

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Verónica Moreno Argüello

**SOLID OXIDE FUEL CELLS PROCESSED BY AQUEOUS TAPE
CASTING AND CONSTRAINED CALENDERING**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Dachamir Hotza,
EQA/UFSC

Coorientador: Nahum Travitzky,
Universidade de Erlangen-Nürnberg

**Florianópolis
2013**

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do
Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.

Moreno Argüello, Verónica

SOLID OXIDE FUEL CELLS PROCESSED BY AQUEOUS TAPE
CASTING AND CONSTRAINED CALENDERING / Verónica Moreno
Argüello ; orientador, Dachamir Hotza ; co-orientador,
Nahum Travitzky. - Florianópolis, SC, 2013.

97 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Células a
combustível. 3. Tape Casting aquoso. 4. Laminação. I.
Hotza, Dachamir. II. Travitzky, Nahum . III. Universidade
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Verónica Moreno Argüello

**SOLID OXIDE FUEL CELLS PROCESSED BY AQUEOUS TAPE
CASTING AND CONSTRAINED CALENDERING**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 26 de fevereiro de 2013

Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira
Coordenador do Programa

Banca Examinadora:

Prof. Dr.
Dachamir Hotza
Orientador – EQA/UFSC

Prof. Dr.
Rolf Janssen
TUHH, Alemanha

Prof. Dr. Jairo Arturo Escobar
Gutiérrez
UNIANDES, Colômbia

Prof. Dr.
Aloísio Nelmo Klein
EMC/UFSC

Prof. Dr.
Antônio Pedro Novaes de Oliveira
EMC/UFSC

Prof. Dr.
João Batista Rodrigues Neto
Campus Araranguá/UFSC

*A Ita, Alejo y Rorosa,
porque estuvieron,
están y siempre estarán.*

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Dachamir Hotza, pela confiança depositada em mim, por me guiar e proporcionar todos os elementos necessários para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu supervisor Prof. Dr. Nahum Travitzky, pelo conhecimento transmitido e por me permitir desenvolver parte do meu trabalho sob sua supervisão nos laboratórios de vidro e cerâmica da Universidade Friedrich Alexander em Erlangen na Alemanha, os quais foram imprescindíveis para a finalização deste trabalho.

Ao Jairo Escobar, professor, orientador e amigo; sem sua confiança e ajuda há seis anos eu não teria vindo a Floripa pela primeira vez e este trabalho não teria sido possível. Muito Obrigada.

À Universidade Federal de Santa Catarina, especialmente ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PGMAT), ao Rogério e aos laboratórios:

CERMAT: Agradecimento especial ao Professor Fredel e aos meus colegas e amigos Rafael, Mariana, Rafaela, Daniel.

VITROCER: Agradecimento especial ao Professor Pedro Novaes, aos meus colegas e amigos de laboratório: Francielly, Ida, Grazzi, Sabrina, Luiza, Leonardo, Mariana, Humberto, Kaio, Fabiano.

LABMAT: Ao Professor Klein e ao Rodrigo

LCP: Valdete e Monique

PROFI: Jaqueline e Raphael (CIMJECT)

Ao WW3 da Universidade Erlangen-Nürnberg, especialmente ao Prof. Peter Greil por me permitir desenvolver parte do meu trabalho lá. Também aos meus colegas e amigos: Eva, Sabine, Hana, Björn, Lorenz, Tobias, Ina, Benjamin, Johana, Michael, Fu, Jana, Steferson.

Ao ZMP: Katharina, Michael, Ralf, Valeria, Sasha.

A Clariant, em especial ao senhor Reginaldo Sampaio

Aos meus pais e irmã pelo apoio incondicional e por estarem sempre ao meu lado.

Ao meu avô, por ser meu exemplo a seguir e pelo apoio incondicional.

À minha família (Caro, Milla, Mena, Carlos e Esteban) pelo apoio.

Aos meus amigos na Colômbia: Lina, Marga, Caro C, Cris, Santi, Juan, Andre, Mona, Caro S, Margarita, Caro R, pelo apoio incondicional.

Aos meus amigos Tati, Sergi, Pri, Jaime, Lury, Leo, Caro, Andrés, Cris, Abdon e Ane por me apoiarem e sempre ficarem do meu lado nos momentos mais difíceis.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

RESUMO

Neste trabalho uma célula SOFC suportada no eletrólito de zircônia estabilizada com ítria (YSZ) foi produzida mediante a combinação de três diferentes técnicas de processamento: (1) colagem de fita (*tape casting*) em meio aquoso, (2) calandragem restrita (*constrained calendering*) e (3) serigrafia (*screen printing*). *Tape casting* aquoso foi usado para produzir fitas de zircônia estabilizada com ítria para células a combustível de óxido sólido suportadas no eletrólito (SOFC). Foi encontrado que o ligante acrílico é mais apropriado para o processamento coloidal por *tape casting*. As suspensões com ligante acrílico apresentaram comportamento pseudoplástico, desejável para *tape casting* e permaneceram estáveis por longos períodos de tempo. Com as suspensões com 25% em massa de ligante foram produzidas fitas que apresentaram uma flexibilidade adequada e uma superfície homogênea, livre de rachaduras e outro defeitos, com espessuras variando entre 90 e 200 μm . Os laminados mostraram maior resistência à tração 1.56 ± 0.02 MPa em comparação as fitas individuais, mas apresentou menor elongação a ruptura. Três métodos de laminação foram investigados: termoprensagem, calandragem e calandragem restrita entre duas placas metálicas. Laminados a verde com espessuras entre 180 e 250 μm foram obtidas. As amostras laminadas por calandragem restrita apresentaram 20% de redução da espessura após a sinterização. Em todos os casos, as densidades dos laminados sinterizados variaram entre 95% e 99% da densidade teórica. Os eletrólitos laminados por calandragem restrita atingiram uma resistência a fratura de $\sim 1,2$ GPa medida pelo método B3B. As suspensões do catodo e do anodo apresentaram viscosidades entre 70 e 90 mPa s a uma taxa de cisalhamento de 100 s^{-1} . O anodo e o catodo foram depositados na superfície do eletrólito e apresentaram espessuras de ~ 40 , ~ 14 e 200 μm , respectivamente. Após a sinterização não foi observada delaminação entre as camadas. Foi realizada uma co-sinterização com a utilização de pesos sobre as células, que permitiu produzir SOFC planas. A porosidade do anodo aumentou após a redução, apresentando um valor de 53%. O desempenho eletroquímico foi avaliado em uma configuração sem câmara com chama direta. A célula mostrou uma voltagem de circuito aberto de 0,72 V e uma densidade de potencia máxima de $1,95 \text{ mW/cm}^2$. Nenhum dano estrutural foi observado após o teste, mostrando uma boa estabilidade mecânica com as mudanças.

ABSTRACT

In this work yttria-stabilized zirconia (YSZ) electrolyte-supported SOFCs were produced combining three different techniques: (1) aqueous tape casting, (2) constrained calendaring and (3) screen printing. Aqueous tape casting was used to produce yttria-stabilized zirconia films for electrolyte-supported solid oxide fuel cell (SOFC). It was found that an acrylic binder is more appropriate for colloidal processing. The acrylic-based suspensions showed a pseudoplastic behavior, which is desired for tape casting, and remained stable after hours. Slurries with 25% wt. binder produced tape that exhibited adequate flexibility and a smooth and homogeneous surface, free of cracks and other defects, with thicknesses between 90 and 200 μm were produced. Laminates showed high tensile strength 1.56 ± 0.02 MPa compared with single tapes, but also presented lower elongation to strain. Three lamination methods were investigated: warm pressing, free calendaring or constrained calendaring between two metal plates. Green laminates with thicknesses between 180 and 250 μm were obtained. Samples laminated by constrained calendaring showed a 20% thickness reduction after sintering. In all cases, densities of the sintered laminates varied between 95% and 99% of the theoretical density. Electrolytes laminated by constrained calendaring reached a fracture strength of ~ 1.2 GPa measured by ball-on-three-ball method. Rheological behavior of the anode and cathode slurries was evaluated. Slurries presented viscosities between 70 and 90 mPa s at shear rate of 100 s^{-1} were obtained. Anode and cathode were printed on the calendared electrolyte, and showed thicknesses of $\sim 40\text{ }\mu\text{m}$, $\sim 14\text{ }\mu\text{m}$ and $200\text{ }\mu\text{m}$ respectively. After sintering no delamination was observed. Constrained sintering with load over the cells was used to sinter the half cell, which allowed producing flat SOFC. Anode porosity increased after reduction, presenting a value of 53%. Electrochemical performance was evaluated in a no-chamber direct flame set-up. Cell exhibited an open circuit voltage of 0.72 V and maximum power density of 1.95 mW/cm^2 . No structural damage was observed after testing, showing a good mechanical stability to changes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Diagrama das porcentagens dos combustíveis mais utilizados	1
Figura 2.1 Célula de eletrólise	5
Figura 2.2 Tipos de célula a combustível.....	7
Figura 2.3 Funcionamento de uma SOFC	8
Figura 2.4 Condutividade iônica YSZ em função da temperatura	11
Figura 2.5 Desenho SOFC tubular	15
Figura 2.6 Desenho de uma célula planar	16
Figura 2.7 SOFCs planares suportados no eletrólito e no anodo	16
Figura 2.8 SOFC monolítico	17
Figura 2.9 Esquema do processo de <i>tape casting</i>	18
Figura 2.10 Fluxograma do processo de obtenção dos laminados cerâmicos.....	19
Figura 2.11 Termoprensagem	20
Figura 2.12 Calandragem	20
Figura 2.13 Serigrafia.....	21
Figura 3.1 Esquema de uma SOFC suportada no eletrólito	26
Figura 3.2 Etapas do processamento de fitas de YSZ por <i>tape casting</i> aquoso	27
Figura 3.3 Métodos de laminação	28
Figura 3.4 Etapas do processamento do anodo e do catodo por serigrafia.....	30
Figura 3.5 Esquema do teste eletroquímico em modo <i>no-chamber</i>	33
Figure 4.1 Zeta potential vs. pH of YSZ with and without dispersant (D)	41
Figure 4.2 Shear stress vs. Shear rate slurry with CMC and Primal binders	42
Figure 4.3 Shear stress vs. Shear rate slurry with MHEC and Mowilith (Mw) binders	42
Figure 4.4 Viscosity vs. Shear rate slurry with MHEC and Mowilith binders	43
Figure 4.5 Green tapes.....	44
Figure 5.1 Viscosity vs. Shear rate slurry with 20% wt. and 25wt. binder	51
Figure 5.2 Green tapes after 24h drying. (a) 20% wt. binder, (a) 25% wt. binder.....	52
Figure 5.3 Microstructure of green tapes (left) 20% wt. binder, (right) 25% wt. binder	53

Figure 5.4 Relative density (% theoretical density of the green laminates at the 4 better conditions.....	54
Figure 5.5 Tensile strength of the green tapes and green laminate	55
Figure 6.1 SEM micrographs the sintered laminates obtained by (a-b) Warm Pressing, (c-d) Free Calendering and (e-f) Constrained Calendering	64
Figure 6.2 Sintered samples laminated by (A) warm pressing, (B) free calendering and (C) constrained calendering.....	65
Figure 6.3 Percentage of thickness reduction after lamination and sintering	66
Figure 6.4 Theoretical density of green and sintered laminates.....	67
Figure 7.1 SOFC processing route.....	73
Figure 7.2 Scheme for calculating curvature.....	77
Figure 7.3 Viscosity vs. shear rate LSM and NiO slurry	78
Figure 7.4 TGA/DSC YSZ tape	79
Figure 7.5 TGA/DSC NiO film.....	79
Figure 7.6 Dilatometry of electrolyte tape and anode film	80
Figure 7.7 Half Cell after sintering	81
Figure 7.8 Reduced-anode SOFC	82
Figure 7.9 Electrolyte supported SOFC	83
Figure 7.10 Interface Anode-Electrolyte.....	84
Figure 7.11 Interface Cathode-Electrolyte	84
Figure 7.12 Porosity of the electrodes.....	85
Figure 7.13 Layer thickness - Electrolyte supported SOFC.....	85
Figure 7.14 Electrochemical test.....	86
Figure 7.15 Potential vs. time curve operation for different applied electronic loads on the cell.....	87
Figure 7.16 Polarization curves.....	87
Figure 7.17 SOFC after electrochemical test	88
Figure 7.18 SOFC microstructure after electrochemical test	89
Figure 7.19 Polarization curves of commercial SOFC.....	90
Figure 7.20 Microstructure after electrochemical test of the commercial SOFC	91

INDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 Principais vantagens das células a combustível.....	2
Tabela 3.1 Materiais dos componentes	26
Tabela 3.2 Caracterização de matéria prima e corpos de prova a verde	31
Tabela 3.3 Caracterização de matéria prima e corpos de prova a verde	32
Table 4.1 Parameters of experimental design.....	38
Table 4.2 Slurry compositions.....	39
Table 5.1 Slurry compositions.....	49
Table 5.2 Warm pressing conditions	49
Table 5.3 Factorial experimental design.....	50
Table 5.4 Mechanical properties of the green tapes and laminates	55
Table 6.1 Open porosity and density of the green laminates.....	63
Table 6.2. Porosity and density of the sintered laminates.....	67
Table 6.3 Fracture strength, characteristic strength and Weibull modulus of the sintered laminates.....	68
Table 7.1 Materials.....	74
Table 7.2 Additives	74
Table 7.3 Electrolyte, anode and cathode Slurry composition	75
Table 7.4 Curvature of half cell after sintering.....	81

LISTA DE ABREVIATURAS

AFC	<i>Alkaline fuel cell</i>
ASTM	<i>American Standards for Testing Methods</i>
BSCF	<i>Barium Strontium Cobalt Iron</i>
CC	<i>Constrained Calendering</i>
CERMAT	<i>Núcleo de Pesquisa em Materiais Cerâmicos e Vidros</i>
CMC	<i>Carboxymethyl cellulose</i>
CNPq	<i>Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico</i>
CVD	<i>Chemical vapor deposition</i>
DMFC	<i>Direct methanol fuel cells</i>
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
FC	<i>Free Calendering</i>
LABMAT	<i>Laboratório Interdisciplinar de Materiais</i>
LCP	<i>Laboratório de Controle de Processos</i>
LSM	<i>Lanthanum Strontium Manganite</i>
Mw	<i>Mowilith</i>
OCV	<i>Open circuit voltage</i>
PROFI	<i>Laboratório de Propriedades Físicas de Alimentos</i>
SOFC	<i>Solid oxide fuel cell</i>
TGA	<i>Thermogravimetric analysis</i>
VitroCer	<i>Laboratório de Materiais Vitrocerâmicos</i>
WP	<i>Warm pressing</i>
YSZ	<i>Ytria-stabilized zirconia</i>

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos	3
1.1.1 Objetivo geral.....	3
1.1.2 Objetivos específicos	3
1.2 Estrutura da tese	3
1.3 Referências.....	4
2. REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1 Células a combustível - História e princípios.....	5
2.2 Tipos de células a combustível	6
2.3 Células a combustível de óxido sólido (SOFC)	8
2.4 Princípio de funcionamento da SOFC.....	9
2.5 Componentes da célula SOFC	10
2.5.1 Eletrólito	10
2.5.2 Anodo.....	13
2.5.3 Catodo.....	14
2.6 Configurações da SOFC.....	14
2.6.1 Tubular.....	15
2.6.2 Planar	15
2.6.3 Monolítica	17
2.7 Processamento dos componentes da célula a combustível de óxido sólido.....	17
2.7.1 Processamento do eletrólito	18
2.7.2 Processamento do anodo.....	20
2.7.3 Processamento do catodo.....	21
2.8 Referências.....	22
3. METODOLOGIA	25
3.1 Materiais.....	25
3.2 Configuração da célula.....	26
3.3 Obtenção das camadas do eletrólito por <i>tape casting</i> aquoso	26
3.4 Laminação das camadas do eletrólito.....	28
3.5 Deposição do anodo e catodo por serigrafia	29
3.6 Sinterização	29
3.7 Caracterização	31
Caracterização eletroquímica em configuração <i>no-chamber</i> com chama direta	32
3.8 Parcerias	33
3.9 Referências.....	34
4. 8YSZ TAPES PRODUCED BY AQUEOUS TAPE CASTING..	37

4.1 Abstract.....	37
4.2 Introduction.....	37
4.3 Experimental procedure.....	38
4.3.1 <i>Materials</i>	38
4.3.2 <i>Slurry preparation</i>	38
4.3.3 <i>Slurry characterization</i>	39
4.3.4 <i>Tape casting</i>	39
4.3.5 <i>Debinding and sintering</i>	39
4.4 Results and discussion.....	40
4.4.1 <i>Zeta Potential</i>	40
4.4.2 <i>Rheology</i>	41
4.4.3 <i>Cast tapes</i>	43
4.5 Conclusions.....	44
4.6 References.....	44
5. MECHANICAL BEHAVIOUR OF YTTRIA-STABILIZED ZIRCONIA AQUEOUS CAST TAPES AND LAMINATES	47
5.1 Abstract.....	47
5.2 Introduction.....	47
5.3 Methodology.....	48
5.4 Results and discussions.....	50
5.4.1 <i>Slurry characterization</i>	50
5.4.2 <i>Characterization of green tapes</i>	53
5.5 Conclusions.....	55
5.6 References.....	56
6. DENSE YTTRIA-STABILIZED ZIRCONIA LAMINATES OBTAINED BY AQUEOUS TAPE CASTING AND CALENDERING.....	59
6.1 Abstract.....	59
6.2 Introduction.....	59
6.3 Experimental procedure.....	61
6.3.1 <i>Materials and processing</i>	61
6.3.2 <i>Characterization</i>	62
6.4 Results and discussion.....	63
6.4.1 <i>Porosity and density of green laminates</i>	63
6.4.2 <i>Microstructure of sintered laminates</i>	63
6.4.3 <i>Shrinkage of laminates after sintering</i>	66
6.4.4 <i>Porosity and density of sintered laminates</i>	66
6.4.5 <i>Mechanical behavior</i>	68
6.5 Conclusions.....	68
6.6 References.....	69

7. ELECTROLYTE-SUPPORTED SOLID OXIDE FUEL CELL PROCESSED BY AQUEOUS TAPE CASTING AND CONSTRAINED CALENDERING	71
7.1 Abstract	71
7.2 Introduction	71
7.3 Experimental procedure	73
7.3.1 <i>Materials</i>	74
7.3.3 <i>Tape casting</i>	75
7.3.4 <i>Lamination</i>	75
7.3.5 <i>Screen Printing of anode and cathode</i>	76
7.3.6 <i>Thermal treatment</i>	76
7.3.7 <i>Characterization</i>	76
7.4 Results and discussion	77
7.4.1 <i>Rheology</i>	77
7.4.2 <i>Characterization of electrolyte tapes and anode films</i>	78
7.4.3 <i>Half cell</i>	80
7.4.4 <i>Complete SOFC</i>	82
7.4.5 <i>Electrochemical characterization</i>	86
7.4.6 <i>Electrochemical characterization of a commercial cell</i>	89
7.5 Conclusions	91
7.6 References	92
8. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	95
8.1 Conclusões finais	95
8.2 Contribuições do trabalho	96
8.3 Sugestões para trabalhos futuros	97

1. INTRODUÇÃO

A demanda de energia aumenta a cada dia. Atualmente grande parte dessa demanda é coberta por combustíveis fósseis como gasolina, gás e carvão. Em 2009, só 19,8% das fontes primárias de energia eram fontes renováveis, das quais o 16% vem da energia do hidrogênio [1]. Os combustíveis baseados no carvão são os mais utilizados mundialmente (Figura 1.1), devido à sua fácil acessibilidade, sua grande oferta e abundância. Energias renováveis podem ser competitivas quando avanços tecnológicos e científicos significativos sejam alcançados, e quando sejam levadas em consideração as consequências ambientais da queima do carvão. Além das fontes alternativas primárias de energia, para as quais novos e melhores sistemas de armazenamento têm sido desenvolvidos, fontes secundárias de geração de potência devem também ser desenvolvidas.

A tecnologia da célula a combustível é uma alternativa muito promissora para ajudar na substituição da economia dos hidrocarbonetos com uma economia alternativa, baseada no hidrogênio [2].

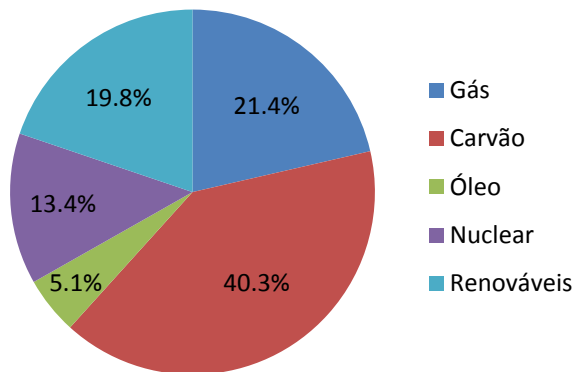


Figura 1.1 Combustíveis mais utilizados no mundo [1]

O combustível mais comumente utilizado nas células a combustível é gerado a partir de fontes primárias de energia, e por isso as células são fontes secundárias. Esses dispositivos são apropriados para diferentes aplicações e devido à sua eficiência, inclusive a potências variáveis, a baixa poluição do ar. São dispositivos silenciosos

e minimizam os custos de manutenção, já que não utilizam quase nenhuma parte móvel. Na Tabela 1 se apresentam as principais vantagens e desvantagens das células a combustível.

Tabela 1.1 Principais vantagens das células a combustível

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> - Baixa poluição do ar - Alta eficiência teórica - Alta eficiência em sistemas de baixa potencia - Eficiência constante - Baixo custo de manutenção - Silenciosas 	<ul style="list-style-type: none"> - Alto custo de produção - Alta temperatura de operação

Nas últimas décadas têm sido atingidos maiores avanços e melhoras no projeto e nos materiais das células a combustível, tanto que a tecnologia já está sendo comercializada, incrementando a atenção não só do setor de pesquisa acadêmica, mas também do setor industrial. Atualmente, existem células em funcionamento que foram desenvolvidas pelas indústrias automobilísticas, de eletrônicos e de geração de energia. Esse tipo de dispositivos deve ser aperfeiçoado antes de competir no mercado com as diferentes tecnologias de geração de energia existentes, aumentando o tempo de vida útil e reduzindo os custos dos dispositivos. Nos últimos anos, a tecnologia tem adquirido mais força, devido aos benefícios que oferece. Uma aplicação importante é na indústria automobilística, devido a seu alto mercado de consumo e a necessidade de se tornar amigável pro meio ambiente, como uma alternativa renovável para o sistema de combustão interna e os combustíveis fósseis. As aplicações das células a combustível podem abarcar uma ampla faixa de possibilidades, desde sistemas móveis como carros e dispositivos eletrônicos para geração de energia estacionária. O uso apropriado de uma célula a combustível para uma aplicação específica esta determinada pelo eletrólito, já que as propriedades dele especificam a maioria das propriedades essenciais do sistema. Por esse motivo, as células a combustível são categorizadas de acordo com o seu tipo de eletrólito.

As células a combustível de óxido sólido (SOFC), foco deste trabalho, estão restritas a aplicações estacionárias por causa das altas temperaturas de operação e de outras características dos materiais. O processamento e caracterização de SOFC tem sido objeto de intensas

pesquisas tanto na academia quanto na indústria. Na maioria dos casos, os produtos estão em desenvolvimento ou em testes de fabricação.

Neste contexto, a motivação deste trabalho está baseada no interesse de continuar com o desenvolvimento, pesquisa e aplicabilidade das técnicas de processamento existentes em combinação com técnicas alternativas que permitam melhorar as características das células a combustível de óxido sólido visando ao aumento da vida útil e a redução dos custos de produção.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi desenvolver uma nova rota para a produção de células a combustível de óxido sólido suportada no eletrólito utilizando técnicas de processamento convencionais como colagem de fitas (*tape casting*) e serigrafia (*screen printing*) combinadas com técnicas alternativas como processamentos aquosos e calandragem constrangida (*constrained calendaring*).

1.1.2 Objetivos específicos

São objetivos específicos deste trabalho:

- Determinação da composição adequada das suspensões de YSZ, NiO e LSM mediante avaliação do comportamento reológico para a produção do eletrólito, anodo e catodo respectivamente pelos processos de *tape casting* e serigrafia aquosos.
- Processamento do eletrólito de YSZ altamente denso por *tape casting* aquoso e laminação por calandragem.
- Processamento do anodo e catodo porosos por serigrafia aquosa.
- Caracterização física e eletroquímica das células produzidas.

1.2 Estrutura da tese

Este documento foi formatado em artigos. Os capítulos 4, 5, 6 e 7 correspondem à parte experimental e resultados durante a realização do trabalho. Informações complementares aos capítulos 4 a 7 são apresentadas no capítulo 3.

O conteúdo geral dos capítulos é descrito a seguir:

- Capítulo 2: revisão sobre o estado da arte das células a combustível com ênfase nas células a combustível de óxido sólido, assim como também as técnicas de processamento das mesmas.
- Capítulo 3: procedimento experimental detalhado desenvolvido neste trabalho, comum aos capítulos correspondentes aos artigos.
- Capítulo 4: processo de seleção de aditivos, mais especificamente do ligante e da composição da suspensão para a preparação das fitas para o eletrólito da célula.
- Capítulo 5: caracterização das fitas a verde de YSZ, assim como a escolha definitiva da composição da suspensão para a fabricação das fitas do eletrólito.
- Capítulo 6: descrição da calandragem “forçada” (*constrained calendaring*) como alternativa de laminação para produção de eletrólitos densos.
- Capítulo 7: procedimento completo do processamento da célula, assim como sua caracterização física e eletroquímica.
- Capítulo: conclusões finais e sugestões de trabalhos futuros.

