

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) (21) **PI 0601210-8 A**



(22) Data de Depósito: 17/03/2006
(43) Data de Publicação: 27/11/2007
(RPI 1925)

(51) Int. Cl.:
H01M 4/88 (2007.10)

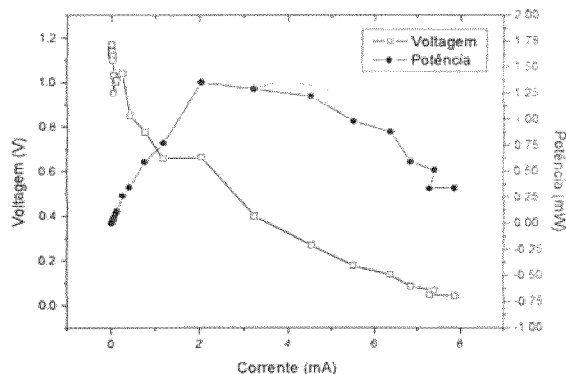
(54) Título: **PROCESSO DE OBTENÇÃO DE SUSPENSÕES AQUOSAS PARA ELETRODOS DE PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO E OUTROS DISPOSITIVOS ELETROCATALÍTICOS**

(71) Depositante(s): COPPE/UFRJ - Coordenação dos Programas de Pós Graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro (BR/RJ)

(72) Inventor(es): Paulo Emilio Valadão de Miranda

(74) Procurador: Joubert Gonçalves de Castro

(57) Resumo: PROCESSO DE OBTENÇÃO DE SUSPENSÕES AQUOSAS PARA ELETRODOS DE PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO E OUTROS DISPOSITIVOS ELETROCATALÍTICOS. A inovação ora proposta descreve um processo para obtenção de suspensões aquosas preferenciais para a obtenção de (nano) compósitos casca-caroco de polímeros hidrofílicos e sua aplicação na obtenção de suspensões de alto teor de sólidos geradoras de eletrodos para dispositivos eletrocatalíticos de estado sólido (como pilhas a combustível de óxido sólido, reatores de membrana de óxido e outros dispositivos eletrocatalíticos) e/ou eletrodos superficialmente modificados, através da inserção de íons metálicos na água de hidratação destes (nano) compósitos no passo prévio ao processamento cerâmico (queima e sinterização).





PROCESSO DE OBTENÇÃO DE SUSPENSÕES AQUOSAS PARA ELETRODOS DE PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO E OUTROS DISPOSITIVOS ELETROCATALÍTICOS

CAMPO TÉCNICO

5 A presente invenção descreve processo de obtenção de suspensões aquosas para a manufatura de eletrodos porosos para Pilhas a Combustível de Óxido Sólido e outros dispositivos eletrocatalíticos utilizando como princípio a geração de (nano) compósitos tipo casca-caroço de polímeros hidrofílicos e partículas de óxidos processados mecanicamente (moagem de
10 alta energia), e posterior hidratação da camada hidrofílica originando suspensões estáveis com altos teores de sólidos.

TÉCNICAS ANTERIORES

O campo de pilhas a combustível de óxido sólido e de outros dispositivos eletrocatalíticos apresenta uma variedade de formulações de
15 suspensões para aplicação de filmes com atividade eletrocatalítica (eletrodos). Tais suspensões são aplicadas por uma gama de métodos, posteriormente secas levando-se à formação de um filme precursor e, no passo final do processamento, calcinadas (tratadas termicamente) para a queima dos componentes orgânicos e união (sinterização) parcial das partículas na forma
20 de um filme poroso do elemento eletrocatalítico de interesse.

Estas suspensões são constituídas de um solvente orgânico (usualmente taxol ou terpineol) e adições de polímeros compatíveis (hidrofóbicos em função da natureza do solvente) com funções coadjuvantes de aumentar a integridade do filme precursor formado.

25 Neste processamento usual, há a necessidade da utilização de equipamentos de exaustão visando a remoção de solventes do ambiente e observam-se os riscos associados ao manuseio de solventes orgânicos, como

os de explosão e da exposição crônica do operador à toxicidade dos voláteis utilizados.

