

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E ELÉTRICA DE UMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL DO TIPO SOFC *

Ana Cláudia Silva Gonçalves¹
Rodrigo Dias Ramires²
José Geraldo de Melo Furtado³

Resumo

O presente estudo foi realizado com o intuito de determinar parâmetros microestruturais que definem os comportamentos eletroquímico e elétrico de uma célula a combustível do tipo óxido sólido, SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*). A caracterização microestrutural foi realizada por microscopia eletrônica de varredura, possibilitando a revelação de particularidades dos microconstituintes como porosidade, tamanho médio de grão e suas distribuições. As micrografias obtidas foram submetidas à análise digital de imagens, obtendo assim a quantificação de propriedades das microestruturas dos eletrodos (catodo e anodo) e do eletrólito. A análise de microscopia revelou a presença de uma camada de pequena espessura (interlayer) de céria dopada com gadolínio localizada entre o eletrólito e o catodo. O eletrólito exibiu grãos com uma tendência equiaxial, com tamanho médio de grão de 3,43 μm . O anodo apresentou um gradiente de porosidade, não alcançando a porcentagem de porosidade ideal para que a difusão de gases ocorra de maneira eficiente. A região catódica demonstrou valores de porosidade em conformidade com o recomendado na literatura.

Palavras-chave: SOFC; Microestrutura; Processamento e análise de imagens; Desempenho Eletroquímico.

MICROSTRUCTURAL AND ELECTRICAL CHARACTERIZATION OF A SOFC FUEL CELL TYPE

Abstract

The present study was carried out in order to determine microstructural parameters that define the electrochemical and electrical behaviors of a solid oxide fuel cell (SOFC). Microstructural characterization was made by scanning electron microscopy, providing the identification of porosity and average grain size and its distributions. The obtained micrographs were submitted to the digital image analysis, obtaining the quantification of electrodes properties of the electrodes (cathode and anode) and electrolyte. Microscopy analysis revealed the presence of a thin layer (interlayer) of gadolinium doped ceria between the electrolyte and the cathode. The electrolyte exhibited grains with an equiaxial tendency, with average grain size of 3.43 μm . The anode presented a porosity gradient, not reaching the ideal porosity percentage for gas diffusion to occur efficiently. The cathodic region showed porosity values as recommended in the literature.

Keywords: SOFC; Microstructure; Image Processing and Analysis; Electrochemical Performance.

* Contribuição técnica ao 72º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 17º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, parte integrante da ABM Week, realizada de 02 a 06 de outubro de 2017, São Paulo, SP, Brasil.

- ¹ *Aluna de Graduação de Engenharia de Materiais, Estudante, Departamento de Engenharia Química Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro - UFRRJ, Seropédica, Rio de Janeiro, Brasil.*
- ² *Graduado, Técnico Sênior, Departamento de Tecnologias Especiais, Centro de Pesquisas de Energia Elétrica - CEPEL, Rio de Janeiro, RJ, Brasil*
- ³ *D.Sc., Engenheiro Químico, Pesquisador, Departamento de Tecnologias Especiais, Centro de Pesquisas de Energia Elétrica - CEPEL, Rio de Janeiro, RJ, Brasil*
- ⁴ .

1 INTRODUÇÃO

A tecnologia de células a combustível do tipo SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*) é capaz de realizar a conversão direta da energia oriunda de processos químicos em energia elétrica com alta eficiência em sistemas de cogeração [1]. A SOFC é caracterizada por apresentar todos os componentes de óxido sólido [2], configuração esta responsável pelas principais características do dispositivo. Os materiais cerâmicos possuem geralmente ligações iônicas, que exibem uma energia na ordem de 10 eV, ou seja, ligações muito fortes, que propiciam as propriedades exibidas por esta gama de materiais como alto ponto de fusão, devido a este fato a SOFC alcança temperatura de operação na faixa de 800 – 1000 °C proporcionando a reforma do combustível na própria célula [3]. A célula estudada consiste em um sistema convencional em que o catodo é de LSM (Manganita de Lantânio dopada com Estrôncio), a região anódica de Ni/ YSZ (Zircônia estabilizada com óxido de ítrio e níquel disperso na matriz formando um compósito – cermet) [4] e por fim o eletrólito de YSZ (Zircônia Estabilizada com Ítria). A utilização de materiais cerâmicos minimiza o problema de corrosão enfrentado por outros tipos de células a combustível, sendo assim resistentes a atmosferas agressivas que desencadeiam a corrosão.

