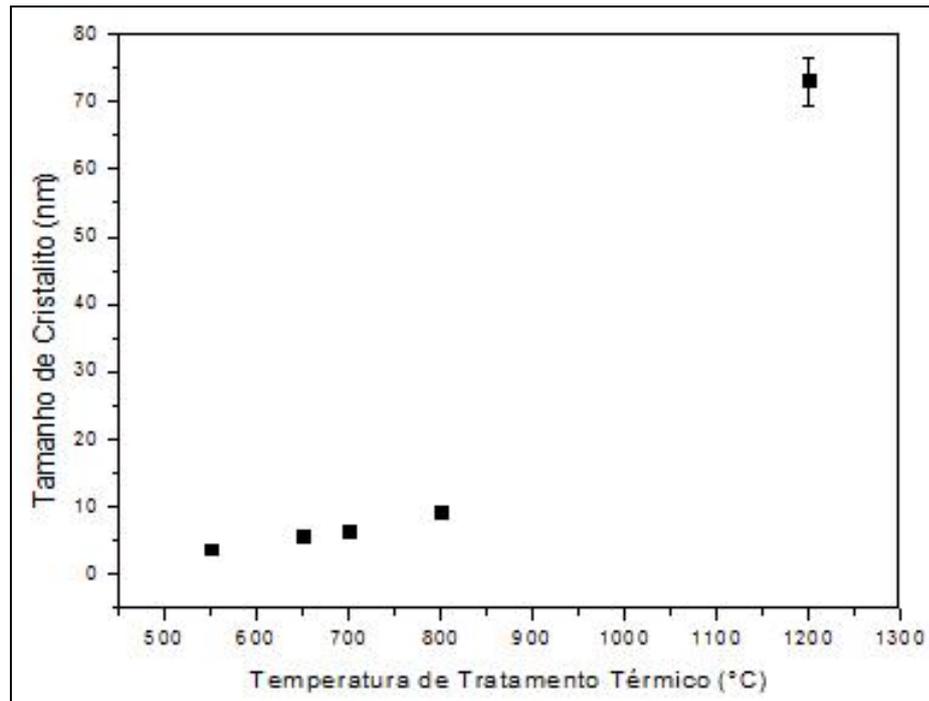


Figura 6.17: Tamanho de cristalito dos filmes de 8YSZ, depositados na temperatura de 280°C e medidos pelo método de *Single Line*, em função da temperatura de tratamento térmico.