Uma busca de patentes sobre o tema não indicou a existência de documentos relevantes ou conflitantes. É, no entanto, necessário citar dois artigos da literatura aberta que são importantes para a análise do campo, a seguir.

Pramanik e colaboradores (Jagadish C. Ray, Ranjan K. Pati, P. Pramanik, *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000) 1289-1295) discutem a formação de nanopartículas de zircônia estabilizada com ítria a partir da secagem de géis de PVA (álcool polivinílico) sacarose e nitratos de zircônia e ítria, seguida da decomposição térmica da massa a temperatura de 200 graus centígrados, trituração e calcinação. Diferenças claras deste artigo em relação ao presente depósito de patente estão relacionadas aos fatos de que, primeiramente, o trabalho de Pramanik e colaboradores tem como objetivo a obtenção de nanopartículas isoladas por uma rota úmida (gel), e apresenta a dificuldade do processamento (moagem) da massa resultante da decomposição do gel, inclusive com a potencialidade de combustão violenta ou mesmo explosão, em virtude da reação do polímero com os íons nitrato sob aquecimento em fase anterior à moagem.

C. Pagliuca e colaboradores (G. Dell'Agli, S. Esposito, G. Mascolo, M.C. Mascolo, C. Pagliuca, *Journal of the European Ceramic Society* 25 (2005) 2017-2021), apresentam o uso de PVA/PEG (polietilenoglicol) para a formação de suspensões aquosas de óxidos. No entanto, este processamento é realizado já com o polímero em meio aquoso, na forma viscosa da suspensão. Tal formato de processamento difere substancialmente da rota aqui reivindicada e não leva às vantagens descritas de um processamento em dois estágios.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente patente descreve métodos e materiais preferenciais para a obtenção de (nano) compósitos casca-caroço de polímeros hidrofílicos e sua aplicação na obtenção de suspensões de alto teor de sólidos geradoras de eletrodos para dispositivos eletrocatalíticos de estado sólido (como pilhas a combustível de óxido sólido, reatores de membrana de óxido e outros dispositivos eletrocatalíticos) e/ou eletrodos superficialmente modificados, através da inserção de íons metálicos na água de hidratação destes (nano) compósitos no passo prévio ao processamento cerâmico (queima e sinterização).

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A invenção aqui descrita parte da diferença de dureza de dois ou mais constituintes de uma mistura para processamento de eletrodos, por um lado constituída de sólidos inorgânicos tais como zircônia estabilizada com ítria, óxido de cério, óxido de cério dopado com gadolínio, óxido de níquel, óxido de cobre entre outros com as propriedades de interesse para o funcionamento do dispositivo, catalisadores e/ou eletrólitos sólidos, e por outro lado de coadjuvantes orgânicos, preferencialmente polietilenoglicol e/ou álcool polivinílico e/ou sacarose, dentre outros.

O processo consiste em submeter os componentes orgânicos acima descritos a moagem a seco em moinho planetário de bolas (relação na faixa de 1:2 a 1:8, preferencialmente 1:3 a 1:6, entre massa do material a ser processado e massa das esferas de moagem, ocupação típica entre 40 e 80% do volume do vaso de moagem) em moagens consecutivas, tipicamente entre 2 a 12 ciclos, preferencialmente entre 6 e 10 ciclos, de até 10 minutos cada, com rotação entre 100 e 300 rpm, visando a obtenção de um material finamente dividido e homogêneo. Esta primeira fase tem o objetivo de diminuir

o tamanho de partícula das fase orgânica e homogeneizá-la, e portanto, aplica-se apenas no caso de componentes orgânicos múltiplos ou no caso de componentes orgânicos de granulometria muito elevada em relação aos componentes inorgânicos. Casos onde haja similaridade de granulometria entre as fases orgânicas e inorgânicas, pode-se prosseguir diretamente para a fase descrita a seguir.

