

ESTUDOS DE DEPOSIÇÃO ELETROFORÉTICA DE CERÂMICAS DE 9-YSZ SOBRE Ni-YSZ

F.S. Santos (1); W.K. Yoshito(1); D. R. R. Lazar (1); V. Ussui (1)

vussui@ipen.br

Av. Lineu Prestes, 2242 - Cidade Universitária - CEP: 05508-000 – SP.

1-Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN

Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais – CCTM

Resumo

Cerâmicas de 9-YSZ e compósitos metal cerâmica de Ni-YSZ são os materiais mais empregados, respectivamente, como eletrólitos e anodo em células a combustível de óxidos sólidos. Um dos maiores desafios para estas aplicações é a conformação de ambos os materiais na forma de camadas finas sobrepostas. No presente trabalho a técnica da deposição eletroforética foi empregada para depositar finas camadas cerâmicas de 9-YSZ inicialmente sobre placas de grafite e posteriormente sobre camadas do compósito cerâmico de NiO-YSZ. A voltagem aplicada variou de 30 a 200 V e o tempo de deposição de 15 a 90 segundos, avaliando-se a massa depositada, a porosidade e o seu grau de adesão. As camadas foram caracterizadas por difração de raios X e observadas ao microscópio eletrônico de varredura. Os resultados mostram que as camadas depositadas são finas (~20 µm), densas e com boa adesão à superfície do substrato.

Palavras- chave: cerâmica, zircônia, Ni-YSZ, deposição eletroforética, eletrólito sólido, células a combustível de óxido sólido.

1. Introdução

Cerâmicas de zircônia estabilizada são reconhecidas como as de maior resistência e tenacidade à fratura, entre aquelas com uma única fase¹, e outras estão entre os condutores iônicos mais utilizados². Uma importante aplicação das cerâmicas de zircônia é na fabricação de componentes para células a combustível do tipo óxido sólido (solid oxide fuel cell - SOFC). As células a combustíveis são dispositivos que convertem a energia química, presente em combustíveis como o hidrogênio em

energia elétrica, produzindo também calor e água como subprodutos. As suas vantagens em relação a outros dispositivos conversores de energia são a elevada eficiência na conversão, possibilidade de construção modular, baixa emissão de poluentes, baixo nível de ruídos, produção simultânea de energia elétrica e térmica e baixa restrição quanto à localização^{3,4}. Uma unidade de célula de combustível consiste, basicamente, de três partes, um eletrólito e dois eletrodos, o catodo e o anodo. A zircônia estabilizada com cerca de 9 mol% de ítria, 9-YSZ, é ainda hoje o material mais empregado na fabricação eletrólito e também é componente, na forma do composto Ni-YSZ, do anodo.

Atualmente, busca-se reduzir a temperatura de operação das SOFC para redução de custos de fabricação e aumento na vida útil e na eficiência energética. Desta forma, visa-se diminuir a espessura do eletrólito para reduzir as perdas ôhmicas e manter a condutividade iônica mesmo abaixo de 800°C⁵. Vários processos de conformação são propostos para a preparação de eletrólitos com espessura da ordem de 10µm, entre eles deposição em fase vapor, spray de plasma, métodos sol gel e depois; ao coloidal. Entre estes processos, a deposição eletroforética (electrophoretic deposition – EPD) é um processo coloidal que tem sido amplamente investigado em razão do baixo custo, elevada taxa de deposição, versatilidade e a capacidade de conformação de peças em formas complexas^{6,7}.

No presente trabalho, pós cerâmicos de zircônia estabilizada com 9 mol% de ítria (yttria stabilized zirconia, 9-YSZ) foram sintetizados por coprecipitação de hidróxidos e o composto cerâmico de NiO-YSZ por um método de combustão. A técnica de deposição eletroforética foi empregada para a deposição de finas camadas cerâmicas de YSZ sobre um substrato de grafite e de pastilhas prensadas de NiO-YSZ.

