

Co-sinterização de bi-camadas anodo/eletrólito para células a combustível de óxido sólido

P. P. B. Neto¹; J. P. F. Grilo¹; G. L. Souza²; D. A. Macedo³
C. A. Paskocimas^{1,3}; R. M. Nascimento^{1,3}

¹Curso de Graduação em Engenharia de Materiais

²Curso de Graduação em Engenharia Química

³Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, CP 1524

Campus Universitário, Lagoa Nova, Natal, RN, 59072-970

pbritoneto@gmail.com

RESUMO

A redução da temperatura de operação das células a combustível de óxido sólido (CCOS) para a faixa entre 500 e 700°C é um dos desafios que mais tem despertado os interesses de pesquisa na área de CCOS nos últimos anos. Neste contexto, a bi-camada anodo/eletrólito composta por um suporte poroso à base de Ni-céria dopada (anodo) e um eletrólito de céria dopada com gadolínia (CGO); se apresenta como uma das configurações de meia-célula mais promissoras para a produção de energia elétrica na lógica de funcionamento de uma CCOS. Neste trabalho, filmes de CGO foram satisfatoriamente preparados sobre substratos de NiO-CGO utilizando os recursos da técnica screen-printing. As bi-camadas foram co-sinterizadas entre 1350 e 1450°C por 4 h e então caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (EDS). Os resultados indicaram boa aderência na interface filme/substrato e ausência de trincas nos filmes.

Palavras-chave: Co-sinterização, anodo, eletrólito, serigrafia, microestrutura.

INTRODUÇÃO

A célula a combustível (CaC) é um dispositivo eletroquímico que transforma continuamente a energia química de certos combustíveis em energia elétrica. O combustível é geralmente o hidrogênio ou um composto que o contenha e o gás oxidante pode ser o próprio oxigênio atmosférico. Dente as principais vantagens das células a combustível estão a altamente eficiência, principalmente quando há sistemas de co-geração de energia, e o fato de

serem dispositivos ambientalmente amigáveis. A estrutura central de uma CaC é composta por dois eletrodos (anodo e catodo), separados por um eletrólito. As principais funções do eletrólito são atuar como membrana condutora (iônica ou protônica) e separar o combustível do oxidante. As aplicações mais importantes para as CaC são as centrais de produção de eletricidade, principalmente na forma distribuída, veículos elétricos motorizados e equipamentos elétricos portáteis [1,2]. Dentre os vários tipos de CaC, as células a combustível de óxido sólido (CCOS) tem despertado especial interesse, devido à sua alta flexibilidade de combustíveis, uso de materiais não nobres, resistência a contaminantes, alta eficiência e possibilidade de projeto em ampla faixa de potências (desde miliwatts a megawatts) [2].

As elevadas temperaturas de operação a que estes dispositivos são submetidos são responsáveis por inúmeros problemas, tais como sinterização de eletrodos, difusão interfacial entre eletrólito e eletrodos e tensões mecânicas associadas a diferentes coeficientes de expansão térmica [3,4]. Desta forma, a redução da temperatura de funcionamento das CCOSs para a gama de 500-700 °C é um dos principais temas de pesquisa em CCOS atualmente. A redução da temperatura de operação implica em aumentar o tempo de vida destes dispositivos, sobretudo diminuindo a degradação dos materiais e aumentando as opções de escolha de materiais de eletrólito, eletrodos, interconectores e selantes. Em contrapartida, diminuir a temperatura de operação de 1000°C para a faixa entre 500 e 700°C implica em maiores perdas ôhmicas associadas com a baixa condutividade iônica de eletrólitos convencionais, como a zircônia estabilizada com ítria (YSZ), nesta faixa de temperatura. Neste contexto, dois caminhos têm sido comumente adotados a fim de reduzir as perdas ôhmicas do eletrólito: adotar materiais com condutividade iônica superior à da YSZ, tais como a céria dopada com íons de terras raras (CGO – céria dopada com gadolínio, por exemplo), e reduzir a espessura do eletrólito [5,6].