O material resultante do procedimento acima é submetido a novo processamento em moinho planetário de bolas com os componentes inorgânicos da mistura, nas mesmas faixas de condição descritas acima, porém em um teor de 0,01 a 15%, preferencialmente entre 0,01 e 5%, mais que preferencialmente entre 0,01 e 2% em massa da fração orgânica com relação ao componente inorgânico ativo. A massa resultante constitui-se do (nano) compósito ilustrado nas Figuras 1 e 2.

A massa resultante é processada em uma suspensão pela adição de água e homogeneização mecânica em quantidades adequadas para a viscosidade desejada segundo o processo de deposição posterior, que não é objeto desta patente.

De maneira alternativa, é possível a inserção de íons inorgânicos, preferencialmente nitratos, de elementos químicos dos quais haja o interesse na formação de uma camada superficial de óxido sobre aquele adicionado originalmente na fase de moagem. Neste caso os íons inorgânicos, preferencialmente nitratos de zircônio, ítrio, cério, gadolínio, níquel e cobre, dentre outros, são adicionados na água de hidratação, dando origem à suspensão modificada quando da homogeneização mecânica. A viscosidade desejada da suspensão é função da quantidade de solução aquosa ou água adicionada e, como no exemplo anterior, depende do processo de deposição posterior, que não é objeto desta patente.

A inserção, de íons na solução de hidratação pode levar à geração de estruturas auxiliares de sinterização, à formação de nova camada superficial de óxido capaz de modificar as propriedades de eletrocatalise do filme ao final do processo (quando comparado ao filme obtido pelo processamento isento dos sais), entre outros processos que possam resultar na melhora das propriedades desejadas.

A utilização de dois passos de processamento, o primeiro de moagem a seco e o segundo da adição de solvente (água), leva também a uma vantagem de armazenamento no qual a mistura precursora da suspensão pode ser mantida por longos períodos de tempo (estimado na escala de anos).

O processamento de misturas da natureza descrita acima em equipamentos de alta energia – como moinho planetário de bolas, nas condições descritas e em detalhe no exemplo a seguir, leva à formação de uma camada polimérica de recobrimento nas partículas individuais dos componentes inorgânicos – Figuras 1 e 2, que em posterior hidratação leva à formação de pastas com alto teor de sólidos dispersos.

Uma função adicional desta camada é a de estabilizar superfícies recém formadas pela quebra decorrente da moagem de partículas inorgânicas, quando estas estão com tamanhos na faixa de micros ou superior, estabilizando as partículas no tamanho usualmente de interesse para a aplicação, tamanho submicrométrico e/ou contribuindo para a formação de uma fração de partículas de pequeno tamanho que podem melhorar as propriedades de sinterização. Ou seja, este processamento pode também partir de pós com tamanho de partícula relativamente grande, mais baratos que pós já com partículas em escala submicrométrica.

Esta camada polimérica evita a aglomeração das partículas, e a estrutura gerada mantém-se estável por longos períodos de tempo (comparável

à estabilidade do polímero seco), resultando em um produto com longa “vida de prateleira”. Ou seja, constitui-se em uma mistura precursora para geração da suspensão, isenta dos problemas de estabilidade de colóides

As figuras 1 e 2 mostram a formação destes (nano) compósitos através da comparação entre as imagens de elétrons secundários (topografia real – Figura 1) e retro-espalhados (fração inorgânica de alto peso atômico – Figura 2).

Na situação de L30, este material é adicionado a solvente polar apropriado, preferencialmente água, o que resulta na hidratação e parcial solubilização da camada polimérica superficial e conseqüente formação de uma suspensão com alto teor de sólidos, estabilizada estericamente pelas cadeias poliméricas adjacentes à superfície das partículas inorgânicas e pela própria alta viscosidade do meio. Tais suspensões são então depositadas sobre substratos e recebem os tratamentos térmicos adequados para a obtenção dos eletrodos em pilhas a combustível de óxido sólido, em reatores de membrana de óxido e em outros dispositivos eletrocatalíticos.

EXEMPLO

Obtenção de eletrodos modificados com a adição de precursores de zircônia estabilizada com ítria para melhoria de microestrutura.

