

## AVALIAÇÃO DE VIDROS BOROSSILICATO PARA USO EM CÉLULAS COMBUSTÍVEIS DE ÓXIDO SÓLIDO

J.P. de Souza(1), S.T. dos Reis(2), J.R. Martinelli(1)

(1) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, Brasil.

(2) Saint-Gobain, Northborough MA, USA

jpsouza@ipen.br, jroberto@ipen.br

### RESUMO

*Os componentes das células combustíveis de óxidos sólidos (SOFC) são constituídos de diferentes materiais e precisam ser selados apropriadamente devido à sua temperatura de trabalho e reações oxidantes e redutoras durante operação. Vidros borossilicatos baseado no sistema 20SrO 10B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20BaO 50SiO<sub>2</sub> (% mol) têm sido investigados como selantes. A distribuição do tamanho de partícula foi determinada por espalhamento a laser, a composição final por espectroscopia de fluorescência de raios X, suas características cristalográficas por difratometria de raios X e as térmicas por análise térmica diferencial. . A densidade e coeficiente de expansão térmica das pastilhas foram determinados por picnometria a gás hélio e dilatométrica, respectivamente. Ensaios de selagem preliminares em substratos de alumina foram realizados e a interface selante/substrato foi analisada por microscopia eletrônica de varredura para verificar a potencialidade destes vidros como selantes.*

Palavras-chave: SOFC, Vidro boro-silicato, Selagem

### INTRODUÇÃO

As Células Combustíveis de Óxidos Sólidos (SOFC) planares apresentam vantagens em termos de densidade de energia comparadas às células tubulares. A operação dessas células requer temperaturas na faixa de 800-1000°C e só será possível se seus componentes puderem ser selados apropriadamente para garantir a integridade mecânica, hermeticidade do sistema, e estabilidade química em

ambientes oxidantes e redutores durante os ciclos térmicos que serão submetidos o dispositivo[1,2]. Portanto, há necessidade do estabelecimento de junções entre materiais de diferentes naturezas (cerâmicas e metais) por meio do uso de selagem hermética que suporte as temperaturas de operação da SOFC minimizando as diferenças de coeficiente de expansão térmica entre os diversos componentes para evitar a formação de trincas e comprometimento do dispositivo durante os ciclos de aquecimento e resfriamento.

A avaliação dos processos de cristalização superficial e volumétrica que ocorrem nos vidros silicatos alcalinos terrosos utilizados como selantes é de suma importância para se obter uma selagem com boa confiabilidade, e estes processos dependem da faixa granulométrica das partículas vítreas que serão utilizadas no processo de selagem. No presente trabalho, são estudados vidros borossilicatos caracterizados pelas técnicas de Análise Térmica Diferencial, Microscopia Óptica e Eletrônica de Varredura, Dilatometria e Difração de raios X.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente foi obtido um vidro com composição nominal 20SrO 10B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20BaO 50SiO<sub>2</sub> (%mol) denominado S1 para ser estudado como selante de componentes de SOFC. As amostras foram preparadas a partir da fusão de misturas de carbonato de estrôncio, carbonato de bário, ácido bórico e sílica em cadinhos de alumina a 1500°C. Os teores dos compostos precursores são apresentados na tabela 1.

Tabela 1: Compostos químicos em % em massa

SrCO <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	BaCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Total
24,330	11,429	36,476	27,765	100

O vidro obtido foi moído por 30 min e peneirado em peneira de aço inox com malha de 25µm. Esse material foi analisado por meio de: difração de raios X, espectrometria de fluorescência de raios X, distribuição granulométrica por difração a laser e análise térmica diferencial.

Foram feitas pastilhas com diâmetro de 6 mm, por meio da prensagem uniaxial com carga de 50kg durante 5s, que foram submetidas a tratamentos térmicos na faixa de 700-1000°C por 2h. Essas pastilhas foram analisadas por difração de raios X e sua densidade foi determinada por picnometria a gás He.