2. Procedimento experimental

2.1. Preparação dos componentes

Pós cerâmicos de 9-YSZ foram sintetizados por um processo de coprecipitação de hidróxidos descrito em trabalho publicado anteriormente⁸ e consiste, em uma descrição sucinta, da mistura das soluções aquosas de oxicloreto de zircônio e cloreto de ítrio em proporções calculadas, sua mistura com solução de hidróxido de amônio seguida de filtração, lavagens, destilação azeotrópica, secagem e

calcinação. Os pós do composto NiO-YSZ foram sintetizados por meio de um processo de combustão descrito em detalhes em trabalho previamente publicado⁹, e consiste na mistura de soluções aquosas de nitratos de zircônio, ítrio e níquel e como combustível foi utilizada uréia. A mistura é aquecida para evaporar até a combustão. Ao pó obtido adicionou-se 10% em peso de formador de poro (amido de arroz) e a mistura resultante foi prensada na forma de pastilhas cilíndricas de 15 mm de diâmetro.

2.2. Preparação de suspensão

A suspensão orgânica foi preparada ao se adicionar o pós cerâmico de YSZ a uma mistura de acetona/etanol absoluto na proporção de 3:1 em volume e a esta foi adicionado $0,2 \text{ gm.l}^{-1}$ de I_2 . A suspensão é dispersa em um banho de ultrassom por 15 minutos.

2.2. Aparato experimental.

O aparato empregado constituiu de uma cela, cujo arranjo é apresentado no diagrama esquemático da figura 01. A tensão aplicada ao sistema variou de 40 a 200 V e utilizou-se uma fonte de alta voltagem PS310 da Stanford Research – USA, e o tempo de deposição foi variado de 1 a 5 minutos. Para o contato elétrico do composto cerâmico foram testadas, alternadamente, placa de cobre, grafite em spray e adesivo condutor dupla face de grafite. Como substrato para as deposições foram empregadas placa de grafite flexível e pastilhas do composto tanto na forma de NiO-YSZ como na forma reduzida, a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera de gás argônio em balanço com 10% de gás hidrogênio, Ni-YSZ.

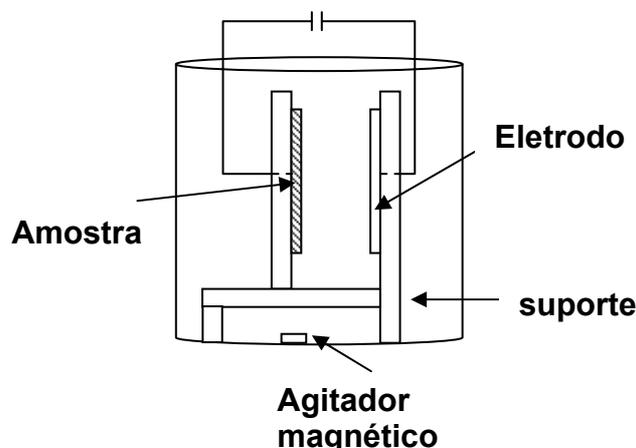


Fig.01. Diagrama esquemático do aparato experimental empregado para a deposição eletroforética.

3. Resultados e discussão

Na figura 01 são apresentadas, em (a) a micrografia MEV da superfície de fratura de cerâmica de YSZ após prensagem em pastilha de 10 mm de diâmetro e sinterização a 1500 °C por 60 minutos, e em (b), do composto NiO-YSZ após prensagem e tratamento térmico a 1100 °C por 120 minutos. As imagens comprovam a elevada densidade da cerâmica e a porosidade do composto.