1.3 Referências

[1] IEA, INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. Statistics & Balances. Disponível em: <<http://www.iea.org/stats/index.asp>>. Acesso em: 27 de janeiro de 2013

[2] VARGA, A. Introduction to fuel cell technology. In: EASLER, Keith, KUANG, Ken. Fuel cell electronics packaging. New York: Springer, 2007, p. 1-32.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Células a combustível - História e princípios

A célula a combustível é um dispositivo que converte energia química diretamente em energia elétrica. Seu modo de operação pode ser explicado através dos conceitos da eletroquímica. Em 1839 foi desenvolvida pelo químico britânico William R. Grove a forma mais simples desse tipo de dispositivos, usando um béquer, dois tubos de ensaio, eletrodos de platina, e ácido diluído.

Conectando os dois fios de platina a uma fonte de potência, como mostrado na Figura 2.1, a água é eletrolisada. O oxigênio e hidrogênio gerados são capturados nos tubos de ensaio. Depois que a fonte de energia é desligada, a célula trabalha reversivelmente. Na presença de eletrodos de platina, que atuam como catalisadores, a eletrólise vai ocorrer em sentido contrário e a corrente flui através do circuito entre os dois eletrodos, já que o oxigênio e o hidrogênio possuem uma tendência natural a reagir e formar água. Sua energia livre na forma de água é menor do que a soma dos componentes puros e, portanto na presença de energia de ativação suficiente, a reação entre o oxigênio (1) e o hidrogênio ocorre e deve ser impedida pelo eletrólito impermeável a gases com o fim de aproveitar a energia para fins úteis.

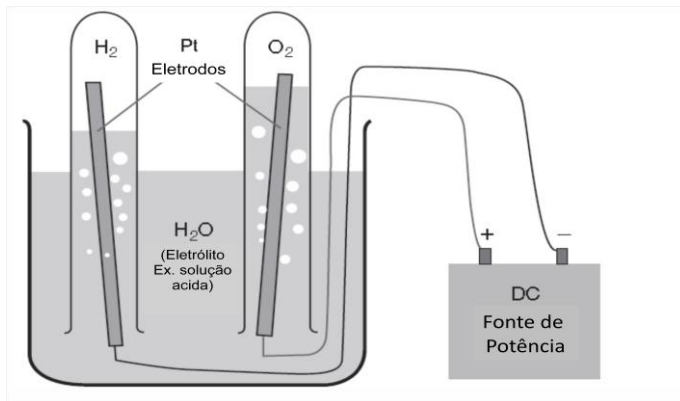


Figura 2.1 Célula de eletrólise [1]



Na reação de combustão, o oxigênio é reduzido, o combustível é oxidado e há liberação de calor. A célula a combustível separa hidrogênio e oxigênio mediante um eletrólito, através do qual só íons (H^+ , O^{2-} , CO_3^{2-}) podem passar. Duas reações intermediárias ocorrem nos eletrodos. Se os íons são facilmente transportados através do eletrólito, o oxigênio pode reagir só em sua forma reduzida com o hidrogênio na forma oxidada. O excesso de elétrons do catodo (lado redutor) é transportado para o anodo (lado de oxidação).

Ninguém usou o conceito demonstrado por Grove até 1889, quando Langer e Mond tentaram construir uma célula a combustível utilizando gás carbônico.

O conceito de SOFC foi demonstrado por Bauer e Preis na década de 1930 usando óxido de zircônio. Em 1932, Francis Bacon desenvolveu a primeira célula com bons resultados. Em 1950, um design simples tornou possível fabricar uma célula de placa plana através de um processo como *tape casting*, mas só em 1956, foi montado o primeiro dispositivo de 5 kW. Foram utilizados oxigênio e hidrogênio puros, um eletrólito alcalino, e eletrodos de níquel. No mesmo ano, Karl Ihrig desenvolveu uma célula de 15 kW. Na mesma época, a NASA começou a pesquisar o tema, para utilizar a tecnologia na produção de um gerador compacto de energia para uso em naves espaciais. O programa Gemini usou células a combustível com membrana trocadora de prótons (PEMFCs) em suas últimas missões, e o programa Apollo utilizou células a combustível alcalinas (AFCs). Em uma nave espacial, a água produzida na reação era apta para o consumo dos astronautas.

2.2 Tipos de células a combustível

Existem diferentes tipos de células a combustível. Elas podem ser classificadas de acordo com diferentes categorias como, por exemplo:

- tipo de combinação entre combustível e oxidante
- tipo de eletrólito
- temperatura de operação

A classificação mais comum é segundo o tipo de eletrólito usado pela célula. Na Figura 2.2 se mostram os 5 tipos mais importantes de célula com suas respectivas temperaturas de operação [1-2].

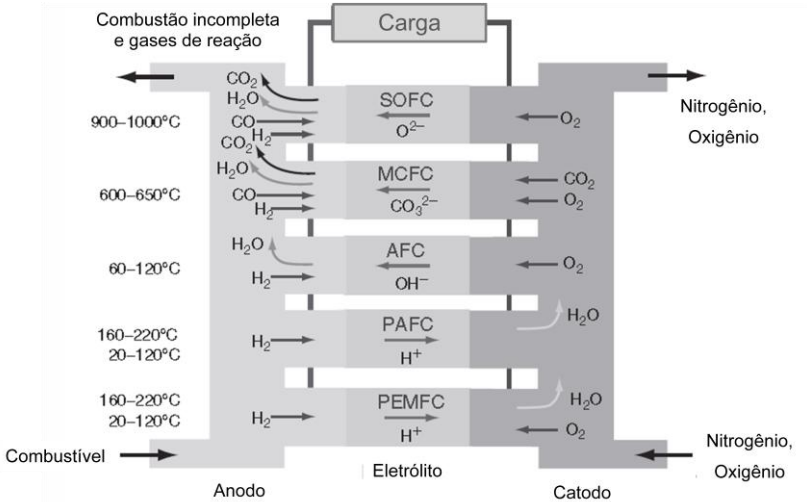


Figura 2.2 Tipos de célula a combustível [1]

Células a combustível de eletrólito polimérico (PEMFC) são comumente utilizadas em aplicações móveis, basicamente pelas baixas temperaturas de operação. O eletrólito que compõe este tipo de células é uma membrana trocadora de íons com excelente condutividade protônica. Utilizam hidrogênio como combustível.

As células a combustível de ácido fosfórico (PAFC) foram as primeiras células a ser comercializadas. Este tipo de células utiliza ácido fosfórico concentrado 100% como eletrólito. Opera a baixas temperaturas e usa hidrogênio como combustível.

As células a combustível alcalinas (AFC) usam como eletrólito KOH concentrado 85% em altas temperaturas de operação e KOH com menor concentração (35-50%) quando são operadas em baixas temperaturas. Utiliza hidrogênio como combustível.

Células a combustível de carbonato fundido (MCFC) operam a temperaturas elevadas, o que as restringe a aplicações estacionárias. O eletrólito é composto por uma combinação de carbonatos alcalinos que é retida em uma matriz cerâmica de LiAlO_2 .

Já as células a combustível de óxido sólido (SOFC) se compõem de material sólido cerâmico como eletrólito denso condutor iônico a altas temperaturas e de eletrodos porosos. Estão restritas a aplicações estacionárias por causa das altas temperaturas de operação e de outras características dos materiais [1,3].

2.3 Células a combustível de óxido sólido (SOFC)

As SOFC são os dispositivos mais eficientes até agora inventados para converter energia química em energia elétrica. Os dois eletrodos da SOFC são fabricados de materiais cerâmicos refratários, já que as altas temperaturas de operação impedem que sejam utilizados metais mais baratos e menos refratários.

O princípio de operação de uma SOFC é direto (contracorrente): átomos de oxigênio são reduzidos na superfície porosa do cátodo por elétrons. Os íons de oxigênio resultantes se difundem através do eletrólito para o anodo rico em combustível, onde reagem com o combustível e são liberados elétrons a um circuito externo como se mostra na Figura 2.3 [1].

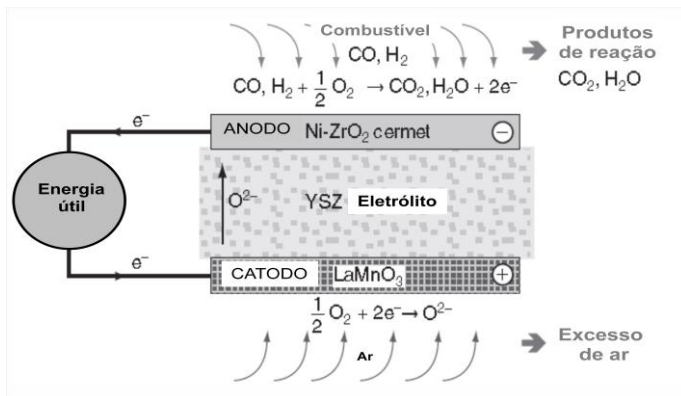


Figura 2.3 Funcionamento de uma SOFC [1]

Durante a operação da célula a combustível, uma grande quantidade de calor é produzida pela reação eletroquímica, que pode ser utilizada também. Como o tempo que demora em atingir a temperatura de operação é muito longo, as melhores aplicações para as SOFC são aquelas que utilizam tanto a eletricidade quanto o calor gerado durante o processo, tais como plantas elétricas e suplementos auxiliares de eletricidade.

Existem vários desafios com as células de configuração planar quando usadas para dispositivos de grande porte, tais como:

- Selagem ao redor das bordas da célula
- Diferença/discordância na expansão térmica

- Formação de trincas durante o ciclo térmico

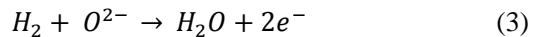
As temperaturas de operação das SOFCs estão entre 600 e 1000°C. Tanto hidrogênio quanto monóxido de carbono servem como combustíveis diretos, mas hidrocarbonetos comuns podem ser também utilizados, se são reformados interna ou externamente [1-2].

2.4 Princípio de funcionamento da SOFC

Em uma célula a combustível SOFC ocorrem diferentes tipos de reações durante o seu funcionamento. No catodo ocorre a redução do oxigênio que esta determinada pela seguinte reação:



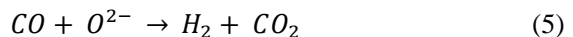
A estrutura densa do eletrólito não permite a presença do gás catódico, enquanto que a condutividade iônica e a alta resistência elétrica permitem a passagem migratória só dos íons O^{2-} do catodo para o anodo. No anodo, os íons O^{2-} reagem com o hidrogênio produzindo água:



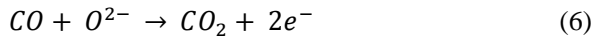
Enquanto a reação (3) acontece, elétrons são liberados no anodo e migram do catodo através de um circuito externo gerando energia elétrica. A reação geral que acontece na célula é:



Devido às altas temperaturas de operação não é possível utilizar metais nobres, tais como platina, como catalisadores, usado em células a combustível de baixa temperatura, para que assim o CO não seja uma substância prejudicial para o anodo. De fato o CO nas células SOFC representa combustível adicional. Com a presença de água, obtida via reação (4), ocorre a seguinte reação que provê hidrogênio adicional à célula.



A oxidação direta do CO é também bem estabelecida como se mostra na equação (6)



Ao se considerar as reações (5) ou (6) observa-se que a cada mol de CO produzido, é produzida a mesma quantidade de eletricidade produzida pelo hidrogênio.

O aumento da temperatura resulta em uma redução da polarização dos eletrodos e em um incremento da condutividade do eletrólito e um aumento no desempenho da célula. Outra vantagem da operação a altas temperaturas é a possibilidade de uma reforma interna de hidrocarbonetos.

A reforma interna de hidrocarbonetos tem vantagens, mas também uma desvantagem grande que é o incremento do gradiente de temperatura dentro da célula conduzindo a uma possível deposição de carvão nos componentes. Para reduzir este tipo de problemas, é realizada uma pré-reforma externa antes de o combustível entrar no anodo. Bove e Sames têm analisado o efeito de diferentes processamentos de combustível no desempenho da SOFC [2,4].

2.5 Componentes da célula SOFC

2.5.1 Eletrólito

O eletrólito deve cumprir com algumas características, não só nas SOFC, senão também nas células a combustível em geral. Ele deve ser:

- Denso
- Estável em ambientes oxidantes e redutores
- Bom condutor iônico nas temperaturas de operação da célula
- Mau condutor eletrônico
- Fino, para reduzir ao máximo a resistência iônica
- Resistente ao choque térmico

Os materiais utilizados para a fabricação deste componente da célula são cerâmicas condutoras iônicas. Existem em geral dois tipos de estruturas principais,

- Fluorita

- Perovskita

A zircônia estabilizada com ítria (YSZ) é o material mais utilizado para a fabricação do eletrólito [1]. Depois dos estudos de Nerst, e Bauer e Preis, Brown Boveri na Alemanha e Westinghouse nos Estados Unidos demonstraram que uma alta densidade de potência podia ser atingida quando YSZ é utilizada como eletrólito.

YSZ apresenta uma boa condutividade iônica e uma condutividade elétrica desprezível a altas temperaturas, acima de 700°C. É quimicamente estável nas condições de operação da SOFC e apresenta um coeficiente de expansão térmica compatível com o anodo e o catodo.

A condutividade iônica da YSZ apresenta uma forte dependência com a temperatura, como se observa na Figura 2.4. A condução iônica depende da mobilidade dos íons e da temperatura.

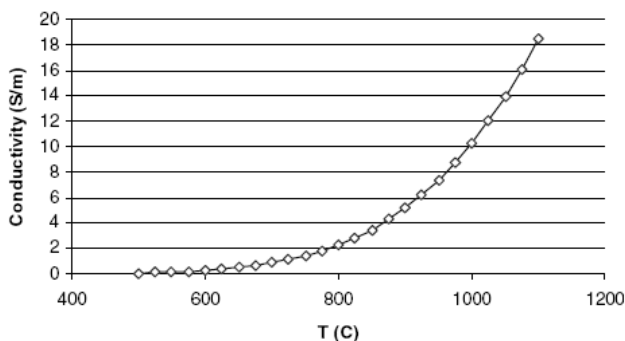


Figura 2.4 Condutividade iônica YSZ em função da temperatura [2]

A primeira SOFC desenvolvida operou em um temperatura de 1000°C, aproximadamente. Atualmente existe um interesse de reduzir as temperaturas de operação abaixo de 800°C. Os benefícios associados à redução da temperatura estão ligados à possibilidade de substituição de materiais de interconexão cerâmicos de alto custo com materiais metálicos. Outra vantagem da diminuição da temperatura está relacionada com a estabilidade química e a redução da diferença da expansão térmica dos diferentes componentes. No entanto, como observado na Figura 2.4, a redução da temperatura causa a redução significativa da condutividade iônica. Para obter o mesmo desempenho dos sistemas a altas temperaturas, a espessura do eletrólito das SOFC de temperatura intermediária (IT-SOFC) deve ser reduzido drasticamente.

Graças aos avanços nas propriedades mecânicas do anodo nos últimos anos, a maioria dos estudos tem substituído os sistemas suportados no eletrólito pelos suportados no anodo, o que permite reduzir a espessura do eletrólito para $\sim 10 \mu\text{m}$. Além disso, também se começou a pesquisar materiais alternativos para o eletrólito. Estudos realizados com zircônia dopada com escândio demonstraram que é a que apresenta a mais alta condutividade iônica de todas as zircônias dopadas, aproximadamente o dobro da condutividade iônica da YSZ [2,4].

Óxidos de céria dopados, como a céria dopada com gadolínio (GDC) e céria dopada com samário (SDC) têm uma condutividade iônica bastante alta, mas eles tendem a se reduzir em atmosferas redutoras.

Materiais alternativos para as IT-SOFC são o LaGaO_3 e LSGM. Os problemas desses materiais são a incompatibilidade de expansão térmica, a baixa resistência mecânica, a compatibilidade química restrita e os altos custos.

A concentração dos dopantes tem grande influência nas propriedades dos materiais; o raio iônico e a carga iônica são as principais características.

Óxidos com estrutura fluorita são os mais comuns e clássicos materiais condutores de íons de oxigênio. Sua estrutura cristalina é cúbica com centros no corpo alternados, ocupados por 8 cátions coordenados. Os cátions são dispostos num arranjo dentro de uma estrutura cúbica centrada nas faces com ânions ocupando os sítios tetraedrais [1].

Todos os materiais mencionados anteriormente são condutores iônicos e como resultado, água é produzida no anodo. Quando uma SOFC é operada com hidrogênio puro, a produção de água dilui a concentração de hidrogênio, e o circuito de voltagem aberta é reduzido.

Atualmente o material mais utilizado para o eletrólito é a zircônia estabilizada com ítria, em particular 8% mol (8YSZ). A YSZ não é a melhor condutora iônica, mas é a alternativa mais barata que apresenta uma condutividade eletrônica suficientemente baixa e uma condutividade iônica aceitável.

A fabricação do eletrólito é usualmente feita por *tape casting* (colagem de fita) [2,4].

2.5.2 Anodo

A oxidação do combustível é produzida no anodo. Ele é um composto composto por uma fase cerâmica condutora iônica e uma fase metálica condutora elétrica e que possui atividade catalítica para a decomposição do combustível. O anodo deve ser poroso para que o combustível seja difundido até os pontos com atividade catalítica e a posterior saída de produtos [5].

O anodo deve possuir determinadas características como:

- Alta condutividade eletrônica e iônica
- Estrutura porosa
- Expansão térmica compatível com os outros componentes da célula
- Alta resistência a ciclos térmicos
- Alta atividade catalítica

No começo do desenvolvimento das células a combustível de óxido sólido (SOFC) foram usados metais nobres como platina e ouro. Atualmente o material mais comumente utilizado é o níquel, por ser mais econômico e apresentar um alto desempenho, apesar de um coeficiente de expansão térmica diferente e dos problemas de aderência associados a esse tipo de material. Para que não ocorra delaminação com o eletrólito, o níquel é misturado com a YSZ para a formação de um *cermet*. Os anodos Ni-YSZ permitem uma conexão rápida e limpa com o combustível e são bons condutores elétricos, embora o Ni seja susceptível à aderência de carvão quando reage com hidrocarbonetos utilizados como combustíveis.

A formação de coque normalmente impede que aconteçam reações posteriores, mas a adição de outros materiais como céria ou molibdênia, respectivamente, impede a deposição do carbono no anodo. O níquel é ativo na reforma de combustíveis que contem carvão [1-2,4].

O composto Ni/YSZ provê ao anodo uma alta condutividade elétrica, uma adequada condutividade iônica e uma alta atividade para as reações eletroquímicas e a reforma. Além disso, as características mecânicas permitem que o anodo seja a estrutura de suporte da célula inteira.

Entretanto, a combinação Ni/YSZ apresenta algumas desvantagens. Quando são usados hidrocarbonetos como combustíveis,

pode ocorrer deposição de carvão e enxofre (usualmente presente no gás natural) e uma diminuição no desempenho [1].

O *cermet* Ni/YSZ é preparado com NiO, que é reduzido a Ni, mas se o anodo é exposto ao ar a temperaturas altas o Ni oxida-se novamente, e por isso deve ser mantido em atmosferas redutoras. Para superar este tipo de problemas, atualmente são estudados diferentes materiais como óxidos de céria e perovskitas com base em cromita/titanato [2].

2.5.3 Catodo

Os requerimentos dos catodos são similares aos do anodo. Como o catodo opera em um ambiente altamente oxidante, não podem ser utilizados metais baratos e sim óxidos semicondutores como cobaltitas ou manganitas de lantânio.

O material típico do catodo é o LaMnO_3 dopado com estrôncio (LSM). LSM apresenta uma boa atividade eletroquímica para a redução do oxigênio, um coeficiente de expansão térmica parecido com o YSZ e uma boa estabilidade quando a célula opera a temperaturas perto dos 1000°C . Para IT-SOFC a condutividade iônica do LSM é inadequada. Além disso, os vapores de crômio gerados pelos interconectores da IT-SOFC interagem com o catodo, reduzindo a difusão de oxigênio e limitando os sítios de reação no eletrodo. O problema da condutividade iônica pode ser resolvido através da mistura de LSM e YSZ.

Para SOFCs que trabalham a temperaturas abaixo dos 1000°C é possível utilizar o LSM misturado equimolar com YSZ para produzir a camada do catodo sobre o eletrólito. Outros materiais têm sido utilizados, tais como LSCF.

As perdas no desempenho do catodo são principalmente a causa de mudanças na microestrutura e na composição da fase [1-2].

2.6 Configurações da SOFC

As células a combustível de óxido sólido podem ser classificadas em configurações planares e tubulares. Os dois tipos de células consistem em uma ou mais células por unidade (pilha) em um único tubo ou em uma única camada [6].

2.6.1 Tubular

A Siemens-Westinghouse instalou sistemas de SOFC ao redor do mundo e apresentou um sistema SOFC-turbina de gás no Centro de Pesquisa Nacional de Células a Combustível da Universidade da Califórnia em Irvine. A companhia japonesa Toto utilizou o mesmo desenho, mas começou primeiro na implementação de tecnologias de manufatura mais baratas. A configuração tubular permite superar a maioria dos problemas atuais. Particularmente a selagem é só requerida no final do tubo, o que resolveria os problemas das células de configuração plana. Também, a geometria cilíndrica reduz as tensões, proporcionando a células melhores propriedades mecânicas. Na Figura 2.5 se apresenta o projeto tubular da Siemens-Westinghouse [2,4].

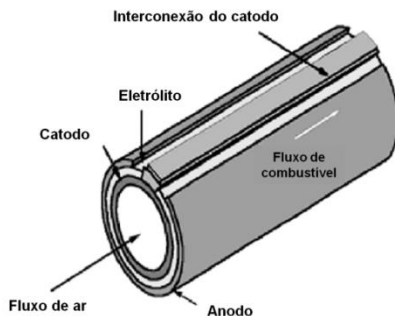


Figura 2.5 Configuração SOFC tubular [2]

A célula é suportada no catodo e as camadas finas de eletrólito e anodo cobrem o catodo. A célula está fechada em um extremo e assim o ar é fornecido através do tubo injetor. A interconexão do catodo, ilustrada na Figura 2.5, é posta em contato com o anodo da célula seguinte e as células são conectadas em uma configuração elétrica em série. Dependendo da aplicação, as células tubulares têm dimensões de 1,5 a 2m [6].

Algumas das desvantagens da configuração tubular são os altos custos de fabricação e a baixa densidade de potência do sistema [2,4].

2.6.2 Planar

Na configuração planar, os eletrodos, o eletrólito e o coletor de corrente são dispostos em uma geometria plana e são arranjados em uma configuração típica sanduíche como apresentados na Figura 2.6 Este

tipo de configuração e relativamente simples, fácil e barata de construir e a densidade de potencia associada a ela pode ser relativamente alta.

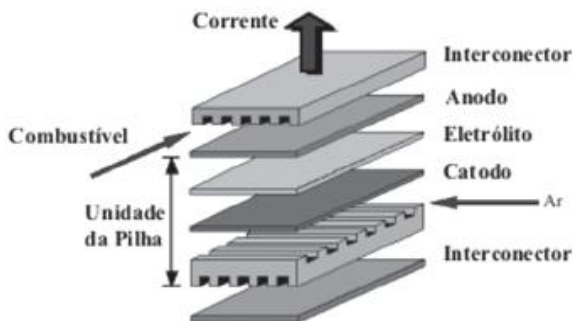


Figura 2.6 Configuração de uma célula planar [4]

No conceito da configuração planar deve-se diferenciar entre as células suportadas no eletrólito e as células suportadas em um dos eletrodos. As primeiras tem temperaturas de operação entre 850 e 1000°C devido a relativamente alta resistência ôhmica do eletrólito. Como a resistência do eletrólito é o obstáculo mais importante no caminho para a redução das temperaturas de operação, a redução da espessura do eletrólito é o maior desafio. O problema pode ser resolvido mediante a troca da função de estabilidade mecânica do eletrólito para um dos eletrodos. O anodo seria o melhor candidato devido à sua boa condutividade elétrica. Portanto, não ocorre um incremento na resistência ôhmica pelo incremento da espessura do eletrodo. Na Figura 2.7 se apresentam as configurações planares suportados no eletrólito e no anodo.

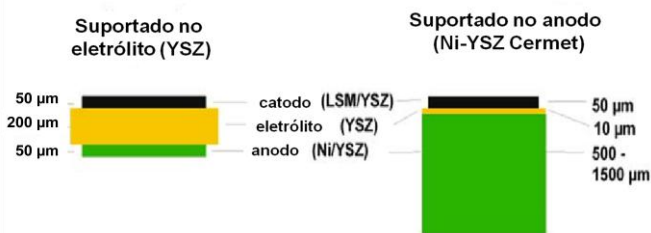


Figura 2.7 SOFCs planares suportados no eletrólito e no anodo [7]

Alguns problemas estão associados à configuração planar das SOFC. Como mencionado anteriormente à diferença dos coeficientes de expansão térmica dos diferentes materiais pode provocar quebra dos componentes. Outra desvantagem é a alta resistência de contato entre o eletrólito e os eletrodos, devido à configuração geométrica e o estado sólido de todos os componentes. A fabricação imperfeita dos eletrodos e o e o coletor de corrente leva a um contato não uniforme entre as duas partes adjacentes. Embora uma pressão externa possa incrementar a área de contato, problemas de rotura limitam a carga externa máxima. Outro problema é garantir a selagem requerida [2,4,7].

2.6.3 Monolítica

A configuração monolítica da SOFC é a mais evoluída das configurações planares. Consiste em componentes corrugados finos como se mostra na Figura 2.8. O resultado é uma alta densidade de potência. A estrutura é mais complexa comparado com a configuração planar.

