

Preparação de meia-células LSCF/YSZ-Co₃O₄ por brush painting

J. P. F. Grilo¹; P. P. B. Neto¹; G. L. Souza²; L. M. P. Garcia³
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

grilo.jpf@gmail.com

RESUMO

La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ} (LSCF) e ZrO₂-Y₂O₃ (YSZ) são materiais intensivamente investigados como catodo e eletrólito de células a combustível de óxido sólido (SOFCs). Em uma SOFC, as camadas funcionais destes óxidos devem apresentar características microestruturas adequadas, como porosidade controlada (catodo) e máxima densificação (eletrólito). Neste trabalho, filmes porosos de LSCF foram preparados sobre substratos densos de YSZ contendo Co₃O₄ como aditivo de sinterização. O processo de deposição dos filmes ocorreu por brush painting de uma suspensão cerâmica contendo pós de LSCF sintetizados por uma combinação entre as rotas citrato e hidrotermal. Os filmes de LSCF foram sinterizados a 1000-1100 °C por 3 h. As meia-células LSCF/YSZ-Co₃O₄ obtidas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura. Com o aumento da temperatura de sinterização dos filmes observou-se uma considerável redução de suas porosidades e uma melhoria da aderência na interface filme/substrato.

Palavras chave: LSCF, YSZ, brush painting, microestrutura, SOFC.

INTRODUÇÃO

O catodo de uma célula a combustível é a interface entre o ar (ou oxigênio) e o eletrólito; suas principais funções são catalisar a reação de redução do oxigênio e conduzir os elétrons do circuito externo até o sítio da reação de redução. O catodo deve apresentar uma estrutura porosa similar ao anodo, permitindo o transporte de massa do gás reagente [1].

O catodo deve atender alguns requisitos básicos: alta condutividade elétrica; estabilidade química e dimensional em ambientes encontrados durante a fabricação e operação da célula; o coeficiente de expansão térmica deve ser

compatível com os dos demais componentes da célula; compatibilidade e mínima reatividade com o eletrólito e o interconector; porosidade controlada (30-40%) a fim de facilitar o transporte do gás oxidante para a interface catodo/eletrólito [2].

O óxido misto $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) é um material com estrutura do tipo pseudo-perovskita que tem atraído crescente atenção devido à sua propriedade mista de condutividade iônica e eletrônica [3]. Este material tem se tornado um excelente candidato como condutor para o cátodo da *IT-SOFC* (Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell.). Para esta aplicação, o eletrodo deve apresentar uma microestrutura com porosidade controlada para permeação do gás oxidante, homogênea distribuição granulométrica entre as partículas e boa compatibilidade química e térmica com os demais componentes [4]. No entanto, catodos de LSCFs devem ser cuidadosamente selecionados, porque eles têm um valor significativamente maior de coeficiente de expansão térmica (TEC) do que a tradicional manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM) e, em princípio, este defasamento pode levar a fenômenos de degradação durante os ciclos térmicos, conduzindo à delaminação do eletrodo [5].

A zircônia estabilizada totalmente na fase cúbica é um condutor puramente iônico em amplas faixas de temperatura e pressão parcial de oxigênio [6]. Em virtude disso, a zircônia totalmente estabilizada é empregada em diversas áreas como eletrólito sólido e suas aplicações mais importantes são em sensores de oxigênio e em células a combustível de óxido sólido. A zircônia estabilizada com ítria (ZEI), por exemplo, é até o momento o material cerâmico mais popular para uso em células a combustível de óxido sólido que operam a alta temperatura (800 – 1000 °C). Características como baixa condutividade eletrônica, alta condutividade iônica e excelente estabilidade química em atmosferas redutoras e oxidantes a altas temperaturas consagraram a forma cúbica da ZEI como o eletrólito preferido para SOFCs [7].

Como a simples adição de elementos estabilizantes não é suficiente para obter densidades adequadas (> 95% da teórica) a temperaturas de sinterização abaixo de 1400 °C, uma prática comumente desenvolvida tem sido a adição de aditivos de sinterização, que também auxiliam a co-sinterização de bi-camadas eletrólito/anodo, reduzindo os custos de fabricação de uma SOFC.

Diversos aditivos podem, por exemplo, ser utilizados como auxiliares de sinterização, evitando o crescimento de grãos ou promovendo a densificação em temperaturas mais baixas que as usuais [7-8].

