

1º Encontro sobre Célula a Combustível



“Eletrólitos Sólidos à Base de Zircônia para Aplicação em SOFC”

Dolores R. R. Lazar - drlazar@ipen.br

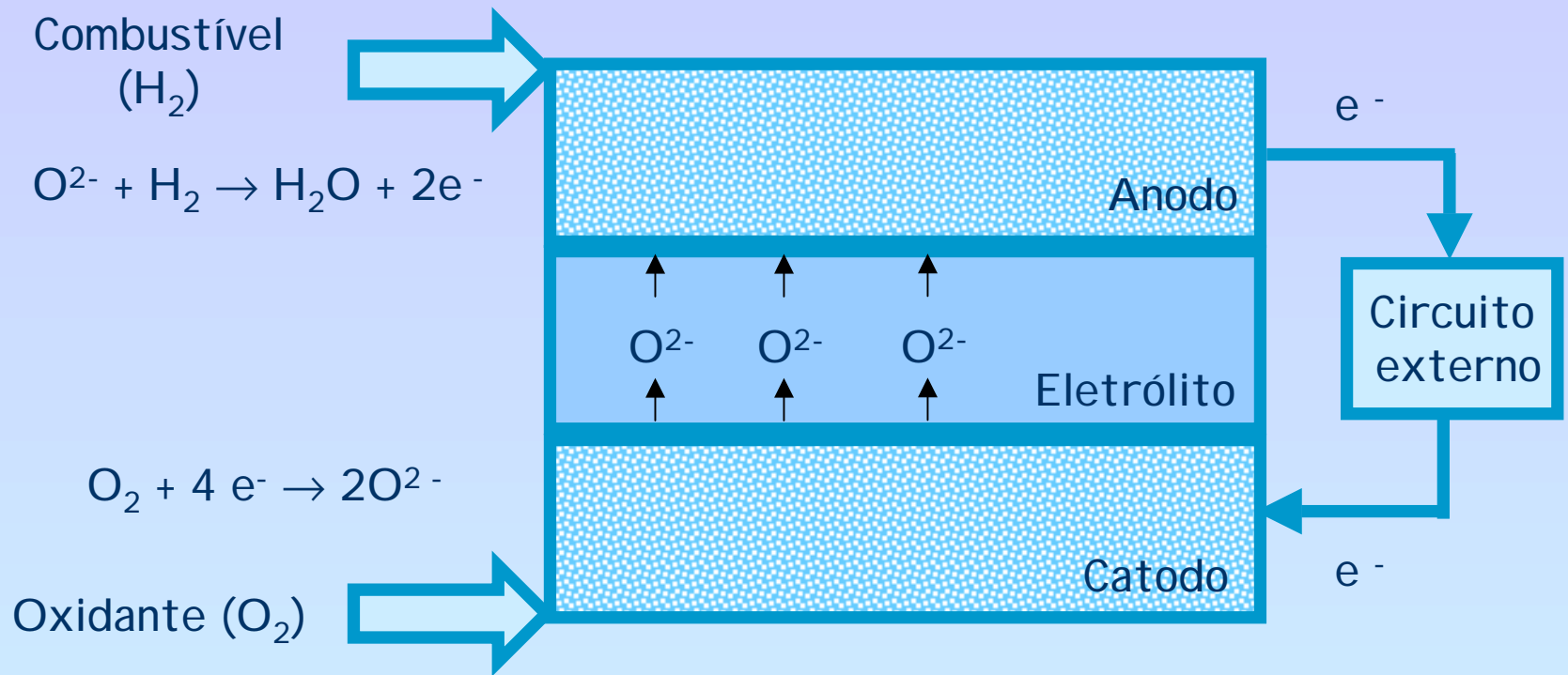
Valter Ussui - vussui@ipen.br

José Octavio A. Paschoal - paschoal@ipen.br

PROCEL - CCTM

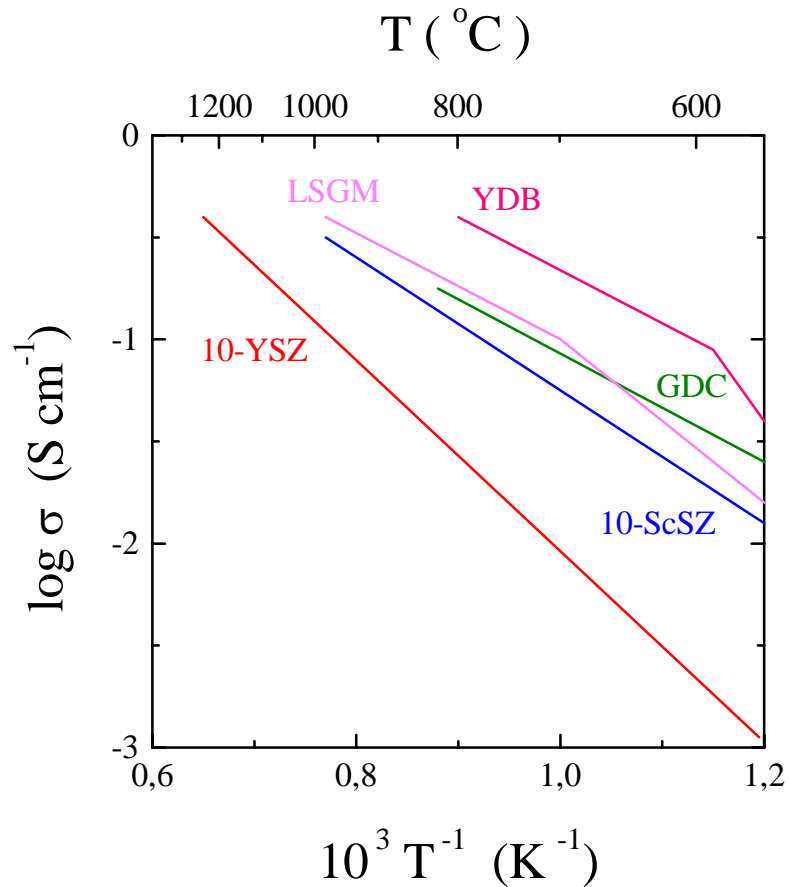
- ⇒ **SOFC** - Componentes e Princípio de Funcionamento
Eletrólitos Sólidos
Eletrólitos à base de zircônia
- ⇒ **Estudos em desenvolvimento no IPEN**
Síntese dos pós - Processamento - Caracterização
- ⇒ **Resultados Obtidos**
Otimização das etapas de síntese e processamento
Influência dos elementos de terras raras pesadas

SOFC - Componentes e Princípio de Operação



Requisitos para Seleção dos Materiais

- Condutividade iônica elevada na $T_{\text{operação}}$
- Densidade elevada evitando permeabilidade dos gases (H_2 e O_2)
- Estabilidade química em atmosfera redutora e oxidante
- Estabilidade térmica
- Compatibilidade química e térmica com os demais componentes da CC



- YSZ
zircônia estabilizada com ítria
- ScSZ
zircônia estabilizada com escândia
- LSGM
galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio
- GDC
céria dopada com gadolína
- YDB
óxido de bismuto dopado com ítria

Yamamoto, O.
Electrochim. Acta
v.45, p.2423-2435 (2000).

