



## PREPARAÇÃO DE LAMINADOS CERÂMICOS DE ZIRCÔNIA ESTABILIZADA COM ÍTRIA (8YSZ) POR TAPE CASTING EM MEIO AQUOSO

Leonardo de Paulo Santana(1); Cristiano Mayerhofer de Brito e Silva(1);  
Dolores R. R. Lazar(1); Valter Ussui(1)  
vussui@ipen.br

(1) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Av. Prof. Lineu Prestes,  
2242, Cidade Universitária, São Paulo, SP. CEP 05508-000

### RESUMO

*Cerâmicas de zircônia estabilizada com 8 mol% de ítria têm sido os materiais mais utilizados como eletrólitos em células a combustível do tipo óxido sólido. Para a otimização de suas propriedades nesta aplicação, é necessária a conformação da cerâmica na forma de lâminas finas, com espessura ao redor de 200 a 300 microns. Entre os vários processos de conformação existentes, neste trabalho adotou-se a técnica do Tape Casting em meio aquoso. O estudo abrangeu a síntese e condicionamento dos pós precursores, o estudo da estabilidade e reologia das suspensões aquosas, das formulações para as massas cerâmicas, sua conformação e os processos de queima. As caracterizações nas várias etapas incluíram adsorção gasosa, difração a laser, mobilidade eletroforética, reologia das suspensões e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados indicam que melhorias nas características físicas dos pós são determinantes nas propriedades reológicas e na qualidade das lâminas preparadas.*

*Palavras-chave: zircônia, tape casting, células a combustível, eletrólito sólido.*

### 1. INTRODUÇÃO

O uso continuado de sistemas de geração de energia baseados na queima de combustíveis fósseis têm resultado na diminuição das reservas mundiais de petróleo e no aumento dos teores de carbono na atmosfera. Esta última tem sido responsabilizada por um aquecimento da temperatura do planeta, com

graves prejuízos para o meio ambiente em geral, e para diminuir os seus efeitos, são propostas várias alternativas energéticas com menor impacto ambiental.<sup>1</sup> Diante desse cenário, centros de pesquisas no mundo todo direcionam seus esforços para desenvolver dispositivos conversores que sejam capazes de produzir energia elétrica através de fontes nucleares, fotovoltaica, eólica, geotérmica, ondas, biocombustíveis e células a combustível<sup>2</sup> As células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem diretamente a energia química fornecida por um combustível (usualmente o gás hidrogênio) com elevada eficiência (45 a 60%) e baixa emissão de poluentes. Também destacam-se por sua construção modular, o que possibilita a produção estacionária de energia elétrica em escalas adequadas para uso residencial, comercial e industrial. Nas aplicações estacionárias, as células mais indicadas são as células de combustível de óxido sólido (SOFC), que são construídas com materiais cerâmicos, permitindo operações em elevadas temperaturas, fato que melhora o rendimento, favorece a cinética de reação e possibilitam o uso de combustíveis como hidrocarbonetos e álcoois através da reforma direta.

Cada unidade de uma SOFC é constituída de 3 componentes básicos: um eletrólito e dois eletrodos, o catodo e o anodo. Várias concepções são propostas para a montagem de uma célula, como tubular, discos ou planar, sendo esta última a mais empregada. O material mais empregado como eletrólito é a zirconia estabilizada com 8 mol% de ítria (8YSZ), e para ser utilizada como eletrólito em uma SOFC planar, requer-se que seja preparada na forma de lâminas finas de 150 a 200  $\mu\text{m}$ . Um grande número de técnicas de conformação são propostas para a sua fabricação, como screen printing, dip coating, deposição eletroforética e tape casting, entre outras.<sup>3,4</sup> Esta última, geralmente traduzida como colagem de fitas, é a mais empregada, e as suas principais vantagens são o baixo custo, simplicidade operacional, a possibilidade de cobrir tanto áreas pequenas como grandes e formar filmes finos e homogêneos. As suspensões utilizadas para os processos de conformação por tape casting utilizam alta concentração de sólidos e baixa área superficial. A grande maioria da literatura relata trabalhos com pós com áreas superficiais entre 6-15  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  no máximo, em razão de suspensões com pós com baixa área superficial facilitarem o processamento cerâmico.<sup>5</sup> Não foram encontradas referências de trabalhos de cerâmicas conformadas por