Lewis et al. [9] estudaram adições de cobalto em pós comerciais de zircônia-8% mol ítria. Eles verificaram que a densificação produzida pelo aditivo é significativa, para sinterização a 1450 °C e altos teores de Co. Contudo, a condutividade das amostras diminuiu para todas as adições de cobalto. Silva e Muccillo [10] concluíram que a densidade da ZEI contendo cobalto aumenta para adições de Co até 0,05% em mol, e que a condutividade elétrica diminui com o aumento do teor do aditivo.

O presente trabalho reporta a preparação de filmes porosos de LSCF sobre substratos densos de ZEI contendo o aditivo Co_3O_4 . Os filmes foram obtidos por pintura com pincel (brush painting) de uma tinta contendo o pó obtido por uma combinação entre os métodos de síntese citrato e hidrotermal.

MATERIAIS E MÉTODOS

Substratos cerâmicos de YSZ- Co_3O_4 foram obtidos a partir de pós de zircônia estabilizada com 8% mol de ítria (8YSZ – Sigma Aldrich) e óxido de cobalto (Co_3O_4) usado como aditivo de sinterização. O óxido de cobalto foi sintetizado pelo método dos precursores poliméricos (método Pechini) usando nitrato de cobalto, ácido cítrico e etilenoglicol como materiais de partida. O pó precursor da fase Co_3O_4 foi calcinado a 800 °C por 2h. Uma formulação cerâmica de 8YSZ contendo 0,25% em massa de Co_3O_4 foi preparadas por moagem em moinho de bolas durante 24 h, prensada em matriz de 15 mm de diâmetro e então sinterizada a 1350 °C por 2 h. A microestrutura do substrato foi avaliada por DRX, MEV e densidade usando o método de Arquimedes.

Pós de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ (LSCF6428) foram obtidos por uma combinação de dois métodos de sínteses: a síntese dos citratos e a síntese hidrotermal convencional. Após pesagem dos reagentes nas proporções estequiométricas desejadas, os respectivos nitratos (lantânio, estrôncio, cobalto e ferro) foram dissolvidos em água destilada, sob agitação magnética e aquecimento a 60 °C. Depois da completa dissolução dos sais, o ácido cítrico foi adicionado na proporção 2:1 molar em relação ao total de cátions, ainda sob

agitação magnética e aquecimento até a completa homogeneização por aproximadamente 1h, resultando em uma solução transparente amarelada de pH = 3. Logo após a realização da síntese pelo método dos citratos, a solução obtida foi transferida para um reator hidrotermal. O volume da solução utilizada no reator foi de $\frac{1}{4}$ do volume interno total do reator para que ocorresse o equilíbrio das fases líquido-vapor. A solução depositada no reator foi submetida a aquecimento em um forno tipo mufla a 150 °C durante 3 h. O pó resultante foi seco em estufa a 75 °C durante 30 min e desaglomerado em almofariz. Posteriormente, o pó obtido foi calcinado durante 4h a 900°C.

Uma pasta cerâmica contendo o pó de LSCF, PEG 400 (Aldrich) e etanol foi preparada por dispersão ultrassônica. A suspensão obtida foi depositada por brush painting sobre os substratos de YSZ-Co₃O₄. Após secagem à temperatura de 60 °C por 2 horas, as bi-camadas foram co-sinterizadas a 1000 e 1100 °C por 3 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).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em nosso trabalho anterior, apresentado no último congresso Brasileiro de Cerâmica, observamos que o aumento do teor de cobalto até 0,25% em massa proporciona a obtenção de cerâmicas contendo apenas zircônia cúbica. A partir de 0,5% em massa do aditivo surge o primeiro pico de difração associado à zircônia monoclinica ($2\theta = 28,3^\circ$). Desta forma, constatamos que do ponto de vista estrutural, o máximo teor de Co₃O₄ aceitável em cerâmicas de 8ZEI, com vistas a aplicações como eletrólito sólido em SOFC, é 0,25%. A densidade relativa, obtida assumindo-se uma densidade teórica de 5,95 g/cm³ para a 8ZEI foi de 90% para a cerâmica sinterizada a 1350 °C. De acordo com a literatura, este é um valor aceitável para uma cerâmica de 8YSZ atuar como eletrólito sólido condutor de íons O²⁻. A Figura 1 apresenta uma micrografia da seção de fratura do substrato YSZ-Co₃O₄, evidenciando a ainda considerável porosidade existente.