Álcool polivinílico (PVA) e sacarose (na proporção de 0 a 15% em peso) são previamente triturados / homogeneizados em moinho de bolas planetário (relação na faixa de 1:2 e 1:8 entre massa do material a ser processado e massa das esferas de moagem, ocupação típica entre 40 e 80% do volume do vaso de moagem) em moagens consecutivas, tipicamente 9 ciclos de até 10 minutos cada, com rotação entre 100 e 300 rpm.

O material resultante do procedimento acima é novamente triturado, nas mesmas faixas de condição descritas acima, porém em um teor de 0,1 a 15%

em massa com relação ao componente cerâmico ativo, neste exemplo, cermet de óxido de níquel e zircônia estabilizada com ítria, neste caso utilizado produto comercial contendo 70% em peso de óxido de níquel. A massa resultante constitui-se do ((nano) compósito ilustrado nas Figuras 1 e 2.

5 A mistura precursora resultante foi hidratada com solução ácida de nitratos de zircônio IV e ítrio III, em proporção adequada à formação de zircônia estabilizada com 8% em mol de ítria durante o processo de queima da suspensão – adição de solução visando a obtenção de 0,001 a 10% em massa de zircônia estabilizada com ítria com relação ao teor de sólido do cermet.

10 A viscosidade da massa final pode ainda ser mais bem ajustada pela adição de água deionizada, resultando na formação de uma pasta de viscosidade adequada à formação de um filme sobre um eletrólito de 8YSZ.

O filme obtido pode ser processado em um eletrodo poroso através do adequado processamento cerâmico, sendo abaixo demonstrada a
15 melhora em desempenho deste filme em relação ao controle ((nano) compósito hidratado apenas com água deionizada).

A Figura 3 mostra as curvas de queda de potencial e densidade de potência de material de controle – cermet processado apenas com álcool polivinílico e água deionizada, nas condições descritas acima.

20 A Figura 4 mostra as curvas de queda de potencial e densidade de potência do material descrito no exemplo de processamento acima, evidenciando aumento superior a 5 vezes em densidade de potência.

REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO DE OBTENÇÃO DE SUSPENSÕES AQUOSAS PARA ELETRODOS DE PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO E OUTROS DISPOSITIVOS ELETROCATALÍTICOS, caracterizado
 5 pela moagem a seco de componentes orgânicos em moinho planetário de bolas com relação entre massa do material a ser processado e massa das esferas de moagem na faixa de 1:2 a 1:8, preferencialmente 1:3 a 1:6, com ocupação típica do volume do vaso de moagem, entre 40 e 80% e moagens consecutivas, tipicamente entre 2 a 12 ciclos, preferencialmente entre 6 e 10
 10 ciclos, de até 20 minutos cada, com rotação entre 100 e 300 rpm, seguida de processamento também em moinho planetário de bolas com a adição dos componentes inorgânicos da mistura, nas mesmas faixas de condição descritas acima, porém em um teor de 0,01 a 15%, preferencialmente entre 0,01 e 5%, mais que preferencialmente entre 0,01 e 2% em massa da fração orgânica com
 15 relação ao componente inorgânico ativo, a massa resultante é processada em uma suspensão pela adição de água e homogeneização mecânica em quantidades adequadas para a viscosidade desejada segundo um processo de deposição posterior.

2. PROCESSO adequado à situação na qual a fase orgânica
 20 já se encontre finamente dividida, caracterizado pela moagem única a seco de componentes orgânicos e inorgânicos em moinho planetário de bolas com relação entre massa do material a ser processado e massa das esferas de moagem na faixa de 1:2 a 1:8, preferencialmente 1:3 a 1:6, com ocupação típica do volume do vaso de moagem entre 40 e 80% e moagens consecutivas,
 25 tipicamente entre 2 a 12 ciclos, preferencialmente entre 6 e 10 ciclos, de até 20 minutos cada, com rotação entre 100 e 300 rpm, e teor de 0,01 a 15%, preferencialmente entre 0,01 e 5%, mais que preferencialmente entre 0,01 e

2% em massa da fração orgânica com relação ao componente inorgânico ativo, a massa resultante é processada em uma suspensão pela adição de água e homogeneização mecânica em quantidades adequadas para a viscosidade desejada segundo um processo de deposição posterior.

