

1º Encontro sobre Célula a Combustível



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

Dolores R. R. Lazar - [drlazar@ipen.br](mailto:drlazar@ipen.br)

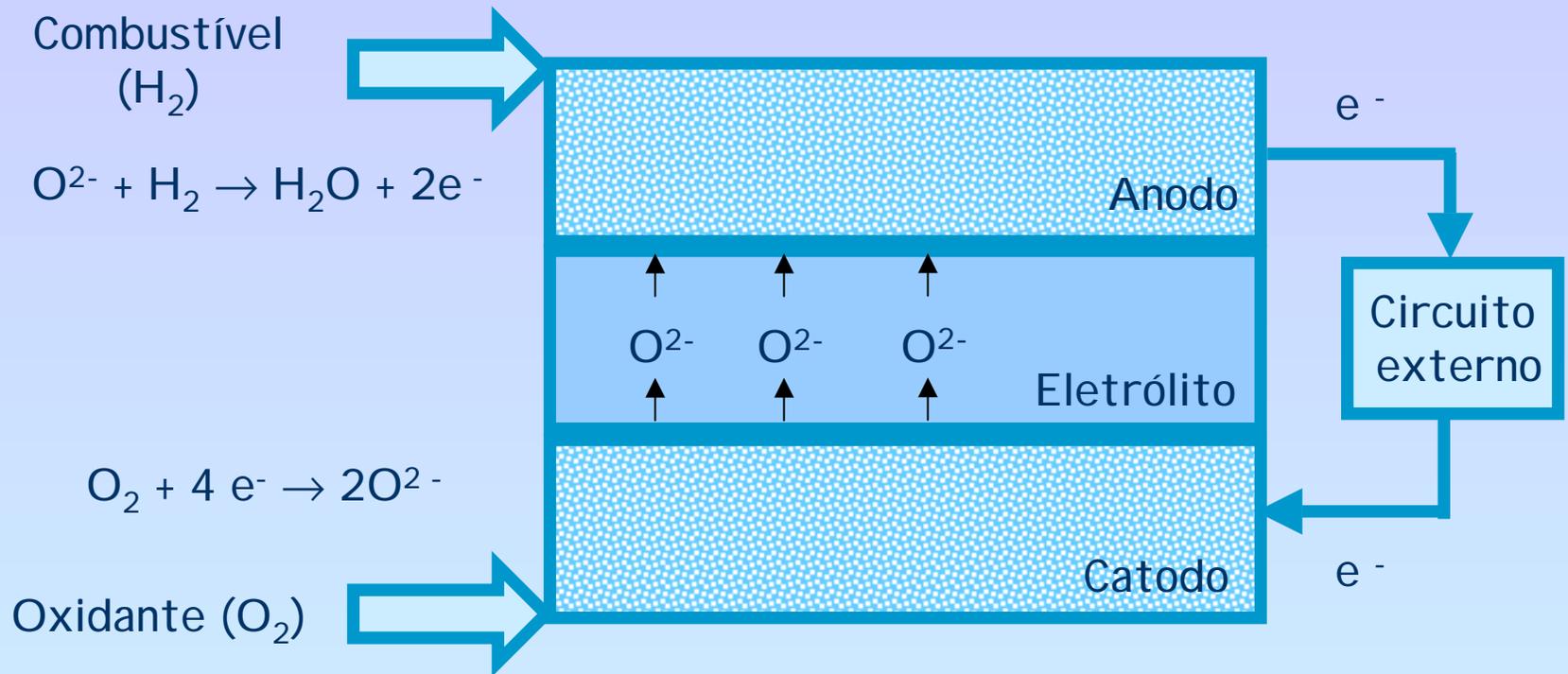
Valter Ussui - [vussui@ipen.br](mailto:vussui@ipen.br)

José Octavio A. Paschoal - [paschoal@ipen.br](mailto:paschoal@ipen.br)

PROCEL - CCTM

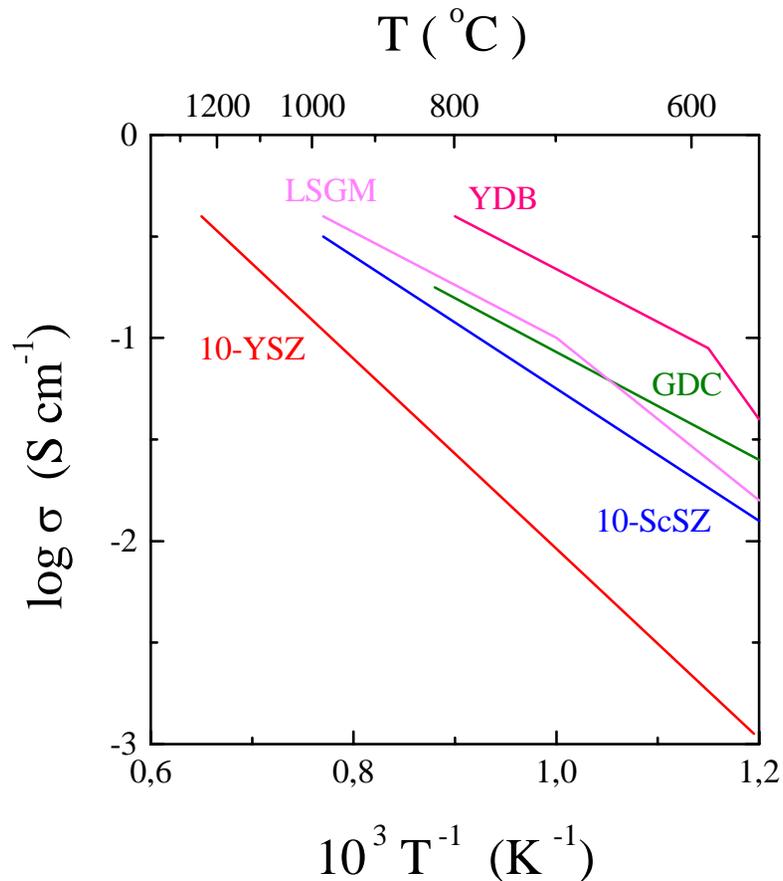
- ⇒ **SOFC** - Componentes e Princípio de Funcionamento  
Eletrólitos Sólidos  
Eletrólitos à base de zircônia
- ⇒ **Estudos em desenvolvimento no IPEN**  
Síntese dos pós - Processamento - Caracterização
- ⇒ **Resultados Obtidos**  
Otimização das etapas de síntese e processamento  
Influência dos elementos 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 ( $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$ )
- 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  $\text{Sc}_2\text{O}_3$



### LSGM



➤ Boa compatibilidade com materiais do catodo



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

➤ Incompatibilidade com Ni

(formação de  $\text{LaNiO}_3$  → 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”)