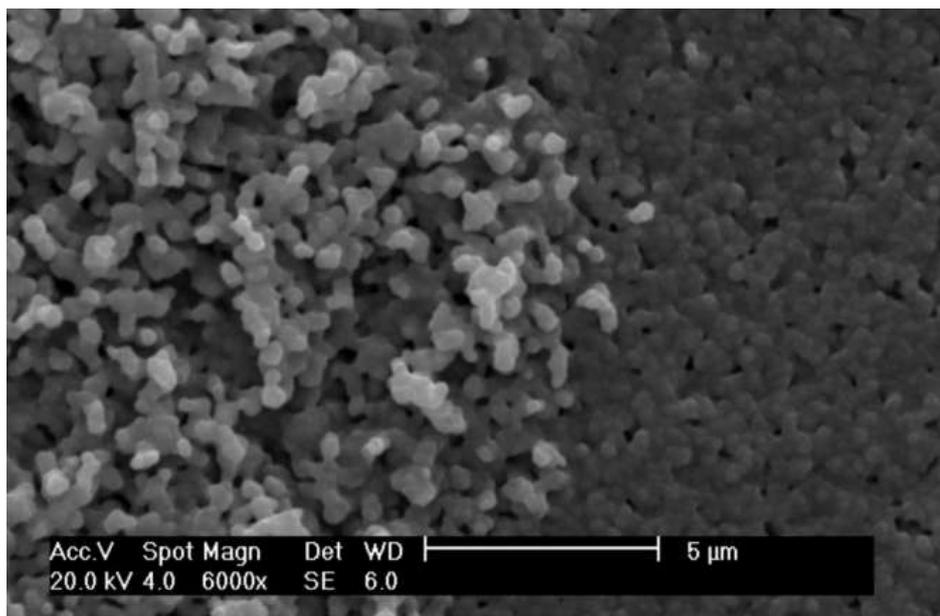


Figura 1. Seção de fratura do substrato YSZ-Co₃O₄ contendo 0,25% em massa de Co₃O₄ e sinterizado a 1350 °C.

As meia-células (bi-camadas) LSCF/YSZ-Co₃O₄ obtidas com o LSCF sintetizado pela rota citrato-hidrotermal foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura com o intuito de avaliar o efeito das condições de sinterização na microestrutura da superfície e na interface filme substrato. 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 filmes de LSCF. A Figura 2 apresenta uma micrografia típica da seção transversal da bi-camada filme/substrato obtida após sinterização a 1000 °C. Como pode ser observado, o método brush painting permite a obtenção de filmes com espessura de aproximadamente 10 µm. Por se tratar de uma técnica manual de deposição de filmes, é difícil obter um bom controle da espessura. O filme apresenta boa aderência com o substrato e ausência de trincas. Em estudos futuros, espera-se obter a faixa de espessura ideal para um catodo funcional de uma SOFC, indicada na literatura especializada como estando entre 30 e 35 µm, mediante a aplicação de 3 a 5 camadas da pasta cerâmica contendo o LSCF.

