

Fabricação de Suspensões Cerâmicas para Anodos de PaCOS Suportadas pelo Eletrólito

Gustavo Santiago Trindade, Pedro Richinni Villalobos, Paulo Emílio Valadão de Miranda

Laboratório de Hidrogênio – PEMM/COPPE/UFRJ

CP: 68505. Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ. CEP: 21941-972

e-mail: gustavo@labh2.coppe.ufrj.br, pedro.villalobos@petrobras.com.br, pmiranda@labh2.coppe.ufrj.br

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo principal estudar e desenvolver um método de fabricação de suspensões cerâmicas para anodos de PaCOS para impressão sobre eletrólitos planos através de serigrafia, que é uma técnica simples e de fácil escalabilidade, além de ter baixo custo e resultar em boas propriedades eletrocatalíticas dos componentes assim processados.

As suspensões cerâmicas para o anodo foram fabricadas com óxido de níquel preparado no laboratório do GECAT na UFBA e com zircônia estabilizada com ítria (ZEI), céria dopada com gadolínio (CDG) e dispersante comerciais. Estas foram processadas em moinho planetário de bolas. Foram utilizados dois tipos de zircônia estabilizada com ítria para o anodo, uma com 4,3%mol de ítria e tamanho médio de partícula de 0,5 μm e outra com 9,3%mol de ítria e tamanho médio de partícula de 8 μm . Além disso, outra suspensão foi fabricada com YSZ com 9,3%mol de ítria fazendo-se uma adição de 5% em peso de GDC. Eletrólitos comerciais de zircônia estabilizada com 8%mol de ítria foram usados como suportes e para o catodo foi utilizada uma suspensão comercial de manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM) de estequiometria $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$.

As pilhas foram testadas a 950°C sob atmosfera de hidrogênio e de metano para se determinar o desempenho eletroquímico da pilha a combustível através dos gráficos de potencial e de densidade de potência em função da densidade de corrente. Análises de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura para os eletrodos foram realizadas para se determinar a morfologia dos mesmos e a integridade após a utilização.

Palavras chave: Anodo, ZEI, CDG, suspensões cerâmicas, serigrafia, PaCOS.

Fabrication of Ceramic Suspensions for Anodes of Electrolyte Supported SOFC

ABSTRACT

The main objective of this paper is to study and develop a fabrication method of ceramic suspensions for anodes of SOFC that could be printed on plane electrolytes by screen-printing, which is a simple technique, and of easy scalability, as well as being a low cost method that produces components with good electrocatalytic properties.

The ceramic suspensions for the anodes were manufactured with a nickel oxide prepared in the GECAT's laboratory at UFBA, and with commercial YSZ, GDC and dispersant, and were then processed in a planetary ball mill. Two kinds of YSZ were used for the anode, one with 4.3%mol of yttria and mean particle size of 0.5 μm and another with 9.3%mol of yttria and mean particle size of 8 μm . Besides, another suspension was fabricated with the 9.3%mol of yttria zirconia adding 5%wt of GDC. Commercial electrolytes of 8%mol YSZ were used as support and for the cathode a commercial ceramic suspension of LSM of stoichiometry $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ was used.

The cells were tested at 950°C under hydrogen and methane atmospheres, so the electrochemical performance of the electrodes could be determined through graphics of potential and power density versus current density. Optical and scanning electron microscopy analyses were carried out to determine the morphology and the integrity after use of the electrodes.

Keywords: Anode, YSZ, GDC, ceramic suspensions, screen-printing, SOFC.

1 INTRODUÇÃO

Serigrafia (screen-printing) é um processo mecânico de fabricação de filmes espessos largamente utilizado no mercado, onde uma mistura viscosa de pós cerâmicos e aditivos orgânicos é passada através das aberturas de uma tela e depositada sobre um substrato [1]. Esta técnica foi inicialmente desenvolvida para atender as necessidades da indústria de circuitos eletrônicos [2], mas mostrou-se bastante interessante para a fabricação de eletrodos para pilhas combustíveis de óxido sólido (PaCOS), pois além de ter um baixo custo de operação, produz filmes homogêneos com espessuras que podem chegar a menos de 10 μm [3], dependendo da abertura da tela utilizada.

