

O EFEITO DA ADIÇÃO DE FORMADORES DE POROS NA MICROESTRUTURA DO COMPÓSITO CERÂMICO NiO-YSZ.

Silva, F.S., Santos, F.S., Medeiros, L.M., Yoshito, W.K.,
Lazar, D.R.R., Ussui, V.

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, CEP 05508-000 Cidade Universitária, São
Paulo – SP.
vussui@ipen.br

O compósito cerâmico de óxido de níquel com zircônia estabilizada com 8 mol% de ítria (8-YSZ) é o material mais empregado em anodos para células a combustível do tipo óxido sólido (SOFC). O óxido de níquel presente no compósito é reduzido a níquel metálico e a porosidade resultante é de 15% sendo que a porosidade necessária para o funcionamento adequado do anodo deve ser maior que 30%, necessitando da adição de formador de poros. No presente trabalho, pós de NiO-YSZ foram sintetizados pela técnica da combustão e estudados os efeitos da adição de amidos de milho e de arroz e negro de fumo. Os pós foram prensados na forma de pastilhas, sinterizados a 1350 °C por 60 minutos e caracterizados por análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostram que a microestrutura do compósito é homogênea e os poros resultantes diferem no tamanho e morfologia com o tipo de aditivo.

Palavras-chave: NiO-YSZ, anodo, SOFC, formadores de poros

INTRODUÇÃO

Células a combustível de óxidos sólidos, SOFC (Solid Oxide Fuel Cell), são dispositivos que convertem a energia química contida em combustíveis como hidrogênio, hidrocarbonetos, alcoóis, biogás e outros, em energia elétrica por meio de uma reação eletroquímica. Suas grandes vantagens, em

comparação aos métodos convencionais de produção de energia elétrica, são a elevada taxa de conversão, construção modular, baixa restrição de localização, co-geração de calor e reduzida emissão de poluentes. As SOFC são compostas basicamente de um eletrólito, um catodo e um anodo, e para formar uma pilha de células, um componente chamado de interconector é utilizado para conectar duas células adjacentes¹². O material mais empregado para a fabricação do eletrólito é a cerâmica de zircônia estabilizada com 8 mol% de ítria, ou 8YSZ, enquanto o catodo é usualmente feito de manganitas de lantânio e estrôncio ou LSM e o material mais comumente empregado como anodo é o compósito metal/cerâmica de níquel/YSZ ou Ni-YSZ. A temperatura de operação de uma célula é usualmente de 850 a 1000°C, e pode ser reduzida a temperaturas intermediárias na faixa de até 600°C. Esta redução é proposta pela diminuição da espessura do eletrólito, alterando a configuração da célula. Convencionalmente, a célula é suportada mecanicamente pelo eletrólito e sua espessura deve ser de 200 µm, enquanto em um arranjo suportado pelo anodo, a espessura do eletrólito pode ser de 10 a 20 µm e a mesma potência elétrica é atingida em temperaturas 150 a 200 °C mais baixas. Esta redução na temperatura diminui as tensões térmicas nas estruturas cerâmicas aumentando a sua vida útil e permite o uso de interconectores de menor custo, fabricados com ligas ferríticas, no lugar das cerâmicas à base de cromo³. Nestas células suportadas pelo anodo, é necessário a fabricação prévia de um substrato de anodo de NiO-YSZ poroso, sobre o qual se deposita uma fina camada de eletrólito de YSZ.

