

## Estudo da contiguidade das fases do cermet Ni/ZEI

Cunha, F.T.A.<sup>I</sup>; Fonseca, C.G.<sup>I</sup>; Andrade, B.T.N.C.<sup>I</sup>; Domingues, R.Z.<sup>I</sup>; Brant, M.C.<sup>I</sup>; Pinto, L.C.M.<sup>II</sup>; Lameiras, F.S.<sup>II</sup>; Matencio, T.<sup>I</sup>

<sup>I</sup>Laboratório de Materiais e Pilhas a Combustível - LaMPaC - Departamento de Química/ICEx/UFMG - Av. Antônio Carlos, 6627 – 31270-901 – Belo Horizonte, MG, Brasil  
e-mail: [fernandatac@ufmg.br](mailto:fernandatac@ufmg.br), [cintiagf@ufmg.br](mailto:cintiagf@ufmg.br), [bruna\\_andrade@yahoo.com.br](mailto:bruna_andrade@yahoo.com.br), [rosanazd@ufmg.br](mailto:rosanazd@ufmg.br), [mabrant@ufmg.br](mailto:mabrant@ufmg.br), [tmatencio@ufmg.br](mailto:tmatencio@ufmg.br)

<sup>II</sup>Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - CDTN – CNEN/UFMG - Av. Antônio Carlos, 6627, 31270-901 Pampulha, Belo Horizonte, MG, Brasil  
e-mail: [pintolc@cdtn.br](mailto:pintolc@cdtn.br), [fsl@cdtn.br](mailto:fsl@cdtn.br)

---

### RESUMO

A atividade eletroquímica do compósito cerâmico metálico (cermet) Ni/Zr<sub>0,85</sub>Y<sub>0,15</sub>O<sub>0,93</sub> (Ni/ZEI) utilizado como ânodo em pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS), é controlada pela condutividade intrínseca das fases presentes e pelos caminhos disponíveis para a condução elétrica e para a difusão do gás combustível. Essas propriedades são fortemente influenciadas por parâmetros microestruturais, tais como distribuição espacial das fases, forma e tamanho médio das partículas que constituem o cermet.

Neste trabalho, foram determinados alguns parâmetros microestruturais das fases Ni, ZEI e poros presentes em pastilhas do cermet Ni/ZEI, através do tratamento de imagens obtidas via microscopia óptica. Relacionando esses parâmetros com a Teoria Estereológica Quantitativa foi possível calcular a contiguidade das fases.

Os pós de NiO/ZEI foram sintetizados via mistura física com diferentes concentrações: 33/67, 56/44, 75/25 and 82/18 % em massa e prensados na forma de pastilhas cilíndricas. Após a sinterização, as pastilhas foram reduzidas a Ni/ZEI em atmosfera de hidrogênio a 900°C por 2 horas. A superfície transversal de cada amostra foi observada e tratada por microscopia óptica. As imagens obtidas foram analisadas pelo programa de computador Quantikov, a fim de determinar os parâmetros microestruturais: intercepto linear médio e fração volumétrica das fases. Utilizando esses parâmetros, a contiguidade de cada fase presente no cermet foi calculada. Para comprovar a validade da técnica de análise, os valores dos parâmetros microestruturais, determinados com base na composição dos pós, foram comparados com os valores obtidos no tratamento da imagem.

**Palavras-chaves:** contiguidade, ânodo, cermet, pilha a combustível, Ni/ZEI.

---

## Study of the phases contiguity in cermet Ni/YSZ

### ABSTRACT

The electrochemical activity of the metallic-ceramic composite (Cermet) Ni/Zr<sub>0,85</sub>Y<sub>0,15</sub>O<sub>0,93</sub> (Ni/YSZ) used as anode in stacks of solid oxide fuel cell (SOFC) is controlled by the intrinsic conductivity of its phases, by the available paths for the electric conduction and the diffusion of the fuel gas. These properties are highly influenced by microstructural parameters such as space distribution of the phases, forms and average size of the particles that constitute the Cermet.

In this work, some microstructural parameters of anode phases: Ni, YSZ and pores are determined in tablets of the Cermet Ni/YSZ through the treatment of images acquired with optic microscopy. Relating these parameters with the Quantitative Stereological Theory it was possible to calculate the proximity of the phases.