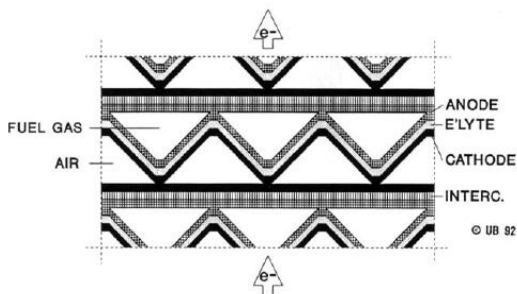


Figura 2.8 SOFC monolítica [2]

2.7 Processamento dos componentes da célula a combustível de óxido sólido

Na fabricação tradicional dos diferentes componentes da célula a combustível de óxido sólido de configuração planar existem vários métodos que podem ser divididos em processos particulados e processos de deposição. Os métodos particulados destacam-se a colagem de fita (*tape casting*) e a calandragem de fita (*tape calendering*).

Dentre os métodos de deposição encontram-se: a deposição metálica em plasma de argônio (*sputtering*), recobrimento por imersão (*dip coating*), recobrimento sob rotação (*spin coating*), pirólise por

jateamento (*spray pyrolysis*), eletroforese, colagem por barbotina a vácuo (*vacuum slip casting*), deposição eletroquímica a vapor (*electrochemical vapor deposition*, EVD) e jateamento por plasma (*plasma spray*) [8].

2.7.1 Processamento do eletrólito

No caso do eletrólito, o método de fabricação deve permitir obter uma peça completamente densa. Todos os processos mencionados anteriormente têm demonstrado serem capazes de produzir eletrólitos densos com diversas espessuras, incluindo camadas finas de eletrólito para suporte em eletrodos.

O *tape casting* é uma técnica utilizada para a fabricação de peças planas e finas. O processo consiste basicamente na preparação de uma suspensão de pó cerâmico que posteriormente é colado sobre uma superfície, geralmente polimérica. A suspensão cerâmica é composta de um solvente (água ou líquidos orgânicos), pó cerâmico e aditivos (ligante, plastificante, dispersante, etc.) [9-13]. Na Figura 2.9 está a representação do processo de *tape casting*.

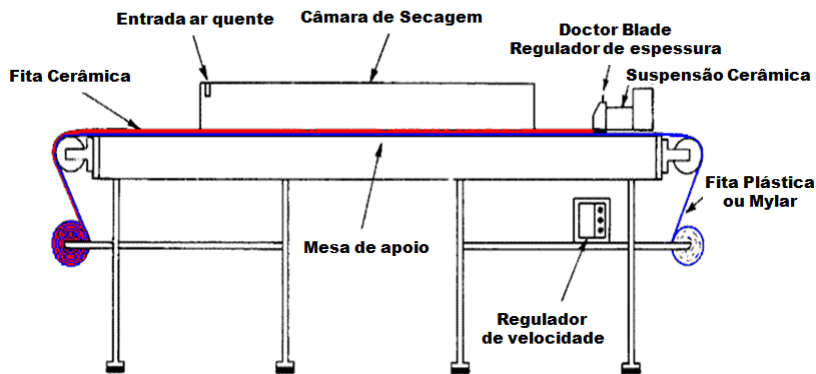


Figura 2.9 Esquema do processo de *tape casting* [14]

Depois de colada a suspensão sobre o substrato polimérico, a fita cerâmica é secada a temperatura ambiente. Quando o solvente se evapora, é formado um filme cerâmico flexível que descola facilmente do substrato. O filme cerâmico pode então ser enrolado, cortado, laminado, dependendo da aplicação. A espessura da suspensão é regulada por um aparelho nivelador, comumente chamado de *doctor blade*. A fita final é submetida a um tratamento térmico para a

eliminação das substâncias orgânica e sua posterior sinterização. A seguir se mostra um fluxograma (ver Figura 2.10) onde são ilustrados os passos para a preparação de fitas e laminados cerâmicos.

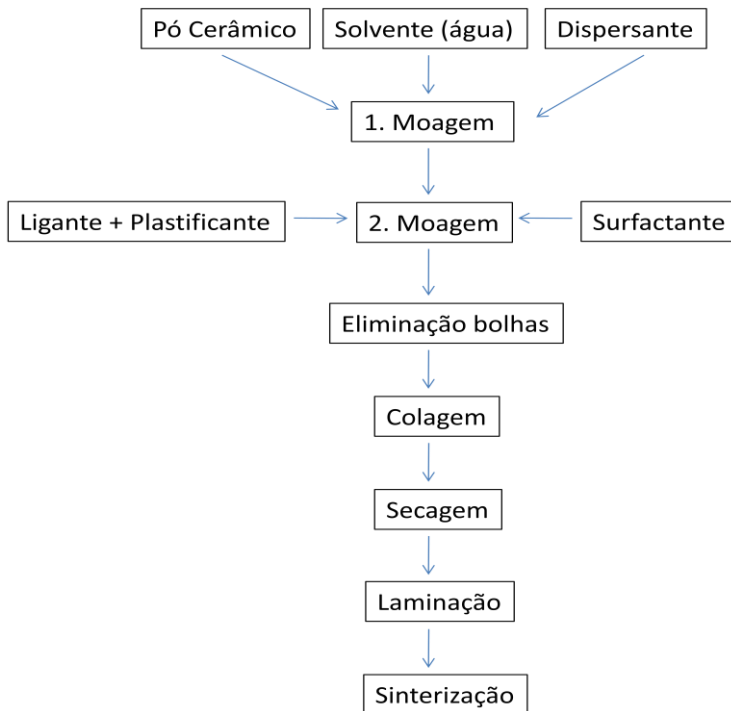


Figura 2.10 Fluxograma do processo de obtenção dos laminados cerâmicos

Essa tecnologia permite o processamento de fitas cerâmicas com diferentes espessuras, variando entre 10 μ m e alguns milímetros [7]. Usualmente dois ou mais *tapes* são laminados para produzir eletrólitos densos. O método mais utilizado para a laminação das fitas é a termoprensagem. O processo consiste em colocar uma ou mais fitas, uma encima da outra, no meio de das placas da prensa. A temperatura das placas da prensa, a pressão das placas no momento da prensagem e o tempo de prensagem são os parâmetros que devem ser controlados durante a laminação [11,14]. A Figura 2.11 ilustra o processo de laminação de fitas por termoprensagem,

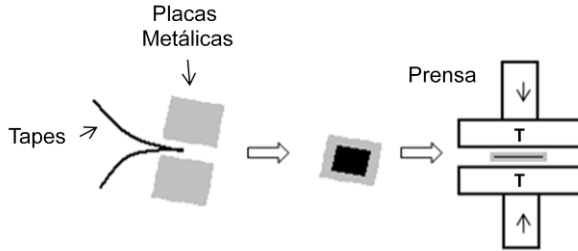


Figura 2.11 Termoprensagem

Existem alternativas menos utilizadas para a laminação das fitas. A calandragem é uma delas. O processo consiste no passo de uma ou mais tapes através de dois rolos (calandra) como se mostra na Figura 2.12. Os parâmetros a ser controlados durante este processo, assim como na termoprensagem, é a pressão de laminação (pressão entre os rolos). Algumas calandras permitem o controle da temperatura e a velocidade dos rolos.

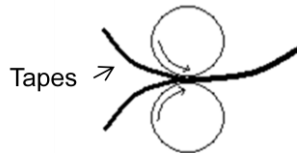


Figura 2.12 Calandragem

Após a laminação, a interface entre duas camadas não deve ser mais perceptível. Esse defeito é chamado de delaminação [15]. Uma boa laminação ocorre quando as partículas na superfície das camadas em contato interpenetram na região de contato, nivelando assim a aspereza da superfície, resultando em uma estrutura homogênea [16]. O processamento do eletrólito por *tape casting* seguido de laminação permite a obtenção de estruturas densas. O eletrólito deve possuir uma estrutura homogênea com menos de 5% de porosidade aberta [3].

2.7.2 Processamento do anodo

O anodo nas células a combustíveis de óxido sólido suportadas no eletrólito deve ser fino e poroso. É constituído por um composto metálico cerâmico (*cermet*), que tipicamente contém 50% em massa de óxido de níquel (NiO) e 50% em massa de zircônia estabilizada com

itria (YSZ). As partículas de NiO contidas na matriz porosa de YSZ são reduzidas a níquel metálico em atmosfera controlada após a sinterização. O anodo possui tipicamente uma espessura de até 50 μm e uma porosidade entre 25 e 40% [17].

A deposição da camada do anodo pode ser realizada por diferentes técnicas como *spray pyrolysis*, *spray coating*, *slurry coating*, serigrafia e muitas outras [18-20].

A serigrafia ou *screen printing* é uma das técnicas mais usadas para a deposição de camadas finas sobre substratos cerâmicos. Este método oferece uma maneira fácil, adequada e de baixo custo para a fabricação de camadas finas, usualmente na faixa de 10-500 μm [21]. Pastas serigráficas são comumente baseadas em sistemas orgânicos devido a sua estabilidade e tolerância a mudanças de temperatura e umidade [22-23]. Sistemas aquosos são menos estáveis, mas oferecem uma opção ambientalmente correta. A serigrafia basicamente consiste em passar uma pasta ou suspensão através de uma malha de determinada abertura sobre uma superfície como se mostra na Figura 2.13.

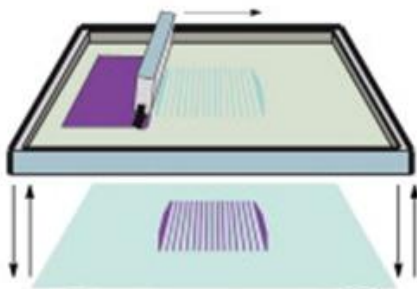


Figura 2.13 Serigrafia [21]

2.7.3 Processamento do catodo

Assim como o anodo, o catodo deve de espessura fina e deve possuir uma porosidade entre 25-40% [17]. É tipicamente composto por uma razão 1:1 de LSM e YSZ. O processamento do catodo é similar ao do anodo e as mesmas técnicas de deposição podem ser utilizadas, sendo a serigrafia a mais utilizada.

2.8 Referências

- [1] VARGA, A. Introduction to fuel cell technology. In: EASLER, Keith, KUANG, Ken. Fuel cell electronics packaging. New York: Springer, 2007, p. 1-32.
- [2] SAMMES, N. M., BOVE, R., PUSZ, J. Solid oxide fuel cells. In: SAMMES, Nigel. Fuel cell technology. Germany: Springer, 2006, p. 1-26.
- [3] NETL, NATIONAL ENERGY TECHNOLOGY LABORATORY. *Fuel Cell Handbook*. Morgantown, USA. US Department of Energy, 2004. p. 427.
- [4] SALGADO AMADO, R., BRUM MALTA, L.F., GARRIDO, Francisco M. S.; MEDEIROS, M. E. Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 189-197, 2007.
- [5] NASCIMENTO, A.C., MOHALLEM, N. D. S. Materiais usados na constituição dos principais componentes de células a combustível de óxido sólido. **Cerâmica**, v. 55, p. 46 – 52, 2009.
- [6] MENZLER, N.H., TIETZ, F., UHLENBRUCK, S., BUCHKREMER, H.P., STÖVER, D. Materials and manufacturing technologies for solid oxid fuel cells. **Journal of Materials Science**. v. 45, n. 12, p. 3109 – 3135, 2010.
- [7] SAMMES, N., DU, Y. Intermediated-Temperature SOFC Electrolytes. In: SAMMES, Nigel. SMIRNOVA, Alevtina. VASYLYEV, Oleksandr. Fuel Cell Technologies: State and Perspectives. Netherlands: Springer, 2005, p. 19-34.
- [8] FLORIO, D.Z., VARELA, J.A., FONSECA, F.C., MUCCILLO, E.N.S., MUCCILLO, R., Direcionamentos da tecnologia industrial de células a combustível de óxido sólido. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1339-1346, 2007.
- [9] HOTZA, D. Colagem de folhas cerâmicas. **Cerâmica**, vol. 43, p. 157-164, 1997.

- [10] MISTLER, R.E. Tape casting: the basic process for meeting the needs of the electronics industry. **Ceramic Bulletin**, v. 69, n. 6, 1990.
- [11] MISTLER, R. E.; TWINAME, E. R.. Tape Casting – Theory and Practice. Ohio: The American Ceramic Society, 298 p., 2000.
- [12] MORENO, R. The role of slip additives in tape-casting technology: Part I – solvents and dispersants. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 71, p. 1521-1531, 1992.
- [13] MORENO, R. The role of slip additives in tape-casting technology: Part I – binders and plasticizers. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 71, p.1647-1657, 1992.
- [14] REED, James. Principles of ceramics processing. 2. Ed., New York: John Wiley & Sons, 1995.
- [15] GURAUSKIS, J.; SÁNCHEZ-HERENCIA, A. J.; BAUDÍN, C. Joining green ceramic tapes made from water-based slurries by applying low pressures at ambient temperature. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, p. 3403–3411, 2005.
- [16] HELLEBRANT, H. Tape casting. In Processing of Ceramics, Part I. **Materials Science and Technology**, v. 17A, p. 189–265, 1996.
- [17] HAILE, S. M. Fuel cell materials and components. **Acta Materialia**, v. 51, p. 5981 – 6000, 2003.
- [18] RUPP, J.L.M., GAUCKLER, L.J. Microstructures and electrical conductivity of nanocrystalline ceria-based thin films. **Solid State Ionics**, v. 177, p. 2513-2518, 2006.
- [19] LIU, Y., HASHIMOTO, S., NISHINO, H., TAKEI, K., MORI, M. Fabrication and characterization of a co-fired $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ cathode-supported $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ thin-film for IT-SOFCs. **Journal of Power Sources**, v. 164, p. 56-64, 2007.
- [20] ZHAO, L., HUANG, X., ZHU, R., LU, Z., SUN, W., ZHANG, Y., GE, X., LIU, Z., SU, W. Optimization on technical parameters for fabrication of SDC film by screen-printing used as electrolyte in IT-

SOFC. **Journal of Physical Chemistry of Solids**, v. 69, p. 2019-2024, 2008.

[21] SØNDERGAARD, R., HÖSEL, M., ANGMO, D., LARSEN-OLSEN, T.T., KREBS, F. C. Roll-to-roll fabrication of polymer solar cells. **Materials Today**, v. 15, p. 36-49, 2012.

[22] RIED, P., LORENZ, C., BRÖNSTRUP, A., GRAULE, T., MENZLER, N., SITTE, W., HOLTAPPELS, P. Processing of YSZ screen printing pastes and the characterization of the electrolyte layers for anode supported SOFC. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 1801-1808, 2008.

[23] PIAO, J., SUN, K., ZHANG, N., XU, S. A study of process parameters of LSM-YSZ composite cathode films prepared by careen printing. **Journal of Power Sources**, v. 175, p. 288-295, 2008.

3. METODOLOGIA

3.1 Materiais

Devido às altas temperaturas de operação e a natureza sólida de todos os componentes da SOFC, os respectivos coeficientes de expansão térmica dos diferentes materiais devem ser o mais próximos possível para assim evitar fraturas mecânicas e a delaminação das diferentes camadas.

Outras características desejáveis são: estabilidade química, alta condutividade elétrica para os eletrodos e interconectores elétricos, alta condutividade iônica e condutividade elétrica nula para o eletrólito, e baixo custo dos materiais. Existem alguns materiais que são considerados tradicionais para a fabricação da SOFC, devido ao grande número de aplicações nos últimos anos [1]. Em uma típica SOFC, o eletrólito é feito de zircônia estabilizada com ítria (YSZ, *yttria-stabilized zirconia*), tradicionalmente cúbica, com uma condutividade iônica relativamente alta a temperaturas acima de 700°C com condutividade elétrica desprezível. Esse material é estável tanto em atmosferas oxidantes quanto em redutoras. O requerimento de um eletrólito denso significa que o combustível e ar não estejam química nem fisicamente misturados no eletrólito.

O catodo deve ser poroso. É feito tradicionalmente de LaMnO_3 dopado e deve ter uma boa condutividade elétrica, uma boa atividade catalítica para a redução do oxigênio, e deve ser estável em atmosferas e condições oxidantes.

O anodo, também poroso, deve ser condutor elétrico, deve ser estável em atmosferas redutoras e deve ter uma atividade catalítica para a oxidação do combustível escolhido. O hidrogênio é geralmente o combustível utilizado e assim o Ni apresenta suas funções eletrocatalíticas. O níquel tem um coeficiente expansão térmica muito elevado e tende a sinterizar com tempo, temperatura e baixo efeito de carga elétrica. Por essa razão, YZS é adicionado para formar um composto Ni/YSZ e assim reduzir a sinterabilidade e o coeficiente de expansão térmica para que fique mais parecido com o coeficiente do eletrólito. O YSZ na matriz do composto também ajuda a incrementar o número de sítios ativos na fronteira de fase tripla (*triple phase boundary*) permitindo que alguns íons de oxigênio sejam conduzidos para dentro da estrutura do anodo [1-3].

Na Tabela 3.1 se mostra uma relação dos materiais que foram utilizados para a fabricação dos componentes da SOFC neste trabalho.

Tabela 3.1 Materiais dos componentes

	Material	Composição
Anodo	NiO/YSZ	NiO/ $(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$
Catodo	LSM/YSZ	$La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3/$ $(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$
Eletrólito	YSZ	$(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$

	Tamanho de partícula (μm)	Forma	Fornecedor
Anodo	1.2/0.4	Pó	Sigma Aldrich
Catodo	1.3/0.4	Pó	Sigma Aldrich
Eletrólito	0.4	Pó	Sigma Aldrich

3.2 Configuração da célula

Neste trabalho foi produzida uma célula a combustível de óxido sólido suportada no eletrólito. As espessuras de cada um dos componentes foram estabelecidas de acordo com os valores reportados nos trabalhos de Florio et al. [4] e Borglum [5].

Na Figura 3.1 se mostra um esquema das espessuras da SOFC suportada no eletrólito.

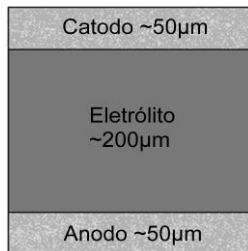


Figura 3.1 Esquema de uma SOFC suportada no eletrólito

3.3 Obtenção das camadas do eletrólito por *tape casting* aquoso

Na preparação das suspensões para *tape casting* já se tinha um conhecimento prévio sobre a sua composição e propriedades reológicas. Nos trabalhos de Lemes [6-7] propõe-se uma composição de suspensão

adequada para a fabricação de fitas cerâmicas de zircônia e vitrocerâmica. De acordo com esse conhecimento foi baseada a composição dos diferentes componentes da suspensão (pó, solvente, ligante, dispersante, etc.).

Foram testados diferentes ligantes com o fim de selecionar o adequado para a preparação da suspensão de YSZ. Dentre os ligantes testados estão o PVA com dois diferentes pesos moleculares (400 e 4000, Vetec), a hidroximetilcelulose, e três diferentes ligantes acrílicos aquosos tipo resinas acrílicas estirenadas (Arolon 21-713, Reichhold; Primal E-358, Rohm and Haas; Mowilith LDM 6138, Clariant), que apresentavam temperaturas de transição (T_g) abaixo de 10°C . As suspensões preparadas continham uma carga de sólidos de 55% em massa. A quantidade de ligante foi variada entre 20 e 25% em massa. O dispersante e o antiespumante permaneceram constante, 1% e 0,5% respectivamente. No processo inicial de obtenção de uma adequada composição da suspensão e de encontrar o ligante mais adequado, foi utilizado pó de alumina, com tamanho de partícula de $3\ \mu\text{m}$, já que era um material que estava disponível e apresenta um custo menor.

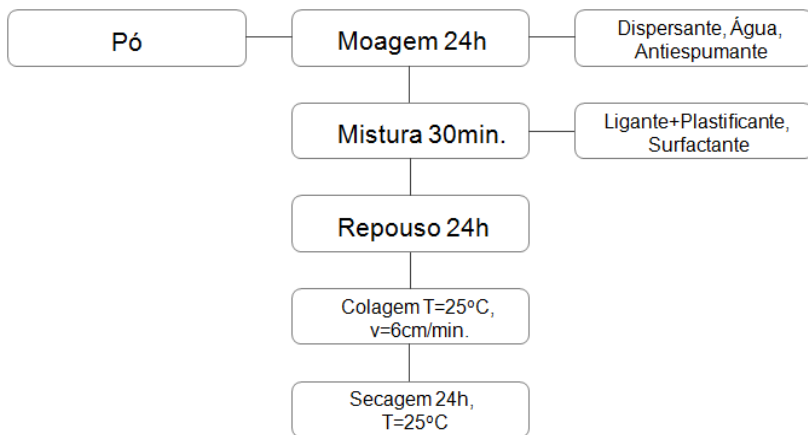


Figura 3.2 Etapas do processamento de fitas de YSZ por *tape casting* aquoso

Na Figura 3.2 se mostra o processo passo a passo da obtenção das fitas de YSZ. O pó foi dispersado em água junto com o dispersante (DARVAN 821A, Vanderbilt) por 24h em um moinho gira jarro (CIENLAB). O ligante-plastificante, o antiespumante e o surfactante foram adicionados e a suspensão foi homogeneizada por 30 min em

moinho gira jarro. Após repouso de 24 horas, a suspensão foi colada sobre uma fita de PET com recobrimento de silicone (G10JRM, Mistler) em um equipamento de tape casting (CC-1200, Mistler). As fitas foram secadas durante 24 horas a temperatura ambiente.

3.4 Laminação das camadas do eletrólito

Fitas a verde de eletrólitos para SOFC foram produzidas por *tape casting* aquoso. Amostras foram cortadas em quadrados de 5×5 cm e laminadas por termoprensagem e/ou calandragem como se mostra na Figura 3.3. Duas folhas foram laminadas e foram dispostas: uma na direção da colagem e a outra perpendicular a direção de colagem. A mesma temperatura de laminação, 40°C , foi usada em todas as técnicas. Laminação com termoprensagem foi realizada em uma termoprensa (LA-4,5, Bürkle, EUA) com uma pressão que varia entre 16 e 19 MPa. As folhas foram prensadas durante 5 min. dentro de uma matriz de compactação de 5×5 cm. Os tapes foram laminados por calandragem em uma calandra (CA 5, Sumet - Messtechnik, Alemanha) com pressão laminar entre 10 – 15 N/mm e velocidade de rolo de 10 m/s. Laminação por calandragem foi feita de duas maneiras: (a) *tapes* passaram livremente através da calandra (b) *tapes* foram laminados no meio de duas placas metálicas (Cu) de 0,5 mm de espessura.

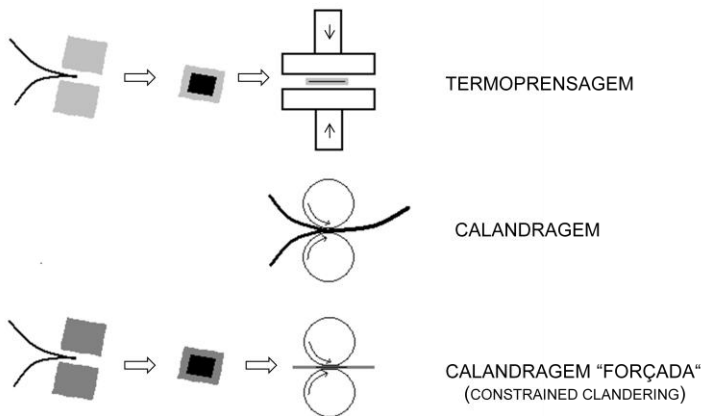


Figura 3.3 Métodos de laminação

3.5 Deposição do anodo e catodo por serigrafia

O anodo e o catodo foram depositados no eletrólito por serigrafia. O NiO junto com a YSZ (no caso do anodo) e o LSM junto com a YSZ (no caso do catodo) foram dispersados em água junto com o dispersante (Darvan 821A, Vanderbilt) por 24 h em um moinho gira jarro (Cienlab). O ligante-platificante (Mowilith LDM 6138, Clariant), o antiespumante (Antifoam A, Sigma Aldrich) e o surfactante (Dietanol amida de coco, Strepan) foram adicionador e a suspensão foi homogeneizada por 30 min. em moinho gira jarro. Para a deposição do anodo e catodo foi utilizada a técnica de serigrafia. Telas de 137 e 305 mesh foram testadas. Ensaios preliminares mostraram que apenas a tela de 137 mesh mostrou resultados satisfatórios, sem entupimentos após a deposição.

Primeiro o anodo foi depositado em um dos lados do eletrólito laminado a verde. A suspensão do anodo foi passada 10 vezes sobre a tela serigráfica para lograr um maior recobrimento sobre o substrato. O mesmo procedimento foi realizado após 24 h de secagem. O anodo e eletrólito foram sinterizados. O catodo foi depositado no outro lado do eletrólito já sinterizado. A suspensão do catodo foi passada duas vezes sobre a tela serigráfica e após 24 h de secagem a célula completa foi sinterizada. Foram testadas duas telas serigráficas com diferentes aberturas de malha, 137 e 305 *mesh*. Na Figura 3.4 se apresenta o fluxograma com o procedimento de deposição do anodo e catodo.

3.6 Sinterização

A sinterização dos componentes da célula foi realizada em duas etapas principais. Na primeira etapa o anodo e o eletrólito foram pré-sinterizados a 1200°C, seguidos de uma sinterização a 1450°C. Tanto na pré-sinterização quanto na sinterização foram colocadas sobre o eletrólito lâminas de zircônia já sinterizadas para prevenir a formação de concavidade na amostra durante o tratamento térmico devido à diferença de coeficiente de expansão térmica dos materiais (YSZ=10,3*10⁻⁶/°C, NiO=11-12*10⁻⁶/°C e LSM=12,4*10⁻⁶/°C). Foi utilizada a co-sinterização dos componentes que é uma técnica que pode reduzir drasticamente os custos de fabricação [8-9].