Alguns dos materiais cerâmicos são porosos, devido a processos de densificação incompletos. No entanto, em muitas aplicações, como no caso de eletrodos para SOFC, a porosidade é desejada, e para atingir o nível de porosidade adequada, empregam-se formadores de poros⁴⁵. No caso do anodo de NiO-YSZ, porosidade final de cerca 40% é desejável, assim como uma porosidade inicial de 10 a 20% antes da redução⁶. Nestas condições, estima-se que a quantidade de formadores de poros necessária é de cerca de 20%⁷. No presente trabalho, apresentam-se os estudos realizados para verificar a influência de formadores de poros na microestrutura de compósito cerâmico NiO/YSZ sintetizados por combustão.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os materiais de partida empregados foram nitrato de níquel II hexahidratado PA (Fluka-Alemanha), óxido de ítrio 99,99 Y_2O_3 (Aldrich-EUA) solução de nitrato de zirconilo 99,8 ZrO_2 (Ipen-Brasil)⁸, e uréia PA (CAAL-Brasil). O nitrato de níquel, o óxido de ítrio eo nitrato de zirconilo são dissolvidos em meio nítrico e os reagentes são misturados na proporção percentual mássica de $NiO:ZrO_2:Y_2O_3$ de 56,0:37,5:6,5. O procedimento para o processo de síntese foi publicado anteriormente⁹, e é descrito de forma sucinta no diagrama da figura 01.

Os pós cerâmicos produzidos foram calcinados a 800°C por 01 hora, e como formadores de poros foram empregados amido de milho (RMB-Brasil), amido de arroz (Lineco-EUA) e negro de fumo (Cabot- EUA). Estes formadores de poros foram adicionados ao pó de NiO-YSZ na proporção de 10, 15 e 20 % em massa, respectivamente, e o material foi misturado em meio de álcool etílico absoluto PA, em um moinho de alta energia tipo atritor por 15 horas.

A codificação das amostras produzidas é apresentada na tabela 01.

Tabela 01. Codificação das amostras

Formadores de Poros	Concentração dos formadores de poros (%)m/m		
	10	15	20
Amido de milho	AM10	AM15	AM20
Amido de arroz	RS10	RS15	RS20
Negro de fumo	NF10	NF15	NF20

