

**MICKAEL CUEFF**

**MATERIAIS DE SELAGEM NUMA CÉLULA A  
COMBUSTÍVEL**

**São Paulo**

**2007**

**MICKAEL CUEFF**

# **MATERIAIS DE SELAGEM NUMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL**

Trabalho de Formatura apresentado à  
Escola Politécnica da Universidade de São  
Paulo para graduação em Engenharia

**São Paulo**

**2007**

# DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha mãe, Monique;  
meu pai, Hervé; e meus irmãos, Laurent e Nicolas

# AGRADECIMENTOS

Ao Professor Samuel Toffoli, pela orientação, ajuda e oportunidade de aprendizado que a mim foram concedidas para que fosse possível a realização deste trabalho.

Às pessoas da minha escola da França, que de um jeito permitem meu desenvolvimento acadêmico.

A todos da turma de quarto e quinto ano de Engenharia de materiais, pela inestimável ajuda e a atenção em todos os momentos que eu precisei deles.

A Turma franco-colombiana da Rua Cotoxó, por ter conseguido me agüentar durante meus momentos difíceis.

A minha família pelo apoio e confiança em todos os momentos.

## Resumo

As células a combustível vão ser o futuro da produção de energia. Dois tipos de células atraem mais a atenção dos pesquisadores: a célula com eletrólito sólido SOFC e as células de combustível com membrana trocadora de próton PEMFC. Nesse trabalho foram estudadas somente as células de combustível a óxido sólido SOFC. Para desenvolver esses sistemas, é necessário desenvolver selagens que permitam colar os diferentes componentes da célula entre si, como o eletrodo, o eletrólito e os interconectores. Nessa perspectiva, existem muitos métodos considerados pelos pesquisadores e empresas. Esses materiais, para serem usados numa célula de combustível tipo SOFC, precisam responder a muitas características técnicas. Descobri, durante as pesquisas, diversas condições como o coeficiente de expansão térmica adequada, uma boa resistência mecânica e um poder de isolamento grande.

# Résumé

Les piles à combustible seront l'avenir pour la production d'énergie. Deux types de piles à combustibles attirent plus l'attention des chercheurs : les piles à combustible à électrolyte solide (SOFC) et les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC). Dans le rapport qui suit, nous nous sommes contentés d'étudier les piles à combustible à oxydes solides : les SOFC. Afin de développer ces systèmes, il est nécessaire de développer des scellements permettant de coller les différents composants de la pile entre eux tels que les électrodes, l'électrolyte et les interconnecteurs. Dans cette perspective, de nombreuses méthodes sont envisagées par différentes sociétés et chercheurs. Une de ces voies est le verre de scellement. Les verres de scellement, pour être utilisés dans les piles à combustible de type SOFC, doivent répondre à de fortes contraintes techniques. Nous avons vu, lors de nos recherches, différentes contraintes telles que trouver des verres avec un coefficient d'expansion thermique approprié, avec une bonne résistance mécanique, pouvant isoler la pile vis-à-vis de l'extérieur.

# Sumário

Introdução .....	11
1) Células a combustível.....	12
I. História das células a combustível (1) (2) (3).....	12
II. Princípio geral da célula a combustível.....	13
III. Desafios e dificuldades tecnológicas .....	17
IV. Os diferentes tipos de células a combustível.....	18
V. As pilhas tipo SOFC (13) .....	21
1. Apresentação.....	21
2. Princípio de funcionamento .....	23
3. Materiais usados - desafios e orientações das pesquisas 27	
4. Geometria das células a combustível.....	31
2) A selagem das células a combustível tipo SOFC .....	34
I. Papel e lugar dos selamentos (5) .....	34
II. As vitrocerâmicas de selagem .....	38
III. Os materiais de selagens em desenvolvimentos .....	54
3) Os vidros de selagens nas células a combustíveis SOFC (2) (3) (4) (5) (6) 55	
I. Os vidros.....	55
1. Generalidades .....	55
2. As diferentes constantes caracterizando um vidro .....	60
3. Aspectos práticos da fabricação dos vidros.....	62
II. Os vidros de selagens .....	64

1. As diferentes técnicas de caracterização de um vidro (14) .....	64
2. Conformação dos vidros de selagem .....	67
3. Composição dos vidros (11).....	69
CONCLUSÕES .....	70
Bibliografia.....	71



## Índice de figuras

Figura 1: célula a combustível realizada pelo senhor William Groove (2).....	12
Figura 2: esquema do princípio de uma célula de combustível (3) .....	14
Figura 3: curvas intensidade-potencial características a cada um dos eletrodos de célula a combustível.....	15
Figura 4: Os diferentes tipos de células a combustível (3).....	19
Figura 5: protótipo das células SOFC. ....	21
Figura 6: esquema do princípio de funcionamento de uma célula SOFC .....	24
Figura 7: condutividade iônica dos materiais estudados na gama de temperatura 700-800°C (3) .....	28
Figura 8: estrutura tubular. (4).....	31
Figura 9: estrutura monolítica (4) .....	32
Figura 10: estrutura plana. (4).....	33
Figura 11: esquema de uma SOFC planar (5) .....	35
Figura 12: esquema de uma célula SOFC mostrando o lugar das selagens ..	36
Figura 13: propriedade dos diferentes componentes duma SOFC .....	38
Figura 14: Tg e CTE de materiais de selamento de células SOFC. O retângulo amarelo apresenta aos valores sugeridos pelo Gease .....	40
Figura 15: tabela dos vidros e vitrocerâmicas de selagem possuindo Tg e CTE adequado .....	41
Figura 16: coeficiente de expansão térmica de vidros possuindo bário em função da composição .....	42
Figura 17: coeficiente de expansão térmica das fases cristalina formada nas vitrocerâmicas .....	44

Figura 18: energia de ativação da cristalização de vidros com a proporção B/Al como únicas modificações (com agente de ligação).....	46
Figura 19: efeito de $ZrO_2$ e $TiO_2$ sobre a $T_g$ de aluminossilicato de bário ou magnésio.....	47
Figura 20: influência de $ZrO_2$ e $TiO_2$ sobre o CTE de aluminossilicato de bário ou magnésio.....	47
Figura 21: efeito de $B_2O_3$ na transição vítrea dos vidros com base de $SiO_2$ ....	48
Figura 22: efeito do óxido de boro $B_2O_3$ sobre o CTE dos vidros com base de silício .....	49
Figura 23: efeito da cristalização dos vidros boro silicatos.....	49
Figura 24: coeficiente de expansão térmica do Ni, do YSZ e do vidro de selagem usado para a fabricação de células SOFC .....	52
Figura 25: evolução da pressão do forno durante o aquecimento a 500°C, 650°C e 800 °C com $P_o = 900$ torr.....	53
Figura 26: representação bidimensional da sílica cristalizada (cristobalita) .....	55
Figura 27: representação bidimensional da sílica vítrea .....	56
Figura 28: representação de um tetraedro .....	57
Figura 29: esquema da deformação da rede com adição de cátions metálicos.....	59
Figura 30: variação térmica do volume específico V e da entalpia H durante a transição estado líquido-estado sólido .....	60
Figura 31: coeficiente de expansão térmica dos materiais de células SOFC...	61
Figura 32: diagrama de fase de $SiO_2$ e $Al_2O_3$ .....	63
Figura 33: Difração de Raios X de um vidro.....	65
Figura 34: expansão térmica dos componentes de uma célula a combustível	67
Figura 35: esquema da conformação dum vidro de selamento.....	68
Figura 36: composições tradicionais de vidros de selagem .....	69

# Introdução

As células a combustíveis são apresentadas como a energia do futuro, em paralelo com o hidrogênio.

Nestes últimos anos numerosas empresas estão desenvolvendo células e os seus componentes e grandes feiras sobre o tema são organizadas regularmente. Os centros de pesquisa, as universidades e os governos têm investido em projetos de pesquisa e desenvolvimentos das células a combustíveis, e programas têm sido instaurados para experimentar novos materiais em condição de uso cotidiano.

Este trabalho de formatura apresenta, inicialmente, uma revisão sobre as células a combustíveis, apresentando-as do ponto de vista histórico, dos princípios envolvidos, e do seu funcionamento.

Após essa introdução as células, será apresentada um tipo de célula, ainda em desenvolvimento, as células a óxido sólido SOFC, as quais possuem materiais de selagem em sua estrutura.

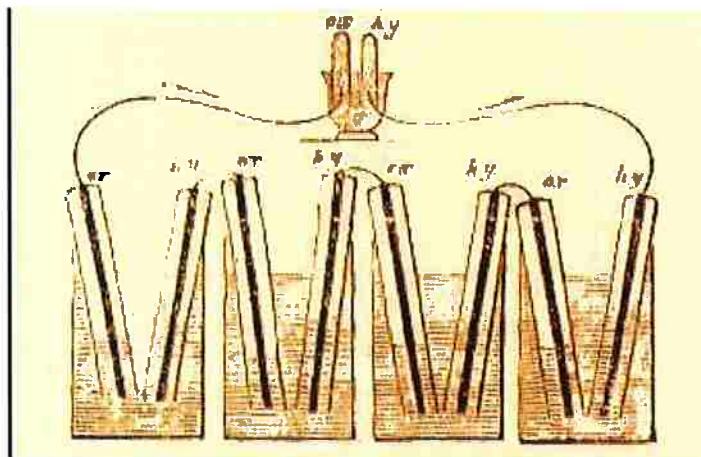
O princípio e as aplicações das células tipo SOFC serão apresentadas, e será dado destaque ao estudo do papel dos materiais de selagem nesse tipo de células. Qual são esses materiais, como sintetizá-los e caracterizá-los?

# 1)Células a combustível

## I. História das células a combustível (1) (2) (3)

O hidrogênio freqüentemente é qualificado como vetor de energia do futuro. Com efeito, aproximadamente a metade da energia química contida no hidrogênio pode ser convertida em eletricidade numa célula a combustível, o que faz deste sistema energético um dos mais eficazes.

A célula a combustível repousa sobre um princípio antigo descoberto entre Schoenbein observa o princípio da célula a combustível. Mas é William Grove quem é considerado como o criador da primeira célula a combustível em 1839. Construiu uma célula eletroquímica que funcionava com hidrogênio como combustível e eletrodos de platina porosa e ácido sulfúrico como eletrólito. (Figura 1)



**Figura 1: célula a combustível realizada pelo senhor William Groove (2)**

No entanto este sistema não provocou muito interesse, porque na época a atenção antes estava focada nas pilhas elétricas, máquinas térmicas e nos acumuladores. Mas as investigações continuaram e, nos anos 60, houve interesse nas células a combustível, na área aeroespacial (NASA), e também

na indústria automobilística. A partir de 1973 após a crise do petróleo, encontrar outra fonte de energia tornou-se um grande interesse.

É principalmente a partir de 1990, quando as perguntas sobre o efeito de estufa, energia renovável e poluição são abordadas seriamente em nível mundial, que as investigações sobre a célula a combustível realmente tornaram-se bem sucedidas. Assiste-se então a progressos na América do Norte, Japão e na Europa. A tecnologia das células a combustível torna-se um desafio econômico e ambiental. Hoje, os progressos realizados prometem um bonito futuro à célula a combustível, igualmente para os transportes, os objetos do dia a dia (aplicações portáteis) e para instalações fixas.

Ainda que numerosos governos e grandes grupos industriais tenham apoiado as investigações sobre a célula a combustível, é provável que esta tecnologia conheça apenas um crescimento relativamente progressivo daqui a 10 ou 20 anos. Com efeito, permanece ainda um grande número de problemas a serem resolvidos.

## **II. Princípio geral da célula a combustível**

A pilha de combustível converte direta e continuamente a energia química de um combustível em energia elétrica, calor e água. Com efeito, a formação de água a partir do oxigênio e hidrogênio produz eletricidade.

A diferença entre uma célula a combustível e a pilha elétrica é o modo de armazenamento do combustível e do comburente. Estes provêm diretamente do exterior da célula a combustível enquanto que são armazenados num gerador para a pilha elétrica. As células a combustível de hoje possuem, por conseguinte geralmente um compartimento de armazenamento de hidrogênio (ou de hidrocarboneto) e um compartimento de oxigênio. Os dois compartimentos são separados por um eletrólito. De acordo com o tipo de célula, o eletrólito deixa passar os prótons ou os íons. Os elétrons criados por estas reações de óxido-redução passam por um circuito elétrico externo e

alimentam uma reação sobre o outro eletrodo. A água então é formada e o calor libertado pode ser recuperado.

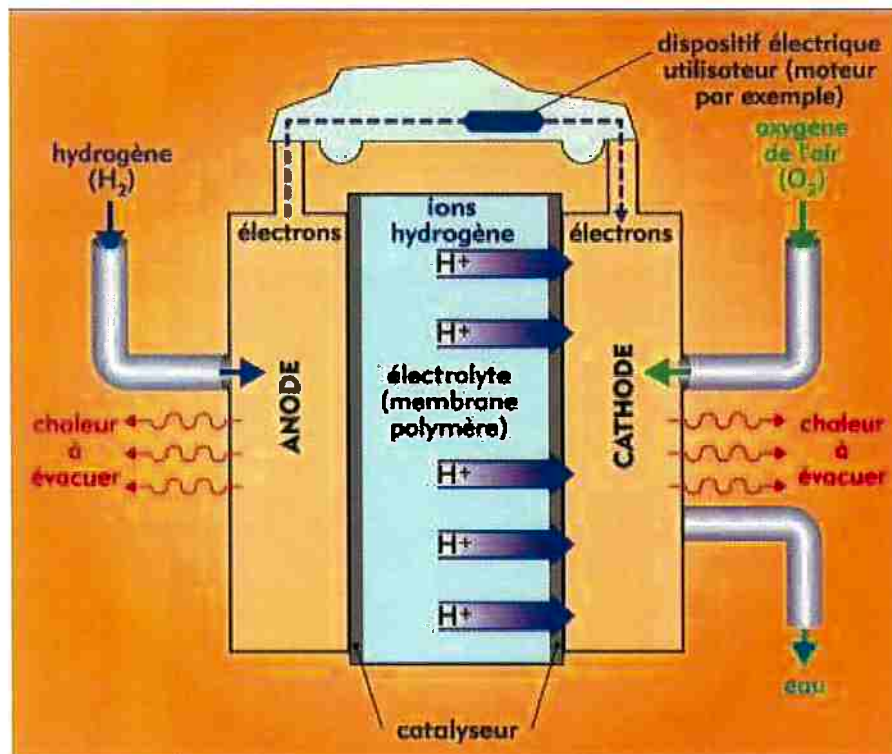


Figura 2: esquema do princípio de uma célula de combustível (3)

No caso de uma célula hidrogênio - oxigênio tem-se oxidação do hidrogênio ao ânodo de acordo com a reação:



Trata-se de uma reação catalisada. O átomo de hidrogênio reage liberando dois elétrons, que circulam no circuito elétrico que liga o ânodo ao cátodo.

No cátodo, ocorre a redução catódica (igualmente catalisada) do oxigênio de acordo com a reação:



O balanço dá:



Esta reação é, por conseguinte exotérmica. A 25°C, a entalpia livre da reação é -237 ou -229 kJ/mol conforme a água formada é líquida ou gasosa. Isto corresponde às tensões teóricas de 1,23 e 1,18 eV. Estas tensões dependem também da temperatura.

Estas duas reações eletroquímicas, formando elétrons no ânodo e consumindo no cátodo, são da diferença de potencial que aparece aos limites da célula logo que os eletrodos forem alimentados com gases.

