SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA PEROVSKITA $BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ DOPADA COM MnO E FeO PARA UTILIZAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Tawan Rafael de Macedo de Oliveira (PIBIC/CNPq), Flávia Nocera Viechineski, (co-orientadora), Adriana Scoton Antonio Chinelatto (Orientador), e-mail: adriana@uepg.br.

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

Engenharias – Engenharia de Materiais e Metalurgia

Palavras-chave: BCZY, Eletrólito, CaCOS, Energia Eletroquímica, Método Pechini

Resumo

Células combustíveis de óxido sólido (CaCOS) são dispositivos que convertem energia química em elétrica sem a geração de poluentes, podendo ser uma alternativa no lugar de combustíveis fósseis. As cerâmicas que apresentam essas propriedades elétricas são compostos baseados na estrutura da perovskita. A perovskita de $BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ reúne as características necessárias para um bom eletrólito condutor de prótons e é a composição estudada neste projeto. No entanto, sua temperatura de sinterização é muito elevada, havendo a necessidade de chegar a uma temperatura de fabricação inferior. O objetivo deste trabalho foi estudar a síntese de perovskita com composição $BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ dopada com 4% em peso de MnO, FeO e ZnO, preparada pelo método Pechini, a fim de se obter um composto denso para produção de eletrólito em CaCOS. Nos resultados de densidade e MEV, comprovou-se que o FeO é o dopante com maior efeito densificador. Nos resultados da difração de raios X e EDS, comprovou-se que, após a sinterização, pode-se encontrar as fases de perovskita e óxidos com MnO e FeO, os quais podem interferir na condução protônica.

Introdução

Pesquisas relacionadas à substituição dos combustíveis fósseis por outras formas de geração de energia, especialmente as limpas, têm atraído a atenção de pesquisadores, governo e empresas dos mais diversos ramos. As células combustíveis são uma ótima opção e, apesar de existirem muitos estudos sobre o tema, ainda se tem muito a pesquisar e desenvolver (1,2).

Essas células, as células combustíveis de óxido sólido (CaCOS), são dispositivos que convertem efetivamente energia química envolvidas em reações químicas em energia elétrica (3,4). O componente que gera mais interesse por parte da comunidade cientifica é o eletrólito, o qual separa os eletrodos e deve possuir uma maior área de contato com eles, sendo o componente do dispositivo com grandes oportunidades de aprimoramentos (5).

Os materiais utilizados na produção do eletrólito são geralmente óxidos que possuem a estrutura da perovskita. Ceratos e zirconatos de bário, quando dopados, são considerados os mais adequados para as células de combustível a temperatura intermediária, devido a sua condutividade mais alta e menor energia de ativação (6). Para melhorar a estabilidade e condutividade são feitas misturas dessas perovskitas,

com adição de elementos dopantes como o ítrio, as quais são denominadas de BCZY, no entanto, sua temperatura de fabricação é muito elevada (7).
Para auxiliar na sinterização do BCZY pode ser adicionado uma porcentagem de algum elemento densificador como, por exemplo, manganês, ferro, cobalto, cobre e o mais comumente usado, o zinco. Portanto para uma dada composição, torna-se imprescindível analisar o efeito de cada um desses elementos densificadores, considerando a microestrutura e as respostas elétrica e química (8,9). Assim, o objetivo deste trabalho foi estudar a síntese, pelo método Pechini, de uma perovskita com composição $BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ (BCZY27), adicionando como aditivos de sinterização o ZnO, MnO e FeO, a fim de se obter um composto denso para utilização como eletrólito em CaCOS.