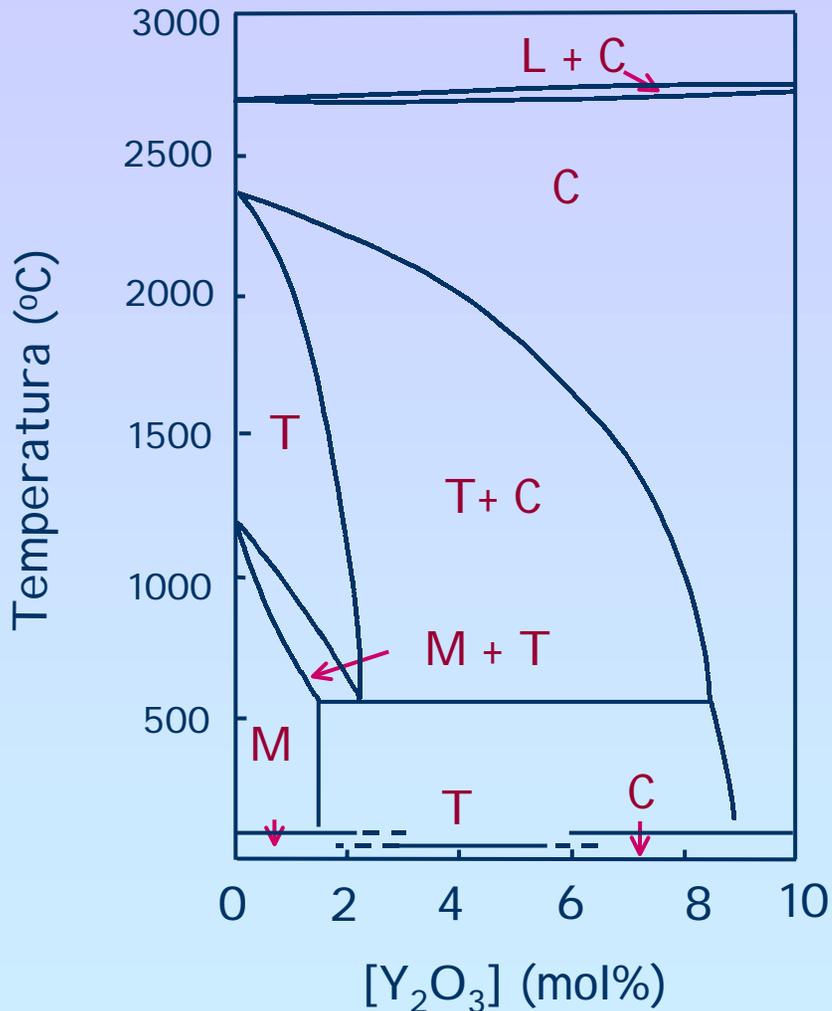
Âmbito do IPEN:  
Domínio da Tecnologia do Zircônio e de Terras Raras em decorrência da experiência na área Nuclear

# 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)

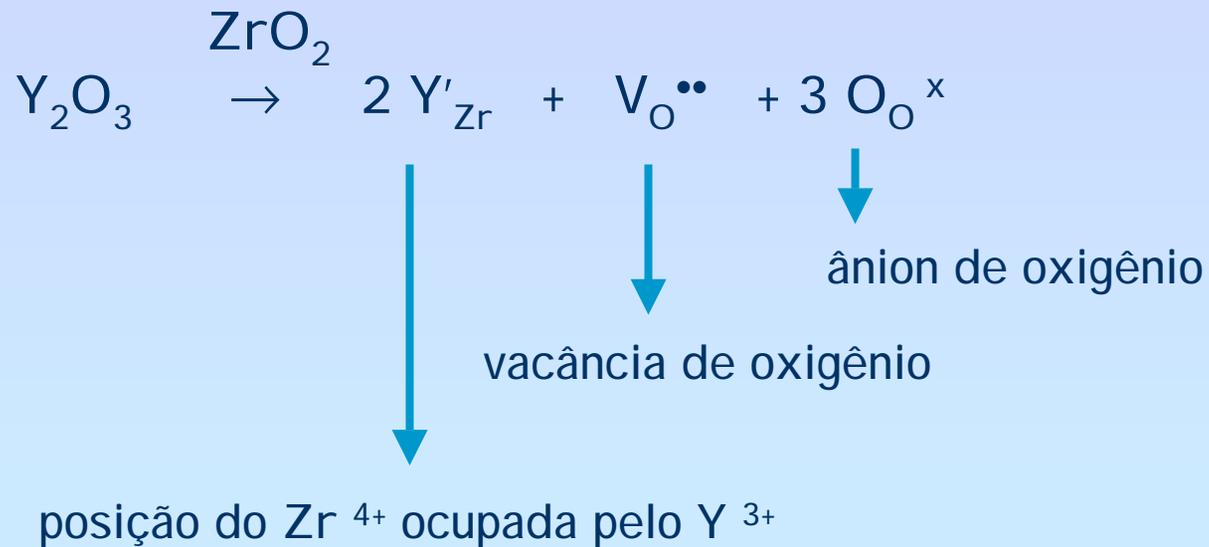
Scott, H.G.  
J. Mater. Sci.,  
v.10, p.1527-1535 (1975).

## Mecanismo de Estabilização



Wagner (1943):