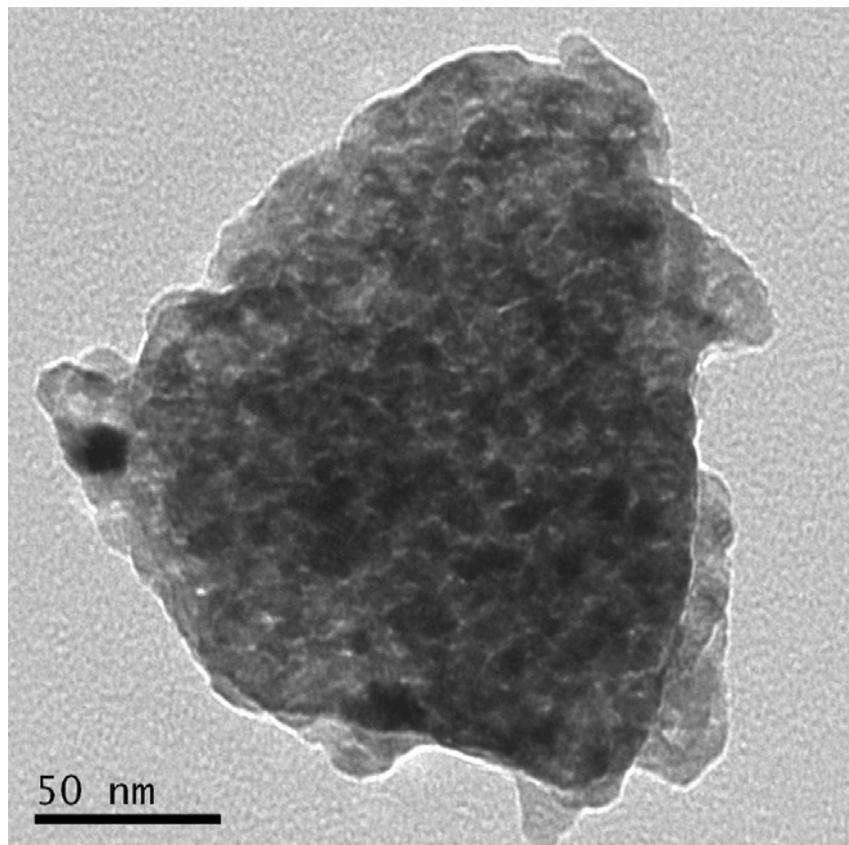


Figura 6.18: Microscopia Eletrônica de Transmissão de filme (após cominuição) de 8YSZ, depositado a 280°C \pm 50°C, tendo como solvente butil carbitol + etanol (1:1) e tratado termicamente a 700°C durante 2 horas.

7 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho permitem inferir as seguintes conclusões:

- Foi possível obter filmes de zircônia estabilizada por ítria, com uma espessura média de 2,35 μm pela técnica de *spray*-pirólise, empregando-se como reagentes precursores o acetilacetato de zircônio e o cloreto de ítrio hexahidratado;

-A razão de Y/Zr, determinada a partir das massas iniciais dos reagentes empregados na elaboração da solução precursora mostrou-se fundamental para a estabilização da fase pretendida;

-A variação da temperatura do substrato é um dos parâmetros mais importantes na deposição dos filmes e influencia diretamente a morfologia e microestrutura do filme obtido. Temperaturas abaixo de 230°C levaram à obtenção de filmes fissurados.

- O tipo de solvente empregado na técnica de *spray*-pirólise dos filmes não teve influência nem no tamanho de cristalito nem na estabilização da fase de alta temperatura da zircônia. O filme depositado com etanol + butil carbitol apresentou menor quantidade de partículas agregadas comparativamente aos filmes obtidos com os outros dois solventes (etanol e etanol + propilenoglicol). A mistura etanol com butil carbitol corresponde aquela com maior ponto de ebulição, o que permitiu que as gotas da solução empregada chegassem ainda líquidas ao substrato e somente então, o restante do solvente fosse evaporado.

-Os filmes de YSZ apresentaram-se amorfos após deposição, indicando que a temperatura utilizada para a deposição não foi suficiente para a estabilização e cristalização da zircônia.

-A quantidade de ítria inserida na solução precursora é muito importante para a estabilização das fases de alta temperatura da zircônia em temperaturas baixas. Porém, não foi possível distinguir de maneira efetiva a fase tetragonal da zircônia da fase cúbica.

-A partir da temperatura de tratamento térmico de 550°C, foi possível obter a cristalização do filme. Verificou-se com o aumento da temperatura de tratamento térmico, que os picos correspondentes às fases cristalinas da zircônia (tetragonal e/ou cúbica) ficaram ainda mais evidentes. O aumento da temperatura de tratamento térmico promoveu o aumento no tamanho de cristalito, que evoluiu de 9 nm para 70 nm, quando a temperatura de tratamento térmico empregada variou, respectivamente de 800°C para 1200°C.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Após a realização desse trabalho, pode-se sugerir os seguintes temas para trabalhos futuros:

-Adicionar um segundo dopante nos filmes de zircônia e avaliar a influência do mesmo na condutividade iônica do filme.

-Depositar filmes sobre um substrato poroso (como os cermets, por exemplo) para avaliar sua morfologia e microestrutura sobre um substrato não denso;

-Investigar a influência da rugosidade do substrato sobre a aderência dos revestimentos.

-Desenvolver uma metodologia para diferir a estrutura cristalina nos filmes YZS, quanto à formação da fase *t*-ZrO₂ e *c*-ZrO₂.

-Realizar ensaios para a determinação da resistividade elétrica e de condutividade iônica dos filmes obtidos via *spray*-pirólise;

-Desenvolver os outros elementos para uma célula a combustível de óxido sólido (ânodo e o cátodo) empregando-se a técnica de *spray*-pirólise.

