

PREPARAÇÃO DE ELETRÓLITO POR COLAGEM DE FITA PARA APLICAÇÃO EM PILHA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO¹

Nicole Villalva Vilardo²
Cristiane Abrantes da Silva³
Paulo Emílio Valadão de Miranda⁴

Resumo

A colagem de fita é um dos meios de conformar barbotinas, que são suspensões cerâmicas com elevados teores de sólidos e aditivos orgânicos, em lâminas finas, sendo a técnica dominante na produção de eletrólito de pilha a combustível de óxido sólido (PaCOS). A etapa mais crítica deste processo é a preparação da barbotina. Este trabalho tem como principal objetivo produzir fitas de zircônia estabilizada com 8% molar de ítria (ZEI) por colagem de fita utilizando barbotinas com diferentes formulações. Este estudo permitiu estabelecer o efeito do processamento sobre as propriedades microestruturais. As barbotinas foram preparadas em duas etapas. Na primeira, o pó cerâmico de ZEI foi cominuído em um moinho de bolas planetário com água deionizada e ligante. Na etapa seguinte, foi adicionado plastificante e a barbotina foi homogeneizada. A mistura então passou por um processo de desaeração. Após deposição, obteve-se como produto um filme flexível que foi cortado e sinterizado. Os eletrólitos produzidos foram caracterizados e mostraram possuir as propriedades requeridas para aplicação em PaCOS.

Palavras-chave: Eletrólito; ZEI; Colagem de fita.

PRODUCTION OF ELECTROLYTE BY TAPE CASTING FOR USE IN A SOLID OXIDE FUEL CELL

Abstract

The tape casting is a means of process of forming a thin film of ceramic slurry, which are ceramic suspensions with high contents of solids and organic additives in thin sheets, and is the dominant technique in the production of electrolyte of solid oxide fuel cell (SOFC). The critical step of this process is the preparation of the slurry. The main objective of this work is producing tapes of zirconia stabilized with 8% mol of yttria (YSZ) by tape casting slurries using different formulations. This study enables to establish the processing effect on the microstructural properties. The slurries were prepared in two steps. At first, the YSZ ceramic powder was comminuted in a planetary ball mill with deionized water and binder. In the next step, it was added plasticizer and the slurry was homogenized. Then the mixture went through a process of de-aeration. After deposition, it was obtained as product a flexible film which was cut and sintered. The electrolytes produced were characterized and proved to possess the properties required for application in SOFCs.

Keywords: Electrolyte; YSZ; Tape casting.

¹ Contribuição técnica ao 67^o Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Graduanda em Engenharia Metalúrgica, Escola Politécnica, UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil email: nvillalva@labh2.coppe.ufrj.br

³ Doutoranda em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Laboratório de Hidrogênio, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil

⁴ Professor Titular, Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Laboratório de Hidrogênio, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil

1 INTRODUÇÃO

Pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS) são dispositivos de conversão eletroquímica de combustíveis, para a geração de energias elétrica e térmica e são constituídas por três principais componentes: anodo, eletrólito e catodo (Figura 1). Dentre os desafios desta tecnologia destaca-se o desenvolvimento de eletrólitos com elevada condutividade iônica e a fabricação de materiais de alta durabilidade; resistentes às elevadas temperaturas de aplicação, com custo competitivo. Os principais parâmetros que denotam o bom desempenho de um eletrólito incluem: alta condutividade iônica, baixa condutividade eletrônica, estabilidade de fase desde a temperatura ambiente até aproximadamente 1000 °C, expansão térmica compatível com os demais componentes da pilha, compatibilidade química, impermeabilidade a gases (elevado grau de densificação), ser mecanicamente resistente, devendo apresentar planicidade e uma pequena espessura uniforme para reduzir as perdas ôhmicas. Adicionalmente, busca-se diminuir o custo do eletrólito através do uso de componentes disponíveis comercialmente.⁽¹⁻³⁾

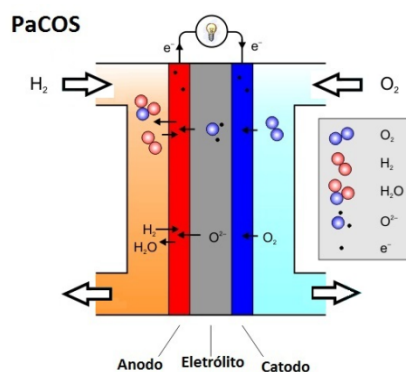


Figura 1. Esquema representativo de uma PaCOS com eletrólito de zircônia estabilizada com ítria.