Na segunda etapa, após a deposição do catodo, a célula completa foi submetida a tratamento térmico até 1150°C para a sinterização do catodo. Um terceiro tratamento térmico foi realizado para a redução do

anodo de NiO para Ni metálico. Este foi feita em atmosfera inerte composta por 10% de hidrogênio e 90% de nitrogênio a 800°C por 8 h.



Figura 3.4 Etapas do processamento do anodo e do catodo por serigrafia

3.7 Caracterização

A caracterização dos materiais, das suspensões, dos tapes, dos laminados, da meia célula e da célula completa foi realizada mediante a avaliação de diferentes propriedades e comportamentos como apresentado na Tabela 3.2 e 3.3.

Tabela 3.2 Caracterização de matéria prima e corpos de prova a verde

Material/Produto	Propriedade	Técnica de caracterização
Pó	Zeta Potencia	Medida do zeta potencial em função do pH.
Pó	Distribuição de tamanho de partícula	Espalhamento de luz
Suspensão	Comportamento reológico/viscosidade	Reometria com geometria de cilindros concêntricos, como taxa de cisalhamento de 0 - 1000 s ⁻¹
Fitas a verde	Microestrutura	Microscopia eletrônica de varredura
Fitas a verde	Densidade	Método Arquimedes, Relação massa/volume.
Fitas a verde	Porosidade aberta	Relação entre densidade real e geométrica
Fitas a verde/Laminados a verde	Propriedades mecânicas	Resistência à tração, norma ISO 527-3
Fitas a verde	Perda de massa/comportamento térmico em função da temperatura	Análise termogravimétrica TGA/ Calorimetria diferencial de varredura DSC
Fitas a verde	Retração linear/ Densificação em função da temperatura	Dilatometria

Tabela 3.3 Caracterização de matéria prima e corpos de prova a verde

Material/Produto	Propriedade	Técnica de caracterização
Laminados sintetizados	Microestrutura superfície e fratura/ Delaminação	Microscopia eletrônica de varredura
Laminados sintetizados	Resistência à fratura	Ensaio mecânico <i>Ball on three ball</i> – B3B
Laminados sintetizados	Densidade	Relação massa volume/ Picnometria ao Hélio
Laminados sintetizados	Porosidade superficial	Relação entre densidade real e geométrica
Anodo/Catodo	Porosidade	Análise de imagem
Célula completa	Microestrutura fratura /Delaminação	Microscopia eletrônica de varredura - MEV
Célula completa	Desempenho eletroquímico	Teste eletroquímico usando metanol

Caracterização eletroquímica em configuração *no-chamber* com chama direta

A caracterização eletroquímica da célula foi feita mediante a realização de um teste em uma configuração do tipo “sem câmara” (*no-chamber*). Nessa configuração, a célula opera com o anodo em contato direto com uma chama que se encarrega de fornecer tanto o combustível como o calor necessário para o funcionamento da célula. O catodo fica em contato com o ar. Os testes foram realizados de forma similar ao trabalho feito por Wang et al [10], mas em vez de usar etanol, foi usado metanol como combustível. A Figura 3.5 apresenta uma ilustração do teste em modo *no-chamber* com chama direta. A caracterização eletroquímica foi realizada em um sistema de testes de células a combustível (855 SOFC Test, Scribner EUA). Cola e arame de prata foram usados como coletores de corrente. O teste foi realizado a 680°C durante 40 min e diferentes cargas elétricas foram aplicadas durante a caracterização eletroquímica.

Com o fim de avaliar o desempenho da célula produzida, os resultados obtidos foram comparados com resultados de células disponíveis comercialmente. Uma célula suportada no eletrólito (NexTech., EUA) com área ativa de 30 cm² (5×6 cm) foi testada em um equipamento para teste de SOFC (855 SOFC Test Station, Scriber,

EUA). O equipamento é formado por três medidores de vazão mássica com o fim de controlar a vazão do oxidante (ar), do combustível (H_2) e do gás inerte para diluição no anodo (N_2). Um umidificador com a temperatura da água controlada faz parte do sistema. A célula é colocada em um forno utilizando um fixador de aço inox. O teste é realizado a pressão atmosférica e os gases são livremente liberados a atmosfera. O anodo de NiO foi reduzido utilizando uma mistura de 5% de hidrogênio e 95% de hélio. A temperatura de redução foi de $820^\circ C$. O fluxo no catodo foi ar a 100 ml/min e no anodo o fluxo total foi constante a 150 ml/min . Nitrogênio foi inicialmente utilizado e gradualmente substituído por mistura de hidrogênio de acordo com a variação do circuito de voltagem aberta. Pequenas mudanças do OCV são permitidas durante a redução controlando a adição de hidrogênio. Após a redução, a célula foi testada eletroquimicamente a $850^\circ C$.

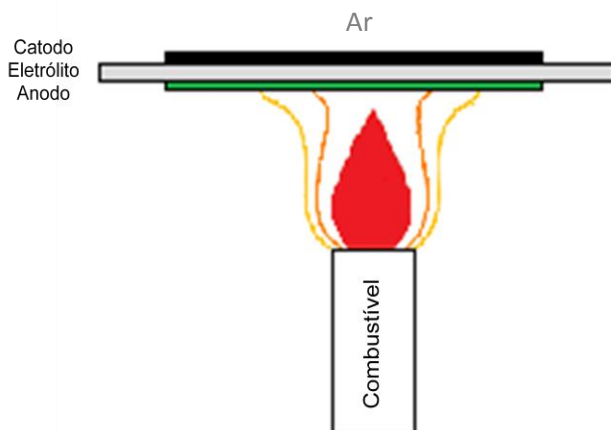


Figura 3.5 Esquema do teste eletroquímico em modo *no-chamber*

3.8 Parcerias

Parte do trabalho foi desenvolvida durante o estágio nos laboratórios do Departamento de Ciência de Materiais (WW3) da Universidade de Erlangen na Alemanha.

3.9 Referências

- [1] SAMMES, N. M., BOVE, R., PUSZ, J. Solid oxide fuel cells. In: SAMMES, Nigel. Fuel cell technology. Germany: Springer, 2006, p. 1-26.
- [2] VARGA, A. Introduction to fuel cell technology. In: EASLER, Keith, KUANG, Ken. Fuel cell electronics packaging. New York: Springer, 2007, p. 1-32.
- [3] SALGADO AMADO, R., BRUM MALTA, L.F., GARRIDO, Francisco M. S.; MEDEIROS, M. E. Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 189-197, 2007.
- [4] FLORIO, D.Z., VARELA, J.A., FONSECA, F.C., MUCCILLO, E.N.S., MUCCILLO, R., Direcionamentos da tecnologia industrial de células a combustível de óxido sólido. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1339-1346, 2007.
- [5] Fuel cell seminar. 2009, Palm Springs, California. Development of solid oxide fuel cells at Versa Power Systems BORGLUM, Brian. 2009. Disponível em: <<http://www.versa-power.com/media/2009-Fuel-Cell-Seminar-VPS.pdf>>. Acesso em: 15 de janeiro de 2011.
- [6] LEMES, R.P. **Processamento e caracterização de laminados cerâmicos para células a combustível de óxido sólido**. 2007, 68 f. Trabalho de conclusão de cursos (Programa de Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil, 2007.
- [7] LEMES, R.P. **Selantes vitrocerâmicos para células a combustível de óxido sólido**. 2010, 95 f. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil, 2010.
- [8] WANG, Z., QIAN, J., CAO, J., WANG, S., WEN, T. Multilayer tape-casting method for anode supported planar SOFCs. **Fuel Cells Bulletin**, p. 13-15, 2007.

[9] SONG, J.H., PARK, S.I., LEE, J. H., Kim, H.S.. Fabrication Characteristic of an anode-supported thin film electrolyte by tape casting method for IT-SOFC. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 198, p. 414-418, 2008.

[10] WANG, K., RAN, R., HAO, Y., SHAO, Z., JIN, W., XU, N. A high-performance no-chamber fuel cell operated on ethanol flame. **Journal of Power Sources**, v. 177, p. 33-39, 2008.

4. 8YSZ TAPES PRODUCED BY AQUEOUS TAPE CASTING¹

4.1 Abstract

In the last years many efforts have been spent to develop colloidal processes that use water instead of organic solvents. The aim of this study was to develop aqueous tape casting systems to produce zirconia tapes. Different types of binder were tested. Rheological properties of the slurries were measured at room temperature. The slurries were cast on a PET carrier with/without a silicone-based coating. Interactions between the slurry and the polymeric substrate were evaluated. It was found that an acrylic binder is more appropriate for colloidal processing. The acrylic-based suspensions showed a pseudoplastic behavior and remained stable after hours. Tapes with thicknesses between 90 and 200 μm were produced. Optimized tapes showed smooth and homogeneous surfaces and adequate plasticity.

Keywords: *aqueous tape casting, zirconia*

4.2 Introduction

Colloidal processing has acquired more importance in the past years for the fabrication of advanced ceramics because of its capability to produce more homogeneous green structures. Tape casting is a widespread colloidal processing method [1,2]. This process enables producing ceramic sheets and large flat areas commonly used in electronic applications, such as capacitors. Electrodes for solid oxide fuel cells (SOFC) have been also manufactured by this technique. The tape casting method allows controlling the thickness of the sheets, whose typical values vary between 20 μm and 2 mm. The process consists in the preparation of ceramic slurry, followed by casting the slurry through a so-called doctor blade over a flat surface. The slurry is comprised by a dispersion of a ceramic powder in a solvent, with the addition of binders, plasticizers, and dispersants [3-14]. Traditionally organic solvents have been used in the fabrication of the slurry, but because of health and environmental concerns, there is a tendency of replacing them by water.

The low cost and the environmental friendliness are some advantages of using aqueous media, but there are also some disadvantages. Aqueous

¹ Based on article published in: Materials Science Forum, vol. 727 – 728, p. 752-757, 2012.

systems are relatively sensitive, and their tolerance to small changes is minimal. In addition, to ensure mechanical integrity of the green tape, large amounts of water-soluble binders need to be added to the suspension, limiting the maximal loading solid content and increasing the viscosity of the slurry [10, 13-14]. The rheology of the slurry is related to the quality of the final tape. Well dispersed particles allow to obtain homogeneous and smooth tapes [13-19]. So, in this context, the objective of this work was to obtain an aqueous-based slurry with adequate stability and rheology for its use in tape casting processes, by testing and selecting different additives.

4.3 Experimental procedure

4.3.1 Materials

Commercially available 8% yttria stabilized zirconia (Sigma Aldrich) with 99.9% purity and a mean particle diameter of 450 nm was used. A commercial ammonium polyacrylate solution (Darvan 821A, R.T. Vanderbilt) was used as dispersant. Different types of binders were tested: carboxymethylcellulose (CMC), methyl hydroxyethyl cellulose (MHEC), and two styrene-acrylic latex emulsions (Primal E-358, Rohm and Haas, and Mowilith LDM 6138, Clariant). The binder weight percentage in the slurry was varied as shown in Table 4.1. Starch was used as pore former and coconut diethanolamide was used as surfactant.

Table 4.1 Parameters of experimental design

Factors	Levels			
Type of binder	CMC	MHEC	Primal	Mowilith
Quantity of binder (wt%)	20		25	

4.3.2 Slurry preparation

Aqueous 55 wt% YSZ slurries were prepared by de-agglomeration of YSZ powder in de-ionized water with 1 wt% dispersant by ball milling for 24 h. The binder, surfactant and antifoamer were added and the slurry was mixed by ball milling for 30 min. The slurry was then left to rest for 2 h to remove air bubbles. The slurry compositions are shown in Table 4.2. The compositions for the slurries were established both with the aid of the providers of the additives, and the previous experience of the group.

Table 4.2 Slurry compositions

Component	A (wt%)	B (wt%)
YSZ	55	55
Binder	20	25
Anti-foam	0,5	0,5
Dispersant	1	1
Others	1,5	1,5
De-ionized water	22	17

4.3.3 Slurry characterization

Zeta potential versus pH measurements of the dispersion of YSZ (1wt%) in de-ionized water with and without dispersant were performed. The measurements were carried out in a Nano Zeta-sizer (ZEN 3600, Malvern) using HCl 0,05M and NaOH 0,05M for titration.

The rheological behavior of the slurries was measured in a rotational viscometer (System/52p, Rheomex, Haake) with concentric cylinders geometry and at room temperature. The rheograms of the different slurries were made with a shear rate of 0 to 1000 s⁻¹, with 100 measurements.

4.3.4 Tape casting

The slurries were cast with a tape casting machine (CC-1200, Mistler) with moving polyethylene terephthalate (PET) Mylar carrier film coating with a fine silicon layer (G10JRM, Mistler). The casting speed was constant at 1 mm/s and the gap between the blade and the carrier was adjusted manually to obtain a final tape thickness of 90 to 200 µm after drying.

4.3.5 Debinding and sintering

Debinding of the green laminate tapes was obtained by slow heating (1°C/min) up to 600°C with a dwell time of 1h at the same temperature. Then, the laminates were sintered with a heating rate of 5°C/min up to 1600°C, with a dwell time of 1h.

4.4 Results and discussion

4.4.1 Zeta Potential

The zeta potential is a very important physical parameter for studying colloids. It indicates the electrostatic potential required to penetrate the ionic layer situated around the particle, responsible for their stability. The double layer model is used to determine the zeta potential, understood as the electric potential measured in the meeting point between the diffuse layer and the Stern layer [18-20]. The measurement of zeta potential as a function of pH can show at which pH a ceramic slurry is more stable. The higher the repulsive forces, the higher the zeta potential, resulting in a more stable slurry. The zeta potential vs. pH of the YSZ with and without dispersant are shown in Figure 4.1.

The suspension of YSZ without dispersant presents higher zeta potential (absolute) values in the pH range of 8 to 11, approximately between -30 to -40 mV, than in the pH range 2 to 4, ~15 to ~27 mV. The isoelectric point (IEP) was found at a pH 5.52. In the case of the suspension of YSZ with dispersant (YSZ+D) IEP was found at a lower pH value, 2.1. The addition of dispersant reduces IEP and makes the slurry stable at lower pH values. It is well known that the higher the magnitude the zeta potential is, the better the stability of the colloidal slurry. Zeta potential values higher than 30 mV correspond to stable slurries. Stable suspensions allow manufacturing homogeneous ceramic tapes, with better green resistance and fewer defects [9, 12, 21]. The optimal pH range for the stabilization of the slurry is 8 to 11, where higher values of zeta potential for both curves (YSZ and YSZ+D) were found.

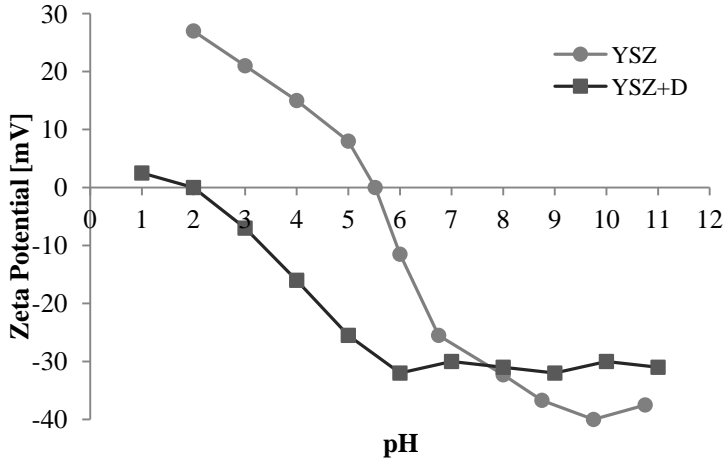


Figure 4.1 Zeta potential vs. pH of YSZ with and without dispersant (D)

4.4.2 Rheology

Figures 4.2 and 4.3 show the shear stress vs. shear rate curves of the different slurries compositions with different types of binders. The curves with Primal binder (20 and 25% wt.) and with 20% wt. CMC in Figure 4.2 showed a nearly Newtonian behavior, inappropriate for the tape casting process. On the other hand, the slurry with 25% wt. CMC in Figure 4.2 presented a nearly pseudoplastic behavior. In Figure 4.3 the slurries prepared with MHEC and Mowilith showed a more evident pseudoplastic behavior, especially in case of the slurry with 25% wt. Mowilith. Pseudoplasticity is desirable in the slips for tape casting process. Slurries with this behavior decrease the viscosity with the shear rate, what means that the viscosity is maximal at repose state or zero shear rate. In tape casting process, the viscosity of the slip decreases under the shear forces generated when flowing through the blade. After passing the blade the shear rate returns to zero and the viscosity increases and returns to the maximal level [4, 16, 20]. All slurries presented no thixotropy. In Fig. 4.4 the viscosity vs. shear rate curves of the slurries containing MHEC and Mowilith are shown, where the decreasing of the viscosity of the slurries with the shear rate can be seen. Both slurries, 20% wt. MHEC and 25% wt. Mw presented similar behaviors, but the stability of the first one was not suitable, presenting sedimentation in short periods of time. The slurries prepared with MHEC presented a large amount of foams and in the attempt to removed

them, sedimentation took place. Slurries prepared with Mowilith showed a similar behavior, but the one made with 25% wt. presented a higher viscosity.

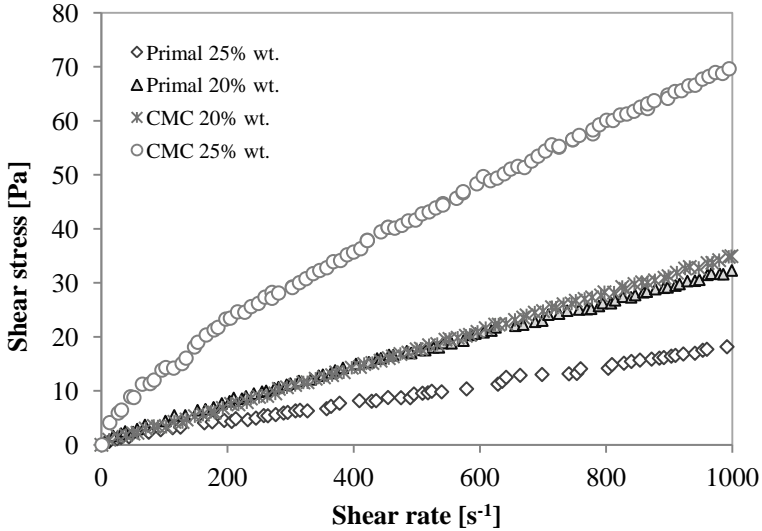


Figure 4.2 Shear stress vs. Shear rate of the slurry with CMC and Primal binders

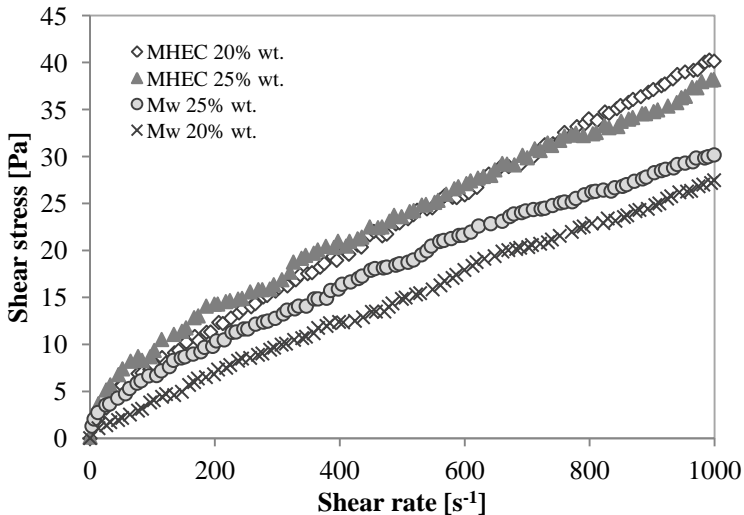


Figure 4.3 Shear stress vs. Shear rate of the slurry with MHEC and Mowilith (Mw) binders

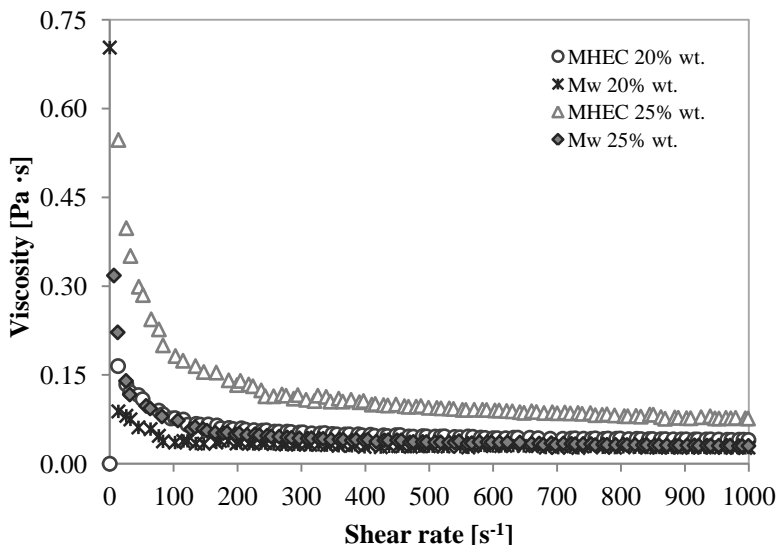


Figure 4.4 Viscosity vs. Shear rate slurry with MHEC and Mowilith binders

4.4.3 Cast tapes

The slurries with pseudoplastic behavior were cast under the same conditions on a polymer carrier with and without silicon coating. Some of the slurries had no affinity with the polymeric carrier coated with silicon, without formation of a continuous and homogeneous tape. The tapes cast from CMC and MHEC slurries presented good adherence to the uncoated carrier, but after drying, the removal of the tapes from the polymer was difficult, producing serious damages. Only the suspension prepared with Mowilith was able to be cast onto the coated carrier, with an easy removal after drying. The tapes presented a smooth and homogeneous surface and adequate flexibility as shown in Fig. 4.5. The green relative density of the sheets was approximately 50%. Dried tapes were laminated and sintered at 1600°C, and flat laminates were obtained.

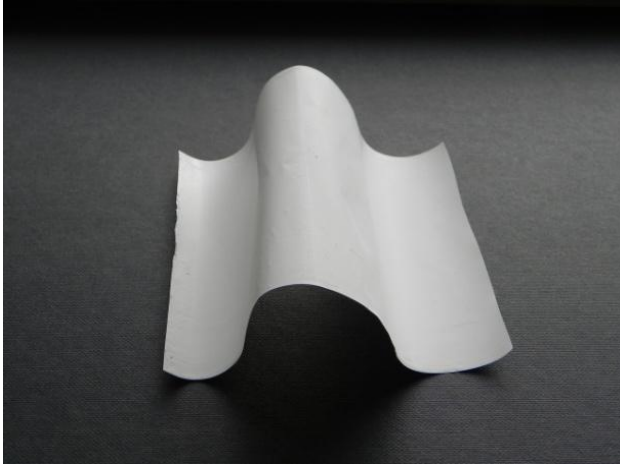


Figure 4.5 Green tapes

4.5 Conclusions

Different types of binders were tested to prepare slurries for tape casting. Some slips showed pseudoplastic behavior, suitable for this process. Acrylic binders seem to be a better option for aqueous tape casting slurries, since it was possible to obtain tapes with a smooth and homogeneous surface with these binders. The tapes also presented flexibility, elasticity and ease to removal from the Mylar without deformation. During lamination, tapes showed adequate adherence making it possible to obtain planar sintered samples containing several sheets of these tapes without delamination during sintering. Thus it was demonstrated that the tapes produced by aqueous tape casting using acrylic binders are suitable for the production of planar multilayered samples as those required for electronics and electrochemical devices.

4.6 References

- [1] Z. Lü, D. Jiang, J. Zhang and Q. Lin: *Ceramics International* Vol. 37 (2011), p. 293-301
- [2] Z. Lü, D. Jiang, J. Zhang and Q. Lin: *Journal of the American Ceramic Society* Vol. 92 (2009), p. 2212-2217
- [3] T. Isobe, Y. Hotta and K. Watari: *Journal of the American Ceramic Society* Vol. 90 (2007), p. 3720-3724

- [4] M.P. Albano, L.B. Garrido: *Materials Science and Engineering* Vol. 420 (2006), p. 171-178
- [5] M.P. Albano, L.B. Garrido: *Ceramics International* Vol. 32 (2006), p. 567-574
- [6] A. Kristoffersson, E. Carlström: *Journal of the European Ceramic Society* Vol. 17 (1997), p. 289-297
- [7] Y. Zhang: *Journal of Materials Science* Vol. 37 (2002), p. 1831-1837
- [8] F. Snijkers, A. de Wilde, S. Mullens, J. Luyten: *Journal of the European Ceramic Society* Vol. 24 (2004), p. 1107-1110
- [9] Z. Yuping, J. Dongliang, P. Greil: *Journal of the European Ceramic Society* Vol. 20 (2000), p. 1691-1697
- [10] M.P. Albano, L.B. Garrido: *Ceramics International* Vol. 34 (2008), p. 1279-1284
- [11] M. P. Albano, L. A. Genova, L. B. Garrido, K. Plucknett: *Ceramics International* Vol. 34 (2008), p. 1983-1988
- [12] S. Ramanathan, K.P. Krishnakumar, P.K. De, S. Banerjee: *Journal of Materials Science* Vol. 39 (2004), p. 3339-3344
- [13] B. Bitterlich, C. Lutz and A. Roosen: *Ceramics International* Vol. 28 (2002), p. 675-683
- [14] S.M. Olhero, J.M.F. Ferreira: *Journal of Materials Processing Technology* Vol. 169 (2005), p. 206-213
- [15] R. Moreno: *American Ceramic Society Bulletin* Vol. 71 (1992), p. 1521-1531
- [16] R. Moreno: *American Ceramic Society Bulletin* Vol. 71 (1992), p. 1647-1657
- [17] D. Houivet, J.E. Fallah and J.M. Haussonne: *Journal of the American Ceramic Society* Vol. 85 (2002), p. 321-328
- [18] D. Hotza, P. Greil: *Materials Science & Engineering* Vol. A202 (1995), p. 206-217
- [19] D. Hotza: *Ceramica*, Vol. 43 (1997), p. 157-164.
- [20] D. R. Dinger in: *Characterization techniques for ceramists*. Chapter 4, Morris Publishers (2005)
- [21] R. E. Mistler and E. R. Twiname in: *Tape Casting – Theory and Practice*, American Ceramic Society (2000).

