

Autorização concedida ao Repositório Institucional da Universidade de Brasília (RIUnB) pelo Professor Rodrigo Arbey Muñoz Menezes, em 15 de fevereiro de 2019, para disponibilizar o trabalho, gratuitamente, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da obra.

REFERÊNCIA

SOUZA, L. F. de M.; ORTIZ, J. F.; Muñoz Menezes, Rodrigo Arbey. Síntese, caracterização e processamento por prensagem uniaxial a frio de ânodo NiO/ReYSZ utilizado em células combustíveis de óxido sólido. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 23., 2018, Foz de Iguaçu.

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROCESSAMENTO POR Prensagem UNIAxIAL A FRIo DE ÂnODO NiO/ReYSZ UTILIZADO EM CÉLULAS COMBUSTÍVEIS DE ÓxIDO SÓLIDO

¹L. F. de M. Souza; J. F. Ortiz; ¹R. A. Muñoz M.

¹Universidade de Brasília - Faculdade Gama, Área Especial de Indústria
Projeção a Brasília CEP: 72.444-240 Bairro: Gama - Setor Leste
lays.furtado94@gmail.com

RESUMO

Há crescente interesse científico no desenvolvimento de novos materiais e novas tecnologias de fabricação de células a combustível. O objetivo deste trabalho é estudar e aplicar a metodologia de prensagem uniaxial a frio para deposição do ânodo nas células a combustível de óxido sólido. Zircônia dopada com 11% mol de óxido de ítrio obtido por óxidos mistos de terras raras, foi utilizado como material para o eletrólito e suporte do ânodo. Foram construídas células simétricas (ânodo/eletrólito/ânodo) variando a massa do suporte de ânodo para estudar o comportamento elétrico. Os componentes das amostras foram compactados juntos, seguido de sinterização. O material catalítico, óxido de níquel, foi depositado nas superfícies das amostras numa proporção de 1mmg para cada superfície. As amostras foram caracterizadas por difração de raios-x revelando presença da YSZ-11 e do óxido de níquel nas superfícies das amostras, por microscopia eletrônica de varredura comprovando a uniformidade da distribuição do óxido de níquel e por espectroscopia de impedância, sendo a menor resistência associada às amostras com menor quantidade em massa de suporte de ânodo.

Palavras-chave: Zirconia dopada, ânodo, células a combustível

1. INTRODUÇÃO

A tecnologia da célula a combustível está em crescente estudo, sendo que as principais desvantagens estão relacionadas ao custo ainda elevado de materiais e técnicas de construção (Santos, 2003). Há crescente interesse científico no desenvolvimento de novos materiais e novas tecnologias para células a combustível (Martínez, 2013). Os elementos principais que compõem uma célula combustível de óxido sólido (SOFC) é o eletrólito sólido denso

situado entre dois eletrodos porosos, o ânodo e cátodo. Existem diversas técnicas físicas e químicas que podem ser realizadas para a deposição dos eletrodos na célula, como deposição por plasma, colagem de fita, impressão sobre tela, porém, possuem custo significativo no resultado final da fabricação da célula (Maeland, 2009; Stöver, 2005).

O objetivo deste é estudar e aplicar uma metodologia de baixo custo para deposição do suporte dos eletrodos nas células a combustível de óxido sólido por prensagem uniaxial a frio de maneira que haja boa aderência entre o eletrólito e o eletrodo, aumentando, assim, a concentração do catalisador na superfície da célula para melhorar a eficiência das reações químicas que ocorrem nesta parte.

2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Zircônia dopada com 11% mol de óxido de ítrio (YSZ-11) foi sintetizada utilizando o método dos precursores poliméricos (Pechini). Foram utilizados o tetra Butóxido de zircônio (TBZ) e o carbonato de terras raras como precursores das amostras. O carbonato de terras raras $Re_2(CO_3)_3$ utilizado para dopar a zircônia, já foi caracterizado em trabalhos anteriores (Muñoz, 2013; Hwang, 2006). O pó resultante da síntese foi caracterizado em trabalhos anteriores, obtendo resultados satisfatórios para aplicação neste trabalho (Souza, 2016). Considerando o resultado das análises térmicas (Souza, 2016), o pó foi tratado termicamente a 550°C, e moído em um moinho de atrito. A moagem do pó foi realizada com álcool isopropílico e bolas de zircônia sinterizadas (aproximadamente 2 mm de diâmetro) em uma relação mássica de 1:4. O moinho ficou em constante agitação por 1 hora com velocidade de 1000 rpm. A mistura foi seca em uma chapa de aquecimento para evaporação da parte líquida, foram retiradas as bolas de zircônia e desagregado o pó em almofariz de ágata que seguiu para peneiramento em uma peneira de 0,045 mm de abertura da malha, resultando em pó fino.