-Desenvolver sistema para estudo de meia-célula ou célula completa para avaliar comportamento eletroquímico de filmes YZS obtidos por *spray*-pirólise.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] STAMBOULI A. B., TRAVERSA E., Solid Oxide Fuel Cells (Sofcs) : A Review Of An Environmentally Clean And Efficient Source Of Energy., **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, 6, 433, 2002.
- [2] ARUNA S.T; RAJAM K. S., A study on the electrophoretic deposition of 8YSZ coatings using mixture of acetone and ethanol solvents, **Materials Chemistry and Physics**, 111, 131-136, 2008.
- [3] STEVENS P.; CATTIN F. N. ; HAMMOU A.; LAMY C.; CASSIR M., Les Piles A Combustible, **Techniques De L.Ingénieur D5**, 3340, 2000.
- [4] FLORIO, D. Z.; FONSECA, F. C.; MUCCILLO, E. N.S.; MUCCILLO, R., **Materiais Cerâmicos para Células a Combustível**, Cerâmica, 50, 275-290, 2004.
- [5] THAIR, M. N.; GOGISHVILI, L.; LI, J.; GORELIK, T.; KOLB, U.; NASDALA, L.; TREMEL W., Facile synthesis and characterization of monocrystalline cubic ZrO₂ nanoparticles, **Solid State Sciences**, 9, 1105-1109, 2007.
- [6] MATSUZAKI, Y.; HISHINUMA, M.; YASUDA, I., Growth of yttria stabilized zircônia thin films by metallo-organic, ultrasonic spray pyrolysis, **Thin Solid Films**, 340, 72-76, 1999.
- [7] BOULC'H; F., DJURADO E., Structural changes of rare-earth-doped, nanostructured zircônia solid solution, **Solid State Ionic**, 157, 335-340, 2003.
- [8] HUIJSMANS J. P. P., Ceramic in Solid Fuel Cells, **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, 5, 317-323, 2001.
- [9] RONG Y., Phase transformations and phase stability in nanocrystalline materials, **Current Opinion in Solid State & Materials Science**, 9, 287-295, 2005.
- [10] CAROLAN; MICHAEL, F.; JAMES N., Growth rates and mechanism of electrochemical vapor deposited yttria-stabilized zircônia films, **Solid State Ionics**, 37 189-195, 1990.
- [11] TAKASHI, G, Thermal Barrier coatings deposited by laser CVD, **Surface & Coatings Technology**, 198, 367-371, 2004.
- [12] VAN HERLE, J.; IHRINGER, R.; VASQUEZ CAVIERES, R.; CONSTANTIN, L.; BUCHELI, O., Anode supported solid oxide fuel cells with screen-printed cathodes, **Journal of the European Ceramic Society**, 21, 1855-1859, 2001.
- [13] GAUDON, M.; LABERTY-ROBERT, Ch.; ANSART, F.; STEVENS P., Thick YSZ films prepared via modified sol-gel route: Thickness control (8-80µm), **Journal of the European Ceramic Society**, 26, 3153-3160, 2006.
- [14] PEREDNIS, D.; GAUCKLER, L. J., Solid oxide fuel cells with electrolytes prepared via spray pyrolysis, **Solid State Ionic**, 166, 229-239, 2004.

[15] PEREDNIS, D., **Thin Film Deposition by Spray Pyrolysis and the Application in Solide Oxide Fuel Cells**. 14p. Tese (Doutorado) - Suiss Federal Institute of Technology Zurich, 2003.

[16] CONCEIÇÃO, L. da; SOUZA, M. M. V. M; RIBEIRO, N. F. P.; FURTADO, J. G. M., Estudo da Preparação de Eletrodos para as Células a Combustível de Óxido Sólido (SOFC), **Brasil H2 Fuel Cell Expo/Seminar, 2007**, disponível em <http://www.celulaacombustivel.com.br/prtlh2/images/artigos/a65.pdf>, acessado em 09 de outubro de 2008.

[17] DRESSELHAUS, M. S.; THOMAS, I. L., Alternative Energy Technologies, **in nature insight, Materials for Clean Energy**, 414, 332 Nature, 2001.

[18] COORS, W. G., Protonic Ceramics Fuel Cells for High-Efficiency Operation with Methane, **Journal of Power Sources**, 118, 150-156, 2003.

