ANODOS MULTI-METÁLICOS PARA APLICAÇÕES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

T. A. Guisard Restivo¹, D. Will Leite², S. R. H. Mello-Castanho¹

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares– CCTM – IPEN – São Paulo – SP BRASIL; guisard@dgInet.com.br

² Instituto de Pesquisas e Estudos Industriais – IPEI - FEI - S. B. do Campo - SP

RESUMO

Um novo método de preparação direta de materiais para anodos de células a combustível de óxido sólido – cermets Ni-YSZ – baseado em moagem de alta energia dos pós originais (mechanical alloying-MA) é desenvolvido no trabalho, permitindo a incorporação homogênea de quaisquer componentes. Metais aditivos são selecionados a partir de critérios termodinâmicos, levando à consolidação pelo processo de sinterização por superfície ativada (SSA) de corpos compactados. O processo combinado MA-SSA reduz em até 300°C a temperatura de sinterização de anodos porosos. Mecanismos de densificação são discutidos a partir de resultados de cinética de sinterização quasi-isotérmica. A adição de Ag, W, Cu, Mo, Nb, Ta, em ordem decrescente, produz efeitos promotores no adensamento de pastilhas através de sinterização por fase líquida e evaporação desses componentes e seus óxidos, permitindo reduzir a temperatura de sinterização. A caracterização de pós e pastilhas sinterizadas via microscopia eletrônica e difração de raios-X reforçam a análise dos resultados.

Palavras-chave: cermet, mechanical alloying, sinterização por superfície ativada

INTRODUÇÃO

Células a combustível de óxido sólido (SOFC) têm sido consideradas quanto à participação na matriz energética de geração de energia limpa a partir de fontes renováveis. O anodo é o componente-chave das células SOFC, uma vez que a reação global da célula ocorre na interface anodo/eletrólito (i.e. a formação de vapor d'água), bem como a reforma interna de combustíveis de origem fóssil e biológica, capacidade essa que permite a alimentação direta de álcoois ou hidrocarbonetos [1,2].

Os métodos de preparação de anodos SOFC atualmente empregados partem, invariavelmente, de óxido de Ni e YSZ (zircônia estabilizada com 8moles% de ítria), onde o compósito cerâmico obtido é sinterizado e passa por uma etapa posterior de redução para a obtenção do cermet Ni-YSZ [1,3-4]. Uma vez que a redução de volume causada pela redução NiO \rightarrow Ni é pequena, utilizam-se formadores de poros como o grafite para prover porosidades entre 30 e 40%, requeridas para a aplicação como anodo SOFC.

A proposição do presente trabalho utiliza os elementos no estado metálico adicionados ao pó de YSZ, obtendo diretamente a mistura do cermet via moagem de alta energia (mechanical alloying – MA), dispensando assim etapas de redução ou mesmo formadores de poros [5,6]. Outras vantagens do método de preparação por MA incluem a homogeneidade dos pós obtidos, a facilidade de incorporação de aditivos metálicos, mesmo com grande diferença de propriedades físicas, o aumento da sinterabilidade e o refino de partículas. Este último efeito é desejável em termos do aumento do número de sítios para a reação global $2H^+ + O^{2-} \rightarrow H2O_v$, os chamados contornos de 3 fases (Ni-YSZ-gás), promovendo a atividade eletrocatalítica e o rendimento da célula.

A pesquisa bibliográfica aponta para apenas dois grupos de pesquisadores que utilizaram MA para a obtenção de pós e corpos sinterizados de Ni-YSZ: um grupo coreano [7-9], que investigou o tema para a preparação de material voltado para a aplicação em catodos contendo Ni e Cu, empregados em eletrólise de vapor d'água em alta temperatura e, pesquisadores da Alemanha [10], os quais estudaram a preparação de anodos SOFC de Ni-YSZ, não obtendo sucesso para teores de Ni acima de 20% em volume, o que não satisfaz os requisitos do limite de percolação elétrica. A literatura cita ainda um trabalho onde o método de moagem de alta

energia foi investigado partindo dos óxidos NiO e YSZ [11]. Nesse caso, o material sofreu redução sob hidrogênio por 4 horas para a obtenção do cermet final.