A célula a combustível (CaC) é alimentada pelo gás combustível, no presente caso gás hidrogênio [5] e pelo oxidante que é o oxigênio. O oxigênio é difundido através do catodo onde é reduzido a íons O^{2-} , essas espécies carregadas percorrem o eletrólito por ser significativamente denso, acarretando a condução iônica, até atingir a região trifásica (RTF) [6] que compreende a fase do eletrólito (transporte iônico), a região de condução de elétrons no caso o metal e o gás hidrogênio, que é então oxidado produzindo H_2O e elétrons. Quando um circuito externo é acoplado tem-se geração de corrente elétrica. A CaC oferece a possibilidade da utilização de outros tipos de combustíveis como por exemplo o bioetanol que vem sendo largamente estudado.

A célula a combustível de óxido sólido oferece inúmeras vantagens, umas das mais significativas é a produção de corrente elétrica com elevada eficiência e ausência de poluentes minimizando os impactos ambientais com o fornecimento de energia limpa.

O artigo desenvolvido tem o objetivo de caracterizar células a combustível do tipo SOFC com base nas análises microestruturais dos componentes, eletrodos e eletrólito, relacionando tais resultados com o desempenho eletroquímico da SOFC, utilizando o processamento e análise digital de imagens como ferramenta para quantificação de parâmetros.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As SOFC unitárias foram microscopicamente analisadas por EDS (Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia) por Microscopia Eletrônica de Varredura (LEO ZEISS) para caracterização morfológica e elementar química da amostra. Adicionalmente, a estrutura de fases foi identificada por DRX (Difração de Raios X) como formada por YSZ (eletrólito), Ni/ YSZ (anodo) e LSM (catodo). A análise de DRX foi na faixa de 2θ igual a 10-140°, com varredura de 0,016 por degrau, durante 10 segundos, com tensão de 40 KV e corrente de 40 mA em um difratômetro PANalytical. Concluída esta fase iniciou-se o procedimento ceramográfico que envolve as etapas de corte, lixamento, polimento, ataque térmico e MEV

(Microscopia Eletrônica de Varredura). O ataque térmico foi realizado em uma faixa entre 1250 – 1450 °C. As diferentes temperaturas objetivaram a revelação dos três componentes materiais básicos, após a microscopia eletrônica as micrografias obtidas foram submetidas à análise de imagens através do software *Stream Motion*, que quantificou os principais parâmetros microestruturais da SOFC unitária. As curvas de desempenho elétrico das SOFC unitárias foram obtidas em ensaios específicos fazendo-se uso de hidrogênio e oxigênio de graus analíticos, monitorando-se o potencial disponibilizado sob a alimentação dos gases reagentes e a respectiva corrente elétrica.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises de EDS foram realizadas para identificar a composição química da amostra, que evidenciaram uma configuração convencional de CaC do tipo óxido sólido segundo a (Figura 1), exibindo o catodo de LSM (Manganita de Lantânio dopada com Estrôncio), o anodo de Ni/ YSZ (Zircônia Estabilizada com Ítria e níquel disperso na matriz) e o eletrólito de YSZ (Zircônia Estabilizada com Ítria).