tape casting utilizando pós com elevada área superficial. Uma das premissas para o desenvolvimento de células a combustível no IPEN são o uso de pós sintetizados pela técnica da co-precipitação preparados a partir de solução de oxiclreto de zircônio produzida a partir do beneficiamento de minério zirconita nacional. Estes pós são constituídos de partículas finas e com elevada área de superfície específica. Outra condição adotada neste trabalho é a utilização de solvente aquoso na preparação de suspensões, visto que os aditivos empregados têm baixa inflamabilidade, toxidez e custo quando comparados àqueles utilizados nos sistemas com solventes orgânicos.<sup>6</sup>

Desta forma, o presente trabalho visou investigar a utilização de YSZ sintetizado no IPEN, por co-precipitação, em processos de conformação de laminados cerâmicos pela técnica do tape casting, com a utilização de solvente aquoso.

## **2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

O procedimento de co-precipitação empregado na síntese de YSZ está apresentado em detalhes em trabalho publicado previamente<sup>7</sup> e, em descrição breve, consiste na mistura das soluções contendo zircônio e ítrio em proporções calculadas para se obter a composição final de YSZ e sua adição a uma solução de hidróxido de amônio 50%. O precipitado obtido é então filtrado, lavado e submetido a uma destilação azeotrópica em n-butanol, seco em estufa, calcinado a 800 °C por 01 hora e submetido a moagem em moinho de bolas. Os pós produzidos desta forma têm área de superfície específica variando de 43 a 80 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. A partir destes pós foram preparadas suspensões utilizando água como solvente, poliacrilato de amônio (Duramax D3500 - Rohm & Haas) como dispersante, Álcool povilínico (QEEL), Glicerina (J.T.Baker) como plastificante e n-octanol (Merck) como anti-espumante. O processo de conformação por tape casting foi realizado em um equipamento do tipo Doctor Blade de aço inoxidável. Na figura 01 apresenta-se um diagrama esquemático do aparato experimental empregado.

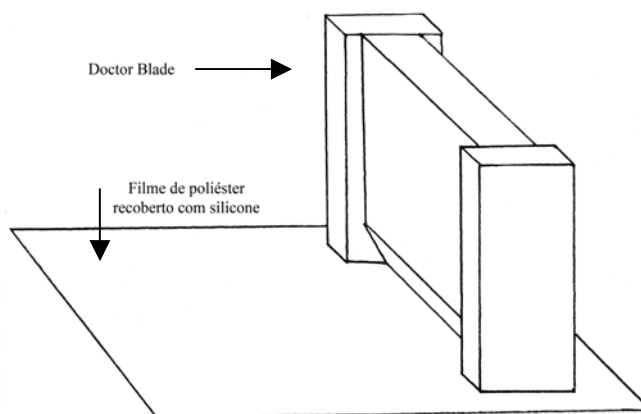


Figura 01. Diagrama esquemático do aparato empregado nos ensaios de conformação por tape casting

Os valores para o potencial Zeta foram calculados a partir de medidas de mobilidade eletroforética em um zetâmetro (ZetaPALS, Brookhaven), a viscosidade das suspensões foi determinada em um reômetro DV-III (Brookfield) a 25°C e a observação das microestruturas dos laminados cerâmicos foram realizadas em um Microscópio eletrônico de varredura (XL-30, Philips).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das medidas de potencial zeta são apresentadas na figura 02.

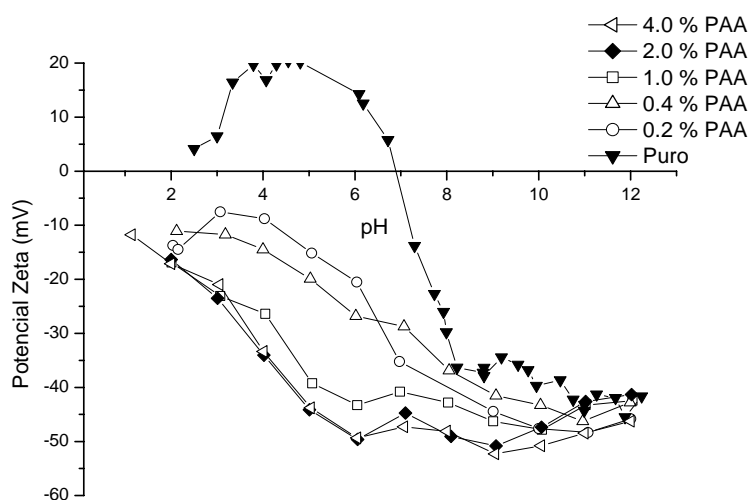


Figura 02. Variação do potencial zeta de suspensões de YSZ em função do pH e de adições de poliacrilato de amônio.

