

Fabricação e testes de célula a combustível de óxido sólido suportada no anodo

D. Z. de Florio* (1), F. C. Fonseca (2), Y. V. França (2), M. A. C. Berton (3), C.M. Garcia (3), E. N. S. Muccillo (2), R. Muccillo (2)

*dzflorio@ipen.br - Trav. R, 400, 05508-170, São Paulo / SP

(1) UNESP-Araraquara; (2) IPEN; (3) LACTEC

RESUMO

A fabricação e os testes de células unitárias de óxido sólido suportadas no anodo são descritos. As células unitárias foram fabricadas por técnicas de baixo custo e foi dada ênfase ao uso de materiais disponíveis no Brasil. O projeto consistiu na preparação dos materiais componentes -anodo, eletrólito e catodo- e na construção de uma câmara porta-amostra estanque para medidas de propriedades eletroquímicas das células unitárias. Células cerâmicas suportadas no anodo do tipo: anodo ($ZrO_2:Y_2O_3 + NiO$) / eletrólito ($ZrO_2:Y_2O_3$) / catodo ($La_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3 + ZrO_2:Y_2O_3$), foram preparadas pelo método de recobrimento de barbotina (slurry coating) e testadas entre 600° C e 800°C após redução in situ do anodo. Os principais resultados mostram que o método de deposição resultou em célula unitária com boa reprodutibilidade e desempenho razoável, indicando que este método pode ser desenvolvido para fabricação de células de óxidos sólidos.

Palavras-chave: célula a combustível de óxido sólido, anodo suporte, caracterização eletroquímica.

INTRODUÇÃO

A tecnologia das células a combustível (CaC) tem sido considerada uma das mais promissoras e importantes para a geração de energia, devido à habilidade destes dispositivos de converter, direta e eficientemente, a energia química em energia elétrica ⁽¹⁾. Entre os diferentes tipos de CaC, a célula a combustível de óxido

sólido (SOFC) tem atraído uma grande atenção devido à sua alta eficiência ⁽²⁾. A SOFC pode ser alimentada com combustíveis hidrocarbonetos para produzir eletricidade, com alta eficiência, sugerindo desenvolvimentos futuros para aplicações estacionárias e portáteis. Uma SOFC gera eletricidade através da redução de íons O^{2-} no catodo, transferência dos ânions através do eletrólito, que é um isolante elétrico (usualmente zircônia estabilizada com ítria na forma cúbica - YSZ), e finalmente pela oxidação do combustível com íons O^{2-} no anodo. A relativamente alta temperatura de operação da SOFC (800-1000°C) combina os benefícios da geração de energia ambientalmente com flexibilidade de combustíveis ⁽²⁾. Por serem o único tipo de CaC totalmente no estado sólido, estes dispositivos podem ser projetados em diferentes configurações visando aplicações onde a potência gerada pode estar na faixa de poucos W até centenas de MW ^(2,3). Várias configurações de SOFC têm sido colocadas em operação em escala laboratorial e pré-comercial, as mais comuns são os conceitos tubular, monolítico e planar ⁽³⁾.

Considerando o conceito planar, a SOFC suportada no anodo tem como principal vantagem uma resistência ôhmica do eletrólito substancialmente menor permitindo, portanto, uma temperatura de operação mais baixa ⁽⁴⁾. Como conseqüência, interconectores metálicos podem ser usados, diminuindo os custos de fabricação. Nesta configuração, um anodo relativamente espesso e poroso é usado para prover o suporte mecânico do conjunto. As células suportadas pelo anodo são usualmente fabricadas através de i) sinterização do precursor do anodo $NiO + ZrO_2:8 \text{ mol\% } Y_2O_3$, ii) recobrimento do anodo com um filme fino de eletrólito YSZ seguido de tratamento térmico a aproximadamente 1400-1500 °C, iii) recobrimento do eletrólito com filme fino do catodo ($La_{1-x}Sr_xMnO_3$, LSM) e iv) tratamento térmico da célula unitária a aproximadamente 1200 °C. Várias técnicas têm sido aplicadas para fabricação de SOFC unitárias suportadas pelo anodo, resultando em diferentes microestruturas e desempenhos. Contudo um método simples e barato ainda não foi estabelecido e várias técnicas diferentes têm sido investigadas ⁽²⁾.