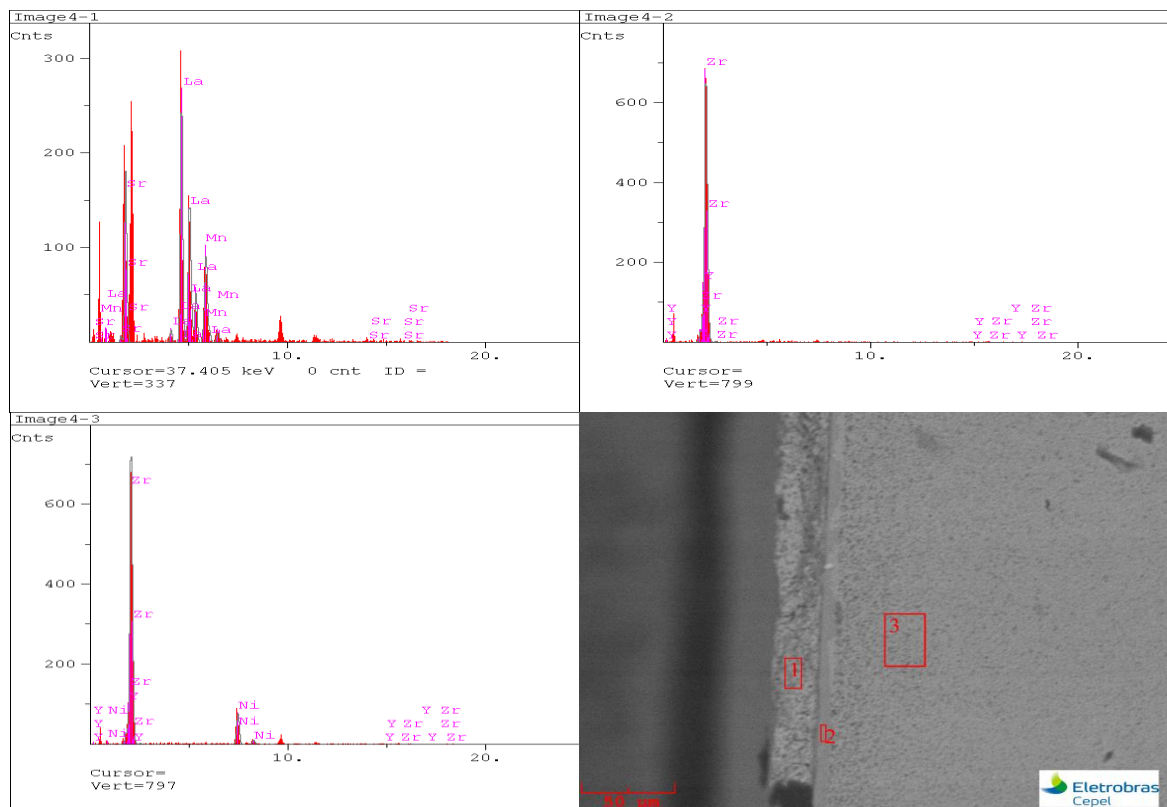


Figura 1. Análises de EDS, demonstrando a composição química elementar dos componentes da SOFC.

Os ensaios de DRX, de acordo com a (Figuras 2,3 e 4) completaram o estudo com os resultados das estruturas cristalinas dos respectivos materiais citados anteriormente. Conhecida a configuração da SOFC foram propostos alguns ataques térmicos compreendendo uma faixa de 1200 – 1450 °C.

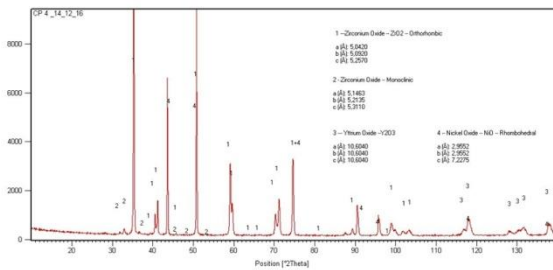


Figura 2. DRX do anodo (Ni/YSZ).