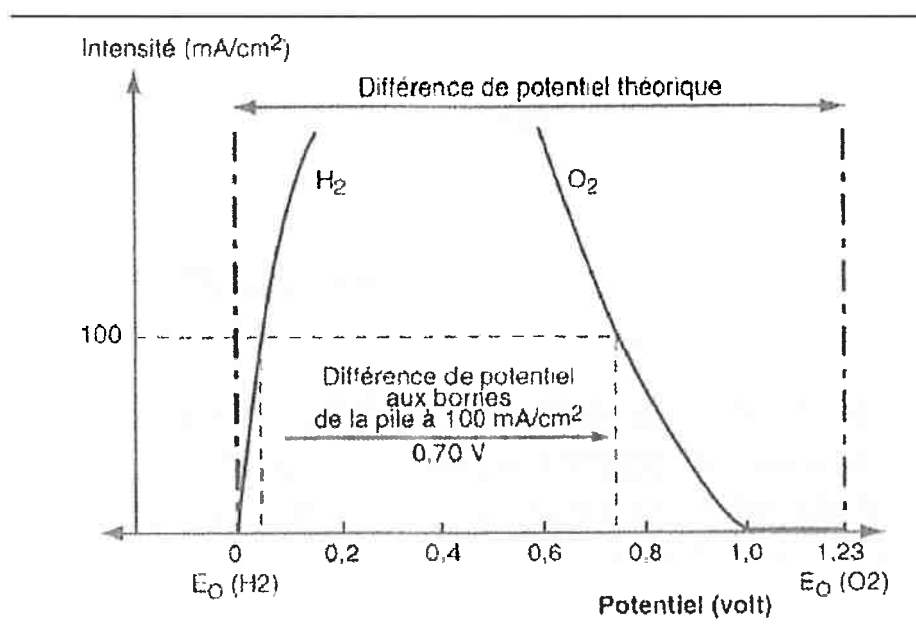


Figura 3: curvas intensidade-potencial características a cada um dos eletrodos de célula a combustível

Para passar da simples célula eletroquímica que acabamos de descrever a um gerador de eletricidade, é necessário, em primeiro lugar, realizar o empilhamento em série do número de células necessárias. Com efeito, a fim de obter a potência desejada, associa-se um grande número de pilhas elementares. Seguidamente realizam-se conexões elétricas em paralelo ou série para ajustar a tensão e a intensidade em função da necessidade.

Um material de interconexão (ou placa bipolar) permite a montagem das células entre elas. A célula, assim constituída, deve então ser integrada numa estrutura completa que poderá assegurar a gestão dos líquidos, do calor e da eletricidade. Com efeito, o hidrogênio e o oxigênio devem ser introduzidos continuamente de modo que a pilha funcione, e a água deve ser evacuada para não danificar a célula. O armazenamento do hidrogênio, o compressor, os umidificadores ou ainda o conversor elétrico devem ser apropriados ao tipo de célula usada. Os trabalhos de investigação e de desenvolvimento sobre estes diferentes componentes são, por conseguinte, numerosos.



### III. Desafios e dificuldades tecnológicas

Esta tecnologia tem várias vantagens muito interessantes. Em primeiro lugar um rendimento superior (energia produzida/ energia consumida). Para os motores, por exemplo, a célula a combustível atinge 55% contra 40% para um motor diesel e 25% para um motor à gasolina. Além disso, o seu funcionamento é silencioso o que pode ajudar a melhoria da qualidade de vida na cidade graças à redução da poluição sonora dos veículos. A sua utilização não produz nenhum poluente (com o hidrogênio) ou uma fraca poluição (com metanol ou outros hidrocarbonetos). Os impactos ambientais destas pilhas, por conseguinte são reduzidos em relação aos motores térmicos (redução das emissões dos gases de efeito de estufa). Além do mais, a recarga, e a substituição destas pilhas são fáceis de serem efetuados.

Esforços importantes de investigação e de desenvolvimento têm sido conduzidos, com o objetivo de colocar as células a combustível em um nível de desempenho e de custos aceitáveis. Entretanto, existem vários empecilhos tecnológicos:

- 🔧 Custo elevado (cerca de dezenas de milhares de euros para um kWh) devido à utilização de platina para os catalisadores
- 🔧 A qualidade das membranas que constituem o eletrólito, e placas bipolares necessárias para a conformação em série das pilhas
- 🔧 A ausência de produção em série
- 🔧 Problema do armazenamento do hidrogênio (tanque à elevada pressão para o gás, criogênico para o líquido, sistema reformagem)
- 🔧 Problema de miniaturização

#### **IV.Os diferentes tipos de células a combustível.**

A célula a combustível pode se caracterizar segundo as diferentes tecnologias. As células “baixa temperatura”, como a célula a combustível com membrana trocadora de prótons PEMFC e a versão utilizando metanol ou etanol diretamente (DMFC ou DEFC), a célula com ácido fosfórico (PAFC) ou a célula alcalina (AFC), e as células “alta temperatura” como a célula com carbonato fundido (MCFC) ou a célula a óxido sólido (SOFC)

Esses diferentes tipos de células podem ser diferenciados pela temperatura de funcionamento, a natureza do eletrólito e o tipo de combustível usado. (Figura 4)







Tipo de células	Anodo (catalisador)	Eletrólito	Catodo (catalisador)	Temperatura	Aplicações
Membrana trocadora de proto (PEMFC)	$H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$ (Pt)	Polímero perfluoro ( $SO_3^- H^+$ )  $H^+$	$1/2 O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O$ (Pt)	60-90°C	Portável Fixo Transporte
Metanol direto (DMFC)	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6 H^+ + 6 e^-$ (Pt)	Polímero perfluoro ( $SO_3^- H^+$ )  $H^+$	$1/2 O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O$ (Pt)	60-90°C	Portável Transporte
Acido fosfórico (PAFC)	$H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$ (Pt)	$PO_4 H_3$ (85-100%)  $H^+$	$1/2 O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O$ (Pt)	160-220°C	Fixo
Alcalino (AFC)	$H_2 + 2 OH^- \rightarrow 2 H_2O + 2 e^-$ (Pt, Ni)	KOH (8-12 N)  $OH^-$	$1/2 O_2 + H_2O + 2 e^- \rightarrow 2 OH^-$ ((Pt-Au, Ag))	50-250°C	Espacial Transporte
Carbonato fundido (MCFC)	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2 e^-$ (Ni+ 10%Cr)	$Li_2CO_3/K_2CO_3$ / $Na_2CO_3$  $CO_3^{2-}$	$1/2 O_2 + CO_2 + 2 e^- \rightarrow CO_3^{2-}$ (NiOx+Li)	650°C	Fixo
Óxido sólido (SOFC)	$H_2 + O_2^- \rightarrow H_2O + 2 e^-$ (cermet Ni-ZrO <sub>2</sub> )	$ZrO_2-Y_2O_3$  $O^{2-}$	$1/2 O_2 + 2 e^- \rightarrow O^{2-}$ (perovskitos $La_xSr_{1-x}MnO_3$ )	700-1000°C	Fixo

Figura 4: Os diferentes tipos de células a combustível (3)

Um dos pontos chaves dessas tecnologias é o eletrólito. Para razões ligadas a durabilidade e problema de produção em grande escala, o conceito de eletrólito sólido é mais atrativo: é por essa razão que se forma um consenso internacional para privilegiar essas duas categorias, as células com membranas trocadora de prótons (em inglês PEMFC “Proton Exchange Membrane Fuel Cell”) e as células com óxido sólido (SOFC, para Solid Oxid Fuel Cell). Nesse trabalho foram estudadas as células com óxido sólido e, com destaque para os materiais de selagens para esse tipo de células.

## V. As pilhas tipo SOFC (13)

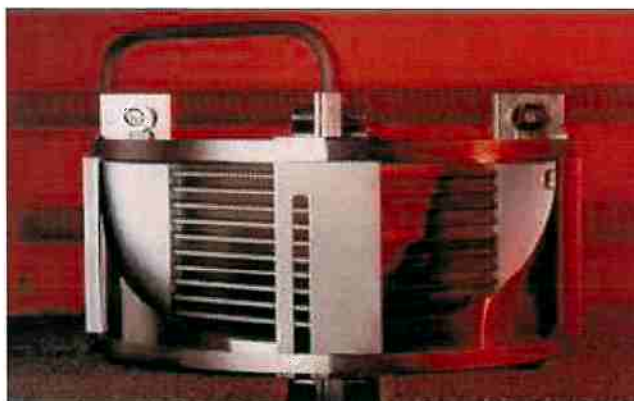


Figura 5: protótipo das células SOFC.

### 1. Apresentação

As células tipo SOFC são uma tecnologia promissora devido ao seu rendimento global (elétrico e térmico superior a 80%), e à sua aptidão a funcionar com vários combustíveis. Seus domínios de aplicações são igualmente interessantes. Esta fileira é, sobretudo, à fase das pesquisas e os protótipos. Com efeito, investigações são efetuadas para desenvolver novos materiais específicos de ânodo e de cátodo, e também novos tipos de eletrólitos cerâmicos. O objetivo destas investigações é baixar a temperatura de funcionamento dos SOFC, permitir reformagem interna do combustível, e também reduzir o custo de fabricação para comercialização.

Os SOFC funcionam a elevadas temperaturas, de aproximadamente 1000°C, o que apresenta vários inconvenientes. Os materiais constitutivos do sistema devem então ser resistentes ao calor. A velocidade de corrosão dos materiais de elétrodos, geralmente à base de níquel, é aumentada à temperatura elevada. Além disso, quando a temperatura aumenta, a tensão da pilha diminui, o que induz então uma perda de rendimento.

A gestão da pressão dos gases é igualmente um problema a esta temperatura (problema de impermeabilidade). Estes parâmetros são muito importantes e

devem ser dominados (a longevidade das pilhas que deve atingir a dezena de milhares de horas de funcionamento).

Mas se de acordo com um estudo do gabinete "Decision" em Agosto de 1999, as pilhas SOFC representarem 40% do mercado em 2025, é porque as pilhas SOFC possuem numerosas vantagens também.

A temperatura elevada de funcionamento permite dispor de vapor de água à elevada temperatura valorizável. Para isto duas possibilidades, a primeira é co-geração, ou seja, a produção simultânea de eletricidade e de calor. O segundo é o acoplamento com uma turbina a gás. Para este último dois rendimentos próximos de 70% foram obtidos (Rolls-Royce e SIEMENS Westinghouse).

A possibilidade de efetuar reforma interna a partir de 800°C é também uma vantagem. Com efeito, é possível reformar diretamente no ânodo um hidrocarboneto na presença de água e isto sem ter que recorrer a catalisadores que são geralmente a base de metais nobres, por conseguinte caros. A presença de monóxido de carbono não constitui, por conseguinte mais um veneno para a pilha.

A temperatura elevada permite não somente utilizar hidrogênio ou diversos hidrocarbonetos como combustíveis, mas também gás natural ou mesmo carvão. No caso dos hidrocarbonetos ou do carvão, uma conversão prévia de hidrogênio deve ser efetuada, quer diretamente na pilha como dissemos, quer efetuada a montante da pilha.

Uma resistência ao enxofre (poluente) de um fator cerca de duas vezes de superior à das pilhas a ácido fosfórico ou de carbonatos derretidos também é permitida por estes sistemas de células SOFC.

O leque das potências elétricas que se pode obter com as pilhas SOFC estende-se de kW a várias centenas de kW.

A temperatura de funcionamento elevada pede certo tempo de resposta. É por isso que as pilhas SOFC são orientadas essencialmente para aplicações fixas, como a produção de eletricidade descentralizada estacionária.

Certos construtores de automóveis interessam-se, do mesmo modo, a este tipo de pilha para aplicações no domínio dos transportes rodoviários.

## 2. Princípio de funcionamento

O princípio de funcionamento dos SOFC (Figura 6) é baseado num mecanismo simples. O oxigênio é dissociado no cátodo em  $O^{2-}$ .

Os ânions assim produzidos migram através da estrutura cristalina do eletrólito, condutor iônico a elevada temperatura (em redor de  $800^{\circ}C$ ).

No ânodo,  $O^{2-}$  combina-se com átomos de hidrogênio, trazidos pelo combustível, para formar a água e liberar elétrons. A característica principal dos SOFC reside, por conseguinte na sua elevada temperatura de funcionamento (numa gama de 600 para  $900^{\circ}C$ ) necessária à obtenção de uma condutividade iônica suficiente do eletrólito cerâmico.

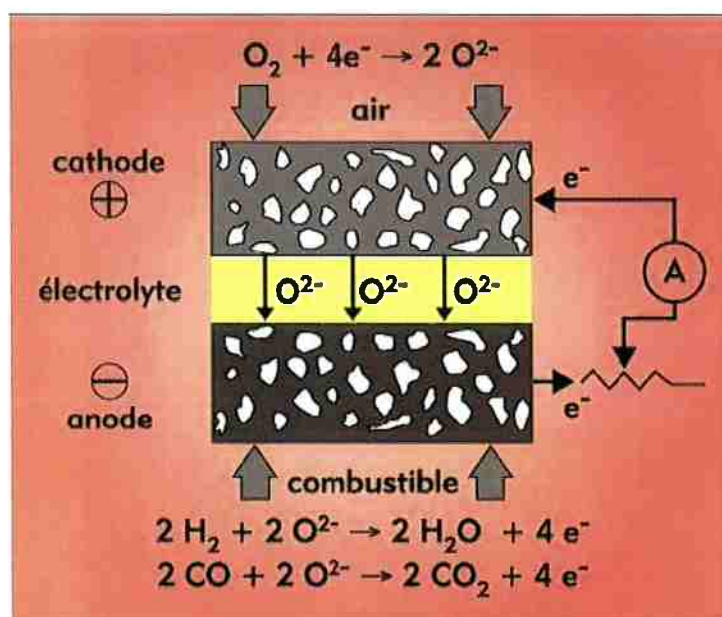


Figura 6: esquema do princípio de funcionamento de uma célula SOFC



Podemos detalhar dois casos:

*Primeiro caso: anodo alimentado em hidrogênio*

Como já foi mostrado, o catodo é alimentado em oxigênio, ou mais simples em ar enriquecido ou não em oxigênio. O oxigênio é então reduzido, com essa reação:



Depois, os ânions atravessam o eletrólito e vão reagir sobre o anodo oxidando os átomos de hidrogênio com a reação:



Nesse caso a reação é a reação invertida de eletrólise da água:



*Segundo caso: anodo alimentado em gás natural (metano):*

Quando é alimentado em metano, a primeira etapa que agüenta o anodo é o vapo-reforma. Com uma temperatura (800-900 °C), em presença de catalisadores, o metano, com presença de água, produz hidrogênio, com essa reação:

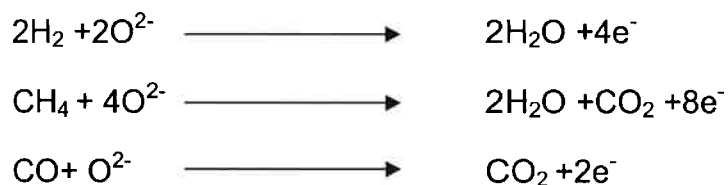


O monóxido de carbono com água vai também produzir hidrogênio, com essa reação:



Os catalisadores usados (tipo Ru, Rh, Ni...) são colocados perto do anodo. O níquel é o mais usado porque o mais barato.

As reações químicas que criam a eletricidade usam então o hidrogênio, o metano, e o monóxido de carbono como seguinte:



A reação global é então:



A célula só produz água e corrente.

Mas algumas reações secundárias podem ocorrer, como a reação de quebra do metano:



Uma segunda reação parasita pode acontecer: a reação de Boudouard:



Uma grande pressão parcial pode impedir essas reações parasitas.

### 3. Materiais usados - desafios e orientações das pesquisas

#### *i. Eletrólito*

O eletrólito utilizado para as células SOFC deve ser sólido, e um bom condutor de íons oxigênios. A temperatura de funcionamento é, por conseguinte elevada (~600-900°C) para precisamente permitir uma boa divulgação dos íons oxigênios através do eletrólito.

O que implica então uma boa resistência ao calor dos materiais utilizados bem como uma boa resistência química e mecânica. As cerâmicas, por conseguinte, desde o começo, foram visadas. Em 1937, o eletrólito da primeira célula SOFC, funcionando a 1000°C, construída por Baur e Preis, era composto de  $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$  (10% densamente) ou  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  (15% densamente). Hoje, o eletrólito mais utilizado é  $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ , é zircônia estabilizada ao ítrio, que nota-se também YSZ para Yttria Stabilized Zircônia.

É uma cerâmica que apresenta uma condutividade iônica de aproximadamente 0,1 S/cm a 1000°C.

Zircônia se torna um condutor dos íons óxidos por adição de liga, porque não o é naturalmente. Para isso, criam-se lacunas eletrônicas substituindo parcialmente átomos de  $\text{Zr}^{4+}$  por átomos de  $\text{Y}^{3+}$  (ou também  $\text{Ca}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$  ou  $\text{Ln}^{3+}$ ).