Uma das idéias deste artigo é mostrar que o Brasil tem um grande potencial para estabelecer um programa nacional de desenvolvimento de SOFC: o país tem importantes depósitos minerais para obtenção de óxido de zircônio, um dos materiais principais para fabricação de SOFC ⁽⁵⁾. O Brasil também possui depósitos apreciáveis de areia monazítica, que é matéria prima para obtenção de óxido de

lantânio, óxido de ítrio e óxidos de terras raras. Após processos químicos para separação e purificação, óxido de zircônio de grau cerâmico, contendo < 300 ppm de sílica, e óxidos de ítrio e lantânio com pureza de 99,9% são produzidos no IPEN. O país tem ainda uma longa tradição no desenvolvimento de combustíveis alternativos a partir de fontes renováveis ⁽⁶⁾. Desde os anos 70, etanol tem sido produzido em grandes quantidades tanto para fornecer energia a veículos quanto para a exportação. Pesquisas no desenvolvimento de SOFC usando etanol devem ser consideradas como um importante desafio.

Neste artigo, é mostrada a avaliação dos principais parâmetros de uma SOFC unitária usando materiais cerâmicos processados no IPEN para fabricar os componentes do anodo, catodo e eletrólito. É importante considerar que a operação de uma SOFC, mesmo unitária, não é uma tarefa trivial e uma série de requisitos deve ser levada em consideração. Além dos requisitos dos materiais componentes - anodo, catodo e eletrólito - outros desafios, relacionados aos periféricos da célula unitária, como terminais condutores, coletores de corrente, estanqueidade com o uso de um selante adequado e o controle do fluxo de combustível e de oxidante, devem ser superados. A confirmação do sucesso do desenvolvimento apresentado nesta pesquisa é a redução do anodo observada durante a operação, a tensão de circuito aberto obtida e os dados de polarização coletados em altas temperaturas, usando hidrogênio como combustível e ar como oxidante. Os detalhes da preparação dos componentes da célula unitária e a coleta dos dados são descritos neste manuscrito.

MATERIAIS E MÉTODOS

A preparação das células unitárias utilizadas nas medidas seguiu o roteiro: (1) foram preparadas pastilhas de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3 + NiO$ (YSZ + NiO) na proporção 2:3 em volume em almofariz ágata com a adição PVA e água. A solução foi seca por 12 h a temperatura ambiente, compactada uniaxialmente na forma de cilindros de 25 mm de diâmetro por ~1,5 mm de espessura e tratada termicamente a 800 °C com taxas de aquecimento e resfriamento de 5 °C/min. Essas amostras, precursoras do anodo das células unitárias, foram utilizadas como suporte para a deposição dos filmes de eletrólito e catodo por recobrimento de barbotina. (2) Para a deposição foram preparadas soluções do eletrólito e do catodo. Para o eletrólito foi feita mistura

de pós de YSZ com agente defloculante (hexametáfosfato de sódio), solventes (butanol e ciclohexano) e ligantes orgânicos (polietileno glicol e polivinilbutiral). Depois de atingida uma viscosidade adequada essa solução foi depositada sobre a pastilha do anodo, obtendo-se assim uma camada homogênea de eletrólito, a seguir a meia célula foi seca por 12 h a temperatura ambiente e co-sinterizada a 1400 °C/1 h. (3) Para a solução do catodo foram preparados pós de $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{MnO}_3$ (LSM) por mistura no estado sólido. Esses pós foram sinterizados a 1300 °C/1 h, com taxas de aquecimento e resfriamento de 5 °/min, por três vezes, entre cada tratamento térmico os pós foram triturados e desaglomerados em almofariz de ágata. A seguir os pós de LSM foram misturados com pós de YSZ na proporção 1:1 em massa com adição de PVA e água, essa solução foi depositada sobre a camada do eletrólito e a célula unitária foi tratada termicamente a 1200 °C/2 h.

Cada material de partida bem como cada camada da célula unitária foi caracterizada por difração de raios de X, em difratômetro Bruker-AXS D8 Avance na configuração Bragg-Brentano θ - 2θ , operando com tensão de 40 kV e corrente de 40 mA, à temperatura ambiente, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54178$ Å) na faixa angular $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$. Também foram obtidas imagens da seção transversal da célula unitária em microscópio eletrônico de varredura LEO440I Oxford utilizando elétrons secundários e retro-espalhados.