The anodes were prepared from mixtures of NiO powder and YSZ powder at mass ratios of NiO/YSZ: 33/67, 56/44, 75/25 and 82/18 and uniaxial pressed into cylindrical pellets. After sintering, the tablets were reduced to Ni/YSZ in hydrogen atmosphere at 900°C for 2 hours. The transversal surface of each sample was treated and observed with optical microscopy. The images were analyzed with the software Quantikov to determine the microstructural parameters: intercept linear medium and volumetric fraction of the phases. Using these parameters, the contiguity of each phase present in the Cermet was calculated. To

prove the validity of the technique, the values of the microstructural parameters based on the composition of the powders were compared to the values based on the image treatment.

**Keywords:** cermet, SOFC, contiguity, anode.

---

## 1 INTRODUÇÃO

A grande demanda por combustíveis fósseis (petróleo, carvão e gás natural) tem gerado graves problemas econômicos e ambientais, tornando-se, atualmente, uma preocupação no âmbito mundial. Esse fato tem intensificado as pesquisas voltadas para formas alternativas de produção de energia. Nesse ramo, as pilhas a combustível possuem grande destaque, devido à baixa emissão de poluentes e alta eficiência de conversão de energia.

Pilhas a combustível são dispositivos que convertem, diretamente, a energia de uma reação química entre um combustível e um comburente em energia elétrica [1]. A pilha a combustível de óxido sólido (PaCOS) funciona à alta temperatura (entre 700 e 900 °C) e apresenta vantagens como confiabilidade, modularidade, flexibilidade de combustível (hidrogênio, hidrocarbonetos, álcoois, biogás) e co-geração de energia, podendo atingir uma eficiência total de até 70 % [2 - 5].

As células unitárias das PaCOS são constituídas basicamente por dois eletrodos (anodo e catodo) separados por um eletrólito e conectados, eletricamente, a um circuito externo [6]. Tratando, especialmente, do anodo, seu papel é permitir a condução eletrônica e a oxidação catalítica do gás combustível com os íons-oxigênio vindos do eletrólito [1]. Em geral, utiliza-se, como anodo da PaCOS o compósito cerâmico-metálico (cermet) níquel/zircônia estabilizada com ítria (Ni/ZEI). Esse material é composto por três fases, cada uma apresentando funções distintas. O Ni, a ZEI e os poros têm como funções principais, respectivamente, a condução elétrica, a condução iônica e a permissão da difusão gasosa.

A condutividade de cada componente no cermet Ni/ZEI, na PaCOS, é bastante influenciada por parâmetros microestruturais como tamanho, distribuição espacial e contigüidade das fases constituintes do cermet Ni/ZEI [7]. Dessa forma, analisar tais parâmetros é fundamental para o desenvolvimento das PaCOS.

A contigüidade de cada componente constituinte do compósito Ni/ZEI, que representa o grau de contato entre as partículas da fase *i* na mesma fase, é muito importante para prever funções eletrônicas do anodo. A condutividade elétrica do compósito, que é o principal fator de polarização ôhmica, pode ser controlada, principalmente, pela conexão apropriada da fase condutora, o Ni. A permeabilidade do gás, que é o principal fator difusional de perda de polarização, pode ser controlada pela conexão apropriada do caminho de difusão, os poros [7].

Esse estudo exige a determinação de parâmetros microestruturais do cermet Ni/ZEI, porém, como o contraste das fases poro e ZEI é baixo e o coeficiente de luz retro-espalhado das partículas de níquel é muito alto, a distinção entre as fases poro e ZEI não é possível via simples análise de microscopia [8]. Entretanto, a partir do tratamento das imagens de microscopia óptica, foi possível propor um método para determinação da contigüidade do Ni, da ZEI e dos poros presentes no substrato do anodo da PaCOS.

## 2 EXPERIMENTAL

Primeiramente, preparou-se a ZEI via oxiclreto de zircônio (método de co-precipitação), onde se utilizam, como reagentes oxiclreto de zircônio octahidratado ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ), óxido de ítrio e ácido nítrico, sendo as quantidades de reagentes calculadas de modo que o produto final tenha 8 %mol de  $Y_2O_3$ .