O pó de vidro foi misturado a um ligante (álcool polivinílico), diluído em álcool isopropílico, depositado sobre placas de alumina e em seguida tratado a 950°C e a 1000°C durante 1h. As amostras obtidas foram embutidas em resina, polidas e analisadas por meio de microscopia eletrônica de varredura.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análises composicionais realizadas por espectrometria de fluorescência de raios X (tabela 2) mostram a presença de óxido de alumínio e óxido de cálcio resultante da contaminação proveniente do cadinho utilizado para o processo de fusão e impurezas presentes nos compostos químicos de origem. No entanto, a presença destes elementos não é relevante, pois podem inclusive auxiliar na formação dos vidros.

Tabela 2. Composições dos vidros obtidos determinadas por meio de espectrometria de fluorescência de raios X em %massa. Valor nominal e valor determinado por EDX.

	SrO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO
Nominal	23,446	7,876	34,692	33,987	--	--
S1.1	17,424	7,876	33,049	35,984	5,67	--
S1.2	17,544	7,876	34,014	36,482	3,96	0,12

A Fig. 1 apresenta a distribuição granulométrica do material após peneiramento na faixa menor que 25 µm; o diâmetro médio é 10,22 µm.

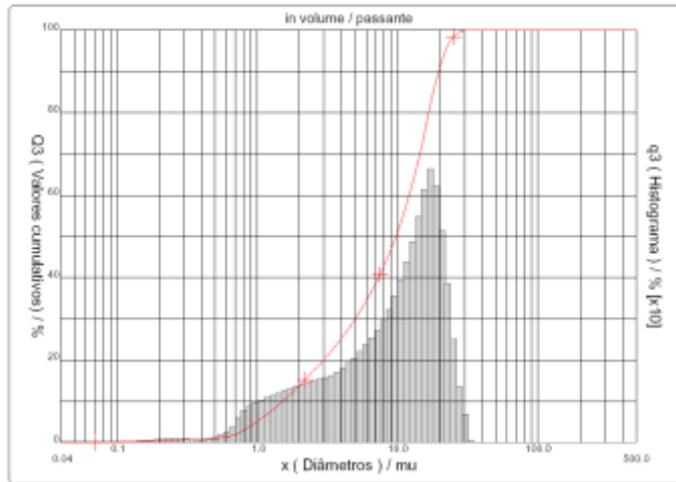


Fig. 1 Curva de distribuição granulométrica do pó de vidro com diâmetro médio de 10,22  $\mu\text{m}$ .

Na Fig. 2 são apresentadas as curvas de análise térmica diferencial do material com granulometria na faixa < 25  $\mu\text{m}$ .

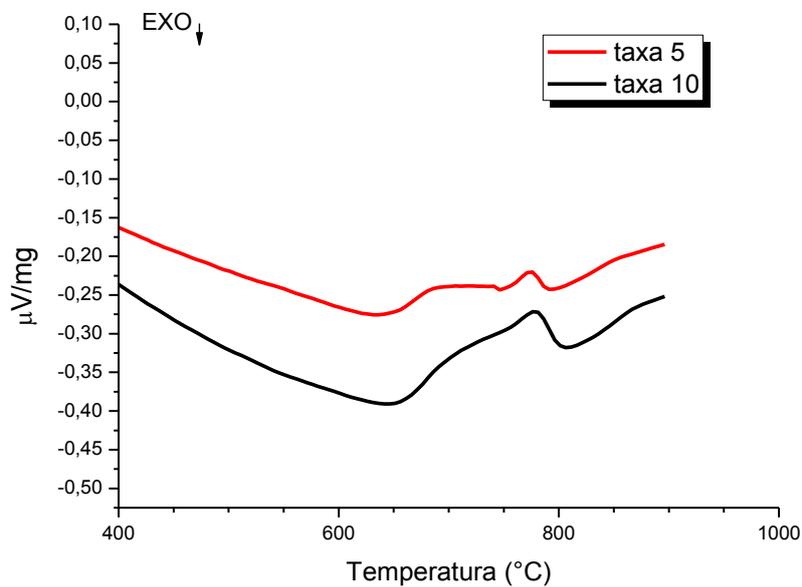


Fig. 2. Curvas de análise térmica diferencial do material com granulometria na faixa < 25  $\mu\text{m}$  e diferentes taxas de aquecimento (a 5°C/min e a 10°C/min)