No trabalho atual procura-se obter pós onde os componentes Ni e YSZ e outros aditivos estejam intimamente ligados, seja pela incrustação das menores partículas de YSZ no metal ou pela formação de filmes de metal sobre as partículas cerâmicas. O pó dotado dessa microestrutura mostra ganhos em termos de sinterabilidade e processamento através do processo de sinterização por superfície ativada (SSA), obtendo diretamente o cermet com pororsidade adequada. A sinterização por superfície ativada é um novo conceito de processamento cerâmico desenvolvido pelos autores: preconiza a exposição de superfícies cerâmicas de alta atividade durante o ciclo de sinterização de forma a antecipar e elevar a densificação em menores temperaturas. Filmes metálicos aderentes às superfícies cerâmicas, microforjados pelo processo MA, são, segundo a concepção do método, eficazes em bloquear a difusão superficial responsável pela redução da atividade superficial em temperaturas medianas. O prosseguimento do ciclo de sinterização leva à exposição dessas superfícies através de possíveis mecanismos ligados à evaporação de metais e óxidos voláteis, coalescimento limitado, solubilização ou sinterização reativa.

O aproveitamento do hidrogênio obtido pelo craqueamento das moléculas dos combustíveis diretamente na região do anodo é fundamental para a viabilização da tecnologia SOFC em termos de custos, considerando o dispêndio dos processos de obtenção de hidrogênio via reforma externa ou eletrólise. Entretanto, a reforma interna em anodos desenvolvidos até então enfrenta problemas no que se refere à desativação do catalisador e baixa vida útil, causadas pela deposição de carbono e outros subprodutos das reações [1,12]. Os mecanismos de deposição de carbono envolvem a solubilização de C no reticulado do Ni e reprecipitação na forma de filamentos que recobrem as superfícies e os poros, reduzindo drasticamente a potência da célula. O estudo procura contribuir para a superaração desta questão através da incorporação de novos aditivos metálicos ao sistema Ni-YSZ, compondo assim os anodos multi-metálicos. Um primeiro substituinte selecionado é o Cu, devido a sua propriedade de evitar a precipitação de carbono [4,13], aliada a maior condutividade elétrica. O segundo substituinte foi considerado entre os metais do grupo refratário (Mo, W, Nb, Ta) e a prata, cada gual recaindo em um ou mais dos seguintes critérios: baixa solubilidade de Cu no metal aditivo, energia de formação de hidreto metálico semelhante ao Ni [14] e habilidade de promover o processo SSA. A abordagem se baseia na termodinâmica de sistemas imiscíveis, a qual preconiza um efeito repulsivo entre Cu e C [15,16], desfavorecendo a precipitação de carbono na superfície do anodo. Por outro lado, Cu e Ni formam ligas com facilidade em altas temperaturas, o que implica na redução da atividade eletrocatalítica do Ni e condutividade elétrica do anodo, além de prejudicar o efeito de repulsão do carbono. Portanto, o segundo substituinte metálico é incorporado no sentido de liberar o Cu (precipitar) de modo que possa exercer suas funções.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os pós de partida utilizados são a zircônia estabilizada com 8 moles% de ítria (YSZ), cúbica, BET 13 m²/g, d(50)= 0,3 μ m, fornecida pela Tosoh Corp e 2 tipos de pó de Ni metálico: d(50)= 27µm atomizado, pureza 99,7% em massa e pó de Ni de alta pureza (99,9% em massa), d(50)= 3μ m fornecido pela Aldrich, da mesma forma que o pó de Cu. Aditivos compostos de pós de metais refratários e prata com tamanho médio de partículas de 3µm foram empregados: Cu, W, Zr, Mo, Ag. As moagens de alta energia (MA) foram conduzidas em moinhos vibratórios de 19hz, utilizando potes de moagem fabricados em aço VC131 (aço ferramenta ao vanádio) e esferas AISI 52100, diâmetro 5mm, como meio de moagem. O processamento de MA empregou uma relação mássica esferas/pó de 10:1 durante períodos de 3 a 8 horas em potes lacrados sob vácuo. A contaminação resultante se reduz a baixos teores de Fe, Ni e Cr (aprox. 0,3% em massa). Todas as composições elaboradas utilizaram 40%vol de constituintes metálicos e 60%vol de YSZ, onde os aditivos compõem até 20%vol, ou seja, a metade do volume de Ni (Tab.1). Um material composto de Ni-YSZ homogeneizado (não moído) foi também preparado a partir de pó de Ni 27µm e YSZ. Empregou-se uma sequência de processamento por MA visando obter uma microestrutura de partícula onde o Cu permaneça isolado do Ni, interposto pelo metal refratário, em forma de vagem (pod-of-pea like) (Fig.1). As partículas de YSZ podem permanecer também incrustadas na superfície das lamelas metálicas. As amostras de pó foram compactadas em prensa uniaxial sob carga de 150MPa em matrizes de 7 e 10 mm de diâmetro e sinterizadas em forno tubular sob atmosferas de argônio 5.0.