O pó de  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  foi dissolvido em quantidade de água deionizada suficiente para obter uma solução de concentração 0,1 mol/L e, após sua dissolução, a solução foi aquecida, diretamente, em uma chapa aquecedora a 60 °C, por cem minutos.

O pó de  $Y_2O_3$  foi adicionado em ácido nítrico concentrado e agitado sob aquecimento, até completar a dissolução do pó.

Após o resfriamento, a solução aquosa de  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  foi adicionada à solução de  $Y_2O_3$ . A precipitação do ZEI ocorreu em meio básico (solução 10 %v/v  $NH_4OH$ ). O precipitado foi filtrado e após a adição de água destilada e deionizada, agitado por 30 minutos. Em seguida, foi filtrado e lavado várias vezes com água deionizada e, finalmente, com álcool etílico anidro. O pó obtido foi levado à estufa a 100 °C por toda noite, seguido de calcinação a 750 °C por três horas.

O pó de NiO foi obtido preparando uma solução alcoólica de  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ . A solução foi aquecida a 100°C, num rotavapor por 4 horas, a fim de extrair o álcool e eliminar a água presente. O pó obtido foi seco em uma estufa por toda noite e, posteriormente, calcinado a 600°C por 6 horas. O pó composto NiO/ZEI foi obtido por mistura física em diferentes concentrações: 33/67, 56/44, 75/25, 82/18 % em peso de NiO/ZEI. Em seguida, esses pós foram conformados em forma de pastilhas cilíndricas, por prensagem uniaxial, em prensa hidráulica manual (BOVENAU – 10 ton), sob uma pressão de,

aproximadamente, 400 MPa. As pastilhas foram sinterizadas por 3 h a 1350°C e reduzidas a Ni/ZEI em atmosfera de hidrogênio a 900°C por 2 h, apresentando diâmetro e espessura em torno de 0,9 cm e 0,2 cm, respectivamente.

A microestrutura dos cermets foi analisada com base no método ceramográfico geral [9]. Sendo assim, as amostras foram embutidas em uma resina acrílica para polimento. A superfície transversal das pastilhas foi lixada e polida utilizando lixas de carbetto de silício (SiC) e pastas de diamante de 6, 3 e 1 µm.

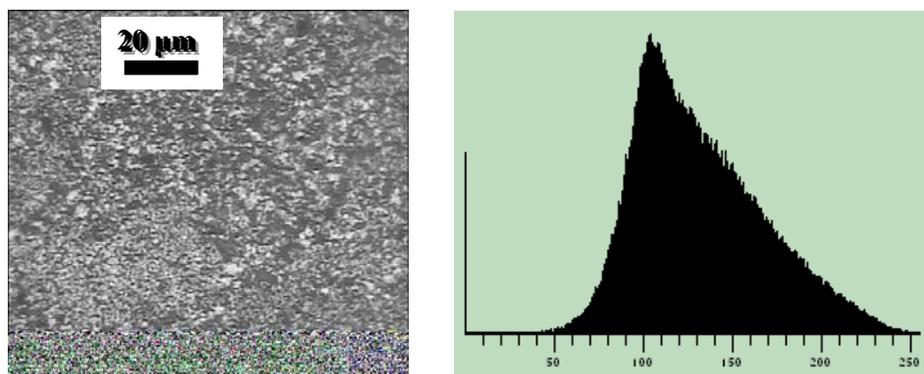
Um microscópio óptico (Olympus, U-LH100L-3), equipado com uma câmera digital (Samsung, SDC-313ND), foi usado para obter as micrografias ópticas com aumento de 1000 vezes. O tratamento das mesmas foi feito através do programa Quantikov.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Análise da contiguidade das fases