Características dos Eletrólitos Sólidos



10-YSZ



- Estabilidade em atm redutora e oxidante
- Operacionalidade testada por 40.000 h (SWH)
- Material amplamente estudado
- Baixo custo da matéria-prima



- Incompatibilidade química com alguns materiais do catodo

(formação de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_3$ e $\text{SrZrO}_3 \rightarrow$ redução da $\sigma_{\text{iônica}}$)

Características dos Eletrólitos Sólidos



10-ScSZ



➤ Estabilidade em atm redutora e oxidante



➤ Custo elevado do Sc_2O_3



LSGM



➤ Boa compatibilidade com materiais do catodo



➤ Evaporação do Ga em baixa $p\text{O}_2$ (região do anodo)

➤ Incompatibilidade com Ni

(formação de LaNiO_3 → degradação da resistência mecânica)

➤ Custo elevado do Ga

Características dos Eletrólitos Sólidos



GDC



➤ Boa compatibilidade com materiais do catodo



➤ Redução de Ce^{4+} a Ce^{3+} na região do anodo

Consequências:

condutividade mista → curto circuito da célula

Expansão da rede → Tensões mecânicas



YDB





➤ maior $\sigma_{iônica}$ entre os materiais citados



➤ Redução de Bi^{3+} a Bi^{2+} na região do anodo

Critérios adotados para Seleção de Eletrólitos de Zircônia estabilizada com óxidos de Terras Raras

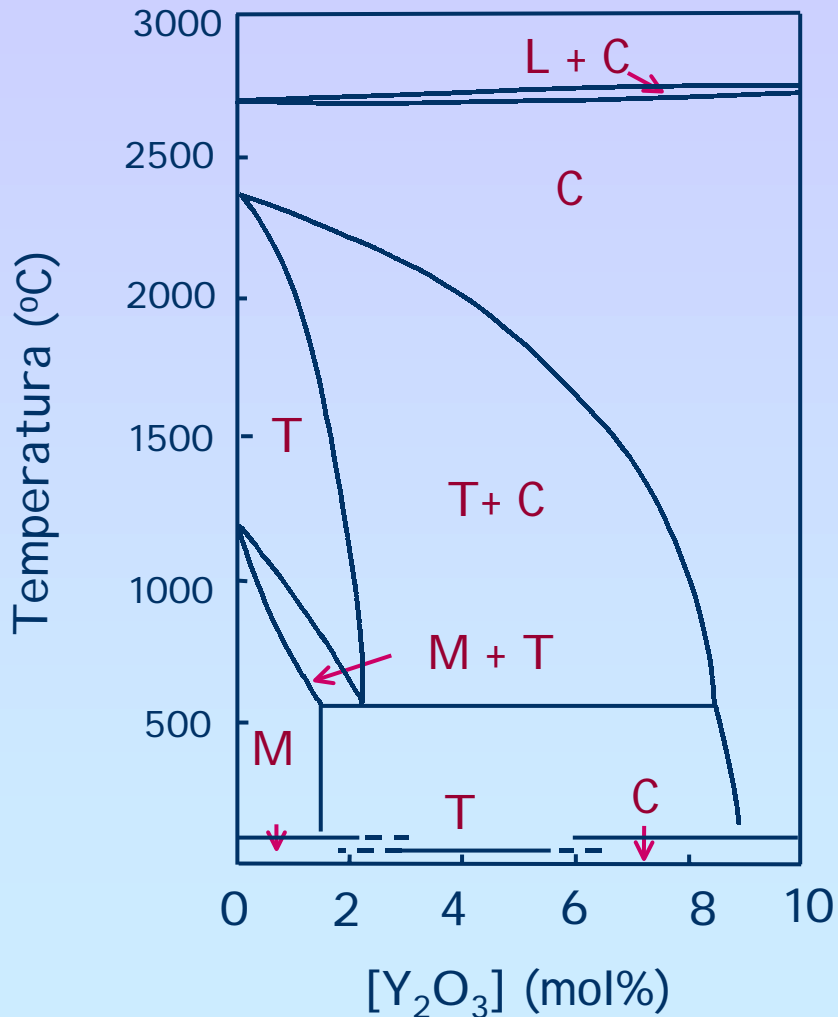
 Eficiência comprovada em sistemas implantados (material considerado “estado da arte”)

 Âmbito do IPEN:
Domínio da Tecnologia do Zircônio e de Terras Raras em decorrência da experiência na área Nuclear

SOFC - Eletrólitos de Zircônia Estabilizada - Histórico

- 1899 ⇒ descoberta dos Eletrólitos Sólidos (Nernst)
- 1937 ⇒ 1ª operação de uma SOFC (Baur & Preis)
- 1962 ⇒ 1ª SOFC - Westinghouse Electric
(catodo e anodo de Pt)
- 1975 ⇒ SOFC tubular com várias unidades modulares
(Brown Boveri)
- 1980 ⇒ 1ª SOFC tubular sem selantes -Westinghouse
(catodo: LSM e anodo : YSZ-Ni)
- 2003 ⇒ 40 empresas desenvolvem SOFC
(Siemens-Westinghouse, Global Thermoelectric,
Cermatec, ...)

Diagrama de fase



tetragonal
(TZP)

tetragonal
+
cúbica
(PSZ)

cúbica
(CSZ)

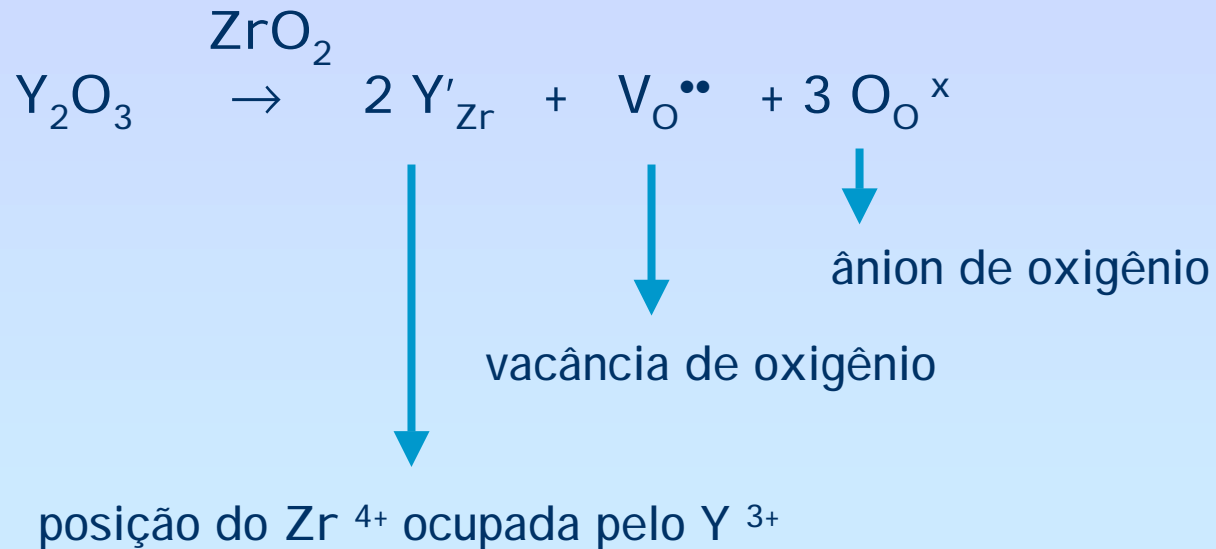
Scott, H.G.
J. Mater. Sci.,
v.10, p.1527-1535 (1975).