De acordo com a notação de Kröger-Vink esta substituição corresponde-se, por conseguinte:



A mobilidade dos átomos de oxigênio permitida por estas lacunas é a condutividade iônica do material. O desafio relativo aos materiais de eletrólitos é encontrar um compromisso entre uma boa condutividade duradoura no tempo e uma resistência ao envelhecimento. Porque o problema das zircônias é a diminuição da sua condutividade com o tempo. As pesquisas, por conseguinte são centradas sobre o desenvolvimento de novos materiais. Pode-se assim encontrar compostos com este ao lugar Zr e Sc, de Ca ou Ln no lugar de Y.

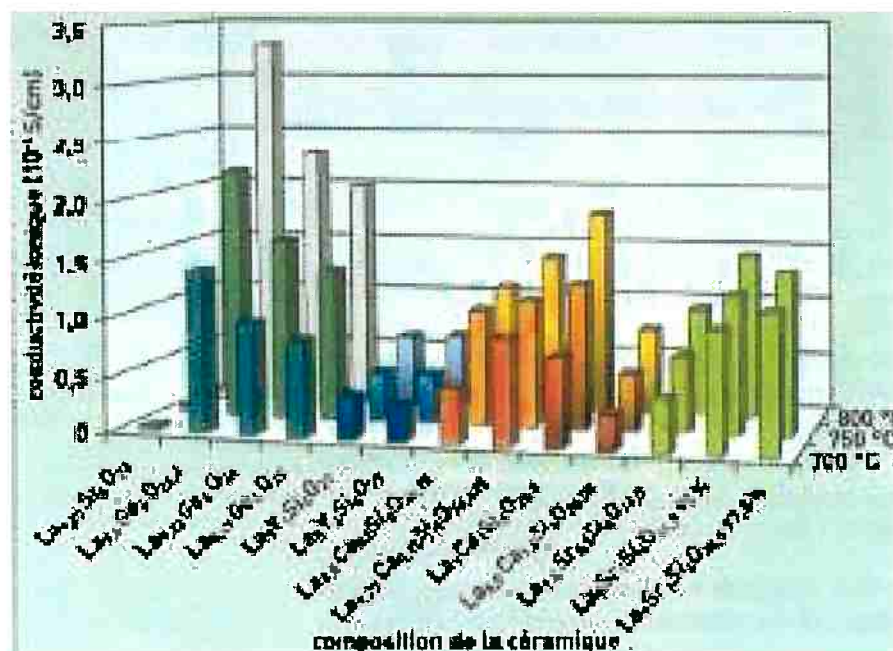


Figura 7: condutividade iônica dos materiais estudados na gama de temperatura 700-800°C (3)

O objetivo é baixar a temperatura de funcionamento graças estes novos materiais. Com efeito, desenvolver um SOFC que funciona a uma temperatura mais baixa (~600°C) permitiria diminuir os constrangimentos sobre os materiais.

## *ii. Eletrodos*

Os eletrodos são do tipo poroso, para permitir um acesso rápido aos gases nos sites e também para permitir a evacuação do vapor de água criada.

✎ Na tecnologia atual, o anodo é um cermeto (para compósito cerâmico-metal) com base de níquel dispersado sobre zircônio estabilizado (YSZ). A composição química é próxima do eletrólito cerâmico para evitar os problemas de reação entre os dois componentes.

Existem igualmente materiais de anodo específicos para as células SOFC que permitem a reforma interna, que foi evocada antes. Para memória, o combustível chegando ao anodo deve ser com base de  $H_2$  e CO, mas os SOFC podem funcionar com muitos comburentes como metano, comburente líquido carvão... A alta temperatura de funcionamento das SOFC permite realizar uma reforma interna do comburente usado (nesse exemplo, o metano). Nesse nível de temperatura, escolhemos, geralmente, a técnica de vaporeforma, reação endotérmica precisando de temperatura na ordem de grandeza de  $800^\circ C$ . Isso permite produzir a mistura de CO com  $H_2$  necessária para o funcionamento da célula. Ao contrário, tentemos evitar as reações criando C grafite (reação de BOUDOUARD ou craqueamento do metano) usando forte pressão parcial de água.

No entanto, com os materiais de anodo atuais, a reação fica bastante lenta e é fonte de perda de rendimento. Para tentar consertar isso, são colocados catalisadores em toda a superfície do anodo. Os catalisadores de reformagem são pela ordem de eficiência decrescendo:



Mas é o níquel que é o mais usado por causa do preço mais aceitável.

O funcionamento com reforma interna implica ao mesmo tempo uma mudança do material do anodo. As pesquisas são orientadas em direção dos

Crômicos de lantânio. Eles têm a vantagem de possuírem um coeficiente de expansão térmica próximo desse das outras cerâmicas da célula, de ter uma boa condutividade eletrônica e também de limitar a formação de carbono sólido. Esse material é então um material promissor para esse tipo de células.

✚ Ao catodo, o catalisador é um sistema de óxidos de estrutura perovskita, com base de terras raras com metal de transição. Esses óxidos têm a dobra característica de serem condutores eletrônicos e catalisadores da reação de oxigênio que é realizada no catodo. Em geral, é usado manganito de lantânio dopado com estrôncio, de fórmula  $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_{(x)}\text{MnO}_3$ , porque é um material catódico estável e eficiente. A condutividade é então explicada pela valência mista do manganês  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4++}$ .

Mas por causa da dilatação entre o eletrodo e o eletrólito, é trocado La por Ca. Além disso, podem ser criadas camadas de passivação: para resolver esse problema é trocado Sr por Ca.

Então as pesquisas não são somente focalizadas em baixar a temperatura de funcionamento, mas também são orientadas em direção de novos materiais de catodo, com menos problemas de corrosão e com um coeficiente térmico mais perto dos coeficientes térmicos dos outros materiais da célula.

✚ As placas bipolares, também chamadas de interconetadores, têm a função de coletar a corrente e criar uma isolamento entre comburente e combustível. É claro também que as placas devem ter uma boa resistência em meio corrosivo e redutor, com as condições de temperatura de funcionamento da célula.

Existem vários tipos de geometria de células SOFC, que vão ser mencionados depois, e os materiais usados no interconetador são diferentes em função dessa geometria. São usados crômicos de lantânio dopado ao estrôncio ou ao cálcio, onde às vezes é adicionado níquel ou cobalto. No caso das configurações planas, são usados materiais metálicos com base de cromo, com Y, La, Ce, Zr.

Em função da geometria também, outros materiais intervêm na criação duma célula a combustível SOFC, e em particular qual é o assunto desse trabalho: as juntas ou selagens

#### 4. Geometria das células a combustível

Existem três tipos de geometria de células a combustível tipo SOFC:

##### *i. Geometria tubular*

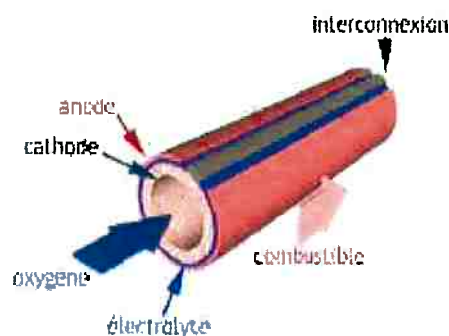
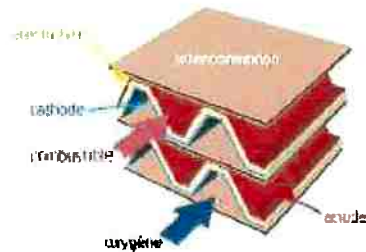


Figura 8: estrutura tubular. (4)

Essa estrutura é a mais antiga. Ela foi desenvolvida por Westinghouse, há pouco mais de vinte anos. O catodo é suportado por um tubo central onde se deposita o eletrólito e por fim o anodo em forma de outra camada. O catodo é feito por extrusão, enquanto o eletrólito e o anodo são depositados por CVD (Chemical Vapor Deposition). O ar passa dentro do tubo (em zircônia porosa) e o combustível passa pelo lado externo da estrutura. Uma parte é oxidada e a outra é misturada com o ar saindo para esquentar o combustível e o comburente. Os tubos são situados em paralelo e conectados com placas de níquel.

## *ii. Geometria monolítica*



**Figura 9: estrutura monolítica (4)**

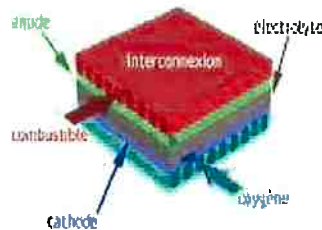
Essa técnica é mais nova, o anodo e o catodo têm formato de ondas, e são separados pelo eletrólito e juntas para deixar estanque. Os fluxos de combustível e comburente podem ser paralelos ou ortogonais.

A estrutura monolítica é mais compacta que as outras, tendo maior densidade de rendimento por unidade de volume.

Mas ainda existem muitos problemas do ponto de vista de fabricação, ou na escolha dos materiais.



### *iii. Geometria plana*



**Figura 10: estrutura plana. (4)**

A estrutura plana é desenvolvida por algumas empresas como a Siemens. A estrutura é mais compacta e mais simples; a célula elementar é constituída por eletrodos cercado o eletrólito, cada um é ligado ao outro por placas bipolares, o que faz com que a distribuição dos gases ocorra de forma separada, e permite coletar a corrente elétrica. Essa geometria oferece performances melhores no domínio da potência específica.

A geometria plana é favorável ao aumento da densidade de poder e permite uma diminuição das obrigações de montagem. Sabendo que 300 a 600 células elementares precisam ser montadas em série para produzir uma tensão útil de 200 a 400V, a recuperação das cargas nos eletrodos e as obrigações mecânicas são muito importantes. A conexão elétrica entre as células elementares pode então limitar o rendimento global, com perdas por efeito Joule.

O problema essencial da estrutura plana é a possibilidade de estancar os compartimentos com gases, e da distribuição ótima dos gases na superfície inteira dos eletrodos. É por isso que nesse trabalho foi usada essa geometria, porque é nesse tipo de estrutura que intervêm os materiais de selamento.

## **2) A selagem das células a combustível tipo SOFC**

Em comparação com todas as outras tecnologias de células a combustível, a célula a combustível com óxido sólido (Solid Oxide Fuel Cell ou SOFC) são essas que funcionam com temperaturas mais altas. Mas ao mesmo tempo, ao contrário das células que funcionam com mais baixas temperaturas somente com hidrogênio, as SOFC permitem funcionar com diversos combustíveis como hidrogênio, diesel, gasolina, metanol... .

Como foi mencionado antes, os SOFC de tipo plano tem uma maior potência que as SOFC tubulares, mas precisam temperaturas de selamento mais altas.

### **I. Papel e lugar dos selamentos (5)**

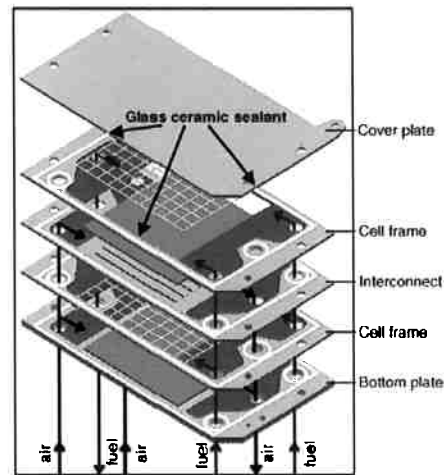
Os selamentos são essenciais para a capacidade no longo prazo, a fiabilidade e os custos totais das SOFC. Uma selagem ruim pode diminuir muito a capacidade das células a combustível com óxido sólido, e então criar um desperdício de combustível e, além disso, danificar os outros componentes da célula. Conseqüentemente, as selagens das SOFC precisam ser estudadas e precisam de uma vigilância particular.

As selagens precisam ser estáveis numa ampla gama de pressão parcial de oxigênio, e devem ser quimicamente compatível com os outros elementos da célula. Um dos maiores desafio para o desenvolvimento das SOFC é o desenvolvimento de materiais de selamentos podendo:

- Evitar o contato entre o ar e o combustível
- Colar aos outros componentes da célula

- Funcionar durante muito tempo (entre 5000 e 40000 horas)

Podemos apresentar uma SOFC planar dessa maneira (Figura 11):



**Figura 11: esquema de uma SOFC planar (5)**

Várias pistas foram exploradas para esses critérios de aderência, propriedades mecânicas e estabilidade a alta temperatura. Os pesquisadores começam para produzir vidros de selagens com base de óxido, para ter uma estabilidade a alta temperatura, mas se desgastando no longo prazo, quer dizer durante os ciclos de funcionamento. Além disso, os vidros de selagem podem quebrar.

Para solucionar esse problema, os pesquisadores desenvolviam novas selagens com base de metal, de mica, de liga, de materiais compósitos e desenvolviam novos métodos de fabricação de selagem com múltiplas camadas para ter uma boa aderência. No entanto, mesmo resolvendo os problemas de fragilidade da selagem, essas novas selagens criam novos problemas de precisavam ser resolvidos para poder usar as SOFC com confiança.

A selagem tem então várias funções na célula a combustível. A primeira delas é de colar os elementos da célula juntos. A segunda é de proteger os elementos que não podem agüentar deformações grandes sem riscos de ser danificados. A última é de não deixar gases, ar e combustível se misturarem.

Escolher o material adequado requer conhecer a estabilidade dos diferentes materiais nos meios agressivos. Uma SOFC atual funciona numa temperatura de 600 a 900 °C. a selagem precisa ser estável nessa gama.

A mais, temos um meio redutor do lado do anodo e um meio oxidante do lado do catodo. As selagens precisam então agüentar meios agressivos. O meio oxidante pode ser somente ar (o ar possui oxigênio que pode, às temperaturas de funcionamento, ter uma cinética de reação muito mais rápida que as reações na temperatura ambiente). Isso implica que os materiais de selagem devem ser escolhidos em função da capacidade de funcionar tanto em um meio oxidante como também em um meio redutor. As possibilidades de materiais se reduzem muito com esses critérios.

A escolha do material depende também dos materiais usados na célula, e também dos lugares das selagens na célula. Podemos ver (Figura 12) uma configuração possível das selagens. O material de selagem deve ser compatível com os eletrodos (anodo e catodo) o eletrólito, o metal de interconexão, e os coletores de gases (ar e combustível).

