

Estudo de interfaces CGO/Ni-CGO obtidas por brush painting

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

Céria dopada com gadolínio (CGO) e cermets Ni-CGO estão entre os materiais mais estudados para aplicação como eletrólito e anodo de células a combustível de óxido sólido (SOFC) que operam na faixa de temperatura entre 500 e 750 °C. Neste trabalho, filmes de CGO foram obtidos sobre substratos pré-sinterizados de NiO-CGO. Os filmes foram depositados por brush painting de uma suspensão alcoólica de pós sintetizados pelo método dos precursores poliméricos. Os substratos foram preparados utilizando um nanocompósito in situ, obtido a partir de uma rota química de síntese em uma etapa. Diferentes interfaces eletrólito/anodo foram obtidas por co-sinterização de bi-camadas CGO/NiO-CGO na faixa de temperatura entre 1300 e 1400 °C. As interfaces CGO/NiO-CGO foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva. Os resultados da caracterização microestrutural indicaram que um filme denso do eletrólito, apresentando boa aderência ao compósito NiO-CGO pode ser obtido após co-sinterização da interface CGO/NiO-CGO a 1400 °C por 4 horas.

Palavras-chave: Co-sinterização, filmes de CGO, NiO-CGO, microestrutura, SOFC.

INTRODUÇÃO

Células a combustível (CaC) são dispositivos que convertem a energia de uma reação química envolvendo um combustível e um oxidante em eletricidade e calor, por combinação eletroquímica destes reagentes. O combustível é geralmente o hidrogênio e o gás oxidante pode ser o próprio oxigênio atmosférico. Dentre 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 de íons e/ou prótons e separar os gases combustível e 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 entre 500 e 700 °C, ou ainda menores temperaturas, 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, spin coating e a pintura a pincel (brush painting). Cada técnica tem suas vantagens e desvantagens [8]. Este trabalho apresenta nossos resultados preliminares dos estudos de co-sinterização de bi-camadas anodo/eletrólito usando a técnica de brush painting. As interfaces obtidas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (EDS).

MATERIAIS E MÉTODOS

O pó do material de eletrólito $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ (CGO) usado neste trabalho foi obtido pelo método dos precursores poliméricos. O pó precursor do anodo (NiO-CGO) foi sintetizado por uma rota de síntese em uma etapa, também utilizando a rota 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 h 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. Uma suspensão consistindo de 10% em massa do pó de CGO calcinado a 800 °C por 2 horas foi preparada por dispersão ultrassônica em álcool etílico. A suspensão obtida foi depositada por brush painting 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 seções transversais foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (Hitachi TM-3000) e espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (EDS).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Embora o método de pintura com pincel (brush painting) seja largamente utilizado na preparação de eletrodos porosos (ex: Pt, Ag e Au) para a

caracterização elétrica de eletrólitos cerâmicos para células a combustível, ele tem sido pouco usado na deposição de eletrólitos densos sobre substratos porosos. Neste trabalho, a combinação entre o método brush painting e a técnica de co-sinterização tem se revelado uma maneira eficiente para a obtenção de bi-camadas CGO/NiO-CGO com potencial aplicação em células a combustível de óxido sólido. Substratos do composto NiO-CGO, precursor do cermet Ni-CGO, foram prensados e pré-sinterizados a 1000 °C, atuando como suportes cerâmicos para a deposição dos filmes de CGO. 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 as micrografias das seções transversais das bi-camadas CGO/NiO-CGO obtidas após sinterização entre 1300 e 1400°C. Como pode ser observado, o método brush painting permite a obtenção de filmes de CGO com espessura de aproximadamente 20 µm. Por se tratar de uma técnica manual de deposição de filmes, é difícil obter um bom controle da espessura, como pode ser observado na imagem para a bi-camada co-sinterizada a 1350 °C.