Mecanismo de Estabilização



Wagner (1943):

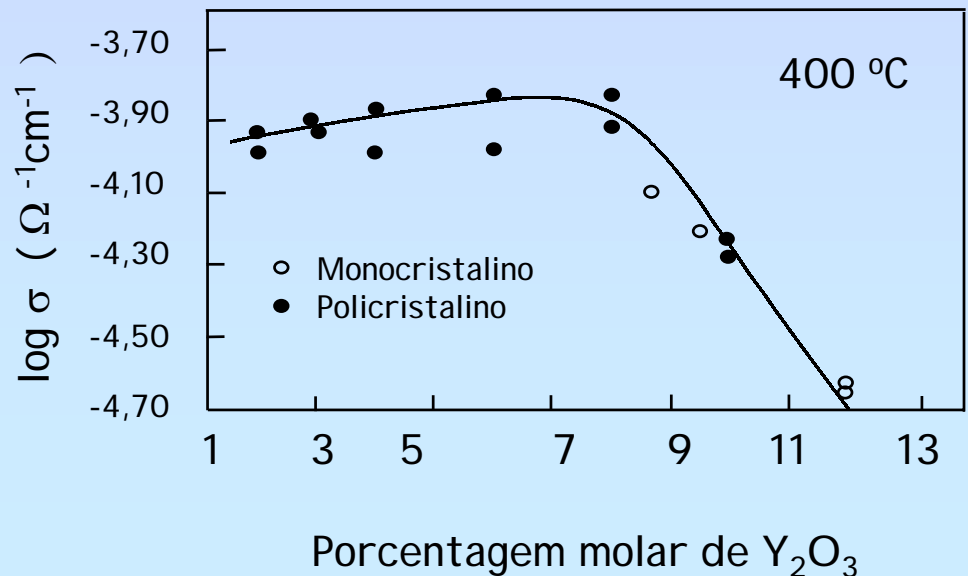
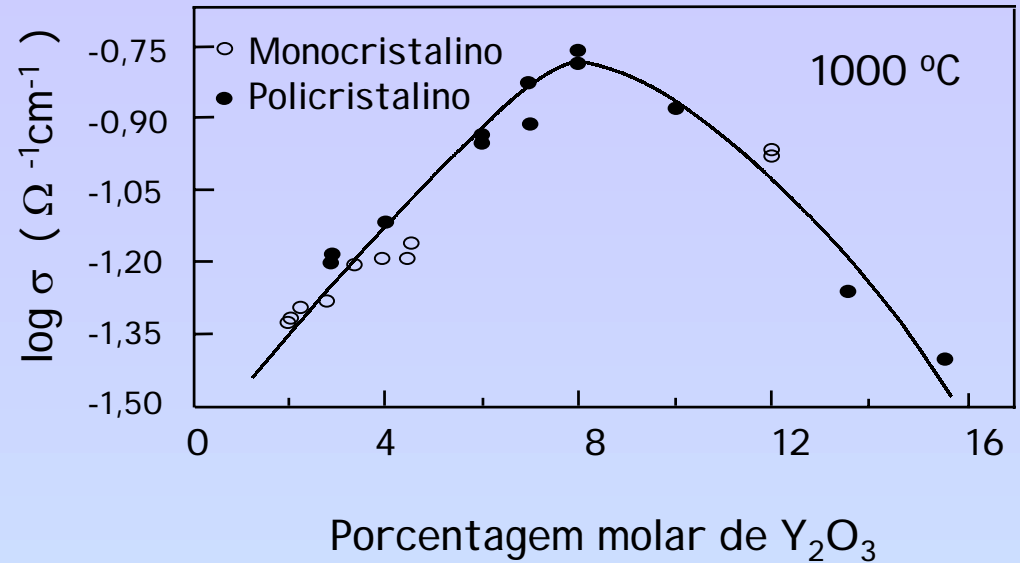
cátions dopantes ocupam posições dos íons de zircônio, criando vacâncias de oxigênio para manter neutralidade elétrica.



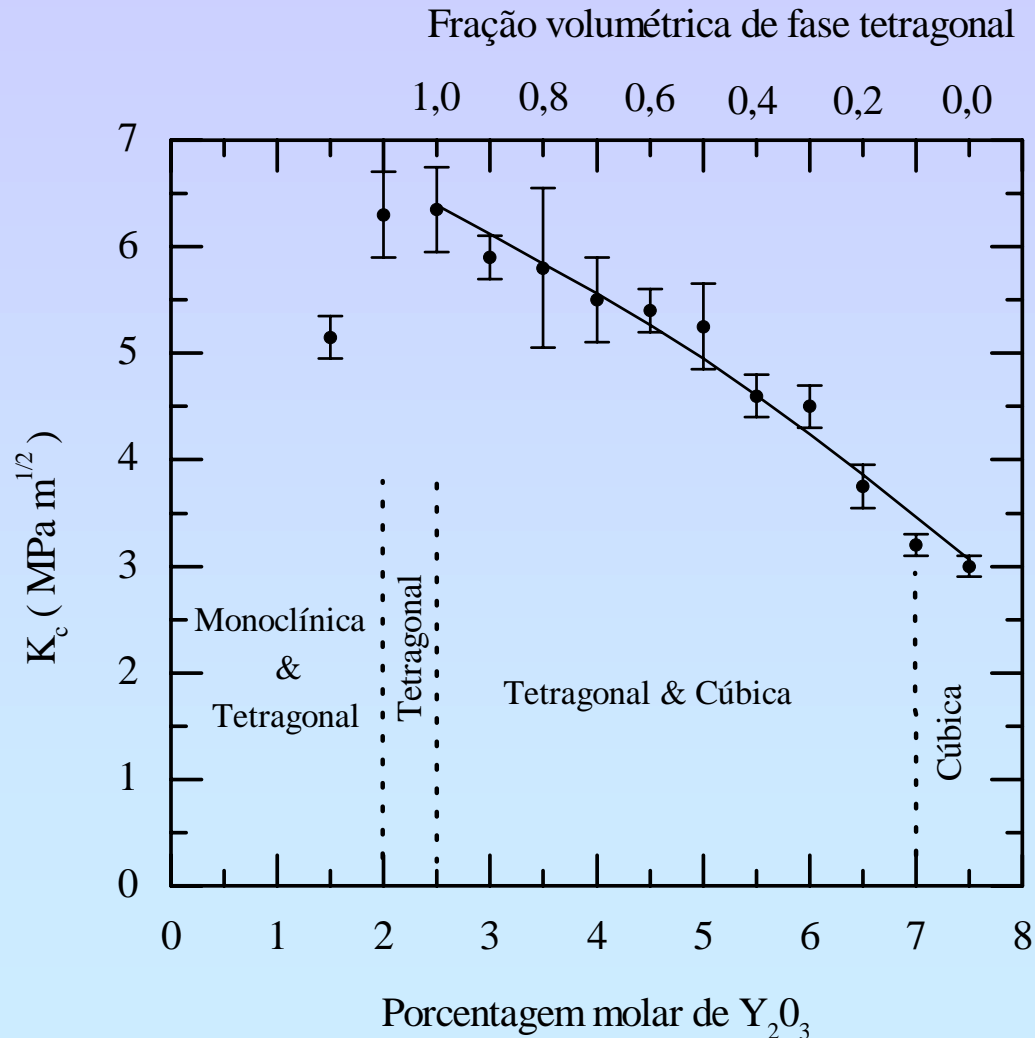
SOFC – Eletrólitos de Zircônia-Ítria

Condutividade iônica
X
(Composição /
Temperatura)

Badwal, S. P.S.
Solid State Ionics
v.52, p.23-32 (1992).