O processo SSA foi conduzido em forno tubular sob fluxo de argônio (150mL/min) com 5 e 10% em volume de vapor d'água através da evaporação de água destilada em temperatura controlada na linha de admissão de gás. Todos os experimentos de sinterização SSA foram realizados em ciclo térmico com taxa de aquecimento de 10°C/min e isoterma de 1h na temperatura máxima. A pressão parcial de oxigênio foi estimada através de cálculos termodinâmicos referentes à decomposição do vapor nas respectivas temperaturas de sinterização. Os pós e pastilhas foram observados em microscópio eletrônico de varredura (MEV/EDS), microscópio de transmissão (MET) e analisados por difração de raios-X.

Tab. 1. Amostras preparadas por MA; valores em % em volume; densidades teóricas em g/cc.

Amostra	tempo	YSZ	Ni	Cu	Zr	Мо	Nb	Ag	NiO	W	Та	Dens. Teór.
Ni(27µm)-YSZ	4/8h	60	40	0	0	0	0	0	0	0	0	7,166
Cu-Ni(27µm)-YSZ	4h	60	28	12	0	0	0	0	0	0	0	7,166
Cu-Ni(3µm)- YSZ	3h	60	28	12	0	0	0	0	0	0	0	7,166
AM2	3h	60	20	12	0	8	0	0	0	0	0	7,276
AM3	8h	60	20	12	0	8	0	0	0	0	0	7,276
ANb3	3h	60	20	12	0	0	8	0	0	0	0	7,140
AAg2	8h	60	20	12	0	0	0	8	0	0	0	7,293
AW1	3h	60	20	12	0	0	0	0	0	8	0	7,994
ATa1	3h	60	20	12	0	0	0	0	0	0	8	7,782



Fig.1. Microestrutura de partícula perseguida pelo processo de moagem sequencial.

A cinética de sinterização em atmosfera de argônio foi investigada pelo método SID (stepwise isothermal dilatometry), conduzido no dilatômetro (Setaram Labsys TMA 1400°C) sob baixa carga (2g), evitando-se assim qualquer influência da pressão do sensor de contato sobre a retração das pastilhas. A análise SID é um

método diferencial baseado no princípio da dilatometria quase-isotérmica [17-21], onde se procura obter uma equação do tipo dy/dt = K(T).f(y), onde y é a dimensão mensurada em função do tempo. Para tanto, estabelece-se diversas isotermas de 15 minutos a cada intervalo de 50°C durante o ciclo térmico de aquecimento a 10°C/min, ao longo da faixa de temperatura relevante. A teoria parte da equação básica de retração [22-24]:

$$\Delta L/L_o = y = [K(T).t]^n$$
(A)

onde K(T) é uma constante análoga à velocidade de reação e n é um parâmetro relacionado ao mecanismo de difusão, equivalente à ordem de reação. Assumindo que o processo de sinterização é isotrópico, pode-se expressar a retração volumétrica normalizada como Y = $(V_o-V_t)/(V_o-V_f) = (L_o^3-L_t^3)/(L_o^3-L_f^3)$, onde os indices o, t e f representam as dimensões no instante inicial, no tempo t e final, respectivamente. Substituindo a retração linear relativa $\Delta L/Lo$ na Eq.(A) pela retração volumétrica relativa Y/(1-Y) = $(V_o-V_t)/(V_t-V_f)$, seguida pela diferenciação no tempo, chega-se à equação de retração normalizada [25]:

$$dY/dt = nK(T)Y(1-Y)[(1-Y)/Y]^{1/n}$$
(B)