2.1. SÍNTESE DO ÓXIDO DE NÍQUEL

O óxido de níquel foi sintetizado utilizando o método dos precursores poliméricos (Pechini) para posterior aplicação como material catalítico no

ânodo da célula. Foi utilizado o acetato de níquel como precursor do material. O óxido de níquel resultante da síntese foi caracterizado em trabalhos anteriores, obtendo resultados satisfatórios para aplicação neste trabalho (Araújo, 2016) e foi moído similarmente ao pó de YSZ-11.

2.2. APLICAÇÃO DA METODOLOGIA DE SUPORTE DE ÂNODO NAS CÉLULAS DE ÓXIDO SÓLIDO E CARACTERIZAÇÃO

A aplicação da metodologia de suporte de ânodo em células de óxido sólido consiste na prensagem uniaxial do eletrólito juntamente com o suporte de ânodo. Foram construídas amostras de células simétricas eletrodo-eletrólito-eletrólito. As amostras foram compactadas com o eletrólito ao meio e o suporte de ânodo em ambos os lados, sinterizadas, depositado o óxido de níquel (catalisador) nas superfícies de ambos os lados e caracterizadas por difração de raio x e espectroscopia de impedância. Em todas as amostras o eletrólito é constituído por 0,300g de pó de YSZ-11. A figura 1 mostra o esquema de deposição do suporte de ânodo por prensagem.

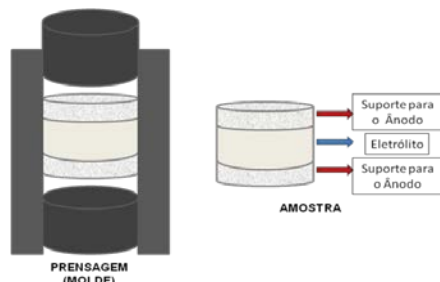


Figura 1: Esquema de deposição dos componentes por prensagem uniaxial

A prensagem uniaxial dos componentes foi realizada em uma matriz cilíndrica de aproximadamente 10 mm de diâmetro, com pressão de 1,5 toneladas (187 MPa) durante 30 segundos. As amostras foram constituídas da seguinte maneira:

- Suporte de ânodo constituído por pó 80% em massa de YSZ-11 com tratamento térmico e moído, com uma mistura de 20% em massa de grafite atuando como formador de poros.

Foram construídas amostras com variação em massa do suporte de ânodo com objetivo de caracterizar o impacto dessa variação de acordo com as

análises de caracterização. Para facilitar a citação das amostras durante o trabalho foi construída a Tabela 1. O primeiro termo faz referência à forma do suporte de ânodo, onde CT representa o suporte de ânodo composto por YSZ-11 com tratamento térmico (CT) e processo de moagem. O segundo termo em numeral faz referencia à quantidade em massa (g) do suporte de ânodo depositado em cada superfície do eletrólito (superior e inferior).

Tabela 1: Nomenclatura das amostras

Massa (gramas)	Nomenclatura da amostra
0,040	CT-0,040
0,064	CT-0,064
0,100	CT-0,100

Após compactação, os corpos de provas foram sinterizados. Foram submetidos a 900°C em uma taxa de aquecimento de 5°C/min com patamar de 5 minutos nesta temperatura, após aquecimento até 1500 °C a uma taxa de 2°C/min por duas horas e taxa de resfriamento de 10°C/min até 40 °C. A figura 2 mostra o resultado o aspecto da mostra o aspecto da amostra CT-0,063 após sinterização.

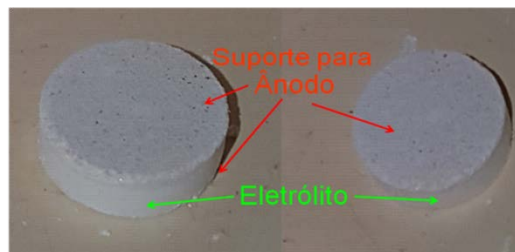


Figura 2: Amostra YSZ-CT-0,063 após a sinterização

Pela figura 2 é possível visualizar na CT-0,063 que houve aderência do suporte de ânodo ao eletrólito sólido, onde o grafite atuou como agente formador de poros evaporando durante a sinterização, assim também ocorreu com as outras amostras. A aderência entre estes componentes foi garantida, pois tanto o eletrólito quanto o eletrodo têm a mesma composição e mesmo tipo de processamento.