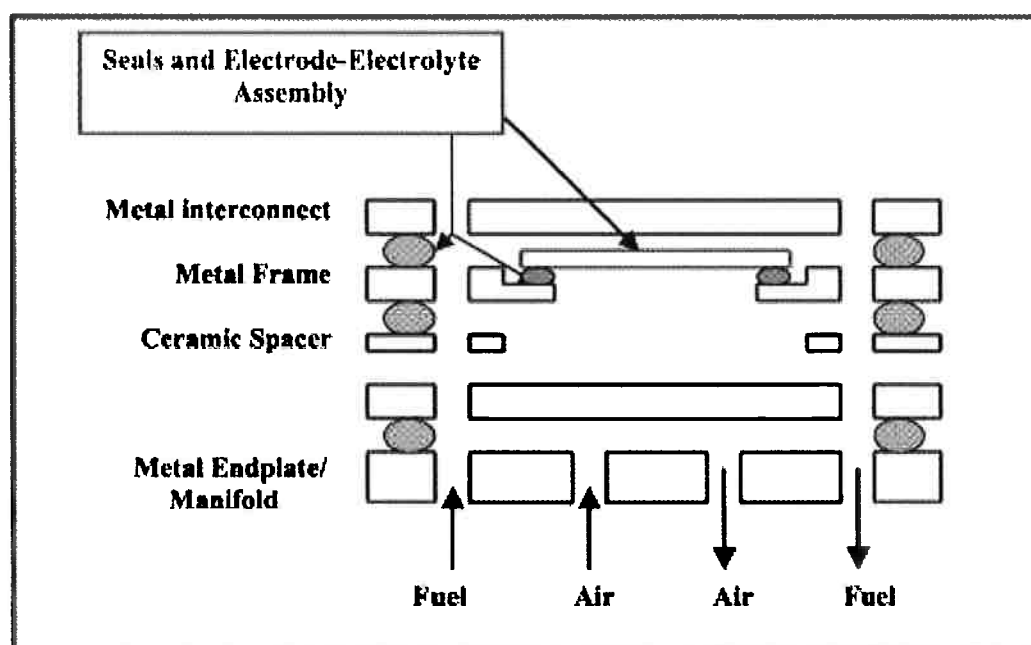


Figura 12: esquema de uma célula SOFC mostrando o lugar das selagens

Os sistemas mais comuns de materiais para SOFC são:

- Zircônia estabilizada com Ytrium para o eletrólito sólido
- Uma mistura de Ni e YSZ para o anodo
- Um catodo dopado com lantânio
- Ligas dopadas com Cromo para as interconexões
- Ligas metálicas para os coletores de gases

A escolha dos componentes da selagem deve incluir as composições reais dos eletrodos e eletrólitos, e então das propriedades deles também, porque o objetivo de uma selagem é de aderir a todos os elementos para criar uma célula compacta. As propriedades dos diferentes componentes numa célula SOFC são essas (Figura 13):

Materiais	Uso possível numa SOFC	Gama de temperatura de uso (°C)	CTE coeficiente de expansão térmica (pmm/°C)
Inconel 600	Parte metálica	25-1000	16.7
Aço inoxidável 430	Parte metálica	25-1000	13
Haynes	Parte metálica	25-1000	14-15
Cerâmica Pérovskita	Interconexão	25-1000	10.6-11.1
Alumino	Isolante	25-1000	8.8
ZrO <sub>2</sub> estabilizada	Condutor iônico	25-1000	10.0
8-YSZ	Eletrólito	25-1000	10-11

**Figura 13: propriedade dos diferentes componentes numa SOFC**

O componente mais frágil de uma SOFC é a junta eletrodo-eletrólito por causa da fragilidade do eletrólito sólido que pode ser fino (a espessura é da ordem de grandeza de 10 a 15  $\mu\text{m}$ ). Às vezes o anodo e o eletrólito somente são uma peça, outras vezes é preferível fazer um catodo coberto de eletrólito. Nos dois casos, o ajuntamento delicado eletrólito-eletrodo precisa de um selamento para separar fisicamente e eletricamente o anodo do catodo durante o funcionamento da célula. Em consequência, a selagem não pode danificar o ajuntamento eletrodo-eletrólito, quer dizer que ele pode somente transmitir as menores deformações possíveis, se não podem criar-se fissuras no eletrólito e diminuir o rendimento da célula. A selagem precisa também de ser estável na gama de temperatura de 600 a 900 °C durante um longo prazo.

## **II. As vitrocerâmicas de selagem**

Por causa da estabilidade do vidro em frente a meios agressivos, as selagens mais comuns são feitas em vidro ou cerâmica. Os pesquisadores conseguiram mostrar que essas selagens poderiam funcionar mais de 1000 horas sem degradação significativa;

Os vidros para a selagem contêm geralmente alcalinos. No entanto, foi demonstrado que mesmo os alcalinos (Li, Na...) possam ser usados para a selagem, sua utilização não é aconselhável porque eles podem interagir com os outros componentes. Como foi mencionado antes, a selagem não deve somente fechar a célula, mas também não deve danificar os outros componentes. E por isso que são mais usados os alcalino-terrosos (Ca, Mg...).

Para escolher o vidro de selagem adequado, duas propriedades particulares devem ser estudadas:

- A  $T_g$ : temperatura de transição vítrea
- O CTE: coeficiente de expansão térmica

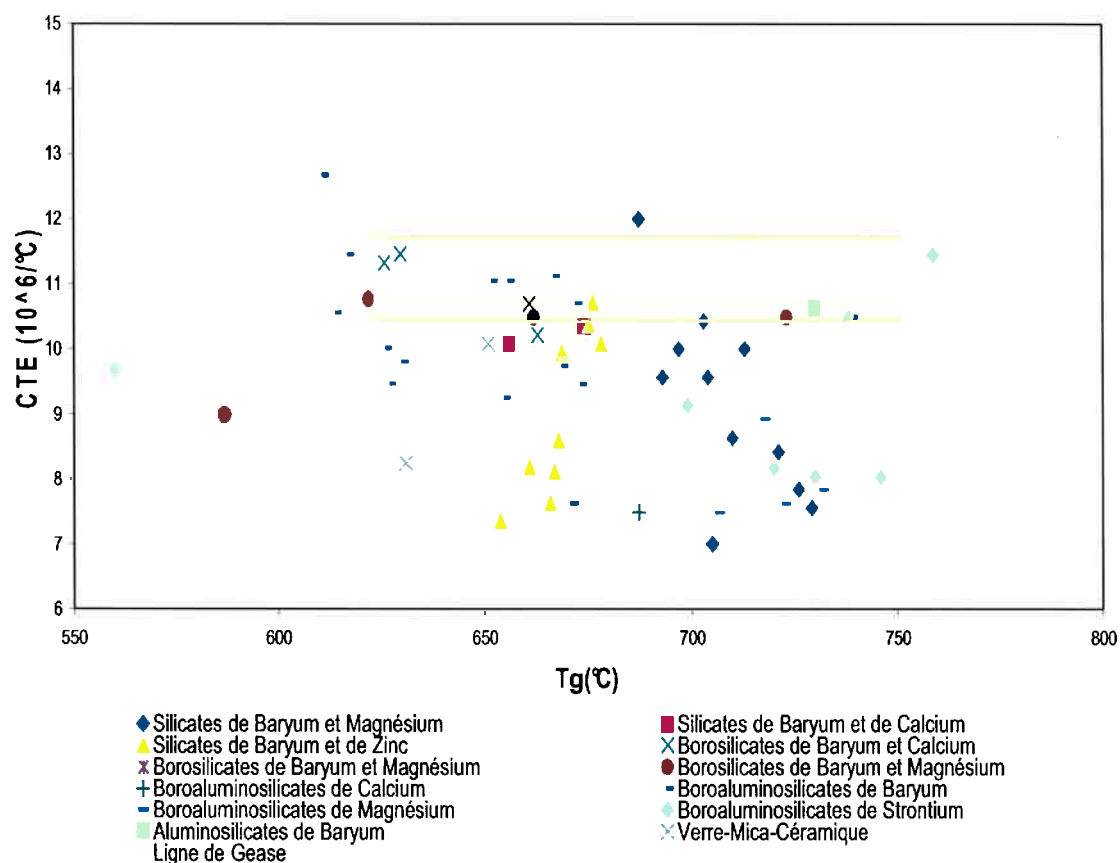
A temperatura de transição vítrea permite de saber si o vidro vai fundir bastante para fornecer um selamento adequado, quer dizer para poder ter uma rigidez suficiente com as forças mecânicas aplicadas.

Outra propriedade deve ser considerada: a temperatura de amolecimento ( $T_s$ ). Essa temperatura depende da viscosidade do vidro e mede de um jeito mais direto as características de rastejamento dos vidros. No entanto, essa temperatura é complicada para medir. Mas como as variações de temperatura de amolecimento seguem as variações de temperatura de transição vítrea, é possível se ter uma aproximação. As temperaturas de transição vítrea são disponíveis para uma grande quantidade de vidros diferentes.

O coeficiente de expansão térmica permite saber se dois materiais são suscetíveis de ficar colados, que pode acontecer se os coeficientes são próximos. No caso de uma selagem, o coeficiente deve corresponder aos valores dos outros componentes da célula como o eletrólito em YSZ e os materiais de interconexão para minimizar as variações térmicas.

Donald (6) repertoria os vidros com base as composições numa tabela que serve de referência para escolher os materiais mais adequados para selar com relação aos materiais da célula.

A gama das temperaturas de transição vítrea e os coeficientes de expansão térmica foram fornecidos pelo Gease (12) e podemos apresentar assim (Figura 14):



**Figura 14: Tg e CTE de materiais de selamento de células SOFC. O retângulo amarelo apresenta aos valores sugeridos pelo Gease**

Podemos assim determinar as composições específicas podendo satisfazer os dois critérios e criar uma tabela de recapitulação (Figura 15):

Composição em % molar						Propriedade	
SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alcalino-terroso		Outros	Tg (°C)	CTE (°C <sup>-1</sup> , 106)
			BaO ou SrO	CaO ou MgO			
Boroaluminosilicatos							
30	15	10	40 BaO		5 La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	667	11.2
38	13	10	35 BaO		5 La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	739	10.6
33	17	10	35 BaO		5 La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	670	10.8
29	21	10	35 BaO		5 La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	652	11.1
33	17	10	35 BaO		5 La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	656	11.1
30	22	10	36 BaO		2 ZrO <sub>2</sub>	614	10.6
34	17	10	36 BaO		2 NiO	617	11.5



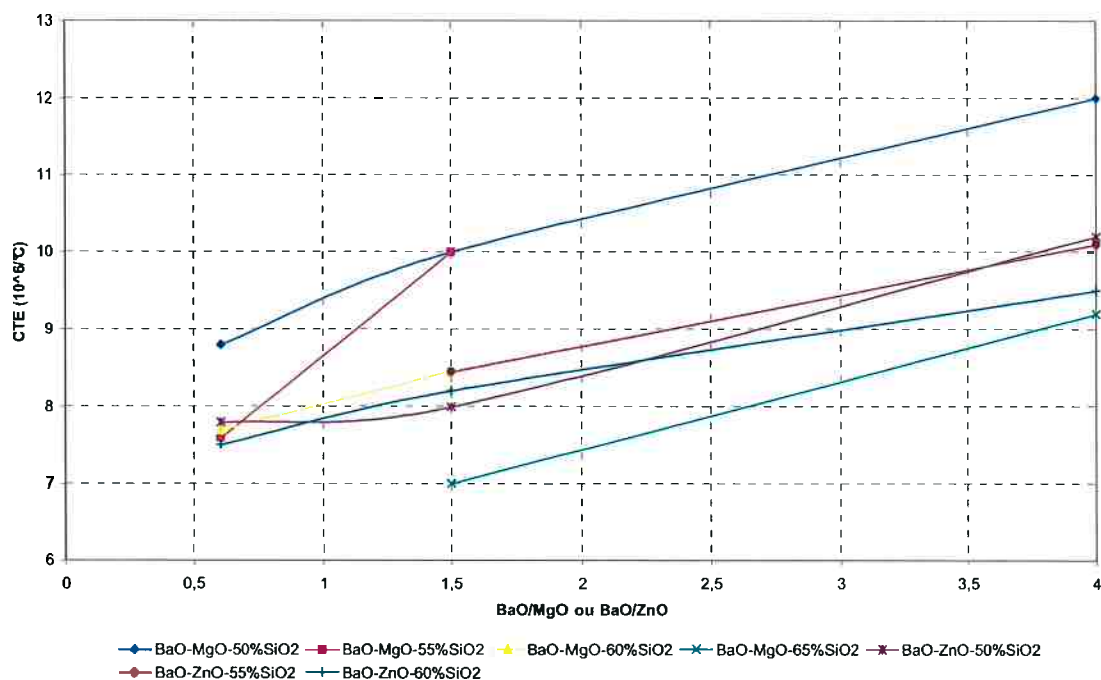
Borosilicatos							
32	2	0	40 BaO	10 CaO	16 não especificado	660	10.7
36	3	0	40 BaO	10 CaO	14 não especificado	662	10.5
31	8	0	38 BaO	15 CaO	8 não especificado	626	11.3
34	8	0	42 BaO	8 CaO	8 não especificado	623	10.8
30	7	0	37 BaO	16 CaO	10 não especificado	630	11.4
Aluminosilicatos							
50	0	5	45 BaO			730	10.7
Silicatos							
35	0	0	44 BaO	10 CaO	10 não especificado	721	10.6
50	0	0	40 BaO	10 MgO		686	12
50	0	0	40 BaO		10 ZnO	676	10.7
Boratos							
8	40	7	25 SrO		20 La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	760	11.5

**Figura 15: tabela dos vidros e vitrocerâmicas de selagem possuindo Tg e CTE adequado**

Podemos ver nessa tabela que a maioria dos vidros de selagens possui bário. Isso vem do fato que o bário oferece uma grande gama de coeficiente de expansão térmica.

#### Vidro ao bário

As vitrocerâmicas são fabricadas pelo processo de cristalização controlada. Essa cristalização aumenta geralmente a dureza e permite controlar as propriedades desses materiais, controlando a composição e a fase nas quais eles cristalizam. No caso das vitrocerâmicas possuindo bário, a cristalização aumenta o coeficiente de expansão térmica. Podemos ver nesse gráfico (Figura 16) que o coeficiente de expansão térmica de um vidro com BaO, MgO e SiO<sub>2</sub> aumenta ao mesmo tempo em que a razão BaO/MgO, com uma porcentagem de SiO<sub>2</sub> constante. É também o caso para os vidros com BaO, ZnO, SiO<sub>2</sub> com a razão BaO/ZnO.



**Figura 16: coeficiente de expansão térmica de vidros possuindo bário em função da composição**

Esse aumento do coeficiente de expansão térmica vem da formação de boro-silicato de fórmula  $\text{BaSiO}_3$ . Isso permite ter vidros com uma grande gama de coeficiente de expansão térmica em comparação aos vidros possuindo  $\text{MgO}$  e  $\text{SiO}_2$ , formando  $\text{MgSiO}_3$ .

#### ➤ Adição de alumínio $\text{Al}_2\text{O}_3$

Os pesquisadores tentaram desenvolver vidros com base de  $\text{BaO}$  e  $\text{SiO}_2$ . O primeiro aditivo em que eles pensaram foi o alumínio  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Podemos assim criar alumínios-silicato de bário, que cristalizam na forma  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Nesse caso,  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  substitui ou se forma a mais que de  $\text{BaSiO}_3$ .  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  pode cristalizar em duas formas com propriedades bem diferentes. Esse material pode cristalizar num sistema monoclinico ou hexagonal. Os coeficientes de expansão térmica desses dois sistemas são bem diferentes.  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  hexagonal possui o melhor coeficiente, quer dizer que pode ser adequado para os selamentos de SOFC.  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  monoclinico possui um coeficiente baixo demais para poder ser usado. Para algumas composições, o silício pode cristalizar sob a forma de quartzo ou cristobalita. A forma de

cristobalita cria muitos problemas. A cristobalita se cria durante o resfriamento e vai com uma diminuição de volume, podendo criar fissuras.

➤ Adição de Estrôncio

A adição de Estrôncio não é aconselhada, porque ele cria soluções sólidas com o Bário, e estabilize-o na forma monoclinica do  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ .

Os pesquisadores estão tentando, conhecendo esses exemplos, de adicionar outros alcalino-terrosos, para formar outras soluções sólidas e/ou outras fases.

➤ Adição de óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ )

A adição de óxido de cálcio permite criar alumino-silicato de bário e de cálcio (BCAS=  $\text{BaO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ), onde podemos observar uma fase a mais. Essa nova fase é formada de Ortosilicato de bário, de fórmula  $\text{Ba}_3\text{CaSi}_2\text{O}_8$  possuindo uma grande gama de coeficiente de expansão térmica, podendo corresponder aos requerimentos do selamento este fase se cria durante o resfriamento do material.

Foi pensando também de usar o óxido de cálcio sem o óxido de bário. É formado assim a wollastonita de fórmula  $\text{CaSiO}_3$ , com ou sem anorthita  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . No entanto,  $\text{CaSiO}_3$  possui um coeficiente de expansão térmica que faz com que ele não possa ser usado como selamento.

➤ Adição de óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ )

A adição de óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ) ao aluminosilicato de bário permite criar enstatita  $\text{MgSiO}_3$  além de  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Nesse caso se forma  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  somente depois da adição de 3% de óxido de bário. A tendência é de formar somente  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ .

Como antes foi pensado formar vidros sem óxido de bário. É formado nesse caso Cordierito  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ . No entanto, esse material possui um

coeficiente de expansão térmica muito baixo, que impede a utilização dele como vidro de selamento.