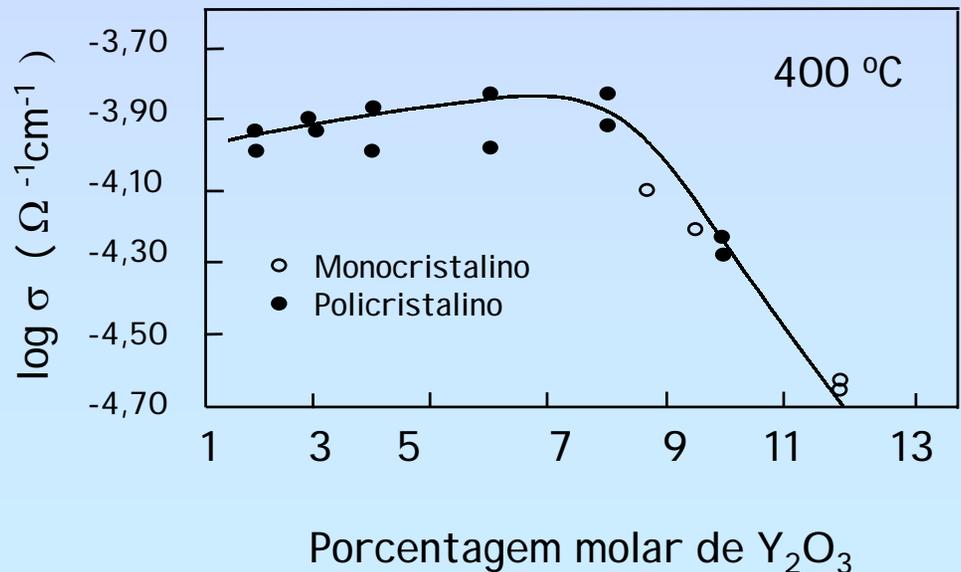
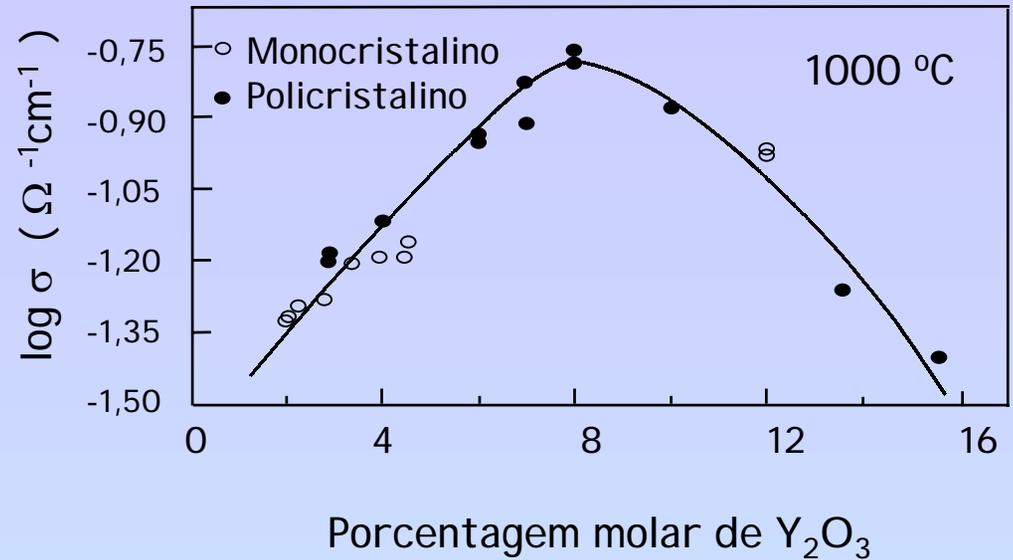
cátions dopantes ocupam posições dos íons de zircônio, criando vacâncias de oxigênio para manter neutralidade elétrica.



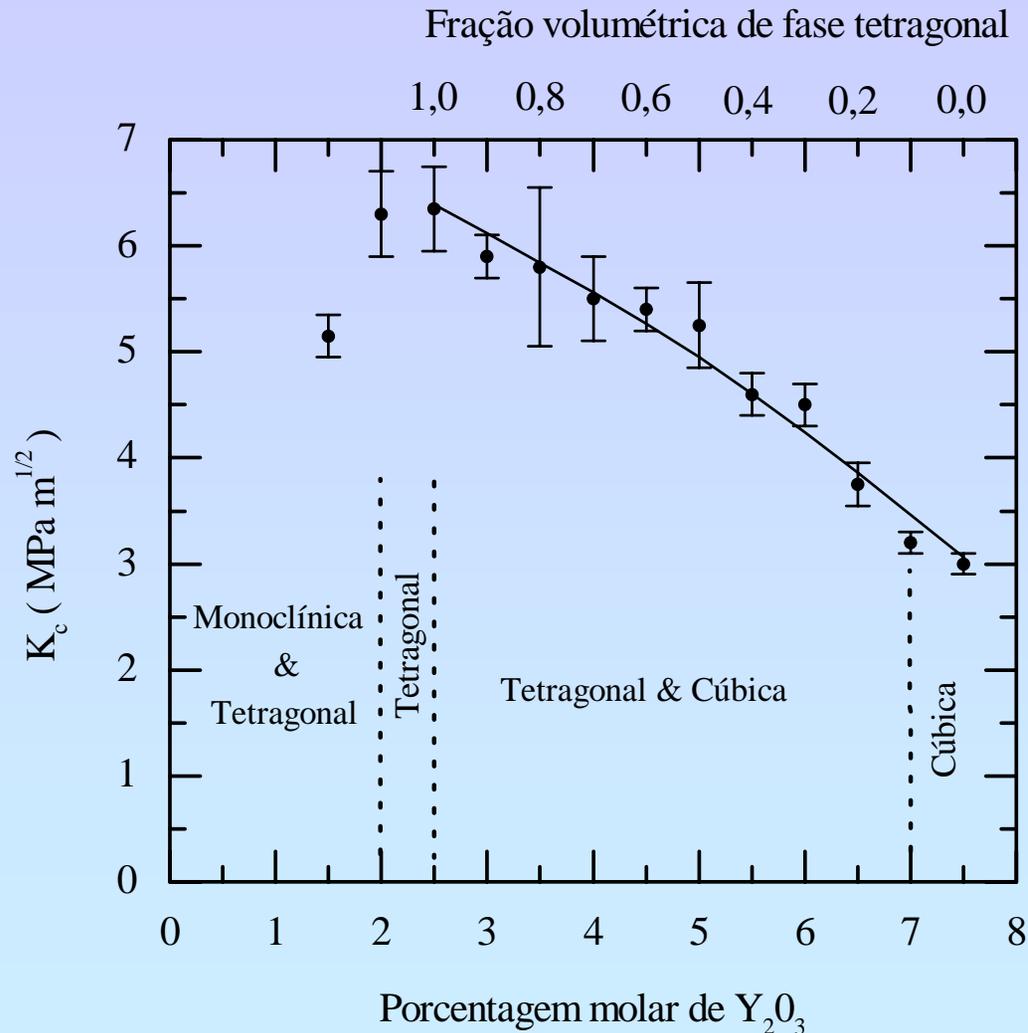
# SOFC – Eletrólitos de Zircônia-Ítria

Condutividade iônica  
X  
(Composição /  
Temperatura)