Após a sinterização das amostras foi realizada a deposição do material catalítico (óxido de níquel) em ambas as superfícies das mesmas. O óxido de

níquel obtido pelo método de Pechini foi misturado ao etanol sob constante agitação e depositado gota a gota, com uma micropipeta nas superfícies dos corpos de prova, na proporção de 1 mg de óxido de níquel para cada face, aquecidos a 80°C para facilitar a evaporação do etanol à medida da deposição. Os corpos de prova foram levados para cura a 400°C por 3 horas e posteriormente foram caracterizados.



Figura 3: Aspecto pós sinterização e retirada de excesso

Para conhecer o comportamento elétrico das amostras, foi realizada a espectroscopia de impedância onde as amostras foram cobertas com uma fina camada de ouro, formando assim os contatos elétricos. Foram realizadas medições com variações de faixas de temperatura de 270°C até 390°C com variações de 30 em 230°C. Por fim, foi realizada a MEV no microscópio eletrônico de varredura de modelo JEOL JED-2300, do laboratório de engenharia mecânica da Universidade de Brasília.

3. RESULTADOS

Para comprovação da presença de óxido de níquel e YSZ-11 nas superfícies das amostras, foi realizada a análise de difração de raios-x. Como as amostras foram produzidas de maneiras similares, a análise foi feita nas amostras CT-0,100 e CT-0,040 para comparação. A figura 4 mostra os difratogramas das amostras.

Os picos de difração referentes a zircônia são dados em aproximadamente 30, 35, 50, 60, 62.5 e 73,5° (2θ) e os referentes ao óxido de níquel são dados em aproximadamente 37, 44 e 63° (Rath, 2017). É possível visualizar que ambas as amostras possuem os mesmo picos bem definidos, estreitos, representando assim a cristalinidade do material (Machado, 2011).

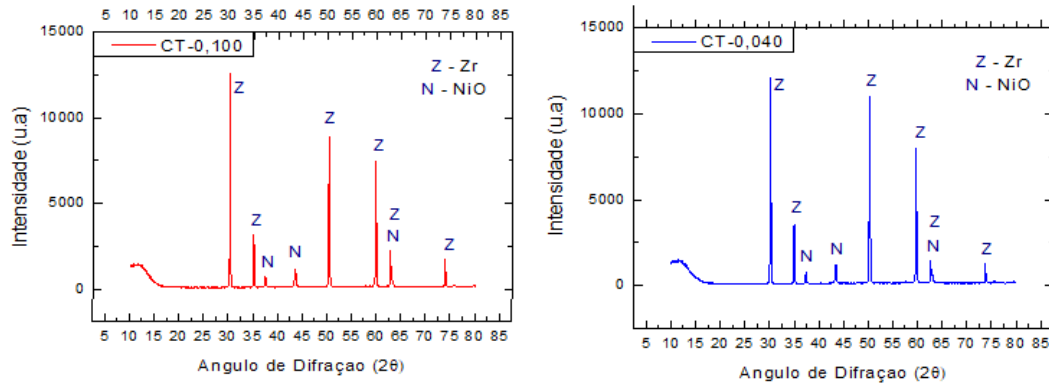


Figura 4: Difratomogramas das superfícies da amostra CT-0,100 e CT-0,040

As amostras foram submetidas à microscopia eletrônica de varredura (MEV) para análise das superfícies das mesmas. As micrografias da CT-0,040 estão representadas na figura 5, da CT -0,064 na figura 6 e da CT-0,100 na figura 7.

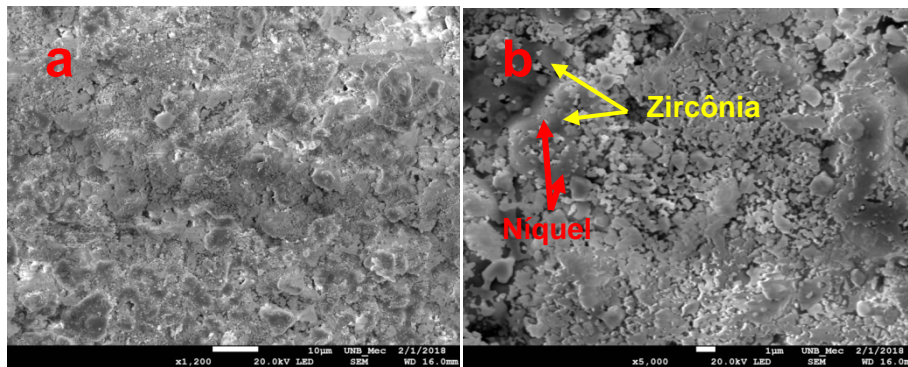


Figura 5: Micrografia da CT- 0,040: a) aumentada 1.200 vezes, b) aumentada 5.000 vezes.