O sistema para caracterização de células a combustível de óxidos sólidos unitárias, até a temperatura de operação de 1000 °C, foi projetado e colocado em operação. O sistema, mostrado esquematicamente na Figura 1, compreende um forno vertical bi-partido, no qual é introduzida uma câmara porta amostra, que consiste basicamente de tubos de alta alumina e quartzo, além de fios e malhas de platina utilizados como coletores de corrente. O tubo de alumina inferior serve como suporte para a célula unitária no lado do catodo e para malha de platina, que se encontra em contato íntimo com o catodo da célula. O tubo de quartzo inferior, interno ao tubo de alumina, é utilizado como entrada de ar e guia para fio de platina coletor de corrente no lado do catodo. O tubo de quartzo superior, além de guia para o fio de platina, unindo a malha de platina no lado do anodo, também foi utilizado para a entrada do gás combustível. Na entrada desse tubo foi instalada uma válvula de retenção que impede o refluxo do gás combustível. O fluxo do gás combustível (500 ml/min) é controlado em rotâmetro, com o cilindro de H_2 externo ao laboratório.

A principal diferença entre a parte inferior e a parte superior do sistema, além das já citadas, é que entre o anodo é o tubo de alumina foi colocado um anel de vidro pyrex para ser utilizado como selante do compartimento do combustível.

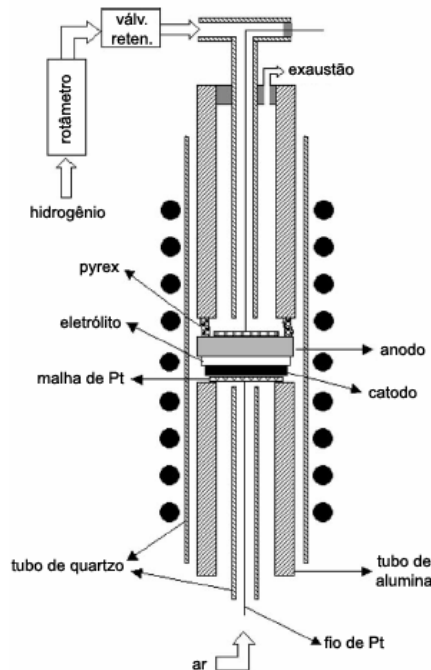


Figura 1: Esquema do sistema para caracterização de células a combustível de óxidos sólidos.

Para a selagem o sistema foi aquecido a 800 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, amolecendo o vidro e selando o anodo ao compartimento de combustível. A seguir, a temperatura do sistema foi reduzida até 600 °C. Foi inserido Argônio no lado do combustível para purga e verificação da estanqueidade do sistema. Após essa etapa foi inserido H₂ no compartimento do combustível e iniciada a redução *in situ* do anodo. Esta etapa foi monitorada por meio de medida do potencial de circuito aberto (OCV) da célula unitária. Com a estabilização da OCV a temperatura foi aumentada e estabilizada em 700 °C, 800 °C e novamente em 700 °C. Nessas temperaturas foram feitas medidas de espectroscopia de impedância e obtidas curvas de polarização da célula unitária. Todas as medidas de tensão em circuito aberto, espectroscopia de impedância e curvas de polarização foram feitas utilizando-se potenciostato/gavanostato Parrstat 2263 controlado por microcomputador.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 2(a) são mostrados os difratogramas de raios X para os componentes da célula unitária antes e após a redução *in situ* do anodo. Podemos observar que os eletrodos e o eletrólito apresentam as fases cristalinas desejadas sem a presença apreciável de fases espúrias.

