

Estudo da Produção de Suspensões Aquosas para Serigrafia de Anodos para PaCOS e Introdução de Modificadores de Superfície

Elaine Dias Martins, Pedro Ricchini Villalobos, Gustavo Santiago Trindade, Paulo Emílio V. de Miranda

Laboratório de Hidrogênio - LabH2 – PEMM/COPPE/UFRJ
CP: 68505. Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ. CEP: 21941-972
e-mail: elaine@labh2.coppe.ufrj.br , vlobos@labh2.coppe.ufrj.br,
gustavo@labh2.coppe.ufrj.br , pmiranda@labh2.coppe.ufrj.br

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo apresentar os resultados preliminares do desenvolvimento de suspensões cerâmicas aquosas para anodos de PaCOS. Estas suspensões foram utilizadas para a geração de eletrodos sobre eletrólitos planos de zircônia estabilizada com 8% mol de ítria (ZEI) em procedimentos compatíveis com a técnica de serigrafia, uma vez que a mesma leva a baixos custos de processamento e boas propriedades eletrocatalíticas dos componentes manufaturados dessa forma. Tais suspensões foram produzidas partindo-se de pós cerâmicos adquiridos comercialmente. Juntamente com coadjuvantes orgânicos de interesse, esse material foi processado através de moagem de alta energia, resultando em uma massa precursora da suspensão que, na fase final do procedimento, é hidratada com água destilada gerando uma pasta pronta para a deposição no eletrólito e posterior processamento cerâmico de queima e sinterização. Foi também estudada a formulação para anodo contendo, na água de intumescimento do polímero, íons precursores de óxidos com atividade eletrocatalítica (íons zircônio IV e ítrio III), visando a geração de uma estrutura auxiliar de ZEI após o processamento cerâmico, como uma maneira de otimizar a microestrutura do filme poroso formado.

A utilização de dois passos de processamento, o primeiro de moagem a seco dos pós e o segundo de adição de solvente para hidratação (água), leva a uma vantagem de armazenamento, uma vez que a mistura precursora da suspensão pode ser mantida por longos períodos de tempo. A manufatura da pilha unitária para testes foi concluída pela utilização de suspensão comercial de manganita de lantânio dopada com estrôncio, utilizada como catodo. Análises da morfologia dos eletrodos fabricados, através de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura, demonstraram a obtenção de estrutura porosa adequada e sua adesão ao substrato e testes de desempenho eletroquímico dos dispositivos prontos, evidenciaram uma melhora no desempenho, uma vez que houve aprimoramento do processamento com adição dos modificadores de superfície.

Palavras chave: Anodo, serigrafia, suspensões cerâmicas aquosas, modificação de atividade eletrocatalítica, modificadores de microestrutura.

Studies on the Production of Aqueous Ceramic Suspensions for Screen-printing SOFC Anodes and the Introduction of Catalytic Surface Modifiers

ABSTRACT

The present work has the objective of presenting the preliminary results of the development of aqueous ceramic suspensions for SOFC anodes. These suspensions had been used for the generation of electrodes on flat electrolytes of 8% mol yttria stabilized zirconia (YSZ) using procedures compatible with the screen-printing technique, since it results in low cost processing and good electrocatalytic properties of the components manufactured by this method. Such suspensions had been produced from commercial ceramic powders. Together with organic supporting of interest, This material, with addition of adequate organic supporting compounds, was processed in a high energy milling, resulting in a precursory mass of the suspension, which is hydrated with distilled water in the final phase of the procedure, generating a paste ready for deposition on the electrolyte and final ceramic processing of firing and sintering. The anode formulation was also studied containing, in the swelling water of the polymer, oxide precursory ions with

electrocatalytic activity (zirconium IV and yttrium III ions), aiming the generation of an auxiliary YSZ structure after the ceramic processing, as a way to optimize the microstructure of the porous film formed.