A configuração de CCOS suportada no anodo, apresentando um filme micrométrico do eletrólito, é o design que mais tem despertado o interesse dos pesquisadores nos últimos anos. Nesta configuração o anodo deve ter resistência mecânica suficiente e porosidade adequada para permitir o transporte de gases, por outro lado, o eletrólito deve ser denso a fim de evitar o

contato entre os gases oxidante (catodo) e combustível (anodo) [7]. Dentre as principais técnicas para a preparação de filmes de eletrólitos estão a deposição química a vapor (CVD), deposição por pulverização (sputtering), deposição a laser, colagem de barbotina, serigrafia (screen-printing), dip coating e spin coating. Cada técnica tem suas vantagens e desvantagens [8]. Este trabalho apresenta os resultados preliminares dos estudos de co-sinterização de bi-camadas anodo/eletrólito usando a técnica de serigrafia (screen-printing). As interfaces obtidas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (EDS).

MATERIAIS E MÉTODOS

Os pós de eletrólito e anodo utilizados neste trabalho, apresentando composições $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ (CGO) e $\text{NiO-Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ (NiO-CGO), respectivamente, foram obtidos pelo métodos dos precursores poliméricos. Detalhes dos procedimentos de síntese destes materiais podem ser encontrados em trabalho anterior [9]. Os pós de NiO-CGO calcinados a 700°C por 0,5 hora foram prensados uniaxialmente (32 MPa) e pré-sinterizados a 1000°C por 1 h a fim de produzir substratos com resistência mecânica suficiente para o manuseio. O pó de CGO calcinado a 800°C por 2 horas foi misturado com um veículo serigráfico (Quimiceram – Portugal), na proporção de 1g de CGO para 1 mL do veículo, a fim de produzir uma tinta serigráfica para deposição de filmes por serigrafia. A tinta serigráfica foi depositada sobre os substratos de NiO-CGO pré-sinterizados a fim de produzir bi-camadas CGO/NiO-CGO. Após secagem à temperatura de 60 °C por 2 horas, as bi-camadas foram co-sinterizadas entre 1350 e 1450 °C por 4 horas, usando taxas de aquecimento e resfriamento de 2 °C/min. A caracterização microestrutural das das seções transversais foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (Hitachi TM-3000) e espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (EDS).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A combinação entre o método screen-printing e a técnica de co-sinterização tem se revelado uma maneira eficiente e muito elegante para a obtenção de bi-camadas anodo/eletrólito com potencial aplicação em células a combustível de óxido sólido. Nestes casos, substratos do composto NiO-CGO, precursor do cermet Ni-CGO, são prensados e pré-sinterizados para atuarem como suporte cerâmico para os filmes de CGO depositados por screen-printing. Esta associação de técnicas consiste em uma rota simples e muito atrativa para a confecção de filmes de CGO sobre substratos porosos de NiO-CGO. A Figura 1 apresenta uma micrografia típica da seção transversal, obtida por microscopia eletrônica de varredura, após co-sinterização da bi-camada CGO (eletrólito)/NiO-CGO (anodo) a 1350°C. Como pode ser observado, o método screen-printing permite a obtenção de filmes de CGO com espessura entre 50 e 70 μm . A excessiva porosidade do filme, tornando-o inapto para aplicação como eletrólito em células a combustível de óxido sólido, é atribuída ao alto teor de orgânicos do veículo serigráfico usado na confecção da tinta de CGO. As propriedades físico-químicas de tintas serigráficas de CGO estão sob investigação.