5 3. PROCESSO adequado à situação na qual a fase inorgânica encontra-se com tamanho de partícula relativamente grande, superior ao desejado na suspensão final, caracterizado pela moagem única a seco de componentes orgânicos e inorgânicos em moinho planetário de bolas com relação entre massa do material a ser processado e massa das esferas de moagem na faixa de 1:2 a 1:8, preferencialmente 1:3 a 1:6, com ocupação típica do volume do vaso de moagem entre 40 e 80% e moagens consecutivas, tipicamente entre 2 a 12 ciclos, preferencialmente entre 6 e 10 ciclos, de até 20 minutos cada, com rotação entre 100 e 300 rpm, e teor de 0,01 a 15%, preferencialmente entre 0,01 e 5%, mais que preferencialmente entre 0,01 e 15 2% em massa da fração orgânica com relação ao componente inorgânico ativo, a massa resultante é processada em uma suspensão pela adição de água e homogeneização mecânica em quantidades adequadas para a viscosidade desejada segundo um processo de deposição posterior.

20 4. PROCESSO de acordo com as reivindicações 1, 2 e 3, caracterizado pela utilização preferencial de componentes orgânicos tais como polietilenoglicol, álcool polivinílico e sacarose, entre outros

25 5. PROCESSO de acordo com as reivindicações 1, 2 e 3, caracterizado pela utilização preferencial de componentes inorgânicos tais como zircônia estabilizada com ítria, céria dopada com gadolínio, óxido de níquel, óxido de cobre, entre outros.

 6. PROCESSO de acordo com as reivindicações 1, 2 e 3, caracterizado pela substituição de água por solução de íons inorgânicos.

7. PROCESSO de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pela utilização preferencial de nitratos de íons inorgânicos, como zircônio, cério, ítrio, gadolínio, níquel, cobre, entre outros.

5 8. PROCESSO de acordo com as reivindicações anteriores caracterizado pela obtenção de nanocompósitos casca-caroço de polímeros hidrofílicos-óxidos inorgânicos.

9. PROCESSO de acordo com as reivindicações anteriores, caracterizado pela obtenção de suspensão adequada à formação de estruturas heterogêneas porosas de esqueletos inorgânicos recobertos por óxidos.

10 10. SUSPENSÃO conforme descrito nas reivindicações anteriores, caracterizada pelo uso na confecção de pilhas a combustível de óxido sólido, reatores de membrana de óxidos, e outros dispositivos eletrocatalíticos.

FIGURAS

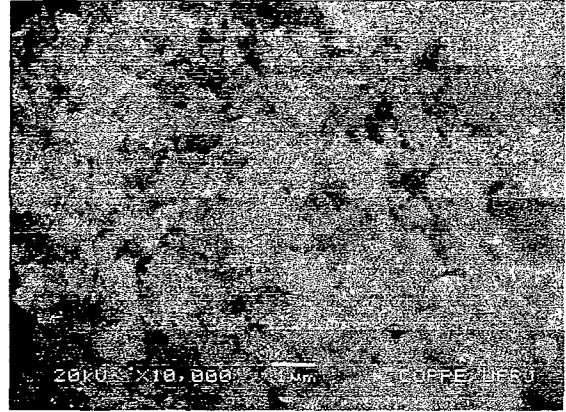
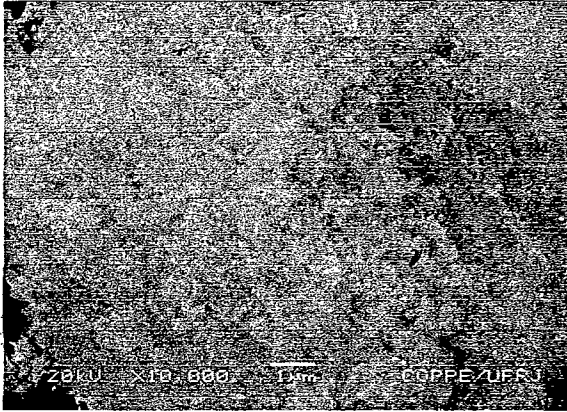