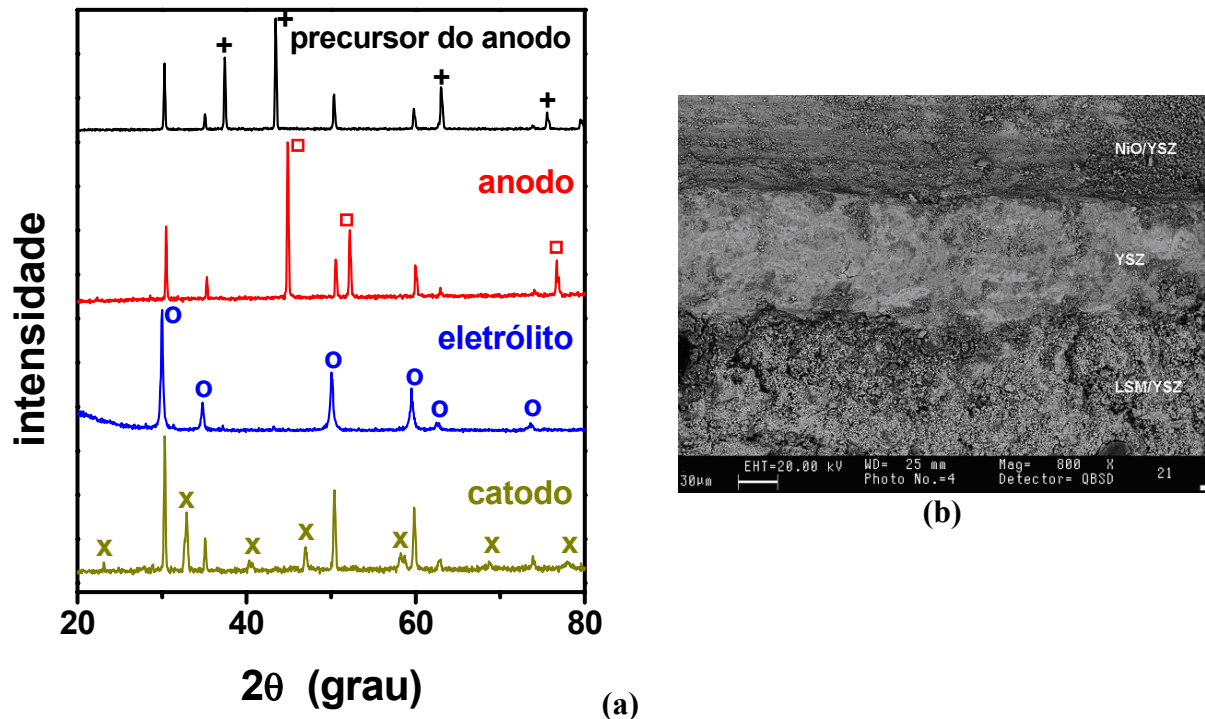


Figura 2: (a) Difratogramas de raios X dos componentes da célula unitária. De cima para baixo: compósito (YSZ + NiO) precursor do anodo, anodo (YSZ + Ni) após redução, eletrólito (YSZ) e catodo (YSZ + LSM). Os máximos de difração das fases de interesse são indicados como: (o) YSZ, (+) NiO, (□) Ni e (x) LSM. (b) Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da célula unitária suportada no precursor do anodo com eletrólito e catodo depositados por deposição. Podemos notar que a camada precursora do anodo se apresenta relativamente densa, provavelmente devido à falta do uso de formadores de poros na etapa de preparação. No entanto, a eliminação do oxigênio

A Figura 2(b) mostra imagem obtida em microscópio eletrônico de varredura da seção transversal da célula unitária suportada no precursor do anodo com eletrólito e catodo depositados por deposição. Podemos notar que a camada precursora do anodo se apresenta relativamente densa, provavelmente devido à falta do uso de formadores de poros na etapa de preparação. No entanto, a eliminação do oxigênio

durante a redução do NiO a Ni, leva a formação de poros (~15% vol.) nessa camada, fundamental para o funcionamento da célula ⁽⁷⁾. Ainda a partir da Fig. 2(b) podemos estimar que as espessuras do eletrólito denso e do catodo poroso são de ~70 e ~90 μm , respectivamente. Além disso, as interfaces eletrodos/eletrólito apresentam boa homogeneidade e adesão.

Na Figura 3 é mostrada a variação do potencial de circuito aberto (OCV) da célula unitária na temperatura de 600 °C, primeiro sem injeção de H₂ (até ~100 s) e após a injeção de H₂. Podemos notar que a partir da injeção de H₂ a OCV do sistema aumenta rapidamente (em ~5 s) de ~10 mV para ~0,7 V sugerindo a rápida redução do material anódico na temperatura de 600 °C. Além disso, após a redução do anodo a OCV permanece constante, indicando a estanqueidade do sistema, visto que, se houver falhas na vedação (selante) ou se o eletrólito apresentar trincas a OCV do sistema poderia diminuir para valores menores que 0,3 V.