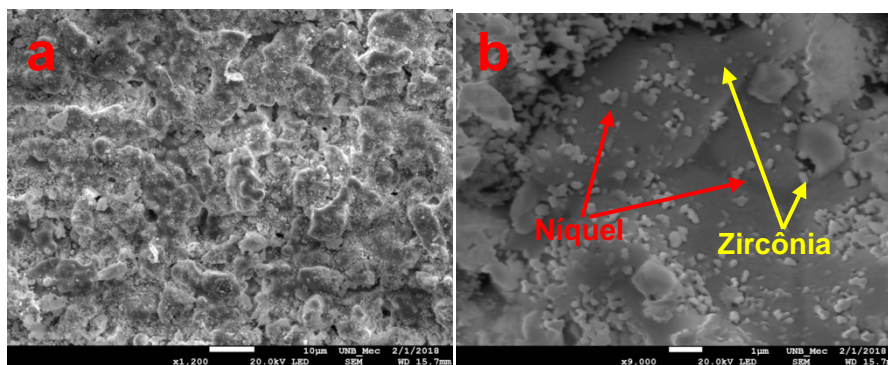


Figura 6: Micrografia da CT- 0,064: a) aumentada 1.200 vezes, b) aumentada 9.000 vezes.

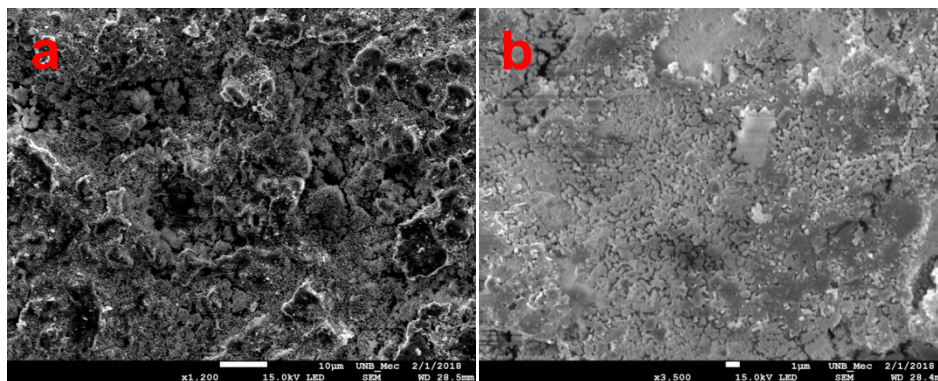


Figura 7: Micrografia da CT- 0,100: a) aumentada 1.200 vezes, b) aumentada 3.500 vezes.

As imagens 5-a, 6-a e 7-a mostram as micrografias na mesma proporção de tamanho das três amostras mostrando que possuem comportamento estrutural similar da superfície das amostras onde o ânodo da célula. É possível visualizar nas micrografias das três amostras nanopartículas de óxido de níquel e zircônia dispersos uniformemente por toda superfície das amostras. É necessário que os eletrodos de uma célula de óxido sólido sejam porosos para permitindo o transporte de gases pela célula (Wang, 2004), através das micrografias é possível visualizar a porosidade satisfatória obtida pela metodologia aplicada com similaridade com amostras encontradas na literatura (Lazar, 2013).

Para estudar o comportamento elétrico das amostras CT-0,040, CT-0,064 e CT-0,100 em função da temperatura, foi realizada a espectroscopia de impedância, com medidas de impedância a 270, 300, 330, 360 e 395°C, numa faixa de frequência de $1,00 \cdot 10^{-2}$ a $1,00 \cdot 10^6$ Hz, para que fossem conduzidos os cálculos das resistividades, condutividade e finalmente as energias de ativação. A figura 8 mostram a variação dos espectros de resistência das amostras para as temperaturas de 330 e 390°C.