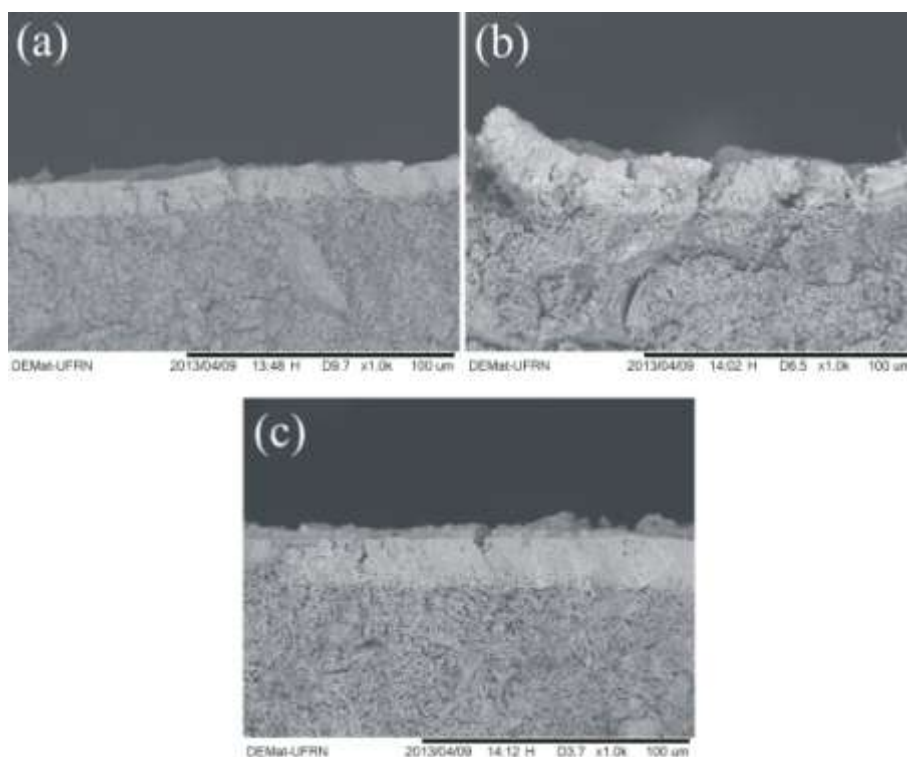


Figura 1. Micrografias das seções transversais das bi-camadas CGO/NiO-CGO co-sinterizadas a (a) 1300, (b) 1350 e (c) 1400°C.

O processo de densificação dos filmes de CGO aumenta com o aumento da temperatura de sinterização, como esperado. A excessiva porosidade dos filmes obtidos após sinterização abaixo de 1400 °C torna-os inaptos para aplicação como eletrólitos sólidos em células a combustível. Por outro lado, a microestrutura do filme sinterizado 1400 °C apresenta indícios de ser apta para atuar como barreira de separação entre os compartimentos do combustível (anodo) e do gás oxidante (catodo) de uma célula a combustível, como pode ser observado na Figura 2. A otimização das condições de deposição e tratamento térmico dos filmes de CGO estão sob investigação.

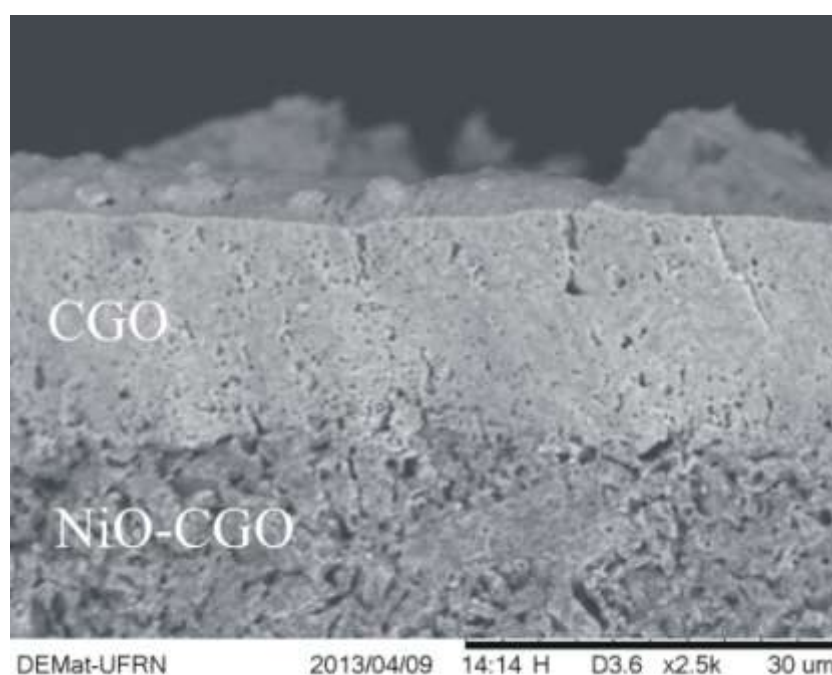


Figura 2. Micrografia da interface CGO/NiO-CGO co-sinterizada 1400 °C.

A composição química da interface filme/substrato co-sinterizada a 1400 °C foi avaliada por EDS, sendo ilustrada na Figura 3. Como pode ser observado, não há outros elementos químicos além dos esperados no filme (Ce e Gd) e no substrato (Ni, Ce, Gd), indicando que as etapas de síntese de pós e sinterização das bi-camadas foram realizadas com sucesso.