Porém, alguns parâmetros devem ser controlados para a produção do filme da melhor maneira possível, ou seja, para que este fique homogêneo e tenha uma boa aderência com o substrato ao final do processamento. Desta forma, as características da tinta, da tela, a preparação do substrato e a reologia da tinta devem ser observadas e otimizadas [3]. A preparação do substrato é muito importante para que a tinta possa molhar bem a superfície do mesmo, isto porque a presença de impurezas e gordura pode modificar a energia superficial do substrato diminuindo a molhabilidade da tinta.

Estas tintas são suspensões cerâmicas, ou seja, pós cerâmicos muito finos dispersados em um meio líquido misturados com alguns aditivos orgânicos que conferem a estas certas características importantes de viscosidade, homogeneidade e estabilidade. Quanto mais finas forem as partículas inorgânicas maior será a área superficial e, portanto forças eletrostáticas fortes aparecerão [4], e com o passar do tempo as partículas tenderão a se juntar umas com as outras, formando aglomerados ou agregados, o que irá depender do tamanho e morfologia das partículas e das forças atuantes. Por exemplo, forças de van der Waals e forças adesivas capilares tendem a formar aglomerados fracos enquanto que ligações químicas, calcinação e secagem tendem a formar agregados fortes [5]. Por isso, são adicionados à suspensão dispersantes orgânicos que se adsorvem na superfície das partículas inorgânicas impedindo que estas formem tais aglomerados. Isto acontece, pois o grupo funcional das moléculas orgânicas do dispersante faz com que estas se adsorvam na superfície das partículas orgânicas, que em suspensão estão carregadas com sinal contrário ao do dispersante, e então um efeito eletroestérico, causado pela atração eletrostática entre os dois, previne a formação dos aglomerados [6] e com isso, conseguimos manter a estabilidade e homogeneidade da suspensão. Outros aditivos orgânicos como solventes, plastificantes e ligantes também podem ser adicionados. Os solventes podem ser de diversos tipos, ou seja, aquosos, não-aquosos de baixa viscosidade, com baixa taxa de evaporação, entre outros. Já os ligantes são adicionados para promover a adesão da tinta cerâmica no substrato após a evaporação do solvente e evitando a formação de trincas e defeitos no filme e os plastificantes servem para auxiliar os ligantes aumentando a flexibilidade e a trabalhabilidade do filme [7].

No mercado, podem ser encontrados “veículos” especiais para a preparação de suspensões cerâmicas. Estes são produtos comerciais que possuem todos os componentes necessários citados acima, como solventes, dispersantes, estabilizantes, etc. Existem veículos a base de etil-celulose, terpineol, dibutil-fitalato e butil-carbitol, entre outros.

Os materiais usados na fabricação de catodos e anodos devem apresentar algumas características básicas. Materiais para o catodo devem apresentar alta condutividade elétrica, alta atividade catalítica para a redução do oxigênio e compatibilidade com o eletrólito [8]. Materiais como manganita de lantânio dopada com estrôncio, ferrita de lantânio dopada com estrôncio, ferrita de lantânio dopada com estrôncio e cobalto e compósitos destes com zircônia estabilizada com ítria e céria dopada com gadolínio apresentam tais propriedades. Estes se encontram disponíveis para compra na forma de pó ou em suspensões cerâmicas para serigrafia. Nas suspensões como já mencionado anteriormente devem estar presentes alguns aditivos orgânicos, e normalmente são utilizados dispersantes a base de texanol, terpineol, etilcelulose [2], poli (éter imida) [6], entre outros.

Os materiais do anodo devem também apresentar algumas propriedades como condutividade elétrica e atividade catalítica para a oxidação do combustível, promovendo sítios catalíticos para que o combustível reaja com os íons que atravessam o eletrólito [8]. Alguns materiais cerâmicos e metálicos apresentam tais propriedades quando juntos em um material compósito. Os mais utilizados e comercializados são os cermets de zircônia estabilizada com ítria e óxido de níquel (ZEI-NiO) e de céria dopada com gadolínio e óxido de níquel (CDG-NiO). Estes também são vendidos na forma de pó ou incorporados em tintas para serigrafia.