The use of a two step process, the first one consisting of dry milling of the powders and the second one including the addition of solvent (water) for hydration, leads to an advantage concerning storage, since the precursory mixture of the suspension can be kept for long periods of time. The manufacture of the single cell for tests was completed with the use of a commercial LSM suspension, used as cathode. Morphology analyses of the manufactured electrodes, through optic and scanning electron microscopy, demonstrated the achievement of an adequate porous structure, and its adhesion to the substrate. Electrochemical performance tests of single cells evidenced performance enhancement, due to an improvement on the processing procedure by the addition of catalytic surface modifiers.

Keywords: Anode, screen-printing, aqueous ceramic suspensions, electrocatalytic activity modification, microstructure modifiers.

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais para eletrodos de pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS) tem sido amplamente estudado recentemente. Essa crescente necessidade surgiu em decorrência da dificuldade em manter a estabilidade do filme formado, de uma forma que este adquira uma boa interação com o eletrólito, ao mesmo tempo que o conjunto atinja um desempenho eletrocatalítico satisfatório. No âmbito da inserção comercial das PaCOS há também a necessidade do estabelecimento de métodos de produção em massa que conservem as características de desempenho das técnicas laboratoriais utilizadas nos dispositivos de prova de conceito. O processo de serigrafia parece ser bastante promissor para a fabricação de eletrodos em substratos planos [1].

Há uma variedade de formulações de “tintas” para a fabricação de filmes com atividade eletrocatalítica (eletrodos). Com relação ao anodo para PaCOS, os materiais utilizados devem apresentar algumas propriedades como condutividade elétrica e iônica, e atividade eletrocatalítica para a oxidação do combustível [2]. Essas tintas consistem em suspensões cerâmicas, ou seja, pós cerâmicos muito finos dispersados em um solvente orgânico com adição de aditivos com funções coadjuvantes de aumentar a integridade do filme precursor formado [3]. Esse filme precursor é depositado em substrato plano e denso (eletrólito) e então calcinado para a eliminação dos componentes orgânicos e posteriormente sinterizado, resultando na obtenção de um filme poroso do elemento eletrocatalítico de interesse. Quanto mais finas forem as partículas inorgânicas do pó cerâmico, maior será a área superficial, o que é de grande interesse no processo [4]. No entanto, as partículas em tamanho submicrométrico (usualmente de interesse para a aplicação) podem gerar complicações no que diz respeito à homogeneidade do filme, pela formação de aglomerados e/ou agregados [5].

Nesse sentido, há a necessidade de otimização de alguns parâmetros para a produção do filme da melhor maneira possível, ou seja, para que este fique homogêneo e apresente adesão satisfatória com o substrato ao final do processamento, além do controle da conservação das características de desempenho laboratoriais dos dispositivos [1].

No mercado podemos encontrar diversos fabricantes de tintas prontas para a manufatura de eletrodos, e de seus componentes isolados. No entanto, partindo-se do processamento usual, há a necessidade de utilização de equipamentos de exaustão em virtude da presença de solventes orgânicos voláteis, fato que aumenta o custo, além dos riscos associados à toxicidade dos materiais utilizados. Há grande interesse em estudos para obtenção de sistemas aquosos, o que diminui custos e riscos. Nesta etapa, a introdução de modificadores de superfície, visando a otimização do processo de sinterização, com conseqüente melhoria em relação à estabilidade do filme cerâmico formado [6, 7], se torna bastante relevante.

Este trabalho apresenta os resultados preliminares em rota de processamento aquoso de baixo custo desenvolvido pelo Laboratório de Hidrogênio da COPPE/UFRJ.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Processamento dos Pós Precursores das Suspensões Cerâmicas

A mistura de pós cerâmicos para processamento de anodo para PaCOS foi constituída de sólidos inorgânicos com as propriedades de interesse para o funcionamento do dispositivo e coadjuvantes orgânicos. Utilizou-se cermet comercial (Praxair), com conteúdo em massa de 70% de óxido de níquel e 30% de zircônia estabilizada com 8% mol de ítria (ZEI) como fase inorgânica de interesse e, como fase orgânica, utilizou-se sacarose (Acros Organics) e álcool polivinílico (Fluka).

