EFEITO DA SUBSTITUIÇÃO DE CÉRIO POR FERRO NA COMPOSIÇÃO DA PEROVISQUITA BCZY

Eduarda Roberta Schamne, Adilson Luiz Chinelatto, e-mail: adilson@uepg.br; duda_schamne@hotmail.com.

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Engenharia de Materiais.

Engenharia de Materiais e Metalúrgica, Materiais não metálicos.

Palavras-chave: Células a combustível de cerâmicas protônicas (PCFCs), Materiais Cerâmicos, Condutividade protônica.

Resumo

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos que a partir de determinadas reações químicas produzem eletricidade. As PCFCs utilizam principalmente perovisquita do sistema Ba(Ce, Zr, Y)O_{3-d} (BCZY) como material de fabricação para seus eletrólitos. Uma grande necessidade das PCFCs de BCZY é conseguir desenvolver eletrodos que sejam mais eficientes, ou seja, possuam menor efeito de polarização. Este projeto foi feito para estudar o efeito da substituição de Ce por Fe na composição da perovisquita BCZY com intenção de verificar a viabilidade de utilizá-lo como material para fabricação de eletrodo, para isso a sinterabilidade das amostras a partir de medidas de densidade e porosidade aparente foi avaliada, assim como a formação da fase peroviskita através de difração de raios.

Introdução

Para melhorar a temperatura de operação surgiram as Células a Combustível de Óxido Sólido com condutividade protônica (PCFCs) que podem trabalhar em torno de 600ºC, fazendo com que os custos de operação sejam menores. (1,2)

Utiliza-se principalmente perovisquitas que são formadas por $BaCeO_3$ por possuírem uma boa condutividade protônica, porém uma baixa estabilidade química. Para melhorar isso são introduzidos elementos como Zr e Y, originando os sistemas Ba(Ce,Zr,Y)O_{3-d} mais conhecido como simplesmente BCZY. Em estudos recentes introduzir Fe na estrutura $BaZrO_3$ apresentou condutividade mista, que pode ajudar na fabricação de eletrodos mais eficientes (2-7). Assim, este projeto teve como objetivo estudar os efeitos da substituição de Ce por Fe na estrutura de BCZY, para verificar a possibilidade de utiliza-lo em células a combustível do tipo PCFC.

Material e Métodos

Para início foram realizados cálculos estequiométricos para obter 5g de pó com a composição $BaCe_{0,2}Z_{0,7}Y_{0,1}O_{3-d}$ (BCZY) puro. Utilizou-se o método Pechini (10), todos os reagentes da tabela 1 foram misturados em 50ml de água com auxílio de um agitador magnético. A mistura foi aquecida até cerca de 60°C e permaneceu sob agitação até que todos os reagentes se dissolvessem para ser adicionado o etileno glicol e o ácido cítrico, que foram utilizados em uma razão molar de 5:1. Aqueceu-se até cerca de 90°C toda a composição e manteve-se até ocorrer a formação da resina. As quantidades utilizadas de cada reagente estão a seguir.

Tabela 1: Quantidade dos reagentes para obtenção do BCZY puro.

Reagente	Quantidade de reagente (g)
$Ba(NO_3)_2$	4,94939245
$ZrOCl_2.8H_2O$	3,994099663
$Ce(NO_3)_3.6H_2O$	1,536061865
$Y(NO_3)_3.6H_2O$	0,676068775

Fonte: o autor.

Após finalizar a etapa anterior, levou-se o béquer para estufa, na qual permaneceu por 48 horas para a eliminação da água residual. O material na forma de uma resina foi moído gerando um pó, que foi então pré-calcinado na mufla por 2 horas na temperatura de 350ºC, para a eliminação das fases orgânicas. Em seguida foi realizada uma calcinação por 4 horas em 900ºC, para a formação da fase BCZY. O pó obtido foi caracterizado por difração de raio x.

Assim como descrito anteriormente, preparou-se 5g de pó, porém nesse caso o BCZY foi dopado com ferro gerando a composição $BaCe_{0,1}Z_{0,7}Y_{0,1}Fe_{0,1}O_{3-d}$ BCZYF, no qual o ferro substituiu certa parte do cério que compõe o BCZY puro. A síntese seguiu exatamente as mesmas etapas descritas anteriormente. A quantidade dos reagentes utilizados para obter o pó estão apresentadas na tabela 2.

