OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS FORMADOS POR $BaCE_{0.2}Zr_{0.7}Y_{0.1}O_{3-d}$ – $LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O_{3-d}$ PARA ATUAREM COMO ELETRODOS EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.

Alex Galvão (PIBIC/Fundação Araucária/UEPG), Adilson Luiz Chinelatto (Orientador), e-mail: adilsonchinelatto@gmail.com
Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Engenharia de Materiais

3.03.00.00-2 –Engenharia de Materiais e Metalúrgica 3.03.05.02-0 – Cerâmicos.

Palavras-Chave: CaCOS, PCFCs, eletrodos

Resumo

Células a combustível de óxido sólido (CaCOS) são uma alternativa na produção de energia com maior eficiência elétrica e com menor poluição. As CaCOSs produzem eletricidade eletroquimicamente, por meio de um combustível que alimenta o ânodo e um oxidante que alimenta o cátodo através de um eletrólito sólido condutor de íons. Constituídas de dois eletrodos, um cátodo e um ânodo, e um eletrólito sólido, operando a altas temperaturas, as CaCOSs possuem aplicação promissora em sistemas de geração de energia distribuída, podendo também ser utilizada em plantas de energia de grande e pequeno porte, além de geradores portáteis. As células a combustível de óxido sólido operam em altas temperaturas, entre 800-1000°C, o desenvolvimento de células a combustível de óxido sólido com condutividade protônica (PCFCs) diminui a temperatura de operação para próximo de 600° C contribuindo para uma diminuição de custos na geração de energia. O método Pechini, de preparação de amostra, mostrou ser efetivo para gerar tanto os pós de BCZY quanto os pós de LNF, de acordo com os resultados de microscopia e difrações de raios x obtidos. As energias de ativação obtidas em ar seco e ar úmido mostraram-se compatíveis para condutividade eletrônica.

Introdução

A demanda crescente por energia elétrica, bem como o interesse de meios provedores de energia com maior eficiência, impulsionou o desenvolvimento de meios alternativos para geração de energia. Uma destas alternativas é a utilização de células combustíveis, que produzem energia de alta qualidade e não poluente (1)

Células a combustível de óxido sólido (CaCOS) são células que utilizam componentes cerâmicos como eletrodo e eletrólito, no estado sólido, e operam a altas temperaturas, o que permite a reforma de combustíveis de hidrocarbonetos no interior da célula ou oxidação eletroquímica direta, sem necessitar de um sistema com um reformador externo. Entretanto, as altas temperaturas utilizadas contribuem com a ocorrência de tensões térmicas e fadiga, logo, o objetivo é produzir CaCOS com alto desempenho elétrico mesmo diminuindo a temperatura de operação. Por esse motivo são estudados os componentes que constituem as CaCOS (2).

As reações de redução do oxigênio ocorrem no cátodo, e este deve apresentar algumas características importantes, tais como: alta condutividade eletrônica; porosidade adequada, para proporcionar o transporte de oxigênio molecular até a interface eletrodo-eletrólito ; expansão térmica compatível com os demais

componentes ; compatibilidade e baixa reatividade com o eletrólito e o interconector que está em contato (2,3).

Esta pesquisa teve como foco o estudo do cátodo, composto por compósitos formados por $BaCe_{0.2}Zr_{0.7}Y_{0.1}O_{3-d}$ – $LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O_{3-d}$, onde o BCZY possui condutividade protônica e o LNF condutividade eletrônica, para atuarem como eletrodos em células a combustível de óxido sólido com condutividade protônica (PCFCs).

Material e Métodos

OBTENÇÃO DOS PÓS

Preparou-se pós de $BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0.1}O_{3-d}$ (BCZY) e $LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O_{3-d}$ (LNF), separadamente, pelo método Pechini, com o objetivo de obter a estrutura da perovisquita.