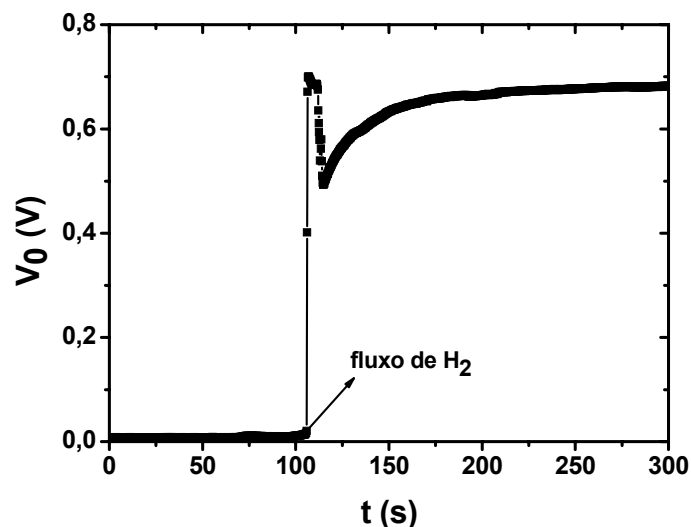


Figura 3: Potencial de circuito aberto da célula unitária antes, durante e após a redução do anodo em H₂ a 600 °C.

A Figura 4 mostra os diagramas de impedância, em circuito aberto, obtidos a 700 e 800 °C para a célula unitária. Podemos observar uma indutância parasita, devida ao arranjo experimental, em frequências maiores que 100 kHz. Essa indutância é da ordem de 5 μH e é independente da temperatura de medida. Os dados experimentais dos diagramas de impedância foram ajustados utilizando modelo de circuito equivalente consistindo de um resistor (R0) em série com dois circuitos, cada um consistindo de um resistor em paralelo com um elemento de fase constante

(R//CPE). Os digramas de impedância apresentam um intercepto com o eixo real em altas frequências (R_0) que é relacionado à resistência do eletrólito e dois arcos de semicírculo em frequências menores. Cada uma dessas relaxações, em frequências menores, foi associada aos ramos contendo um resistor em paralelo com um elemento de fase constante ($R_1//CPE_1 - R_2//CPE_2$). Esses semicírculos são atribuídos as resistências de contato nas interfaces eletrólito/eletrodos e às reações eletroquímicas nos eletrodos. Os diagramas apresentados na Fig. 4 são análogos a diagramas de impedância relatados na literatura obtidos, ou não, em diferentes condições de medida (diferentes atmosferas no catodo e/ou anodo) e sugerem que a relaxação, em frequências mais baixas, é relativa ao anodo da célula^(8,9). A partir dos ajustes nos diagramas de impedância obtidos foram calculadas as resistências elétricas relativas a cada relaxação do sistema nas temperaturas de 700 e 800 °C. Com o aumento da temperatura a resistência específica da célula unitária diminui de ~32 para ~9,5 Ωcm^2 . A evolução dos valores de R_0 e R_1 com a temperatura sugere que a energia de ativação para cada um desses processos é da ordem de 1 eV. Por outro lado, a evolução do valor de R_2 com a temperatura apresenta energia de ativação maior, sendo esta, provavelmente, a etapa limitante nas reações eletródicas da célula.

As curvas de polarização da célula unitária, obtidas a 700 e 800 °C são mostradas na Figura 5. Além disso, a Fig. 5 também mostra a curva de polarização obtida a 700 °C após a operação da célula a 800 °C por ~2 h. Esse resultado indica a estabilidade da célula unitária preparada. A linearidade das curvas de polarização sugerem que a principal perda de tensão da célula unitária em estudo é relacionada a resistência ôhmica do eletrólito e dos eletrodos. Os picos de densidade de potência obtidos a 700 e 800 °C são, respectivamente, de ~7 e ~18 mW/cm^2 . O valor de tensão em aberto medido a 700 °C antes e após a operação da célula a 800 °C/2 h foi de ~0,7 V, esse mesmo valor foi obtido para a OCV a 600 °C (Fig. 3), no entanto, ao elevarmos a temperatura de operação para 800 °C obtemos um aumento de ~0,05 V na OCV.