Embora estas curvas sejam bastante complexas para uma análise, fato que ainda está sendo investigado, observa-se uma reação endotérmica com início a

660°C e máximo a 780°C. Não foi possível estabelecer a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Há uma aparente reação exotérmica com máximo a 800°C.

As Figs. 3, 4 e 5 mostram os difratogramas de raios X dos pós de vidro após moagem, tratados a 758 °C e 810 °C, respectivamente.

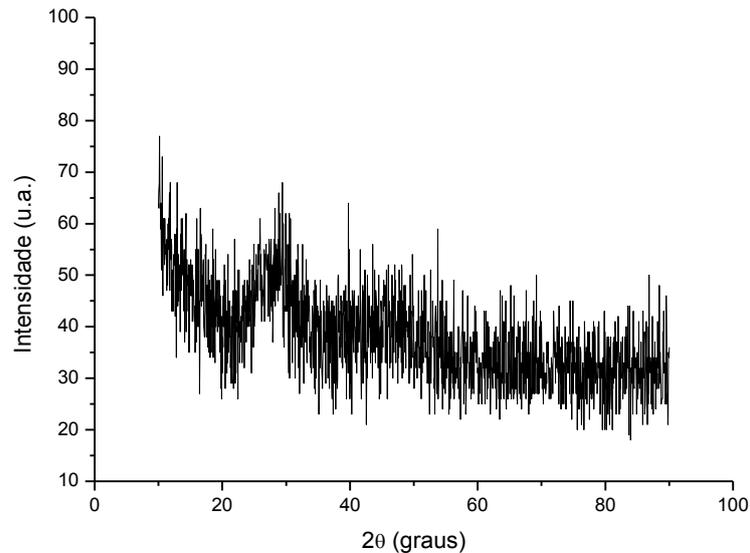


Fig. 3 Difratograma de raios X do vidro após moagem.