Observa-se que o ponto isoelétrico (IEP) do YSZ puro é aproximadamente 6,8, e que adições de poliacrilato de amônio (PAA) alteram significativamente o comportamento da suspensão. O IEP desloca-se para valores de pH mais baixos com o aumento da concentração de PAA, até a concentração de 2%, similar aos resultados para concentração mais elevada (4%). Também se observou que os valores do potencial zeta são maiores para valores elevados de pH. Com base nestes resultados, definiram-se as condições iniciais para os estudos reológicos como sendo pH 10 e concentração de PAA de 2,0%.

Estes estudos reológicos mostraram, contudo, que as características do pó precursor causam interferência nos resultados, com o surgimento de alterações na forma de ruído nas curvas de fluxo. Como consequência dos estudos feitos para contornar este problema, definiu-se que estas alterações eram provocadas por aglomerados que não eram cominuídos pelo processo de moagem em moinho de bolas. Os pós foram submetidos aos seguintes tipos de moagem: manual, em moinho de bolas e moinho tipo atritor, e a seguir classificados por peneiramento. Os resultados são apresentados na figura 03, e observa-se que nos pós sem moagem e com moagem manual, embora a massa de material retido na primeira peneira seja pequena, existe uma parcela considerável retida nas malhas intermediárias, e que o moinho tipo atritor foi mais eficiente, em ciclos de 12 horas.

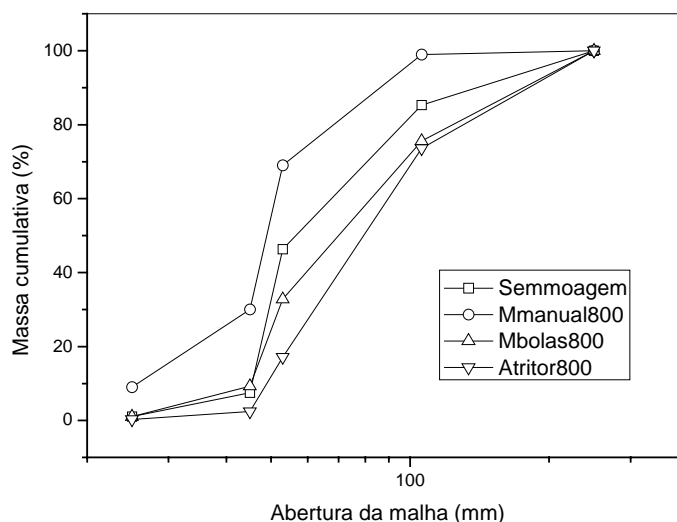


Figura 03. Distribuição granulométrica dos pós de YSZ após moagens e processo de classificação em peneiras.

A partir da adoção deste procedimento, observou-se significativa melhoria no comportamento das suspensões, e na figura 04 são apresentadas curvas de fluxo típicas de suspensões de YSZ (a), sem peneiramento e (b), com o procedimento de classificação e a utilização do fração de finos.