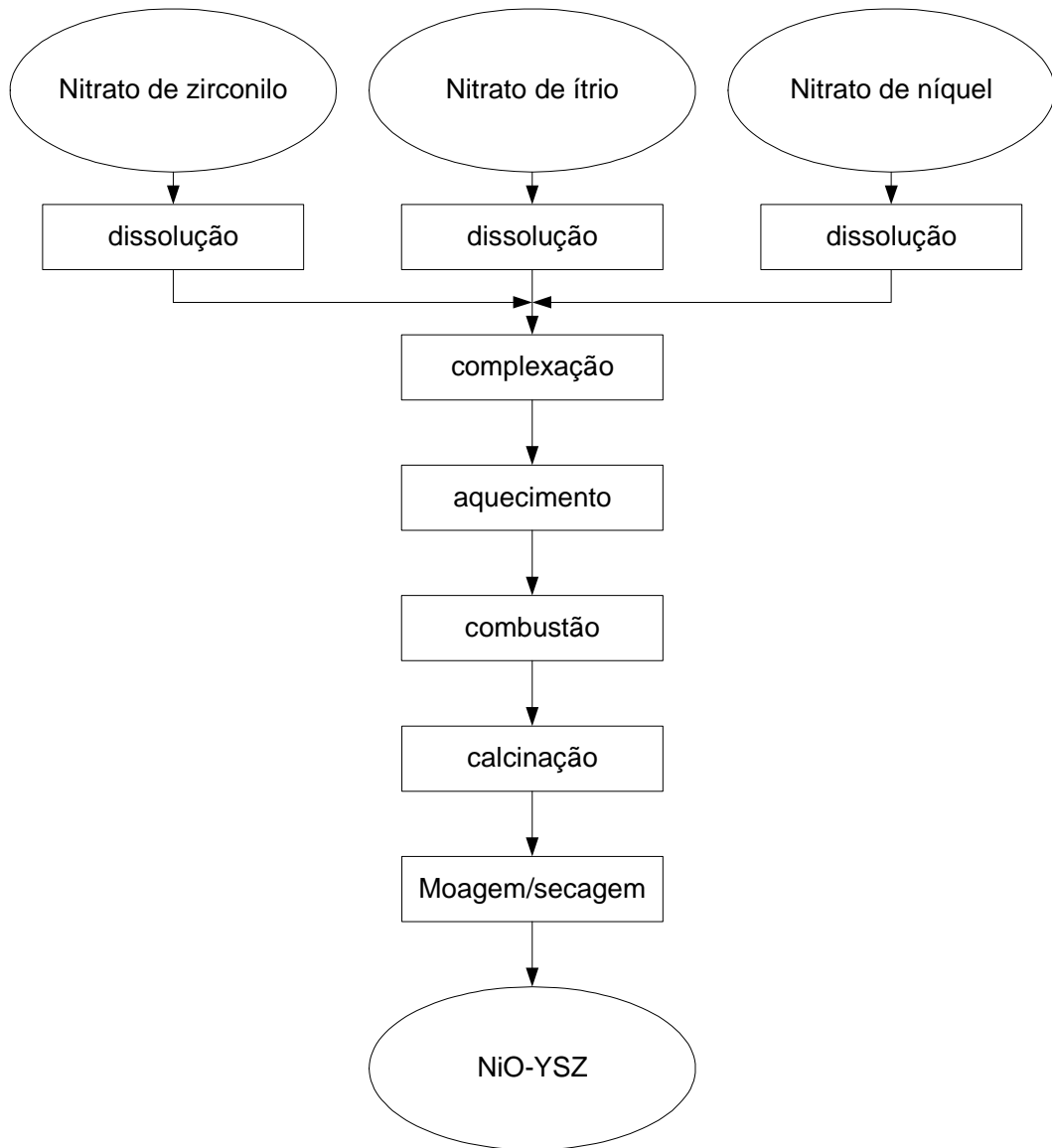


Figura 01. Diagrama esquemático do processo de síntese de NiO-YSZ por combustão.

Os pós produzidos foram conformados em uma matriz cilíndrica de 15mm de diâmetro e sinterizados em um forno de alta temperatura (Lindberg – EUA) a 1350°C por 01 hora. Os pós foram observados ao microscópio eletrônico de varredura. As pastilhas cerâmicas foram caracterizadas quanto à densidade por um processo de imersão, as superfícies de fratura e após ataque térmico foram observados ao microscópio eletrônico de varredura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 2 são apresentadas as micrografias MEV do pó de NiO-YSZ e dos formadores de poros. Na fig.2a observa-se um aglomerado de NiO-YSZ, destacando-se a estrutura de poros formadas pelos gases durante o processo de combustão. Observa-se que as partículas que constituem os amidos de milho (fig.2b) e de arroz (fig.2c), AM e RS, respectivamente, são semelhantes quanto à morfologia, mas diferem no tamanho das partículas. Por sua vez o pó de negro de fumo (fig.2d) é constituído de partículas de dimensões nanométricas.