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

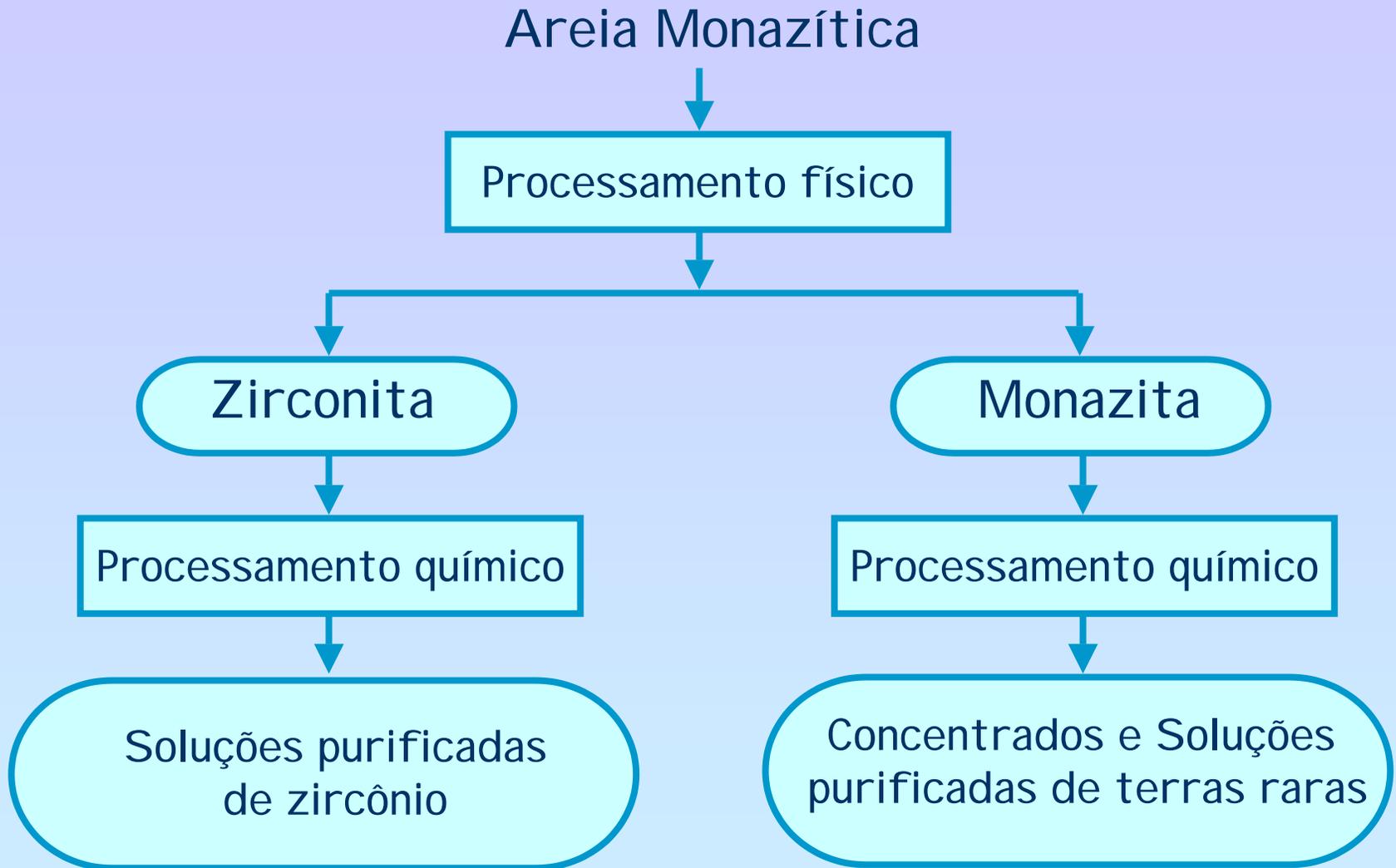


## Tenacidade à Fratura x Composição



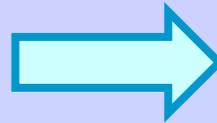
Lange, F.F.  
J. Mater. Sci.,  
v.17, p.240-246  
(1982).