Para ambos os pós, os reagentes foram dissolvidos em etilenoglicol e ácido cítrico. Manteve-se a mistura em agitação em torno de 30 minutos, sob aquecimento de aproximadamente 80 – 100°C, para favorecer a poliesterificação, com uma diferença para o pó de BCZY, o qual teve 28 gotas de hidróxido de sódio (NaOH) adicionados durante o seu preparo, a fim de controlar o PH da solução. As misturas foram levadas para uma estufa a 100°C, permanecendo nela durante 12 horas. Em seguida, as resinas foram moídas e calcinadas em dois patamares, um a 350 °C, durante 4 horas, e outro a 1000°C, durante 2 horas para os pós de BCZY e a 900ºC por 2h para o LNF. O objetivo da calcinação é eliminar a matéria orgânica e formar a estrutura da perovisquita.:

Para comprovar a formação das fases as amostras calcinadas foram analisadas por difração de Raios X (DRX), dentro do intervalo de 5 à 90° com passo de 2°/min.

MISTURA DOS PÓS

Os pós foram então misturados em um moinho de bolas, seguindo as proporções de 40:60, 50:50 e 60:60, prensados a uma tensão de 300Mpa na forma de pastilhas e sinterizados a 1400°C por 2 horas.

Resultados e discussão

As pastilhas do compósito LNF-BCZY foram caracterizadas por Arquimedes. A tabela 1 apresenta os resultados médios de densidade aparente (DA), porosidade aparente (PA), absorção de água (AA) e retração linear, obtidos para os compósitos sinterizados a 1400ºC por 2 h.

Tabela 1 – Arquimedes LNFSC – BCZY

Corpo de prova	DA (g/cm^3)	PA (%)	AA (%)	Retração linear (%)
40LNF-60BCZY	4,5	28	7	5
50LNF-50BCZY	4,4	33	8	5
60LNF-40BCZY	4,2	34	8	6

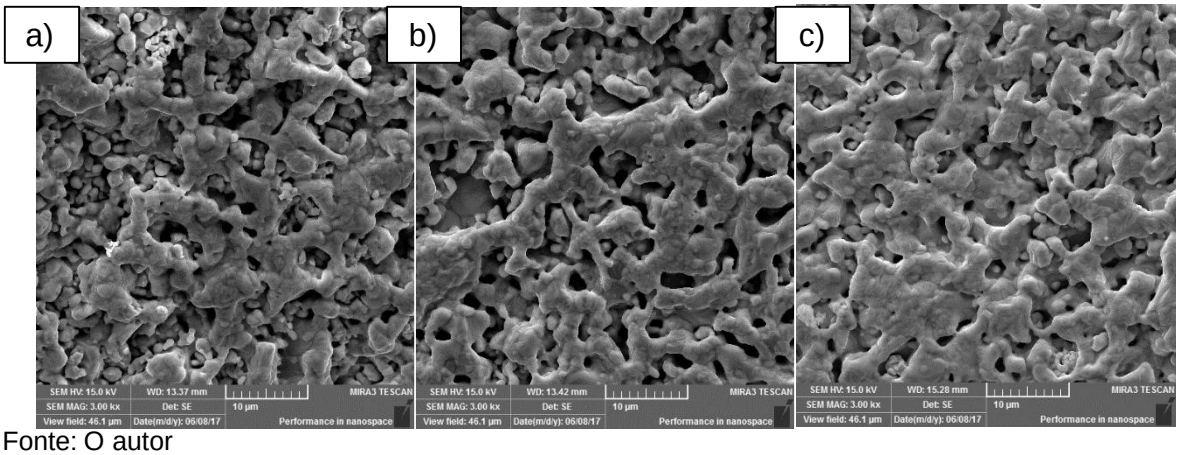
Fonte: O autor

Na tabela 1, observa-se que as amostras apresentaram uma porosidade entre

28 e 34%, a qual é com[1]patível com a porosidade necessária para a fabricação de eletrodos. A porosidade dos eletrodos deve estar ao redor de 30% para permitir que ocorra um fluxo dos gases para alimentar as reações que ocorrem nestes eletrodos. O aumento da quantidade de LNF provocou um aumento da porosidade e uma consequente diminuição da densidade do compósito.