O presente trabalho objetivou desenvolver métodos de fabricação destas suspensões usadas para impressão sobre eletrólitos planos através de serigrafia, seu processamento e teste de desempenho na busca de estabelecer um protocolo rápido e fácil de testes de novos materiais para eletrodos de PaCOS no Laboratório de Hidrogênio da COPPE/UFRJ.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Fabricação das Suspensões Cerâmicas e Manufatura das Pilhas

Para este estudo foram fabricadas três diferentes suspensões cerâmicas para o anodo. Para o catodo foi utilizada uma suspensão comercial de LSM de estequiometria $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ (Nextech Materials) e como suporte foi utilizado um eletrólito comercial de zircônia estabilizada com 8%mol de ítria (Kerafol GmbH).

As suspensões para o anodo foram manufaturadas com um cermet de óxido de níquel e zircônia estabilizada com ítria e com um dispersante comercial (Nextech Materials). Além disso, em uma das tintas foi adicionado céria dopada com gadolínio (Praxair).

O óxido de níquel foi fabricado no laboratório do GECAT na UFBA, e foram utilizadas dois tipos de zircônia estabilizada com ítria, uma com 4,3%mol de ítria e tamanho médio de partícula de 0,5 μm (MEI Chemicals MElox5Y) e outra com 9,3%mol de ítria e tamanho médio de partícula de 8 μm (MEI Chemicals MElox10Y). Na tabela abaixo podemos ver a composição de cada tinta. Em todas elas as concentrações de cada componente foram estabelecidas para se obter ao final 40% em volume de níquel metálico.

Tabela 1: Composição das Tintas

| Tinta | Composição |
|-------|---|
| 1 | NiO (55%peso) / MElox5Y (45%peso) |
| 2 | NiO (55%peso) / MElox10Y (45%peso) |
| 3 | NiO (55%peso) / MElox10Y (40%peso) + CDG (5%peso) |

A mistura do óxido de níquel, da zircônia e do dispersante foi feita num moinho planetário de bolas Retsch PM4 aonde esta foi processada durante 22 minutos a 100 RPM. Foram usadas bolas de 99,9% Al_2O_3 com 1cm de diâmetro como corpos moedores. O dispersante foi sendo adicionado aos poucos até que a pasta formada obtivesse homogeneidade e viscosidade adequadas.

Desta forma, a seqüência de fabricação das pilhas seguiu o seguinte caminho. Primeiramente a anodo (aproximadamente 1 cm de diâmetro) foi pintado no centro do eletrólito (2cm de diâmetro) e a sinterização foi feita a 1300°C por 2 horas para a tinta 1 e a 1400°C por 2 horas para as tintas 2 e 3. Em seguida, o catodo (mesmo diâmetro do anodo) foi pintado do lado oposto do eletrólito e sinterizado a 1100°C por 2 horas. O passo seguinte é o da colocação dos coletores de corrente (fios de ouro), utilizando uma pasta condutora a base do mesmo material do coletor (ESL Electro-Science #8884-G) nas extremidades do anodo e catodo seguido de sinterização a 900°C por 5 minutos. Por fim a pilha é posicionada sobre o tubo de alumina e selada.

2.2 Caracterização dos Materiais

Foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura usando um microscópio JEOL JSM 6460 LV para se observar a morfologia dos eletrodos, considerando a aderência do filme ao substrato, a porosidade e a interface eletrólito-eletrodo. Além disso, as superfícies dos anodos foram observadas por microscopia ótica ao microscópio OLYMPUS SZ-STU2 com aumento de 50X, para se analisar a homogeneidade do filme e sua integridade antes e após os testes.

2.3 Teste das Pilhas

Na figura 1(a) vemos a bancada de testes aonde foram realizados os testes das pilhas e na figura 1(b) podemos observar um diagrama esquemático do forno. Como podemos notar a pilha fica posicionada em cima de um tubo de alumina com o anodo voltado para baixo. Foi usado um selante comercial (ESL Electro-Science #4460), aplicado entre a pilha e o tubo de alumina a temperatura ambiente e secado a 200°C antes do aquecimento do forno até 950°C.