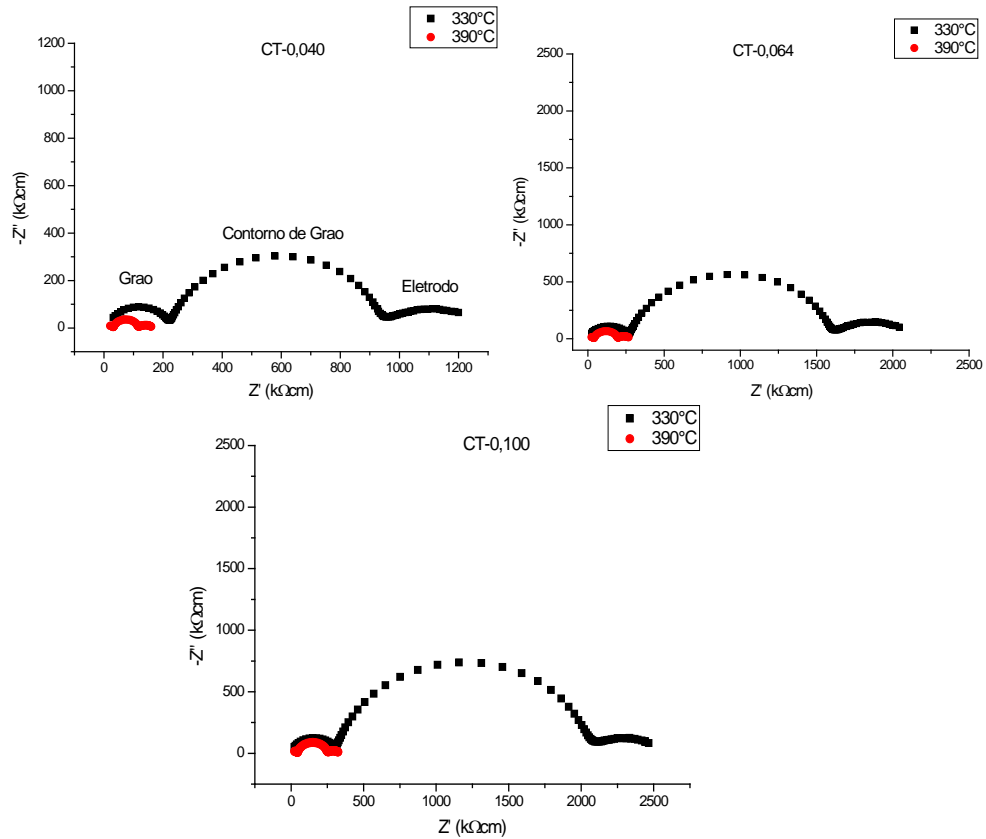


Figura 8: Resistividade das amostras: a) CT- 0,040; b) CT- 0,064; c) CT- 0,100.

Nos diagramas de impedância nas temperaturas são diferenciados claramente três semicírculos, onde o primeiro semicírculo representa o aporte do resistivo do grão, e o segundo representa o aporte resistivo do contorno do grão (Irvine, 1990) e o terceiro ao aporte resistivo do eletrodo (Carvalho, 2006).

É possível visualizar que com o aumento da temperatura, há diminuição dos aportes resistivos das três amostras, onde os diâmetros destes semicírculos se aproximam da origem do plano complexo, indicando uma diminuição do comportamento resistivo da amostra com a temperatura que pode ser relacionado ao aumento da cinética das reações que ocorrem no eletrodo, como a difusão e transferência de cargas, consequente aumento da condutividade (Belardi, 2008).

Através dos valores obtidos de condutividade foi construído o gráfico de Arrhenius ($\log \sigma T$ Vs. $1000/T$), sendo possível obter a energia de ativação para o processo de condução, figura 9.