Embora existam diversos materiais alternativos, se consideradas as condições de operação da PaCOS, a zircônia estabilizada com ítria (ZEI) com fase cúbica é o material que apresenta melhores características para elevadas temperaturas de operação, além de ser quimicamente inerte aos gases reagentes e a maioria dos materiais de eletrodos. Em termos gerais, o eletrólito de ZEI é o material mais estudado e avançado tecnologicamente, uma vez que já existem diversas aplicações práticas comerciais de sistemas à base de zircônia em dispositivos eletroquímicos como sensores, medidores de oxigênio e baterias. Assim, a ZEI, do ponto de vista tecnológico, é o material utilizado pela maioria das empresas, visto que este composto já é tradicionalmente estabelecido.^(4,5)

Placas cerâmicas densas de zircônia estabilizada com 8% molar de ítria, com espessura variando de 10 µm a 1 mm, são convencionalmente fabricadas pela técnica de colagem de fitas, que consiste em uma conformação cerâmica de custo relativamente baixo.⁽⁶⁾ O processo de colagem de fita consiste basicamente na deposição de uma barbotina sobre um substrato sob forma de uma fita verde posteriormente sinterizada.

A barbotina é constituída pela suspensão (aquosa ou orgânica) de um pó cerâmico e aditivos orgânicos, tais como ligantes, plastificantes, dispersantes e anti-espumantes, em um suporte.⁽⁷⁾ Embora, os aditivos sejam adicionados em quantidades relativamente pequenas, eliminados num estágio posterior de processamento e não apareçam no produto final, do ponto de vista do

processamento eles são materiais essenciais para conferir às barbotinas características reológicas apropriadas (comportamento pseudoplástico). Desta forma, a seleção e o controle desses aditivos são fundamentais para um processamento bem sucedido, e conseqüentemente, a obtenção do produto final com as propriedades requeridas.^(8, 9)

Neste trabalho, foram preparadas suspensões aquosas de ZEI com concentrações variadas de aditivos e as fitas obtidas foram analisadas quanto ao seu comportamento térmico (secagem e sinterização). A identificação e quantificação das fases cristalinas foram realizadas por difração de raios X (DRX) e através do refinamento pelo método de Rietveld. O comportamento térmico da fita cerâmica verde foi avaliado através de análises termogravimétrica e térmica diferencial (TG/ATD) a fim de determinar as condições da primeira rampa do tratamento térmico de sinterização para a eliminação de materiais orgânicos. A microestrutura das placas foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de seção transversal e de superfície.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As suspensões foram preparadas em duas etapas. Na primeira, o pó cerâmico de zircônia estabilizada com ítria (*Tosoh Corporation*) na proporção de 23% em massa foi cominuído por 5 horas a 150rpm em um moinho de bolas planetário de alta energia (Retsch PM100) com 17% de água deionizada e 2% de ligante (*WB 4101 - Polymer Innovations, Inc.*). Na segunda etapa, foram adicionados mais 17% de ligante, 38% de álcool etílico (etanol 96% VETEC) e 3% de plastificante (*PL005 - Polymer Innovations, Inc.*) e a mistura foi homogeneizada em moinho de bolas planetário de alta energia, a 150rpm, por mais 20 horas. Em seguida, a barbotina foi transferida para uma placa de petri e mantida sob agitação magnética em um dessecador a vácuo por 24 horas para a redução do número de bolhas no interior da barbotina (desaeração). Para a conformação das fitas foi utilizado o equipamento Tape Casting Machine TTC1200 (Mistler, Inc.), onde a barbotina foi depositada em uma esteira coletora (Mylar) pré-aquecida (Figura 2). Após a evaporação do solvente, tem-se como produto um filme flexível, que é retirado do substrato e pode ser enrolado, cortado, perfurado ou laminado. Posteriormente, as fitas verdes foram submetidas à sinterização com uma programação térmica que inclui três patamares. A primeira rampa do tratamento térmico foi realizada a 600°C por 30min com uma taxa de aquecimento baixa (0,5°C/min) para a eliminação do material orgânico de forma lenta, objetivando evitar a formação de trincas. Posteriormente, a temperatura foi elevada até 1600°C a uma taxa de 5°C/min com permanência de 2h e, finalmente, o resfriamento foi realizado a uma taxa de 10°C/min até 400°C. A Figura 3 apresenta o fluxograma das etapas fundamentais do processo de colagem de fita.