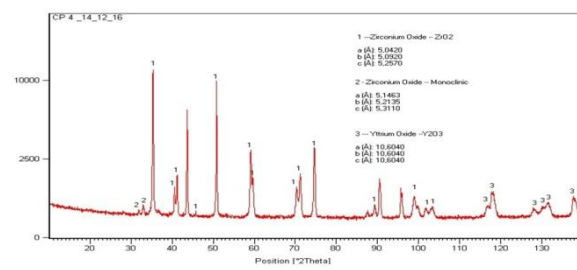


Figura 3. DRX do eletrólito (YSZ).

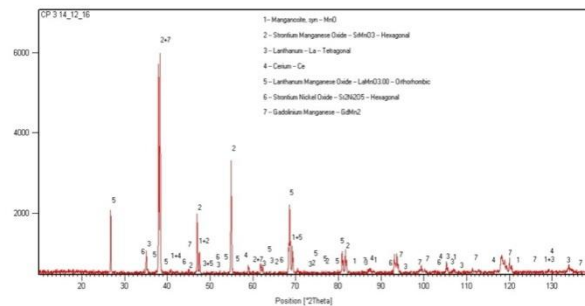


Figura 4. DRX do catodo (LSM).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrou que a temperatura que melhor revelou as características microestruturais do catodo foi a 1300° C, de acordo com (Figura 5), e para fase anódica e o eletrólito foi a 1350 °C representada na (Figura 6), que maximizou a formação de contrastes de forma a revelar os parâmetros morfológicos desses constituintes.

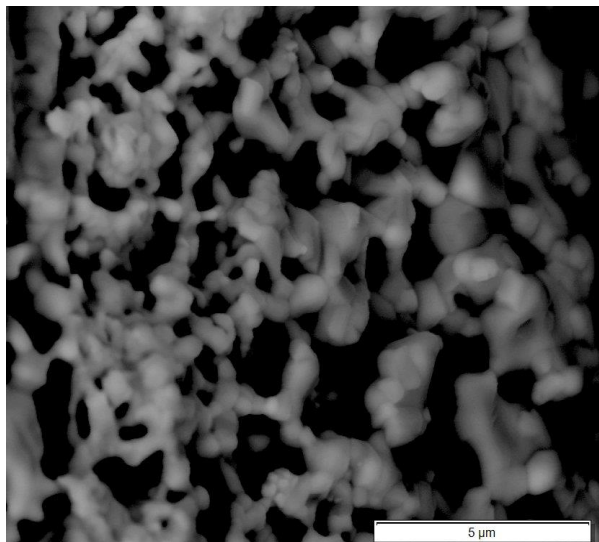


Figura 5. MEV Catodo á 1300° C.

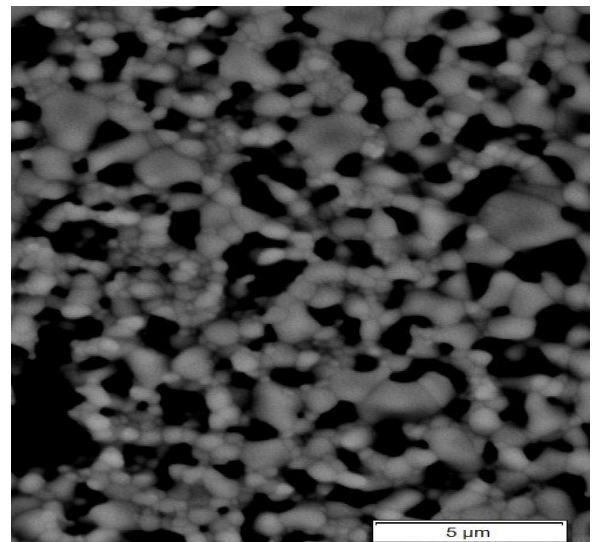


Figura 6. MEV anodo á 1350 °C.

As análises de microscopia mostraram que célula a combustível estudada é uma SOFC suportada no anodo (componente ou camada de maior espessura), representada na (Figura 7).