5. MECHANICAL BEHAVIOUR OF YTTRIA-STABILIZED ZIRCONIA AQUEOUS CAST TAPES AND LAMINATES ²

5.1 Abstract

Aqueous tape casting was used to produce yttria-stabilized zirconia films for electrolyte-supported solid oxide fuel cell (SOFC). Tape casting slurries were prepared varying the binder content between 20 and 25% wt. A commercial acrylic emulsion served as binder. Rheological measurements of the two slurries were performed. Both slurries showed a shear-thinning behavior. Tapes with 25% wt. binder exhibited adequate flexibility and a smooth and homogeneous surface, free of cracks and other defects. Suitable conditions of lamination were found and a theoretical density of 54% in the laminates was archived. Laminated tapes showed higher tensile strength compared to single sheets. Tape orientation has a significant influence in the mechanical properties.

Keywords: aqueous tape casting, lamination, mechanical properties

5.2 Introduction

The tape casting technique has been widely used to produce thin and high dense green films for multilayer ceramic packaging technology [1-6]. This is a low cost process that enables producing ceramic sheets and large flat areas commonly used in electronic applications, such as capacitors, fuel cells, piezoelectric devices, inert and catalytic substrates [7-9]. This method allows controlling the thickness of the sheets varying between 20 μm and 2 mm. Typical tape cast slurries are prepared by dispersion of a powder in an organic or non-organic solvent with a dispersant and followed by the addition of binders, plasticizers and other additives. These slurries are cast through a so-called doctor blade over a flat carrier. Tape casting slips are based traditionally on organic solvent; however, in the last years there is a huge concern about the toxicity and volatility of those solvents. Aqueous systems are environmentally correct and offer lower cost [10].

Water-based slurries have some drawbacks compared with organic solvent based slurries, such as slow drying rate, tendency to flocculate, poor wetting due to the high surface tension of the water [11-

² Submitted to publication.

14]. A wide large amount of water soluble substances have been used to prepare tape casting slurries such as cellulose and vinyl/acrylic binders [10]. The right choice of the binder is very important, because it directly influence particle packing during the tape casting process, the mechanical and physical properties of the green tapes and the adhesion between sheets during lamination [15]. Compared to water soluble binders, latex binders such as acrylic emulsions allowed to prepared slurries with high solids and binder content without significantly increasing the viscosity and providing a short drying time and a high mechanical strength to the green tapes [13].

In this work, aqueous tape casting was used to produce yttria-stabilized zirconia films for electrolyte-supported solid oxide fuel cell (SOFC). A commercial acrylic emulsion was used as binder, and two different slurry compositions were tested. Rheological behavior was examined and the microstructure and density of the green tapes were analyzed. Tensile strength and elongation strain of the green tapes and laminates were also evaluated.

5.3 Methodology

Tape casting slurries were prepared with 55 wt% yttria-stabilized zirconia powder (8YSZ, 8 mol% Y_2O_3 stabilized ZrO_2 , Sigma-Aldrich). The powder was deagglomerated in deionized water with addition of 1 wt% dispersant (Darvan 821A, Vanderbilt) using ball milling for 24 h. After deagglomeration, an acrylic emulsion binder (Mowilith LDM 6138, Clariant), antifoamer (Antifoamer A, Sigma-Aldrich) and surfactant (coconut diethanolamide, Stepan) were added and the slurry was mixed by ball milling for next 30 min. The slurry was cast at 25°C by a tape cast machine (CC-1200, Mistler) with moving polyethylene terephthalate carrier film coated with a fine silicon layer (Mylar G10JRM, Mistler). A casting speed of 6 cm/min was used. The gap between the blade and the carrier was set manually to obtain a final tape thickness of 90 to 200 μm . The green tapes were dried at 25°C for 24 h. Table 5.1 shows the composition of the two different slurries. Only the binder content was varied. The chosen slurry composition (powder and additives contents) was presented in [16].

Table 5.1 Slurry compositions

Component	1 (wt%)	2 (wt%)
8YSZ	55	55
Mowilith LDM 6138	20	25
Darvan 821A	1	1
Antifoamer	0,5	0,5
Others	1,5	1,5
De-ionized water	22	17

Two tapes were laminated and arranged as follows: one in the cast direction and the other perpendicular to the cast direction. Lamination was carried in a warm press between two metal plates. In order to investigate the adequate conditions for a good adhesion between tapes, pressure (P), time (t) and temperature (T) were varied as shown in Table 5.2. A 2^3 factorial experimental design was carried out in order to choose the best combination of P, T, t, as shown in Figure 5.3. The different P, T and t levels were chosen according to the previous experience of the research group. Five samples were laminated for each combination. The microstructure of green laminates was analyzed by scanning electron microscopy (SEM XL 30, Philips). Densities of the green tapes were measured geometrically and by Archimedes method. Open porosity and theoretical density were calculated from the bulk and Archimedes density. A texturometer (TA-XT2i, Stable Micro System) was used to measure the mechanical properties of the green tapes with a crosshead speed of 5 mm min^{-1} based on the ISO 527-3 norm [16]. For those mechanical tests, rectangular specimens ($100 \times 25 \text{ mm}$, 15 samples) were cut using a blade.

Table 5.2 Warm pressing conditions

	Level 1	Level 2
Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	60	40
Pressure (MPa)	19	16
Time (min)	5	10

Table 5.3 Factorial experimental design

Experiment	Pressure (MPa)	Temperature (°C)	Time (min.)
1	19	60	5
2	19	60	10
3	19	40	5
4	19	40	10
5	16	60	5
6	16	60	10
7	16	40	5
8	16	40	10

5.4 Results and discussions

5.4.1 Slurry characterization

The viscosity vs. shear rate curves of the slurries containing 20% wt. and 25% wt. binder are shown in Figure 5.1. It can be observed that there is a decrease of the viscosity of the slurries by increasing the shear rate. Both slurries showed similar shear-thinning behavior, but the one with 25% wt. presented a higher viscosity. Tape casting slurries are expected to present a shear-thinning behavior to produce films with a homogeneous and smooth surface. A slip with shear-thinning behavior decreases its viscosity under the shear rate produced by the blade, and after passing through the blade, the shear rate is released and the viscosity increased [18-19]. Nevertheless, some compositions could not avoid generating defects in the final green tape after drying, such as cracks and bubbles. The slurries with 20% wt. and 25% wt. binder seem to have an adequate rheological behavior for tape casting. In order to choose the most suitable composition, both slurries were cast under the same conditions on a polymer carrier with and without silicon coating. Figure 5.2 presents the tape surfaces of both compositions after 24 h drying. It can be seen from Figure 5.2 (a) that the tape cast with the 20% wt. binder exhibited large cracks and a poor flexibility, whereas 25% wt. binder tape showed a smooth and homogeneous surface, as presented in Figure 5.2 (b).

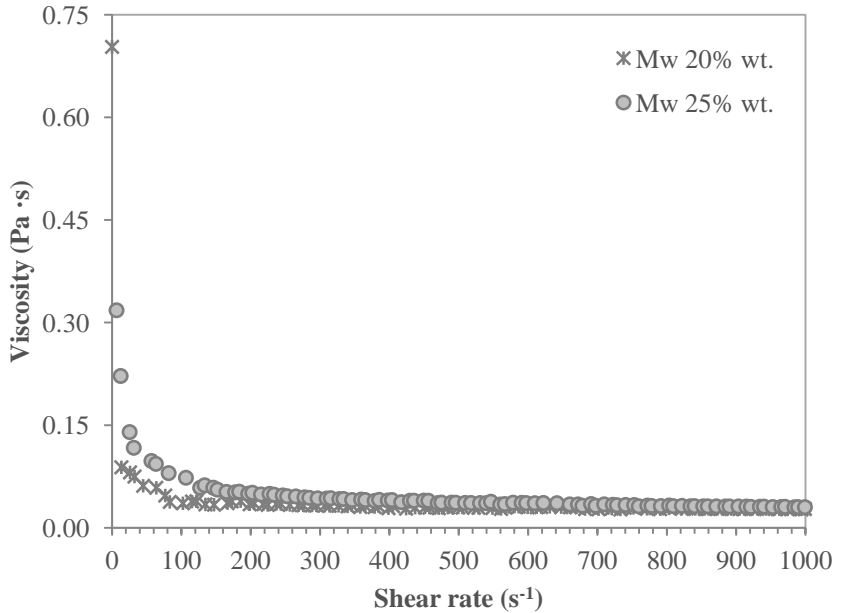


Figure 5.1 Viscosity vs. Shear rate slurry with 20% wt. and 25wt. binder

SEM microstructure of the surface of the green tapes is presented in Figure 5.3 From the micrographs, it can be seen that both microstructures are relatively homogeneous. There are some small pores appearing, but no great defects can be observed. The microstructure of the green tape with 25% wt. binder presented a surface with joined particles that can be attributed to the higher content of binder compared with the green tape with 20% wt. binder.

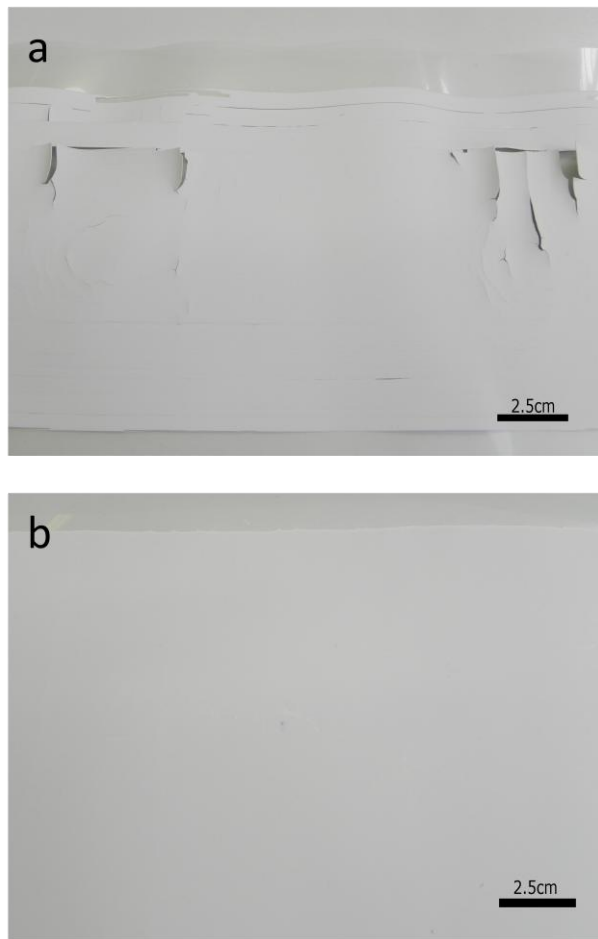


Figure 5.2 Green tapes after 24h drying. (a) 20% wt. binder, (a) 25% wt. binder

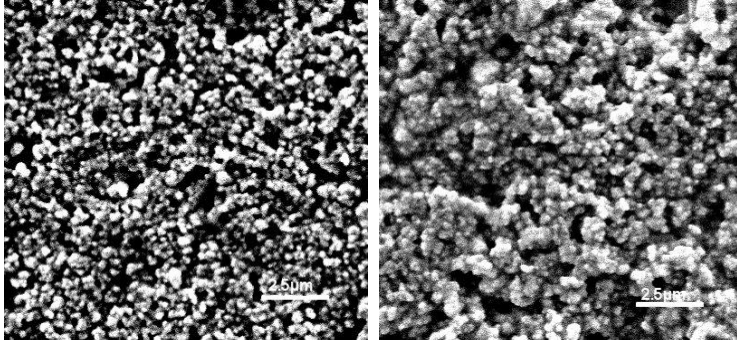


Figure 5.3 Microstructure of green tapes (left) 20% wt. binder, (right) 25% wt. binder

5.4.2 Characterization of green tapes

Preliminary evaluation of the green tapes showed that 20% wt. binder tape was not suitable to laminate, due to the low flexibility and the defects exhibited after drying. Lamination was performed according to Table 5.3, and it was noticed that four different combinations of pressure, temperature and time showed the highest density of all green laminates. Of the 8 different parameter combinations (Table 5.3) only 4 laminates reached a green density above 50%. Figure 5.4 presents the percentage of theoretical density of the best four conditions to laminate the sheets. It can be seen that density values varied between 51% and 54%. Figure 4 shows that temperature and time have no significant effect on the green density, whereas pressure seems to affect more considerably the laminates green density. Although higher pressures can promote better adhesion between layers, it was observed that they also produce air bubbles between sheets. The maximum density achieved was ~54% at a 16 MPa, 40°C and 5 min. High green density results in high tensile strength in the final product [1, 20].

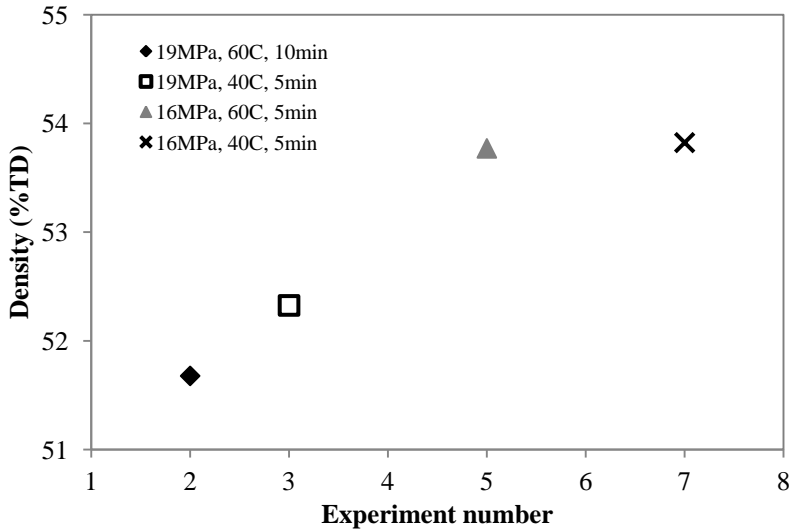


Figure 5.4 Relative density (% theoretical density) of the green laminates at the 4 better conditions

The green tensile strength, elongation strain and Young modulus of single green tapes in two different orientations (A: parallel and B: perpendicular to casting direction) and two laminated tapes (L) were measured and the results are presented in Figure 5.5 and Table 5.4. From Figure 5.5 it can be seen that the laminated samples showed the highest tensile strength. Even though tensile strength of single green tapes were close, samples measured in the direction of casting exhibited higher values. This may be due to polymer chain arranged in the direction of casting during the process. This arrangement gave the green tape higher resistance to break in that direction.

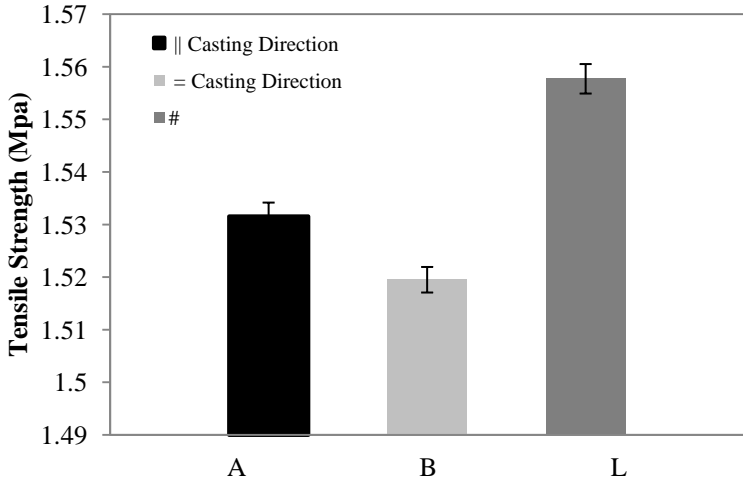


Figure 5.5 Tensile strength of single green tapes (A, parallel and B, perpendicular to casting direction) and green laminate (L)

Table 5.4 Mechanical properties of the green tapes and laminates

Sample	Tensile Strength (MPa)	Elongation (%)	Young Modulus (MPa)
A	1.53±0.017	5.7±0.87	1.08±0.24
B	1.52±0.016	4.41±0.52	0.94±0.23
L	1.56±0.018	5.63±0.64	0.64±0.27

5.5 Conclusions

Aqueous tape casting is an alternative technique to produce flat yttria-stabilized zirconia for electrolyte-supported solid oxide fuel cell. Suitable tapes derived from slurry with 25% wt. acrylic emulsion binder were successfully prepared. A smooth and homogeneous tape surface was produced. Adequate conditions (16 MPa, 40°C, 5 min) were found and laminates with 54% theoretical density were obtained. Singles tapes measured in the direction of casting showed higher mean values of tensile strength, elongation to strain and Young modulus, 1.53±0.017, 5.7±0.87 and 1.08, respectively. Laminates showed high tensile strength 1.56±0.018 compared with single tapes, but also presented lower elongation to strain.

5.6 References

- [1] DOREAU, F., TARI, G., GUEDES, M., CHARTIER, T., PAGNOUX, C., FERREIRA, J.M.F., Mechanical and lamination properties of alumina green tapes obtained by aqueous tape-casting. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 19, p. 2867–2873, 1999.
- [2] ALBANO, M. P., GARRIDO, L. B. Influence of the slip compositions on the properties of tape-cast alumina substrates. **Ceram. Int.**, v. 31, p. 57–66, 2005.
- [3] MOON, H., KIM, S. D., HYUN, S. H., KIM, H. S. Development of IT-SOFC unit cell with anode-supported thin electrolytes via tape casting and co-firing. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 33, p. 1758-1768, 2008.
- [4] ALBANO, M. P., GARRIDO, L. B. Aqueous tape casting of yttria stabilized zirconia. **Mater. Sci. Eng.**, v. A420, p. 171–178, 2006.
- [5] ALBANO, M. P., GARRIDO, L. B. Influence of the slip compositions on the aqueous processing and properties of yttria stabilized zirconia green tapes. **Ceram. Int.**, v. 32, p. 567–574, 2006.
- [6] ZHANG, Y., BINNER, J. Tape casting aqueous alumina suspensions containing a latex binder. **J. Mater. Sci.**, v. 37, p. 1831-1837, 2002.
- [7] FENG, J.H., DOGAN, F. Aqueous processing and mechanical properties of PLZT green tapes. **Mater. Sci. Eng.**, v. A383, p. 56-64, 2000.
- [8] JANTUNEN, H., HU, T., UUSIMÄKI, A., LEPPÄVUORI, S. Tape casting of ferroelectric, dielectric, piezoelectric and ferromagnetic materials. **J. Eur. Ceram, Soc.**, v. 24, p.1077-1081, 2004.
- [9] VOZDECKY, P., ROOSEN, A. Direct tape casting of nanosized Al_2O_3 slurries derived from autogenous nanomilling. **J. Amer. Ceram, Soc.**, v. 93, p. 1313-1319, 2010.
- [10] HOTZA, D., GREIL, P. Review: aqueous tape casting of ceramic powders. **Mater. Sci. Eng.**, v. A202, p. 206-217, 1995.
- [11] CHARTIER, T., BRUNEAU, A. Aqueous tape casting of alumina substrates. **J. Eur. Ceram, Soc.**, v. 12, p. 243-247, 1993.
- [12] KRISTOFFERSSON, A., CARLSTRÖM, E. Tape casting of alumina in water with an acrylic latex binder. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 17, p. 289-297, 1997.
- [13] ZHANG, Y., QIN, C., BINNER, J. Processing multi-channel alumina membranes by tape casting latex-based suspensions. **Ceram. Int.**, v. 32, p. 811-818, 2006.
- [14] XIBAO, L. Aqueous tape casting of SDC with a multifunctional dispersant. **J. Ceram, Process Res.**, v. 13, p. 324-329, 2012.

- [15] CHO, Y.S., YEO, J. G., JUNG, Y.G., CHOI, S. C., KIM, J., PAIK, U. Effect of molecular mass of poly(vinyl butyral) and lamination pressure on the pore evolution and microstructure of BaTiO₃ laminates. **Mater. Sci. Eng.**, v. A362, p. 174-180, 2003.
- [16] MORENO, V., AGUILAR, J. L., HOTZA, D. 8YSZ tapes produced by aqueous tape casting. **Mater. Sci. Forum**, v. 727-728, p. 752-757, 2012.
- [17] International Organization for Standardization. **Plastics – Determination of tensile properties, Part 3**: Test conditions for films and sheets, ISO 527-3, 1995,.
- [18] MORENO, R. The role of slip additives in tape-casting technology. Part II. Binders and plasticizers. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v. 71, p. 1647-1657, 1992.
- [19] QIAO, Y., LIU, Y., LIU, A., WANG, Y. Boron carbide Green sheet processed by environmental friendly non-aqueous tape casting. **Ceram. Int.**, v. 38, p. 2319-2324, 2012.
- [20] GOMES, C.M., OLIVEIRA, A. P. N., HOTZA, D., TRAVITZKY, N., GREIL, P. LZSA glass-ceramic laminates: fabrication and mechanical properties. **J. Mat. Proc. Tech.**, v. 206, p. 194-201, 2008.

6. DENSE YTTRIA-STABILIZED ZIRCONIA LAMINATES OBTAINED BY AQUEOUS TAPE CASTING AND CALENDERING³

6.1 Abstract

Dense electrolytes are required to improve ionic conductivity and mechanical strength and to prevent gas mixing during operation of the solid oxide fuel cells. Flat and dense yttria-stabilized zirconia electrolytes were obtained by aqueous tape casting, lamination, and sintering at 1600°C. Three lamination methods were investigated: warm pressing, free calendaring or constrained calendaring between two metal plates. Green laminates with thicknesses between 180 and 250 µm were obtained. Samples laminated by constrained calendaring showed a 20% thickness reduction after sintering. In all cases, densities of the sintered laminates varied between 95% and 99% theoretical density. Electrolytes laminated by constrained calendaring reached a fracture strength of ~1.2 GPa measured by ball-on-three-ball method. Both warm-pressed and free calendared laminates presented warpage. Samples prepared by constrained calendaring showed no delamination or warpage.

Key-words: *electrolytes, YSZ, SOFC, lamination.*

6.2 Introduction

Fuel cells are high efficient and low-emission conversion devices that directly produce electrical energy by electrochemical reactions of a fuel and an oxidant through an ionic-conducting electrolyte. The use of a fuel cell for a specific application depends on the electrolyte material. For that reason fuel cells are categorized according to the material of the electrolyte. Polymer electrolyte membrane fuel cells (PEM) operate at a low temperature and are commonly used for mobile and portable applications while solid oxide fuel cells (SOFC) and molten carbonate fuel cells (MCFC) are high temperature devices aimed to stationary heat and power generation [1-3]. Compared to other fuel cells, SOFC present the highest efficiency, being flexible in relation to fuel characteristics and operation temperature range (700 to 1000°C).

³ Submitted to publication.

SOFC devices consist of a dense electrolyte and two porous electrodes and can be classified into two design groups: tubular and planar [4-10]. In a SOFC, oxygen atoms are reduced by electrons in the porous surface of the cathode. Resulting oxygen ions diffuse through the electrolyte via vacancies to the anode where they react with the fuel and electrons are released to an external circuit, so that electricity is produced. The efficiency of the cells is determined by the performance of the electrolyte, which depends in its turn on the ionic conductivity and density of the material.

Yttria-stabilized zirconia (YSZ) is widely used as the electrolyte material due to high chemical stability and mechanical toughness, as well as ionic conductivity above 700°C [10-14]. There is a special attention to reduce the operation temperature of the SOFC to below 800°C. The benefits associated to the reduction of the temperature are related to the possibility of using interconnection metallic materials instead of high cost ceramics, and also to the improved chemical stability and life time of the cell [2]. However, the reducing operation temperature may lead to a significant decrease in the ionic conductivity. In order to obtain a similar performance of the high temperature systems, the electrolyte thickness of the intermediate temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC) should be considerably reduced.

An additional effort has been directed to develop electrolyte materials with required physical and mechanical properties. For instance, scandia-stabilized zirconia (ScSZ) shows the highest ionic conductivity at temperatures above 750°C, while YSZ shows similar conductivity at 1000°C. However, high cost and instability of ScSZ at temperatures below 600°C may limit the application of this material. Doped cerium oxides, like gadolinia-doped ceria (GDC) and samaria-doped ceria (SDC), have a high ionic conductivity; however, they tend to be chemically unstable in reducing atmospheres [15-17].

Different processing routes have been applied for the fabrication of planar electrolyte for SOFC. Tape casting is one of the most common methods in the production of this component. This technique offers the possibility to produce films with thickness from 10 μm to a few millimeters. Typical electrolyte thickness in an electrolyte-support cell is 150-200 μm [16]. In order to produce SOFC structures, usually two or more cast tapes are laminated to produce dense SOFC structures. Interlayer delamination and also open and interconnected porosity are not desirable because they decrease the ionic conductivity. Warm pressing is commonly used to laminate tape casting films [18-19]. An

alternative lamination technique was reported by Minh and Montgomery [20-24]. They prepared films with thickness of 0.25 to 2.5 mm by rolling a plastic ceramic mass to produce a laminated with two or more layers.