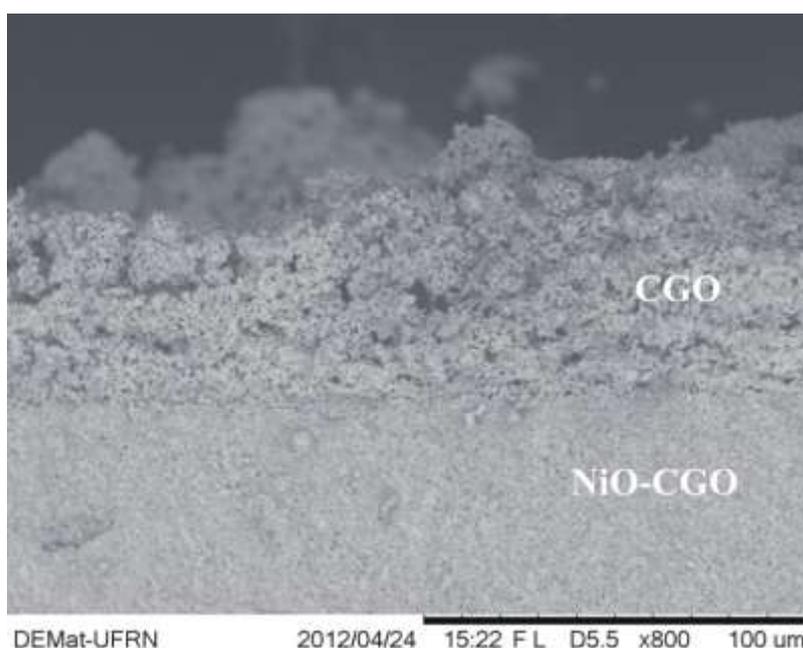


Figura 1. Seção transversal da bi-camada CGO/NiO-CGO co-sinterizada a 1350°C.

A composição química do filme de CGO e do substrato de NiO-CGO co-sinterizados a 1350°C foi avaliada por EDS, sendo ilustrada nas Figuras 2 e 3. Como pode ser observado, não há outros elementos químicos além dos esperados no filme (Ce, Gd e O) e no substrato (Ni, Ce, Gd e O), indicando que as etapas de síntese de pós e sinterização das bi-camadas foram realizadas com sucesso.

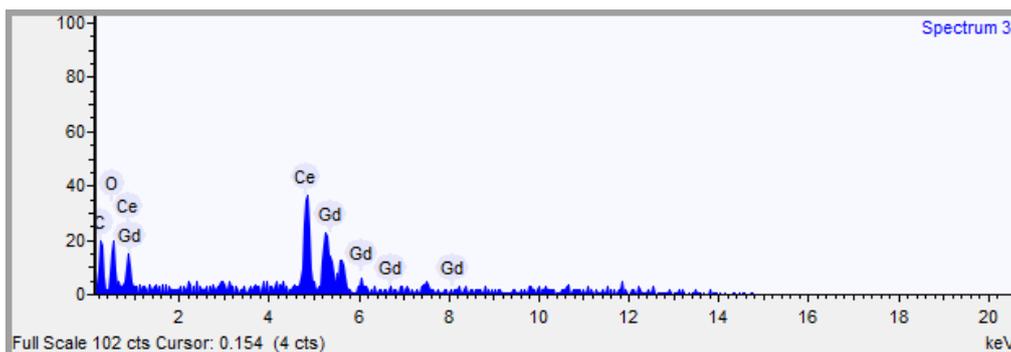


Figura 2. Análise química do filme de CGO, realizada por EDS.

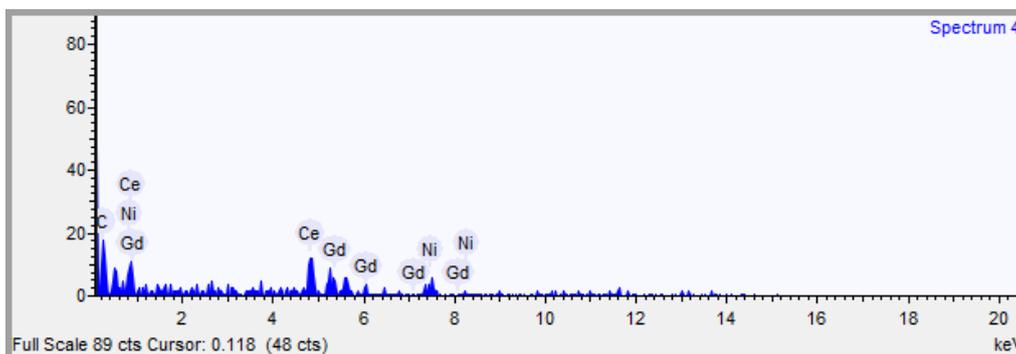


Figura 3. Análise química do substrato de NiO-CGO, realizada por EDS.