[19] SUN, C.; STIMMING, U., Recent Anode Advances in Solid Oxide Fuel Cells, **Journal of Power Sources**, 171, 247-260, 2007.

[20] WENDT H.; GÖTZ M.; LINARDI M., Tecnologia de Células a Combustível, **Química Nova**, 23, 538-546, 2000.

[21] Disponível em: <http://celulasdecombustivel.planetaclix.pt/tipos.html>, acessado em 10 de outubro de 2008.

[22] YAMAMOTO, O., Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects, **Electrochimica Acta**, 45, 2423-2435, 2000.

[23] ZHAO, F.; WANG, Z.; LIU, M.; ZHANG, L.; XIA, C.; CHEN, F., Novel-Network cathodes for solid oxide fuel cells, **Journal of Power Sources**, 185, 13-18, 2008.

[24] SUDA S.; ITAGAKI M.; NODE E.; TAKAHASHI S.; KAWANO M.; YOSHIDA H.; INAGAKI T., Preparation of SOFC anode composites by spray pyrolysis, **Journal of the European Ceramic Society**, 26, 593-597, 2006.

[25] AMARAL A. A.; MATOS F. F.; BOAVENTURA J. S.; BENEDICTO J. P. S.; ALENCAR M., Eficiência de Células Combustível do Tipo SOFC, **3º Workshop Internacional sobre Células a Combustível**, 2006, disponível em www.ifi.unicamp.br/ceneh/WICaC2006/PDF/06-AlexandreAmaral.pdf, acessado em 09 de outubro de 2008.

[26] ROOGERS, G., (EDITOR). **Fuel Cell Technology Handbook**, Ed. CRC PressLLC, 2ª Edição, Trier University of Applied Sciences, Umwelt-Campus Birkenfeld, 2003.

[27] TODOROVSKA R.; PETROVA N.; TODOROVSKY D., Spray pyrolysis deposition of YSZ and YSZ-Pt composite films, **Applied Surface Science**, 252, 1266-1275, 2005.

[28] Disponível em: http://science.nasa.gov/headlines/y2003/18mar_fuelcell.htm, acessado em 9 de março de 2009.

[29] WANG, Z.; CHENG, M.; DONG, Y.; ZHANG, M.; ZHANG, H., Anode-supported SOFC with 1Ce10ScZr modified cathode/electrolyte interface, **Journal of Power Sources**, 156, 306-310, 2006.

[30] Disponível em www.inb.gov.br/imagens/zirconita.jpg, acessado em 13 de outubro de 2008.

[31] Disponível em:
http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriaDocumento/SumarioMineral2007/zirconio_SM2007.doc, acessado em 04 de fevereiro de 2009.

[32] Disponível em:
<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/zirconio.pdf>
acessado em 13 de outubro de 2008.

[33] HEUER, A. H.; HOBBS, L. W., **Science and technology of zircônia**, Advances in ceramic, vol. 3, 1984.

[34] GARCIA, G.; FIGUERAS, A.; MERINO, R. I.; ORERA, V. M.; LLIBRE, J., Structural and optical properties of yttria-stabilized-zircônia films grown by MOCVD, **Thin Solid Films**, 370, 173-178, 2000.

[35] BENALI, B.; HUNTZ, A. M.; ANDRIEUX, M.; IGNAT, M.; PISSONNET, S., Internal stresses and stability of tetragonal phase in zircônia thin layers deposited by OMCVD, **Applied Surface Science**, 254, 5807-5813, 2008.

[36] STEFANIC, G.; DIDOVIC, M.; MUSIC, S., The influence of thermal treatment on the phase development of ZrO₂-NiO precursors, **Journal of Molecular Structure**, 834-836, 435-444, 2007.

[37] DJURADO, E.; MEUNIER, E., Synthesis of Doped and Undoped Nano powders of Tetragonal Polycrystalline Zircônia (TPZ) by Spray-Pyrolysis, **Journal of Solid State Chemistry**, 141, 191-198, 1998.