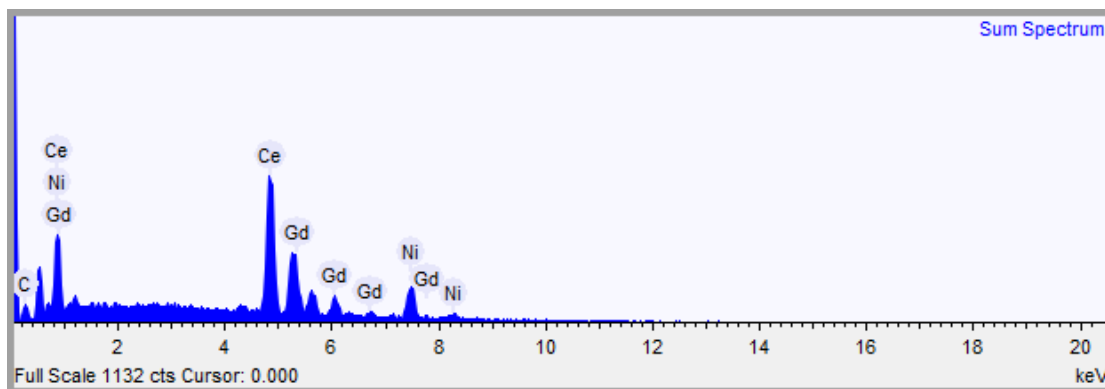


Figura 3. Análise química da interface filme/substrato.

O efeito da temperatura de sinterização na microestrutura do filme de CGO pode ser observado na Figura 4. Embora o filme ainda não apresente características microestruturais favoráveis para atuar como eletrólito, nomeadamente uma densidade relativa superior a 95%, é evidente a diminuição de sua porosidade com o aumento da temperatura de sinterização de 1300 para 1400 °C.

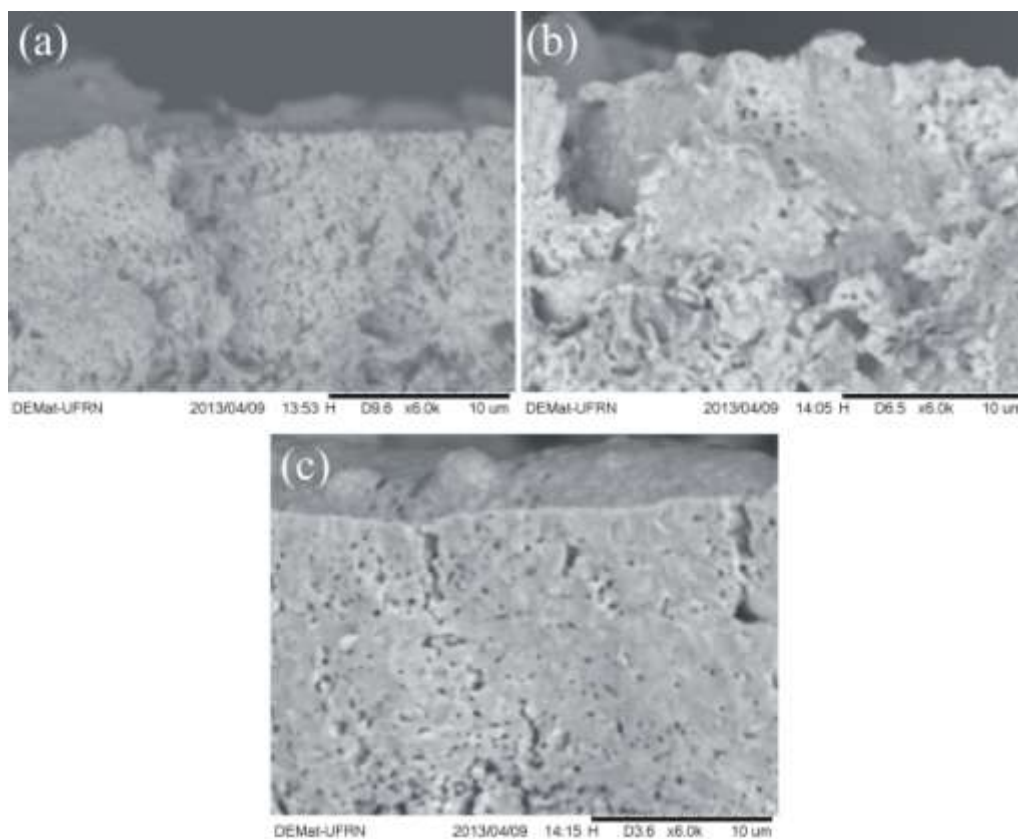


Figura 4. Microestrutura do filme de CGO em função da temperatura de sinterização: (a) 1300, (b) 1350 e (c) 1400°C.