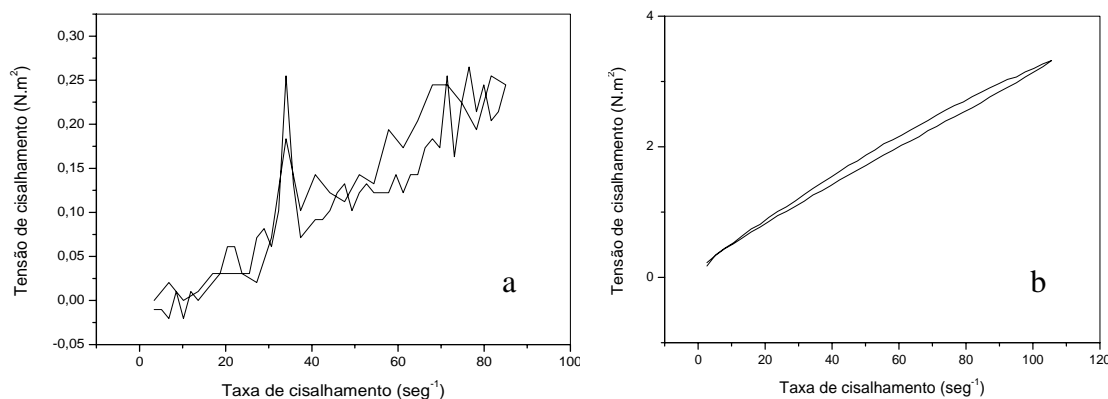


Figura 04. Exemplos de curvas de fluxo com pó original (a) e pó após peneiramento (b).

Utilizando concentração de 2% em massa de PAA, predefinida nos ensaios de potencial zeta, investigou-se o efeito da variação da concentração de sólidos na viscosidade de suspensões. Os resultados obtidos são apresentados na figura 05(a) e mostram que a viscosidade aumenta exponencialmente em elevadas concentrações sólidos, mas se mantém em níveis viáveis até 60%.

Embora a literatura recomende o uso do potencial zeta para determinação da quantidade de dispersante que será utilizada em determinada suspensão, alguns trabalhos apontam para a possibilidade da compressão da dupla camada elétrica em suspensões com elevada concentração de sólidos<sup>8</sup>, o que ocasiona quantidades subestimadas de dispersantes. Com isso, os esforços foram redirecionados para determinação de curva de viscosidade versus concentração de dispersante. Os resultados obtidos são apresentados na figura 05(b), onde se observa que para a concentração de 2,5%PAA foi registrado o menor valor de viscosidade. De fato, este valor é de cerca de uma ordem de grandeza maior que os valores publicados na literatura, mas é coerente com os valores de área superficial dos pós produzidos por coprecipitação utilizados neste trabalho, também cerca de uma ordem de grandeza maior.

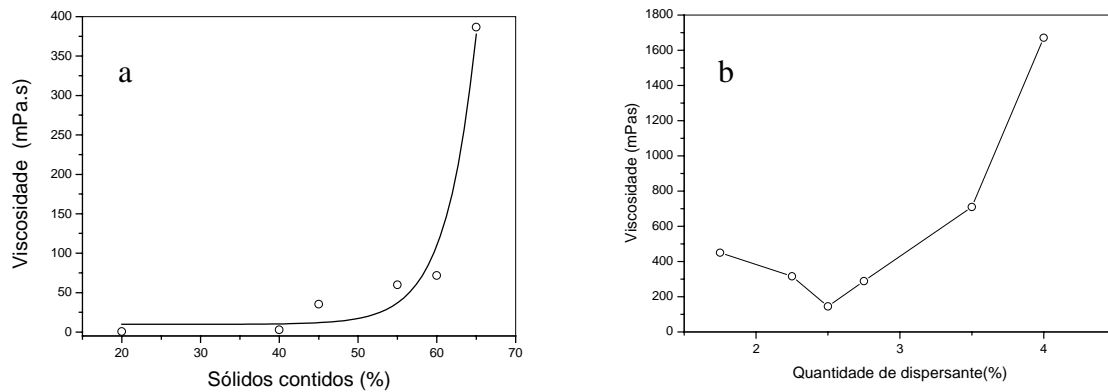


Figura 05. Variação da viscosidade das suspensões de YSZ com a concentração de sólidos (a) e do dispersante PAA (b).

Desta forma, as suspensões a serem empregadas nas etapas posteriores foram preparadas com 60% de sólidos, 2,5% PAA e pH10. Estes componentes foram misturados em recipiente plástico e mantidos sob agitação em moinho de bolas por cerca de 15 horas e à suspensão resultante adicionaram-se o ligante e o plastificante. A relação de massas para estes últimos aditivos foi, de maneira preliminar, definida em função de valores descritos na literatura como sendo 5% PVA e 7,1% de glicerina<sup>9</sup>. Após esta adição, uma nova etapa de mistura no moinho de bolas por cerca de 04 horas complementa o procedimento para a preparação da suspensão.