A cada isoterma, o gráfico $\ln\{(dY/dt)[1/Y(1-Y)]\}$ versus $\ln[(1-Y)/Y]$ produz uma reta da qual pode-se determinar os valores de n e K(T) pelos coeficientes angular e linear. A constante de velocidade obedece a equação de Arrhenius:

$$K(T) = A.exp(-Q/RT) \implies ln[K(T)] = lnA - Q/RT$$
(C)

Enfim, a energia de ativação aparente Q pode ser determinada a partir do gráfico $ln[K(T)] \times 1/T$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os pós Ni(Cu)-YSZ processados por MA assumem uma morfologia lamelar com alta dispersão dos constituintes, como mostrado na Fig. 2. As fases ricas em

metais apresentam contraste mais claro ao MEV no modo de elétrons retroespalhados. Entretanto, a dispersão ocorre a nível nanométrico, uma vez que ambos os constituintes claros e escuros contém as fases Ni (Cu) e YSZ, de acordo com diversas análises de EDS pontuais. As lamelas são menos alongadas para o pó Cu-Ni-YSZ obtido a partir do pó de Ni mais fino (Aldrich 3µm).



(a)

Fig.2. Imagens de MEV/BSE de pós processados por MA: (a) Ni-YSZ 4h MA, (b) Cu-Ni(27μm)-YSZ 3h MA, (c) Cu-Ni(3μm)-YSZ 3h MA;





Evidências de morfologias tipo vagem são melhor visualisadas através de imagens de pós impregnados em resina e TEM, mostradas na Fig.3. Algumas partículas equiaxiais são visualizadas entre plaquetas e lamelas ou incrustadas nas mesmas.



Fig.3. Imagens de MEV (acima) pó Ni-YSZ MA 8h; TEM (direita) de pó Cu-Ni-YSZ MA 3h.



A Fig.4 mostra microestruturas de pastilhas sinterizadas a 1300°C sob argônio. A formação de fase líquida é mais evidenciada nas pastilhas com adição de Cu, que também é mais densa, favorecendo o coalescimento da fase cerâmica cinza-escura. Nota-se um refino progressivo na microestrutura, tanto pela adição de Cu como pela utilização de pó de partida de Ni mais fino (3μm). Alguns nódulos claros observados são partículas de YSZ remanescentes, imersas no metal.



Fig. 4. Imagens por MEV/BSE de pastilhas sinterizadas a 1300°C: (a) Ni-YSZ; (b) Cu-Ni(27μm)-YSZ ; (c) Cu-Ni(3μm)-YSZ.





Os resultados da análise de cinética de sinterização segundo o método SID (Eq.(B)) demonstram que a adição de Cu em substituição ao Ni promove a densificação. As energias de ativação para o processo de sinterização em altas temperaturas são sensivelmente menores quando Cu substitui 30%vol de Ni (Fig.5). O material contendo Cu tende a retrair com pequena energia de ativação também em baixas temperaturas, onde uma reta com bom alinhamento é definida no gráfico de Arrhenius. Resultados anteriores [5,6] sugerem que o cermet sinteriza em baixas temperaturas predominantemente via constituintes metálicos com baixa energia de ativação. Em temperaturas elevadas (>750°C) ocorre uma mudança de mecanismo e a fase cerâmica passa a governar o processo com energias de ativação elevadas.



Fig.5. Gráficos de Arrhenius obtidos a partir de dados de cinética de sinterização pelo método SID; acima: retração medida.