Os testes foram realizados a 950°C sob atmosfera de hidrogênio seco e umidificado a uma vazão de 3,6 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ e sob atmosfera de metano umidificado a vazão de 1 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$.

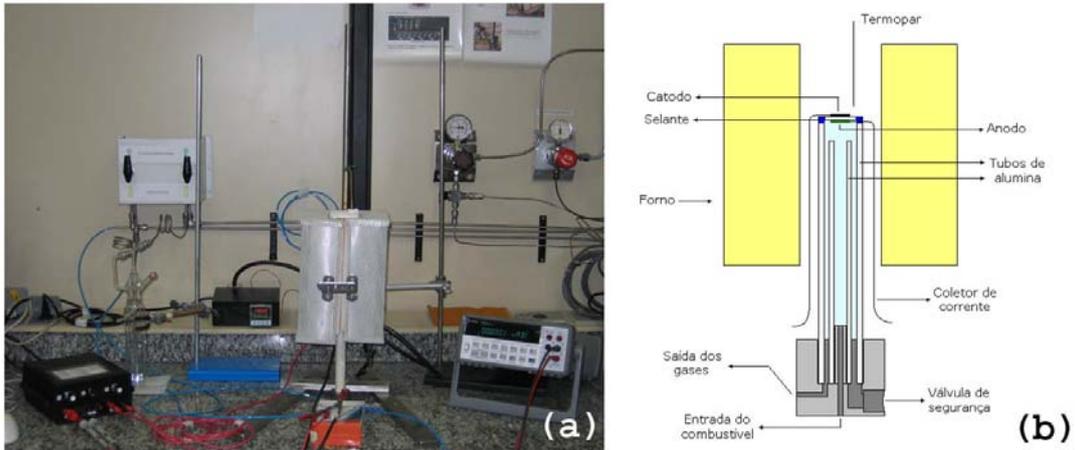


Figura 1: (a) Bancada de Testes. (b) Diagrama Esquemático do Forno.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização da Pilha e dos Eletrodos

A figura 2(a) mostra a seção transversal da interface anodo/eletrólito da pilha 1, onde pode ser observado que há, aparentemente, uma aderência adequada entre o filme e o substrato, e que a porosidade também parece estar de acordo com os eletrodos da literatura [9]. Na figura 2(b) vemos esta mesma interface para a pilha 2, e novamente a porosidade e a aderência se mostram aparentemente apropriadas. Outro ponto importante que deve ser ressaltado é que apesar da morfologia dos eletrodos das duas pilhas serem semelhantes, na pilha 2 temos um ligeiro aumento no tamanho das partículas provavelmente devido ao fato de que nesta foi utilizada uma zircônia com tamanho de partícula maior. Já a figura 2(c) apresenta a interface anodo/eletrólito para a pilha 3. Neste caso podemos tirar poucas conclusões sobre a aderência do filme, apesar de inicialmente não parecer adequada. No que diz respeito à porosidade, aqui observamos uma porosidade aparentemente elevada.

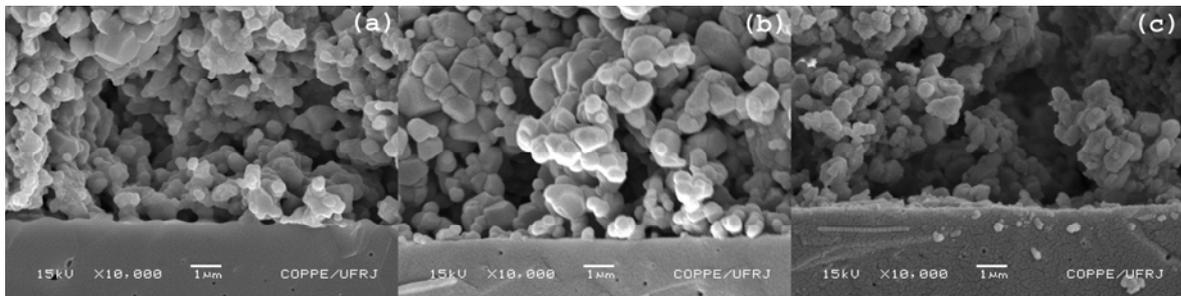


Figura 2: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da (a) pilha 1. (b) pilha 2. (c) pilha 3.