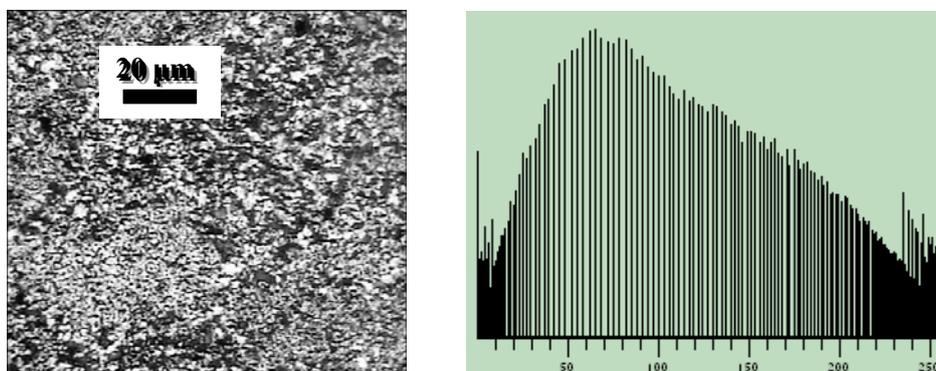
Para cada amostra, foram avaliadas cinco imagens. Como o tratamento é o mesmo para todas elas, foi selecionada uma imagem da amostra de composição 40/60 % v/v de Ni/ZEI para ser apresentada, já que essa é a composição mais utilizada como anodo da PaCOS.

A Figura 1 representa a micrografia óptica original e seu histograma de tons de cinza. O histograma contém uma escala de 0 a 255, em que zero equivale ao tom mais claro (branco) e 255, ao tom mais escuro (preto) [9, 11].



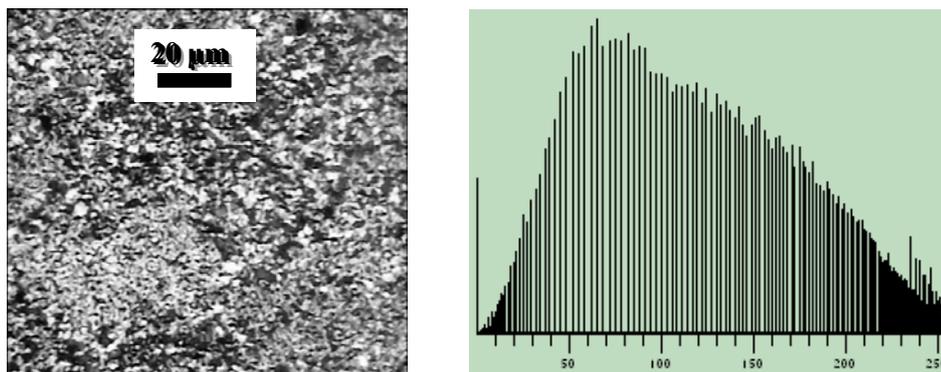
**Figura 1:** Microscopia Óptica original do cermet Ni/ZEI com correspondente histograma de tons de cinza (valor de cinza 0 = preto; valor de cinza 255 = branco).

O histograma mostrado na Figura 1 contém apenas uma banda e ela apresenta-se muito concentrada. Isso significa que os tons de cinza da imagem são muito próximos, não sendo possível a distinção das fases. Para discriminação dessas, o primeiro passo é acentuar o contraste da imagem, o que foi realizado através da equalização do histograma (Figura 2). Com isso, percebe-se melhor a definição dos tons de cinza e a maior dispersão dos picos do histograma, comprovando o melhor contraste das cores.



**Figura 2:** Imagem óptica equalizada e seu histograma.

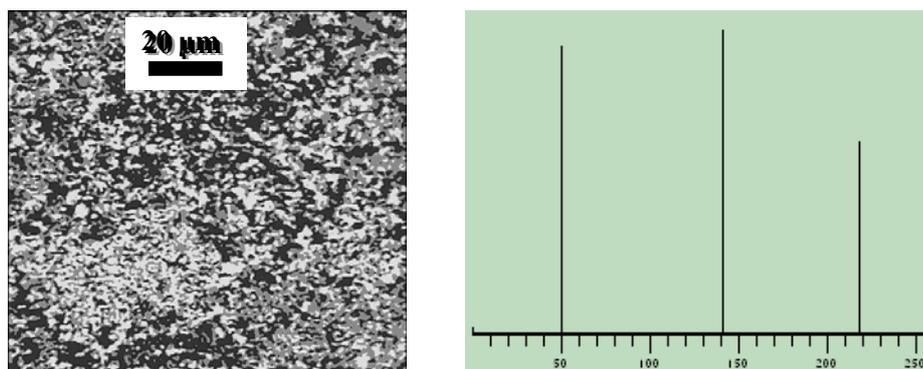
O segundo passo foi filtrar ruídos presentes na imagem (Figura 3), com o objetivo de melhorar ainda mais a sua resolução.