O processamento dessa mistura foi realizado por moagem de alta energia, em moinho planetário de bolas (Retsch PM4), através de 3 moagens consecutivas a 100rpm. Foram usadas bolas de Al_2O_3 com 1cm de diâmetro como corpos moedores. Primeiramente, realizou-se a trituração/homogeneização dos materiais constituintes da fase orgânica e depois repetiu-se a moagem com adição do cermet (5 % em massa da fração orgânica com relação à massa do componente inorgânico) [7].

2.2 Obtenção da Suspensão Aquosa

A hidratação da fase sólida foi realizada com adição de quantidade suficiente de água destilada para a obtenção de uma suspensão viscosa e satisfatoriamente homogênea, com alto teor de sólidos. A suspensão para eletrodo superficialmente modificado, foi preparada a partir de procedimento análogo, porém hidratada com solução ácida de nitratos de zircônio IV e ítrio III, que gera uma estrutura de ZEI quando submetida à etapa de processamento cerâmico [6].

2.3 Manufatura das Pilhas e Processamento Cerâmico (Queima e Sinterização)

A partir da pasta produzida, de viscosidade adequada à formação de um filme sobre um eletrólito denso de ZEI (discos de 20mm de diâmetro e 500 μ m de espessura produzidos pela Kerafol GmbH), é gerado um eletrodo poroso por meio de um adequado processamento cerâmico. A deposição da pasta sobre o eletrólito foi feita numa área centralizada do mesmo, ocupando aproximadamente 10mm de diâmetro, que gera uma área útil de aproximadamente 0,7cm². Primeiramente foi realizada a queima do conjunto, a uma temperatura de aproximadamente 200°C. A sinterização foi realizada sob temperatura de 1200°C durante 2 horas. Sob tais tratamentos, o anodo que contem os nitratos gera uma estrutura secundária (de superfície) de ZEI.

Para a fabricação do catodo, em procedimento análogo de deposição sobre o lado oposto do eletrólito, utilizou-se suspensão cerâmica comercial de manganita de lantânio dopada com estrôncio – LSM – (Nextech Materials) de estequiometria $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$. A sinterização deste conjunto foi realizada a 1100°C durante 2 horas.

2.4 Análise da Morfologia dos Eletrodos Obtidos

A análise da morfologia dos eletrodos obtidos após o processamento foi feita por meio de microscopia eletrônica de varredura, em equipamento Jeol JSM 6460 LV, para observação da interface eletrodos - eletrólito, tamanho de partícula, porosidade e aderência dos eletrodos com o eletrólito denso nas pilhas fraturadas. Foi observado também, por meio de microscópio óptico (Olympus SZ-STUZ), com aumento de 50 vezes, o aspecto superficial dos eletrodos, para observação da integridade dos filmes gerados.

2.5 Ensaio de Desempenho Eletroquímico dos Dispositivos

Para o ensaio de desempenho eletroquímico, a pilha foi acomodada no topo do aparato de teste (tubo de alumina acoplado ao forno) com o anodo voltado para o interior do tubo, na região de contato com o combustível (hidrogênio). A pilha foi fixada ao aparato com a utilização de selante comercial (ESL Electro-Science #4460) seco a 200°C. Utilizou-se fio de ouro como coletor de corrente (99,99% de pureza e 0,5mm de diâmetro), sendo este devidamente soldado aos eletrodos com utilização de cermet de ouro a 900°C.

Os testes foram realizados em temperatura de 950°C e H₂ seco a uma vazão de 50mL.min⁻¹.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização dos Eletrodos (Anodos)

A moagem planetária é um procedimento de alta energia capaz de transferir uma quantidade substancial de energia para o material manipulado, através da força de colisão entre os corpos moedores gerada pelo movimento planetário em torno de um eixo. O cermet processado dessa maneira, juntamente com os coadjuvantes orgânicos citados, leva à formação de uma camada polimérica de recobrimento nas partículas individuais dos componentes inorgânicos [7]. A posterior hidratação dessa camada com água, gerou uma pasta estável com alto teor de sólidos dispersos.