[38] HOLGADO, J. P.; ESPINÓS, J. P.; YUBERO, F.; JUSTO, A.; OCAÑA, M.; BENÍTEZ, J.; GONZALEZ-ELIPE, A. R., Ar stabilisation of the cubic/tetragonal phases of ZrO₂ in thin films prepared by ion beam induced chemical vapour deposition, **Thin solid Films**, 389, 34-42, 2001.

[39] WATTANASIRIWECH, D.; WATTANASIRIWECH, S.; STEVENS, R., A sol-powder coating technique for fabrication of yttria stabilized zircônia, **Materials Research Bulletin**, 41, 1437-1446, 2006.

[40] VIAZZI, C.; BONINO, J. P.; ANSART, F.; BARNABÉ, A., Structural study of metastable tetragonal YSZ powders produced via a sol-gel route, **Journal of Alloys and Compounds**, 452, 377-383, 2008.

-
- [41] LUCCHESI, M. M., **Nucleação e Crescimento de Filmes de Diamante em Substratos de Zircônia parcialmente estabilizada**, TESE (Doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2006.
- [42] BELLIDO, J. D. A.; ASSAF, E. M., Effect of the Y_2O_3 - ZrO_2 support composition on nickel catalyst evaluated in dry reforming of methane, **Applied Catalysis A: General**, 352, 179-187, 2009.
- [43] SAWAGUCHI, N.; OGAWA, H., Simulated diffusion of oxide ions in $YO_{1.5}$ - ZrO_2 at high temperature, **Solid State Ionics**, 128, 183-189, 2000.
- [44] FILAL, M.; PETOT, C.; MOKCHAH, M.; CHATEAU, C.; CARPENTIER, J. L., Ionic conductivity of yttrium-doped zircônia and the “composite effect”, **Solid State Ionics**, 80, 27-35, 1995.
- [45] NAKAGAWA, T.; SAKAGUCHI, I.; SHIBATA, N.; MATSUNAGA, K.; YAMAMOTO, T.; HANEDA, H.; IKUHARA, Y., Oxygen diffusion blocking of single grain boundary in yttria-doped zircônia bicrystals, **Journal of Materials Science**, 40, 3185-3190, 2005.
- [46] FERRARI, S.; SCAREL, G., Oxygen diffusion in atomic layer deposited ZrO_2 and HfO_2 thin films on Si (100), **Journal of Applied Physics**, 96, 144-149, 2004.
- [47] RONG, Y.; MENG, Q.; ZHANG, Y.; HSU, T. Y.; ZUYAO, X., Phase stability and its intrinsic conditions in nanocrystalline materials, **Materials Science and Engineering A**, 438-440, 414-419, 2006.
- [48] SANTOS, V., **Relação entre os parâmetros processuais e o controle de tipo e tamanho de fases na obtenção de partículas nanoestruturadas de ZrO_2 por sol-gel**, TESE (Doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.
- [49] ZHANG, Y.L.; JIN, X. J.; RONG, Y. H.; HSU, T. Y.; ZUYAO, X.; JIANG D. Y.; SHI, J. L., The size dependence of structural stability in nano-sized ZrO_2 particles, **Materials Science and Engineering A**, 438-440, 399-402, 2006.
- [50] WINTERER, M.; NITSCHKE, R.; REDFERN, S. A. T.; SCHMAHL, W. W.; HAHN, H., Phase stability in nanostructured and coarse grained zircônia at high pressures, **NanoStructured Materials**, 5, 679-688, 1995.
- [51] GLEITER, H., Nanostructured materials: basic concepts and microstructure, **Acta Mater**, 48, 1-29, 2000.
- [52] MENG, Q.; ZHOU, N.; RONG, Y.; CHEN, S.; HSU, T. Y.; ZUYAO, X., Size effect on the Fe nanocrystalline phase transformation, **Acta Mater**, 50, 4563-4570, 2002.
- [53] MENG, Q.; ZHOU, N.; RONG, Y.; HSU, T. Y., Nucleation barrier for phase transformations in nanosized crystals, **Physical Review B**, 65, 174118-1 – 174118-7.

[54] ZHU, X.; BIRRINGER, R.; HERR, U.; GLEITER, H., X-Ray diffraction studies of the structure of nanometer-sized crystalline materials, **Physical Review B**, 35, 9085-9090, 1987.