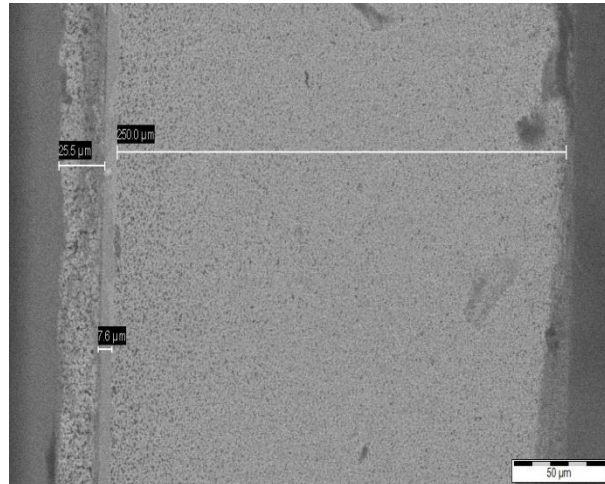


Figura 7. Tamanho dos constituintes da CaC.

A região anódica apresenta maior espessura (250 μm), o eletrólito e o catodo exibem respectivamente 7,6 e 25,5 μm . A configuração de célula apresentada na qual a CaC é suportada no anodo tem a vantagem de aumentar a RTF (região trifásica), ou seja, potencializando o conjunto de sítios ativos responsáveis pela ocorrência das reações químicas e posterior formação de corrente elétrica. Em contrapartida a espessura relativamente grande do anodo, quando comparado aos demais componentes, minimiza a ocorrência dos processos difusionais do gás combustível, reduzindo a velocidade de percolação do hidrogênio. A SOFC geralmente possui um constituinte com dimensões maiores para obter estabilidade mecânica diminuindo a possibilidade de fratura prematura do material.

As micrografias obtidas no MEV foram analisadas com o programa Stream Motion para a quantificação das propriedades da célula a combustível de óxido sólido. O eletrólito apresentou grãos com inclinação à forma equiaxiais, segundo a (Figura 8), possibilitando o transporte iônico em todas as direções diminuindo assim as perdas ôhmicas e contribuindo para o aumento da densidade de potência da CaC. O desempenho de uma célula a combustível se encontra representado na (Figura 9a) densidade de corrente e (Figura 9b) potencial versus densidade de corrente. A SOFC exibiu um tamanho médio de grão igual a 3,43 μm e seguindo a norma ASTM E112 o valor é 13,08 G e uma distribuição granulométrica de 1,8 a 4,93 μm com nítidos contornos de grãos, valores determinados através da técnica dos interceptos. Esta região revelou uma porosidade remanescente, acarretando um acréscimo na resistividade do eletrólito por ser um incremento de perdas ôhmicas, propiciando a SOFC uma redução de eficiência e perda de potência, demonstrando que o processamento de sinterização da célula pode ser aperfeiçoado de maneira a alcançar a densificação máxima.

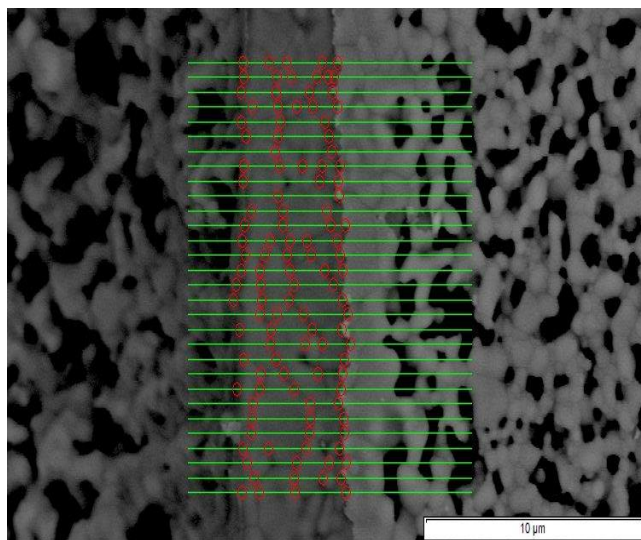


Figura 8. Tamanho médio de grão do eletrólito.