Material e Métodos

A síntese do BCZY foi realizada pelo método de Pechini. Os componentes precursores foram misturados a 90 ºC em um agitador magnético até a formação de uma resina polimérica. Em seguida, o material foi levado a uma estufa para secagem durante 48 h e então retirado e levado para uma mufla para ser calcinado em 300 ºC por 4h, tal calcinação foi realizada duas vezes.
Após isso, o material foi desaglomerado com o uso de um pistilo e um almofariz. Feito isso, o material foi colocado em um cadinho de alumina e levado novamente à mufla para ser calcinado em 900ºC por 2h. Em seguida, o material foi desaglomerado novamente e levado à estufa. Repetiu-se o processo para mais duas calcinações, uma a 900 ºC e outra a 1250 ºC, ambas por 2h e finalmente uma moagem por 6h em um moinho de bolas e peneiramento. Tal moagem garante uma maior capacidade de densificação e homogeneização do produto final, características necessárias para uma condução elétrica e uma resistência mecânica mais eficientes.
Uma pequena porção do material calcinado foi separado para a realização de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para analisar a morfologia e tamanho das partículas.
Uma porção do BCZY preparado pelo método de Pechini foi misturado em um pequeno jarro com 4% em peso de óxido de zinco ZnO, 1,5% em peso de polivinil butiral (PVB) e álcool isopropílico, em moinho do tipo periquito por 2 h. O ZnO foi adicionado como aditivo de sinterização e o PVB foi adicionado para auxiliar o processo de conformação. A amostra já misturada e moído, então foi vertida em um béquer, e utilizou-se um fluxo de ar quente para secar o material. O material foi novamente desaglomerado com um almofariz e um pistilo e devidamente guardado e identificado. O mesmo processo foi repetido para a adição de 4% em peso de FeO e de 4% em peso de MnO.
Após a preparação, os pós foram prensados em um molde de diâmetro de 8 mm em uma prensa hidráulica com uma pressão de 300 MPa. Foram feitos quatro corpos de prova de cada amostra. Após prensagem, mediram-se as dimensões geométricas e massa de todos os corpos de prova. A sinterização dos corpos de prova foi feita num forno elétrico na temperatura de 1500 ºC por 4h, utilizando uma taxa de aquecimento de 10 ºC/min e resfriamento de 15 ºC/min.
Um corpo de prova de cada amostra foi separado e moído com o auxílio de almofariz e pistilo para ser caracterizado por difração de raios X. A difração de raios X foi feita num equipamento Ultima IV X-Ray Diffractometer, com 2θ variando de 5 a 90º e velocidade de varredura de 2 º/min.Os demais corpos de prova foram

mergulhados totalmente em água por 24 h para a obtenção das massas imersa e úmida necessárias para o cálculo da densidade aparente (DA) e porosidade aparente. (PA)

Resultados e Discussão

Os dados de densidade aparente e porosidade aparente para as composições estudadas são apresentados na tabela 1. Os resultados mostram que houve a redução da porosidade aparente e aumento da densidade com a adição dos aditivos de sinterização. A menor porosidade aparente foi alcançada com a adição do FeO.

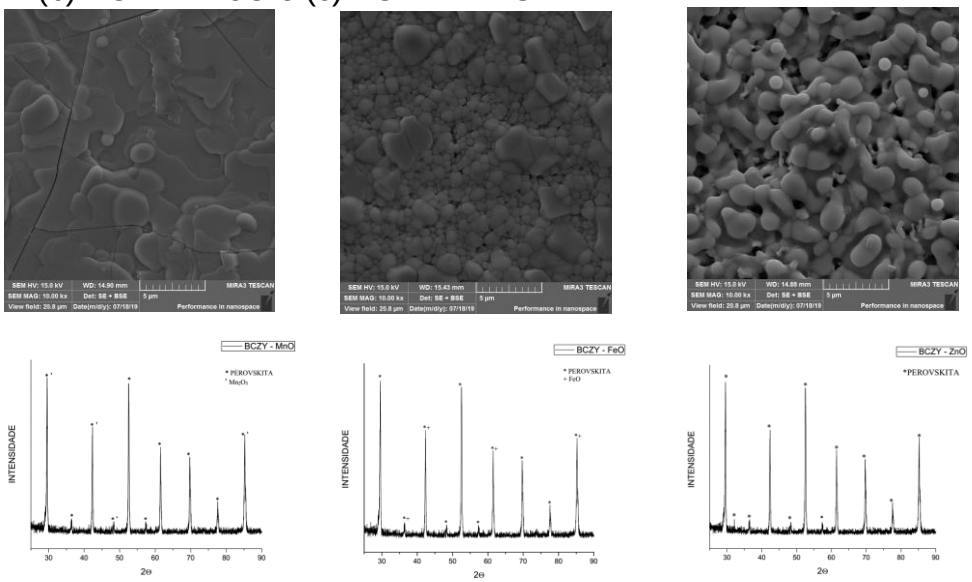
Tabela 1. Resultados de densidade aparente e porosidade aparente para as composições estudadas