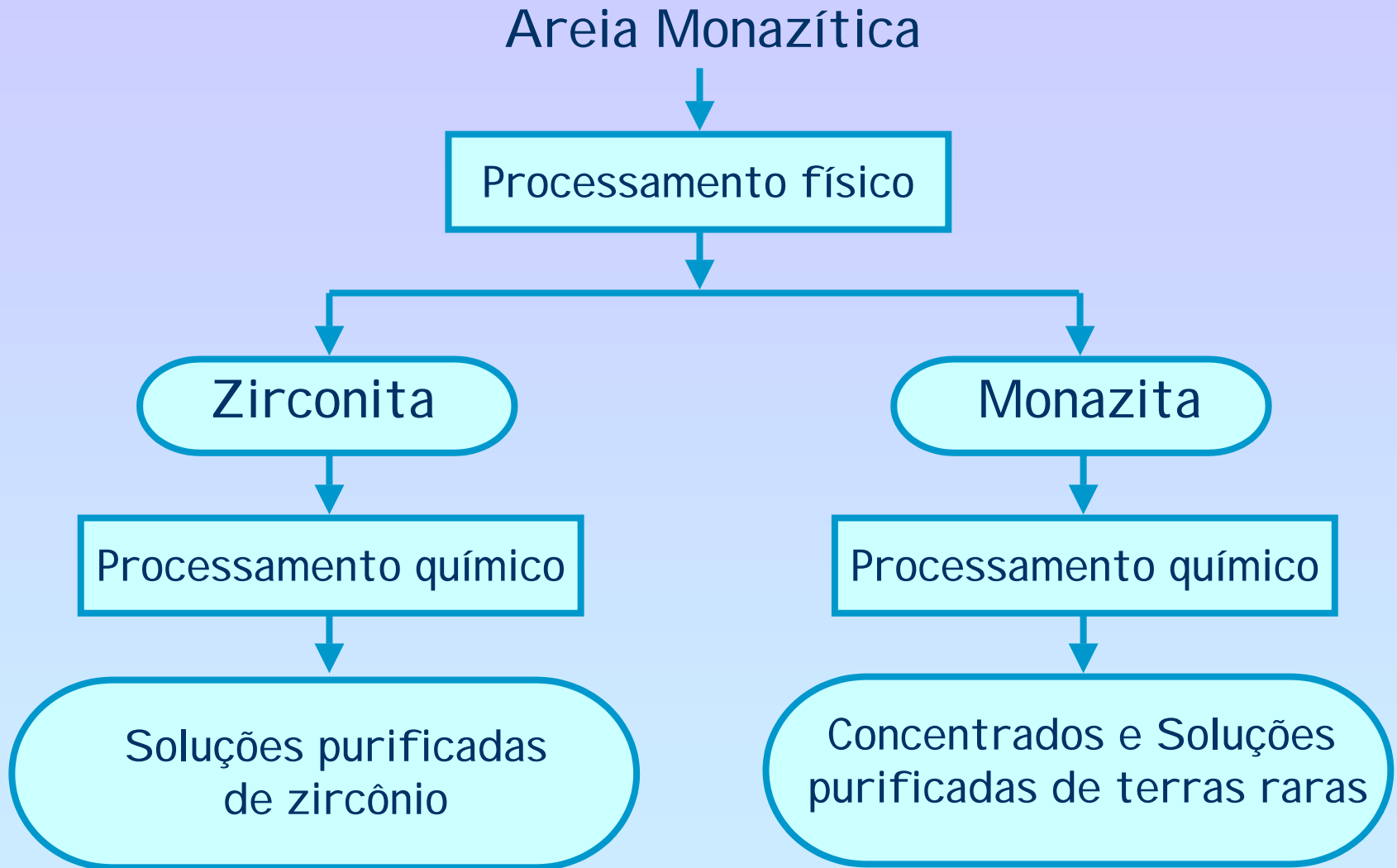


Tenacidade à Fratura x Composição



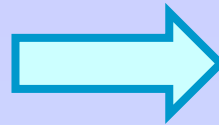
Lange, F.F.
J. Mater. Sci.,
v.17, p.240-246
(1982).