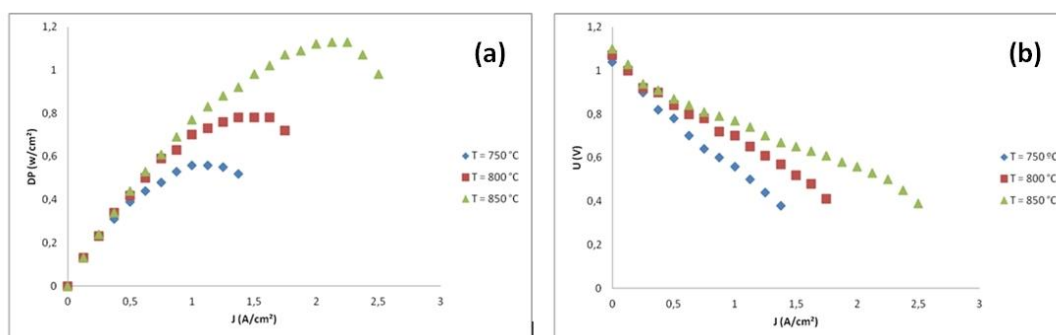


Figura 9. Curvas acerca do desempenho da SOFC estudada: (a) densidade de potência x densidade de corrente e (b) potencial x densidade de corrente da SOFC estudada.

A caracterização microestrutural da célula eletroquímica apresentou resultados satisfatórios de porcentagem de porosidade exibida pela região catódica, propiciando ao sistema a maximização da eficiência do funcionamento da SOFC. Na fronteira catodo – eletrólito uma camada de pequena espessura (*interlayer*) de céria dopada com gadolínio (GDC), (Figura 10), com morfologia acicular foi identificada, esta é geralmente inserida para atenuar as perdas relacionadas à condutividade dos elétrons e de potência.

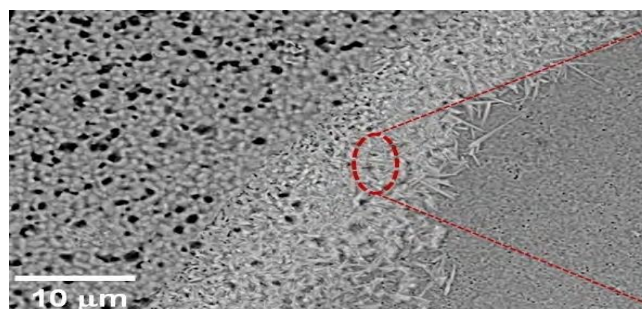


Figura 10. MEV evidenciando a interlayer (GDC).

O tamanho médio de partícula do catodo foi calculado, com o auxílio do software Stream Motion, atingindo o valor de 1,20 μm , e pela norma ASTM E112 16,11 G, exibido na (Figura 11).

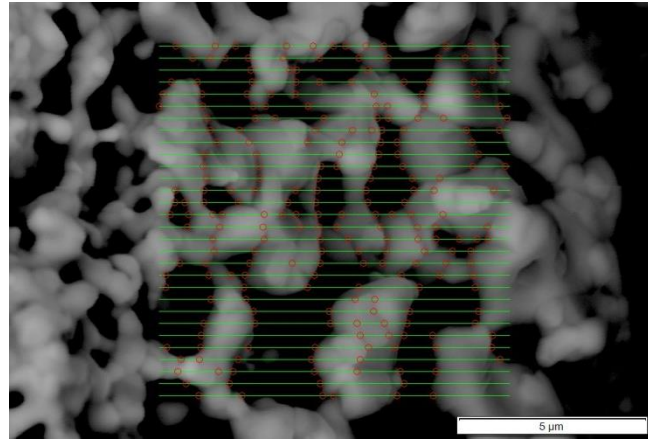


Figura 11. Tamanho de partícula do catodo.