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



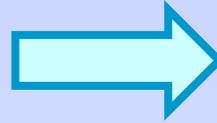
## Composições selecionadas para estudo

3Y-TZP



$\uparrow K_{Ic}$

9Y-TZP

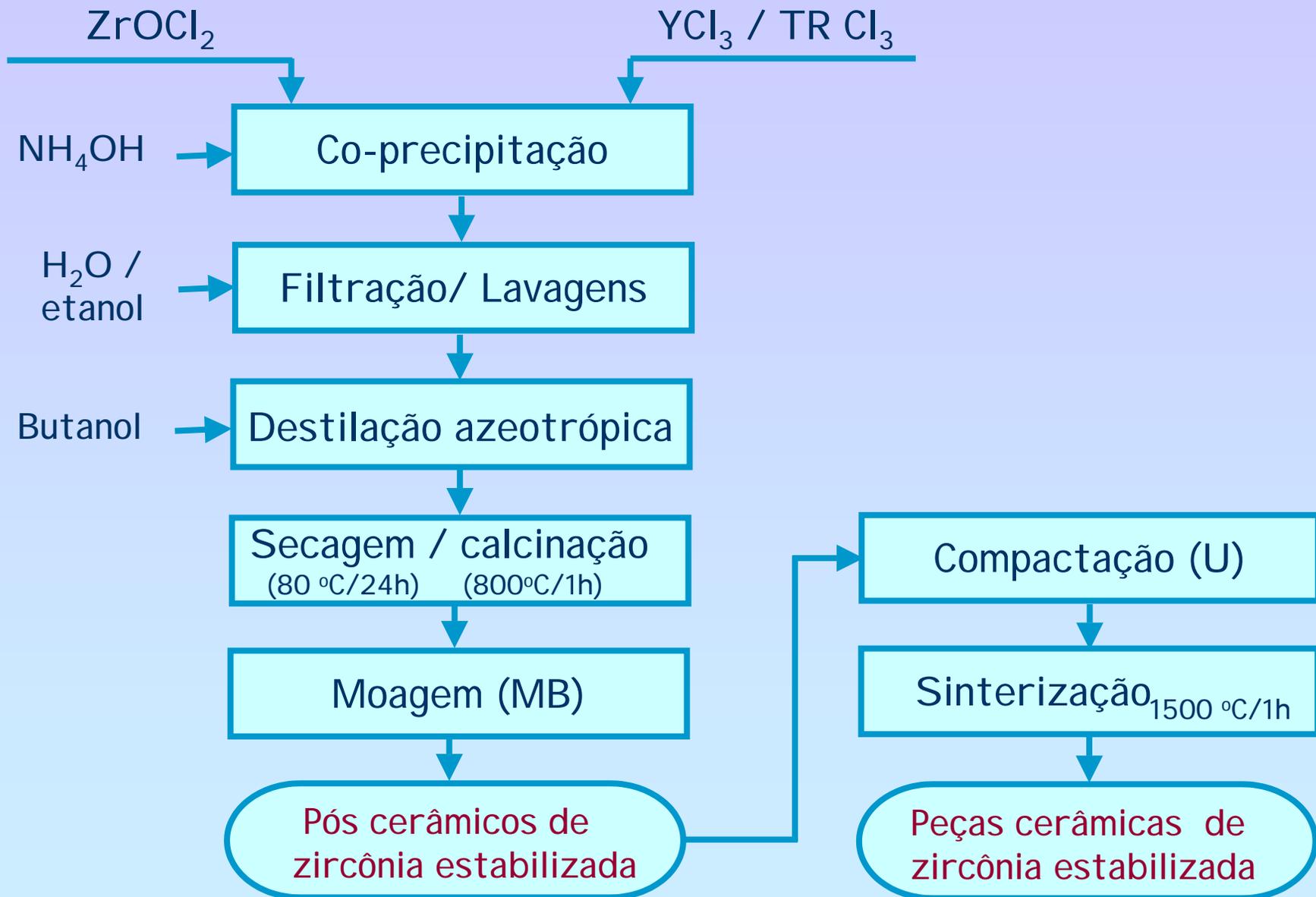


$\uparrow \sigma_{\text{iônica}}$

### Matérias - primas

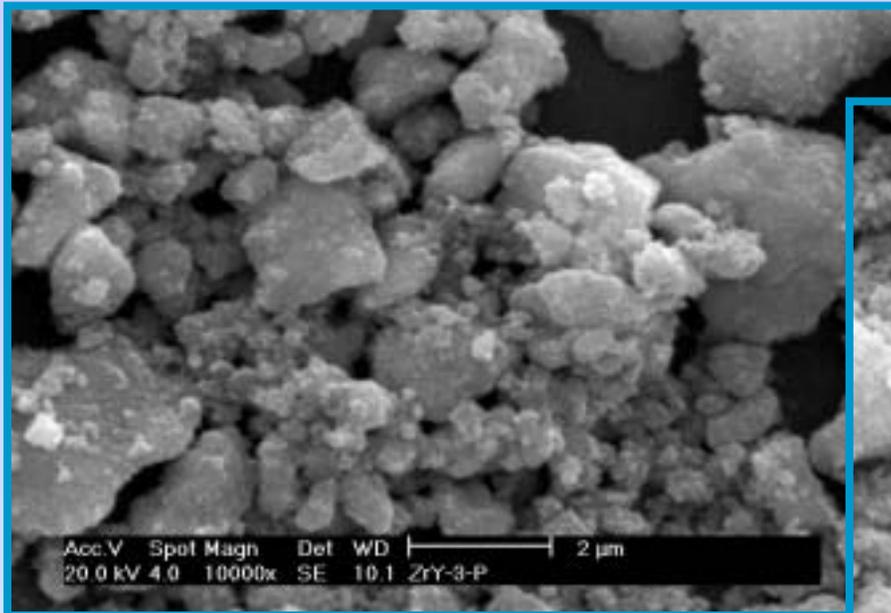
- Solução de oxiclreto de zircônio, produzida no IPEN
- Concentrado de ítrio obtido por extração com solventes  
85%  $Y_2O_3$ , 8,7%  $Dy_2O_3$ , 4,2%  $Er_2O_3$ , 1,9%  $Ho_2O_3$ ,  
0,3%  $Yb_2O_3$ , 0,2%  $Tb_4O_7$  (em massa)
- Soluções clorídricas de ítrio e de terras raras pesadas  
(99,9% em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

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

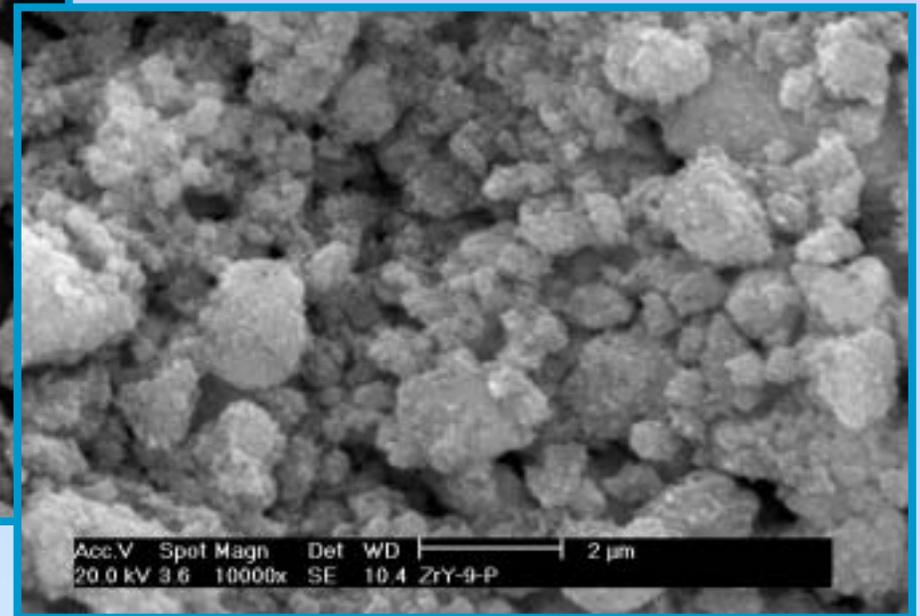


# Caracterização dos pós cerâmicos Y-TZP e Y-CSZ

## Microscopia Eletrônica de Varredura



Y - TZP



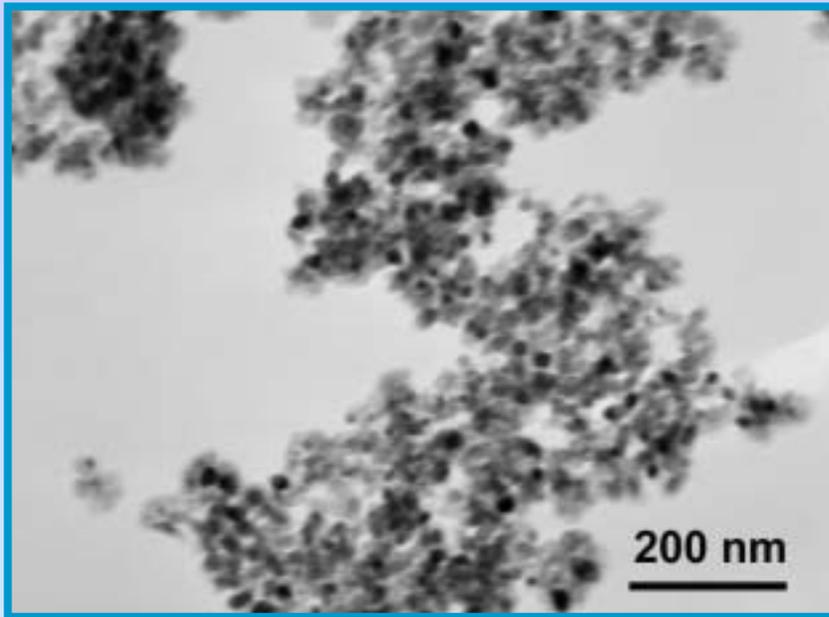
Y - CSZ

- Tamanho médio de aglomerados em torno de 2 μm
- Área específica na faixa de 52 a 83 m<sup>2</sup>. g<sup>-1</sup>