Utilizando o aparato descrito na figura 01, as massas cerâmicas foram conformadas sobre filmes de poliéster recobertos com silicone, e submetidos a um processo de secagem inicial, para a evaporação dos solventes, onde foram empregados dois processos, um deles com secagem ao ar ambiente e outro com aquecimento e circulação forçada de ar.

Os primeiros resultados dos estudos de conformação dos laminados cerâmicos resultaram em um produto final com trincas e sem resistência mecânica, evidenciando a necessidade de acerto das proporções corretas do ligante, que aumenta a resistência mecânica, e do plastificante, que confere plasticidade ao filme. Este acerto também é demandado pelas características físicas específicas do pó de YSZ utilizado, como a elevada área superficial.

A tabela 01 mostra os resultados dos estudos realizados, que indicaram a necessidade de maiores concentrações, tanto do ligante como do plastificante.

Tabela 01. Efeito observado no processo de fabricação de laminados de YSZ em função da concentração de ligante e plastificante

PVA (% em massa)	Glicerina (% em massa)	Relação PVA/glicerina	Efeito observado
5	7,1	0,7	trincas*
5	14,2	1,5	trincas*
10	25	2,5	sem trincas*
10	30	3,0	baixa fluidez**

\* durante secagem dos tapes

\*\* na massa cerâmica

Os laminados produzidos foram submetidos, inicialmente, a um processo de secagem ao ar por cerca de 24 horas, a seguir colocados em estufa a 60°C por cerca de 12 horas. O processo de eliminação dos compostos orgânicos (debinding) foi realizado em forno a 350°C com aquecimento de 1°C/minuto e patamar de 01 hora. A sinterização foi realizada em forno de alta temperatura a 1500°C por 01 hora. Na figura 06 são apresentadas fotografias de tapes produzidos, com trincas(a) e sem trincas(b), suportados no filme de poliéster. Na figura 07a apresenta-se a micrografia MEV da superfície de fratura típica dos laminados cerâmicos preparados, e observa-se que a espessura do tape é de cerca 90 µm. Na figura 07b observa-se que a microestrutura apresenta boa integridade dimensional e características típicas de cerâmicas de YSZ, com alguma porosidade fechada residual.

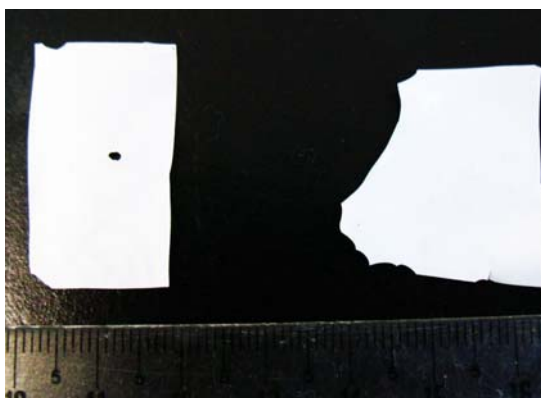


Figura 06. Fotografias de laminados de YSZ a verde, após conformação por tape casting.



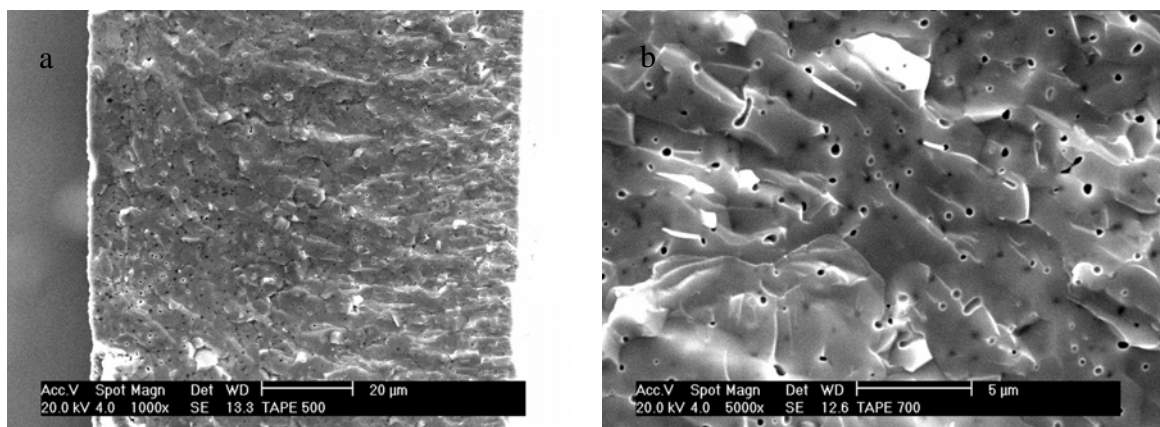


Figura 07. Micrografia MEV da superfície de fratura de laminados cerâmicos de YSZ após conformação por tape casting e sinterização a 1500°C por 01 hora.