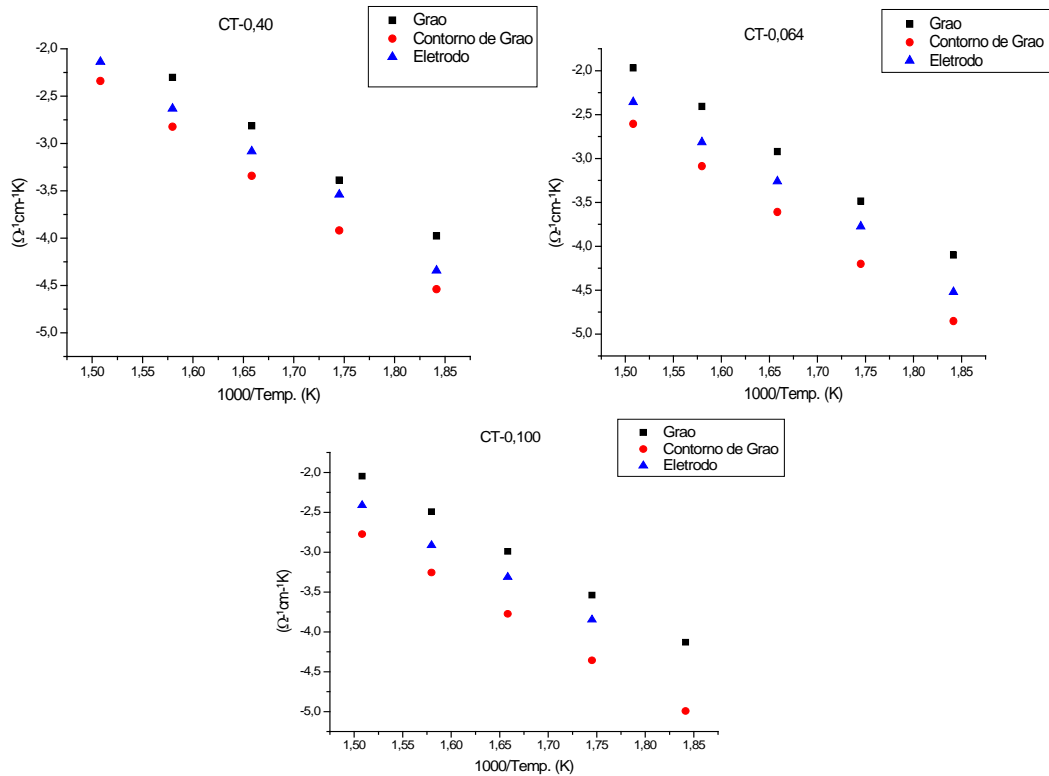


Figura 9: Arrhenius das amostras: a) CT-0,040; b) CT-0,064; c) CT-0,100.

Os gráficos demonstram que as amostras CT-0,40, CT-0,064 e CT-0,100 não apresentam desvios no comportamento do tipo Arrhenius, pois é visto um comportamento linear da amostra em todos os gráficos. Da inclinação destas retas hipotéticas foram obtidas as energias de ativação do grão, contorno de grão e total, sendo apresentas na tabela 2.

Tabela 2: Energia de ativação das amostras (eV)

AMOSTRA	Energia de Ativação		
	Grão	Contorno de Grão	Eletrodo
CT-0,040	1,26693	1,31071	1,26956
CT-0,064	1,27363	1,3361	1,26292
CT-0,100	1,24438	1,31974	1,18002

Os valores são similares aos encontrados em trabalhos anteriores, para condutores de oxigênio à base de óxido de zircônio que estão na faixa de 1 a 1.3 eV (Mucillo, 2008; Muñoz, 2013). É visto que a energia de ativação do contorno de grão é a maior, isso se deve à porosidade do eletrodo.

A figura 10 mostra os diagramas de resistividades de Nyquist das amostras para 360°C.

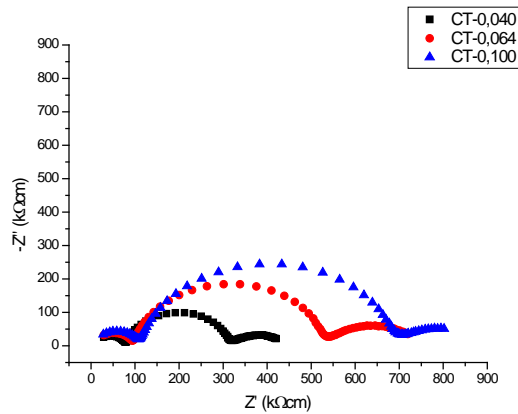


Figura 10: Resistividades de CT-0,040, CT-0,064 e CT-0,100 a 360°C

As amostras CT-0,040 e CT-0,064 possuem resistência total na mesma ordem de magnitude ($10^5 \Omega \text{cm}$), porém há um aumento significativo na ordem de magnitude de resistência para amostra CT-0,100 ($10^6 \Omega \text{cm}$). É visto um comportamento de crescimento linear nos resultados de resistividade com o aumento da massa do suporte de ânodo.

A diferença existente entre as amostras pode ser atribuída às características microestruturais de cada amostra. As amostras de células simétricas foram construídas com mesmos métodos e materiais, mas com variação em massa de suporte para ânodo e compactadas juntamente ao eletrólito. Kilassonia (2004), Tschöpe (2004), Muñoz (2013) mostram a importância da morfologia dos grãos e dos contornos de grãos, o crescimento e tamanho de grão, que são fatores determinantes no comportamento elétrico do contorno de grão. A distribuição do tamanho de grão mais homogênea, um tamanho de grão maior e em consequência uma menor densidade de contorno de grão, reduz a contribuição da resistência do grão e contorno de grão o que facilita a migração dos íons de oxigênio (Martinez, 2013; Muñoz, 2013). Quanto menor as massas de suporte de ânodo, menos resistivas as amostras se comportaram, sendo associadas a uma melhor organização estrutural para aplicação como células a combustível.