Na figura 3 vemos a seção transversal da interface catodo/eletrólito. Notamos uma boa aderência do filme ao substrato e uma boa homogeneidade da estrutura assim como uma porosidade adequada.

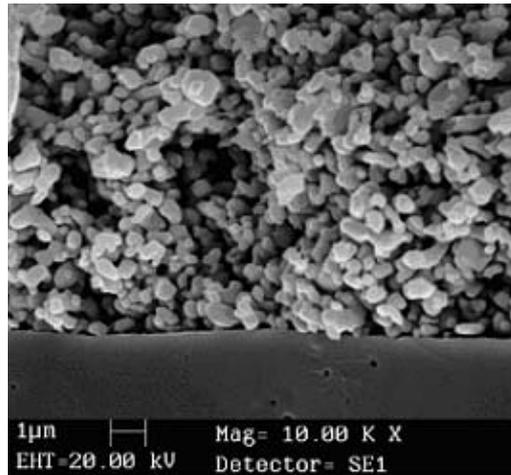


Figura 3: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da interface catodo/eletrólito.

No que concerne à integridade física dos anodos, podemos observar na figura 4 as superfícies destes no microscópio ótico, com as tintas 1, 2 e 3 respectivamente, antes e depois da operação sob metano umidificado. As superfícies dos eletrodos antes da utilização se mostraram homogêneas e com poucas trincas. No anodo da tinta 3 observamos a superfície mais homogênea. Após os testes sob atmosfera de metano podemos ver que pode ter ocorrido deposição de carbono sob as superfícies havendo degradação do anodo, e novamente na pilha 3 foi onde houve a menor degradação.

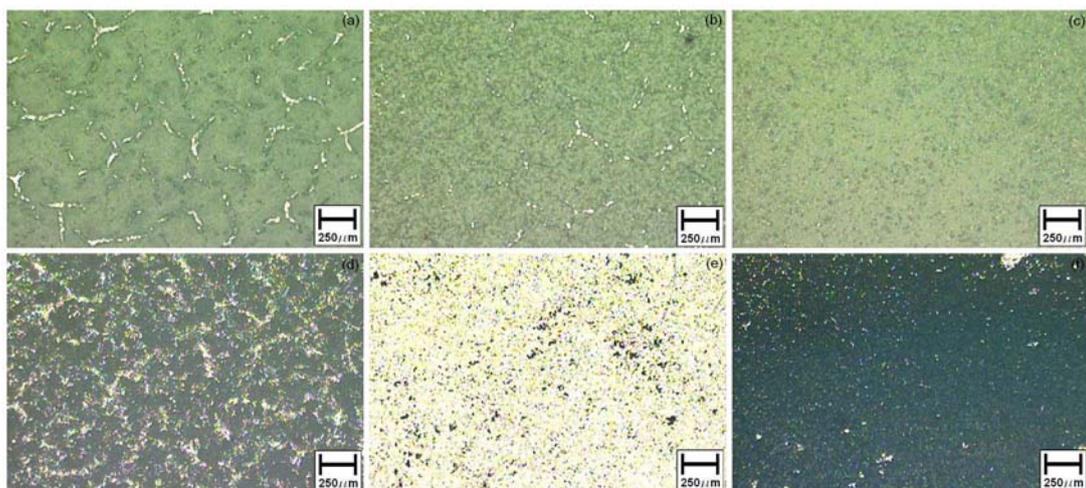


Figura 4: Microscopia ótica da superfície dos anodos com aumento original de 50X. Em (a), (b) e (c) temos os anodos 1, 2 e 3, respectivamente antes do uso. Em (d), (e) e (f) temos estas mesmas superfícies após utilização sob atmosfera de metano umidificado por aproximadamente 3 horas.

3.2 Desempenho da Pilha

As pilhas foram testadas a 950°C sob hidrogênio seco e umidificado e sob metano umidificado para se explorar a estabilidade da voltagem em circuito aberto e do potencial sob carga em função do tempo, assim como para caracterizar o desempenho sob carga.