[55] TROMMER, R. M., **Obtenção e caracterização de revestimentos de hidroxiapatita sobre substratos de aço inoxidável 316L utilizando a técnica de deposição química de vapor assistida por chama**, DISSERTAÇÃO (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do sul, Brasil, 2006.

[56] OHRING, M, **Materials Science and Thin Films: deposition & structure**, 2 ed, Unites State of American: Academic Press, 2001.

[57] BRYANT, W. A., The fundamentals of chemical vapour deposition, **Journal of Materials Science**, 12, 1285-1306, 1977.

[58] CHOY, K. L., Chemical Vapour Deposition of Coatings, **Progress in Material Science**, 57-170, 2003.

[59] ARÈS, R.; WATKINS, S. P.; YEO, P.; HORLEY, G. A.; O'BRIEN, P.; JONES, A. C., Growth Mechanisms in atomic layer epitaxy of GaAs, **Journal of Applied Physics**, 83, 3390-3397, 1998.

[60] HAMEDANI, H. A.; DAHMEN, K.; LI, D.; PEYDAYE-SAHELI, H.; GARMESTANI, H.; KHALEEL, M., Fabrication of gradient porous LSM cathode by optimizing deposition parameters in ultrasonic spray pyrolysis, **Materials Science and Engineering B**, 2008.

[61] GARZELLA, C.; COMINI, E.; TEMPESTI, E.; FRIGERI, C.; SBERVEGLIERI, G., TiO₂ thin films by novel sol-gel processing for gas sensor applications, **Sensor and Actuators B**, 68, 189-196, 2000.

[62] LIU, C.; NAYAK, P. K.; LIN, Z.; JENG, K., The effects of sintering temperature on preparation, resistivity, and thermopower of *c*-axis oriented Ca₃Co_{3,95}Fe_{0,05}O_{9+δ} films fabricated using sol-gel spin coating method, **Thin Solid Films**, 516, 8564-8568, 2008.

[63] OTA, R.; SEKI, S.; SAWADA, Y.; OGAWA, M.; NISHIDE, T.; SHIDA, A.; IDE, M., Indium-tin-oxide films prepared by dip coating using an ethanol solution of indium chloride and tin chloride, **Surface and Coatings Technology**, 169-170, 521-524, 2003.

[64] CHANG, C. L.; HSU, C. S.; HWANG, B. H., Unique Porous thick Sm_{0,5}Sr_{0,5}CoO₃ solid oxide fuel cell, cathode films prepared by spray pyrolysis, **Journal of Power Sources**, 179, 734-738, 2008.

[65] BALKENENDE, A.R.; BOGAERTS A.; SCHOLTZ J.J.; TIJBURG R.R.M.; WILLEMS H.X., Thin MgO layers for effective hopping transport of electrons, **Philips Journal of Research**, 50, 365-373, 1996.

[66] YOON, W.; CHUNG, K. Y.; NAM, K.; KIM, K., Characterization of LiMn₂O₄-coated LiCoO₂ film electrode prepared by electrostatic spray deposition, **Journal of Power Sources**, 163, 207-210, 2006.