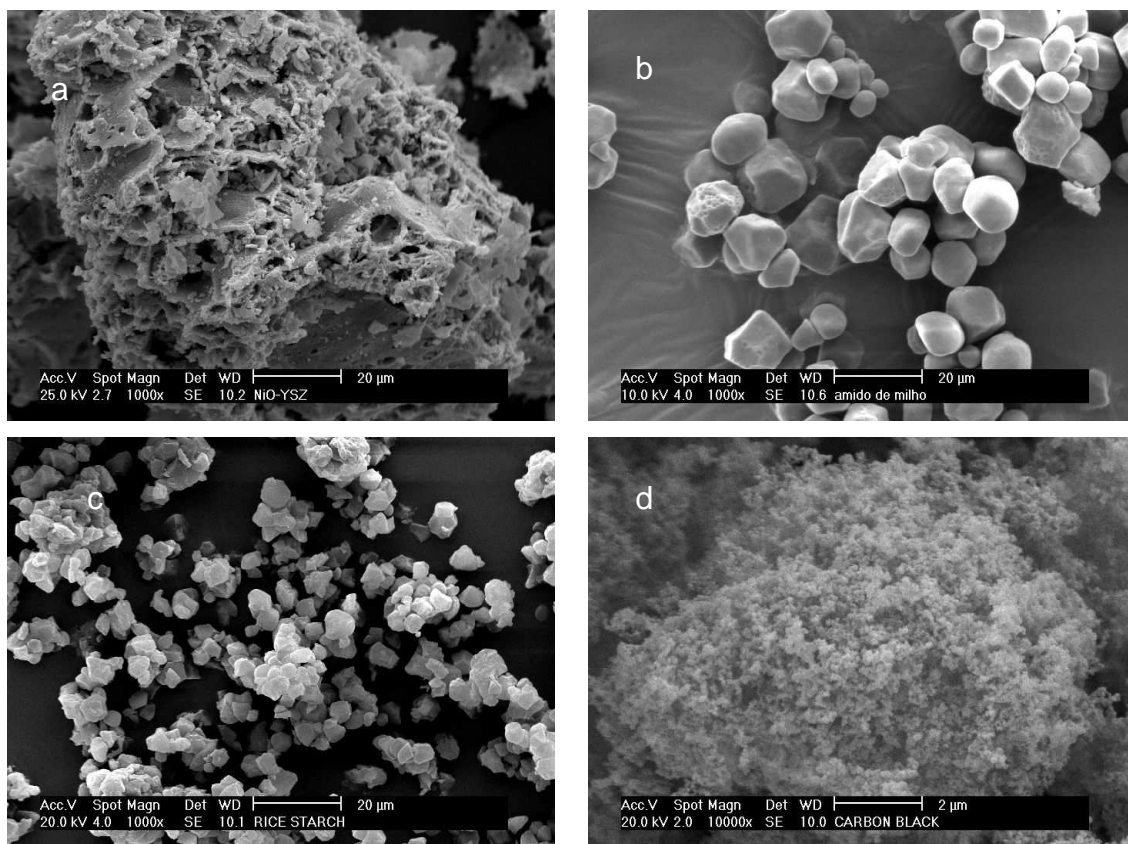


Figura 2. Micrografias MEV de aglomerado de NiO-YSZ (a) e dos formadores de poros amido de milho (b), amido de arroz (c) e negro de fumo(d).

Na figura 3 são apresentadas as micrografias MEV das superfícies de fratura dos compósitos cerâmicos de NiO-YSZ e correspondem às amostras AM10(a); AM15(b); AM20(c); RS10(d); RS15(e) e RS20(f). Na figura 4 é apresentada a micrografia MEV da amostra NF10.