Tabela 2: Quantidade dos reagentes para obtenção do BCZY dopado com ferro.

Reagente	Quantidade de reagente (g)
$Ba(NO_3)_2$	5,1009
$ZrOCl_2.8H_2O$	4,1164
$Ce(NO_3)_3.6H_2O$	0,7915
$Y(NO_3)_3.6H_2O$	0,6968
$Fe(NO_3)_3.9H2O$	0,7338

O BCZYF seguiu as mesmas etapas incluindo a de calcinação, sendo também pré-calcinado em 350ºC por 2 horas e calcinado por 4 horas em 900ºC. Com os pós resultantes da calcinação foi realizada a difração de raios x para que fosse possível observar qual a estrutura cristalina que se formou em cada um deles.

Foram conformadas 4 pastilhas com o BCZY e 5 pastilhas com o BCZYF, para isso utilizou-se o molde de 8mm de diâmetro e 2g de pó para cada uma das pastilhas, para prensa-lás a pré-carga foi 0,9 ton e em seguida uma carga de 1 ton por 60 segundos. Então, foram medidas as massas e dimensões das pastilhas. Após isto elas foram sinterizadas no forno por 4 horas a 1500ºC. Após as amostras serem sinterizadas, as densidades e as porosidades foram medidas utilizando o método de imersão empregando o princípio de Arquimedes. Elas foram deixadas por 24 horas em água destilada que estava na temperatura de 20ºC e com auxílio do kit hidrostático mediu-se o peso imerso e úmido das amostras. Para o peso seco, as amostras ficaram na estufa a 105ºC por 48 horas. Esses dados foram utilizados para determinar valores de densidade aparente (DA) e porosidade aparente (PA).

Por fim, as amostras foram caracterizadas por difração de raios x.

Resultados e Discussão

DENSIDADE APARENTE E POROSIDADE APARENTE

Na tabela 3 temos os dados referentes as pastilhas com composição BCZY, já a tabela 4 apresenta os dados referente a composição BCZYF.

ISSN 1676-0093

Ao compararmos os valores de densidade aparente notamos que as pastilhas de composição BCZYF estão bem mais densas e isso pode ser explicado devido a atuação do Ferro na sinterização do material. Corroborando, os valores de porosidade aparente, para a composição BCZY ficou em média com 38,51% enquanto para a composição BCZYF ficou bem abaixo com uma média de 4,77%.

Tabela 3: Dados referentes a composição BCZY.

Amostra	Densidade a verde (g/cm^3)	Ps (g)	Pu (g)	Pi (g)	%PA	DA (g/cm^3)
1	3,58	0,2091	0,2298	0,1753	37,98	3,8367
2	3,65	0,2066	0,2282	0,1735	39,49	3,7770
3	3,69	0,2123	0,2325	0,1772	36,53	3,8391
4	3,63	0,2034	0,2247	0,1715	40,04	3,8233

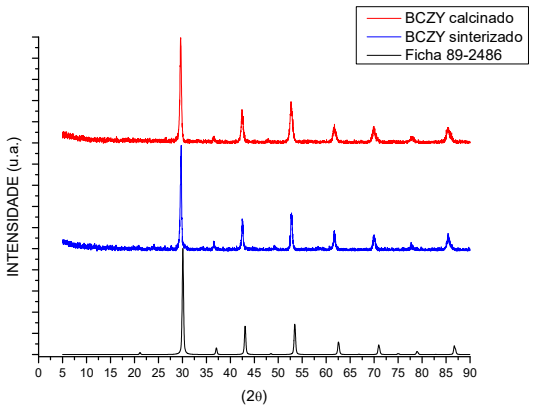
Tabela 4: Dados referentes a composição BCZYF.

Amostra	Densidade a verde (g/cm^3)	Ps (g)	Pu (g)	Pi (g)	%PA	DA (g/cm^3)
1	3,21	0,1562	0,1573	0,1301	4,04	5,7426
2	2,82	0,1512	0,1526	0,1251	5,09	5,4981
3	2,85	0,1537	0,1550	0,1266	4,57	5,4119
4	2,90	0,1504	0,1519	0,1263	4,86	5,8750
5	2,87	0,1504	0,1516	0,1237	4,30	5,3906

DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Por difração de raios x foi possível obter os difratogramas da composição BCZY calcinada e sinterizada e da composição BCZYF calcinada e sinterizada. Estes estão a seguir de forma a comparar os resultados obtidos. Na figura 1 temos em vermelho o BCZY sinterizado, em azul o BCZY calcinado e em preto o padrão.