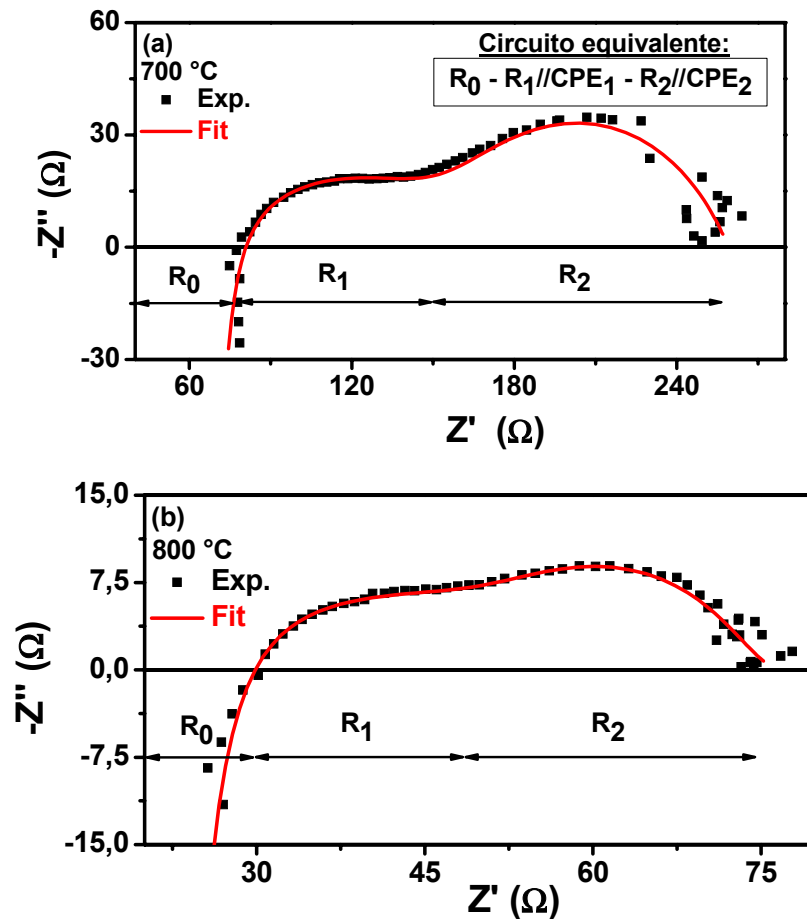


Figura 4: Diagramas de impedância da célula unitária, pontos experimentais e ajustados, segundo o modelo $R_0 - R_1//CPE_1 - R_2//CPE_2$, obtidos durante operação a 700 °C (a) e 800 °C (b).

Esses valores de potencial estão abaixo dos valores esperados para o potencial termodinâmico de oxidação do H_2 em uma célula a combustível de óxidos sólidos⁽¹⁰⁾. As resistividades específicas da célula unitária, determinadas a partir das curvas de polarização, são de ~ 17 e $\sim 8 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ a 700 e 800 °C, respectivamente. Esses valores correspondem a soma dos valores de R_0 e R_1 (~ 7 e $\sim 19 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ a 700 e 800 °C, respectivamente) determinados a partir dos diagramas de impedância (Fig. 4). Os resultados combinados sugerem que a relaxação em frequências intermediárias nos diagramas de impedância é relacionada às resistências relativas à interface de contato eletrólito/eletrodos. Além disso, os baixos valores de densidade de potência e OCV, além dos altos valores de resistividade específica e as pronunciadas perdas por queda ôhmica estão fortemente relacionadas com a microestrutura da célula unitária, apresentada na Fig. 2(b), ou seja, eletrólito

espesso e anodo pouco poroso. A otimização da estrutura do anodo e a obtenção de eletrólitos mais finos podem contribuir significativamente para a melhora no desempenho da célula unitária ⁽¹⁾. As curvas de polarização, bem como o arco de semicírculo em frequências mais baixas nas medidas de espectroscopia sugerem que a formação de poros durante a redução *in situ* do anodo é insuficiente para a otimização da tripla fase reacional no anodo.