O semicírculo de baixas frequências das amostras é associado com fenômenos de transporte de massa e de transferência de carga que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito (processos do eletrodo). A distribuição das partículas no suporte de ânodo devem ser otimizadas possuindo porosidade aberta para garantir que haja permeação dos gases nos poros maximizando a

extensão do contorno de fase tripla (Lee, 2003; Shen et al., 2012). O desempenho elétrico das amostras depende da espessura do eletrodo. Esse comportamento é devido ao limite máximo de espessura que o eletrodo deve apresentar para permitir que o transporte das espécies gasosas entre a superfície e a região da tripla da fase reacional. Nobrega (2013), Jiang (2004), Song (2011) e Talebi (2010) discutem o desempenho da variação de espessura do ânodo em células a combustível de óxido sólido, que no geral as amostras com melhores comportamentos são aquelas que permitem a o transporte de gases na região de tripla fase com maiores quantidades de poros abertos e com menores espessuras de eletrodos. Este trabalho encontrou uniformidade com a literatura, sendo a amostra mais condutiva a CT-0,040 que possui menor espessura de suporte de ânodo.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A técnica de deposição do suporte de ânodo por prensagem uniaxial permitiu a construção de células simétricas com a distribuição uniforme do catalisador nas superfícies da amostra. Foi visto pelo mapeamento por microscopia eletrônica de varredura que houve confirmação da distribuição uniforme do óxido de níquel.

As amostras se comportaram similarmente nos gráficos de resistência, sendo a com menor massa de suporte de ânodo a menos resistiva e com maior massa a mais resistiva, sendo as maiores diferenças no aporte resistivo do contorno de grão.

A deposição do suporte de ânodo através da prensagem uniaxial a frio possui como vantagens a não demanda de equipamentos caros, pode-se utilizar da variação em massa dos componentes para variar a espessura dos mesmos, não demanda mistura de compostos para auxiliar a aderência entre os componentes, além de permitir que o material catalítico seja depositado na superfície do ânodo em contato com a região trifásica.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Araújo, B. B. M. Aplicação de Nova Metodologia para Fabricação de Scaffold Poroso Utilizado nos Eletrodos das Células a Combustível de Óxidos Sólidos. Universidade de Brasilia, 2016.

Belardi, R. M; Domingues, R. Z.; Matencio, T. and Brant, M. C. A importância da camada funcional em meia células catódicas para pilhas PaCOS. *Matéria* (Rio J.) [online]. 2008, vol.13, n.3, pp.522-532. ISSN 1517-7076.

Cajas D.; P.C (2012). Determinação da Condutividade Iônica de Eletrólitos Sólidos à Base de $ZrO_2:3\%mol Y_2O_3$ Co-dopada com um Concentrado de Terras Raras. Dissertação de Mestrado em Ciências Mecânicas. Publicação ENM.DM-181A/2012 Departamento de Engenharia Mecânica. Universidade de Brasília. Brasília DF, 108p.

Hwang, M. K. (2006). Desenvolvimento, caracterização microestrutural e mecânica de cerâmicas de SiC aditivadas com alumina e óxidos de terras raras. Tese de Doutorado. Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais., 115p.

Irvine, J. T. S., Sinclair, D. C., & West, A. R. (1990). Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy. *Advanced Materials*, 2(3), 132–138.

J. W. Yan, Z. G. Lu, Y. Jiang, Y. L. Dong, C. Y. YU, W. Z. Li, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) 1132.

Jiang, S.P.; Chan, S.H. A review of anode materials development in solid oxide fuel cells, *J. Mater. Sci.*, v. 39, p. 4405-4439, 2004.

Lamas, D.G., Walsoe de Reça N.E. (2000). "X-ray diffraction study of compositionally homogeneous, nanocrystalline yttria-doped zirconia powders", *Journal of Materials Science* 35, 5563-5567

Lee J. H., Heo J. W., Lee D. S., et al., 2003. The impact of anode microstructure on the power generating characteristics of SOFC. *Solid State Ionics*, v. 158, pp. 225 – 232.