Os difratogramas de raios X (DRX) obtidos pelo método do pó, foram coletados em um difratômetro da marca Shimadzu modelo XRD-6000, com radiação Cu K α ($\lambda = 0,15418$ nm) e filtro de Ni, com tensão de 40 kV e corrente de 30mA. Os espectros foram obtidos no modo passo a passo, no intervalo angular de 10 a 90° e amplitude de passo igual a 0,05°. A interpretação qualitativa das fases da fita cerâmica (ZEI) produzida foi realizada através de refinamento pelo método de Rietveld, utilizando o programa FullProf e as fichas do banco de dados do arquivo ICSD (92096). As análises termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (ATD) foram realizadas simultaneamente em um aparelho RIGAKU TAS 100 equipado com um TG8110, usando como material de referência Al₂O₃, com aquecimento até 1000°C a uma taxa

de 10°C/min e fluxo de ar de 50mL/min. A área superficial (BET) e o tamanho de cristalito do pó cerâmico de ZEI utilizado foram informados em certificado de análise do lote fornecido pelo fabricante (Tosoh Corporation) e seus valores são 13,5 m²/g e 22,0 nm, respectivamente. As micrografias foram obtidas utilizando microscópio eletrônico de varredura (MEV), JEOL modelo JSM-6460LV, com sonda EDS, Noram System Six 200, acoplado. Todas as amostras foram metalizadas com ouro em equipamento da marca Emitech modelo K550, a fim de tornar a superfície da amostra condutora e melhorar o sinal gerado pelo microscópio e a qualidade da imagem. O tamanho médio dos grãos foi quantificado utilizando o programa Image-Pro Plus 6.0.

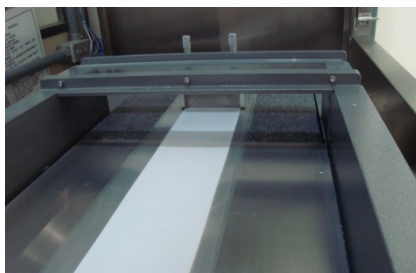


Figura 2. Foto de uma fita cerâmica após deposição.

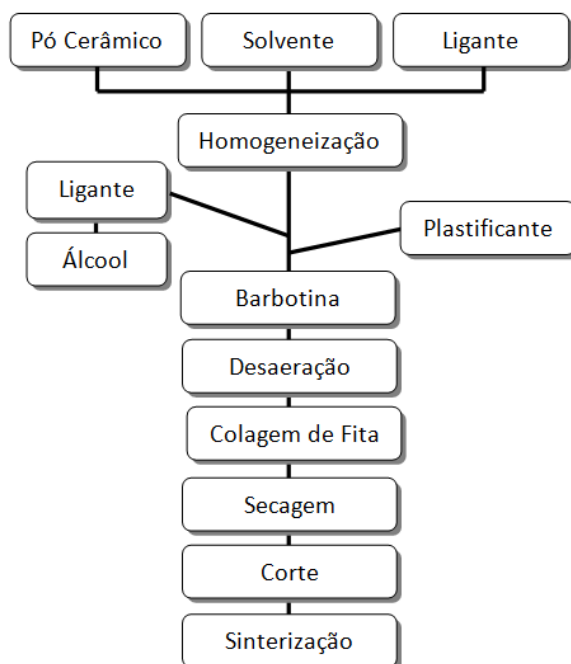


Figura 3. Fluxograma das etapas do processo de colagem de fita.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise de Fases e Quantificação