SOFC - IPEN - Obtenção de Insumos à base de zircônio e TR



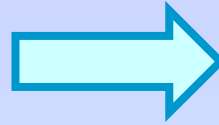
Composições selecionadas para estudo

3Y-TZP



$\uparrow K_{Ic}$

9Y-TZP

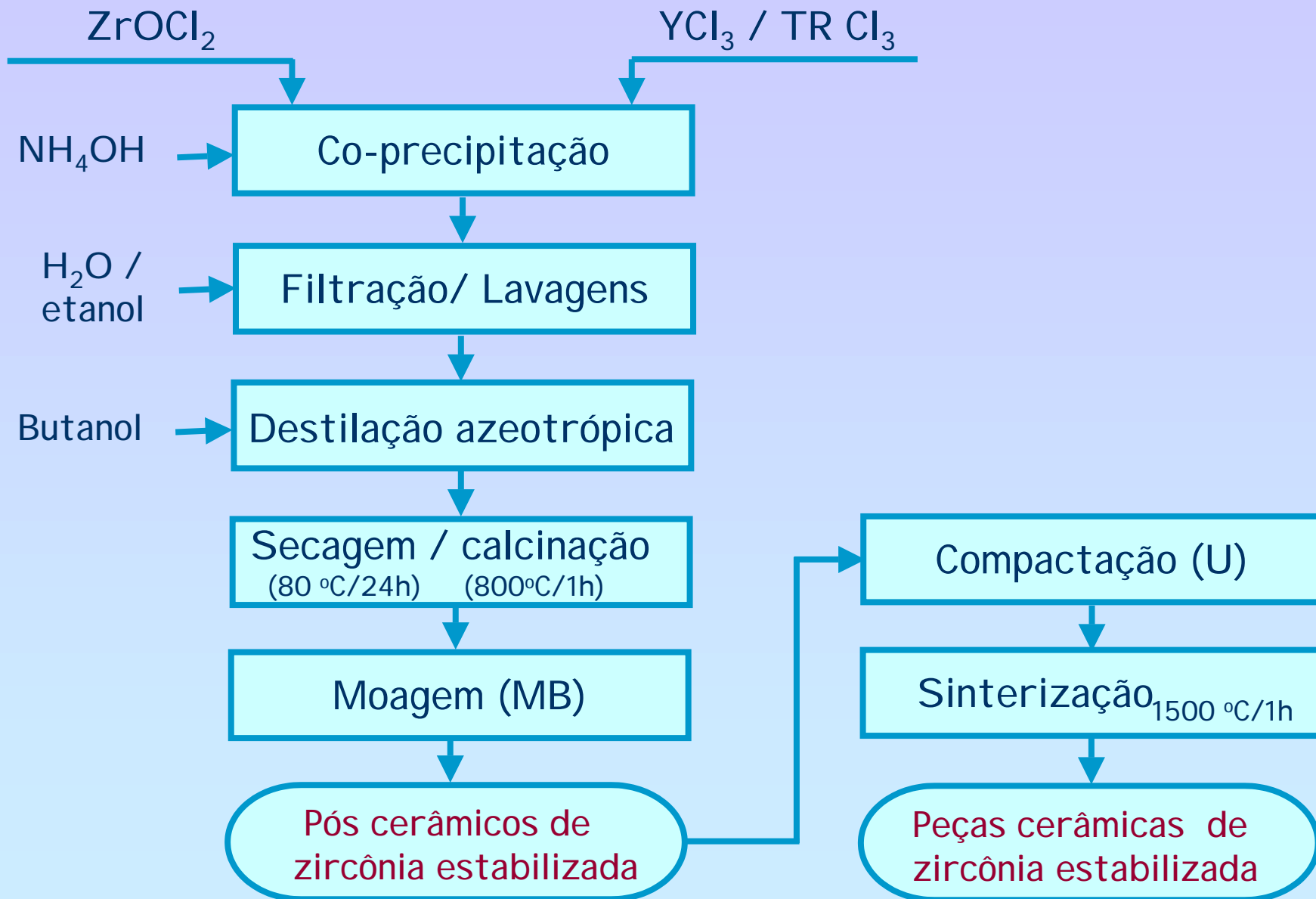


$\uparrow \sigma_{\text{iônica}}$

Matérias - primas

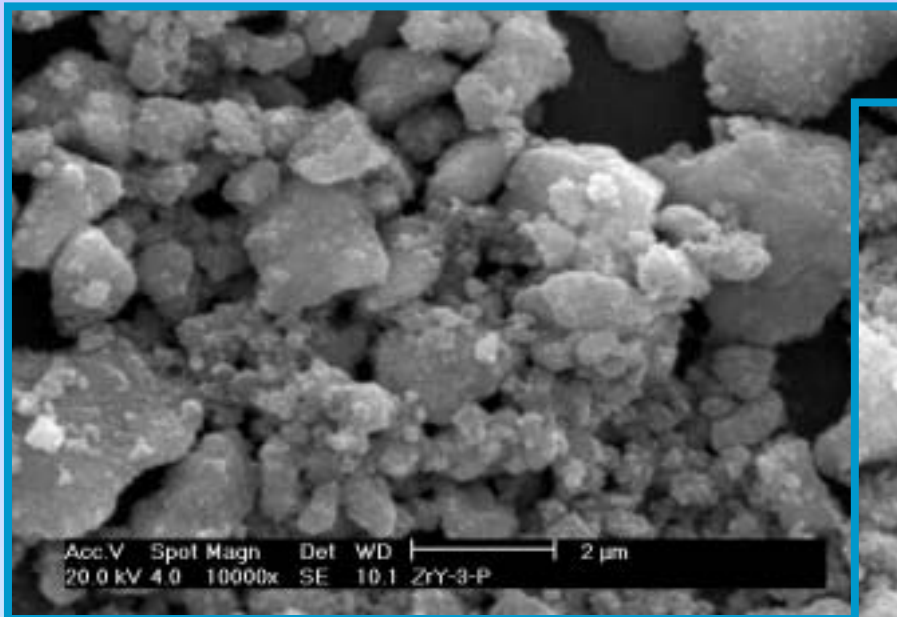
- Solução de oxiclreto de zircônio, produzida no IPEN
- Concentrado de ítrio obtido por extração com solventes
85% Y_2O_3 , 8,7% Dy_2O_3 , 4,2% Er_2O_3 , 1,9% Ho_2O_3 ,
0,3% Yb_2O_3 , 0,2% Tb_4O_7 (em massa)
- Soluções clorídricas de ítrio e de terras raras pesadas
(99,9% em massa - Aldrich)

SOFC - IPEN - Obtenção de Cerâmicas Y-TZP e Y-CSZ

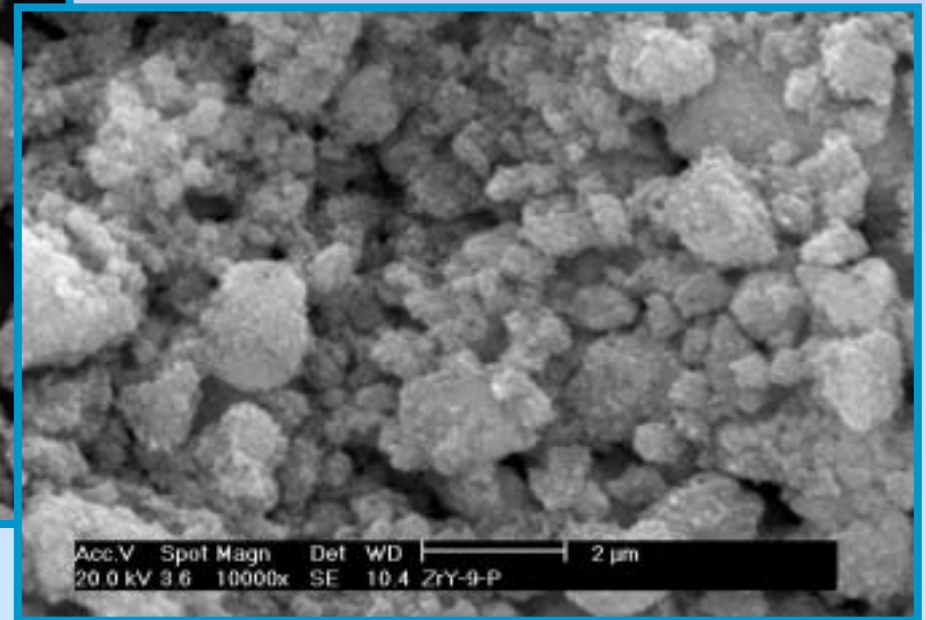


Caracterização dos pós cerâmicos Y-TZP e Y-CSZ

Microscopia Eletrônica de Varredura



Y - TZP



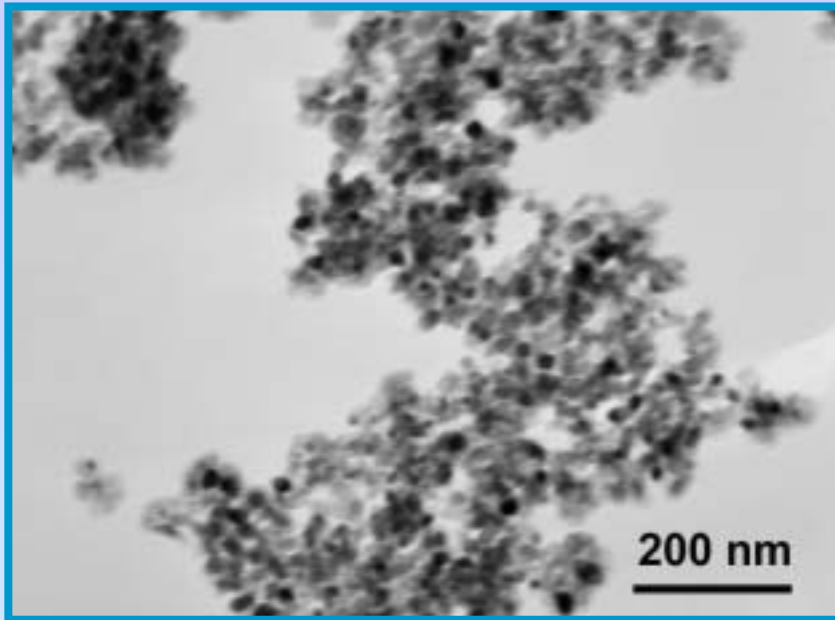
Y - CSZ

- Tamanho médio de aglomerados em torno de 2 μm
- Área específica na faixa de 52 a 83 m². g⁻¹

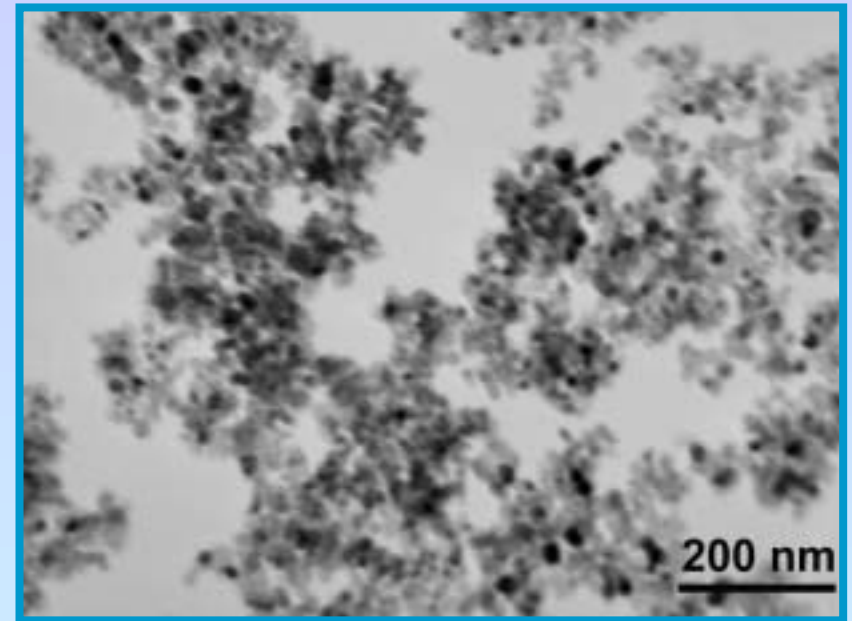
Lazar, D.R.R. et al.
J. Eur. Ceram. Soc.
v.22, p.2813-2820
(2002).