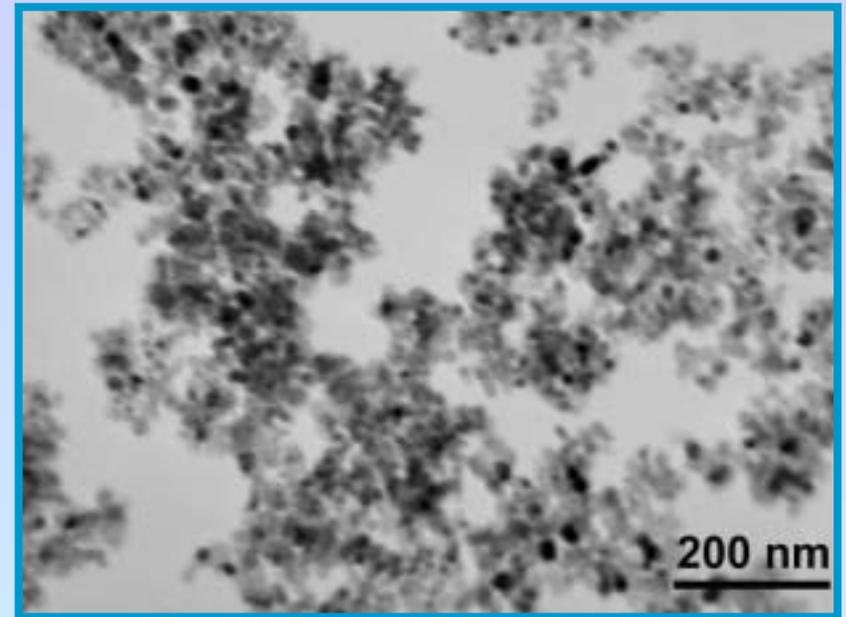
Lazar, D.R.R. et al.  
J. Eur. Ceram. Soc.  
v.22, p.2813-2820  
(2002).

# Caracterização dos pós cerâmicos Y-TZP e Y-CSZ

## Microscopia Eletrônica de Transmissão



Y - TZP

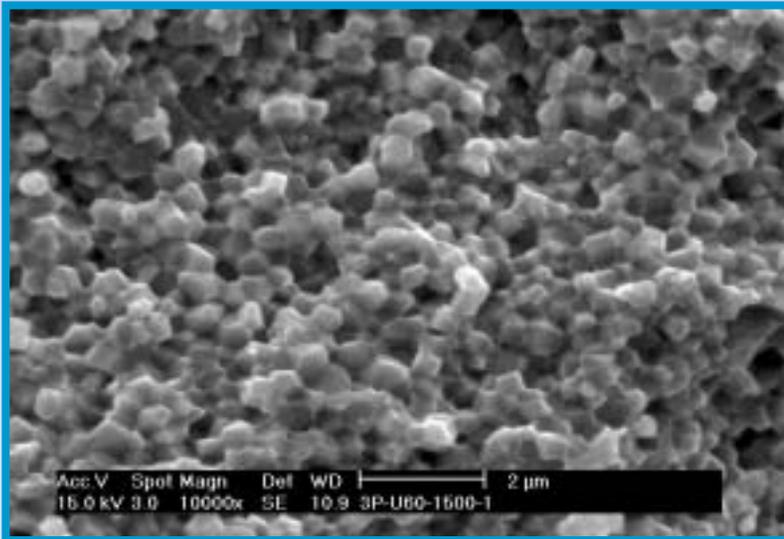


Y - CSZ

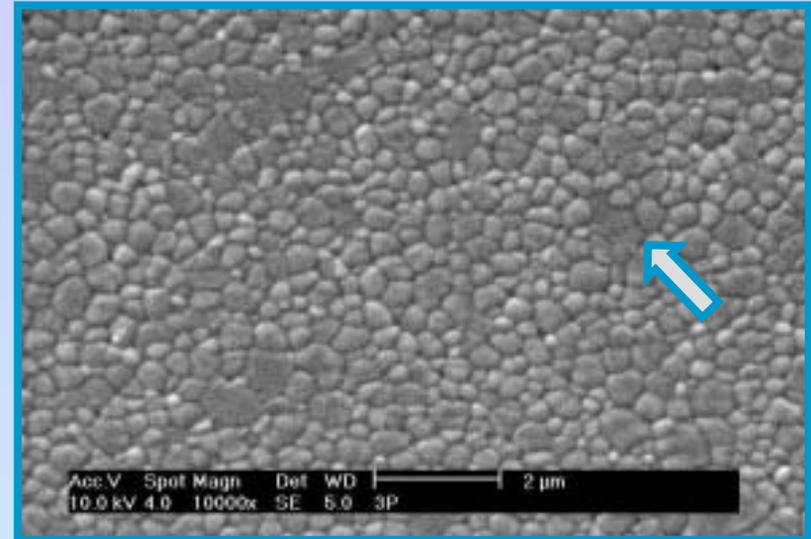
# Caracterização das cerâmicas Y-TZP

## 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  $\mu\text{m}$

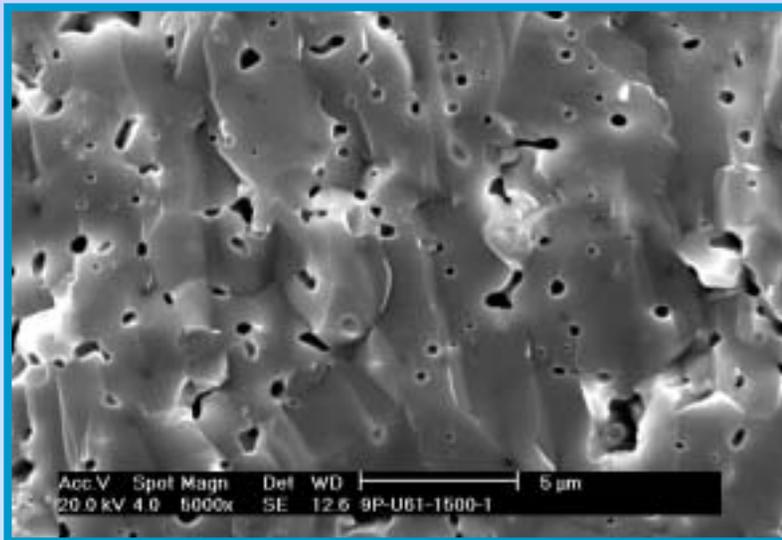
$K_{IC} = 6,0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$