A figura 1 demonstra a formação dos compósitos produzidos pela moagem de alta energia dos componentes orgânicos e do cermet, através da comparação entre as imagens de elétrons secundários (topografia real – Figura 1.a) e retroespalhados (fração inorgânica de alto peso atômico – Figura 1.b).

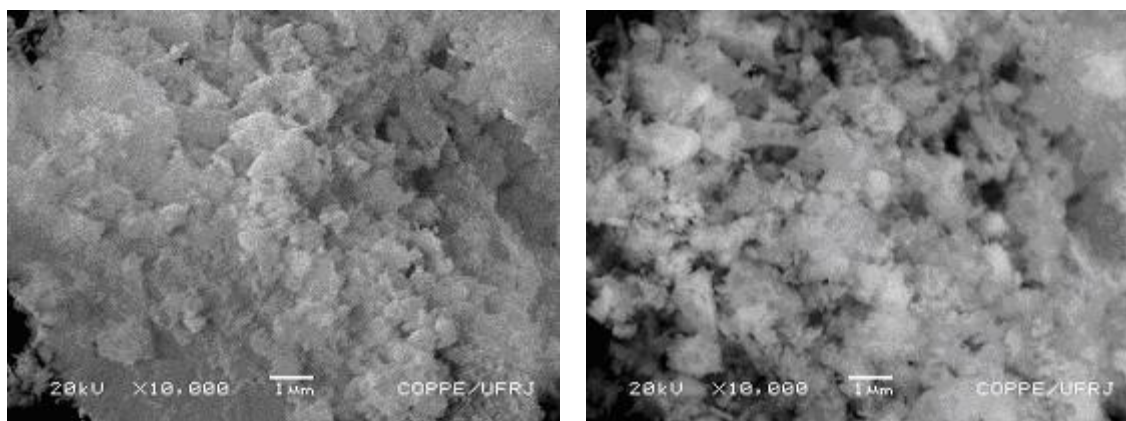


Figura 1.a

Figura 1.b

Figura 1: Micrografias eletrônicas de varredura de compósitos produzidos pela moagem de alta energia dos componentes orgânicos e do cermet. Figura 1.a: topografia real obtida com elétrons secundários. Figura 1.b: fração inorgânica de alto peso atômico obtida com elétrons retroespalhados.

A figura 2 representa as morfologias dos anodos fabricados através de microscopia eletrônica de varredura. As micrografias (a) e (b) demonstram, respectivamente, a morfologia geral e a interface com o eletrólito do anodo aquoso sem adição dos modificadores de superfície. Pode ser claramente observada uma boa adesão anodo-eletrólito. As micrografias (d) e (e) demonstram, respectivamente, a morfologia geral e a interface com o eletrólito do anodo aquoso modificado pela adição de nitratos de ítrio e zircônio. É também claramente observada uma adesão satisfatória nessa interface. As micrografias (c) e (f) apresentam uma comparação entre as morfologias dos anodos NiO/ZEI e modificado, respectivamente. Nota-se que não houve segregação de fases e/ou modificações na porosidade, resultando em uma microestrutura adequada.

A figura 3 apresenta as micrografias dos anodos produzidos. É possível perceber a ausência de trincas na superfície de ambos os eletrodos assim como uma boa homogeneidade. Conclui-se que a adição dos modificadores não interferiu na estrutura superficial.