O efeito da temperatura de sinterização na microestrutura da interface filme/substrato pode ser observado na Figura 4. Embora o filme de CGO ainda não apresente características microestruturais favoráveis para atuar como eletrólito sólido de uma CCOS, por razão anteriormente mencionada, é evidente a diminuição de sua porosidade com o aumento da temperatura de sinterização de 1350 para 1450°C. Mesmo após sinterização em temperaturas tão altas como 1450°C (Fig. 4c), o CGO ainda apresenta grãos em escala submicrométrica, evidenciando a característica nanométrica do material particulado obtido pelo método dos precursores poliméricos. A partir destas

micrografias fica evidente a eficiência da combinação entre as técnicas de co-sinterização e serigrafia para a obtenção de bi-camadas anodo/eletrólito com excelente adesão na interface filme/substrato e ausência de trincas no filme de CGO. Como a porosidade dos filmes, definida como a porcentagem de área de poros em relação à área total do eletrólito, visivelmente excede 10%, estudos estão sendo desenvolvidos a fim de produzir novos eletrólitos com densidade relativa superior a 95%. Esta é a faixa de porosidade ($< 5\%$) que um eletrólito sólido deve apresentar a fim de cumprir com o seu papel de evitar o contato direto entre os gases oxidante e redutor, alimentados no catodo e anodo de uma CCOS, respectivamente.