Figura 1: Difratrograma da amostra BCZY e do padrão de óxido de zircônio e bário.



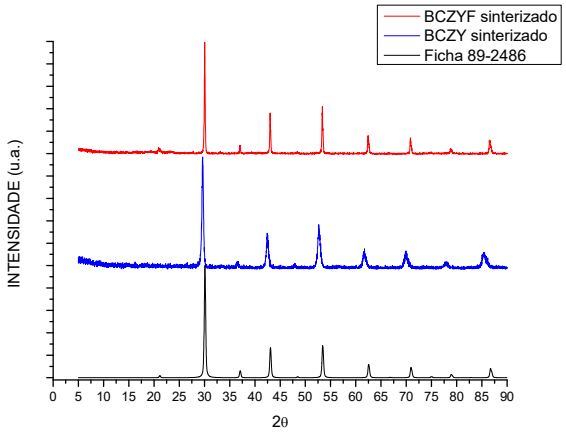
Na figura acima notamos que a sinterização não causou alterações significativas na estrutura cristalina do material, pois nota-se que os picos principais mantém-se no mesmo locais e consequentemente continuam correspondendo aos picos principais do padrão de óxido de zircônio e bário da ficha 89-2486.

Na figura 2 temos em vermelho os picos referentes ao BCZY sinterizado, em azul o BCZY com ferro sinterizado e em preto o padrão do óxido de zircônio de bário.

A partir da figura 2 podemos notar que a adição de ferro na composição não causou alterações significativas na estrutura cristalina, pois comparando-se a composição

sem ferro e com ferro notamos que os picos principais continuam sendo correspondentes entre si e com os picos padrões do óxido de zircônio e bário.

Figura 2: Digratograma da amostra BCZY, da BCZY e do padrão de óxido de zircônio e bário.



Conclusão/ões

Pode-se concluir que a adição de ferro diminuiu significativamente a porosidade aparente da composição BCZY. E quanto a estrutura cristalina a adição de ferro foi efetiva, substituindo o Ce na estrutura, mantendo apenas uma fase.

Agradecimentos

Agradeço a CNPq, a UEPG pelo suporte disponibilizado e ao orientador Adilson Chinelatto e a Kethlinn Ramos por toda ajuda.

Referências

1 Iwarara, H.; Esaka, T.; et al. Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production. **Solid State Ionics**, v. 3–4, p. 359–363, 1981.

2 Medvedev, D.; Murashkina, a.; et al. BaCeO3: Materials development, properties and application. **Progress in Materials Science**, v. 60, p. 72–129, 2014.

3 Georges, S.; Yu, L.; et al. Electrical properties of BaCe0.8Zr0.1Y 0.1O3-d ceramics and thin films designed by reactive magnetron sputtering: Effect of the electrochemical cell configuration. **Solid State Ionics**, v. 229, p. 1–8, 2012.

4 Bu, J.; Jönsson, P.G.; et al. Transport properties of BaZr0.5Ce0.3Y0.2O3−δ proton conductor prepared by spark plasma sintering. **Ceramics International**, v. 42, n. 3, p. 4393–4399, 2016.

5 Medvedev, D.A.; Lyagaeva, J.G.; et al. Advanced materials for SOFC application: Strategies for the development of highly conductive and stable solid oxide proton electrolytes. **Progress in Materials Science**, v. 75, p. 38–79, 2016.

6 Zhang, H.; Wilhite, B.A. Electrical conduction and reaction analysis on mixed-conducting iron-doped barium zirconate. **Solid State Ionics**, v. 286, p. 7–18, 2016.

7 Zhang, H.; Suresh, A.; et al. Materials synthesis, electrochemical characterization and oxygen permeation properties of Fe-doped BaZrO3. **Solid State Ionics**, v. 266, p. 58–67, 2014.

8 M.P. Pechini, **US. Patent** 3.330.697, 1967.