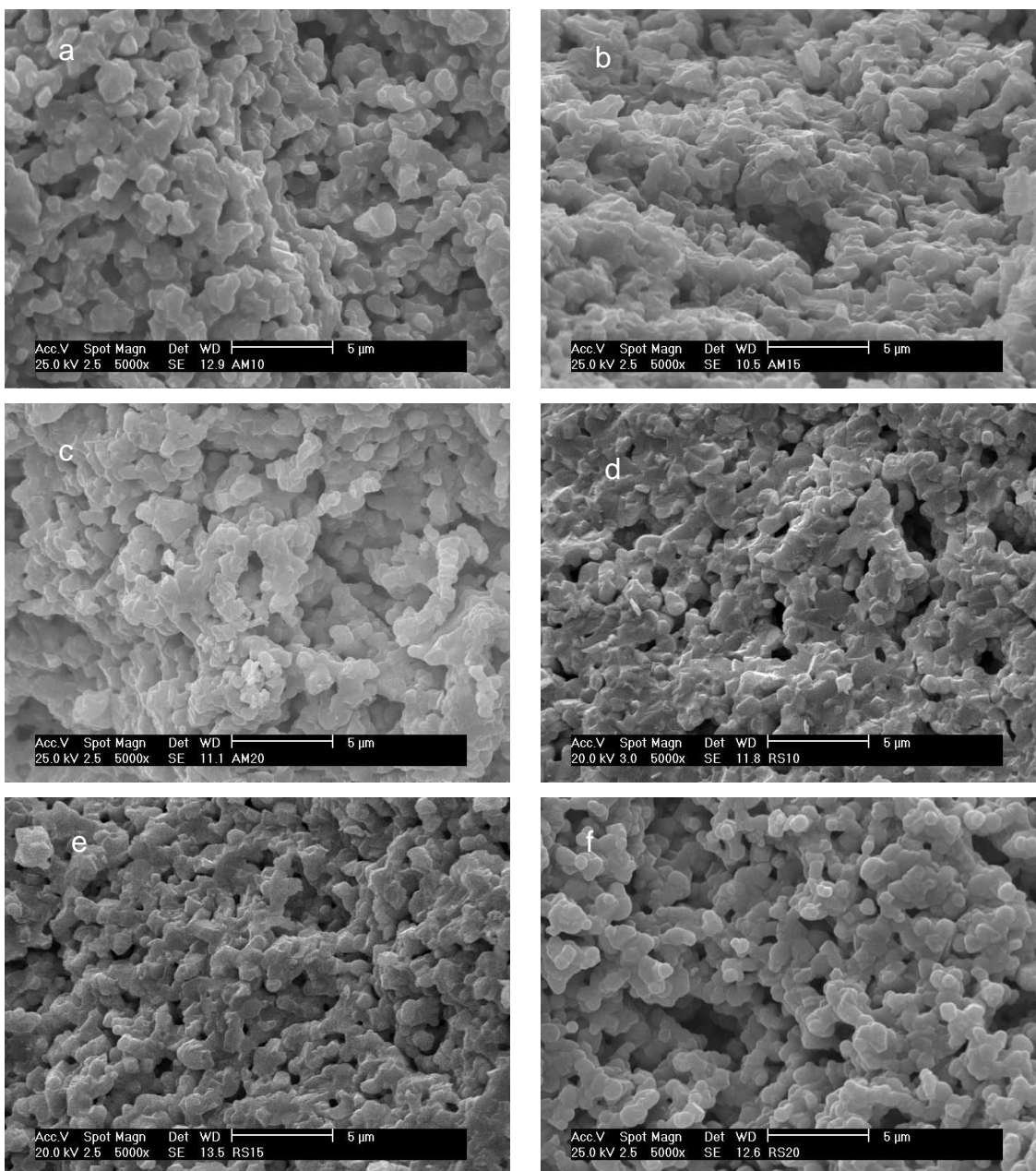


Figura 03. Micrografia MEV da superfície de fratura das amostras cerâmicas: AM10(a); AM15(b); AM20(c); RS10(d); RS15(e); RS20(f).

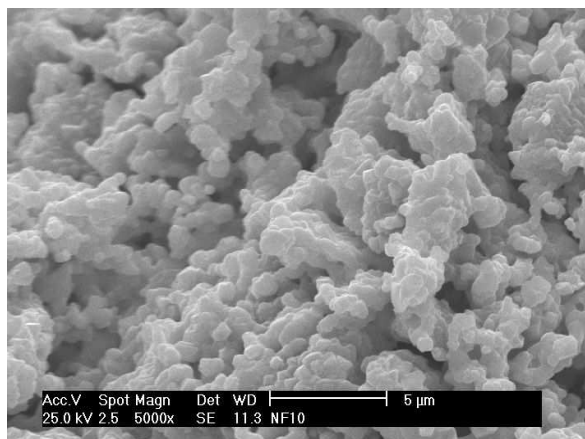


Figura 04. Micrografia MEV da superfície de fratura da amostra cerâmica de NF10(g).

A análise das imagens das micrografias da figura 03 mostra que nas séries de amostras com amido de milho e de arroz, observa-se uma estrutura cerâmica porosa de NiO-YSZ, não sendo possível determinar visualmente diferenças significativas na sua porosidade. Na amostra NF10 da figura 04, pode-se observar que a porosidade é menor. As demais amostras da série NF apresentaram baixa resistência mecânica tendo sido descartadas.

Amostra	Densidade (g.cm⁻³)	Densidade relativa* (%)	Porosidade (%)
AM10	3,9	60,7	38,2
AM15	4,1	63,9	36,2
AM20	3,9	60,7	39,2
RS10	5,4	84,1	14,4
RS15	4,9	76,3	22,3
RS20	4,7	73,2	27,7

* Densidade teórica de 6,42 g.cm⁻³

A análise das imagens das micrografias da figura 03 mostra que nas séries de amostras com amido de milho e de arroz, observa-se uma estrutura cerâmica porosa de NiO-YSZ, não sendo possível determinar visualmente diferenças significativas na sua porosidade. Na amostra NF10 da figura 04, pode-se observar que a porosidade é menor. As demais amostras da série NF

apresentaram baixa resistência mecânica tendo sido descartadas. Na figura 05 são apresentadas as micrografias MEV das superfícies das amostras após polimento e ataque térmico. Nestas amostras preferiu-se utilizar imagens obtidas com elétrons retroespalhados pelo melhor contraste entre os grãos de YSZ e NiO.