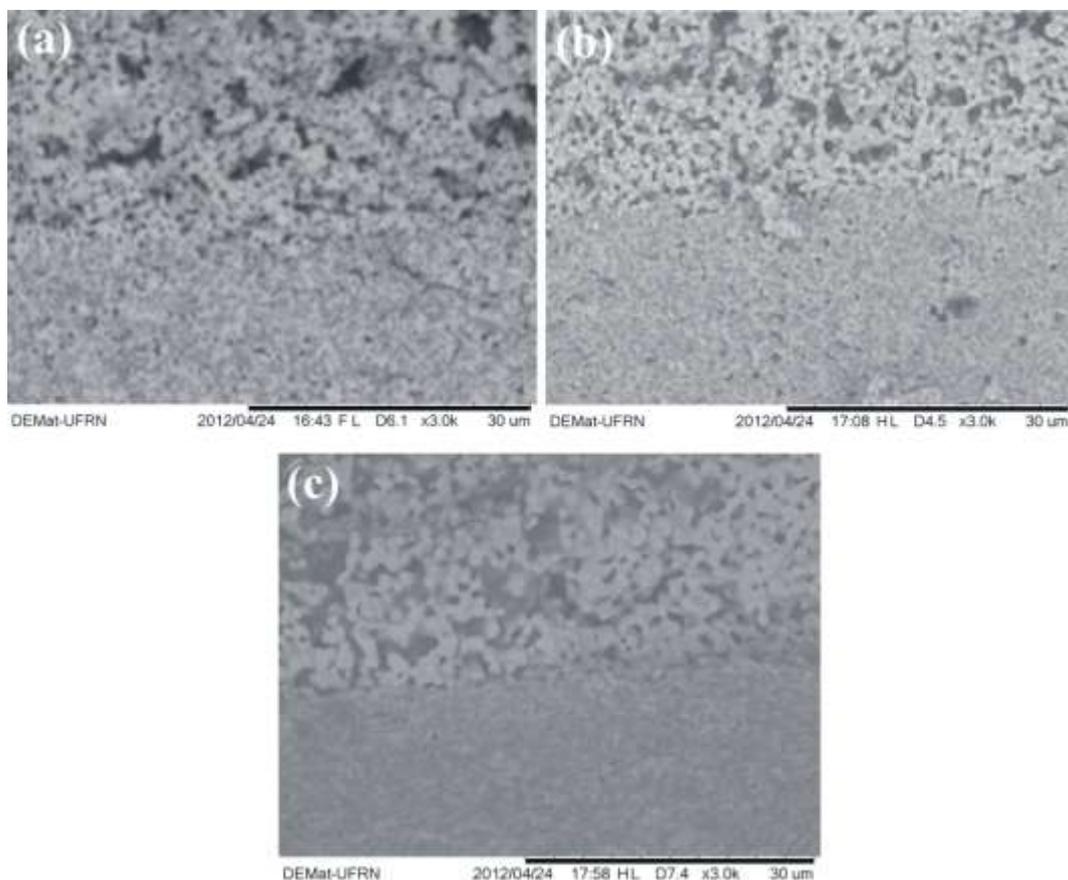


Figura 4. Micrografias das interfaces filme (CGO)/substrato (NiO-CGO) co-sinterizadas a diferentes temperaturas: (a) 1350, (b) 1400 e (c) 1450°C.

A avaliação qualitativa do elemento Ni na interface filme/substrato foi realizada em 1 dimensão ao longo de 19 µm. Como pode ser observado na Fig. 5, os primeiros 7 µm a partir do substrato concentram a grande parte de Ni

devida ao material de anodo. A pequena ocorrência de Ni acima de 9 μm a partir do substrato sugere que o níquel do anodo pode difundir para os grãos do filme de CGO, e esta hipótese é tão mais evidente quanto maior é a temperatura de co-sinterização. Simultaneamente, uma contra difusão dos elementos Ce e Gd pode ocorrer do filme para o substrato. Desta forma, é de se esperar que haja uma zona de difusão (poucos microns) contendo os elementos Ni, Ce e Gd entre as camadas puramente de eletrólito e anodo. Esta variação composicional na interface anodo/eletrólito afeta as propriedades de transporte (condutividade iônica/eletrônica) dos componentes da célula a combustível, podendo, por exemplo, contribuir para diminuir a condutividade iônica do filme de CGO e, conseqüentemente degradar o desempenho da CCOS [10].

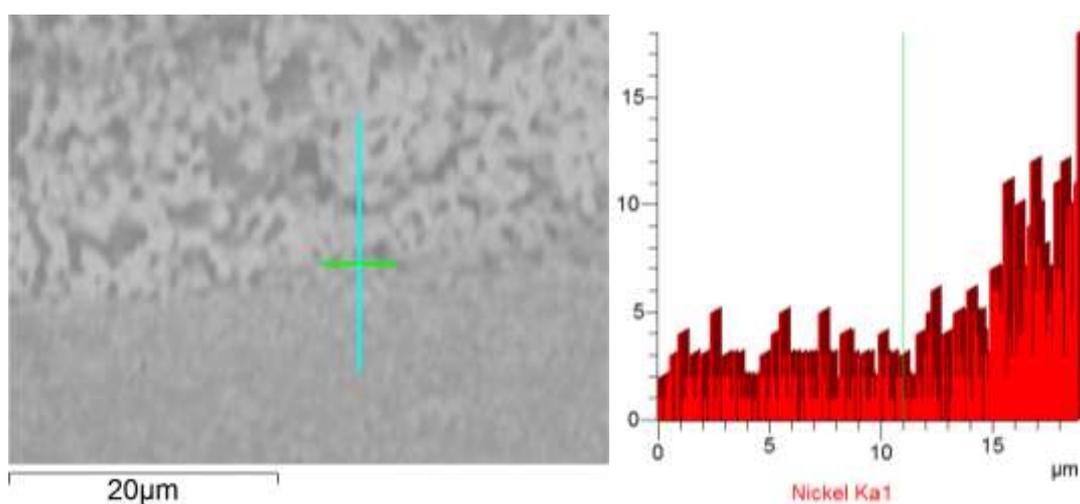


Figura 5. Análise química em linha na interface filme/substrato co-sinterizada a 1450°C.