**Figura 3:** Imagem com remoção de ruídos e histograma correspondente.

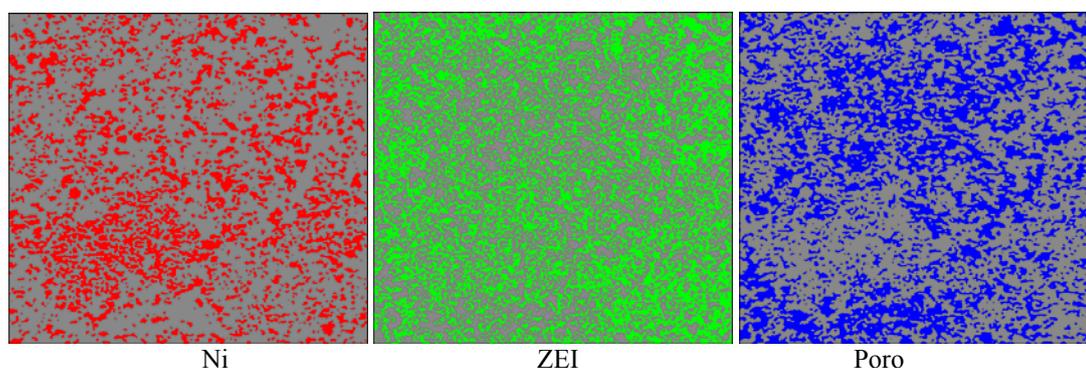
O passo seguinte da análise foi a diferenciação de cada fase, através da segmentação do histograma. A segmentação consiste em detectar e separar objetos ou fases de sua matriz, utilizando valores de escala de cinza. Para isso, definiram-se os limites de cada fase no histograma, baseando-se em suas bandas e nos tons de cinza que a imagem apresenta.

No caso do cermet Ni/ZEI, o resultado foi uma imagem convertida em um sistema ternário de tons de cinza, como pode ser visto na Figura 4. Nessa imagem, o tom preto representa os poros, o tom de cinza mais claro, a fase Ni, e o tom de cinza escuro representa a fase ZEI.



**Figura 4:** Imagem com as três fases definidas. Poro = preto, Ni = branco e ZEI = cor intermediária.

Para melhor visualização, cada fase do cermet Ni/ZEI foi separada em uma imagem binária colorida (Figura 5), em que a justaposição dessas imagens equivale à Figura 4.



**Figura 5:** Separação das fases do cermet Ni/ZEI.

Após a discriminação das fases, elas são analisadas com várias seqüências de funções e comandos do programa, gerando, individualmente, uma investigação específica. Assim, os parâmetros necessários para o cálculo da contiguidade são obtidos [8].

O método de intercepto linear, que é a principal ferramenta para caracterizar parâmetros microestruturais do compósito, como tamanho, distribuição e contiguidade de cada fase para averiguar a correlação microestrutura-propriedade mais específica, foi aplicado [9]. O princípio para determinação do intercepto linear médio da fase ( $l_i$ ) constitui-se em traçar linhas aleatórias, de mesmo comprimento na imagem e contar quantos pontos de uma dada linha estão em contato com a fase  $i$  selecionada. Em seguida, a soma desses pontos é dividida pelo comprimento da linha e calcula-se a média entre os valores encontrados para cada linha.