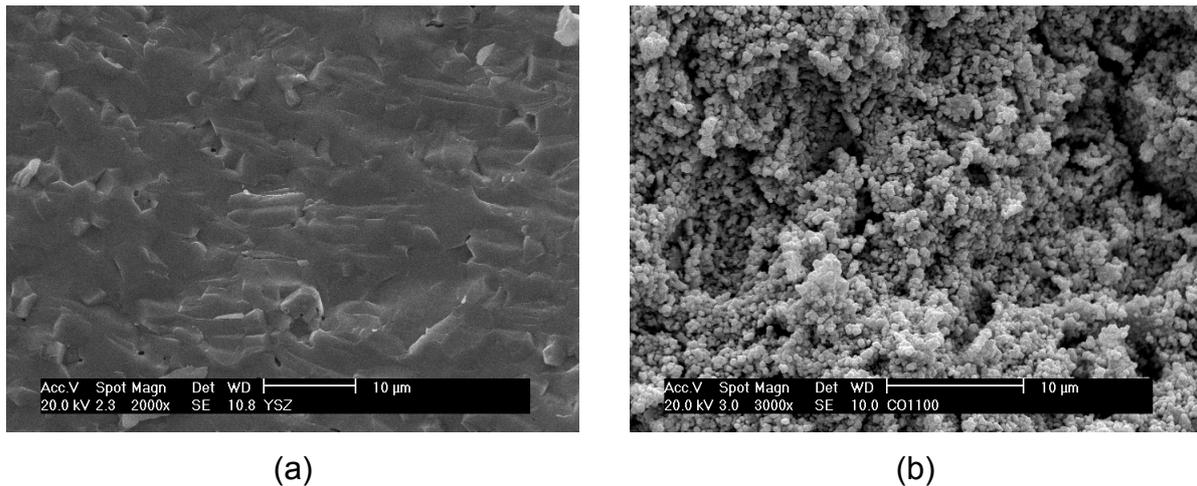


Fig. 01. Micrografias MEV das superfícies de fratura das cerâmicas de 9-YSZ (a) após sinterização a 1500 °C por 60 minutos e do composto NiO-YSZ (b) após tratamento térmico a 1100 °C por 120 minutos.

Nos processos de deposição empregando placas de grafite flexível como substrato, foi possível verificar a eficiência do processo, com excelente contato elétrico, elevada corrente durante a deposição e camadas relativamente espessas de YSZ. Contudo, a superfície deste substrato é muito lisa, não permitindo a fixação da camada depositada, concluindo-se que a superfície do substrato deve ser rugosa para permitir a ancoragem das partículas de YSZ.

A deposição sobre o substrato preparado com o composto NiO-YSZ mostrou-se efetiva, embora tenha sido observado a necessidade de aperfeiçoar o dispositivo de contato elétrico. Ao se empregar fita de grafite condutora adesiva dupla face, observou-se que os aditivos da fita reagem com a solução orgânica e a corrente elétrica decai excessivamente rápido. O procedimento com melhor resultado até agora foi a impregnação da amostra com spray de grafite condutor em uma de suas faces. Na figura 02 são apresentadas as micrografias MEV da superfície de fratura