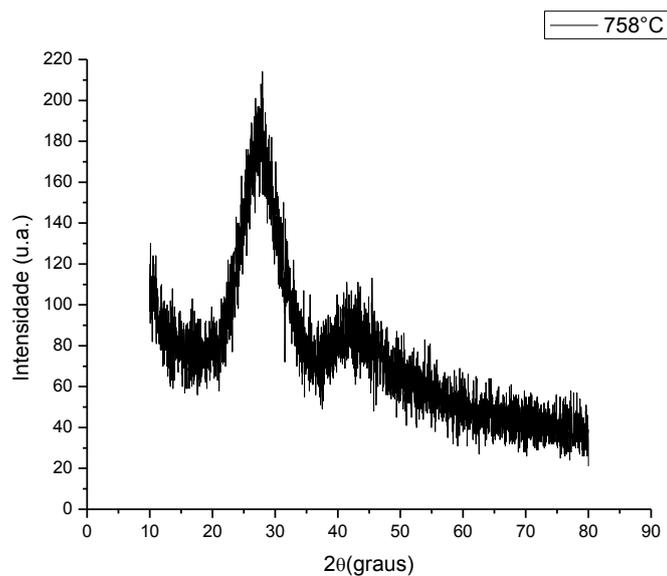


Fig. 4. Difratograma de raios X do vidro após tratamento a 758°C

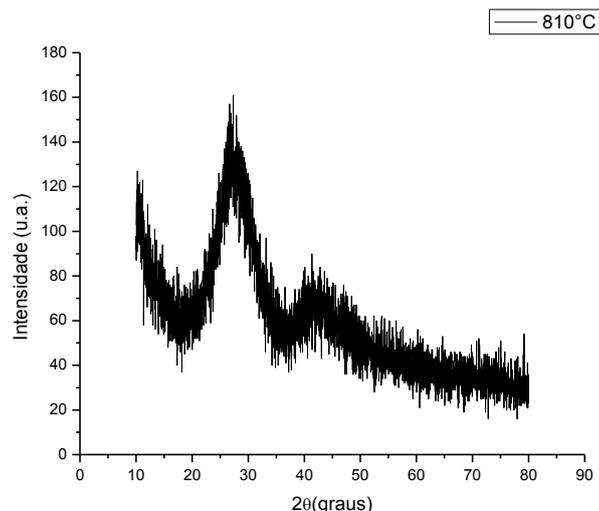


Fig. 5. Difratoograma de raios X do vidro após tratamento a 810°C

A partir da análise destes três difratogramas, não foi observada a presença de picos característicos de fases cristalinas, o que leva a conclusão que o material permanece amorfo mesmo após o tratamento térmico nas temperaturas indicadas. Destaca-se o fato que o material não permaneceu na temperatura de tratamento por longos intervalos de tempo, sendo resfriado logo após atingir estas temperaturas.

As pastilhas preparadas foram então submetidas individualmente a tratamentos térmicos nas temperaturas de 700°C, 800°C, 900°C, 950°C ou 1000°C (aquecidas com rampa de 10°C/min e mantidas na temperatura de tratamento por 2 horas). Após os tratamentos térmicos e resfriamento foram obtidas imagens para comparação das alterações no formato, como mostra a Fig. 6.

Observa-se uma retração do volume a 800°C, uma deformação nas bordas a 900°C e uma completa deformação no formato a partir de 950°C, mostrando a variação da viscosidade do vidro em função da temperatura. Este comportamento corrobora com a presença de uma fase vítrea, já que se observa o amolecimento do material e não a sua completa fusão. No entanto, durante o processo de aquecimento, com o amolecimento do vidro, pode haver a nucleação e crescimento de fases cristalinas, as quais podem ser determinadas após o resfriamento. Este resultado indica que a temperatura de selagem encontra-se entre 950 e 1000°C.

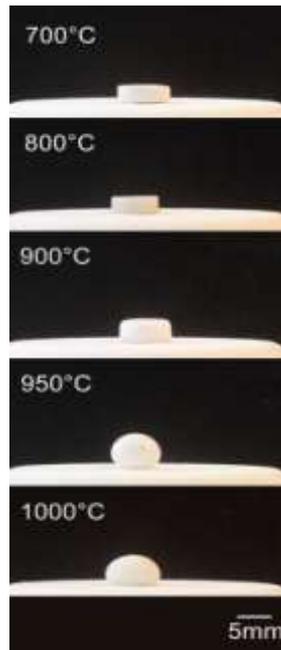


Fig. 6. Imagens das pastilhas após tratamentos térmicos (a temperatura esta indicada na Figura).

A Fig. 7 mostra os difratogramas de raios X das pastilhas após os tratamentos térmicos e resfriamento, com as devidas fases identificadas.