Mostrou-se necessário, também, introduzir a Teoria Estereológica Quantitativa [10]. A contiguidade de uma fase  $i$  é um parâmetro tridimensional equivalente à fração da área de contato dessa fase ( $S_i$ ) relativa à superfície total da amostra. Como as micrografias ópticas são imagens bidimensionais, aplicou-se a teoria Estereológica Quantitativa, que permite transformar informações bidimensionais em informações tridimensionais de maneira quantitativa. Com base nessa teoria, foram propostas as seguintes equações [8, 9]:

$$C_i = \frac{S_i}{\sum_i S_i} \quad (1)$$

$$\frac{V_i}{S_i} = \frac{l_i}{4} \quad (2)$$

Em que  $V_i$  representa a fração volumétrica e  $l_i$ , o intercepto linear médio da fase  $i$ .

Relacionando as equações (1) e (2), as contiguidades das fases presentes no cermet Ni/ZEI são dadas por:

$$C_{Ni} = \frac{V_{Ni}l_{ZEI}l_{poro}}{V_{Ni}l_{ZEI}l_{poro} + V_{ZEI}l_{Ni}l_{poro} + V_{poro}l_{ZEI}l_{Ni}} \quad (3)$$

$$C_{YSZ} = \frac{V_{ZEI}l_{Ni}l_{poro}}{V_{ZEI}l_{Ni}l_{poro} + V_{Ni}l_{ZEI}l_{poro} + V_{poro}l_{Ni}l_{ZEI}} \quad (4)$$

$$C_{poro} = \frac{V_{poro}l_{Ni}l_{ZEI}}{V_{poro}l_{Ni}l_{ZEI} + V_{Ni}l_{poro}l_{ZEI} + V_{ZEI}l_{Ni}l_{poro}} \quad (5)$$

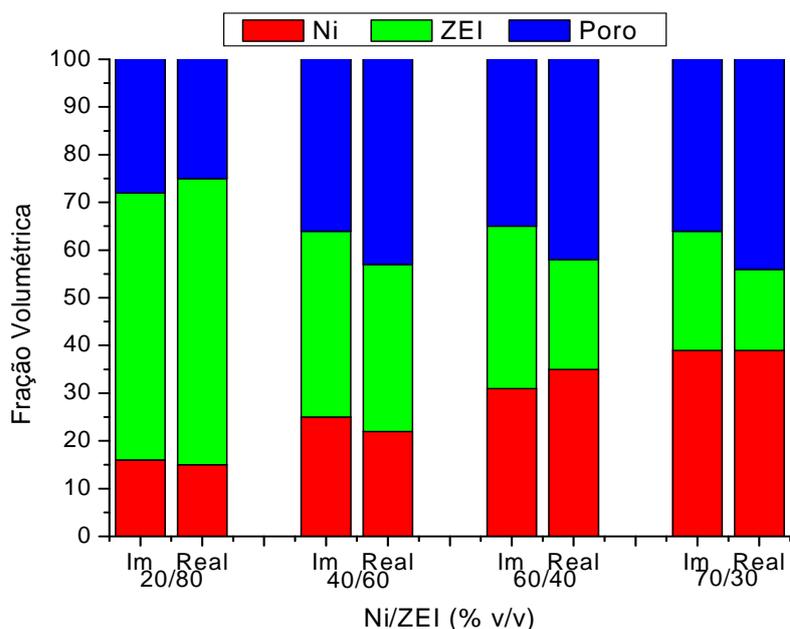
As equações (3 a 5) mostram que a contiguidade, um parâmetro tridimensional, pode ser calculada a partir de um parâmetro bidimensional, o intercepto linear médio, e da fração volumétrica, obtida pela análise de uma imagem bidimensional.

Para verificar a validade do tratamento da imagem, a Tabela 1 e o gráfico apresentado na Figura 6, comparam os valores de frações volumétricas de Ni e ZEI, calculadas com base na composição inicial (concentração real) de cada amostra e as frações volumétricas dos poros, determinadas pelo método de penetração e imersão com xilol (princípio de Arquimedes), com os valores encontrados na análise das imagens.

O gráfico apresentado na Figura 6 mostrou uma boa correspondência entre os valores das frações volumétricas das fases do cermet Ni/ZEI encontrados pelo tratamento da imagem e os valores reais. A fase Ni obteve melhor resultado em todas as amostras. Observou-se, também, que, com o aumento da concentração de Ni, houve maior diferença entre as frações volumétricas das fases ZEI e poro calculadas pelos dois métodos de comparação, o que é explicado pelo fato das partículas de Ni refletirem a luz mais intensamente, dificultando a discriminação das outras duas fases.