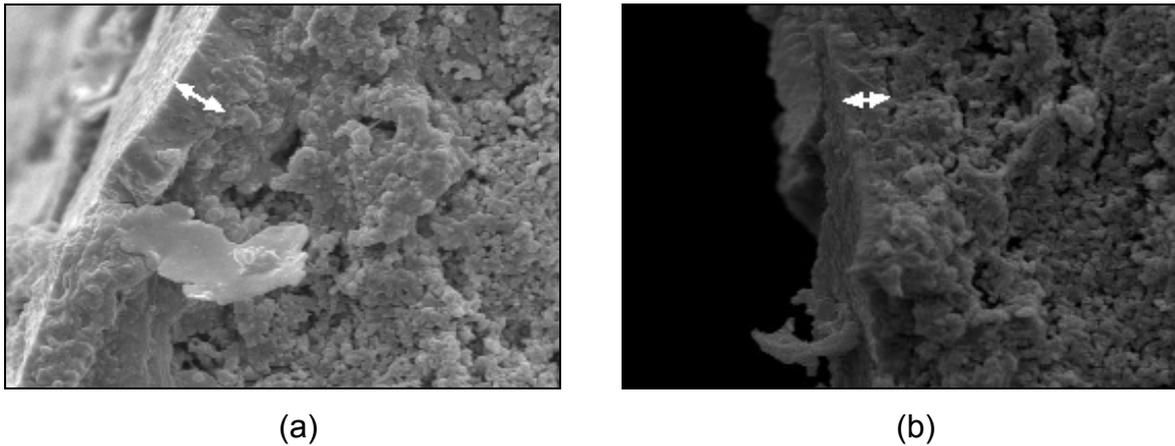


Fig. 02. Micrografias MEV da superfície de fratura da cerâmica de YSZ depositada sobre o compósito NiO-YSZ com 3min de deposição (a) e 5 min. (b). A seta indica a espessura da cerâmica depositada, cerca de $5\mu\text{m}$.

Observa-se que a camada cerâmica depositada atingiu espessura equivalente a $5\mu\text{m}$, independente do tempo de deposição, visto a corrente de deposição decai rapidamente com a formação da primeira camada de deposição. A deposição sobre o substrato com o compósito após redução em atmosfera de hidrogênio é apresentada na figura 03. A espessura da camada, indicada pela seta, é de aproximadamente $5\mu\text{m}$. O processo de secagem do solvente orgânico precisa ser controlado para evitar trincas do depósito.

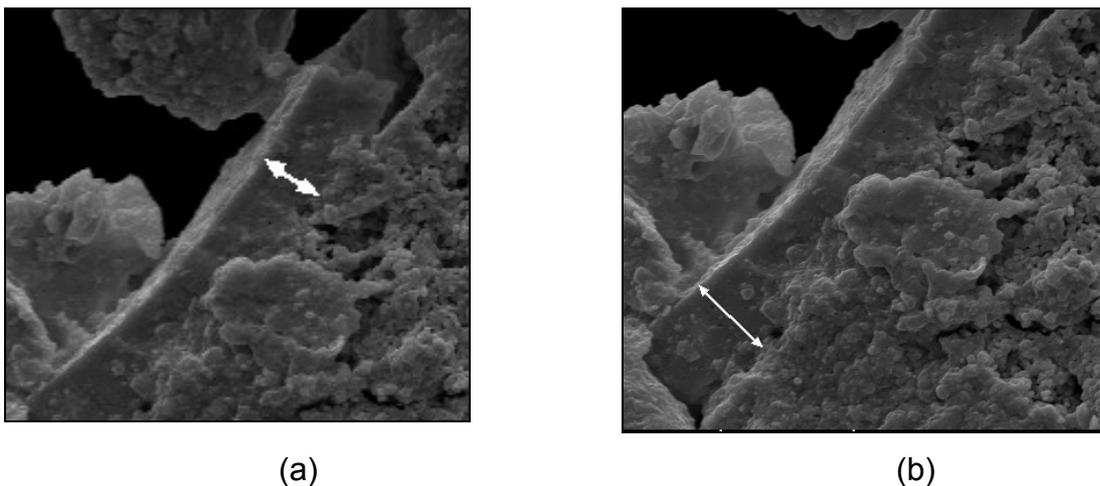


Fig. 03. Micrografias MEV da superfície de fratura da cerâmica de YSZ depositada sobre o compósito metal cerâmica Ni-YSZ com 3min de deposição (a) e 5 min. (b). A seta indica a espessura da cerâmica depositada, cerca de $5\mu\text{m}$.

Os resultados mostram que a deposição sobre o compósito NiO-YSZ (após redução) é mais efetiva, do que sobre o compósito cerâmico, mas o processo de sinterização posterior precisa ser realizado em ambiente inerte. Também neste sistema, o processo de secagem do solvente causou a formação de trincas.