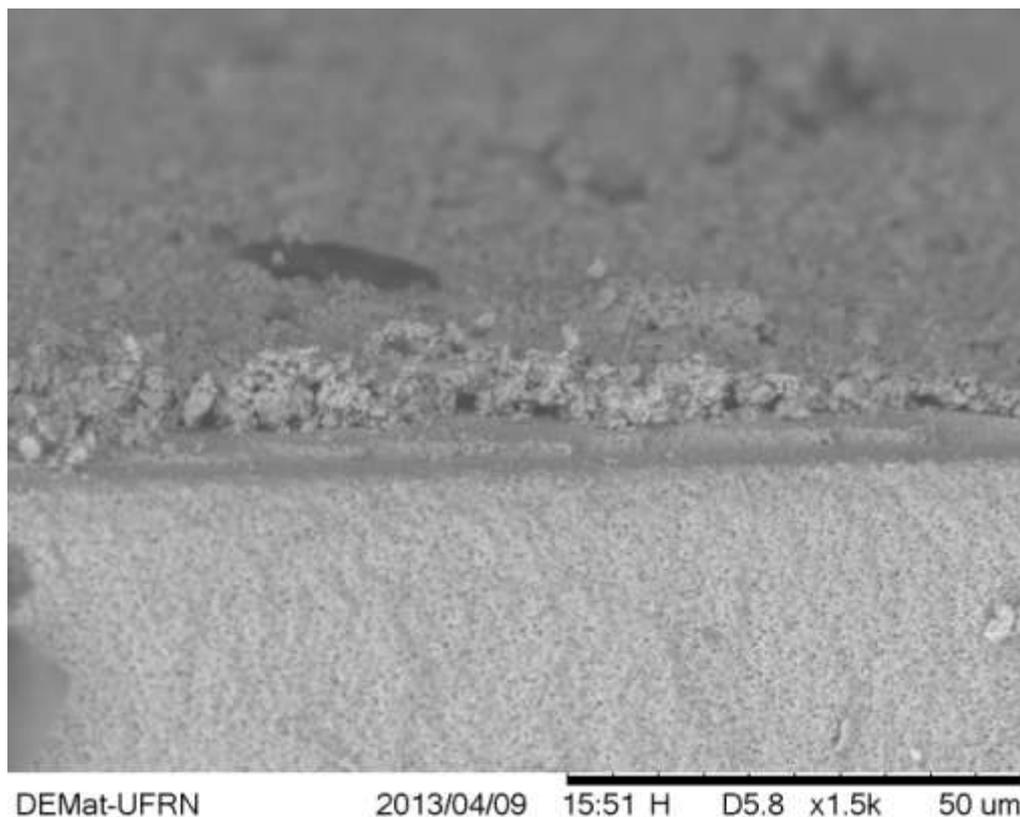


Figura 2. Micrografia da seção transversal da bi-camada sinterizada a 1000 °C.

De acordo com a figura 3, independente da temperatura de sinterização, ambos os eletrodos apresentam uma estrutura de poros uniformemente distribuída, favorável para a difusão de gases no catodo. Uma possível redução de porosidade, esperada pra temperaturas acima de 1100 °C, poderia ser detrimental para o bom desempenho eletroquímico do catodo, sobretudo devido a limitações de transporte de massa. A otimização das condições de deposição e tratamento térmico dos filmes de LSCF está sob investigação.