The aim of the present work was to fabricate high dense 8YSZ electrolytes by aqueous tape casting followed by warm pressing or calendaring. The influence of different processing routes on the density, microstructure, and mechanical properties of the laminates was investigated.

6.3 Experimental procedure

6.3.1 Materials and processing

SOFC electrolyte green tapes were made by aqueous tape casting. Prior to casting, the slurry with 55 wt% yttria-stabilized zirconia powder (8YSZ, 8 mol% Y_2O_3 stabilized ZrO_2 , Sigma-Aldrich,) was deagglomerated in deionized water with addition of 1 wt% dispersant (Darvan 821A, Vanderbilt) by ball milling for 24 h. After deagglomeration, binder (Mowilith LDM 6138, Clariant,), antifoamer (Antifoamer A, Sigma-Aldrich) and surfactant (coconut diethanolamide, Stepan) were added and the slurry was mixed by ball milling for further 30 min. The as-fabricated slurry was cast at 25°C by a tape casting machine (CC-1200, Mistler) with a moving film of polyethylene terephthalate carrier coated with a fine silicon layer (Mylar G10JRM, Mistler). A casting speed of 6 cm/min was used. The gap between the blade and the carrier was set manually to obtain a final tape thickness of 90 to 200 μm . The green tapes were dried at 25°C for 24 h. Samples were cut into $5 \times 5 \text{ cm}^2$ squares and laminated at 40°C by warm pressing and calendaring.

Two tapes were laminated and laid as follows: one in the cast direction and the other perpendicular to the cast direction. Lamination by warm pressing (LA-4,5, Bürkle) was carried out in a steel die. Pressure varying between 16 and 19 MPa was applied for 5 min. The lamination by calendaring (CA 5, Sumet Messtechnik) was performed with a linear pressure between 10 and 15 N mm^{-1} and a roll speed of 10 m s^{-1} . Two routes were used for lamination: either free or constrained calendaring. In the former approach tapes were passed freely through the calendar; in the latter, tapes were placed between two copper flat sheets with 0.5 mm thickness and passed through calendar rolls.

Debinding and sintering were carried out in air in an electrically heated furnace (HT 16/17, Nabertherm). Debinding of the green laminates was performed by heating up to 550°C with the rate of 0.5°C min⁻¹ and holding time of 1 h. The laminates were then heated up to 1600°C with the rate of 5°C min⁻¹. After a holding time of 1 h, the laminates were cooled down with the rate of 5°C min⁻¹.

6.3.2 Characterization

The microstructure of sintered laminates was analyzed by scanning electron microscopy (SEM, Quanta 200, FEI). The SEM samples were polished up to a 1 µm diamond finish prior to sputtering with gold. Densities of the green and sintered tapes were measured geometrically and by helium pycnometry (AccuPyc 1330, Micromeritics). Open porosity and theoretical density were calculated from the bulk and picnometric density. A universal testing machine (Instron 5565) was used to measure mechanical properties of the sintered samples at room temperature by the ball-three-ball (B3B) method with a crosshead speed of 0.5 mm min⁻¹. Discs (4.8 mm diameter, 50 samples) were cut by Nd:YAG solid state laser (SMP 065, Rofin.). The maximum tensile stress (σ_{max}) was calculated by [25]

$$\sigma_{max} = f \frac{F}{t^2} \quad (1)$$

where F is the applied force, t the thickness and f a dimensionless correction factor given by,

$$f \left(\frac{t}{R}, \frac{R_a}{R}, \nu \right) = c_0 + \frac{\left(c_1 + c_2 \frac{1}{R} + c_3 \left(\frac{t}{R} \right)^2 + c_4 \left(\frac{t}{R} \right)^3 \right)}{1 + c_5 \frac{t}{R}} \left(1 + c_6 \frac{R_a}{R} \right) \quad (2)$$

where R is the disks radius, R_a the support radius, ν the Poisson's ratio and $c_i(\nu)$ are fitting constants for the geometrical correction term (R=2.4 mm, R_a=1.83 mm, ν =0.3, and c_0 =-17.346, c_1 =20.774, c_2 =622.62, c_3 =-76.879, c_4 =50.383, c_5 =33.736 and c_6 =0.0613). The characteristic strength (σ_0) and the Weibull modulus (m) were determined by linear regression.

6.4 Results and discussion

6.4.1 Porosity and density of green laminates

Table 6.1 summarizes the open porosity and density of the green laminates after debinding. All values for both open porosity and green density are equivalent, considering the dispersion of results.

Table 6.1 Open porosity and density of the green laminates

	Open Porosity [vol%]	Green Density [g·cm ⁻³]
Warm Pressing	50±3	2.99±0.20
Free Calendering	49±5	2.97±0.20
Constrained Calendering	49±2	3.04±0.15

6.4.2 Microstructure of sintered laminates

In this work stable slurries were prepared to produce defect-free and homogeneous green tapes in order to improve the performance of the electrolyte in the cell, increasing the ionic conductivity and the mechanical strength. When two or more sheets are laminated, perfect adhesion is required to form a homogeneous structure. An appropriate lamination process should provide homogeneous junctions between the layers. After debinding and sintering, the interfaces between the tapes should disappear and one single homogeneous piece should be obtained. The choice of the appropriate lamination method is very important, because it affects directly the flatness of the sample and the adhesion between the layers [26].

Figure 6.1 shows SEM images of the polished fracture cross-section and the surface of the sintered electrolytes laminated by three different methods: warm pressing (WP), free calendering (FC) and constrained calendering (CC). As it can be seen in Figure 6.1, (a) delamination is observed along the sample. Air bubbles trapped between the layers after lamination by WP can cause delamination during sintering and also affect the quality of the final laminate. In addition, in Figure 6.1 (a-b), it is possible to observe a large amount of pores and small defects. In Figure 6.1 (c, e) no delamination was noticed. It is possible to distinguish a uniform defect-free structure. During calendering two or more layers are laminated continuously and the edges (entering and final) are not sealed at the same time, like in warm

pressing, avoiding air bubbles to trap between the layers. Final pieces laminated by calendaring (FC and CC) showed adequate adhesion between layers after sintering. In Figure 6.1 (b, d, f) it may be seen that the electrolyte samples presented high density. Samples laminated by WP (Figure 6.1b) and FC (Figure 6.1d) showed small defects and pores. The micrographs of samples sintered at 1600°C clearly showed a significant grain growth, of about 3 μm , whereas the average particle size of the starting power was 0.45 μm .

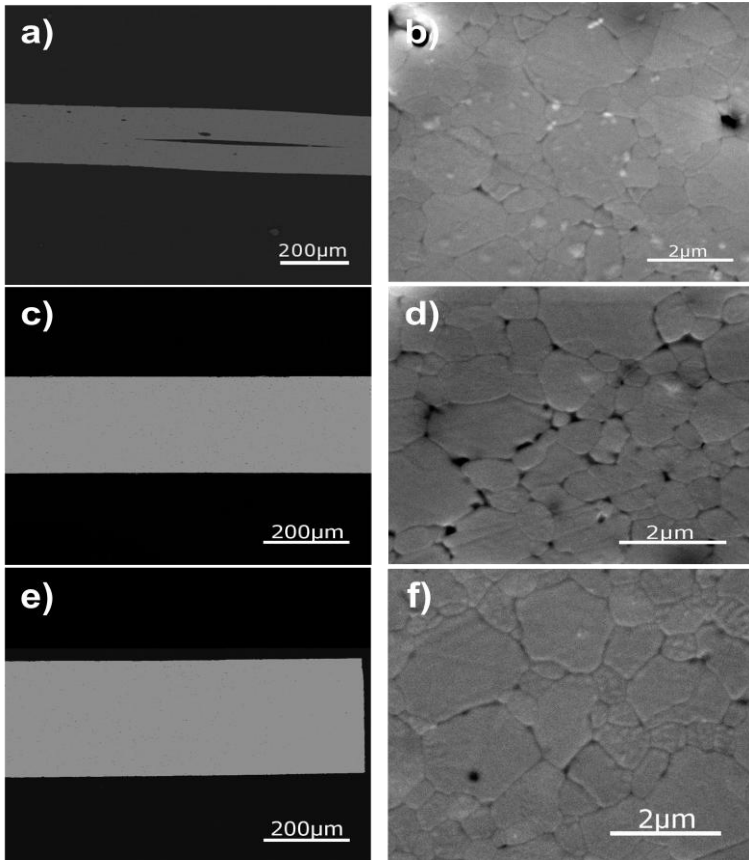


Figure 6.1 SEM micrographs the sintered laminates obtained by (a-b) Warm Pressing, (c-d) Free Calendaring and (e-f) Constrained Calendaring

As seen in Figure 6.2, warpage was observed in the samples laminated by WP (A), FC (B) and CC(C). This phenomenon can be

attributed to the residual stresses generated after lamination when the sample was removed from the matrix. Constrained calendaring allowed the production of laminates at low pressures and reduced deformation when compared to free calendaring and warm pressing. The quality of the final product is determined by quality of the laminate interface and its stability during thermal treatment, which is also determined by the lamination process [26].

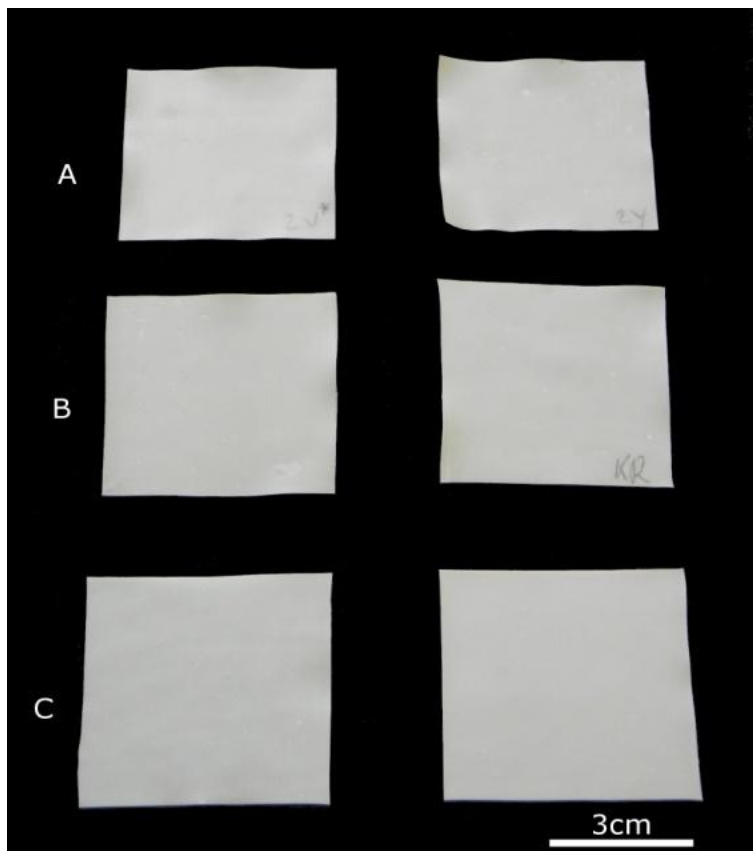


Figure 6.2 Sintered samples laminated by (A) warm pressing, (B) free calendaring and (C) constrained calendaring

6.4.3 Shrinkage of laminates after sintering

In this case, laminates with thickness between 150-200 μm were prepared by constrained calendaring. Thin laminates are desirable because the ionic conductivity of YSZ improves with the reduction of the thickness, which determines the performance of the cell. Figure 6.3 shows the percentage of thickness reduction of the laminates obtained by CC and after sintering by the three lamination methods. As can be seen, the highest percentage of thickness reduction after sintering, almost 20%, was obtained in the CC laminates. Moreover, a considerable reduction was attained by calendaring, around 11%. Both FC and CC samples showed similar reduction after lamination, around 9%. Laminates produced by WP showed no thickness reduction after lamination and almost 7% reduction after sintering.

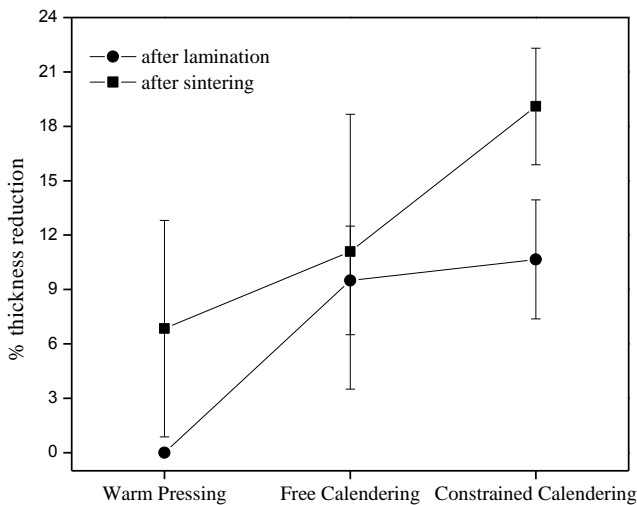


Figure 6.3 Percentage of thickness reduction after lamination and sintering

6.4.4 Porosity and density of sintered laminates

Figure 6.4 shows the theoretical density of the green and sintered species laminated by the three methods. The theoretical density of the green bodies laminated by both FC and CC was ~ 53 . Compared to WP

there was an increase of 3%. In the case of sintered samples, a large difference in theoretical density between the three lamination methods was observed. WP and FC laminated samples presented 93% and 94.3% theoretical density, respectively. A large increment, of almost 6%, was obtained in the CC laminates, showing ~99% theoretical density. The electrolyte samples were found to be well sintered at 1600°C corresponding to 93%, 94.3% and 99.5% theoretical density. These results are consistent to the microstructural analyses, where WP laminates showed a large amount of pores. True (picnometric) density and open porosity of the samples laminated by the three methods are summarized in Table 6.2.

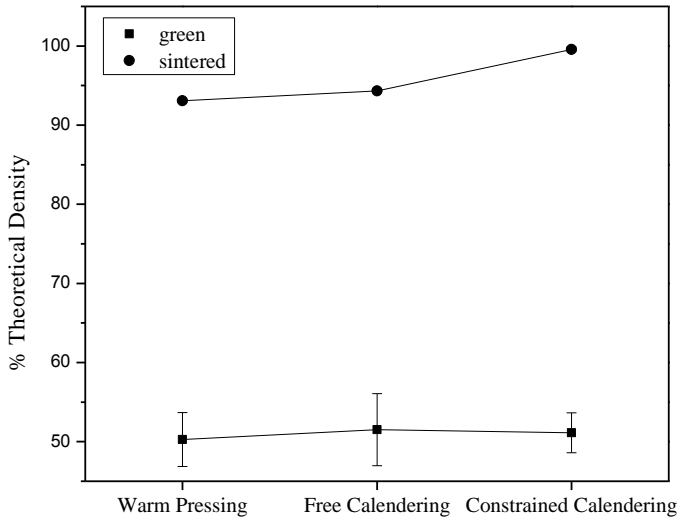


Figure 6.4 Theoretical density of green and sintered laminates.

Table 6.2. Porosity and density of the sintered laminates

	Surface Porosity [vol. %]	True Density [g cm ⁻³]
Warm Pressing	6.9±0.2	5.94±0.01
Free Calendering	5.7±0.1	5.95±0.01
Constrained Calendering	0.4±0.38	5.95±0.02

6.4.5 Mechanical behavior

In electrolyte-supported solid oxide fuel cells the electrolyte, which serves as a structural support, should have a high mechanical strength. Fracture strength values of three different laminates measured by ball-on-three-ball test are summarized in Table 6.3. As can be seen, the highest fracture strength was attained by the CC samples (~997 MPa). The maximum fracture strength achieved, 1.2 GPa, was obtained by one CC laminated sample. When comparing the fracture strength of the three different laminates, one can observe that the values of WP and FC laminates are very close. In comparison with these results, CC and WP samples can achieve higher fracture strengths as well as Weibull modulus. The Weibull modulus indicates how reliable the data are; the highest the modulus, the more reliable the results of the fracture strength. WP and CC laminates presented the same Weibull modulus, 8, as shown in Table 6.3, while for FC laminates the value was 6. Regarding to Weibull modulus, there is no statistical difference between the three lamination methods. However, the results are consistent to the microstructural results and porosity. Laminates with more dense structure showed higher fracture strength.

Table 6.3 Fracture strength, characteristic strength and Weibull modulus of the sintered laminates

	Fracture strength [MPa]	Characteristic strength [MPa]	Weibull modulus
Warm Pressing	987±170	1058	8
Free Calendering	957±172	1053	6
Constrained Calendering	997±164	1062	8

6.5 Conclusions

High dense 8YZS electrolytes were successfully prepared by aqueous tape casting followed by lamination. Laminates by warm pressing showed delamination due to open pores. A theoretical density of 93% and 94.3% and a fracture strength of ~986 and ~957 MPa was obtained by warm pressing and free calendering, respectively. Both warm-pressed and free calendered laminates presented warpage.

Samples prepared by constrained calendaring showed no delamination or warpage and attained a theoretical density of 99.5%. In this case, a fracture strength of ~997 MPa was achieved. According to the results obtained in this work, it is possible to conclude that high dense and flat 8YSZ electrolytes may be produced by aqueous tape casting followed by calendaring between metal plates. Constrained calendaring seems to be an alternative laminating process to overcome the disadvantages of free calendaring and warm pressing.

6.6 References

- [1] E. Keith, K. Ken, in: *Fuel cell electronics packaging*. 2007, Vol. 1, Ch. 5.
- [2] N. M. Sammes, R. Bove, J. Pusz, in: *Fuel Cell Technology*. 2006, Vol. 1, Ch. 1.
- [3] S. M. Haile. *Acta Mater.* 2003, 51, 5981.
- [4] N. Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.* 1993, 76, 563.
- [5] O. Yamamoto, *Electrochimica Acta*. 2000, 45, 2423.
- [6] J. P. P. Huijsmans, F.P.F. van Berkel, G. M. Christie, *J. Power Sources*. 1998, 71, 107.
- [7] S. D. Kim, S. H. Hyun, J. Moon, J-H. Kim, R. H. Song, *J. Power Sources*. 2005, 139, 67.
- [8] N. H. Menzler, F. Tietz, S. Uhlenbruck, H. P. Buchkremer, D. Stöver, *J. Mater. Sci.* 2010, 45, 3109.
- [9] Z. Wang, J. Qian, J. Cao, S. Wang, T. Wen, *J. Alloy Compd.* 2007, 437, 264.
- [10] F. H. Wang, R. S. Guo, Q. T. Wie, Y. Zhou, H.L. Li, S. L. Li, *Mater. Lett.* 2004, 58, 3079.
- [11] C. Xia, F. Chen, M. Liu, *Electrochem. Solid St.* 2001, 4, A52.
- [12] H-G. Park, H. Moon, S-C. Park, J-J. Lee, D. Yoon, S-H. Hyun, S-H. Kim, *J. Power Sources*. 2010, 195, 2463.
- [13] X. G. Capdevila, J. Folch, A. Calleja, J. Llorens, M. Segarra, F. Espiell, J.R. Morante, *Ceram. Int.* 2009, 35, 1219.
- [14] C. C. Wei, K. Li, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, 47, 1506.
- [15] B. C. H. Steele, A. Heinzl, *Nature*. 2001, 414, 345.
- [16] N. Sammes, Y. Du, in: *Fuel Cell Technologies: State and Perspectives*, 2005, Vol. 1, Ch. 2.
- [17] F. Tietz, H.-P. Buchkremer, D. Stöver, *Solid State Ionics*. 2002, 152-153, 373.
- [18] H. Moon, S. D. Kim, S. H. Hyun, H. S. Kim, *Int. J. Hydrogen Energ.* 2008, 33, 1758.

- [19] P. Timakul, S. Jinawath, P. Aungkavattana, *Ceram. Int.* 2008, 34, 867.
- [20] N. Q. Minh, K. Montgomery, in: *Solid Oxide Fuel Cells V*, 1997.
- [21] R. Doshi, B.W. Chung, J. Guan, G.R. Lear, K. Montgomery, E.T. Ong, N. Q. Minh, in: *Solid State Ionic Devices*, 1999.
- [22] N. Minh, A. Anumakonda, B. Chung. R. Doshi, J. Ferrall, J. Guan, G. Lear, K. Montgomery, E. Ong, J. Yamanis, in: *Solid Oxide Fuel Cells (SOFC VI)*, 1999.
- [23] N. Q. Minh, in: *High Temperature materials*, 2002.
- [24] N. Q. Minh, in: *Solid Oxide Fuel Cells IV*, 1995.
- [25] A. Börger, P. Supanic, R. Danzer, *J. Eur. Ceram. Soc.* 2002, 22, 1425.
- [26] A. Roosen, *Adv. Eng. Mater.* 2000, 2, 374.

7. ELECTROLYTE-SUPPORTED SOLID OXIDE FUEL CELL PROCESSED BY AQUEOUS TAPE CASTING AND CONSTRAINED CALENDERING⁴

7.1 Abstract

Electrolyte supported SOFCs were produced combining three different techniques: (1) aqueous tape casting, (2) constrained calendering and (3) screen printing. Rheological behavior of the anode and cathode slurries was evaluated. Slurries presented viscosities between 70 mPa s and 90 mPa s at shear rate of 100 s⁻¹ were obtained. Anode and cathode were printed on the calendared electrolyte, and showed thicknesses of ~40 μm, ~14 μm and 200 μm respectively. Anode porosity increased after reduction, presenting a value of 53%. Electrochemical performance was evaluated in a no-chamber direct flame set-up. Cell exhibited an open circuit voltage of 0.72 V and maximum power density of 1.95 mW/cm². No structural damage was observed after testing.

7.2 Introduction

The concern about finding environment friendly and more efficient energy conversion devices has been increase in the last few years. Fuel cells seem to be promising alternatives due to their high efficiency and low-emissions [1-4]. This technology is based on the direct production of electrical energy by the electrochemical combining reactions of a fuel and an oxidant through an ionic conducting electrolyte. There fuel cells are classified according to the electrolyte material, which determines the operation temperature. Fuel cells are also categorized into low and high temperature devices. Polymer electrolyte membrane fuel cell (PEM) is an example of a low temperature cell commonly used for mobile and portable applications while solid oxide fuel cell (SOFC) and molten carbonate fuel cell (MCFC) are high temperature devices aimed to stationary heat and power generation [5-7]. SOFCs have attracted attention owing to their higher efficiency compared to other fuel cells, their wide operation temperature range, between 700 and 1000°C, and their flexibility related to fuel characteristics. The ionic conductivity and density of the material determined the performance of the cell and therefore its efficiency. Two porous electrodes and a dense electrolyte are the basic components of a SOFC [8-10]. In the porous surface of the

⁴ Submitted to publication.

cathode, oxygen atoms are reduced by electrons and diffused through the electrolyte via vacancies to the anode. Oxygen ions react with the fuel and electrons are released to an external circuit, and electricity is produced.

SOFC fabrication has been widely explored and many processing techniques have been developed for the production of these devices. Tape casting is the most used technique to produce the electrolyte for planar electrolyte-supported SOFC. With this technology it is possible to obtain films with different thickness, varying between 10 μm to a few mm [11]. Generally, two or more cast tapes are laminated to produce dense SOFC electrolytes. The most used lamination method is warm pressing [2,10], but there are alternative techniques like calendering that seem to show better results regarding layers adhesion and thickness reduction as showed in chapter 5. Calendering basically consists on passing some material through two rolls with a determined pressure. Some calendering devices allow controlling also the temperature and rolling speed, as reported by Minh and Montgomery [12-16]. However, these authors used calendering for direct fabrication and lamination of multilayer structures without previous producing of single tapes. In their processes, a ceramic mass is rolled to produce a laminate with two or more layers.

Anode and cathode layers deposition can be done by several techniques like spray pyrolysis, spray coating, slurry coating, screen printing, among others [17-19]. Screen printing is one of the most widely used techniques to deposit thin layers on ceramic substrates. This method offers a suitable, low-cost and easy way to fabricate homogeneous thin layers. Organic systems are commonly used due to their high stability and tolerance to temperature and humidity changes. Water-based dispersions offer a more environmental friendly option [19-22].

Multilayer structures fabricated with different materials develop stresses in each layer during co-sintering causing defects such as camber, cracks and delamination. Camber can be controlled by applying determined load to the sample during or after sintering, as reported by Mücke *et al.* [2], Park *et al.* [23] and Fischer *et al.* [3]. Co-sintering is a low-cost process that has been broadly used to produce SOFC [23].

The aim of the present work was to fabricate an entire electrolyte supported SOFC combining aqueous tape casting, constrained calendering, screen printing and co-firing processes. Curvature of the laminate was determined. Microstructure of the cell before and after

electrochemical characterization was analyzed. Porosity of the anode and cathode was calculated.

7.3 Experimental procedure

The entire procedure for producing solid oxide fuel cell used in this work is presented in Figure 7.1. Each step as well as the materials employed is duly described in the following sections.