A Figura 4 apresenta os difratogramas de raios X do pó cerâmico de ZEI e da fita sinterizada que evidenciaram a presença da estrutura cúbica tipo fluorita como fase majoritária, representada na Figura 5. Dentre as estruturas cristalinas da zircônia, monoclinica, tetragonal e cúbica, esta é a que atende as condições requeridas de condutividade iônica, devido a formação de vacâncias de oxigênio criadas pela compensação de cargas promovido pela estabilização da zircônia com 8% de

ítria.^(10,11) O refinamento de Rietveld foi feito para verificar se ocorreu alguma variação da fase cristalina após o tratamento térmico em condições severas (sinterização a 1600°C). Os resultados do refinamento de Rietveld da fita cerâmica após sinterização com o grupo espacial, parâmetros de rede, densidade e indicadores estatísticos da qualidade do refinamento (R_{wp} e χ^2) são mostrados na Tabela 1. Os índices indicadores da qualidade do refinamento são calculados ao final de cada ciclo e fornecem um subsídio para tomar decisões sobre dar prosseguimento ou finalizar o refinamento. Os índices R_{wp} e χ^2 obtidos revelam um refinamento bem sucedido.

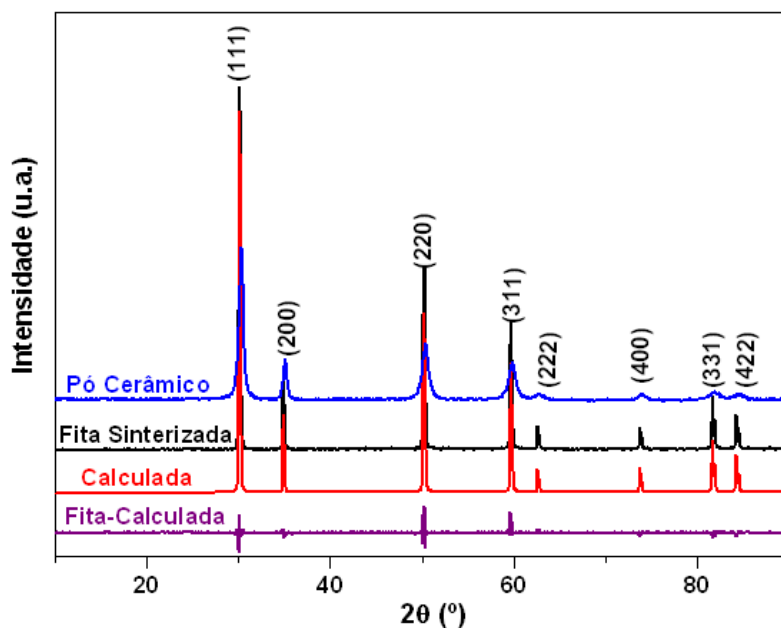


Figura 4. Difratogramas do pó cerâmico de zircônia estabilizada com ítria e da fita sinterizada.

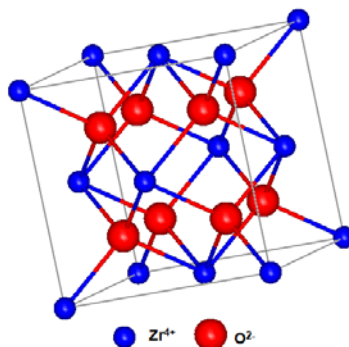


Figura 5. Célula unitária cristalina cúbica tipo fluorita.

Tabela 1. Resultados do refinamento de Rietveld.

Amostra	Célula unitária cristalina (α, β, γ)	Parâmetros de rede a, b, c (nm)	Volume da célula (cm^3)	R_{wp}	Densidade (g/cm^3)	χ^2
Tape	Cúbico Fm-3m $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	a=b=c=0,51359	135,4754	17,0	6,061	1,636

3.2 Análise Térmica

Os resultados da análise termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (ATD) são mostrados na Figura 6. Na curva ATD ficam evidentes dois eventos exotérmicos que correspondem à decomposição de material orgânico presente nos aditivos que, por se tratar de material comercial, tem composição desconhecida. Analisando a curva TG, verifica-se uma perda de massa total de 28%. Os resultados da análise térmica da fita verde auxiliaram na escolha das condições de sinterização. A primeira rampa da etapa de sinterização foi fixada em 600°C, com uma taxa bem lenta (0,5°C/min), tendo em vista que a maior parte do material orgânico foi eliminada até 500°C, conforme visto na curva TG. Estas condições garantiram a preservação da microestrutura, evitando o aparecimento de trincas.