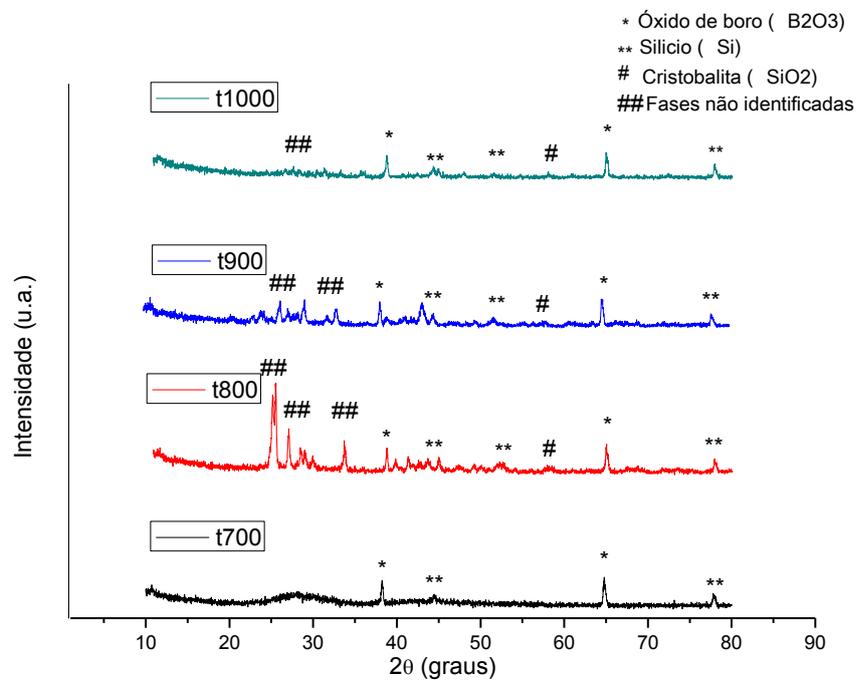


Fig. 7. Difratogramas de raios X das pastilhas submetidas a tratamentos a diferentes temperaturas (700°C, 800°C, 900°C e 1000°C).

Em todos os difratogramas são observados picos correspondentes à presença de diferentes fases cristalinas. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> esta presente em todas as temperaturas, enquanto a fase de cristobalita (SiO<sub>2</sub>) só é observada a partir de 800°C. As fases não identificadas são mais intensas na pastilha de 800°C que são típicas do sistema Estrôncio-Alumina-Silicato, indicando que esta temperatura é favorável à cristalização das presentes fases. Portanto, a faixa ideal para cristalização esta entre 800 e 900°C, entre 900 e 1000°C ocorre a fusão de algumas fases cristalinas o que esta em acordo com os resultados mostrados na Fig. 6, indicando que a faixa de selagem esta entre 900 e 1000°C.

As densidades das pastilhas foram determinadas por picnometria a gás He e os resultados são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Densidades das pastilhas determinadas por picnometria a gás He.

Pastilha	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
Sem tratamento	4,109 (2)
700°C	3,651 (2)
800°C	4,492 (2)
900°C	2,133 (1)
950°C	1,875 (1)
1000°C	2,156 (1)

Observa-se uma variação dos valores de densidade em função da temperatura de tratamento. Como a densidade foi determinada por picnometria, o gás penetrou

nos poros abertos e, portanto, a pastilhas com maior número de poros abertos apresentou valores de densidade superiores. Conforme estes poros foram fechados, a densidade foi reduzida. Além disso, a formação de fases cristalinas diferenciadas, também contribuiu para a alteração dos valores de densidade. Mas observa-se que na temperatura onde foram identificados picos indicando fases cristalinas com maior intensidade a densidade é maior e na análise térmica existe uma reação exotérmica.

Foi feita uma análise dilatométrica com as pastilhas tratadas a 950°C e seu coeficiente de expansão térmica foi determinado como sendo 10,85(4)ppm/°C (Fig. 8). A presença de substancial vidro residual foi constatada pelo aparecimento de uma fase vítrea com temperatura de amolecimento em torno de 740°C.