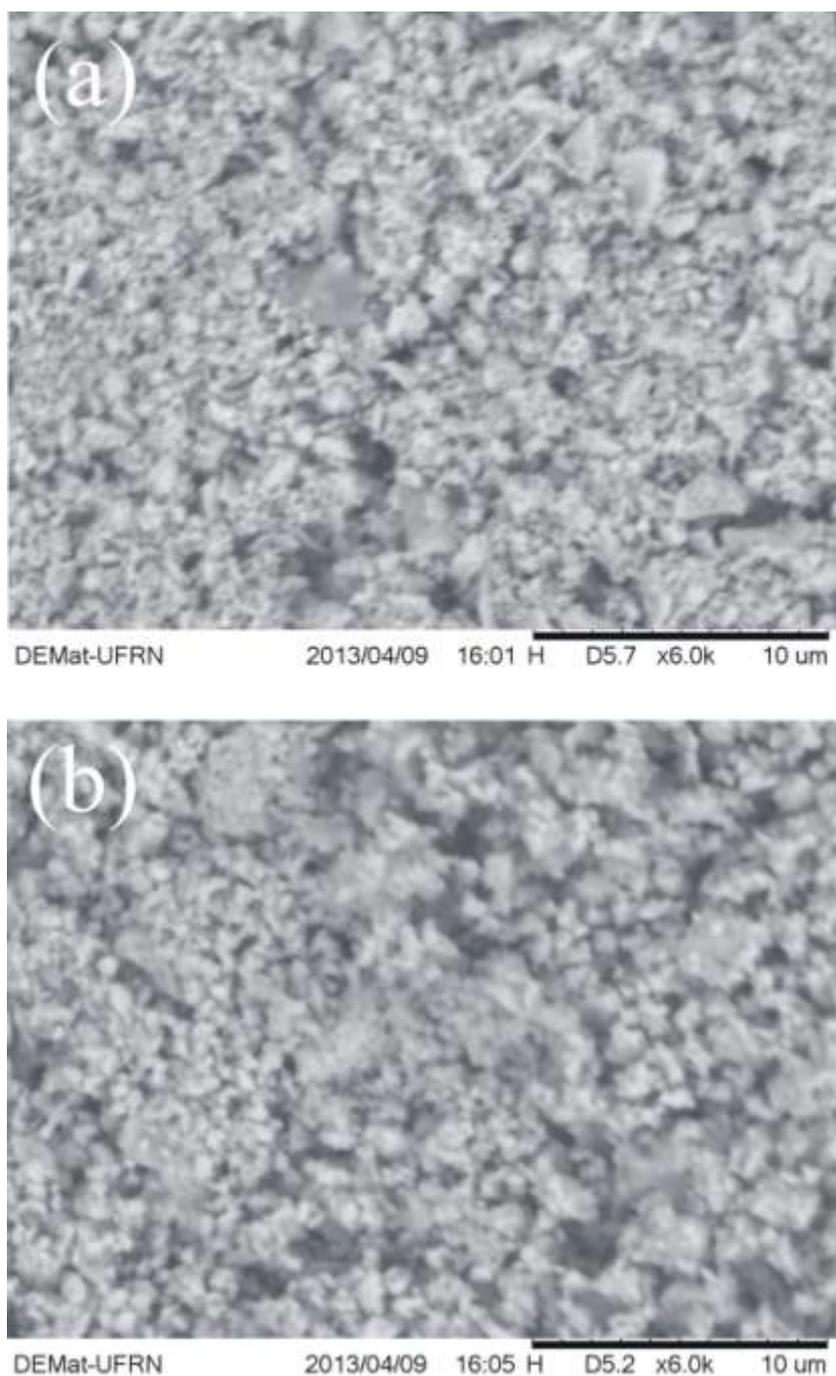


Figura 3. Micrografias da superfície de filmes de LSCF sinterizados a (a) 1000 e (b) 1100 °C.

CONCLUSÕES

Bi-camadas LSCF/YSZ-Co₃O₄ foram obtidas depositando-se suspensões cerâmicas de pós de LSCF preparados pela rota citrato-hidrotermal sobre substratos cerâmicos de YSZ contendo 0,25% em massa de

Co₃O₄. Filmes porosos e bem aderidos aos substratos foram obtidos após sinterização a 1000 ou 1100 °C.

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] LARMINIE, J., DICKS, A. **Fuel Cell Systems Explained**, 2nd Edition, Wiley, 2003.
- [2] FLORIO, D. Z., FONSECA, F. C., MUCCILLO, E. N. S., MUCCILLO, R. **Cerâmica**. Volume 50, nº. 316, pp. 275-290, 2004.
- [3] VARGAS, R. A., CHIBA, R., ANDREOLI, M., SEO, E. S. M., **Matéria**, vol. 12, n. 1, p. 8-21, 2007.
- [4] AMADO, R. S., MALTA, L. F. B., GARRIDO, F. M. S., MEDEIROS, M. E. **Química Nova**, vol. 30, n. 1, p. 189-197, 2007.
- [5] LEONE, P., SANTARELLI, M., ASINARI, P., CALÌ, M., BORCHIPELLINI, R. **Journal of Power Sources**, vol. 177, p. 111–122, 2008.
- [6] **Solid Electrolytes**; ED. P. HAGENMULLER, W. VAN GOOL; ACADEMIC PRESS; NEW YORK; 1978.
- [7] LEE, J. H.; YOSHIMURA, M. **Solid State Ionics**, vol. 139, 197, 2001.
- [8] FLORIO, D.Z. DE; MUCCILLO, R. **Materials Research Bulletin**, 39 (2004) 1539.
- [9] LEWIS, G. S.; ATKINSON, A., STEELE, B. C. H.; **Journal Of Materials Science Letters**, 20 (2001) 1155.
- [10] SILVA, G. C. T., MUCCILLO, E. N. S., **Sixth International Latin-American Conference on Powder Technology**, RJ, Brasil, 2010.

PREPARATION OF LSCF/YSZ-Co₃O₄ HALF-CELLS BY BRUSH PAINTING

ABSTRACT

La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}FeyO_{3-δ} (LSCF) and ZrO₂-Y₂O₃ (YSZ) are intensively investigated as materials for SOFC cathode and electrolyte applications. In an SOFC, the functional layers of these oxides must possess suitable microstructural characteristics, like controlled porosity (cathode) and maximum densification (electrolyte). In this work, porous LSCF films were prepared on dense YSZ substrates containing Co₃O₄ as a sintering additive. The process of deposition of the films occurred by brush painting a slurry containing ceramic powders of LSCF synthesized by a combination of hydrothermal and citrate routes. LSCF films were sintered at 1000-1100 ° C for 3 h. The LSCF/YSZ-Co₃O₄ half-cells were characterized by scanning electron microscopy. With increasing sintering temperature of the films was observed a significant reduction of their porosities and better adhesion at the film / substrate interfaces.

Keywords: LSCF, YSZ, brush painting, microstructure, SOFC.