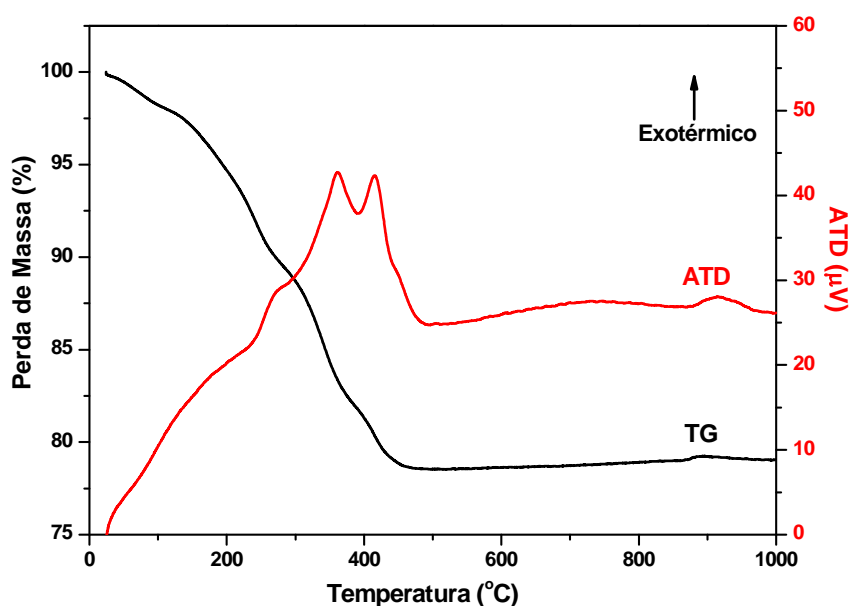


Figura 6. Sobreposição de curvas TG e ATD.

3.3 Secagem e Sinterização

A Tabela 2 apresenta as condições de secagem das fitas e a Figura 7 mostra as micrografias da superfície das fitas sinterizadas. O processo de secagem consiste na remoção dos solventes e aditivos orgânicos por meio de transporte e evaporação. Desta forma, esta etapa deve ser cuidadosamente controlada de forma a evitar a introdução de defeitos na microestrutura da placa cerâmica.⁽¹²⁻¹⁴⁾

O etanol adicionado na segunda etapa do processamento inibe a formação de bolhas no interior da barbotina, uma vez que o álcool atua diminuindo a tensão superficial da interface ar-água deionizada.

Tabela 2. Condições de secagem das fitas cerâmicas

Amostra Tipo	Secagem		Condição Após Sinterização
	1 ^o etapa	2 ^o etapa	
Tp ₁	40°C / 48h	70°C / 24h	Poros
Tp ₂	80°C / 24h	55°C / 48h	Trincas
Tp ₃	40°C / 24h	70°C / 48h	Microestrutura heterogênea
Tp ₄	40°C / 24h; acrescentando 10°C a cada 24h até atingir 80°C com permanência de 24h		Denso e homogêneo com contornos de grãos bem revelados

A partir da análise dos resultados da Tabela 2, pode-se concluir que a primeira etapa de secagem deve ser realizada a baixa temperatura com maior tempo de permanência em cada temperatura, para evitar heterogeneidade microestrutural.