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

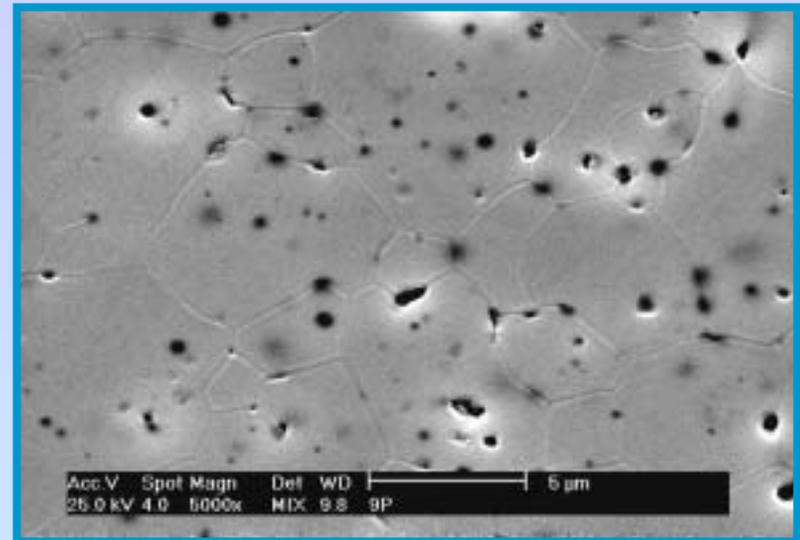
# Caracterização das cerâmicas Y-CSZ

## Microscopia Eletrônica de Varredura

Superfície de fratura



Superfície polida e submetida a ataque térmico



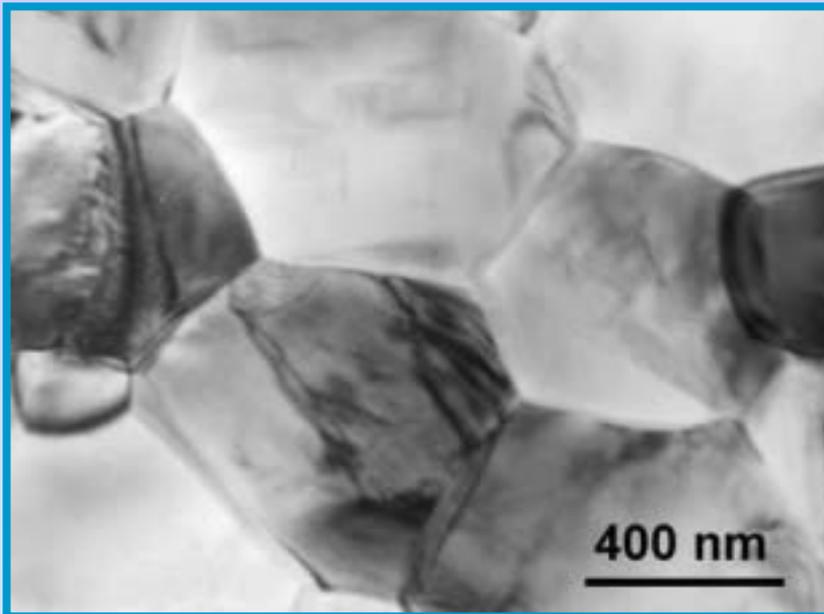
[fase cúbica] = 100 % em massa

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

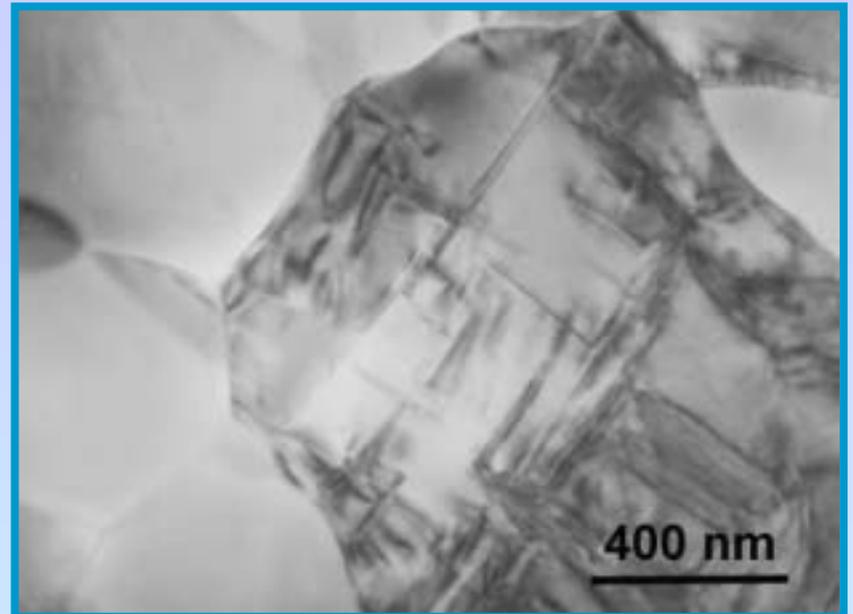
Tamanho de grão = 3,0 - 4,6  $\mu\text{m}$

Lazar, D.R.R. et al.  
47<sup>o</sup> CBC (2003).