-
- [67] KONAROVA, M.; TANIGUCHI, I., Preparation of LiFePO_4/C composite powders by ultrasonic spray pyrolysis followed by heat treatment and their electrochemical properties, **Materials Research Bulletin**, 43, 3305-3317, 2008.
- [68] YUAN, F. L.; CHEN, C. H.; KELDER, E. M.; SCHOONMAN, J., Preparation of zircônia and yttria-stabilized zircônia (YSZ) fine powders by flame-assisted ultrasonic spray pyrolysis (FAUSP), **Solid State Ionics**, 109 (1-2), 119-123, 1998.
- [69] ZHANG, S. C.; MESSING, G. L., Synthesis of solid, spherical zircônia by spray pyrolysis, **Journal of the American Ceramic Society**, 73 (1), 61-67, 1990.
- [70] LIU, T. Q.; SAKURAI, O.; MIZUTANI, N.; KATO, M., Preparation of spherical zircônia fine ZnO particles by spray pyrolysis method using ultrasonic atomization techniques, **Journal of Materials Science**, 21(10), 3698-3702, 1986.
- [71] STELZER, N. H. J.; SCHOONMAN, J., Synthesis of Terbium-doped yttria-stabilized-zircônia thin films by electrostatic spray deposition (ESD), **Journal of Materials Synthesis and Processing**, 4 (6), 429-438, 1996.
- [72] CHOY, K. L.; SU, B., Growth Behavior and microstructure of CdS thin films deposited by an electrostatic spray assisted vapour deposition (ESAVD) process, **Thin Solid Films**, 388, 9-14, 2001.
- [73] CHEN, C. H.; VARHAUG, K. N.; SCHOONMAN, J., Coatings yttria-stabilized-zircônia (YSZ) thin films on gadolinia-doped ceria (GDC) by the electrostatic spray deposition (ESD) technique, **Journal of Materials Synthesis and Processing**, 4(3), 189-194, 1996.
- [74] CHARPENTIER, P.; FRAUGNAUD, P.; SCHLEICH, D. M.; LUNOT, C.; GEHAIN, E., Preparation of cathode for thin film SOFCs, **Ionics**, 3, 155-160, 1997.
- [75] KUFFERATH, A.; WENDE, B.; LEUCKEL, W., Influence of liquid flow conditions on spray characteristics of internal-mixing twin-fluid atomizers, **International Journal of Heat and Fluid Flow**, 20, 513-519, 1999.
- [76] TANIGUCHI, I.; SONG, D.; WAKIHARA, M., Electrochemical properties of $\text{LiM}_1/6\text{Mn}_{11}/6\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Al}$ and Ni) as cathode materials for Li-ion batteries prepared by ultrasonic spray pyrolysis method, **Journal of power Sources**, 109, 333-339, 2002.
- [77] KIHM, K. D.; CHIGIER, N., Effect of shock waves on liquid atomization of a two-dimensional airblast atomizer, **Atomization and Sprays**, 1, 113-136, 1991.
- [78] YU, H. F.; LIAO, W. H., Evaporation of solution droplets in spray pyrolysis, **International Journal of Heat and Mass Transfer**, 41 (8-9), 993-1001, 1998.
- [79] CHEN, C. H.; KELDER, E. M.; VAN DER PUT, P. J. J. M.; SCHOONMAN, J., Morphology control of thin LiCoO_2 films fabricated using the electrostatic spray deposition (ESD) technique, **Journal of Materials Chemistry**, 6, 765-771, 1996.

-
- [80] STRYCKMANS, O; SEGATO, T.; DUVIGNEAUD, P.H., Formation of MgO films by ultrasonic spray pyrolysis from β -diketonate, **Thin Solid Films**, 283 (1-2), 17-25, 1996.
- [81] RUIZ, H.; VESTEGHEM, H.; GIAMPAOLO, A. R. di; LIRA, J., Zircônia coatings by spray pyrolysis, **Surface and Coatings Technology**, 89 (1-2), 77-81, 1997.
- [82] <http://www.favorit.com.br/> acessado em 18/06/2008.
- [83] ISMAIL, H. M., Characterization of the decomposition products of zirconium acetylacetonate: nitrogen adsorption and spectrothermal investigation, **Power Technology**, 85 (3), 253-259, 1995.
- [84] DJURADO, E.; BOUVIER, P.; LUCAZEAU, G., Crystallite size effect on the tetragonal-monoclinic transition of undoped nanocrystalline zirconia studied by XRD and raman spectrometry, **Journal of Solid State Chemistry**, 149, 399-407, 2000.
- [85] WANG, H.B.; XIA, C. R.; MENG, G.Y.; PENG, D.K., Deposition and characterization of YSZ thin films by aerosol-assisted CVD, **Materials Letters**, 44, 23-28, 2000.
- [86] NGUYEN, T.; DJURADO, E., Deposition and characterization of nanocrystalline tetragonal zirconia films using electrostatic spray deposition, **Solid State Ionics**, 138, 191-197, 2001.
- [87] KOSACKI, I.; SUZUKI, T.; PETROVSKY, V.; ANDERSON, H. U., Electrical conductivity of nanocrystalline ceria and zirconia thin films, **Solid State Ionics**, 136-137, 1225-1233, 2000.