Maeland, D. ; C. Suci; I. Wærnhus, and A. C. Hoffmann, "Sintering of 4YSZ ($ZrO_2 + 4mol\% Y_2O_3$) nanoceramics for solid oxide fuel cells (SOFCs), their structure and ionic conductivity," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, no. 12, pp. 2537–2547, Sep. 2009.

Martinez, Gonzalez Jesus Mauricio. Obtenção de Eletrólitos Sólidos com Composição $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$, para Aplicações em Células a Combustível [Distrito Federal] 2013. (ENM/FT/UnB, Mestre, Ciências Mecânicas, 2013).

Muccillo, E. N. S. (2008). Condutores de íons oxigênio - uma breve revisão (Oxygen-ion conductors - a brief review). *Cerâmica*, 54, 129–144.

Muñoz, R. A.(2013). Microestrutura e propriedades elétricas da zircônia dopada com óxidos mistos de terras raras para aplicação como eletrólito sólido. Tese de Doutorado .Programa de pós-Graduação em Sistemas Mecatrônicos. Departamento de Engenharia Mecânica. Universidade de Brasília-UnB, p. 151, 2013.

Nóbrega, S. D. Fabricação e testes de células a combustível de óxido sólido a etanol direto usando camada catalítica. Instituto De Pesquisas Energéticas E Nucleares. Autarquia Associada À Universidade De São Paulo, 2013.

Santos, F. M. S. M. Células de Combustível: Uma Tecnologia para a Geração Distribuída. Dissertação de Mestrado apresentada na Universidade de Coimbra Departamento de Engenharia Electrotécnica e de Computadores, 2003.

Shen, Z. et al. Co-sintering anode and Y_2O_3 stabilized ZrO_2 thin electrolyte film for solid oxide fuel cell fabricated by co-tape casting. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, n. 13, p. 10337-10345, 2012.

Song, X.C.; LU, J.; Zhang, T.S.; MA, J. Sintering behavior and mechanisms of NiO-doped 8 mol% yttria stabilized zirconia. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 31, p. 2621-2627, 2011. 85 27

Souza, L. F. M. S. Microestrutura E Propriedades Elétricas Da Zircônia Dopada Com Óxidos Mistos De Terras Raras Para Aplicação Como Eletrólito Sólido. Congresso de Iniciação Científica, UnB. 2016

Talebi, T.; Sarrafi, M.H.; Haji, M.; Raissi, B.; Maghsoudipour, A. Investigation on microstructure of NiO-YSZ composite and NiYSZ cermet for SOFCs. *Int. J. Hydrog. Energy*, v. 35, p. 9440-9447, 2010.

Tschöpe, A., Kilassonia, S., & Birringer, R. (2004). The grain boundary effect in heavily doped cerium oxide. *Solid State Ionics*, 173(1-4), 57–61. doi:10.1016/j.ssi.2004.07.052

Wang F. H., Guo R. S., Wei Q. Zhou T., Y., H. L. Li, S. L. Li, Mater. Letters 58 (2004) 3079.

AGRADECIMENTOS

À Universidade de Brasília por disponibilizar a estrutura necessária para desenvolvimento do trabalho, à Fundação de Apoio a Pesquisa do Distrito Federal (FAPDF) pelo apoio financeiro (Edital 04/2017 – Demanda Espontânea), ao Decanato de Pesquisa e Inovação (DPI/UnB) e ao Decanato de Pesquisa e Pós-Graduação (DPG/UnB) pelo apoio financeiro. A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a produção desse trabalho.

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND PROCESSING BY UNIAXIAL PRESSURE OF NiO/REYSZ ANODE USED IN SOLID OXIDE COMBUSTIBLE CELLS

ABSTRACT

There is growing scientific interest in the development of new materials and new fuel cell manufacturing technologies. The objective of this work is to study and apply the cold uniaxial pressing methodology for anode deposition in solid oxide fuel cells. Zirconia doped with 11 mol% of yttrium oxide obtained by mixed rare earth oxides, was used as material for the electrolyte and anode support. Symmetric cells (anode/electrolyte/anode) were constructed by varying the mass of the anode support to study the electrical behavior. The components of the samples were compacted together, followed by sintering. The catalytic material, nickel oxide, was deposited on the surfaces of the samples at a ratio of 1mmg to each surface. The samples were characterized by X-ray diffraction revealing the presence of YSZ-11 and nickel oxide on the surfaces of the samples, by scanning electron microscopy proving the uniformity of the nickel oxide distribution and by impedance spectroscopy, with the lowest resistance associated to the samples with lower anode support mass.

Keywords: doped zirconia, anode, fuel cells