## Microscopia Eletrônica de Transmissão

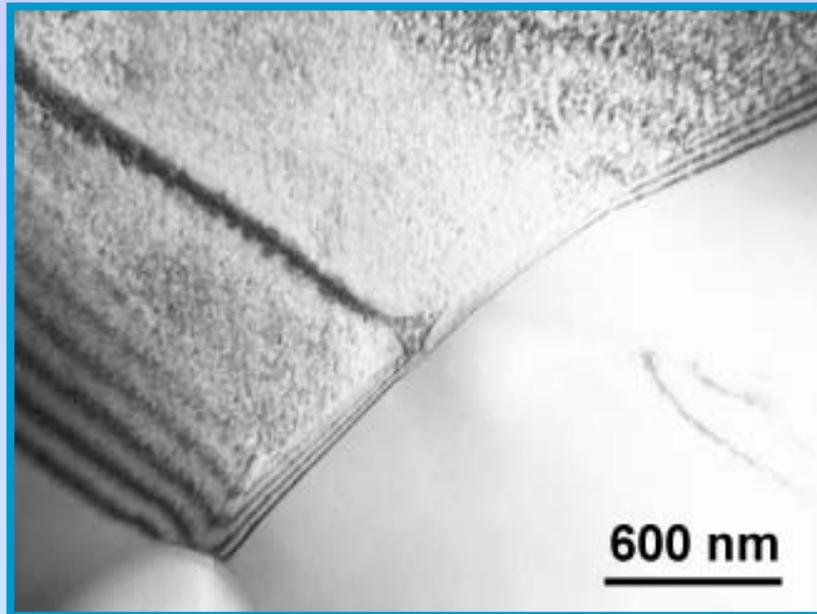


Grãos de estrutura tetragonal



Grãos de estrutura monoclinica

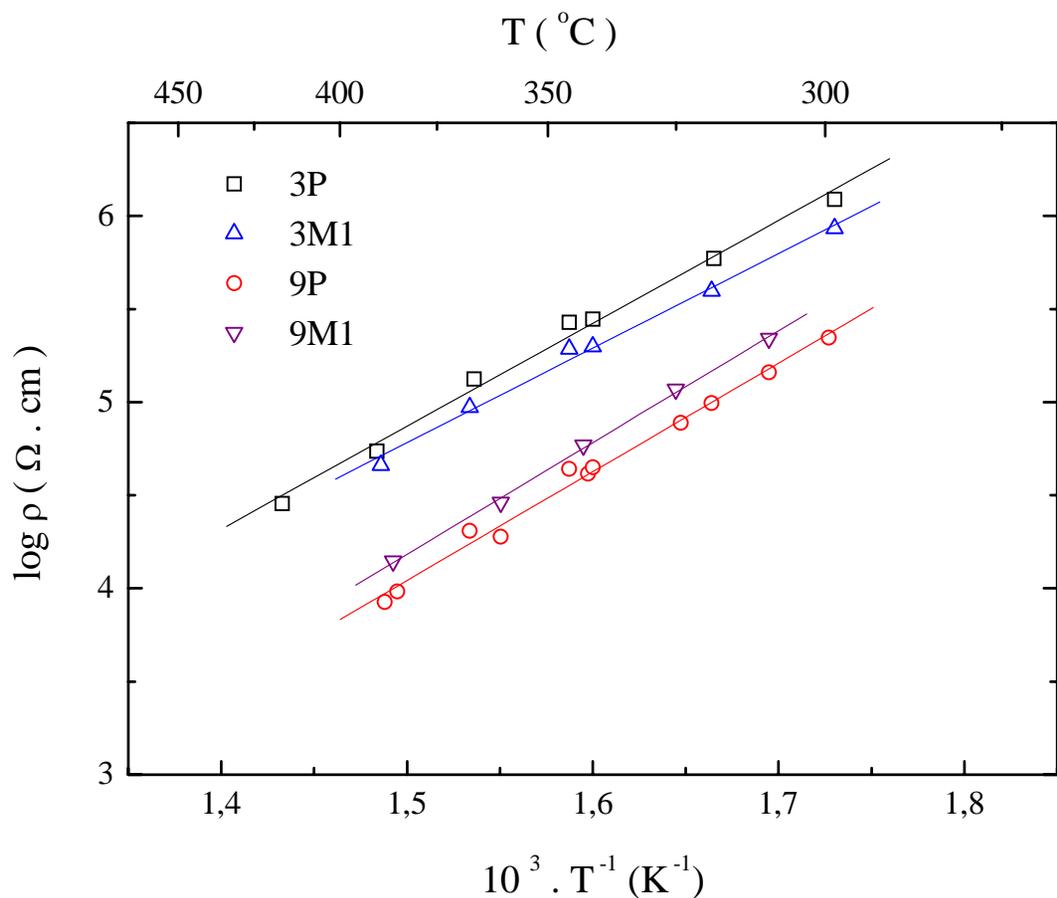
## Microscopia Eletrônica de Transmissão



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 ↑

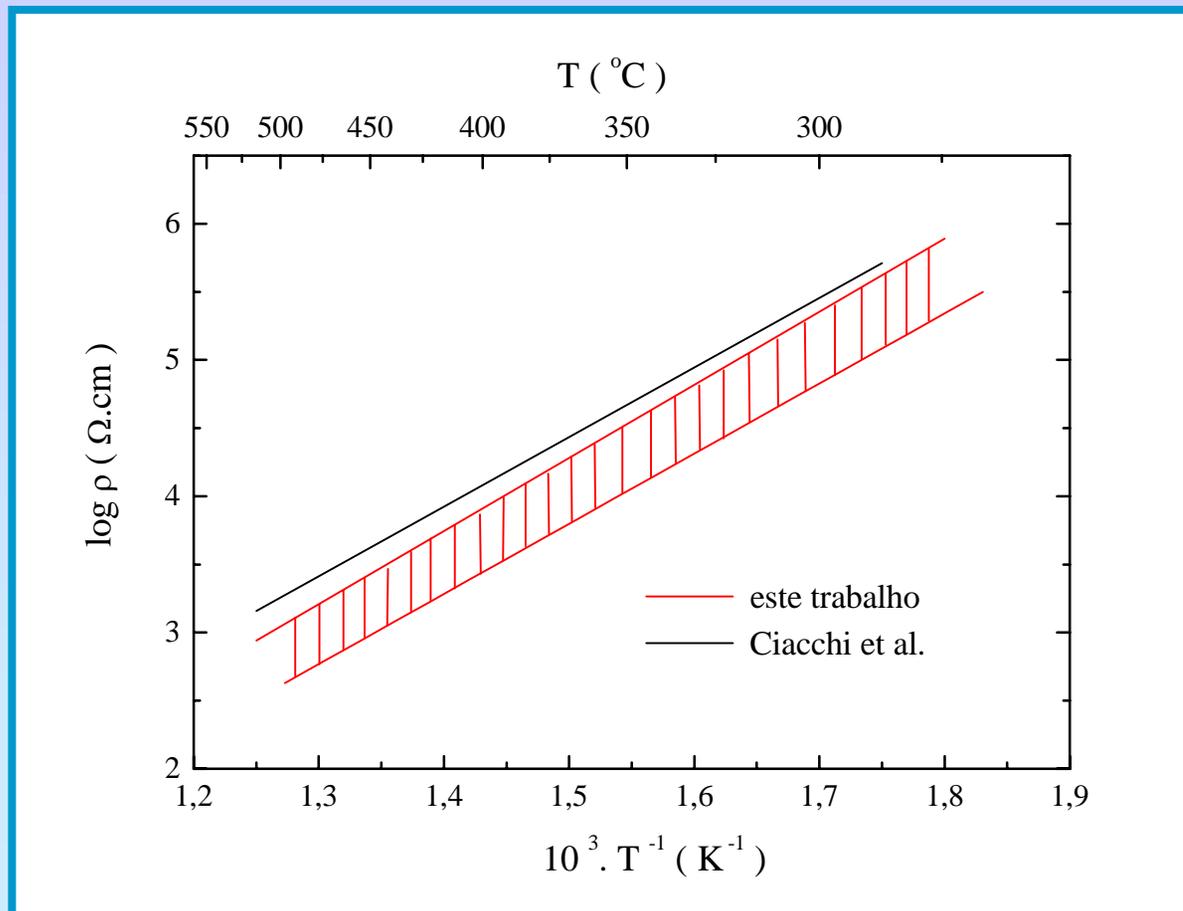


[contornos de grãos] ↑

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 ( $13 \text{ GPa}$  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