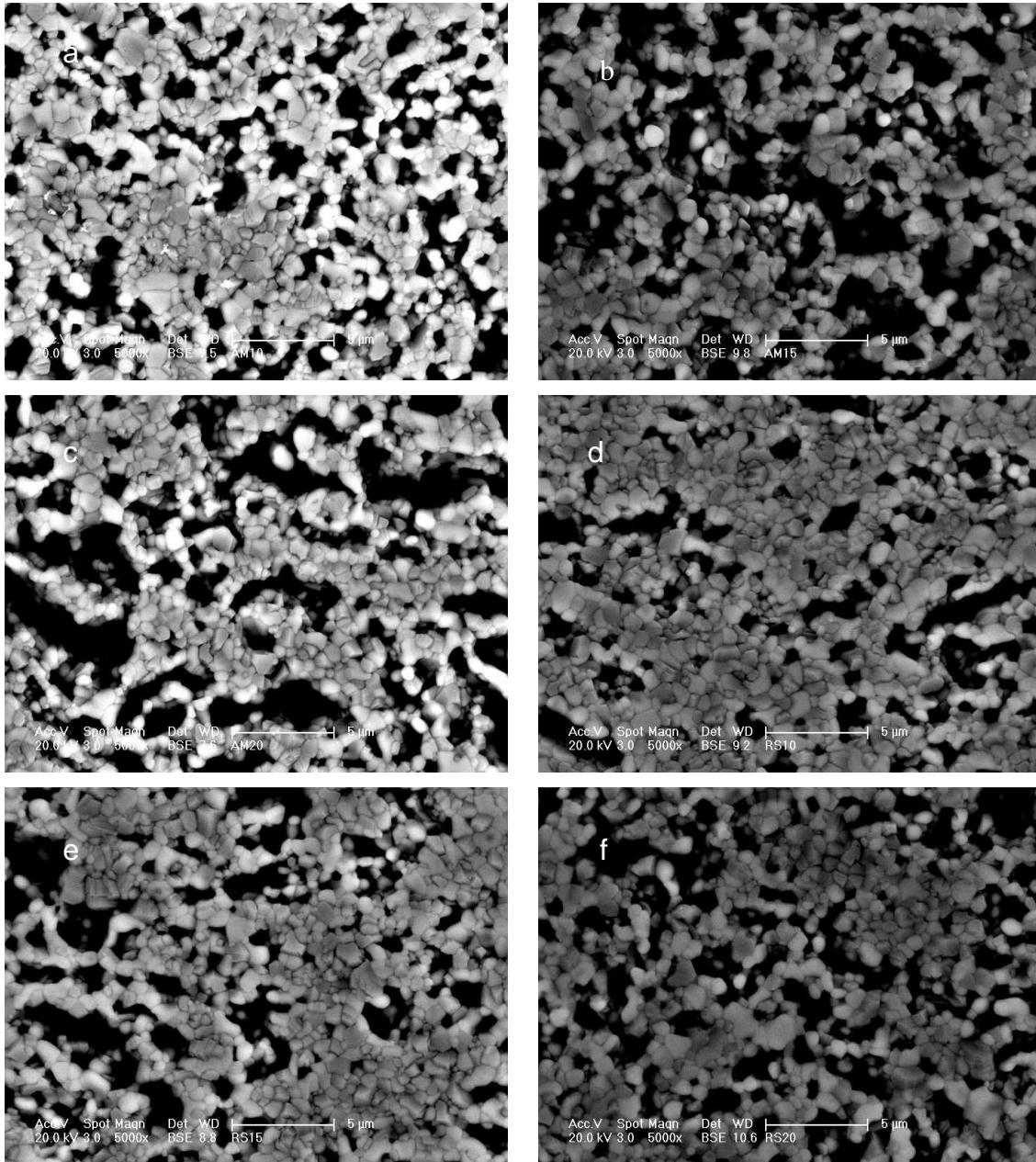


Figura 05. Micrografias MEV, obtidas com elétrons retroespalhados, das superfícies polidas e termicamente atacadas das amostras cerâmicas: AM10(a); AM15(b); AM20(c); RS10(d); RS15(e); RS20(f).