Caracterização dos pós cerâmicos Y-TZP e Y-CSZ

Microscopia Eletrônica de Transmissão



Y - TZP

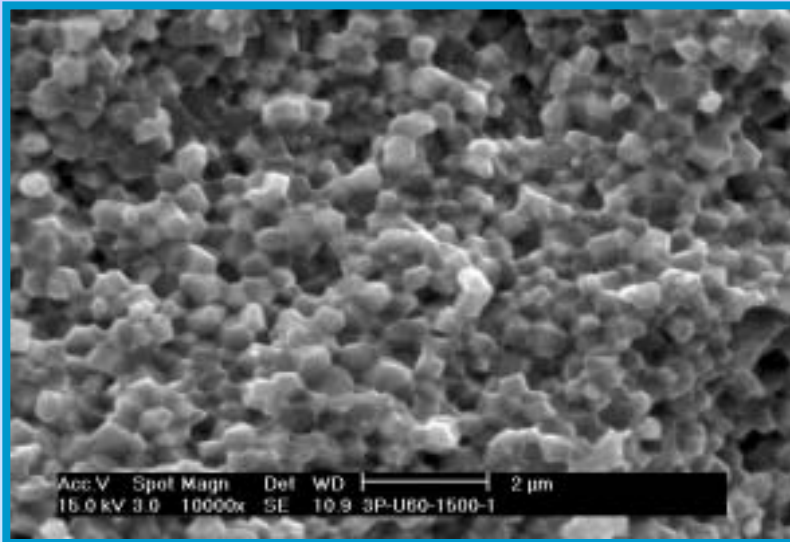


Y - CSZ

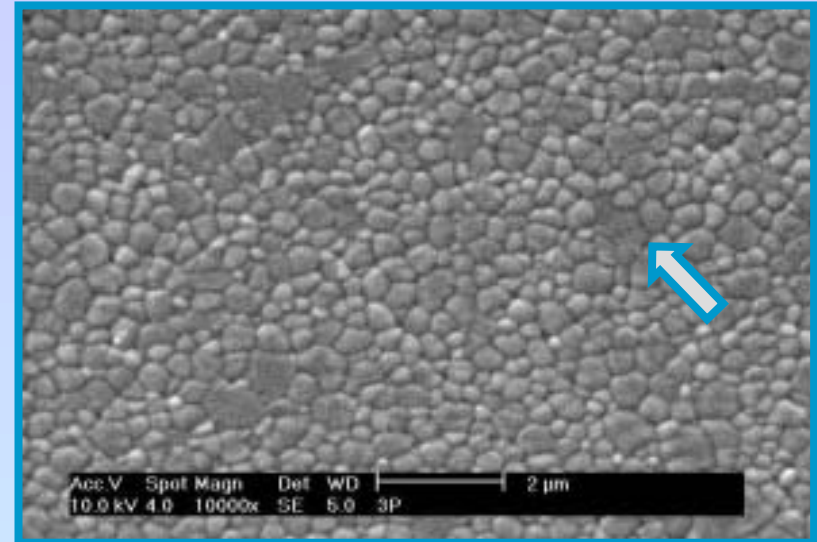
Caracterização das cerâmicas Y-TZP

Microscopia Eletrônica de Varredura

Superfície de fratura



Superfície polida e submetida a ataque térmico



[fase tetragonal] = 96 - 98 % em massa

$\rho_{\text{relativa}} > 95\%$

Tamanho de grão = 0,3 - 0,4 μm

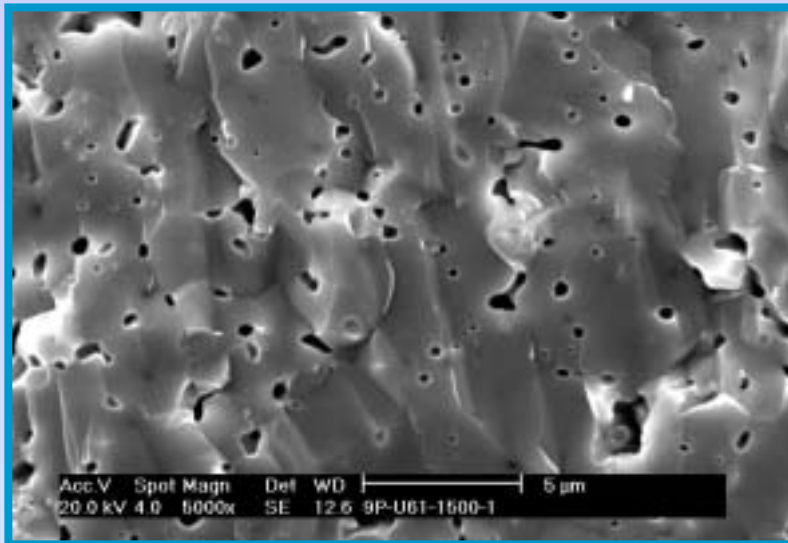
$K_{IC} = 6,0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$

Lazar, D.R.R. et al.
Mater.Sci.Forum
v.416-418, p.555-560
(2003).