Figura 1

Figura 2

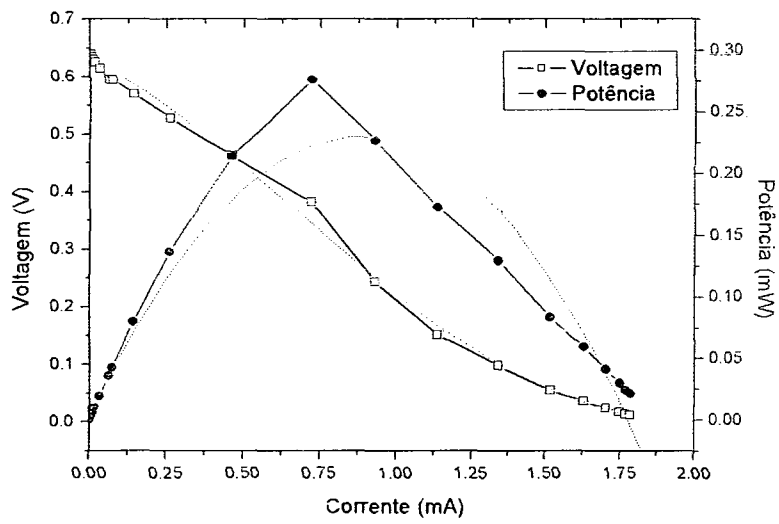


Figura 3

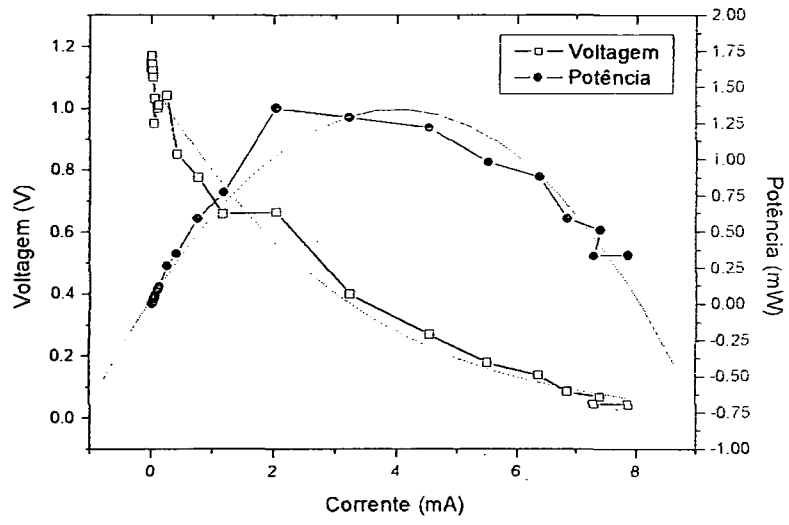


Figura 4

RESUMO**PROCESSO DE OBTENÇÃO DE SUSPENSÕES AQUOSAS PARA
ELETRODOS DE PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO E OUTROS
DISPOSITIVOS ELETROCATALÍTICOS**

5 A inovação ora proposta descreve um processo para obtenção de
suspensões aquosas preferenciais para a obtenção de (nano) compósitos
casca-caroço de polímeros hidrofílicos e sua aplicação na obtenção de
suspensões de alto teor de sólidos geradoras de eletrodos para dispositivos
eletrocatalíticos de estado sólido (como pilhas a combustível de óxido sólido,
10 reatores de membrana de óxido e outros dispositivos eletrocatalíticos) e/ou
eletrodos superficialmente modificados, através da inserção de íons metálicos
na água de hidratação destes (nano) compósitos no passo prévio ao
processamento cerâmico (queima e sinterização).