Finalmente, o estudo das fases cristalinas de um vidro-cerâmico é indispensável para controlar as propriedades (CTE). Podemos fazer então uma tabela de recapitulação (Figura 17):

Sistema	Fase	CTE ( $^{\circ}\text{C}^{-1} \cdot 10^6$ )
Mg-Si-O	Enstatita ( $\text{MgSiO}_3$ )	7 a 9
Ca-Si-O	Wollastonita ( $\text{CaSiO}_3$ )	4 a 9
	Ortosilicato de cálcio ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ )	10 a 14
Ba-Si-O	Silicato de bário ( $\text{BaSiO}_3$ )	9 a 13
	Ortosilicato de bário ( $\text{BaSiO}_5$ )	14
Ba-Ca-Si-O	Ortosilicato de bário e cálcio ( $\text{Ba}_3\text{CaSi}_2\text{O}_8$ )	12 a 14
Mg-Al-Si-O	Cordierita ( $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ )	1
Sr-Al-Si-O	Hexacelsian ( $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ )	8 a 11
	Monocelsian ( $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ )	3
	ortocelsian ( $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ )	5 a 8
Ba-Al-Si-O	Hexacelsian ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ )	7 a 8
	Monocelsian ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ )	2 a 3
	ortocelsian ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ )	5 a 7

**Figura 17: coeficiente de expansão térmica das fases cristalina formada nas vitrocerâmicas**

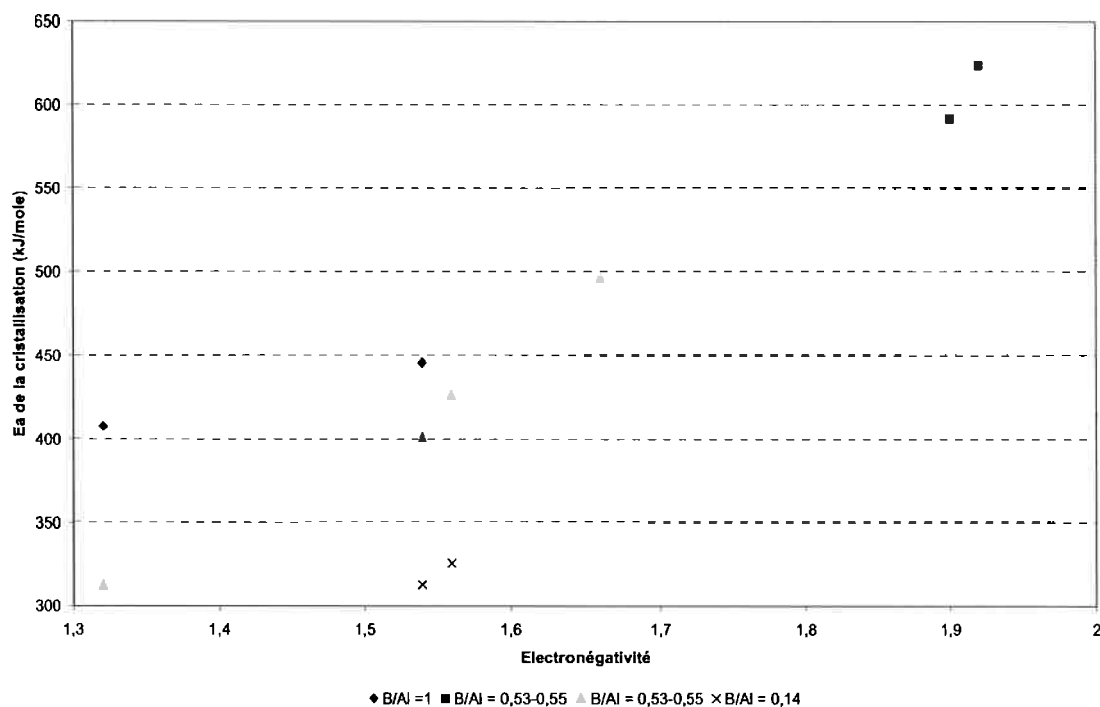
Devemos também estudar as cinéticas de cristalização para saber se a fabricação desses vidros vai ser fácil ou não e então adaptável ou não na fabricação das selagens.

➤ Cristalização dos vidros.

A cristalização dos vidros com alumino silicatos é mais rápida do que os com aluminosilicato de cálcio ou de magnésio.

A cristalização que tem a menor energia de ativação, quer dizer a maior velocidade ( $k=k_0 \exp.(-E_a /RT)$ ) é essa das redes com bário, esse fenômeno podendo ser explicado pela força do campo menor em comparação ao cálcio e ao magnésio ( $X_{ba} < X_{Ca} < X_{mg}$ ). Os vidros de aluminosilicato podem então cristalizar com temperaturas mais baixas em comparação às cristalizações de alumino silicatos com outros cátions alcalino terrosos.

A cristalização influi então sobre a viscosidade do vidro, que quer dizer que a cristalização ótima depende das propriedades de rastejamento do vidro. O ângulo de contato entre o vidro e os outros componentes modifica também muito a qualidade do selamento. Se a cristalização se produz antes da selagem ótima, uma aderência baixa ou porosidade podem ser observadas. Ao contrário, uma cristalização insuficiente pode criar propriedades mecânicas que não são desejáveis. Por exemplo, foi demonstrado que aumentando o tempo de tratamento de cristalização, a força a ruptura da selagem entre o vidro e a cerâmica aumenta também. As cinéticas de cristalização podem ser controladas pela adição de produtos aumentando a resistência das ligações. Podemos apresentar essa evolução (Figura 18):

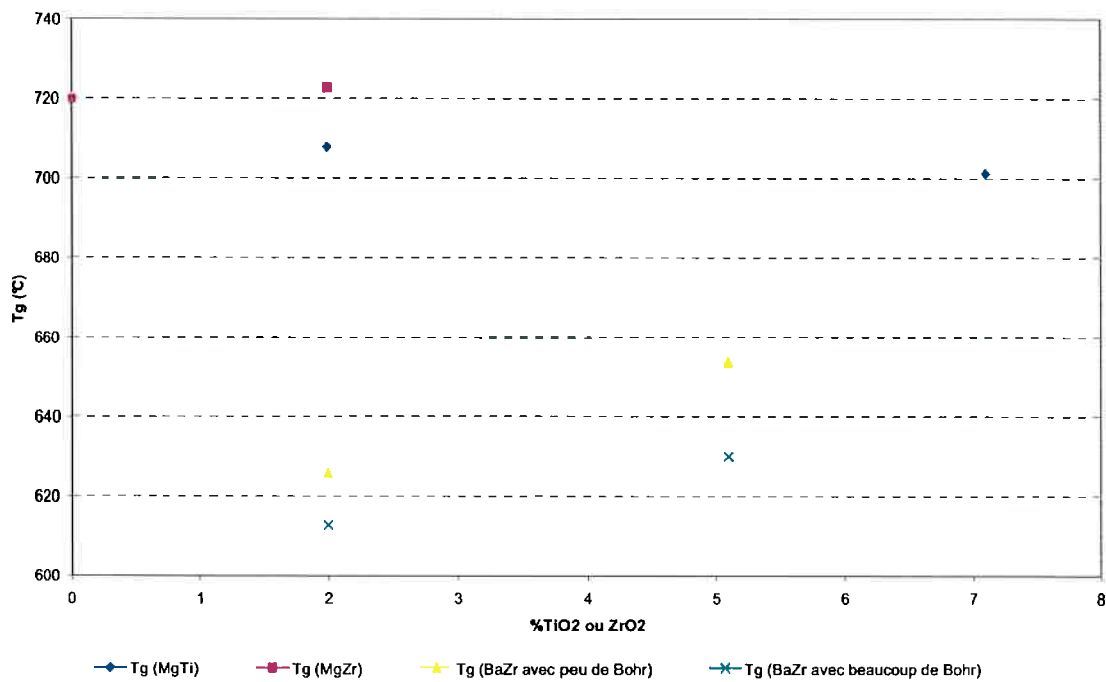


**Figura 18: energia de ativação da cristalização de vidros com a proporção B/Al como única modificações (com agente de ligação)**

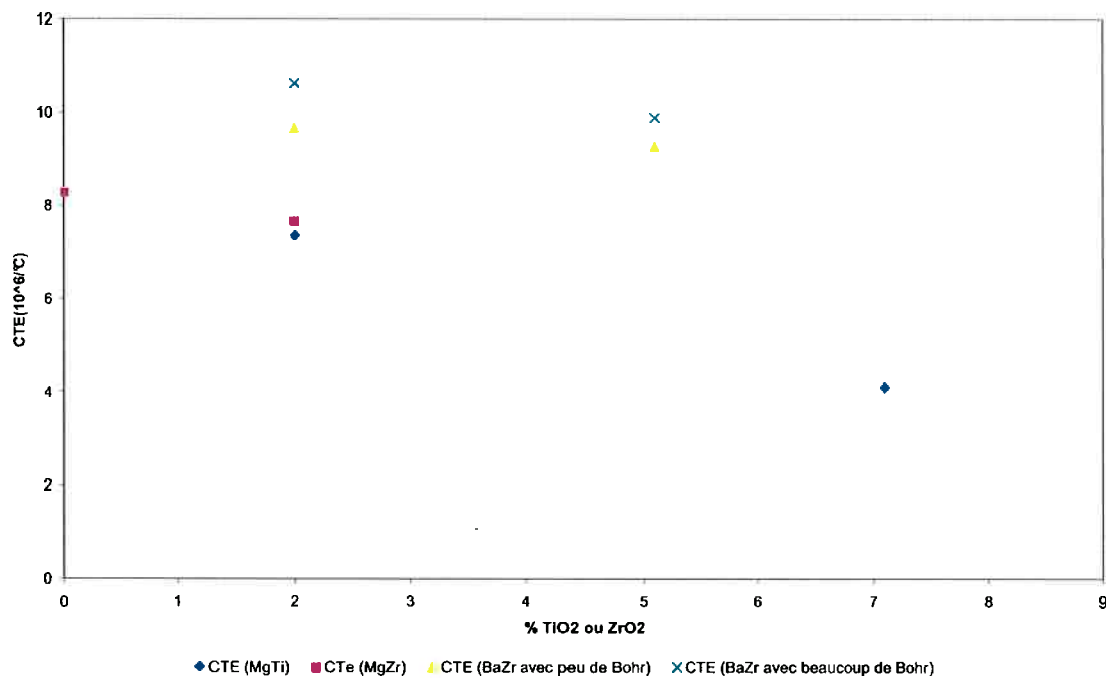
➤ Adição de cromo, níquel, titânio e zircônio

O controle da cristalização inclui também o controle das fases especiais criadas. Por exemplo, o cromo impede a formação de cordierite  $Mg_2 Al_4 SiO_{18}$  que possui um pequeno coeficiente térmico.

Uma diferença importante entre os elementos como o níquel, o cromo, o titânio e o zircônio é que os três primeiros podem possuir uma coordenação tetragonal e são então considerados como formadores de rede, enquanto o zircônio é estável com uma coordenação maior, e será considerado como modificador de rede. Outra diferença entre o titânio e o zircônio, ilustrada nas Figura 19 e Figura 20, é que mesmo se a adição dos dois num vidro de tipo aluminosilicato de bário e de magnésio cria uma diminuição do coeficiente de expansão térmica, o titânio ao contrario do zircônio diminui a temperatura de transição vítrea.



**Figura 19: efeito de  $ZrO_2$  e  $TiO_2$  sobre a  $T_g$  de aluminossilicato de bário ou magnésio.**

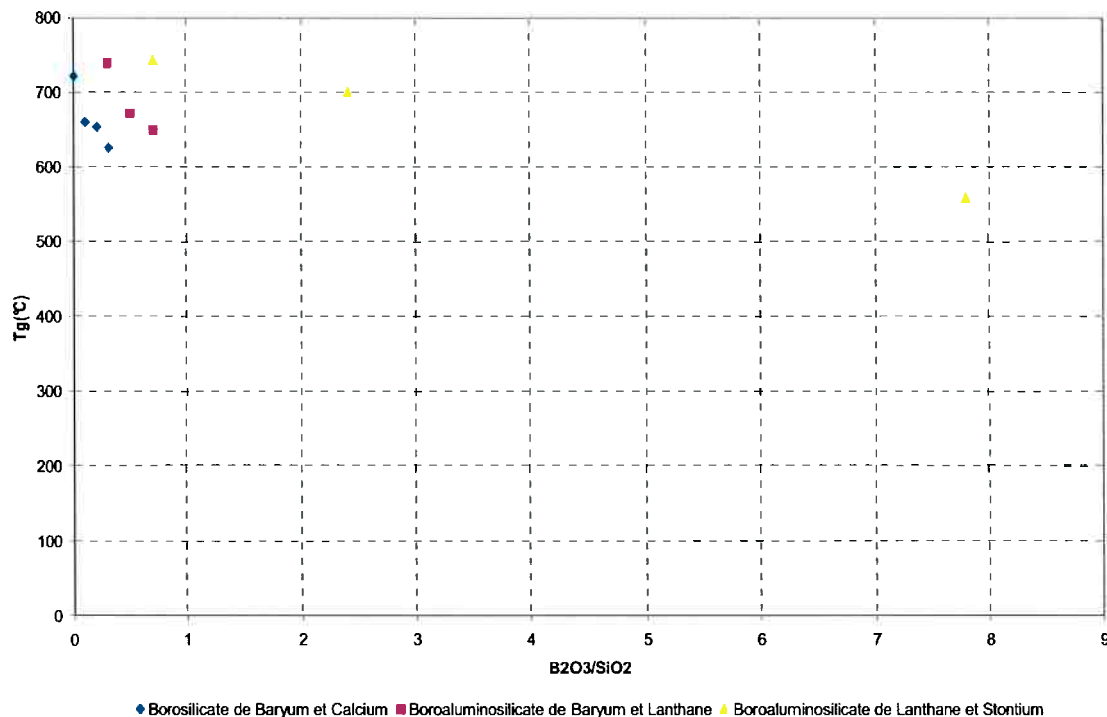


**Figura 20: influência de  $ZrO_2$  e  $TiO_2$  sobre o CTE de aluminossilicato de bário ou magnésio.**

O zircônio pode criar um aumento do ponto de amolecimento

➤ Adição de  $B_2O_3$

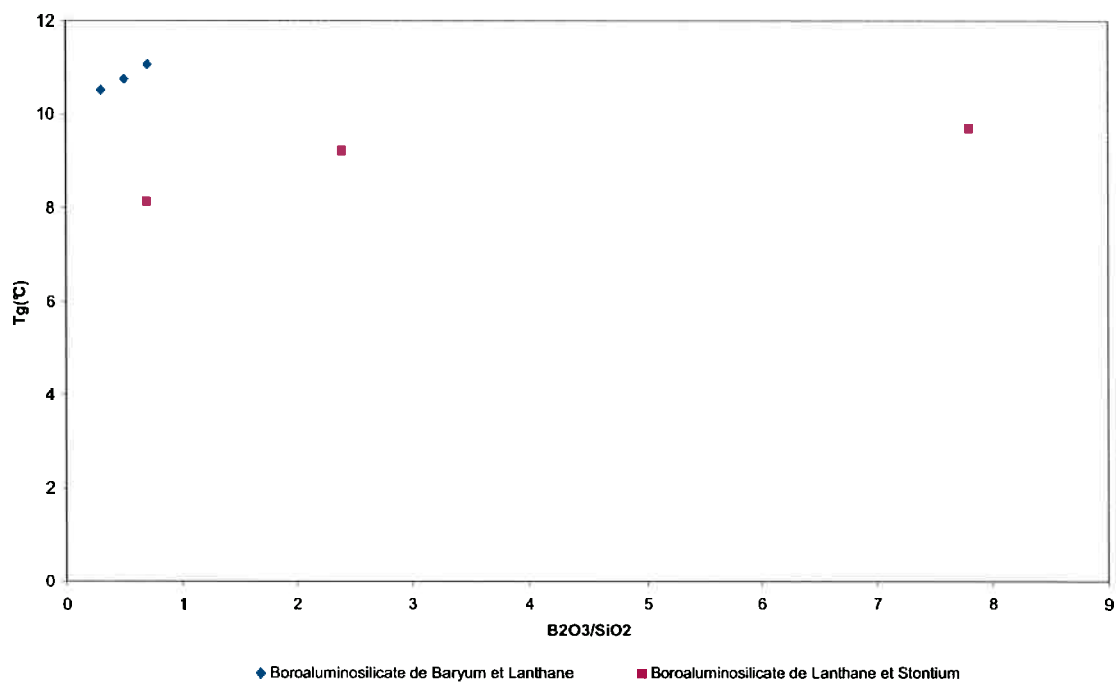
Os óxidos de boro podem ser também um aditivo importante nos vidros com base de silício ( $SiO_2$ ). O óxido de boro é geralmente adicionado para abaixar a viscosidade do vidro e a temperatura de transição vítrea dos selamentos de célula a combustível SOFC ():