A fase anódica, representada na (Figura 12), evidenciou uma baixa concentração de poros, demonstrando uma porosidade na faixa de 21-30% e ainda um gradiente de vazios que revela maior porosidade na extremidade na qual decresce na zona reacional (RTF), propiciando ineficiência na cinética das reações por dificultar a passagem do combustível.

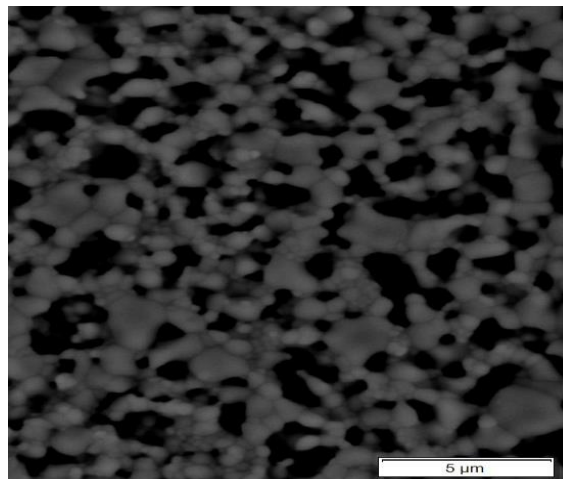


Figura 12. Microscopia do anodo.

O programa (Stream Motion) quantificou o tamanho médio de partícula do anodo através do método dos interceptos demonstrando um valor de 0,65 μm , e de acordo com a norma ASTM E112 o valor é 17,90 G.

4 CONCLUSÃO

O estudo da célula a combustível unitária do tipo SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) evidenciou que alguns parâmetros microestruturais podem ainda ser otimizados no processamento para fabricação dessa CaC. Isso foi particularmente evidenciado para a região anódica por apresentar baixos valores de porosidade, além de exibir um gradiente de porosidade, onde a extremidade se encontra mais porosa do que a zona reacional que compreende a região de tripla fase (RTF) de suma importância para a oxidação do gás hidrogênio e liberação de elétrons, para posterior formação de corrente elétrica, acarretando na perda de potência da célula eletroquímica. O eletrólito não atingiu completa densificação permitindo também alguma perda ôhmica. Os grãos com tendência equiaxiais exibido pelo eletrólito indicam a não-direcionalidade das propriedades elétricas do componente YSZ, diminuindo a presença de fases e minimizando a resistividade da movimentação iônica. O catodo demonstrou que os parâmetros de processamento da CaC proporcionaram a obtenção de valores de porosidade compatíveis com a literatura.

REFERÊNCIAS

- 1 Conceição L, Ribeiro N. F. P, Souza M. M.V. M. Anais do 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Campos do Jordão, SP, 2010, 1595-1603.
- 2 Florio. D. Z, Fonseca F. C, Muccillo E. N. S, Muccillo. Materiais cerâmicos para células a combustível. 2004; 275- 290.
- 3 Fernandes . A et al. Fuel cell electric vehicle as a power plant and SOFC as a natural gas reformer: An exergy analysis of different system designs. Applied Energy 173 2016; 13–28.
- 4 Lee M. J, Hong S. K , Choi B. H,Hwang H. J. Fabrication and performance of solid oxide fuel cell anodes from core–shell structured Ni/yttria-stabilized zirconia (YSZ) powders. Ceramics International. 2016; 10110-10115.
- 5 Hauch A, Brodersen K, Chen M, Mogensen M.B. Ni/YSZ electrodes structures optimized for increased electrolysis performance and durability. Solid State Ionics 293. 2016; 27–36.
- 6 Liu. Z et. al. LSM-YSZ nano-composite cathode with YSZ interlayer for solid oxide fuel cells. Journal of Energy Chemistry. 2016; 1- 5.