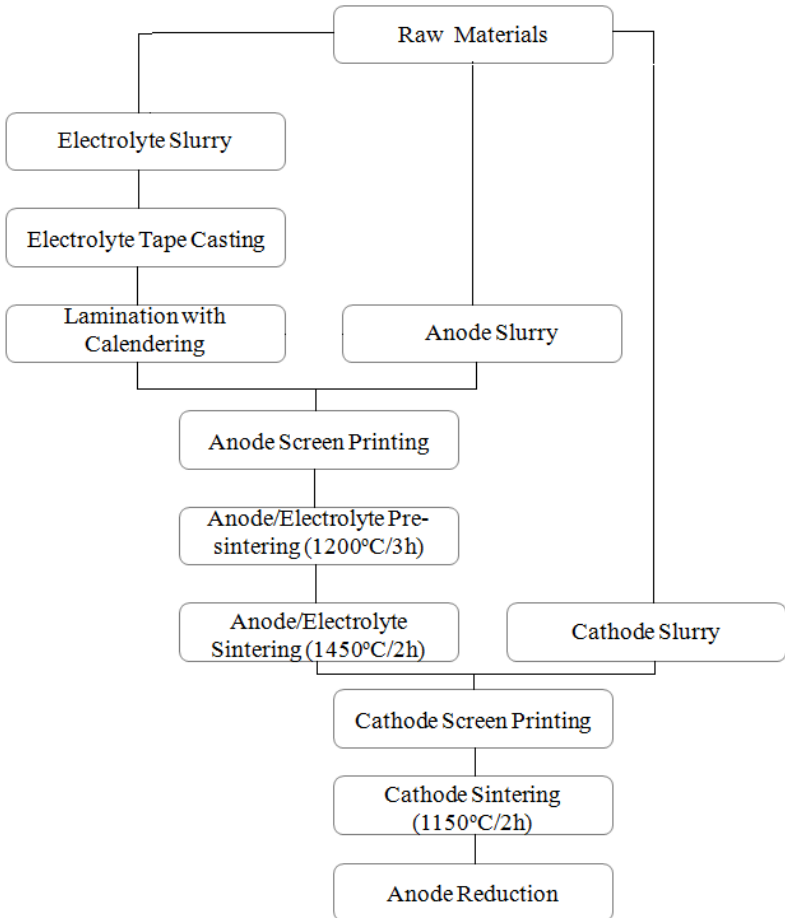


Figure 7.1 SOFC processing route

7.3.1 Materials

Commercially available powders were employed in this work. In Table 7.1 presents all raw materials as well as used to prepare the three SOFC components (anode, cathode and electrolyte). Additives are presented in Table 7.2.

Table 7.1 Materials

Material	Manu- facturer	Mean Size (μm)	Purity (%)	Use
Yttria-stabilized zirconia (8%mol) (YSZ)	Sigma Aldrich	0.45	99.9	Electrolyte
Nickel oxide (NiO)	Sigma Aldrich	1.2	99	Anode
Lanthanum strontium manganite ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$) (LSM)	Sigma Aldrich	1.3	99	Cathode

Table 7.2 Additives

Material	Manufacturer	Use
Mowilith LDM 6138 (styrene-acrylic latex emulsion)	Clariant	Binder
Darvan 821A (ammonium polyacrylate)	Vanderbilt	Dispersant
Antifoamer A, (silicone base emulsion)	Sigma Aldrich	Antifoamer
Coconut diethanolamide	Stepan	Surfactant
Iso-propylic alcohol	Maia	Solvent
Cornstarch	Unilever	Pore former

7.3.2 Slurry Preparation

SOFC anode, cathode and electrolyte were prepared based on aqueous slurries. Slurries with 55 wt% solids were de-agglomerated by ball milling in de-ionized water with addition of 1 wt% dispersant. After 24h de-agglomeration, binder, antifoamer, surfactant and solvent were added and the slurry was mixed by ball milling for further 30 min. In Table 7.3, the compositions of the slurries of the electrolyte, of the anode and the cathode are shown.

Table 7.3 Electrolyte, anode and cathode Slurry composition

Component	Electrolyte (% wt.)	Anode (%wt.)	Cathode (%wt.)
8YSZ	55	19,5	27,5
NiO	---	30	---
LSM	---	---	27,5
Pore former	---	5,5	---
Binder	25	25	25
Dispersant	1	1	1
Anti-foam	0,5	0,5	0,5
Surfactant	0,5	0,5	0,5
Solvent	1	1	1
De-ionized water	17	17	17

7.3.3 Tape casting

Electrolyte slurry was cast at 25°C by a tape casting machine (CC-1200, Mistler) with a moving film of polyethylene terephthalate carrier coated with a fine silicon layer (Mylar G10JRM, Mistler). A casting speed of 6 cm/min was used and the gap between the blade and the carrier was adjusted manually. Green tapes were dried at 25°C for 24 h.

7.3.4 Lamination

Lamination by calendaring was carried out in a calender (CA 5, Sumet Messtechnik, Germany) with a linear pressure of 10 N·mm⁻¹, a temperature of 40°C and a role speed of 10 m·s⁻¹. Two sheets were laminated and laid: one in the cast direction and the other perpendicular

to the cast direction. Tapes were placed between two copper flat sheets with 0.5 mm thickness and passed through calendar rolls.

7.3.5 Screen Printing of anode and cathode

The anode was printed on the top side of the green laminated electrolyte and the cathode on the opposite side of sintered electrolyte/anode. After printing, anode and cathode layers were dried for 24 h at 25°C. Anode and cathode were deposited on the electrolyte by screen printing. Two different screen printing mesh openings (137 and 305, respectively) were used. Preliminary tests were performed, and only the 137 mesh screen showed suitable results, so that further experiments were conducted with this screen. Ten printing passes were done during each printing process. Two printing process were performed on each sample, and the drying time at room temperature between printing process was 12h.

7.3.6 Thermal treatment

Thermal treatments were developed based on thermogravimetric and differential scanning calorimetry analyses (*DSC*, Netzsch *DSC* 404 F1, Germany) and dilatometric tests (DIL 402 C, NETZSCH, Germany). Both tests were performed in air atmosphere at a heating rate of 5°K/min. Constrained sintering was used to sintered the half cell (anode/electrolyte). Half cells were laid into a sandwich arrangement based on sintered zirconia thin sheets. Samples were in direct contact with the zirconia structure. Tzeng and Jean; and Lin and Jen [24-25] reported a similar procedure. No additional load were used. Debinding and sintering were carried out in two different steps. An electrical heated furnace (J200, JUNG) was used in the debinding/pre-sinterization step in air atmosphere. The second step was made in an electrical furnace.

7.3.7 Characterization

Rheological measurements were made to in a rheometer (Haake Mars, Thermo) in order to evaluate the rheological behavior of the slurries. Analyses were performed with a cone-plate geometry at 25°C with a shear rate from 0 to 1000 s⁻¹.

Microstructure of sintered cells was analyzed by scanning electron microscopy (SEM, Quanta 200, FEI). Some SEM samples were polished up to a 1 μm diamond finish prior to sputtering with gold.

Porosity of the anode before and after reduction and of the cathode was evaluated by image analysis using ImageJ software. Curvature of co-sintered samples was calculated by [26]

$$\frac{1}{R} = \frac{8(d - T)}{D^2 + 4(d - T)T + 4(d - T)^2} \quad (1)$$

where D is the diameter, T the thickness and d the deflection of the sample as shown in Figure 7.2

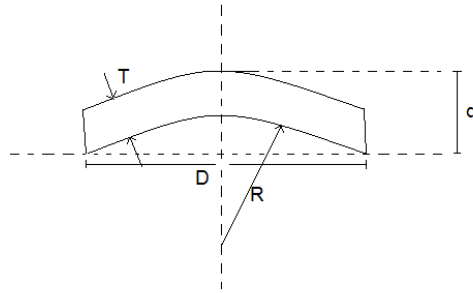


Figure 7.2 Scheme for calculating curvature

Electrochemical characterization of the complete cell was performed in a Fuel Cell Test System (855 SOFC Test, Scribner, USA).

7.4 Results and discussion

7.4.1 Rheology

Like in other ceramic processes, in screen printing rheological behavior helps to define the adequate properties for a good printability of the slurry on the substrate. Figure 7.3 presents the rheograms of both LSM and NiO slurries. No specific viscosity values are predetermined for screen printing slurries. Hansch *et al.* [27] reported suitable values between 1-10 mPa·s, whereas Ried *et al.* [20] found that viscosities from 4 to 12 Pa·s at 100 s^{-1} had suitable printability. From the rheological study shown in Figure 7.3 it can be determined that LSM and NiO slurries had a viscosity of 70 and 90 mPa·s, respectively, at a shear rate of 100 s^{-1} . The slips were deposited on the laminated green electrolyte and both showed adequate printability.

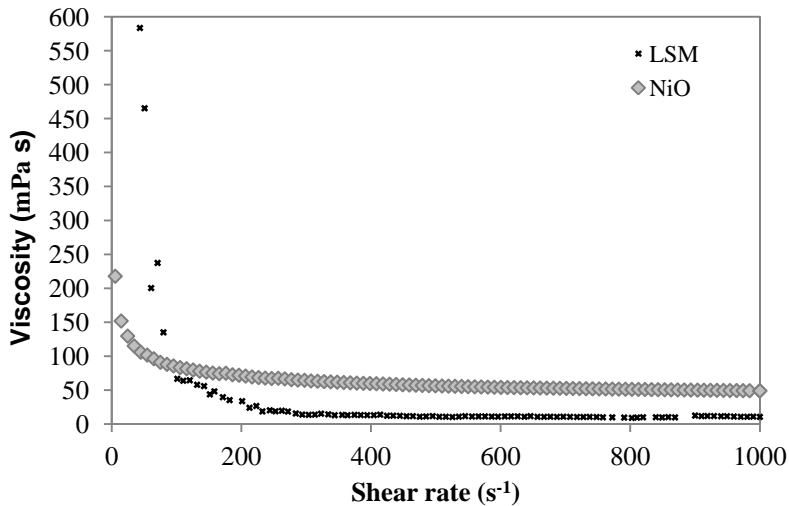


Figure 7.3 Viscosity vs. shear rate LSM and NiO slurry

7.4.2 Characterization of electrolyte tapes and anode films

Thermal degradation of organic components and sintering behavior were investigated by TGA and DSC analysis. Figure 7.4 and Figure 7.5 show a typical TGA/DSC analysis of the electrolyte tape and the anode film respectively. From Figure 7.4 it is possible to see that the most significant mass loss occurs between 200 and 350°C. An abrupt mass loss of about 15 wt.% at 300°C-350°C and an intense exothermic peak at 350°C can be observed. This corresponds to major thermal degradation of most of the organic compounds present in the tape. Other exothermic peak at 450°C in combination with a slightly mass loss of 3 wt.% corresponds to the burnout of the remaining organic components. On the contrary in Figure 7.5 only one exothermic peak at 400°C can be observed. The main mass loss of about 24 wt.% in the NiO film occurs between 200°C and 400°C as seen in Figure 2.

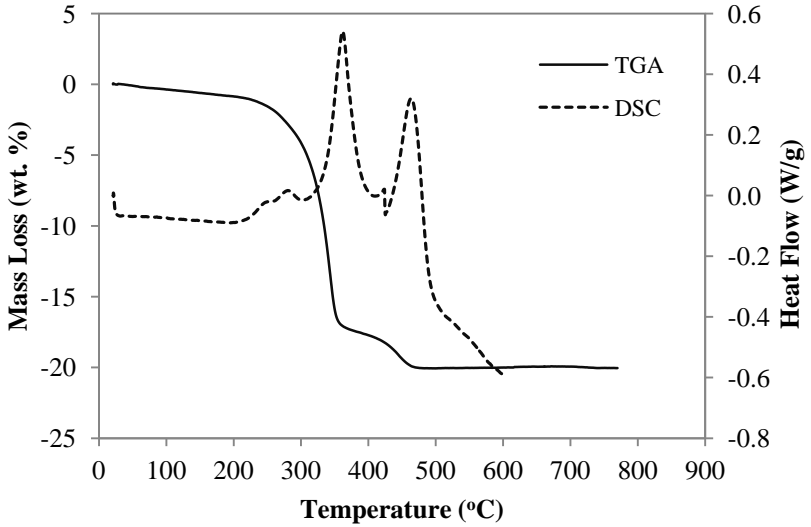


Figure 7.4 TGA/DSC YSZ tape

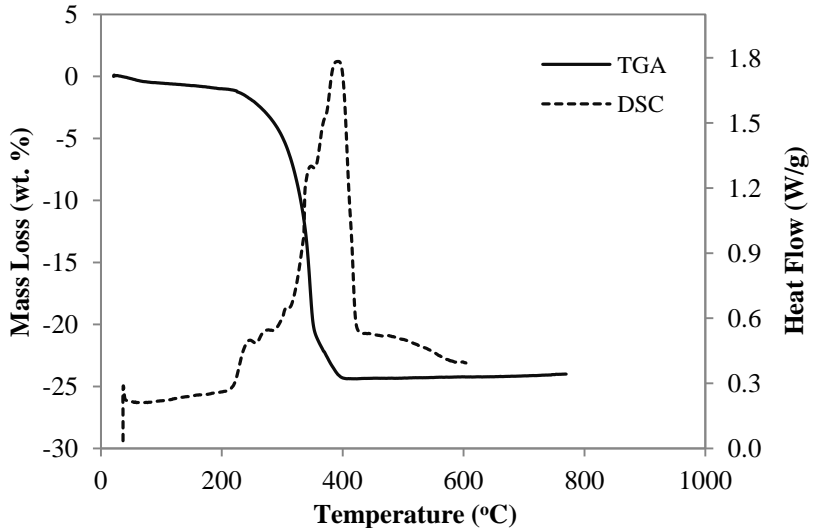


Figure 7.5 TGA/DSC NiO film

Figure 7.6 presents the shrinkage curves of the electrolyte (YSZ) and anode (NiO). As observed, both YSZ tape and NiO film start sintering at $\sim 1180^{\circ}\text{C}$. Between 1200°C and 1400°C the shrinkage behavior of the

two materials is quite similar. In this temperature interval NiO and YSZ shrunk about 12%.

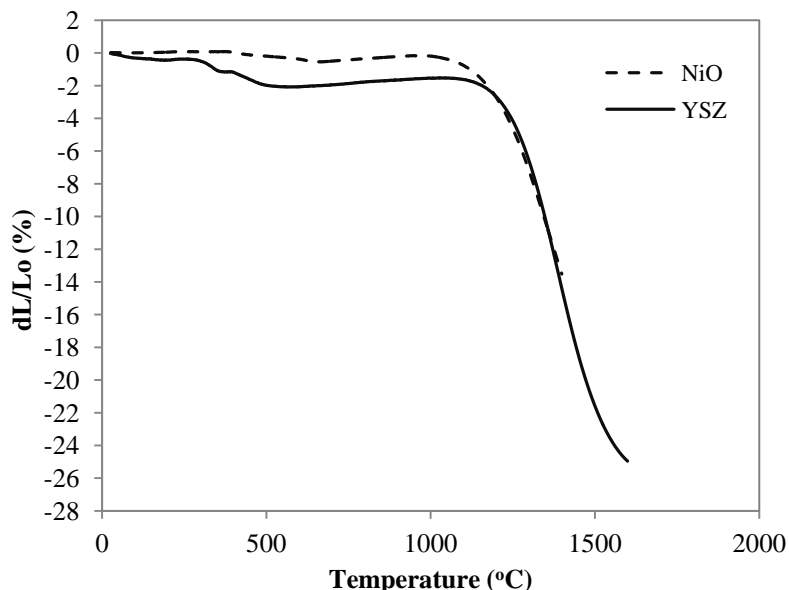


Figure 7.6 Dilatometry of electrolyte tape and anode film

Based on the TGA/DSC and dilatometric analyses, pre-sintering and sintering cycles were developed. According to total degradation of the organic components, heating rate should be very slow until at least 500°C. Sintering temperature of the half cell was determined to be 1450°C. Debinding of the half cell was performed by heating up to 550°C with the rate of 0.5°C min⁻¹ and holding time of 1 h. The laminates were then pre-sintered up to 1200°C at 5°C min⁻¹. After holding time of 3 h, the laminates were cooled down at 5°C min⁻¹. Sintering occurs at 1450°C at a heating rate of 5°C/min with a dwell time of 3 h. The samples were then cooled down to 25°C at 5°C/min.

7.4.3 Half cell

Half cells were processed by aqueous tape casting, calendaring and screen printing. Two YSZ tapes were laminated at 40°C with a linear pressure of 10 N mm⁻¹ with a roll speed of 10m s⁻¹. After lamination, an anode layer was deposited by screen printing on one of

the laminated electrolyte surface. Anode layer were dried at 25°C for 24 h. The anode processing was repeated after the first drying period. Green half cell was pre-sintered at 1200°C and then sintered at 1450°C. The use of loads during co-sintering facilitate to control bending in multilayer devices. In this work sintered zirconia laminates of 1.7 g with a thickness of 150 μm were used as load during pre-sintering and sintering cycles. Figure 7.7 shows a side view of an as-sintered half-cell. As observed, samples presented a flat surface. Flatness is a very important condition for planar SOFC. Cell with flat surface can easily assemble into stacks of a large number of units [2]. Curvature of 10 samples was calculated from equation (1) and the results are displayed in Table 7.4. A mean curvature value of $3.4\pm 1.9 \text{ m}^{-1}$ was found.

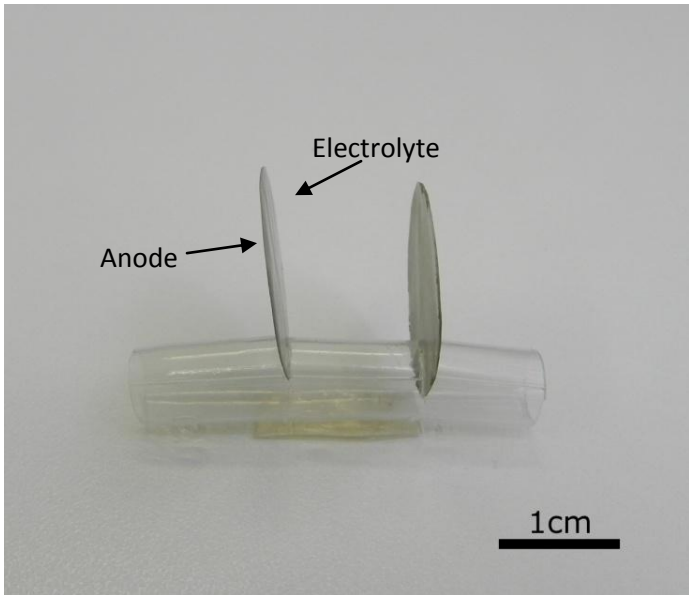


Figure 7.7 Half Cell after sintering

Table 7.4 Curvature of half cell after sintering

Diameter (D) [mm]	Thickness (T) [mm]	Deflection (d) [mm]	Curvature (1/R) [m^{-1}]
19.76 ± 0.26	0.29 ± 0.08	0.48 ± 0.16	3.4 ± 1.9

7.4.4 Complete SOFC

Complete SOFC were produced by the final printing of the cathode layer on the other surface of the electrolyte. Cathode was deposited after sintering of half cell by screen printing. LSM slurry with lower viscosity as the NiO slurry permeates the screen more easily. For that reason cathode was deposited by passing LSM slurry only two times on the screen. After cathode printing, sample was dried at 25°C for 24 h and then sintered at a heating rate of 1°C/min until 450 °C and a dwell time of 1 h, and then heated up to 1150°C at 3°C/min and a dwell time of 3 h. Anode reduction was carried out in inert atmosphere of 10% hydrogen and 90% nitrogen at 800°C for 8h. Figure 7.8 presents the SOFC after anode reduction. The anode and the cathode sides are shown on the right and left side of the image, respectively.

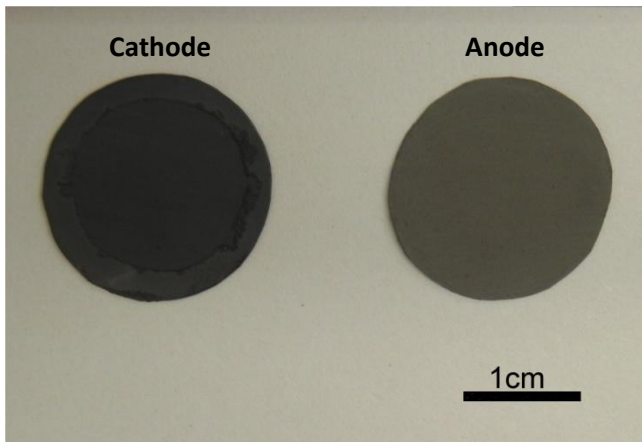


Figure 7.8 Reduced-anode SOFC

SEM characterization of the cross-section of the SOFC was done to investigate the interface between layers. Good adhesion between electrolyte-anode and electrolyte-cathode are required for a better performance of the cell. Even small defects as cracks can compromise the efficiency of the cell during operation as well as the mechanical stability. Figure 7.9 shows the fracture of the SOFC after reduction. As observed no structural defects can be seen along the whole sample. Structural electrolyte presents a homogeneous structure with no visible interface between laminated layers. Porous anode and cathode layers and a dense electrolyte are also evidenced.

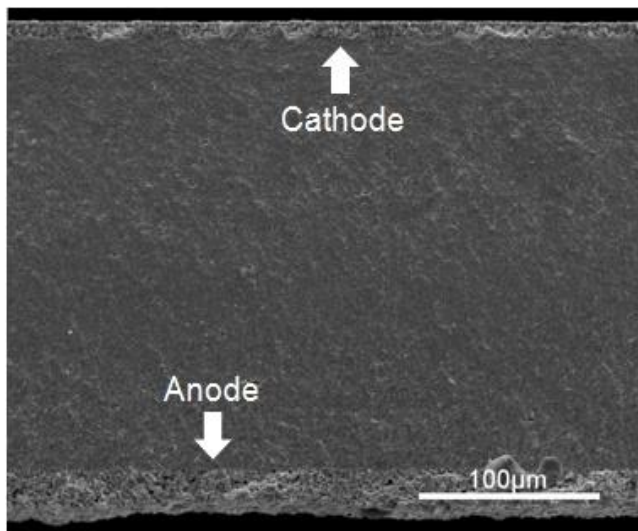


Figure 7.9 Electrolyte supported SOFC

Interfaces of anode-electrolyte and cathode-electrolyte are shown in Figure 7.10 and 7.11, respectively. A good adhesion between layers can be observed leading to a good interaction between electrolyte and electrodes during cell operation. No delamination can be seen after sample fracture which demonstrates the mechanical stability of the produced cells. Anode and cathode porous layers can be more clearly evidenced in Figures 7.10 and 7.11. Porosity of the anode before and after reduction and of the cathode was calculated by image analysis. Figure 7.12 shows the calculated porosity percentage values of the electrodes.

Before reduction, anode presented a porosity of about 28%. A considerable increment of porosity of 25% was observed in the anode after reduction, presenting 53% porosity, which is adequate for SOFC applications. This estimation considers open and closed porosity. On the other hand the cathode exhibited a porosity of 28%.

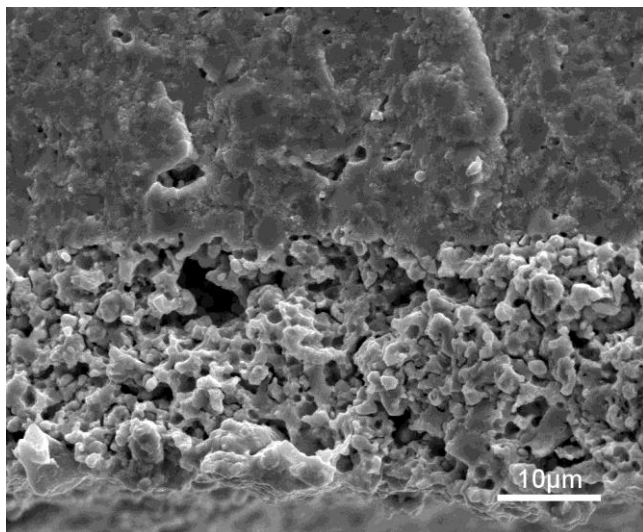


Figure 7.10 Interface anode-electrolyte

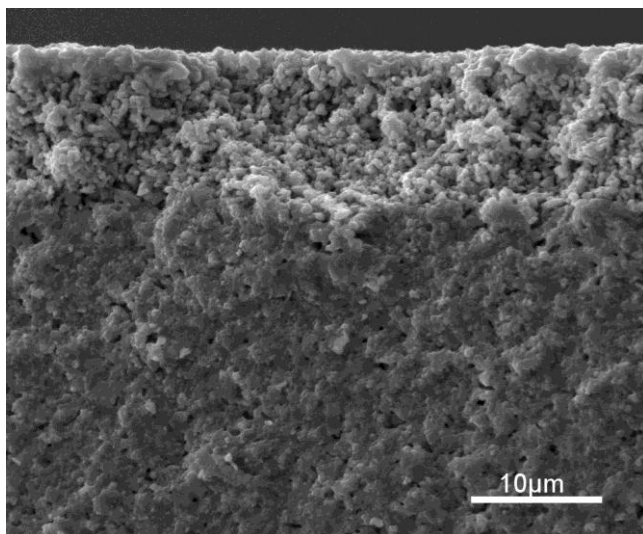


Figure 7.11 Interface cathode-electrolyte

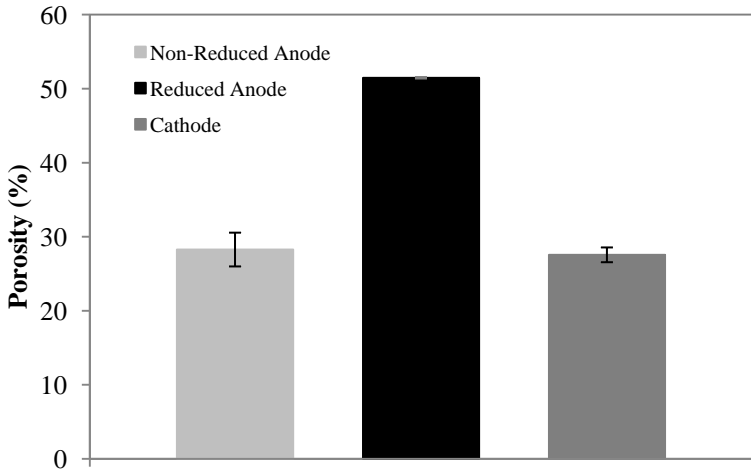


Figure 7.12 Porosity of the electrodes

In Figure 7.13 each layer thickness is shown. Anode, electrolyte and anode presented a thickness of 14 μm , 200 μm and 40 μm , respectively. According to Haile [5] typical values for electrolyte-supported SOFC are up to 50 μm for the cathode, up to 200 μm for the electrolyte and up to 40 μm for the anode.