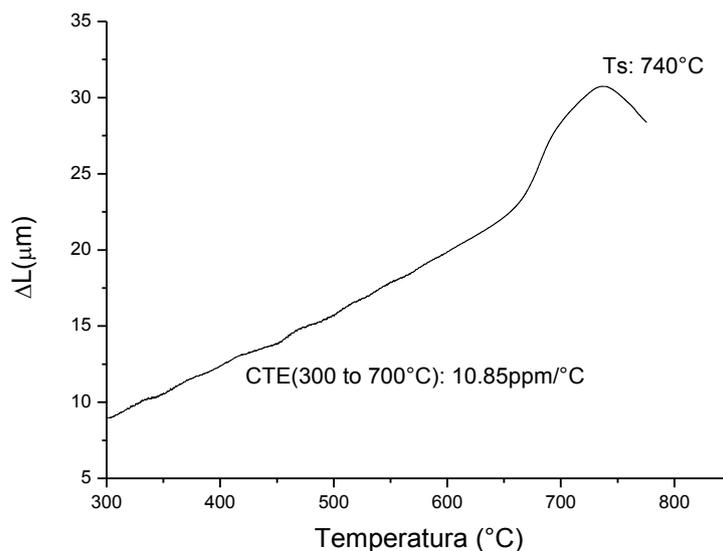


Fig. 8: Curva dilatométrica da pastilha tratada a 950°C por 2 horas, com coeficiente de dilatação térmica (CET) de 10,85(4)ppm/°C e temperatura de amolecimento de 740°C.

Selagens deste vidro em substratos de alumina foram realizadas a 950°C e 1000°C. Foi observada uma boa molhabilidade do vidro sobre as superfícies cerâmicas e a presença de algumas trincas devido à diferença nos coeficientes de expansão térmica do vidro e da alumina, mas o CET (10,85(4)ppm/°C) obtido é muito mais próximo do coeficiente de expansão térmica de materiais utilizados em

SOFC como o Lantânio-Estrôncio-Manganês (LSM) (11,9ppm/°C), Níquel-Zircônia-Ítrea (N-YSZ) (11.5ppm/C e Zircônia Ítrea (YSZ)(10,5ppm/°C) do que da alumina (9ppm/°C)[3,4].

As amostras seladas foram embutidas, polidas e analisadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (Fig. 9). São observadas formas de agulhas típicas da fase Estrôncio-Alumina-Silicato distribuídas entre uma região amorfa (como constado pela difratometria na Fig.5) da vitro-cerâmica. Não se observou uma difusão dos elementos que compõe o vidro na alumina (Fig.10).

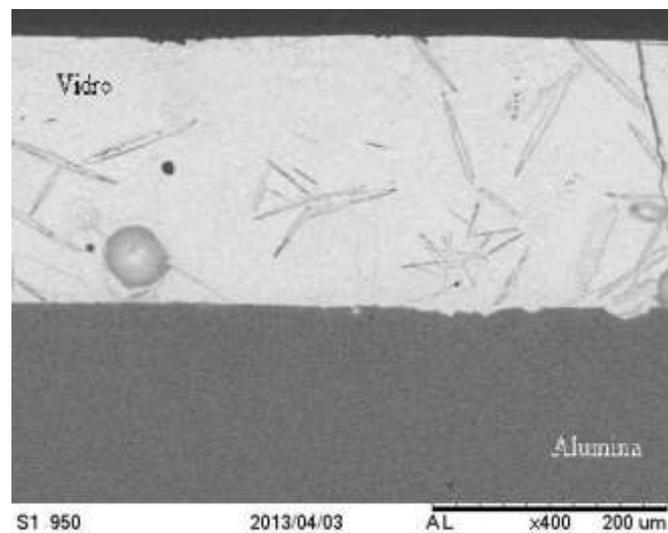


Fig. 9. Micrografia da interface vidro/alumina selada a 950°C

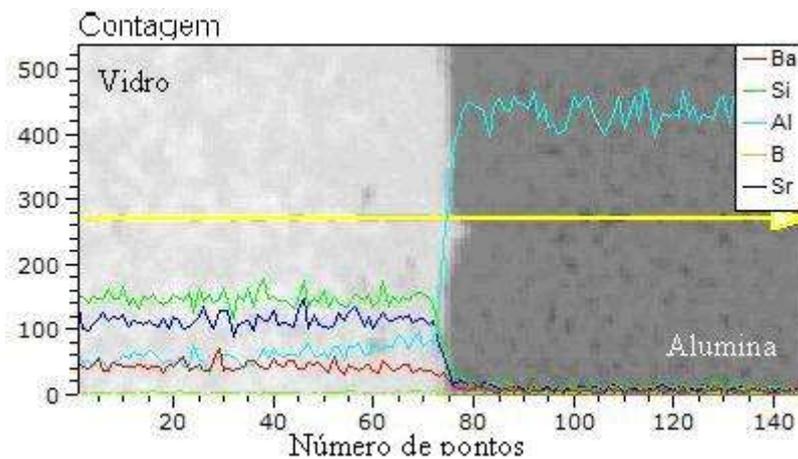


Fig. 10. Mapeamento dos elementos na interface vidro/alumina.