A porosidade nas amostras é bastante acentuada, e aumenta com o aumento da concentração de formadores de poros. As amostras da série AM parecem ter poros maiores, o que pode ser atribuído ao maior tamanho de partículas do formador precursor. Na série RS as amostras mostram maior homogeneidade no tamanho dos poros e na microestrutura.

Na figura 06 é apresentada uma micrografia MEV obtida com elétrons retroespalhados e com maior aumento, onde se torna visível a diferença entre as morfologias dos grãos de YSZ e NiO. Os grãos de YSZ são arredondados e tem tonalidade mais clara, enquanto os grãos de NiO tem forma trapezoidal com cantos na forma de arestas e as maclas são visíveis.

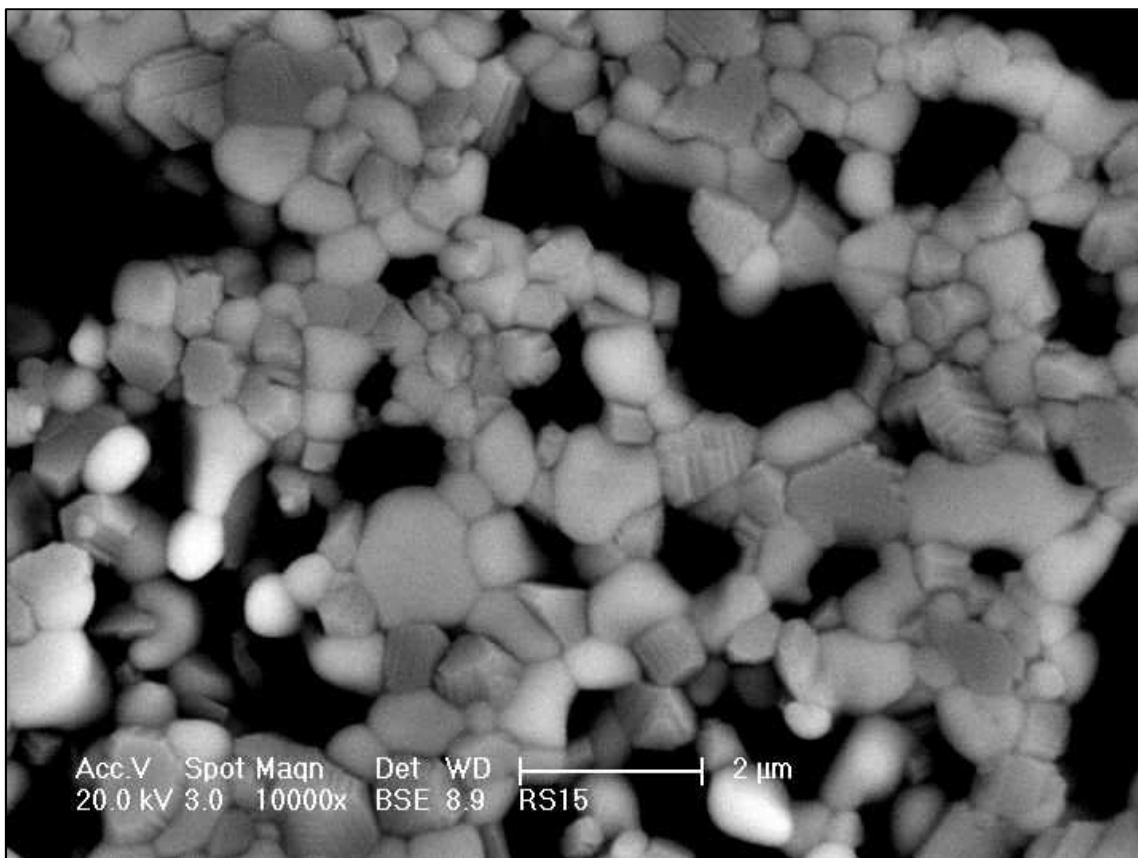


Figura 06. Micrografias MEV, obtidas com elétrons retroespalhados, da superfície polida e termicamente atacada da amostra RS15, onde os grãos de YSZ são mais claros e arredondados e os de NiO são mais escuros e apresentam maclas.

CONCLUSÕES

O processo de síntese por combustão mostrou-se eficiente e reprodutivo para a preparação do compósito NiO-YSZ para aplicação como anodo em SOFC. A adição de formadores de poros como o amido de milho, amido de arroz e negro de fumo mostraram resultados diferentes. O primeiro, por ter maiores dimensões de partículas resulta em poros maiores e em maior quantidade. No segundo, as amostras parecem ser mais homogêneas tanto no tamanho de poros como na microestrutura. Já as amostras da série NF mostraram muito frágeis, e serão estudadas novamente posteriormente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
1. Minh, N. Q. Ceramic Fuel Cells. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 76, nº 3, p. 563 – 588, 1993.
 2. Wincewicz, K.C.; Cooper J.S. Taxonomies of SOFC materials and manufacturing alternatives. *J. Power Sources*, v.140, p. 280-296, 2005.
 3. Tietz, F.; Buchkremer, H.-P.; Stover, D. Components manufacturing for solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, v.152-153, p. 373-381, 2002.
 4. Talebi, T.; Sarrafi, M.H.; Haji, M.; Raissi, R.; Maghsoudipor, A., Investigation on microstructure of NiO-YSZ composite and Ni-YSZ cermet for SOFCs. *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 35, p. 9440-9447, 2010.