4. Conclusões

A deposição eletroforética sobre substratos de grafite é bastante eficiente, mas a falta de adesão do depósito inviabilizou a sua utilização no presente caso. Novos estudos estão previstos com grafite poroso. Com a utilização do compósito metal-cerâmica Ni-YSZ a deposição é efetiva, mas o processo de sinterização em atmosfera controlada encarece o processo. O compósito cerâmico NiO-YSZ ainda requer um contato elétrico mais eficiente, mas a utilização do spray de grafite em uma das faces resultou em deposições promissoras. A secagem dos depósitos deve ser aperfeiçoada, com novos procedimentos de secagem ou com a utilização de novos solventes.

Agradecimentos: Os autores dos trabalhos agradecem ao CNPq pelo apoio através do Projeto Universal nº 473738/2008 2 e aos colegas Dra. Juliana Marchi pelo apoio nas caracterizações e Fernando S. Silva pelo auxílio nas atividades experimentais.

5. Referências bibliográficas

- 1 Hannink, R.H.J.; Kelly, P.M.; Muddle, B.C. Transformation toughening in zirconia – containing ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.83, n.3, p.461-487, 2000.
- 2 Ramamoorthy, R.; Sundararaman, D.; Ramasamy, S. Ionic conductivity studies of ultrafine-grained yttria stabilized zirconia polymorphs. *Solid State Ionics*, v.123, p. 271-278, 1999.
- 3 Minh, N.Q. Ceramic fuel cells. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.76, n.3, p.563-588, 1993
- 4 Fuller, T.F. Is a fuel cell in your future? *Electrochem. Soc. Interface*, v.6, n.3, p.26-32, 1997
- 5 Joo, J.H.; Choi, G.M. Thick-film electrolyte (thickness <20µm)-supported solid oxide fuel cells. *J. Power Sources*. V.180, p.195-198,2008.
- 6 Zhitomirsky, I.; Petric, A. Electrophoretic deposition of electrolyte materials for solid oxide fuel cells. *J. Mater. Sci.* v.39, p. 825-831, 2004.
- 7 Besra, L.; Lu, M. A review of fundamentals and applications of electrophoretic deposition. *Progress Mater. Sci.* v.52, p.1-61, 2007.

-
- 8 V. Ussui; F. Leitão; C. Yamagata; C.A.B. Menezes; D.R.R. Lazar; J.O.A. Paschoal. Synthesis of ZrO₂-based ceramics for applications in SOFC. *Mater. Sci. Forum*, v.416-417, p. 681-686, 2003.
- 9 Yoshito, W.K., Scapin, M.A., Vussui, V., Lazar, D. R. R., Paschoal J.O.A. Combustion synthesis of NiO/YSZ composite, *Mater. Sci. Forum*, v. 591-593, p. 777-783, 2008.

Electrophoretic deposition of 9-YSZ solid electrolyte on Ni- YSZ composite

Abstract

9-YSZ ceramic and Ni-YSZ metal/ceramic composite are the more commonly used materials for the fabrication of solid oxide fuel cell electrolyte and anode, respectively. The main challenges for these applications are the forming of both materials as superposed double thin layers. In the present work ceramic powder of 9-YSZ was synthesized by a coprecipitation technique and the NiO-YSZ composite by a combustion technique. The later was formed by uniaxial pressing as cylindrical pellets of 15mm diameter. Thin ceramic layers of 9-YSZ were deposited on composite pellets from a suspension with 10% solid content by an Electrophoretic Deposition technique. Applied voltage varied in the range of 30 to 200V and deposition time from 15 to 90 seconds, evaluating the deposited mass, porosity on the interface and adhesion of layers. Resulted ceramics were characterized by X-ray diffraction and were observed in a scanning electron microscope. Results showed that deposited layers are thin (~20µm), dense and have good adhesion on the surface of composite substrate.

Keywords: ceramic, zirconia, Ni-YSZ, electrophoretic deposition, solid oxide fuel cells.