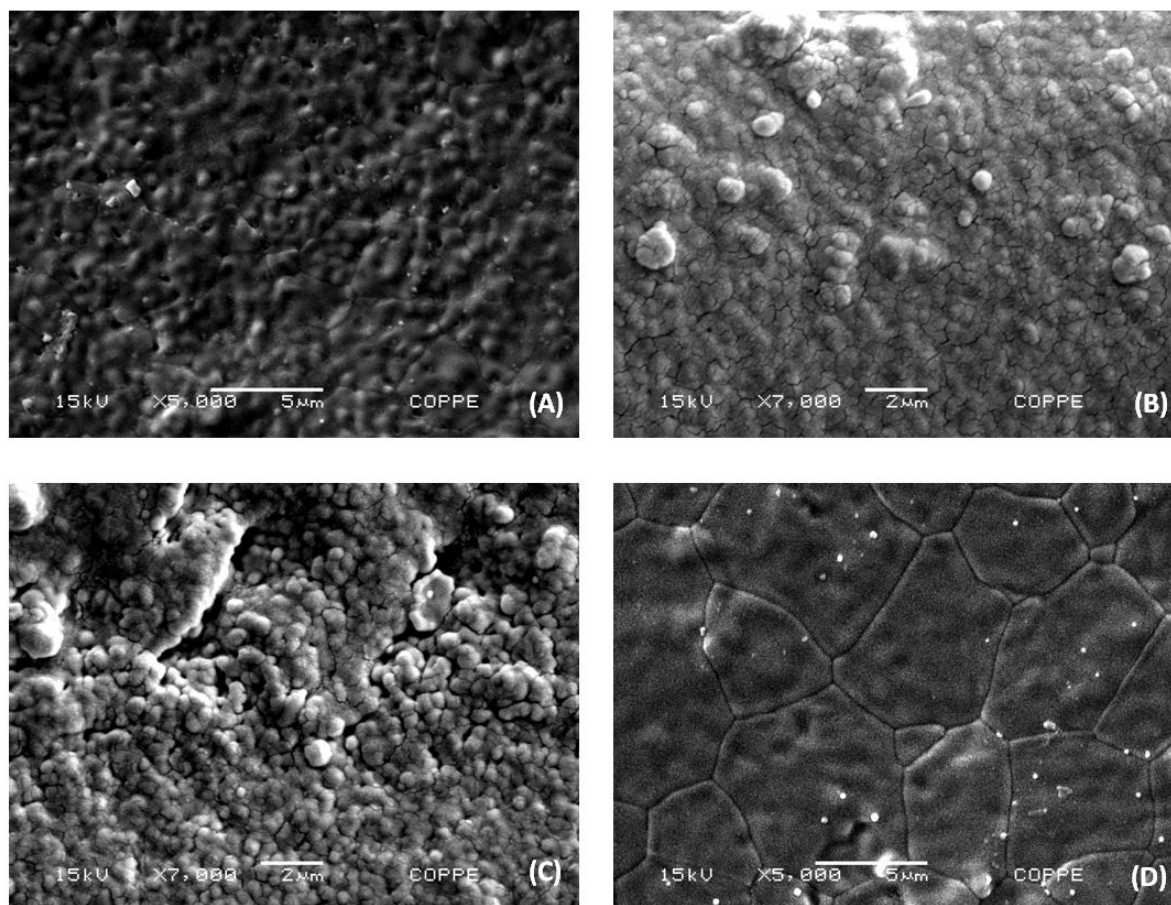


Figura 7. Micrografias eletrônicas de varredura das superfícies sinterizadas das fitas: A) Tp₁; B) Tp₂; C) Tp₃ (transversal); e D) Tp₄.

A análise das imagens obtidas por MEV evidenciou que a amostra tipo Tp₁ apresentou densificação, mas não revelou bem os contornos de grãos, podendo ser observados poros nas regiões inter e intragranulares. Para acelerar o processo de secagem da fita, a amostra tipo Tp₂ passou por uma etapa de secagem diferente, com um patamar abrupto de aquecimento da mesa, o que ocasionou a formação de trincas na microestrutura do material. Na amostra tipo Tp₃, devido à diferença de temperatura entre a mesa de secagem, aquecida a 80°C e o ambiente, a micrografia (Fig.6-C) revelou heterogeneidade microestrutural, por causa da rápida saída dos voláteis (solvente e materiais orgânicos de baixa pressão de vapor) presentes na barbotina. O trabalho realizado por Dias⁽⁹⁾ também apresentou comportamento semelhante em relação à diferença de densificação na seção transversal da fita, sendo detectada uma nítida interface dividindo a amostra ao longo da espessura em duas camadas. Para a amostra tipo Tp₄ foi estabelecido um maior número de patamares de temperaturas na secagem da fita para saída gradual dos voláteis presentes na barbotina, o que garantiu uma microestrutura mais homogênea, obtendo-se boa densificação. Cabe ressaltar, que o controle adequado da temperatura ajudou na sinterização do material, promovendo, conseqüentemente, o fechamento dos poros remanescentes e homogeneização da superfície do eletrólito. Os contornos de grãos ficaram bem revelados e definidos com as condições de

sinterização utilizadas, não sendo necessário realizar ataque químico e térmico. O tamanho médio de grão da fita Tp_4 medido foi de 5,48 μm .