Anodos Multi-metálicos

Resultados anteriores [5,6] de difração de raios-X de pós indicam que o Ni forma liga com Cu já na etapa de moagem de alta energia. A adição de substituintes selecionados entre os metais refratários evitam a formação prematura de liga Ni-Cu. A Fig.6 compila os difratogramas dos pós e pastilhas sinterizadas Cu-Ni-YSZ sem aditivos e dopados com 8%vol de W, Nb e Mo. O material contendo apenas Ni e Cu não mostra reflexões referentes ao Cu metálico (20=43,295° (100%), JCPDF 04-0836), mas antes um deslocamento do pico de Ni para menores ângulos, significando que uma liga Cu-Ni é formada durante o processamento por MA. Já os materiais aditivados registram claramente os picos de Cu-(110). Tal fato é explicado pela solubilidade nula entre Cu e os metais refratários e, portanto, às interações fortemente repulsivas entre esses metais. Durante o processamento por MA, as distâncias entre as fases metálicas se encurtam a níveis sub-micrométricos e as fases Ni e Cu ´podem ser interpostas pelo metal refratário, causando a repulsão de Cu ou atuando como barreira de difusão. Entretanto, essa situação não se mantém após a sinterização a 1300°C, quando são formadas novas fases.

A adição de Cu tende a potencializar a sinterização em ambas as faixas de temperatura, corroborando com as microestruturas observadas.



Fig.6. Difratogramas de pós (esquerda) e pastilhas sinterizadas Cu-Ni-YSZ com aditivos de metais refratários.

Sinterização por Superfície Ativada - SSA

Os valores de densidades sinterizadas e perdas de massa em função da temperatura e da pressão parcial de oxigênio a 1200°C para cada grupo de amostras é reunida nos gráficos da Fig.7. Observa-se que as pastilhas de Ni-YSZ, Cu-Ni(27µm)-YSZ e a amostra que contém Mo atingem maior densificação com 5%vol de H₂O_v, correspondendo a Po₂=5,82.10⁻⁶ atm, comparáveis às densidades sinterizadas obtidas pela sinterização a 1300°C sob argônio. O material Cu-Ni(3µm)-YSZ mostra um comportamento menos pronunciado sob as condições SSA, com maior densificação a 1300°C sob argônio. Os cermets aditivados com W, Nb e, parcialmente, Ta, densificam mais intensamente sob argônio, uma vez que as camadas dos respectivos óxidos formados em maiores potenciais de oxigênio são mais estáveis e atuam como barreiras à sinterização. De modo geral, o processo SSA é ativado quando há a formação dos óxidos mais voláteis MoO₃ e NiO em potenciais de oxigênio da mesma ordem de grandeza para a formação dos mesmos (~10⁻⁶ atm). A amostra AAg2, aditivada com o metal de menor ponto de fusão, densifica em menor temperatura (1100°C) via SSA. Em temperaturas mais elevadas, a evaporação deste metal é excessiva, prejudicando a retração. A consolidação de cermets a base de Ni-YSZ para emprego como anodos SOFC pode ser obtida pelo processo SSA, que permite reduzir a temperatura de sinterização usual (1300-1450°C) em mais de 300°C. A maior parte dos cermets estudados atinge a densidade especificada já a 1000°C/1h em modo SSA.



Fig.7. Resultados de densificação e perda de massa de cermets submetidos ao processo de sinterização por superfície ativada – SSA.

CONCLUSÕES

O processo combinado MA-SSA conduz diretamente a pós e corpos sinterizados adequados para aplicações com anodos SOFC. O estudo de cinética de sinterização e a caracterização de pastilhas sinterizadas indicam que a adição de Cu promove a densificação e causa o refino da microestrutura. A adição de metais refratários é eficaz no sentido de evitar a formação prematura de liga Cu-Ni no pó moído em alta energia. Entretanto, nas condições e composições estudadas, a liga é formada após a sinterização em altas temperaturas. Os aditivos Ag, W, Cu, Mo, Nb e Ta, nessa ordem, promovem a sinterização em menores temperaturas. O processo de sinterização por superfície ativada (SSA) é eficaz em termos de elevar a densificação em menores temperaturas, especialmente se algum componente produz um óxido volátil. O processo combinado MA-SSA é promissor quanto à preparação de cermets para emprego em anodos SOFC de alto desempenho.

Agradecimentos: FAPESP, FINEP, CNPq, CAPES

REFERÊNCIAS

- [1] Minh, N.Q. J. Am. Ceramic Soc. 76 [3], 563-88 (1993).
- [2] Atkinson, A. et all. Nature Materials 3, 1, (2004).
- [3] Sankar, J., Xu, Z., Yarmolenko, S. FY 2005 Progress Report for Heavy Vehicle Propulsion Materials, 89-97, (may 2006).