 5. Sanson, A.; Pinasco, P.; Roncari, E., Influence of pore formers on slurry composition and microstructure of tape cast supporting anodes for SOFCs, *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 28, p. 1221 – 1226, 2008.
 6. Lee, J.-H.; Moon, H.; Lee, H.-W.; Kim, W.-J.; Kim, J.-D.; Yoon, K.-H., Quantitative analysis of microstructure and its related electrical property of SOFC anode, Ni-YSZ cermet. *Solid State Ionics*, v.148, p. 15-26, 2002.
 7. Haslam, J.J.; Pham, A.-Q.; Chung, B.W.; Dicarlo, J.F.; Glass, R.S. Effects of the use of pore formers on performance of an anode supported solid oxide fuel cell, *J. Am. Ceram. Soc.* V.88, p.513-518, 2005.
 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., Ussui, V., Lazar, D. R. R., Paschoal, J.O.A. Combustion synthesis of NiO/YSZ composite, *Mater. Sci. Forum*, v. 591-593, p. 777-783, 2005.

Abstract

The Effect of adding pore formers on the microstructure of NiO-YSZ ceramic composite

Silva, F.S., Santos, F.S., Medeiros, L.M., Yoshito, W.K.,
Lazar, D.R.R., Ussui, V.

The ceramic composite of nickel oxide (NiO) with zircônia stabilized with 8 mol% yttria (8-YSZ) is the most employed material for use as anode for solid oxide fuel cells (SOFC). The nickel oxide in the composite is reduced to metallic nickel and this result in a 15% of porosity although the porosity needed to a proper function of an anode is about 30%, demanding the use of a pore former. In this work, NiO-YSZ composite powders were synthesized by a combustion process with urea as fuel, and the effect of the addition of carbon black and corn and rice starch as pore former were investigated. Powders were pressed as cylindrical pellets, sintered at 1350 °C for 60 minutes and density were measured by an immersion method and microstructure were observed by scanning electron microscopy. Results showed that ceramic composite has homogeneous microstructure and pores have different morphology and size depending on the kind of the pore former employed.

Keywords: NiO-YSZ, anode, SOFC, pore formers