Em um trabalho futuro, será feito um estudo das propriedades reológicas adequadas da suspensão antes da etapa de deposição para assegurar a reprodutibilidade dos resultados.

4 CONCLUSÃO

Considerando os dados obtidos, pode-se concluir que é possível conformar placas cerâmicas densas utilizando a técnica de colagem de fitas. Este estudo evidenciou que as condições de tratamento térmico estão diretamente relacionadas à microestrutura da placa cerâmica. O projeto de formulação de composição da barbotina utilizada associado ao programa de tratamento térmico no equipamento de colagem de fita após deposição e o programa térmico de sinterização escolhidos resultaram na fabricação de placas de zircônia estabilizada com ítria com características condizentes com aplicação como eletrólito de pilha a combustível de óxido sólido.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro a este trabalho através do Projeto FUNTEC – Pilha (BNDES), à Oxiteno e à EnergiaH. É também motivo de agradecimento o apoio técnico do Núcleo de Catálise (NUCAT) da COPPE/UFRJ, pela realização da análise térmica, e à equipe do Laboratório de Hidrogênio da COPPE/UFRJ.

REFERÊNCIAS

- 1 SINGHAL, S.C., KENDALL, K. High temperature solid Oxide fuel cells: fundamentals, design and applications (Ed.) Elsevier, Oxford UK, 2003.
- 2 EG&G Technical Services, Inc; Fuel Cell Handbook, 7th ed., USDOE: Morgantown, WV, 2004.
- 3 MINH, N.Q. Ceramic fuel cells, Journal of the American Ceramic Society, v. 76, p. 563-588, 1993.
- 4 TIETZ, F., BUCHKREMER, H.-P., STÖVER, D. Components manufacturing for solid oxide fuel cells, Solid State Ionics, v.152-153, p. 373-381, 2002.
- 5 YANG, H., OUYANG, J., ZHANG, X., WANG, N., DU, C. Synthesis and optical properties of yttria-doped ZrO_2 nanopowders, Journal of Alloys and Compounds, v. 458, p. 474-478, 2008.
- 6 LETILLY, M., JOUBERT, O., CALDES, M.-T., LE GAL LA SALLE, A. "Tape casting fabrication, co-sintering and of anode/electrolyte assemblies for SOFC based on BIT07-Ni/BIT07, International Journal of Hydrogen Energy, v.37, p. 4346-4355, 2012.
- 7 SNIJKERS, F., WILDE, A., MULLENS, S., LUYTEN, J. Aqueous tape casting of yttria stabilized zirconia using natural product binder, Journal of the European Ceramic Society, v. 24, p. 1107-1110, 2004.
- 8 HOTZA, D. Artigo revisão: colagem de folhas cerâmicas, Cerâmica, v. 43, p. 283-284, 1997.
- 9 DIAS, T., SOUZA, D.P.F. Revista Matéria, v. 13, p. 448, 2008.
- 10 HAILE, S.M. Fuel cell materials and components, Acta Materialia, v. 51, p. 5981-6000, 2003.
- 11 MIRANDA, P.E.V., SILVA, C.A., FURTADO, J.G.M. Microstructural evolution and sintering behavior of nanostructured yttria stabilized zirconia ceramics, 2009, Lucerne,

- Switzerland, Lucerne Fuel Cell Forum 2009.
- 12 MISTLER, R.E., TWINAME, E.R. The American Ceramic Society, 2000.
 - 13 PRASANTH, N.P., VARGHESE, J.M., PRASAD, K., KRISHNAN, B., SEEMA, A., DAYAS, K.R. Tape casting of nickel manganite NTC ceramics for chip thermistors, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, V. 19, P. 1100-1104, 2008.
 - 14 NESARAJ, A. S., RAJ, I.A., PATTABIRAMAN, R. Tape casting of alternate electrolyte components for solid oxide fuel cells, Indian Journal of Engineering & Materials Sciences, v. 13, p. 347-356, August 2006.