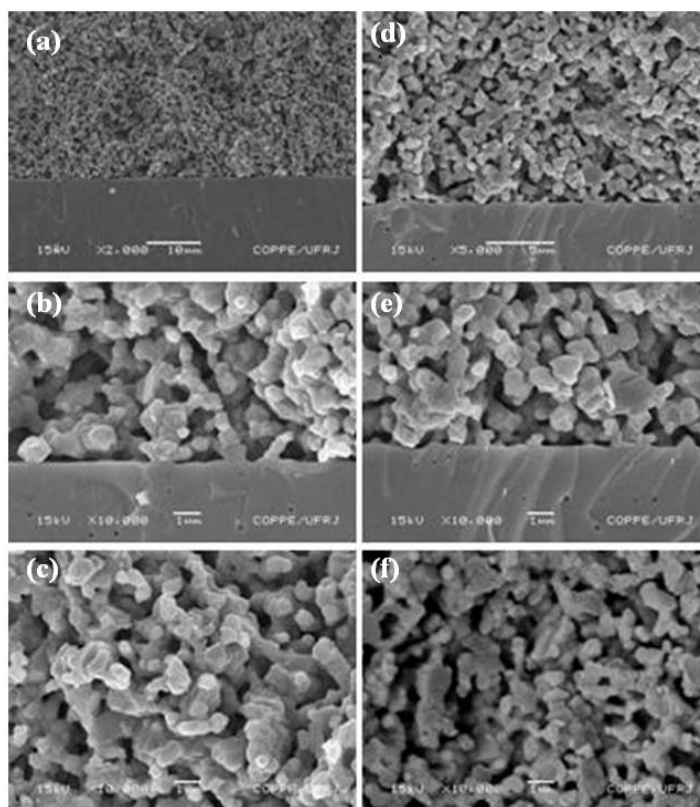


Figura 2: Morfologia dos anodos por microscopia eletrônica de varredura

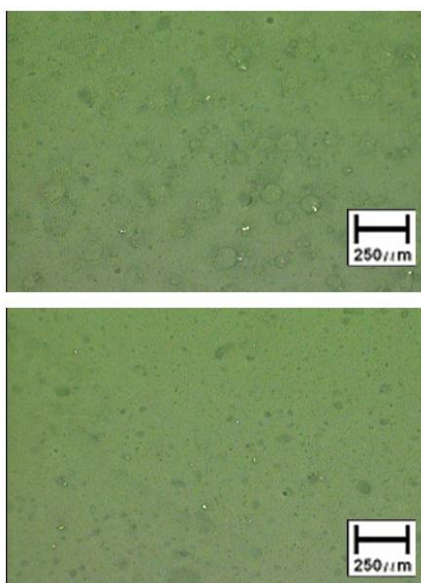


Figura 3: Microscopia ótica da superfície dos anodos com aumento de 50X

3.2 Desempenho das Pilhas

A figura 4 ilustra os resultados obtidos após teste de desempenho eletroquímico do dispositivo que continha anodo aquoso, com ausência dos modificadores.

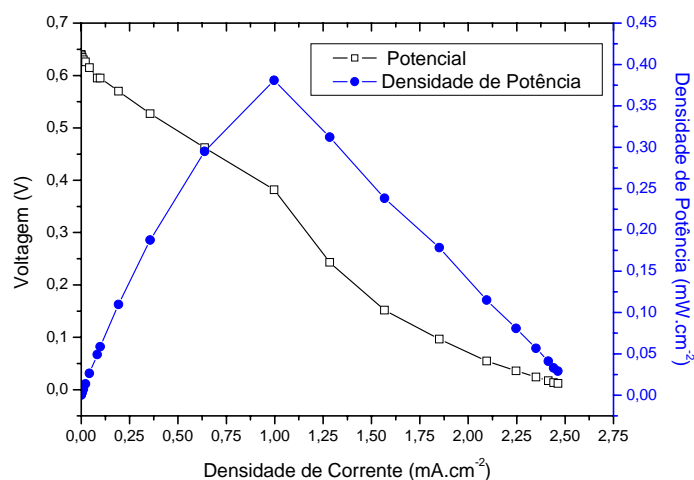


Figura 4: Curvas de potencial e densidade de potência do anodo de NiO/ZEI.

Observa-se uma voltagem máxima em torno de 0,65V, uma máxima densidade de corrente em torno de 2,44mA/cm² e uma máxima densidade de potência em torno de 0,38mW/cm².

A figura 6 ilustra os resultados obtidos após teste de desempenho eletroquímico do dispositivo com presença de modificadores no anodo.