Mesmo após sinterização em temperaturas tão altas como 1400°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 possibilidade de obtenção de filmes de CGO por combinação entre a técnica brush painting e processos de co-sinterização, com boa adesão na interface filme/substrato e melhoria microestrutural com o aumento da temperatura de sinterização. 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.

A avaliação qualitativa do elemento Ni na interface filme/substrato foi realizada espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (EDS). Como pode ser observado na Fig. 5, o substrato de NiO-CGO concentra a grande parte de Ni. A pequena ocorrência de Ni no filme de CGO sugere a ocorrência de difusão deste elemento para os grãos do filme de CGO, e esta hipótese é tão mais evidente para a maior temperatura de co-sinterização usada neste trabalho. 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].

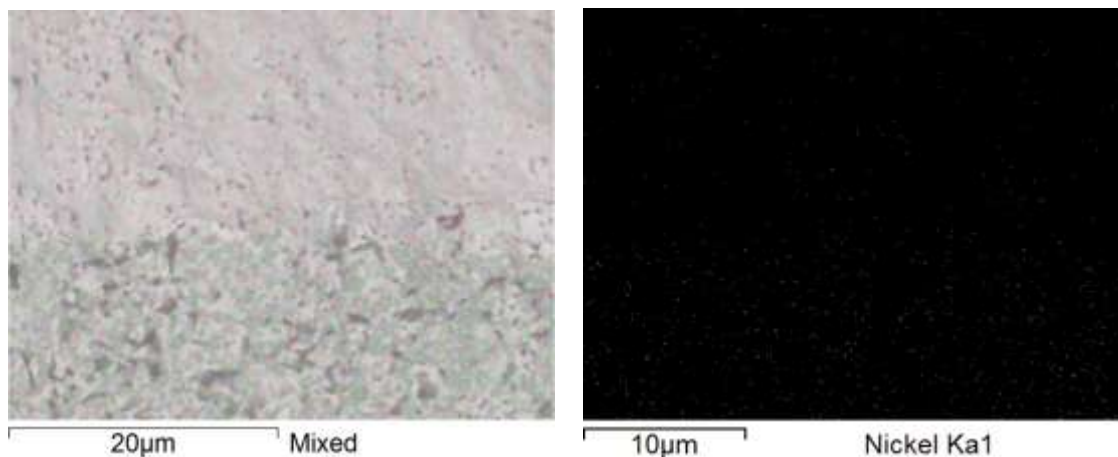


Figura 5. Análise química qualitativa do elemento Ni na interface filme/substrato co-sinterizada a 1400 °C.

CONCLUSÕES

Bi-camadas CGO/NiO-CGO foram obtidas utilizando uma combinação entre deposição de filmes por brush painting and co-sinterização filme/substrato. A característica nanométrica dos pós de CGO, obtidos pelo método dos precursores poliméricos, foi constatada com base na existência de grãos submicrométricos após sinterização a temperaturas tão altas como 1400 °C. Os filmes de CGO sinterizados a 1300 e 1350 °C apresentam porosidade excessiva, superior a 10%, estando inaptos para aplicação como eletrólitos de CCOS. A difusão do elemento Ni, constatada para a bi-camada obtida a 1400 °C, deve ser controlada a fim de não comprometer a condutividade iônica do 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. WIIK, 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.

STUDY OF CGO/NIO-CGO INTERFACES OBTAINED BY BRUSH PAINTING

ABSTRACT

Gadolinia doped ceria (CGO) and Ni-CGO cermets are among the most studied systems for application as SOFC anode and electrolyte materials operating in the temperature range between 500 and 750 °C. In this work, CGO films were obtained on pre-sintered NiO-CGO substrates. The films were deposited by brush painting an alcohol suspension of powders synthesized by the polymeric precursor method. The substrates were prepared using an in situ nanocomposite derived from a one step chemical route. Different electrolyte/anode interfaces were obtained by co sintering of bilayers between 1300 and 1400 °C. CGO/NiO-CGO interfaces were investigated by scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy. The results from the microstructural characterization showed that a dense electrolyte film, with good adherence to the NiO-CGO composite can be obtained after co-sintering of the interface at 1400 °C for 4 hours.

Keywords: co-sintering, CGO films, NiO-CGO, microstructure, SOFC.