Composição	DA (g/cm^3)	PA (%)
BCZY sem aditivo	3,02	42,11
BCZY com FeO	6,01	1,11
BCZY com MnO	5,94	2,15
BCZY com ZnO	5,92	3,37

Fonte: O autor.

Na figura 1 são apresentadas as micrografias e as difrações de raios X para cada composição estudada neste trabalho.

Figura 1 – Micrografias e difrações de raios X das composições (a) BCZY + MnO; (b) BCZY + FeO e (c) BCZY + ZnO



(a) (b) (c)

Fonte: O autor.

As micrografias comprovam os resultados de densidade e porosidade aparente pois apresentam microestruturas relativamente densas, indicando que os dopantes auxiliaram na densificação do material final.
Quantas às análises de difração de raios X, observa-se que todas as composições apresentaram a formação da fase perovskita como desejado para possibilitar a ocorrência do processo de condutividade, porém as amostras contendo FeO e MnO

apresentaram também a presença desses óxidos. Na amostra contendo ZnO, só se observou a presença da fase peroviskita.

Conclusões

Pelos resultados obtidos pode-se concluir que os aditivos de sinterização utilizados foram efetivos para promover a densificação da perovskita BCZY, sendo que o FeO foi o mais efetivo. A presença dos aditivos de sinterização não interferiu na formação da perovskita, sendo que o FeO e MnO ficaram presentes no material após sinterização nas formas em que foram adicionadas.
Todas as composições com a adição dos aditivos de sinterização apresentaram porosidade menores que 5%, sendo, portanto, alternativas viáveis para produção de eletrólitos sólidos com condutividade protônica.

Agradecimentos

Agradeço ao CNPq pela bolsa e pelo incentivo para me desenvolver como futuro engenheiro.

Referências

(1) GUO, K. W. Green nanotechnology of trends in future energy: a review. **International journal of energy research**, v. 36, p. 1–17, 2012.
(2) WEE, H. M. et al. Renewable energy supply chains, performance, application barriers, and strategies for further development. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 8, p. 5451–5465, 2012.
(3) 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, p. 228–239, 2003.
(4) DOKIYA, M. SOFC system and technology. **Solid State Ionics**, v. 152–153, p. 383–392, 2002.
(5) HUIJSMANS, J. P. .; VAN BERKEL, F. P. .; CHRISTIE, G. . Intermediate temperature SOFC – a promise for the 21st century. **Journal of Power Sources**, v. 71, n. 1–2, p. 107–110, 1998.
(6) IWAHARA H, UCHIDA H, M. K. High Temperature solid electrolyte fuel cells using perovskite-type oxide based on $BaCeO_3$. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 137, p. 462–465, 1990.
(7) AZAD, A. K.; KRUTH, A.; IRVINE, J. T. S. Influence of atmosphere on redox structure of BaCe0,9Y0.1O2.95 - Insight from neutron diffraction study. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 24, p. 12804–12811, 2014.
(8) MENDES, P.; et al. Influência do zinco no estágio inical de sinterização do SnO_2. Laboratório Interdisciplinar de Materiais Cerâmicos e Departamento de Engenharia Mecânica. Disponível em http://www.foz.unioeste.br/~lamat/publicvidros/zincoc3n2007.pdf. Acesso em 23/05/2018.
(9) BARAL, A. K. et al. Processing and characterizations of a novel proton-conducting BaCe0.35Zr0.50Y0.15O3-δ electrolyte and its nickel-based anode composite for anode-supported IT-SOFC. **Materials for Renewable and Sustainable Energy**, v. 3, n. 4, p. 1–9, 2014.