Observa-se uma voltagem máxima de 1,17V, uma máxima densidade de corrente em torno de 10,85mA/cm² e uma máxima densidade de potência em torno de 1,87mW/cm². O gráfico evidencia uma considerável melhora de desempenho do dispositivo devido à presença dos íons modificadores de superfície, que levaram a uma maior conectividade e funcionalidade da fase condutora iônica no eletrodo modificado.

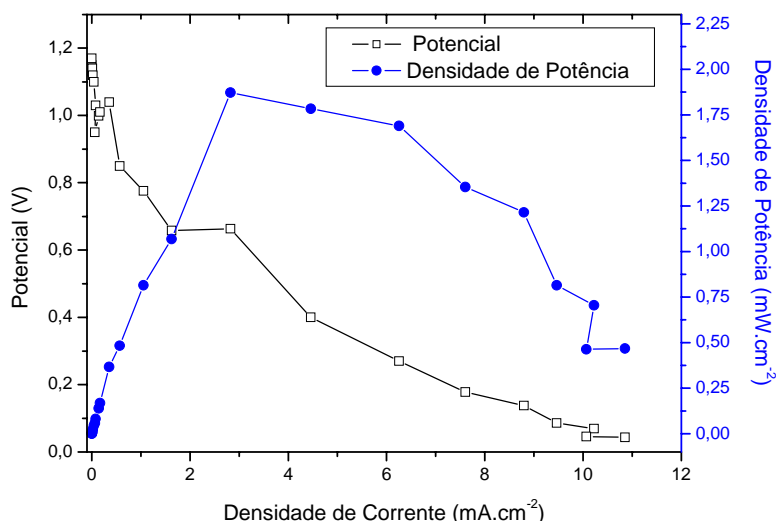


Figura 6: Curvas de potencial e densidade de potência do anodo de NiO/ZEI com adição dos nitratos de ítrio e zircônio.

Os baixos valores obtidos para densidade de potência e densidade de corrente podem ser associados à resistência gerada pela grande espessura do eletrólito utilizado (500µm).

4 CONCLUSÕES

O método proposto para fabricação de suspensões aquosas se mostrou adequado para a obtenção de filmes com boas características estruturais e potencial uso como eletrodos para PaCOS. Estudos posteriores irão concentrar-se na otimização das condições de processamento para maximização do desempenho eletroquímico.

Foi demonstrada a potencialidade de geração de estruturas secundárias para modificação da superfície dos eletrodos, assim como o melhor desempenho eletroquímico conseqüentemente obtido.

5 BIBLIOGRAFIA

- [1] 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, 2005.
- [2] SINGHAL, S.C., KENDALL, K., **High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications**, New York, Elsevier, 2003.
- [3] DELL’AGLI, G., *et al.*, “Films by Slurry Coating of Nanometric YSZ (8 mol% Y2O3) Powders Synthesized by low-temperature Hydrothermal Treatment”, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, n. 12, pp. 2017-2021, 2005.
- [4] BOWEN, P., CARRY, C., “From Powders to Sintered Pieces: Forming, Transformations and Sintering of Nanostructured Ceramic Oxides”, **Powder Technology**, v. 128, pp. 248-55, 2002.
- [5] MOULSON, A.J., HERBERT, J.M., “Processing of Ceramics”, In: **Electroceraamics**, pp. 95-134, West Sussex, England, John Wiley & Sons Ltd., 2003.
- [6] RAY, J.C., PATI, R.K., PRAMANIK, P., “Chemical Synthesis and Structural Characterization of Nanocrystalline Powders of Pure Zirconia and Ytria Stabilized Zirconia (YSZ)”, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, n. 9, pp. 1289-1295, 2000.
- [7] MIRANDA, P.E.V., VILLALOBOS, P.R., “Processo de Obtenção de Suspensões Aquosas para Eletrodos de Pilhas a Combustível de Óxido Sólido e outros Dispositivos Eletrocatalíticos”, **Patente INPI, PI0601210-8**, 17 de Março, 2006.