Na figura 5 vemos o gráfico de potencial contra densidade de corrente para as três pilhas sob atmosfera de hidrogênio e sob metano umidificados. A máxima voltagem de circuito aberto alcançada foi de 1,01 V com a pilha 1 na atmosfera de H₂ umidificado e de 0,87 V com a pilha 3 na atmosfera de CH₄ umidificado.

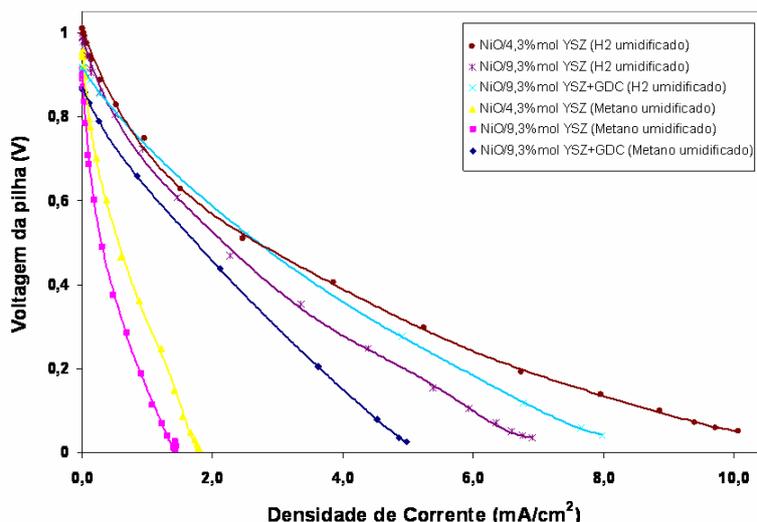


Figura 5: Gráfico do potencial da pilha contra densidade de corrente

Na figura 6 temos o gráfico de densidade de potência versus densidade de corrente novamente sob hidrogênio e metano umidificados. A máxima densidade de corrente foi de 10,07 mA/cm² para a pilha 1 sob H₂ umidificado e de 4,96 mA/cm² para a pilha 3 sob metano umidificado. A máxima densidade de potência observada na atmosfera de H₂ umidificado foi de 1,56 mW/cm² com a pilha 1 e de 0,92 mW/cm² sob metano com a pilha 3.