A fragilidade das cerâmicas não permitiu a observação da superfície após polimento e ataque térmico, resultado que possibilitaria uma melhor avaliação da microestrutura.

Como previsto, a utilização de pós precursores com elevada área superficial teve como outra consequência a elevada retração linear na superfície dos laminados, cerca de 30%.

#### 4. CONCLUSÕES

Os resultados dos estudos de conformação de cerâmicas de YSZ preparadas por co-precipitação mostraram que apesar da elevada área superficial dos pós precursores foi possível obter laminados cerâmicos que conservaram sua integridade após sinterização. O emprego do meio aquoso na preparação das suspensões também mostrou ser viável, embora demande grande cuidado nas etapas de secagem, tratamento térmico para eliminação dos materiais orgânicos e sinterização. Melhorias na reprodutibilidade do processo, na manutenção da integridade dimensional dos laminados e na microestrutura da cerâmica estão previstas como desenvolvimentos futuros. O processo de classificação em peneiras é uma etapa determinante, no caso dos pós empregados neste trabalho, para se obter propriedades reológicas adequadas para a conformação das cerâmicas.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Scientific American Ed. Esp. Brasil. Ano 5 n° 53 p. 5, 2006
2. Mason, J. World Energy analysis: H2 now or later? *Energy Policy* n°35 p.1315-1329, 2007.
3. Blomen, J.M.J.Mugerwa,M.N. Fuel Cell Systems, 1ed. New York-Plenum Press, 1993.
4. Minh, N.Q. Ceramic fuel cells. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.76, n.3, p.563-588, 1993.
5. Mistler, R. E.;Twiname, E. R.;“ Tape Casting, Theory and Practice“ Westerville, Ohio. The American Ceramic Society. 2000
6. Albano, M.P.; Garrido, L.B. Aqueous tape casting of yttria stabilized zircônia. *Mater. Sci. Eng. A*, v.420, p.171-178, 2006.
7. Ussui, V.; Leitão, F.; Yamagata, C.; Menezes, C.A.B.; Lazar, D.R.R.; Paschoal, J.O.A. Synthesis of ZrO<sub>2</sub>-based ceramics for applications in SOFC. *Mater. Sci. Forum*. v.416-417. p. 681-686. 2003.
8. Tan, Q.; Zhang, Z.; Tang, Z.; Luo, S.; Fang, K. Rheological properties of nanometer tetragonal polycrystal zirconia slurries for aqueous gel tape casting process. *Mater. Letters*. n° 57, p. 2375-2381. 2003
9. Albano, M.P.; Garrido, L.B. Influence of the slip composition on the aqueous processing and properties of yttria stabilized zircônia green tapes. *Ceram. Int*. v.32, p.567-574, 2006.

### **CERAMIC LAMINATES OF YTTRIA STABILIZED ZIRCÔNIA (8YSZ) PREPARED BY AQUEOUS TAPE CASTING**

#### Abstract

Zirconia ceramics stabilized with 8 mol% yttria are the most common materials used as electrolytes in solid oxide fuel cells. To make use of the best properties of this ceramics, it is necessary its forming as thin sheets, as thick as 200 to

---

300 micras. Among many forming techniques, in this work, the aqueous tape casting was studied. The investigation covered the synthesis and conditioning of precursor powders, the study of the stability and rheological properties of aqueous suspensions, ceramic slip formulations, forming and drying process. The characterization methods employed along the entire process included laser diffraction for particle size and granulometric distribution, electrophoretic mobility measurements, rheology of slips and scanning electron microscopy. Results showed that physical characteristics of powders are determining factors for acceptable rheologic properties and for the quality of the ceramic sheets.

Keywords: zirconia, tape casting, fuel cells, solid electrolyte