A Figura 6 ilustra as imagens obtidas por MEV, no modo de elétrons retro-espalhados, para os substratos sinterizados entre 1350 e 1450°C. Uma microestrutura consistindo das fases NiO (cinza escuro) e CGO (cinza claro) homogeneamente dispersas coincide com aquela previamente observada para anodos derivados de nanopartículas obtidas por *one step synthesis* [9]. A característica microestrutural diferenciada destes substratos, quando comparados àqueles obtidos por mistura mecânica de óxidos, contribui para

maximizar a extensão dos contornos de tripla fase (Ni – CGO – gás) e assim melhorar o desempenho eletroquímico do anodo.

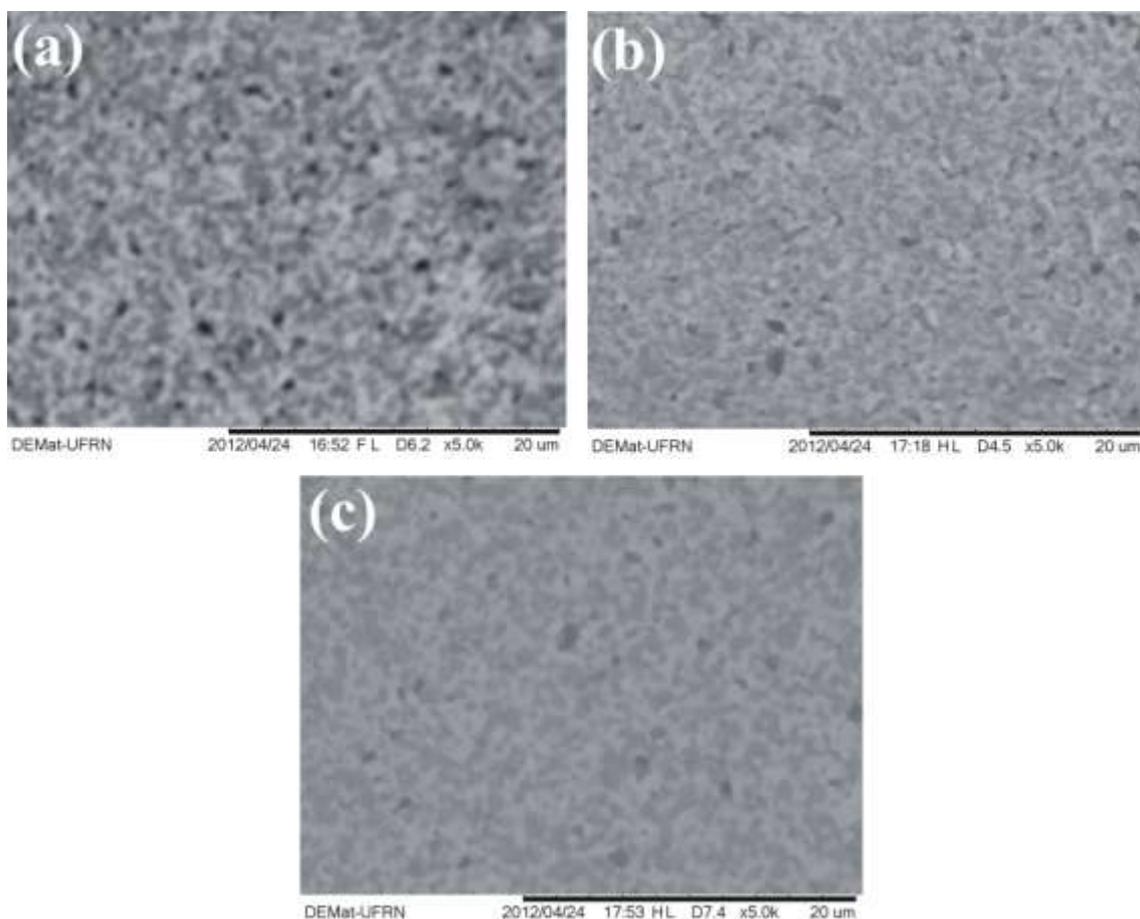


Figura 6. Seções transversais dos substratos NiO-CGO sinterizados a diferentes temperaturas: (a) 1350, (b) 1400 e (c) 1450°C.

CONCLUSÕES

Pós de CGO e NiO-CGO obtidos pelo método dos precursores poliméricos foram satisfatoriamente utilizados na preparação de bi-camadas anodo/eletrólito para aplicação em CCOS. A característica nanométrica dos materiais de partida foi constatada com base na existência de grãos submicrométricos após sinterização a temperaturas tão altas como 1450°C. As propriedades físico-químicas do veículo serigráfico podem comprometer a densificação dos filmes de CGO, tornando-os inadequados para aplicação como eletrólitos de CCOS. A difusão do elemento Ni, do anodo para o

eletrólito, deve ser controlada a fim de não comprometer a condutividade iônica do filme de CGO.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao suporte financeiro dado pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP – PRH 30) para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] MINH, N.Q., “Ceramic Fuel Cells”, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 76, pp. 563, 1993.
- [2] SINGHAL, S.C., “Science and Technology of Solid-Oxide Fuel Cells”, *MRS Bulletin*, v. 25, pp. 16, 2000.