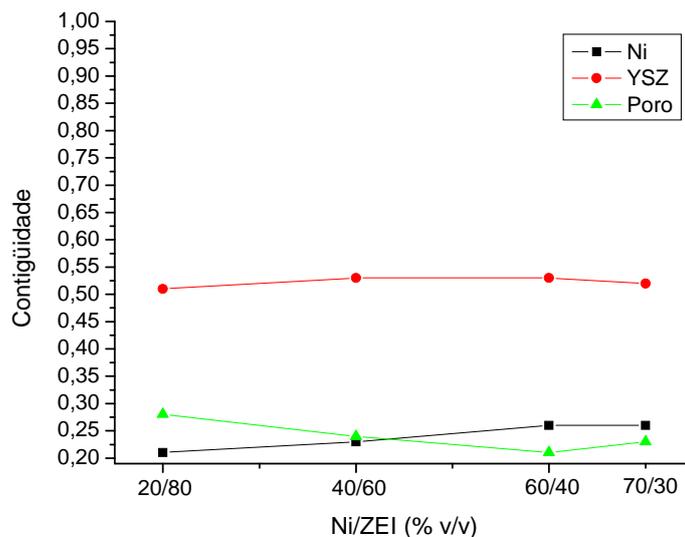
**Tabela 1:** Comparação entre as frações volumétricas das fases constituintes do cermet Ni/ZEI calculadas via análise da imagem (Im) e as frações volumétricas obtidas pelo método de penetração e imersão com xylol (Real).

Ni/ZEI % v/v	Método de Análise	Ni % v/v	ZEI % v/v	Poro % v/v
20/80	Imagem	15	56	28
	Real	15	60	25
40/60	Imagem	25	39	36
	Real	22	35	43
60/40	Imagem	31	34	35
	Real	35	23	42
70/30	Imagem	39	25	36
	Real	39	17	44



**Figura 6:** Gráfico comparando as frações volumétricas das fases constituintes do cermet Ni/ZEI, calculadas via análise da imagem (Im), com aquelas baseadas nas concentrações reais (Real) e método de penetração e imersão com Xylol.

Os valores das contiguidades das fases presentes no anodo da PaCOS são apresentados na Figura 7. A análise desse gráfico mostra uma relação diretamente proporcional entre a contiguidade do Ni e sua concentração, evidenciando que não houve coalescência do Ni e suas partículas encontram-se bem distribuídas. Entretanto, a contiguidade nem sempre apresentará essa relação direta com a concentração, visto que a contiguidade também depende da distribuição das fases no material. Isso justifica o comportamento observado para a fase ZEI e o poro.



**Figura 7:** Gráfico das contigüidades das fases Ni, ZEI e Poro em amostras do anodo da PACOS de diferentes concentrações.

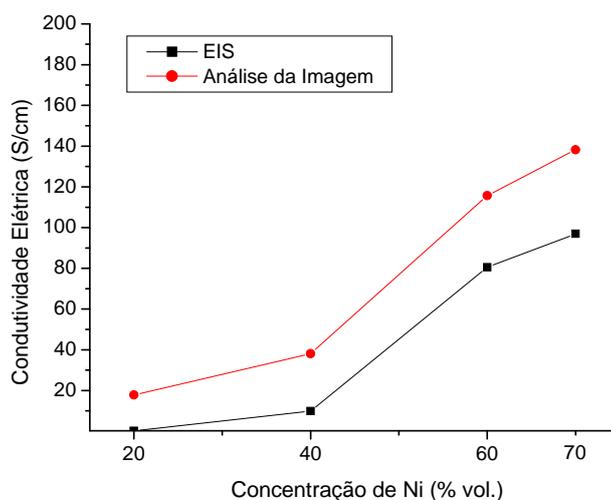
### 3.2 Medida de condutividade elétrica

Outra forma de validar o método proposto foi comparar as condutividades elétricas medidas através da técnica de espectroscopia de impedância (EIS, do inglês *electrochemical impedance spectroscopy*), com aquelas deduzidas pela Teoria Estereológica Quantitativa [9], a partir da utilização da equação 6.

$$\sigma_{cermet} = \sigma_{Ni puro} V_{Ni} C_{Ni} \quad (6)$$

Em que  $\sigma_{cermet}$  é a condutividade elétrica do cermet Ni/ZEI e  $\sigma_{Ni puro}$  é a condutividade elétrica do Ni puro à temperatura ambiente.