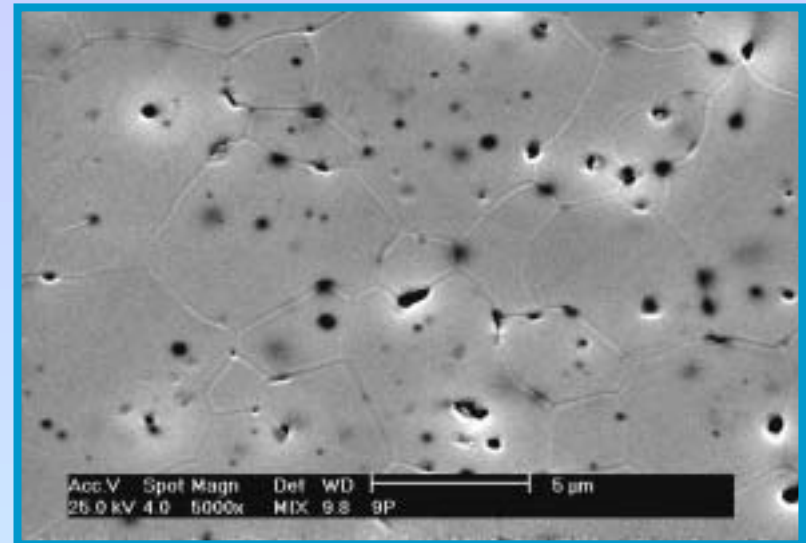
Caracterização das cerâmicas Y-CSZ

Microscopia Eletrônica de Varredura

Superfície de fratura



Superfície polida e submetida a ataque térmico



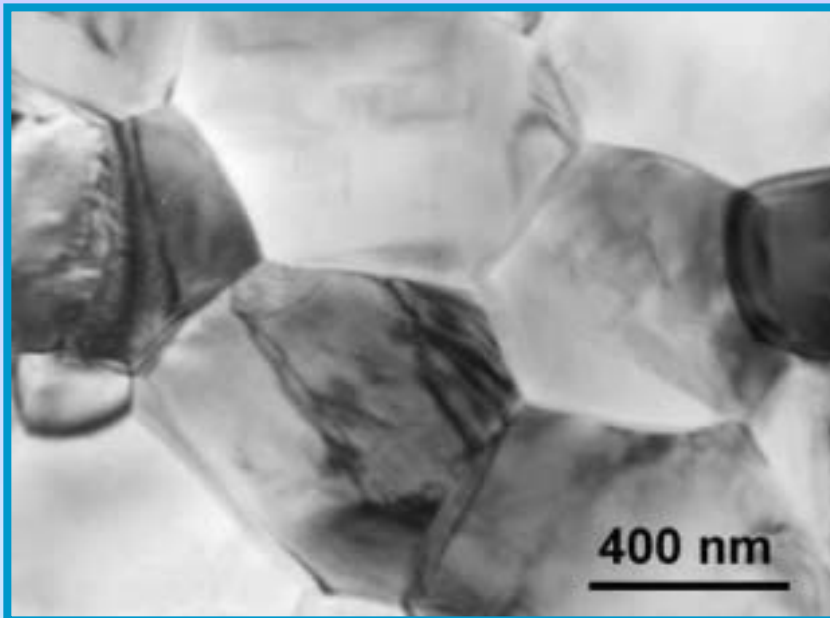
[fase cúbica] = 100 % em massa

$\rho_{\text{relativa}} = 93 - 96\%$

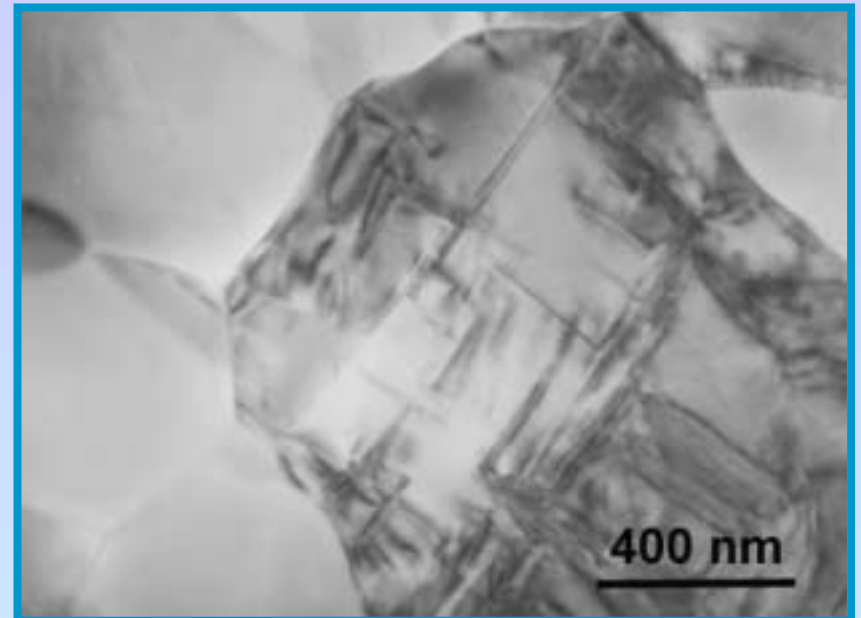
Tamanho de grão = 3,0 - 4,6 μm

Lazar, D.R.R. et al.
47^o CBC (2003).