- [3] M.J. JORGENSEN, P. HOLTAPPELS, C.C. APPEL. **J. Appl. Electrochem.**, vol. 30, 411, 2000.
- [4] S.D. KIM, S.H. HYUN, J. MOON, J.H. KIM, R.H. SONG. **J. Power Sources**, vol. 139, 67, 2005.
- [5] Q.L. LIU, K.A. KHOR, S.H. CHAN, X.J. CHEN. **J. Power Sources**, vol. 162, 1036, 2006.
- [6] K. WIJK, C.R. SCHMIDT, S. FAALAND, S. SHAMSILI, M.A. EINARSRUD, T. GRANDE. **J. Am. Ceram. Soc**, vol. 82, 721, 1999.
- [7] Q. ZHU, B. FAN. **Solid State Ionics**, vol. 176, 889, 2005.
- [8] DING C., LIN H., SATO K., HASHIDA T. **Journal of Membrane Science**, vol. 350, 1.
- [9] B. CELA, D. A. MACEDO, G. L. SOUZA, A. E. MARTINELLI, R. M. NASCIMENTO, C. A. PASKOCIMAS. **Journal of Power Sources**, vol. 196, 2539, 2011.
- [10] Z. P. LI, T. MORI, G. J. AUCHTERLONIE, J. ZOU, J. DRENNAN, M. MIYAYAMA. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 509, 9679, 2011.

CO-SINTERING OF CGO/NIO-CGO BILAYERS FOR SOLID OXIDE FUEL CELL

ABSTRACT

Reducing the operating temperature of solid oxide fuel cells (SOFC) for the range between 500 and 700°C is one of the challenges which more has aroused the interest of research in SOFC in recent years. In this context, the bilayer anode/electrolyte composed of a porous support based on Ni-doped ceria (anode) and a ceria doped gadolinia (CGO) electrolyte, presents itself as one of the half-cell configurations of the most interest towards the production of electricity in the operating logic of a SOFC. In this work, CGO films were successfully prepared on NiO-CGO substrates using the resources of the screen-printing technique. The bi-layers were co-sintered between 1350 and 1450 ° C for 4 h and then characterized by scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The results showed good adhesion at the film/substrate interface and no cracks in the films.

Keywords: co-sintering, anode, electrolyte, screen-printing, microstructure.