Os resultados foram mostrados na Figura 8, onde foi verificada a proximidade das condutividades elétricas medidas pelos dois métodos.



**Figura 8:** Gráfico de condutividade elétrica, à temperatura ambiente, para as diferentes amostras do cermet Ni/ZEI.

#### 4 CONCLUSÃO

Foi proposto um tratamento da micrografia óptica do cermet Ni/ZEI para o estudo da Contiguidade das Fases do Cermet Ni/ZEI. A viabilidade do tratamento foi comprovada por dois métodos: a comparação dos valores de frações volumétricas, calculadas a partir da composição inicial, com os valores encontrados na análise das imagens e a comparação das condutividades elétricas, medidas por espectroscopia de impedância, com aquelas deduzidas pela Teoria Estereológica Quantitativa.

A fim de aprimorar o tratamento proposto, estamos trabalhando no sentido de melhorar a definição das bandas presentes nos histogramas das imagens. Essa definição depende não só do tratamento da imagem, mas também do preparo da amostra, do microscópio óptico e câmera utilizados para capturar a micrografia.

#### 5 BIBLIOGRAFIAS

- [1] MARTINS, R.F., “Estudo da interface anodo/eletrólito em pilhas a combustível de óxido sólido”, Dissertação de M.Sc., Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil, 2005.
- [2] ZHU, W.Z., DEEVI, S.C., “A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells”, *Materials Science and Engineering A*, v. 362, n. 1-2, pp. 228-239, December 2003.
- [3] MEHTA, K., XU, R., VIRKAR, V., “Two-layer fuel cell electrolyte structure by sol-gel processing”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 11, n. 2, pp. 203-207, July 1998.
- [4] BAO, W., CHANG Q., MENG G., “Effect of NiO/YSZ compositions on the co-sintering process of anode-supported fuel cell”, *Journal of Membrane Science*, v. 259, n. 1-2, pp. 103-109, August 2005.
- [5] ZHANG, Y., GAO, J., PENG, D., GUANGYAO, M., LIU, X., “Dip-coating thin yttria-stabilized zirconia films for solid oxide fuel cell applications”, *Ceramics International*, v. 30, n. 6, pp. 1049-1053, March 2004.
- [6] AMADO, R.S., MALTA, L.F.B., GARRIDO, F.M.S., MEDEIROS, M.E., “Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações”, *Química Nova*, v. 30, n. 1, pp. 189-197, Janeiro/Fevereiro 2007.
- [7] LEE, J.H., MOON, H., LEE, H.W., KIM, J., KIM, J.D., YOON, K.H., “Quantitative analysis of microstructure and its related electrical property of SOFC anode, Ni-YSZ cermet”, *Solid State Ionics*, v. 148, n. 1-2, pp. 15-26, May 2002.
- [8] SIMWONIS, D., TIETZ, F., STOVER, D., “Nickel coarsening in annealed Ni/8YSZ anode substrates for solid oxide fuel cells”, *Solid State Ionics*, v. 132, n. 3-4, pp. 241-251, July 2000.
- [9] LEE, K.R., CHOI, S.H., S.H., KIM, J., LEE, H.W., LEE, J.H., “Viable image analyzing method to characterize the microstructure and the properties of the Ni/YSZ cermet anode of SOFC”, *Journal of Power Sources*, v. 140, n. 2, pp. 226-234, February 2005.
- [10] Liu G., DeHoff R. T., “Stereological characterization of microstructural evolution of late stages of sintering for nickel powder compacts”, *Acta Metallurgica Sinica*, v. 3, n. 2, pp. 115-124, 1990.
- [11] PINTO, L.C.M., *Quantikov – um analisador microestrutural para o ambiente windows™*, Tese de D.Sc., Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 1996.