## CONCLUSÕES

Foi estudado o vidro com composição  $20\text{SrO}$   $10\text{B}_2\text{O}_3$   $20\text{BaO}$   $50\text{SiO}_2$  (%mol) visando a selagem de componentes de SOFC. Observou-se que as temperaturas de selagem utilizadas estão adequadas ao uso, e que o coeficiente de expansão térmica (CET),  $10,85(4)\text{ppm}/^\circ\text{C}$ , é compatível com os materiais usados em SOFC. O surgimento de fases cristalinas durante o processo de aquecimento e resfriamento conduz a formação de um material vitro-cerâmico com alto percentual amorfo. A redução da viscosidade da fase vítrea e a nucleação e crescimento das fases cristalinas ainda devem ser estudados com mais detalhes.

Estão sendo realizadas avaliações de novas composições de vidros silicatos de alcalinos terrosos com a finalidade de se obter selantes que possam ser utilizados na selagem de componentes de células de combustível de óxido sólido.

## REFERÊNCIAS

- [1] Thomas L. Cable, Stephen W. Sofie, J. Power Sources 174, p. 231-227, 2007.
- [2] J.W. Fergus, J. Power Sources 147, p.46–57, 2005.
- [3] Chou, Y. S.; Stevenson, J. W.; Choi, J. P. Evaluation of a Single Cell and Candidate Materials with High Water Content Hydrogen in a Generic Solid Oxide Fuel Cell Stack Test Fixture, Part II: Materials and Interface Characterization Int. J. Appl. Ceram. Technol., V.10, n.1, p. 97–106, 2013.
- [4] Yang, Z.G.; Xia, G.G.; Li, X.H.; Stevenson, J. W. (Mn,Co) $3\text{O}_4$  Spinel Coatings on Ferritic Stainless Steels for SOFC Interconnect Applications,” Int. J. Hydrogen Energy, v.32, n.16, p.3648–3654 ,2006.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES, Projeto Pro-Engenharia nº 101-2008,333 pelo apoio financeiro, e pela bolsa de estudos da aluna J.P. de Souza.

## EVALUATION OF BOROSILICATE GLASSES FOR SOFC APPLICATIONS

### ABSTRACT

Solid oxide fuel cells (SOFC) are made of different materials that need to be properly sealed to allow the mechanical integrity, hermeticity, and chemical stability, because these cells present a working temperature rate of 600-1000°C and its compounds are exposed to oxidizing and reducing environments. So, it's needed the study of hermetic sealers that stand high operation temperatures and avoid the formation and propagation of cracks caused by the difference in thermal expansion coefficients. Borosilicate glasses containing modifiers are been investigated for this purpose, because they present advantages in cells of planar kind. In this work, a glass containing 20SrO 10B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20BaO 50SiO<sub>2</sub> (% mol) was obtained from the fusion at 1500°C, milled and divided in different particle sizes. The size distribution was determined by laser diffraction and the final composition by X-ray fluorescence spectroscopy. A study of the crystallographic and thermal characteristics was made with X-ray diffractometric and Differential thermal analysis. The resulting powder was used to produce pellets that were exposed to different thermal treatments from 700°C to 1000°C. The pellets density was obtained by picnometry (Helium) and changed according to the temperature. Sealing tests were realized to evaluate the seal performance by scanning electron microscopy.

Key words: SOFC, Borosilicate glasses, Sealing