**Figura 21: efeito de  $B_2O_3$  na transição vítrea dos vidros com base de  $SiO_2$**

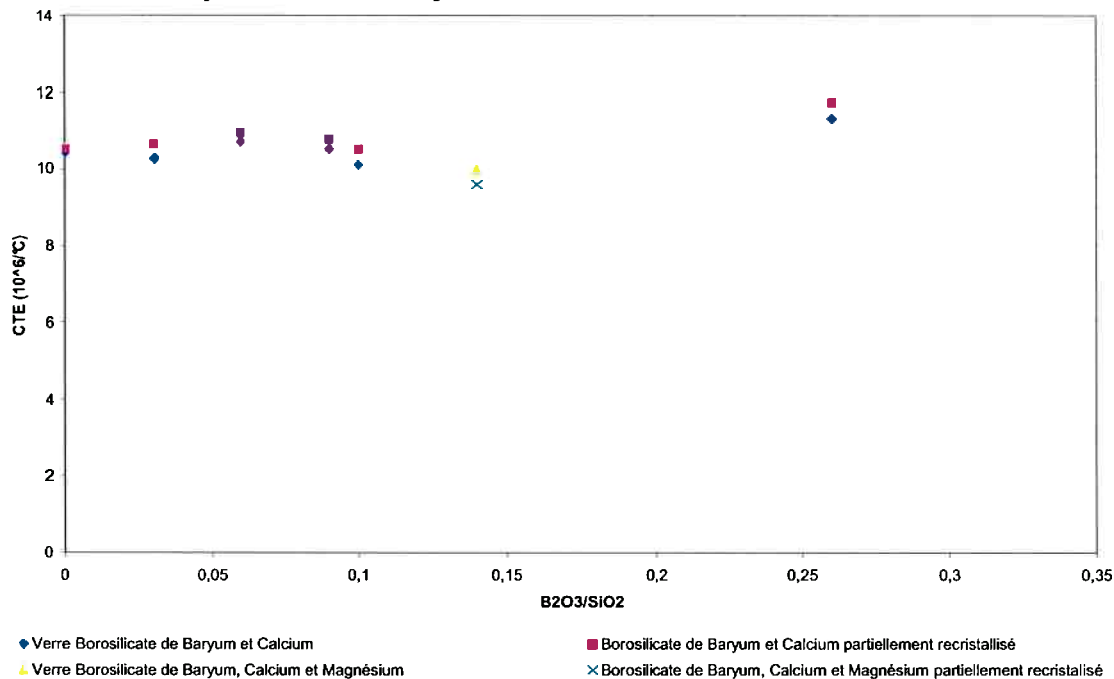
Os óxidos de boro aumentam o coeficiente de expansão térmica para composições onde somente o coeficiente  $B_2O_3/SiO_2$  muda. No entanto, o efeito dos óxidos de boro sobre o coeficiente de expansão térmica pode ser melhorado com recristalização. A figura 22 mostra a influência da quantidade de óxido de boro sobre o coeficiente de expansão térmica para os mesmos vidros que na figura 21:





**Figura 22: efeito do óxido de boro  $B_2O_3$  sobre o CTE dos vidros com base de silício**

A adição em grande quantidade provoca uma diminuição da temperatura de transição vítrea. No mesmo tempo, podemos ver o aumento do coeficiente de expansão térmica, pequeno em comparação às variações criadas pelos outros aditivos. A figura 23 mostra a evolução do coeficiente de expansão térmica em função da cristalização:



**Figura 23: efeito da cristalização dos vidros boro silicatos**

O coeficiente de expansão térmica, na maioria dos casos, aumenta com a cristalização. Um vidro recristalizado vai ter um coeficiente de expansão térmica maior que de um vidro cristalizado. As exceções nessa lei são os vidros com óxido de magnésio. O óxido de boro estabiliza a estrutura amorfa, como podemos ver pelo aumento da energia de ativação durante a cristalização aumentando a razão boro-alumínio.

➤ Adição de  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{La}^{3+}$

Outro componente importante das vitrocerâmicas é o alumínio, que pode ter uma coordenação tetraédrica, e entrar no lugar do silício na estrutura do vidro. Para grandes concentrações, ele também pode ser considerado como modificador de rede. Além disso, O alumínio tem um duplo papel, podendo impedir ou acelerar a cristalização. As adições de alumínio impedem a formação de cristobalita, que pode ser fonte de fissuras.

Outras adições importantes numa vitrocerâmica são os de zinco ou de lantânio, usadas para controlar a viscosidade. A adição de lantânio aumenta a temperatura de amolecimento, e também o coeficiente de expansão térmica.

Os materiais de selagem têm que ser quimicamente compatíveis com os outros componentes da célula. A compatibilidade das selagens de vitrocerâmicas com o eletrólito de zircônio estabilizado ao ítrio é geralmente boa. Os silicatos que contém bário, cálcio o e/ou ítrio parecem criar interfaces estáveis e aderentes com o eletrólito de zircônio. As reações preponderantes com o material de interconexão vêm, ao primeiro lugar, da presença de cromo que é amiúde presente no material de interconexão e na vitrocerâmica.

Na parte dos alcalinos terrosos usados nos vidros de selagens, são os silicatos que possuem óxido de bário que são os mais reativos e os que possuem óxido de magnésio que são os mais aderentes. Foi observado às interfaces dos silicatos possuindo magnésio ou cálcio e as ligas possuindo cromo a formação de  $\text{MgCrO}_4$  ou de  $\text{BaCrO}_4$ . Os progressos do coeficiente de expansão térmica são equilibrados com o crescimento da reação com os materiais de interconexão. Todavia os aluminosilicato de cálcio e bário foram

usados com sucesso dentro de células a combustível em funcionamento. Além do fato que os silicatos são os vidros de selagens mais comuns, outros sistemas foram estudados. Por exemplo, sistemas baseados em fosfatos foram desenvolvidos. Essas vitrocerâmicas, no entanto, possuem pequenos coeficientes de expansão térmica.

Podemos ver então que usar vitrocerâmicas ou vidros tem numerosas vantagens:

- Estabilidade nos meios agressivos.
- Várias composições diferentes para obter propriedades procuradas.

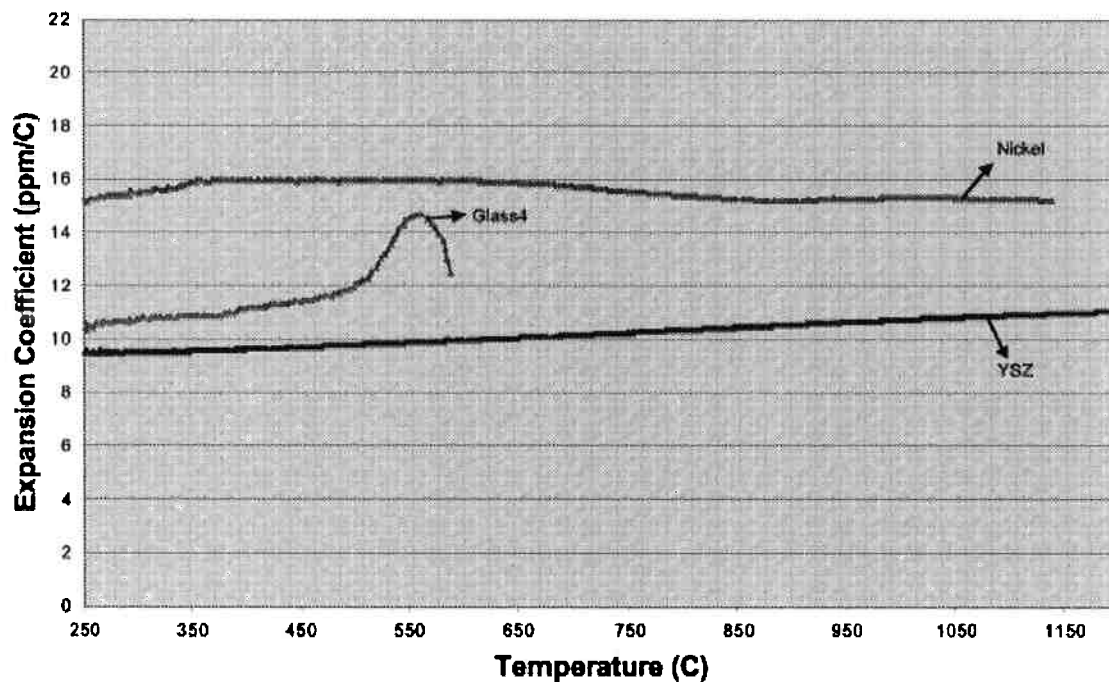
Mas vitrocerâmicas possuem também inconvenientes:

- Danar as interconexões
- Não é possível controlar com precisão a cristalinidade
- Vitrocerâmicas são frágeis

Numerosos pesquisadores estão trabalhando ainda sobre vidros de selagens. E alguns como Brow e o grupo dele já desenvolveram vidros e vitrocerâmicas promissores para selagem com propriedades aceitável para produção de células.

Vamos detalhar uns exemplos de vidros de selagens para que os testes são promissores.

Pesquisadores já fizeram testes para selar níquel metálico com eletrólito tipo YSZ usando vidros de selagens. A parte importante desse estudo foi de selecionar um vidro que tem um coeficiente de expansão térmica compatível com o YSZ e o níquel. Os coeficientes de expansão térmica do níquel, do eletrólito e do vidro de selagem usado foram medidos, e os resultados foram apresentados num gráfico (Figura 24):

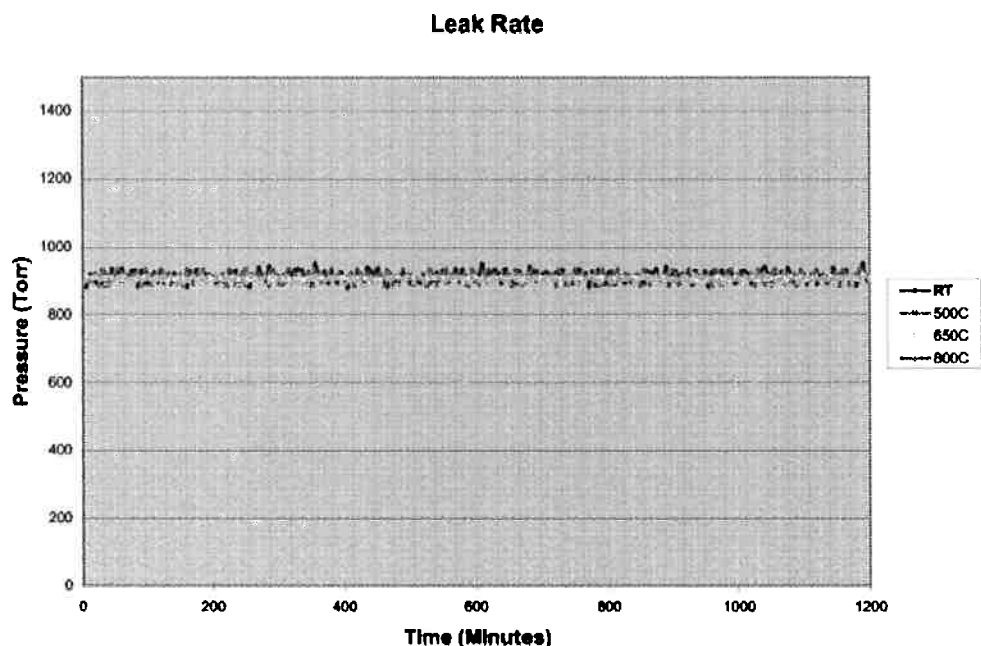


**Figura 24:** coeficiente de expansão térmica do Ni, do YSZ e do vidro de selagem usado para a fabricação de células SOFC

O vidro tem uma temperatura de amolecimento perto de 600 °C, e um coeficiente de expansão térmica perto desse do YSZ. O coeficiente de expansão térmica do níquel é maior. Uma camada impedindo a difusão foi intercalada entre o YSZ e o vidro, com outra camada entre o vidro e o níquel para aumentar a compatibilidade termoquímica e termomecânica dos diferentes componentes.

Usando esse vidro, foi possível fabricar selagens. Durante a fabricação dessas selagens, nenhuma fissura foi observada dentro do eletrólito YSZ. O vidro que foi usado para essa selagem é um vidro com base de silicato e a selagem foi feita a 900 °C. A selagem foi testada contra fugas num forno fechado a 500°C, 650°C e 800°C durante duas horas. O tratamento térmico foi o seguinte, para simular a utilização dentro de uma célula: aquecimento rápido (10°C/min.) e temperatura estável durante 120 min., antes de fazer um resfriamento rápido (10°C/min.). Foi vigiado a presença de fugas monitorando a

pressão dentro do forno: a pressão original foi de 900 Torr, e uma variação de pressão mostrará a criação de uma fuga. O resultado foi o seguinte (Figura 25):



**Figura 25: evolução da pressão do forno durante o aquecimento a 500°C, 650°C e 800 °C com  $P_o = 900$  torr**

Podemos ver que não foi possível detectar fugas. Foi feito outro teste, mantendo a pressão durante 1200 minutos. Mesmo assim não foi possível detectar uma fuga. A selagem não foi danificado durante as quatro ciclagens quente-frio.

Mas para conseguir não ter os problemas dos vidros, alguns pesquisadores estão tentando desenvolver outros materiais com boas propriedades para selagens.

### III. Os materiais de selagens em desenvolvimentos

Como foi mostrado antes, os vidros parecem ter numerosas vantagens, mas também têm defeitos. Então os pesquisadores pensaram em materiais podendo fazer selagens. Qual são esses materiais? Eles resolvem todos os problemas? Eles criam outros problemas?

Essa parte do relatório mostra os novos materiais desenvolvidos para realizar selagens.

Weil (1) usava ligas como FeCrAlY (Fe, 22%Cr, 5%Al, 0.2%Y) como modelo metálico para selagens com eletrólitos.

Numerosos novos conceitos para selagens de SOFC apareceram nesse momento. Lewinsihh (1) sugere a utilização do polímero de Si-C-N para fazer os selagens. Esses sistemas não-óxidos com base de polímero têm, no entanto, uma estabilidade menor ao nível do catodo para as células a combustível com meio oxidante. Esse cria um problema a mais para a implantação deles.

Loehman (1) considera o uso de selagens viscosas para ligar os componentes.

Chou e Stevenson (1) usavam outro jeito de pensar, usando selagem com base de mica ou materiais compósitos com base de mica e vidros. Chou apresentou pesquisas sobre mica híbrida para selagens e mostrou resultados promissores depois de ter incorporado Bi, B e vidros.

Singh (1) desenvolve selagens com base de vidros e metais. Taniguchi (1) usou uma composição com base de vidro, de YSZ e fibras de Fiberfax (maioria de fibras de alumínio) misturados para selar os componentes. A camada de fibras estava porosa e dúctil, e forneceu uma redução das forças aplicadas na montagem eletrólito-eletrodo.

### 3) Os vidros de selagens nas células a combustíveis SOFC (2) (3) (4) (5) (6)

Vimos antes que existem muitas técnicas de selagens das células a combustível. Mas a mais prática é, de longe, a selagem com vidro. Podemos então detalhar mais os vidros de selagem. Abordaremos depois como produzir esse tipo de vidro, e as características desse tipo de vidro. Veremos depois as propriedades que devem ter esses vidros, e como fazer para ter essas características no vidro. E para terminar veremos alguns aspectos práticos da conformação desse vidro numa célula a combustível.

#### I. Os vidros

##### 1. Generalidades

O vidro é um material amorfo, quer dizer não cristalino. Ele apresenta uma estrutura desorganizada. A estrutura microscópica do vidro não apresenta ordem a grande distância. Podemos também ver a estrutura do vidro como um rede tridimensional, como um cristal, onde só existe uma ordem a pequena distância.