Microscopia Eletrônica de Transmissão

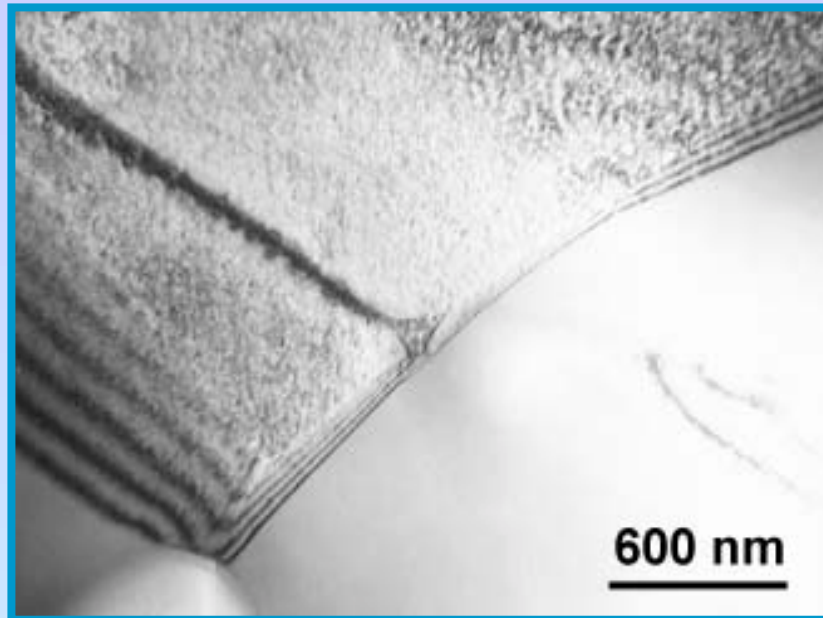


Grãos de estrutura tetragonal



Grãos de estrutura monoclinica

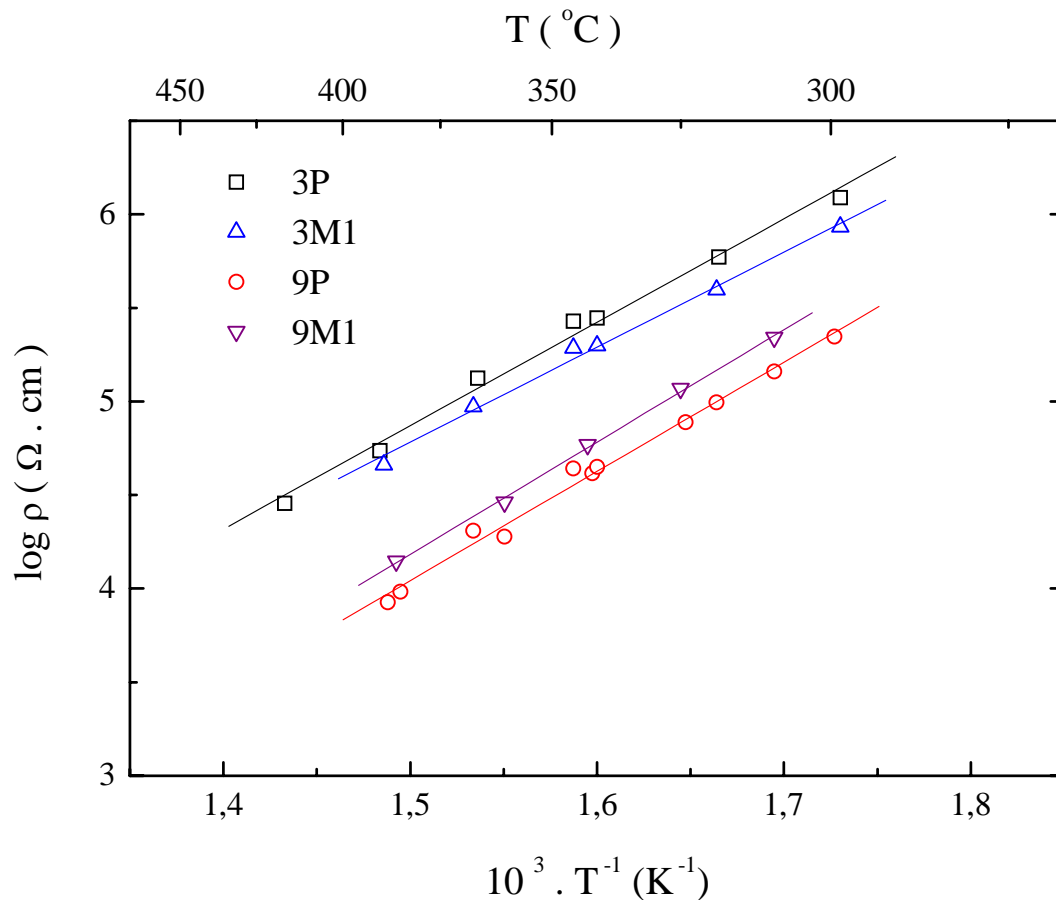
Microscopia Eletrônica de Transmissão



Nucleação de precipitados de estrutura tetragonal em grãos de estrutura cúbica

Caracterização das cerâmicas Y-TZP e Y-CSZ

Determinação da Resistividade Elétrica por Espectroscopia de Impedância Gráficos de Arrhenius



3P e 3M1



Resistividade ↑

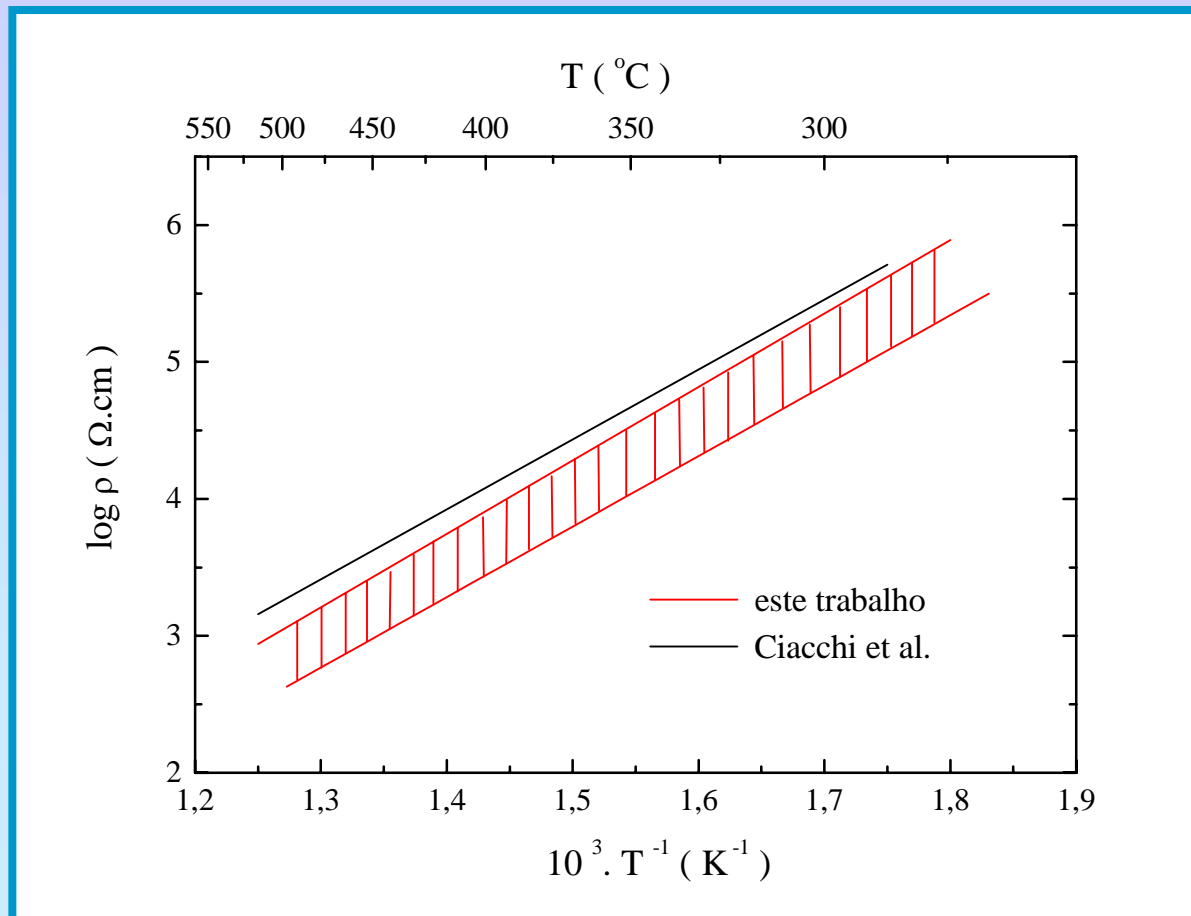


[contornos de grãos] ↑

Lazar, D.R.R. et al.
PTECH 2003.

Caracterização das cerâmicas Y-TZP e Y-CSZ

Determinação da Resistividade Elétrica por Espectroscopia de Impedância Gráficos de Arrhenius



Lazar, D.R.R. et al.
PTECH 2003.

Energia de ativação e condutividade iônica

Amostra	E (eV)	$\sigma_{400\text{ }^{\circ}\text{C}}$ ($10^{-4}\ \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	$\sigma_{1000\text{ }^{\circ}\text{C}}$ ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)
Este trabalho	1,0 – 1,2	0,6 – 1,9	0,4 – 1,9
Literatura	1,0	0,4	0,2



A técnica de co-precipitação de hidróxidos, associada a etapas de tratamento dos precipitados com solventes orgânicos e de moagem em meio alcoólico, permite a síntese de pós de zircônia estabilizada constituídos por partículas nanométricas, agrupadas na forma de aglomerados fracos.



Condições otimizadas de processamento cerâmico para atingir densidade superior a 95% DT:

- calcinação a 800 °C / 1h,
- moagem em moinho de bolas em meio alcoólico,
- conformação por prensagem uniaxial (100MPa) e
- sinterização a 1500 °C / 1h.



A estabilização da zircônia com 3 mol% de ítria mostra-se adequada para obtenção de cerâmicas com estrutura predominantemente tetragonal, tamanho reduzido de grãos ($0,4 \mu\text{m}$) e valores elevados de dureza e tenacidade à fratura (13 GPa e $6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$).



O emprego de 9 mol% de ítria possibilita a estabilização da fase cúbica com tamanho de grão da ordem de $4 \mu\text{m}$ e condutividade iônica superior a dos materiais preparados a partir de pós comerciais.



A proximidade dos valores de raio iônico dos íons trivalentes de ítrio e de terras raras pesadas permite o emprego de concentrado contendo 85% em massa de ítria, para estabilização de cerâmicas à base de zircônia.



O bom desempenho das cerâmicas de zircônia estabilizadas com concentrados de ítria possibilita a redução de custo desses materiais.



Estudos de técnicas de processamento visando a obtenção de filmes finos de Y-CSZ.

Técnicas selecionadas:

- colagem de barbotinas (slip casting) e
- colagem de fitas (tape casting)



Melhorar a resistência mecânica das cerâmicas Y-CSZ

Alternativas:

- Incorporação de alumina à matriz Y-CSZ
- Co-dopagem: YSc-YSZ