- [4] Sun,C.,Stimming,U. J.Power Sources 2007, oi:10.1016/j.jpowsour.2007.06.086
- [5] Restivo, T.A.G., Mello-Castanho, S.R.H. Journal of Power Sources 185 (2008) 1262–1266.
- [6] Restivo, T.A.G., Mello-Castanho, S.R.H. Materials Science Forum Vols. 591-593 (2008) pp 514-520.
- [7] Hong, H.S. et all. Journal of Power Sources 149, 84–89 (2005).
- [8] Hong, H.S. et all. Materials Science Forum Vols. 486-487 (2005) pp. 662-665.
- [9] Lee, S. et al., J. Alloys Compd. (2007), doi:10.1016/j.jallcom.2007.08.022
- [10] Wilkenhoener, R. Journal Of Materials Science 34, 257–265 (1999).
- [11] Cho, H. J., Choi, G. M. Journal of Power Sources 176 (2008) 96–101.
- [12] Macet, J., Novosel, B., Mannsek, M. J. European Ceram. Soc. 27 (2007) 487-91.
- [13] M.D. Gross, J.M. Vohs, R.J. Gorte. Electrochmica Acta, 52 (5) (2007), 1951-57.
- [14] Fukai, Y. The Metal-Hydrogen System. Springer, 1993.
- [15] Restivo, T.A.G., Tese de Doutorado, Escola Politécnica USP, 106p. (2003).
- [16] Restivo, T.A.G., Capocchi, J.D.T., J. Nuclear Materials 334, 189-194 (2004).
- [17] Sorensen, O. T. J. Thermal Analysis, vol. 38, 213-228, 1992.
- [18] Husum, P. L., Sorensen, O. T.. Thermochimica Acta, vol.114, 131-138, 1987.
- [19] Guedes E Silva, C. C., Carvalho, F.M.S., Restivo, T. A. G. Estudo dos Mecanismos de Difusão em Cerâmicas a Base de Alumina. In: 14^a CBECIMAT, Águas de São Pedro, SP, Brasil, dez. 2000.
- [20] Restivo, T.A.G. Pagano Jr, L. Sintering studies on the UO₂.Gd₂O₃ system using SID method, In: Conference on Characterization And Quality Control Of Nuclear Fuels 2002, Hyderabad, India, 2003.
- [21] Restivo, T.A.G., Pagano Jr., L. Effect Of Additives On The Sintering Kinetics Of The UO₂.Gd₂O₃ System, In: TCM Brussels, oct 2003.
- [22] El Sayed Ali, M. Sorensen, O.T. Riso-R-518 (1985). 12p.
- [23] Wang, H., Liu, X., Chen, F. G., Meng, Sorensen, O.T. J. Am. Ceram. Soc.. 81[3] 781-84 (1998).
- [24] Bellon, O. Dilatometric Sintering Studies of Zirconia Toughened Ceramics. Centre for Advanced Technical Ceramics. Ecole Nationale Superieure de Ceramiques Industrielles. Risoe National Laboratory. 1991.
- [25] Yan, R. et al. Materials Letters 60 (2006) 3605–360.

MULTI-METALLIC ANODES FOR SOLID OXIDE FUEL CELL APPLICATIONS

ABSTRACT

A new method for direct preparation of materials for solid oxide fuel cell anode – Ni-YSZ cermets – based on mechanical alloying (MA) of the original powders is developed, allowing to admix homogeneously any component. Additive metals are selected from thermodynamic criteria, leading to compacts consolidation through sintering by activated surface (SAS). The combined process MA-SSA can reduce the sintering temperature by 300°C, yielding porous anodes. Densification mechanisms are discussed from quasi-isothermal sintering kinetics results. Doping with Ag, W, Cu, Mo, Nb, Ta, in descending order, promotes the densification of pellets through liquid phase sintering and evaporation of metals and oxides, which allow reducing the sintering temperature. Powders and pellets characterization by electronic microscopy and X-ray diffraction completes the result analyses.

Key-words: cermet, mechanical alloying, sintering by activated surface