Podemos comparar, por exemplo, a estrutura da sílica ( $\text{SiO}_2$ ) com forma cristobalita e a estrutura da sílica vítrea

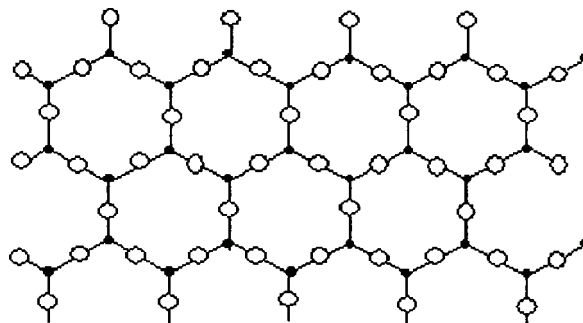
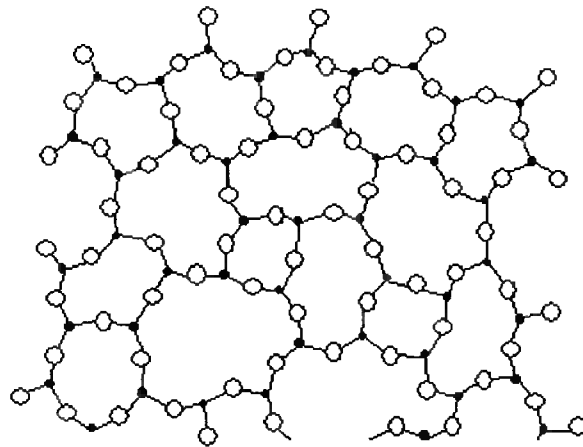


Figura 26: representação bidimensional da sílica cristalizada (cristobalita)



**Figura 27: representação bidimensional da sílica vítrea**

O vidro é num estado metaestável, quer dizer que o estado desorganizado não é a configuração a mais estável, mas a evolução até o nível de mais baixa energia, o estado cristalino, é bloqueada pela alta viscosidade do vidro.

Existem diversos tipos de elementos que podem interferir na fabricação dos vidros.

Os cátions usados na fabricação dos vidros podem ser classificados em três categorias, dependendo da influência deles na estrutura do vidro durante a formação dele:

- Os formadores de rede
- Os modificadores de rede
- Os intermediários

Os critérios estruturais dessa classificação são baseados sobre o número de coordenação e as forças de ligação.



## 🔧 Os formadores de rede

Os formadores de rede são elementos que poderiam formar sozinhos vidros. Os elementos formadores mais comuns são Silício Si, na forma sílica  $\text{SiO}_2$ , o boro, na forma óxido  $\text{B}_2\text{O}_3$ , o fósforo P na forma óxido  $\text{P}_2\text{O}_5$ , o germânio Ge, na forma Óxido  $\text{GeO}_2$ , e o arsênio As, na forma óxido  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Esses elementos são elementos metálicos, de valência elevada (geralmente 3 ou 4, às vezes 5) que formam ligações semi covalentes semi iônicas com os átomos de oxigênio. Eles criam poliedros de baixa coordenação (3 ou 4) como  $\text{SiO}_4$ ,  $\text{BO}_4$  ou  $\text{BO}_3$ . Esses poliedros estão ligados pelas pontas, formando a rede vítrea.

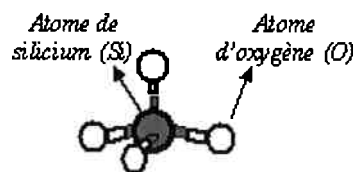


Figura 28: representação de um tetraedro

## 🔧 Os modificadores de rede (ou não formadores)

Os modificadores de rede não podem formar vidros sozinhos. Nessa categoria predominam os alcalinos, alcalinos terrosos, e alguns elementos de transição.

Geralmente são mais volumosos (raio iônico maior) que os formadores de rede. Eles têm carga baixa, e criam poliedros de grande coordenação. As ligações com os átomos de oxigênio são mais iônicas que essas com os formadores. Eles então podem ter dois papéis na estrutura: ou modificadores ou compensadores de carga

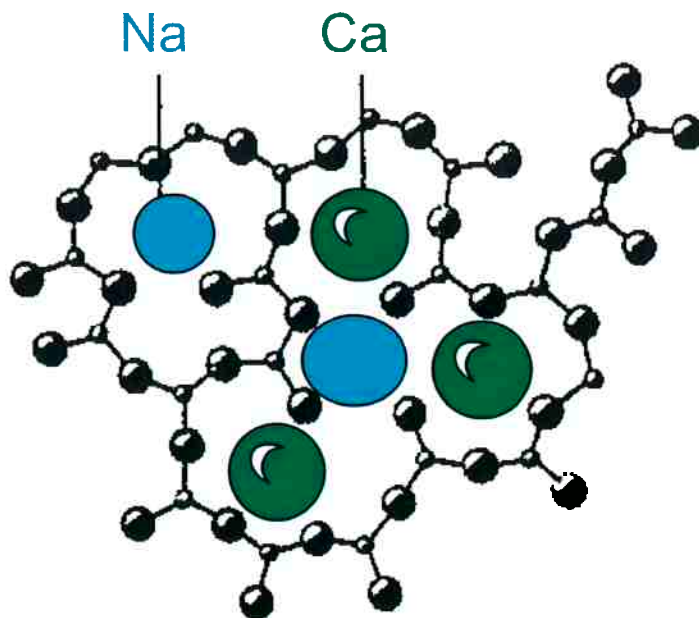
- Os modificadores quebram as ligações entre os poliedros da rede vítrea criando uma despolimerização desta. Eles transformam os oxigênios formando as pontes, quer dizer ligando dois formadores de rede, em oxigênio não-ponte, ligado a um formador de rede só. O efeito dessa diferença pode ser visto em escala macroscópica com uma diminuição da temperatura de fusão e da viscosidade.
- Os compensadores de carga compensam uma carga negativa de um poliedro formador de rede, por exemplo,  $\text{BO}_4^-$ , estabilizando ele nessa configuração.

### Os intermediários

Os elementos intermediários têm comportamentos diferentes: alguns deles são formadores ou modificadores em função da composição do vidro, e outros elementos não vão ter nem umas dessas funções, mas uma intermediária.

Os principais elementos intermediários nos vidros de óxido são alumínio, ferro, titânio, níquel e zinco.

A figura 29 mostra a modificação da estrutura de um vidro de silício com a introdução de cátions metálicos:



**Figura 29: esquema da deformação da rede com adição de cátions metálicos**

A adição de óxido metálico dá íons positivos na estrutura vítrea e quebra a continuidade da rede e abaixa a temperatura de transição vítrea e a viscosidade do vidro

## 2. As diferentes constantes caracterizando um vidro

Durante o aquecimento, há a ausência de ponto de fusão bem definido. Mas a viscosidade muda continuamente entre o estado vítreo e o estado líquido. Durante o resfriamento acontece o mesmo fenômeno: o vidro chega até a temperatura de solidificação sem cristalizar. Para uma temperatura abaixo da temperatura de fusão, a viscosidade do vidro continua aumentar e o vidro se solidifica sem cristalizar na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ).

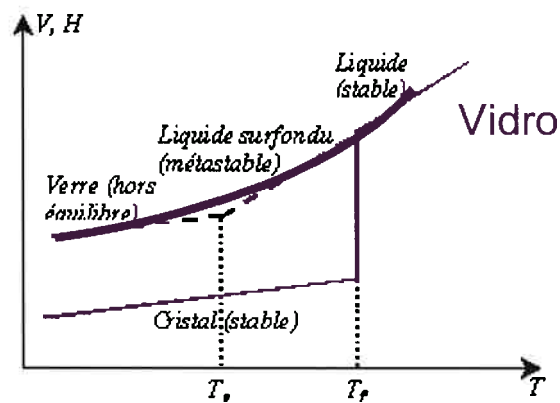


Figura 30: variação térmica do volume específico  $V$  e da entalpia  $H$  durante a transição estado líquido-estado sólido

As variações da entalpia e do volume são contínuas

O coeficiente de expansão térmica é uma característica de cada vidro. Ele traduz a variação do volume do vidro em função da temperatura.

Component	Material	Temperature Range / °C	Therm. Expansion Coefficient $10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Electrolyte	ZrO <sub>2</sub> (single crystal)	20-1180	8.12
	ZrO <sub>2</sub> (polycrystal)		10-11
	ZrO <sub>2</sub> + 8 wt.% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100-1000	10.8
	Ce <sub>0.8</sub> Gd <sub>0.2</sub> O <sub>1.9</sub>	50-900	12.9
	Ce <sub>0.8</sub> Sm <sub>0.2</sub> O <sub>1.9</sub>	50-900	13.3
	Ce <sub>0.9</sub> Ca <sub>0.1</sub> O <sub>1.9</sub>	50-900	14.0
Cathode	LaMnO <sub>3</sub>	25-1000	11.2
	La <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> MnO <sub>3</sub>	25-1000	12.0
	La <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> MnO <sub>3</sub>	25-900	12.6
	La <sub>0.9</sub> Ca <sub>0.1</sub> MnO <sub>3</sub>		10.1
	La <sub>0.5</sub> Ca <sub>0.5</sub> MnO <sub>3</sub>		11.4
	La <sub>0.4</sub> Y <sub>0.1</sub> Sr <sub>0.5</sub> MnO <sub>3</sub>		10.5
	La <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>	200-800	16.8
	La <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> CoO <sub>3</sub>	25-900	22
	La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> CoO <sub>3</sub>	100-1000	19.7
	La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> FeO <sub>3</sub>	100-1000	12.9
	La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Co <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.8</sub> O <sub>3</sub>	100-1000	15.1
Anode	Ni/YSZ (30vol.% Ni, 30% porosity)		12.5
	8YSZ	200-1000	10.8
	Ni	0-100	12.8
	NiO	200-1000	14.2
	10mol% NiO	200-800	11.2
	50mol% NiO	200-800	13.3
Interconnector	LaCrO <sub>3</sub> (orthorhombic)	RT-240	6.7
	LaCrO <sub>3</sub> (rhombohedral)	240-1000	9.5
	La <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> CrO <sub>3</sub>	240-1000	10.7
	La <sub>0.8</sub> Ca <sub>0.2</sub> CrO <sub>3</sub>	240-1000	10.0
	LaCr <sub>0.9</sub> Mg <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub>	240-1000	9.5
	LaCr <sub>0.9</sub> Co <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub>	240-1000	13.1
	LaCr <sub>0.9</sub> Ni <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub>	240-1000	10.1
	La <sub>0.7</sub> Ca <sub>0.3</sub> Cr <sub>0.85</sub> Co <sub>0.05</sub> Fe <sub>0.05</sub> Ni <sub>0.05</sub> O <sub>3</sub>	240-1000	10.8
	FeNiCr	20-950	18
	NiCrAl	20-950	18
	NiCrW	20-950	16
	FeCrAl	20-950	15
	CrFe5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1	20-1000	11.3

Figura 31: coeficiente de expansão térmica dos materiais de células SOFC

A temperatura de amolecimento é a temperatura característica do início da caída das propriedades mecânicas conseqüentemente à passagem ao estado líquido durante uma evolução de temperatura.

### 3. Aspectos práticos da fabricação dos vidros

Dependendo das qualidades que queremos dar ao vidro, precisamos escolher com cuidado os óxidos e os carbonatos dos elementos que queremos introduzir no vidro. A mistura se faz num misturador, para obter uma mistura fina entre os diferentes componentes. Colocamos depois a mistura dentro de um recipiente de platina, que esquentamos com uma temperatura bastante alta e um tempo bastante longo para atingir a fusão total da mistura, que é o estado desordenado e homogêneo.

Depois é feito um resfriamento na água, no ar, no óleo ou qualquer fluido, dependendo da velocidade de resfriamento que é desejada. Assim a mistura se solidifica antes de cristalizar. É assim que é formado o vidro.

Ainda o vidro esta cheio de tensões térmicas. Para diminuir essas forças, é necessário fazer um segundo aquecimento. A temperatura do vidro é elevada até uma temperatura entre 200 e 300 °C, e depois aquecido até 2/3 da temperatura de transição vítrea. Deixamos depois resfriar o vidro dentro do forno até temperatura ambiente. Esse resfriamento tem que ser lento, para não criar novas forças no vidro.

Precisa então de determinar a temperatura do forno e o tempo de cozimento permitindo de fundir a mistura. Esses parâmetros são difíceis de determinar. Eles são funções da composição da mistura, das temperaturas de fusão dos óxidos e carbonatos, e também das interações entre componentes. Por exemplo uma mistura de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Na}_2\text{O}$  funde em uma temperatura de 851 °C, quando  $T_{\text{fus}}(\text{SiO}_2) = 1726^\circ\text{C}$  e  $T_{\text{fus}}(\text{Na}_2\text{O}) = 1132^\circ\text{C}$ .

As misturas que são usadas e fundidas podem ser misturas de muitos componentes (geralmente mais que quatro), mas para simplificar, vai ser

apresentada uma mistura binária de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (dois dos principais elementos usados na fabricação dos vidros) (Figura 32).

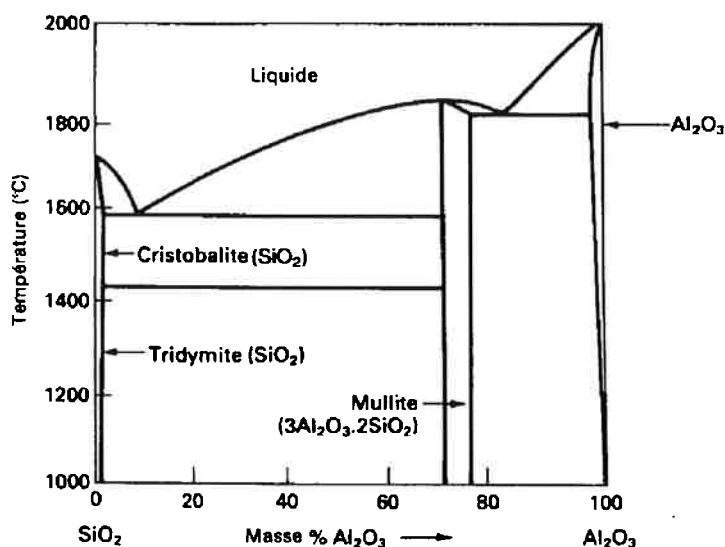


Figura 32: diagrama de fase de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Para tentar minimizar a temperatura do forno, sempre procura-se ter a composição correspondente ao eutético, ou pelo menos uma composição perto dessa. Mas sempre precisa adaptar a composição teórica com o aspecto experimental, quer dizer as propriedades exigidas do vidro. Por exemplo, no caso da mistura  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a melhor composição será perto de 8% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 92% de  $\text{SiO}_2$ , para ter uma temperatura de fusão de mais ou menos 1600°C.

Mesmo se nesse caso determinar a temperatura é bastante fácil, se complica bastante quando a mistura é feita de três ou quatro óxidos e carbonatos. Nesses casos é necessária a utilização de um software de simulação como o SCIGLASS para ter uma aproximação da temperatura de fusão.

Mas o único jeito de determinar com precisão a temperatura de fusão de um vidro é experimentar muitas combinações de temperatura, tempo e composição para chegar até os resultados esperados.

No diagrama, podemos ver diferentes estruturas, dependendo da composição e da temperatura. No caso do vidro, essas estruturas não vão existir, por causa do resfriamento rápido. O vidro vai apresentar a mesma estrutura que o líquido, desordenado.

## **II. Os vidros de selagens**

### **1. As diferentes técnicas de caracterização de um vidro (14)**

Os vidros de selagem numa célula de combustível são muito importantes. Para conseguirem exercer suas funções, precisam de propriedades específicas. Eles devem ser isolantes elétricos, impermeáveis, resistentes a ataques químicos e selar as células até em altas temperaturas.

De um modo geral, os vidros são bons isolantes elétricos e são impermeáveis aos gases. No entanto, a resistência a choques térmicos e a capacidade elástica a baixa temperatura é limitada.

E muito difícil atribuir aos óxidos que constituem um vidro uma propriedade específica do vidro. Com efeito, podemos somente tentar fabricar toneladas de vidros com composição bastante similar, mudando o teor de um óxido para analisar o comportamento desses vidros. Podemos também usar o Software SCIGLASS® que possui uma grande quantidade de informações e em alguns casos pode extrapolar as propriedades dos vidros. Mas mesmo assim é muito importante, depois da síntese dos vidros de testes, efetuar alguns testes para verificar se o vidro possui as características desejadas.