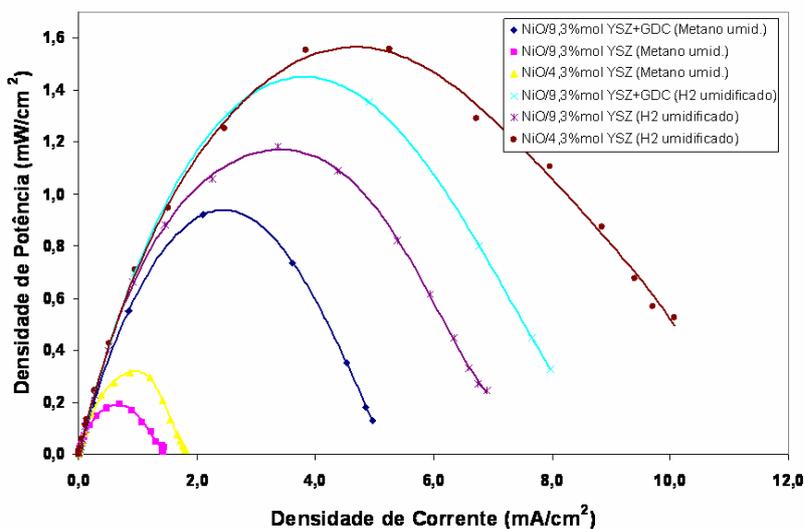


Figura 6: Gráfico de densidade de potência contra densidade de corrente

Como vimos, a pilha que obteve o melhor desempenho sob hidrogênio umidificado foi a pilha 1, confeccionada com anodo contendo zircônia estabilizada com 4,3%mol de ítria, apesar deste resultado não condizer com os dados da literatura, pois a zircônia estabilizada com 9,3%mol de ítria e a CDG proporcionam maior condutividade e, portanto as pilhas fabricadas com estes materiais deveriam apresentar melhor desempenho eletroquímico [9]. O menor desempenho das pilhas 2 e 3, pode ser atribuído às perdas por polarização ôhmica, que podem ter ocorrido em maior significância do que na pilha 1. Estas perdas são ocasionadas principalmente por fatores como: fraca aderência dos filmes sobre o substrato e a uma falta de interconectividade entre as fases do anodo que são influenciadas fortemente pelo processamento cerâmico da pilha a combustível.

Sob metano, o desempenho melhor foi obtido com a pilha 3, na qual foi adicionado CDG. Este resultado condiz com a literatura, já que a adição deste material melhora o desempenho da pilha e diminui a degradação do anodo pela deposição de carbono quando a pilha é operada com hidrocarbonetos [10]. Desta maneira, a voltagem em circuito aberto permaneceu mais tempo estável do que nas outras pilhas devido à adição da CDG, pois houve menor degradação do anodo.

Quanto ao desempenho das pilhas obtivemos valores baixos de densidade de corrente e de densidade de potência, o que pode ser associado aos fatores citados no parágrafo anterior como também devido a grande espessura do eletrólito (500µm) responsável pelo aumento das perdas por polarização ôhmica.

4 CONCLUSÃO

A bancada de testes montada para obter os resultados deste estudo se revelou segura e eficiente. Da mesma maneira, o método de fabricação das tintas foi eficaz, com a obtenção de suspensões cerâmicas estáveis e homogêneas.

No que diz respeito à fabricação das pilhas, modificações no ciclo de sinterização poderiam minimizar as perdas por polarização ôhmica causadas, em grande parte, pela falta de interconectividade das fases do anodo assim como pela alta resistividade nas interfaces eletrodo/eletrólito, o que afeta diretamente o desempenho eletroquímico da pilha a combustível de óxido sólido.

5 BIBLIOGRAFIA

- [1] WILL, J., *et al.*, “Fabrication of Thin Electrolytes for second-generation Solid Oxide Fuel Cells”, *Solid State Ionics*, v. 131, n. 1, pp. 79-96, Jun. 2000.
- [2] DEBEDA-HICKEL, H., LUCAT, C., MENIL, F., “Influence of the Densification Parameters on screen-printed Component Properties”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 25, n. 12, pp. 2115-2119, 2005.
- [3] DOLLEN, P.V., BARNETT, S., “A Study of Screen Printed Ytria-Stabilized Zirconia Layers for Solid Oxide Fuel Cells”, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 88, n. 12, pp. 3361-3368, Dez. 2005.
- [4] MOULSON, A.J., HERBERT, J.M., *Eletroceraamics*, ed. 2, New York, John Wiley & Sons Inc., 2003.
- [5] PUGH, R.J., BERGSTRÖM, L., *Surface and Colloidal Chemistry in Advanced Ceramics Processing*, ed. 1, New York, Marcel Dekker Inc., 1994.
- [6] DURAN, C., *et al.*, “Colloidal Processing, Surface Characterization, and Sintering of Nano ZrO₂ Powders”, *Journal of Materials Research*, v. 20, n. 5, pp. 1348-1355, Mai. 2005.
- [7] ALTENBURG, H., *et al.*, “Thick Films of Ceramic, Superconducting, and Electro-Ceramic Materials”, *Pure and Applied Chemistry*, v. 74, n. 11, pp. 2083-2096, Nov. 2002.
- [8] SINGHAL, S.C., KENDALL, K., *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*, ed 1, New York, Elsevier Ltd., 2003.
- [9] JIANG, S. P., CHAN, S. H., “A Review of Anode Materials Development in Solid Oxide Fuel Cells”, *Journal of Materials Science*, v. 39, n. 14, pp. 4405-4439, Jul. 2004.
- [10] WINCEWICZ, K.C., COOPER, J.S., “Taxonomies of SOFC Material and Manufacturing Alternatives”, *Journal of Power Sources*, v. 140, pp. 280-296, 2005.