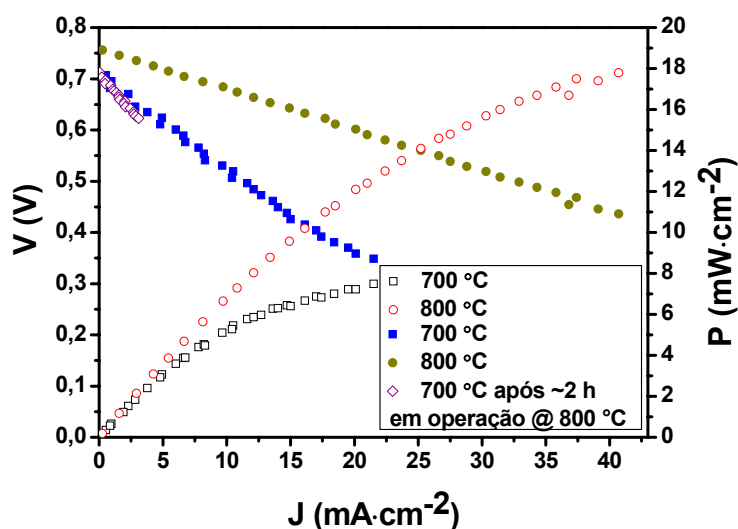


Figura 6: Curvas de polarização e densidade de potência da célula unitária medida em fluxo de H₂ no lado do anodo e ar no lado do catodo nas temperaturas de 700 °C e 800 °C e novamente a 700 °C após 2 h de operação em 800 °C.

CONCLUSÕES

Foi operacionalizado um sistema de medidas para a caracterização de células a combustível de óxidos sólidos. Este sistema foi utilizado com sucesso na caracterização de células a combustível unitárias suportadas no anodo com eletrólito e catodo depositados por deposição de barbotina. Medidas de tensão em circuito aberto durante a redução *in situ* do anodo mostraram que esta ocorre rapidamente na temperatura de 600 °C sob 100% de H₂. O principal mecanismo de perda de tensão na célula unitária foi determinado como sendo a queda ôhmica nos componentes, principalmente devido a espessura do eletrólito, além disso, a baixa porosidade (~15% vol) obtida no anodo limitou o desempenho da célula.

AGRADECIMENTOS

Os autores são gratos ao CNPq, FAPESP, FINEP e CNEN pelo suporte financeiro e bolsas.

REFERÊNCIAS

1. B.C.H. Steele, A. Heinzl, Nature 414 (2001) 345-352.
2. N.Q. Minh, Solid State Ionics 174 (2004) 271-277.
3. N.Q. Minh, J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993) 563-588.
4. H. Yakabe, Y. Baba, T. Sakurai, Y. Yoshitaka, J. Power Sources 135 (2004) 9-16.
5. E.C. Subbarao, Advances in Ceramics, in: A.H. Heuer, L.W. Hobbs (Eds.), Science and Technology of Zirconia, vol. 3, The Am. Ceram. Soc. Inc., Columbus, OH, USA, 1981, pp. 1-24.
6. S. Geiger, Fuel Cells in Brazil a Survey of Current Developments, Fuel Cell Today, 26 March 2003, pp. 1-9.
7. P. Duran, J. Tartaj, F. Capel, C. Moure, J. Eur. Ceram. Soc. 23 (2003) 2125-2133.
8. B.W. Chung, C.N. Chervin, J.J. Haslam, A. -Q. Pham, R.S. Glass, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) 265-269.
9. T. Tsai, S.A. Barnett, Solid State Ionics 93 (1997) 207-217.
10. V. Ramani, H.R. Kunz, J.M. Fenton, Interface 13 (2004) 17.

Fabrication and tests of anode supported solid oxide fuel cell

ABSTRACT

A laboratory setup was designed and put into operation for the development of solid oxide fuel cells (SOFCs). Ceramic single cells were fabricated by low-cost methods, and emphasis was given to the use of ready available raw materials. The whole project consisted of the preparation of the component materials - anode, cathode, and electrolyte - and the buildup of a hydrogen leaking-free sample chamber with platinum leads and current collectors for measuring the electrochemical properties of single SOFCs. Anode-supported single SOFCs of the type (ZrO₂:Y₂O₃ + NiO) anode / (ZrO₂:Y₂O₃) electrolyte / (La_{0.65}Sr_{0.35}MnO₃ + ZrO₂:Y₂O₃) cathode have been prepared and tested at 700 °C and 800 °C after in situ H₂ anode reduction. The main results show that the slurry coating method resulted in single-cells with good reproducibility

and reasonable performance, suggesting that this method can be considered for fabrication of SOFCs.

Key-words: solid oxide fuel cell, anode supported, electrochemical characterization