Para isso pode ser efetuada diversas análises:

- A utilização de fluorescência de raios X permite conhecer a composição exata do vidro, e pode-se verificar também com essa técnica a presença



de todos os elementos químicos introduzidos, porque pode acontecer a segregação de matéria prima durante o amolecimento.

- Usa-se a difração de raios X para saber a cristalinidade de um material. No caso de um vidro, precisamos saber se existe uma fase cristalina, detectada pela a presença de picos, uma vez que a presença de uma fase cristalina pode modificar as características fundamentais de um vidro (por exemplo, a temperatura de transição vítrea) (Figura 33)

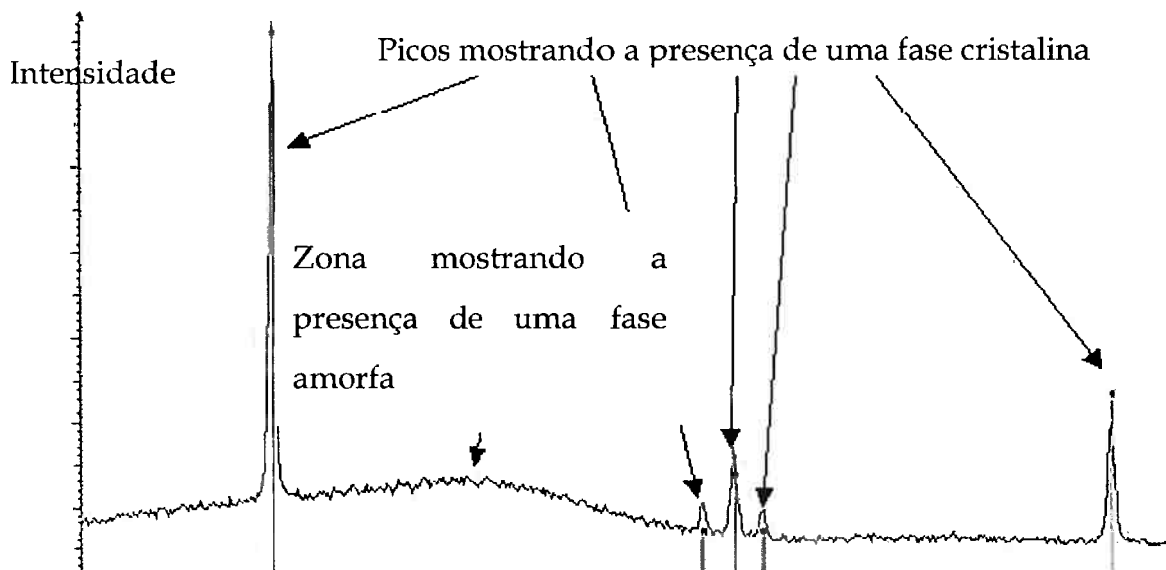


Figura 33: Difração de Raios X de um vidro

- Podemos usar a dilatométrica para determinar a evolução do volume do vidro, isso permite determinar o coeficiente termo elástico. Esse coeficiente nos permite observar se durante o aumento de temperatura da célula a combustível os componentes não sofrem uma expansão volumétrica muito diferente entre si. Em efeito se os coeficientes forem muito diferentes, o vidro pode se fender e se quebrar durante o funcionamento da célula, perdendo completamente a função de selante.
- A DSC permite determinar a temperatura de transição vítrea, e esta deve ser o mais perto possível da temperatura de funcionamento da célula a combustível. Em efeito, perto dessa temperatura a impermeabilidade é máxima porque ele pode se adaptar os movimentos mecânicos das peças com que ele está em contato.

- A tração, a temperatura de funcionamento da célula, permite ver se o vidro está bem selado aos outros elementos da célula.
- Uma ciclagem em temperatura permite saber o comportamento do vidro sob temperatura, e permite também verificar se a estrutura do vidro não muda com o uso prolongado.
- Enfim um estudo com microscópio eletrônico permite verificar o fenômeno de difusão do vidro no outros materiais, ou o vice-versa.

Para ter uma eficácia boa, os vidros de selagem devem ter características físicas precisas. Em efeito durante as mudanças de temperaturas da célula a combustível durante o funcionamento, precisamos cuidar para que não ocorra ruptura entre o vidro e os componentes que precisam ser selados.

Pode-se então definir o coeficiente termo elástico por essa fórmula:

$$\alpha = \frac{1}{V} \times \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \text{Em K}^{-1}$$

A diferença entre os coeficientes térmicos do vidro de selagem e dos elementos que são selados deve ser a menor possível, para evitar o aparecimento de fissuras durante a utilização da célula a combustível (Figura 34).

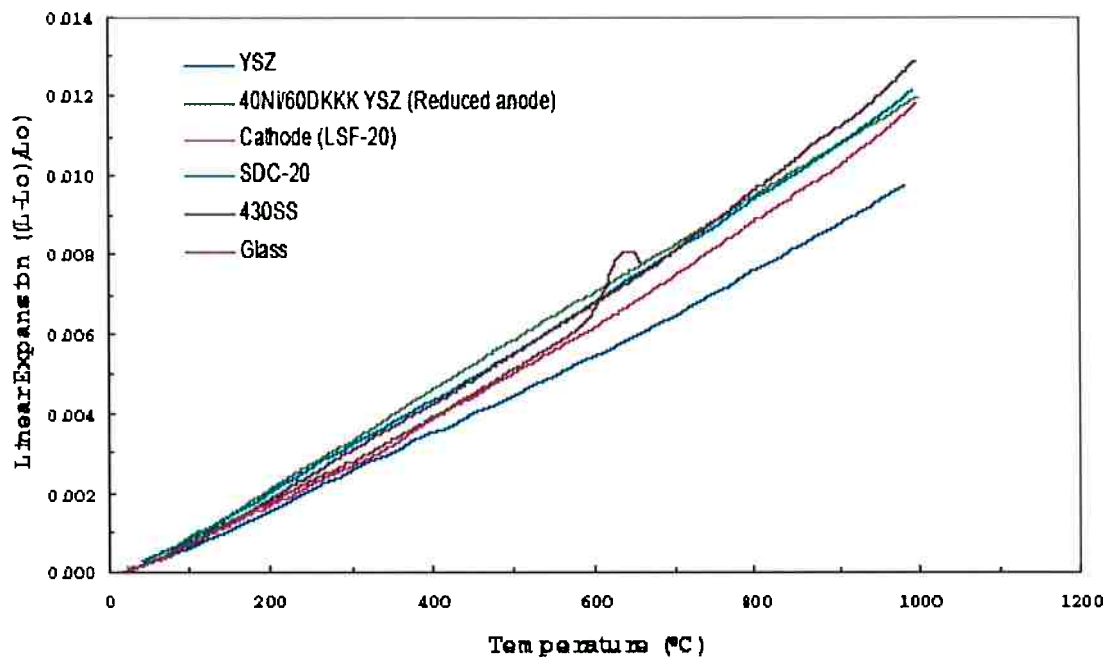


Figura 34: expansão térmica dos componentes de uma célula a combustível

Podemos ver no gráfico precedente que os componentes de uma célula a combustível (catodo, anodo, eletrólito...) têm expansão térmica similares entre 0 e 500°C, mas depois de 500°C podemos ver que as curvas divergem, especialmente no caso do vidro de selagem. Podemos ver, além disso, uma irregularidade na temperatura de 650°C.

## 2. Conformação dos vidros de selagem

Os vidros de selagem são usados nas células a combustível entre o interconector e o catodo, o anodo ou o eletrólito. A conformação do vidro ainda é difícil.

Podemos apresentar a conformação dos vidros de selagem que é usada no laboratório de Nationale Pacific-Northwest (Figura 35):

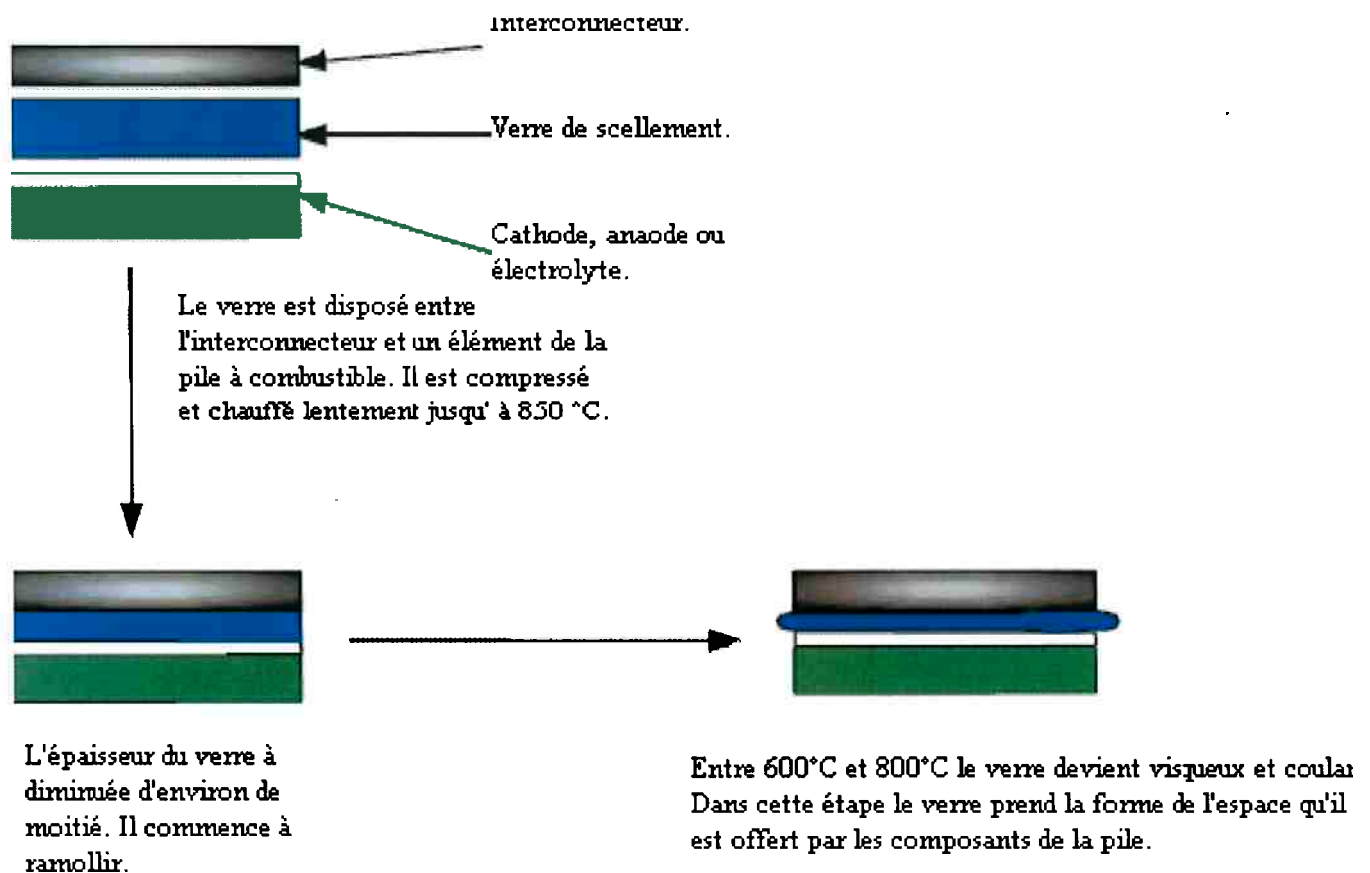


Figura 35: esquema da conformação dum vidro de selamento

Precisamos ao mesmo tempo exercer uma pressão sobre as peças, para criar uma melhor penetração dos elementos do vidro nos outros elementos

### 3. Composição dos vidros (11)

Pode-se notar que esses vidros precisam de especificações especiais (temperatura de utilização, meio, ciclo de temperatura...), e é por isso que não podemos utilizar qualquer vidro. Dados coletados em artigos mostram que é necessário um vidro do tipo BCAS ( $\text{BaO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) para obter-se um selamento forte o bastante. Além disso, esse vidro apresenta também impermeabilidade. Mais ainda, bom coeficiente de expansão térmica. Precisamos de um vidro com temperatura de fusão acima da temperatura de funcionamento da célula, o que esse vidro também apresenta. Mas também devemos ter uma temperatura de fusão perto da temperatura de funcionamento. Para ter esse efeito podemos adicionar fundentes, como  $\text{B}_2\text{O}_3$ . É necessário conhecer a composição de cada peça da célula, ou pelo menos a composição dos elementos em contato com o vidro. Assim podemos adicionar ao vidro elementos compatíveis aos destas peças, facilitando as interligações.

Algumas composições típicas podem ser as seguintes

Verre de scellement	$\text{SiO}_2$ (% en masse)	$\text{CaO}$ (% en masse)	$\text{BaO}$ (% en masse)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (% en masse)	ajouts
A	34,7	8,6	41,4	2,1	$\text{ZnO}$ , $\text{PbO}$ , $\text{B}_2\text{O}_3$ , $\text{V}_2\text{O}_5$
D	27,9	5,7	49,1	3,3	$\text{ZnO}$ , $\text{PbO}$ , $\text{B}_2\text{O}_3$ , $\text{V}_2\text{O}_5$

Figura 36: composições tradicionais de vidros de selagem

## CONCLUSÕES

As células a combustível estão em desenvolvimento há vinte anos, mas mesmo assim os materiais de selagens estão ainda na fase de desenvolvimento. Até agora, os vidros parecem ser os materiais mais adequados, mesmo se a direção das pesquisas pode induzir um desenvolvimento de novos materiais híbridos para substituir o vidro.

O trabalho realizado foi um trabalho de pesquisador, trabalhando num setor em desenvolvimento, que induz problema de acesso às informações por causa de segredo industrial.

Depois dessa parte teórica, um trabalho interessante poderia ser desenvolver procedimentos experimentais para experimentar os novos materiais em um mesmo padrão.

O desenvolvimento desses materiais é um ponto chave para atingir o que se chama de energia limpa, sem desperdício e sem poluição. A mais provável fonte de energia limpa da nossa época é o hidrogênio, apesar dos problemas conhecidos de estocar esse produto.

## Bibliografia

1. **Parihar, Raj N. Singh and S. S.** *Layered composite seals for solid oxide fuel cells (SOFC)*. Cincinnati : s.n.
2. **Tancret, nathalie.** Cours de verres ceramiques.
3. **verre, L'obscur nature du.** <http://www2.cnrs.fr/presse/journal/1974.html>. [www.cnrs.fr](http://www.cnrs.fr). [Online] [Cited: 08 24, 2007.]
4. *SOFC seals:Material Status*. **Stevenson, US departement of energy Jeff.** Albuquerque : s.n., 2003.
5. **Technology, Swiss Federal Institute of.** *Glass Seals, Nonmetallic Materials*. Zurich : s.n.
6. **nonmetallic, Department os materials.** *Oxygene ion and mixed conductors*. Zurich : s.n.
7. Les piles à combustibles. <http://www.annso.freesurf.fr>. [Online] [Cited: 02 12, 2007.]
8. Les piles à combustibles. *Clefs*. Vol. 44.
9. L'hydrogene les nouvelles technologies de l'énergie. *Clefs* . Vol. 50/51.
10. *Rapport de synthèse sur les piles à combustible*. belfort : s.n., 2005.
11. **P. Batfalsky, V.A.C. Haanappel, J. Malzbender, N.H. Menzler, V. Shemet, I.C Vinke, R.W. Steinbrech.** *Chimical interaction between glass-ceramic sealants and interconnect steels in SOFC stacks*.
12. *Sealants for solid oxide fuel cells* Jeffrey W. Fergus, Auburn University, Materials Research and Education Center, 275 Wilmore Laboratories, Auburn University, AL 36849, USA

13. Le site du club français consacré aux piles à combustible -  
<http://club.pac.free.fr>

14. Crystallization kinetics of a solid oxide fuel cell seal glass by differential thermal analysis, Narottam P. Bansal \*, Eleanor A. Gamble National Aeronautics and Space Administration, Glenn Research Center, Cleveland, OH 44135, USA.

.