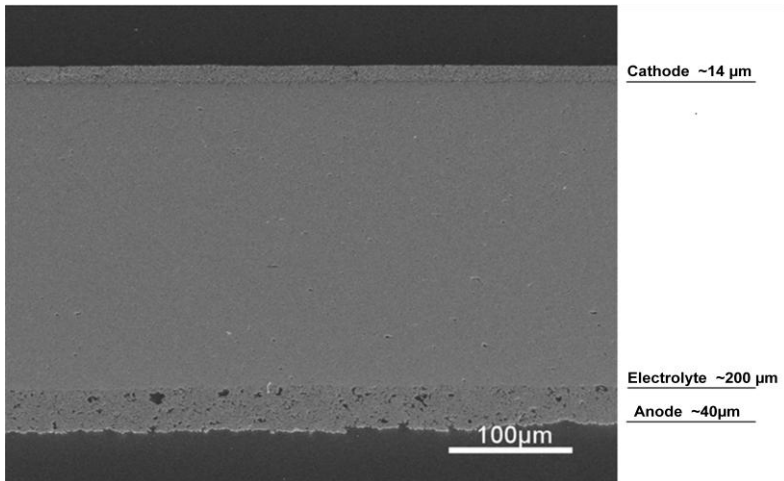


Figure 7.13 Layer thickness - Electrolyte supported SOFC

7.4.5 Electrochemical characterization

The evaluation of the performance of the cell was done by electrochemical testing in a no-chamber set-up. As described by Wang et al. [28] a fuel, in this case methanol, is burned and the resulted flame is used not only as source of heat but also as fuel provider for the cell. Figure 7.14 show images of the set-up where the electrochemical test was carried out. The cell was disposed facing the anode to the flame front above the flame rich in hydrogen and carbon monoxide used as fuel for cell. The cathode located on the top was exposed to ambient air. Silver paste and wires were used as current collectors.

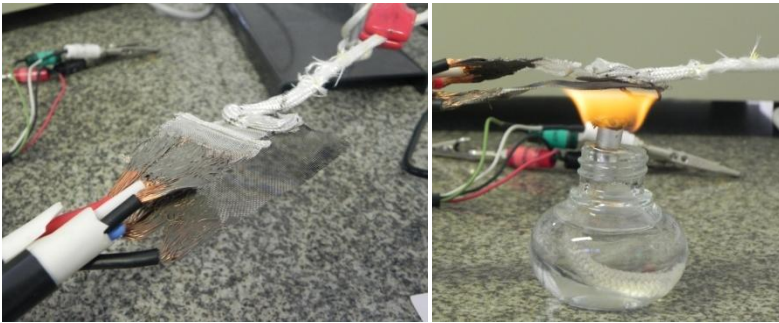
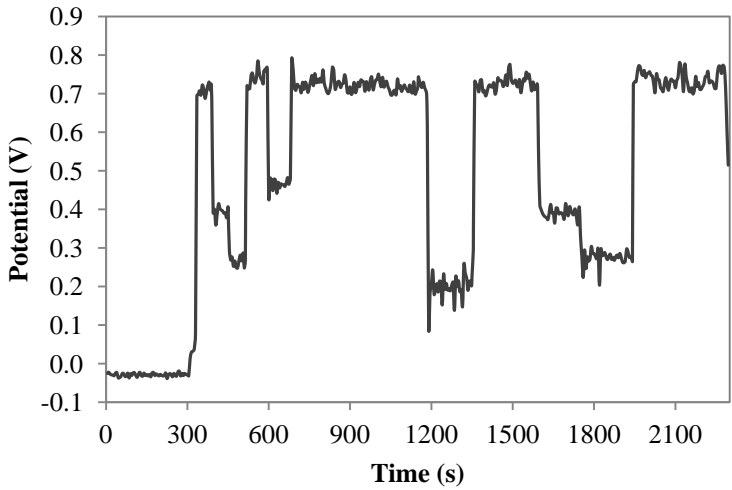


Figure 7.14 Electrochemical test

The cell potential of the cell is presented in Figure 7.15. Test was performed at 680°C for 40 min and different electronic loads were applied during electrochemical characterization. Relatively good stability of the potential was observed by performing tests for many times. The polarization curve shown in Figure 7.16 was obtained based on the data tests from Figure 7.15.



. **Figure 7.15** Potential vs. time curve operation for different applied electronic loads on the cell

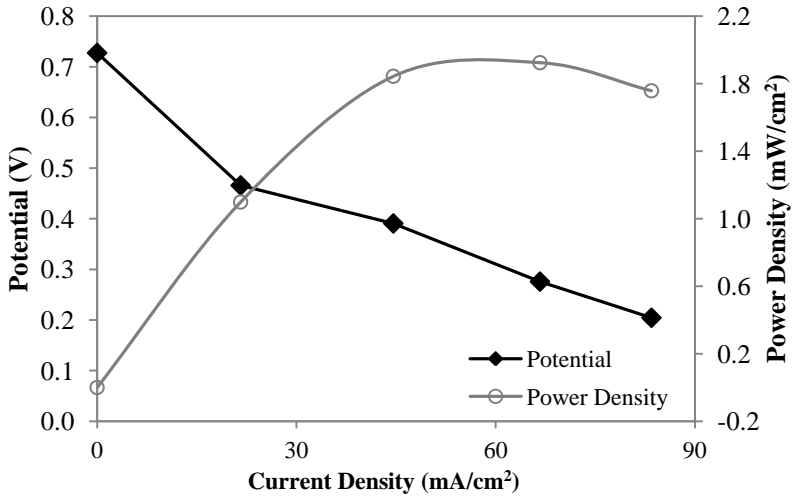


Figure 7.16 Polarization curves

Figure 7.16 shows characteristic polarization curves. An open circuit voltage (OCV) of 0.72 V was obtained. The maximum power density was observed to be at 1.95 mW/cm². These low values can be attributed to the low operation temperature used during electrochemical

test, 680°C, as well as the predominance of the activation polarization over the ohmic and concentration polarization. Electrolyte-supported cells, due to their electrolyte thickness, need to operate at higher temperatures in order to improve the ionic conductivity of the YSZ.

Microstructure of the cell after electrochemical test was evaluated by SEM. Figure 7.17 presents an image of the cell, where it is possible to see that carbon was deposited on the anode surface. This happens when hydrocarbon fuels are directly used on the cell operation.

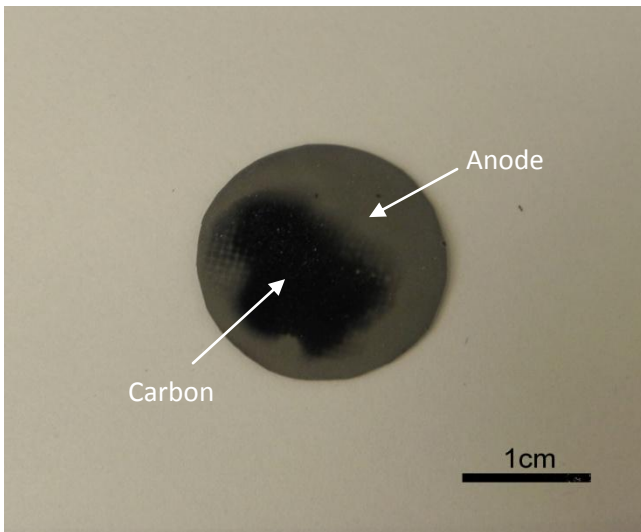


Figure 7.17 SOFC after electrochemical test

Figure 7.18 presents the cross-section SEM microstructure of the after testing cell. It was verified that no structural damage of the cell occurs during electrochemical tests. No delamination between anode-electrolyte-cathode layers was found.

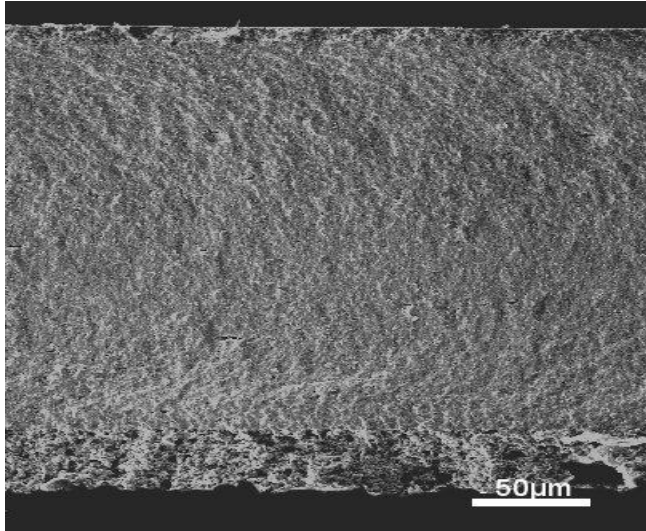


Figure 7.18 SOFC microstructure after electrochemical test

7.4.6 Electrochemical characterization of a commercial cell

A commercially available electrolyte supported cell (NexTech., USA) with active area of 30 cm^2 ($5 \times 6 \text{ cm}$) was tested in a SOFC test station (855 SOFC Test Station, Scriber Associates, USA). This equipment contains three mass flow meters for controlling the flows of oxidant (air), fuel (H_2) and the inert gas for dilution in the anode (N_2). It also has a humidifier, where the temperature of the water is controlled. The cells are placed in a furnace using a fixture in stainless steel, where the flows are drawn for the anode and the cathode. The tests were run at atmospheric pressure.

The NiO anode was reduced using a mixture of 5% hydrogen and 95% helium at $820 \text{ }^\circ\text{C}$. The flow in the cathode was air at 100 ml/min , and in the anode the total flow was constant at 150 ml/min . Nitrogen was initially used, and gradually replaced by the hydrogen mixture, according to the change in the open circuit voltage. Only slight OCV changes were allowed during reduction, by controlling the addition of hydrogen. After reduced, the cell was electrochemically tested at 820°C .

Figure 7.19 shows the polarization curves of the commercial cell. An open circuit voltage (OCV) of 0.4 V was obtained and the maximum

power density was 7.7 mW/cm^2 . This cell presented better electrochemical performance due to the better test conditions.

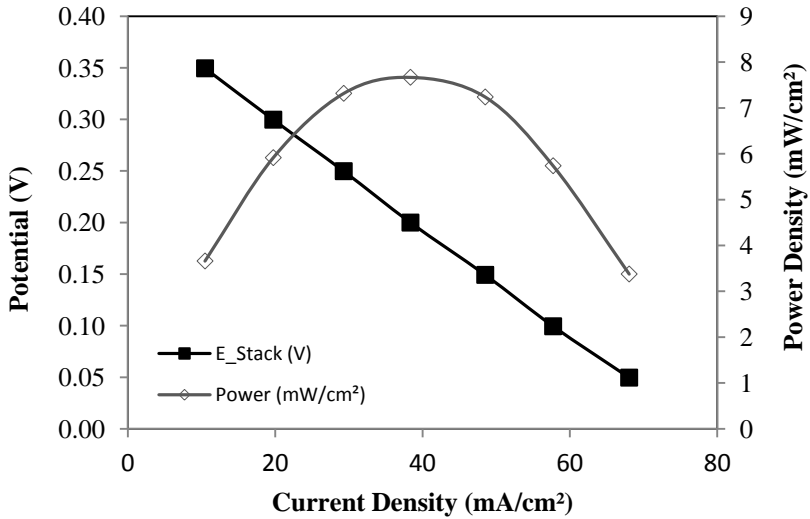


Figure 7.19 Polarization curves of commercial SOFC

The microstructure of the commercial cell was also evaluated by scanning electron microscopy after electrochemical test. In Figure 7.20 it is possible to see a clearly damaged structure, caused probably by the thermal cycle during electrochemical test. In comparison with Figure 7.18, the commercial cell showed no mechanical stability during and after testing, even though when tested in better conditions.

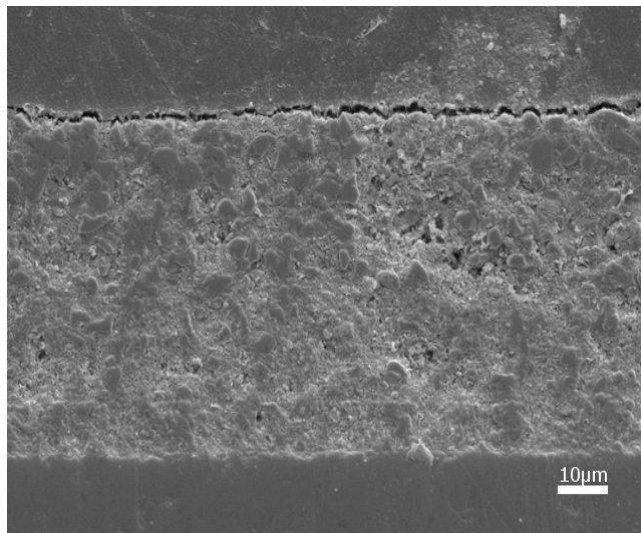


Figure 7.20 Microstructure after electrochemical test of the commercial SOFC

7.5 Conclusions

A complete electrolyte-supported solid oxide fuel cell was successfully produced by the combination of aqueous tape casting, constrained calendaring and screen printing. NiO and LSM slurries showed suitable rheological behavior presenting viscosities of 90 mPa·s and 70 mPa·s at a shear rate 100 s^{-1} , respectively. Screen printing is a low-cost alternative to deposit thin layers. Anode and cathode were successfully printed on the electrolyte. After sintering no delamination was observed. The use of loads during sintering allowed producing flat planar SOFC. Reduction process caused an increment in the porosity of the anode from 28% to 53%; cathode presented a final porosity of 28%. Cathode, electrolyte and anode presented a thickness of ~ 14 , ~ 200 and $\sim 40 \text{ }\mu\text{m}$, respectively. A no-chamber set-up is a simple, rapid and good alternative to perform electrochemical test on solid oxide fuel cells. Although the electrochemical performance of the cell was low due to the difficult conditions, the OCV presented by the cell was appropriate. No structural damage was found in the cell after electrochemical test, showing a good mechanical stability to changes. Commercially available electrolyte supported cell showed better electrochemical performance, but suffer serious structural damage during and after test, showing no mechanical stability and a short life time.

7.6 References

- [1] SAMMES, N. M., BOVE, R., PUSZ, J. Solid oxide fuel cells. In: SAMMES, Nigel. Fuel cell technology. Germany: Springer, 2006, p. 1-26.
- [2] MÜCKE, R., MENZLER, N. H., BUCHKREMER, H. P., STÖVER, D. Cofiring of thin Zirconia Films During SOFC Manufacturing. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 92, p. S95-S102, 2009.
- [3] FISCHER, W., MALZBENDER, J., BLASS, G., STEINBRECH, R.W. Residual stresses in planar solid oxide fuel cells. **J. Power Sources**, v. 150, p. 73-77, 2005.
- [4] VARGA, A. Introduction to fuel cell technology. In: EASLER, Keith, KUANG, Ken. Fuel cell electronics packaging. New York: Springer, 2007, p. 1-32.
- [5] HAILE, S. M. Fuel cell materials and components. **Acta Mater.**, v. 51, p. 5981-6000, 2003.
- [6] MINH, N. Q. Ceramic Fuel Cells. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 76, p. 563-588, 1993.
- [7] YAMAMOTO, O. Solid oxide fuel cells: fundamentals aspects and prospects. **Electrochim Acta.**, v. 45, p. 2423-2435, 2000.
- [8] KIM, S. D., HYUN, S. H., MOON, J., KIM, J.-H., SONG, R. H. Fabrication and characterization of anode-supported electrolyte thin films for intermediate temperature solid oxide fuel cells. **J. Power Sources**, v. 139, p. 67-72, 2005.
- [9] HUIJSMANS, J. P. P., van BERKEL, F.P.F., CHRISTIE, G. M. **J. Power Sources**, v. 71, p. 107-110, 1998.
- [10] MENZLER, N. H., TIETZ, F., UHLENBRUCK, S., BUCHKREMER, H. P., STÖVER, D. Materials and manufacturing technologies for solid oxide fuel cells. **J. Mater. Sci.**, v. 45, p. 3109-3135, 2010.
- [11] SAMMES, N., DU, Y. Intermediated-Temperature SOFC Electrolytes. In: SAMMES, N. SMIRNOVA, A. VASYLYEV, O. Fuel Cell Technologies: State and Perspectives. Netherlands: Springer, 2005, p. 19-34.
- [12] MINH, N. Q., Montgomery, K. Performance of reduced-temperature SOFC stacks. **Solid Oxide Fuel Cells V**, 1997.
- [13] DOSHI, R., CHUNG, B.W., GUAN, J., LEAR, G.R., MONTGOMERY, K., ONG, E.T., MINH, N. Q. Solid state devices on thin-film zirconia electrolytes. **Solid State Ionic Devices**, 1999.

- [14] MINH, N., ANUMAKONDA, A., CHUNG, B., DOSHI, R., FERRALL, J., GUAN, J., LEAR, G., MONTGOMERY, K., ONG, E., YAMANIS, J. Development of reduced-temperature solid oxide fuel cell power systems. **Solid Oxide Fuel Cells (SOFC VI)**, v. 6, 1999.
- [15] MINH, N. Q. Recent developments in material science and technology for solid oxide fuel cells. *High Temperature Materials*, 2002.
- [16] MINH, N. Q. Development of thin-film solid oxide fuel cells for power generation applications. **Solid Oxide Fuel Cells**, v.4, 1995.
- [17] RUPP, J.L.M., GAUCKLER, L.J. Microstructures and electrical conductivity of nanocrystalline ceria-based thin films. **Solid State Ionics**, v. 177, p. 2513-2518, 2006.
- [18] LIU, Y., HASHIMOTO, S., NISHINO, H., TAKEI, K., MORI, M. Fabrication and characterization of a co-fired $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ cathode-supported $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ thin-film for IT-SOFCs. **J. Power Sources**, v. 164, p. 56-64, 2007.
- [19] ZHAO, L., HUANG, X., ZHU, R., LU, Z., SUN, W., ZHANG, Y., GE, X., LIU, Z., SU, W. Optimization on technical parameters for fabrication of SDC film by screen-printing used as electrolyte in IT-SOFC. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 69, p. 2019-2024, 2008.
- [20] RIED, P., LORENZ, C., BRÖNSTRUP, A., GRAULE, T., MENZLER, N., SITTE, W., HOLTAPPELS, P. Processing of YSZ screen printing pastes and the characterization of the electrolyte layers for anode supported SOFC. **J. Europ. Ceram. Soc.**, v. 28, p. 1801-1808, 2008.
- [21] PIAO, J., SUN, K., ZHANG, N., XU, S. A study of process parameters of LSM-YSZ composite cathode films prepared by screen printing. **J. Power Sources**, v. 175, p. 288-295, 2008.
- [22] HOTZA, D., GREIL, P. Review: aqueous tape casting of ceramic powders. **Mater. Sci. Eng.**, v. 202, p. 206-217, 1995.
- [23] PARK, H. G., MOON, H., PARK, S. C., LEE, J. J., YOON, d., HYUM, S. H., KIM, D. H. Performance improvement of anode-supported electrolytes for planar solid oxide fuel cells via tape-casting/lamination/co-firing technique. **J. Power Sources**, v. 195, p. 2463-2469, 2010.
- [24] TZENG S. Y., JEAN, J. H. Stress Development during Constrained Sintering of Alumina/Glass/Alumina Sandwich Structure. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 85, n. 2, p. 335-340, 2002.
- [25] LIN, Y. C., JEAN, J. H. Constrained Densification Kinetics of Alumina/Borosilicate Glass+Alumina/Alumina Sandwich Structure. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 85, n. 1, p. 150-154, 2002.

[26] American Society for Testing and Materials. **Standard Test Methodes for Flexibility of Thermostat Metals**. ASTM Standard B106, West Conshohocken, PA, 2008.

[27] HANSCH, R., CHOWDHURY, M. R. R., MENZLER, N. H. Screen printing of sol-gel-derived electrolytes for solid oxide fuel cell (SOFC) application. **Ceram. Inter.**, v. 35, p. 803-811, 2009.

[28] WANG, K., RAN, R., HAO, Y., SHAO, Z., JIN, W., XU, N. A high-performance no-chamber fuel cell operated on ethanol flame. **J. Power Sources**, v. 177, p. 33-39, 2008.

8. CONSIDERAÇÕES FINAIS

8.1 Conclusões finais

Neste trabalho uma célula SOFC suportada no eletrólito foi produzida mediante a combinação de três diferentes técnicas de processamento: (1) *tape casting* aquoso, (2) *constrained calendering* e (3) *screen printing*.

O *tape casting* aquoso, processo ambientalmente correto, foi utilizado na produção de fitas de zircônia estabilizada com ítria (YSZ) para o eletrólito da célula. Diferentes tipos de ligantes foram testados. Algumas suspensões apresentaram comportamento pseudoplástico, desejado no processamento por *tape casting*. O ligante acrílico parece ser mais apropriado para o processamento coloidal por *tape casting*. Com as suspensões com 25% em massa de ligante foram produzidas fitas que apresentaram uma flexibilidade adequada e uma superfície homogênea, livre de defeitos, com espessuras variando entre 90 e 200 μm .

Condições adequadas para laminação por termoprensagem (16 MPa, 40°C, 5 min) foram determinadas e laminados com 54% de densidade teórica foram obtidos. Os laminados apresentaram maior resistência à tração, $1,56 \pm 0,02$ MPa quando comparado com as fitas, mas foi observada uma menor elongação.

Três diferentes tipos de processos delaminação foram avaliados: (1) termoprensagem, (2) calandragem e (3) calandragem restrita no meio de duas placas metálicas. Os laminados por termoprensagem apresentaram delaminação. Uma densidade teórica de 93% e 94,3% e uma resistência a fratura de ~986 e 957 MPa foram obtidas por termoprensagem e calandragem respectivamente. Nas amostras laminadas por calandragem e termoprensagem foi observado enpenamento e deformação. Duas fitas foram laminadas usando um processo de laminação modificado, *constrained calendering*, que permitiu a produção de eletrólitos altamente densos, planos, livres de defeitos e sem delaminação, com resistência a fratura de ~997 MPa e 99,5% de densidade teórica.

As suspensões de LSM e NiO apresentaram viscosidades entre 70 e 90 mPa s a uma taxa de cisalhamento de 100 s^{-1} respectivamente. O anodo e o catodo foram exitosamente depositados por serigrafia nas superfícies do eletrólito. Após a sinterização não foi observada delaminação entre as camadas. A co-sinterização dos laminados com o uso de pesos permitiu a redução dos defeitos de concavidade produzidos

durante a retração dos diferentes materiais da célula. A porosidade do anodo aumentou após a redução de 28% a 53%, enquanto o catodo apresentou porosidade de 28%. O eletrólito, o anodo e o catodo apresentaram espessuras finais de $\sim 200\mu\text{m}$, $\sim 40\mu\text{m}$ e $14\ \mu\text{m}$, respectivamente.

A configuração sem câmara (*no-chamber*) é uma alternativa relativamente simples para caracterização de células a combustível. A célula mostrou uma voltagem de circuito aberto de $0,72\ \text{V}$ e uma densidade de potência máxima de $1,95\ \text{mW/cm}^2$. Apesar do baixo desempenho eletroquímico devido às condições do teste, as células produzidas apresentaram uma adequada voltagem de circuito aberto (OCV) e alta estabilidade mecânica durante e após o teste. Células suportadas no eletrólito comerciais apresentaram melhor desempenho eletroquímico, mas sofreram um sério dano estrutural, mostrando uma pobre estabilidade mecânica e uma vida útil curta.

8.2 Contribuições do trabalho

Este trabalho apresentou várias contribuições e inovações no processamento por métodos coloidais para a obtenção de células a combustível, destacadas a seguir:

- O processamento do eletrólito por *tape casting* utilizando meio aquoso e não os tradicionais solventes orgânicos torna o processo ambientalmente correto e de baixo custo. Problemas associados à baixa estabilidade das suspensões aquosas foram minimizados e fitas homogêneas e lisas com alta resistência a verde foram produzidas.
- Utilização e modificação de um método pouco usado para laminação de fitas como é a calandragem utilizando duas placas metálicas e que foi denominado “*constrained calendering*”, para assim poder obter propriedades requeridas pelo eletrólito para células a combustível.
- Utilização de meio aquoso no processamento do anodo e o catodo por serigrafia.
- Desenvolvimento de uma rota alternativa de processamento de células a combustível combinando e modificando técnicas convencionais de processamento com técnicas pouco utilizadas que trazem benefícios ao processamento, tornando-o mais barato e de fácil aplicabilidade.

8.3 Sugestões para trabalhos futuros

Com base nos resultados da presente pesquisa, são sugeridas as seguintes recomendações para trabalhos futuros:

- Testar outros materiais no processamento da célula que permitam um melhor desempenho eletroquímico da mesma.
- Aumentar a carga de sólidos na suspensão para produção de fitas por *tape casting* com maior densidade a verde.
- Realizar a caracterização eletroquímica da célula em condições mais favoráveis. Sugere-se o uso de hidrogênio puro para assim poder comparar o desempenho da célula com células comercialmente disponíveis.