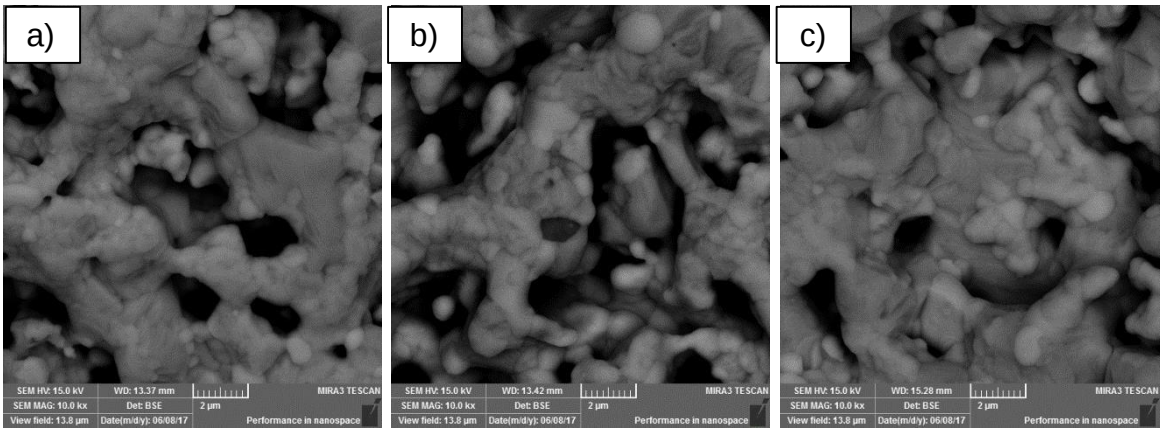
Por meio de elétrons secundários (SE) para as composições 40LNF-60BCZY, 50LNF-50BCZY e 60LNF-40BCZY foi possível observar que a composição que apresentou a maior porosidade foi a que possui menos LNF, corroborando o resultado obtido pelas medidas de porosidade aparente. Enquanto, por elétrons retroespalhados (BSE), identificou-se duas fases na microestrutura das composições sendo uma mais clara e outra mais escura

Figura 1 – Microscopia eletrônica de varredura dos compósitos LNF-BCZY a) 40LNF-60BCZY, b) 50LNF-50BCZY e c) 60LNF-40BCZY (elétrons secundários)



Fonte: O autor

Figura 2 – Microscopia eletrônica de varredura dos compósitos a) 40LNF-60BCZY, b) 50LNF-50BCZYe c) 60LNF-40BCZY (elétrons retroespalhados)



Fonte: O autor

Utilizando-se da técnica de EDS foram mapeados os elementos Fe, Zr, La e Ba para identificar quais elementos formavam as fases claras e as fases mais escuras. A imagem obtida por EDS indicou que a região escura contem La, Ni e Fe, sendo a

região do LNF e a região clara contém Ba, Ce, Zr e Y, determinando que esta região é a do BCZY. Para identificar as fases após a calcinação foi realizado uma análise de difração de raios X nos pós de BCZY e nos pós de LNF. Para os difratogramas, foram identificados apenas os picos da perovisquita BCZY no difratograma do pó de BCZY e apenas os picos da fase perovisquita LNF no difratograma do pó de LNF. Este resultado mostra que o processo Pechini foi efetivo para gerar tanto os pós de BCZY quanto os pós de LNF.

A caracterização elétrica das pastilhas foi realizada em ar seco e ar úmido, a fim de verificar a condutividade do compósito LNF-BCZY. Os valores de condutividade a 600ºC encontrados para a composição 50LNF-50BCZY medido em ar seco e úmido foram respectivamente 0,32 (S/cm) e 0,31 (S/cm), mostrando que a presença do ar úmido não alterou os valores de condutividade. As energias de ativação calculadas tanto para as medidas feitas em ar seco, como em ar úmido foram 0,027eV. Estes valores são compatíveis com a condutividade eletrônica. Os compósitos LNF-BCZY são formados por uma fase condutora eletrônica e uma fase condutora protônica, entretanto nestas medidas foi detectado apenas os efeitos da condutividade eletrônica. Na presença de atmosfera úmida deveria ter ocorrido um aumento da condutividade protônica, entretanto este efeito não pode ser observado devido a maior contribuição da condutividade eletrônica na condutividade total.

Conclusões

Pelos resultados de difração de raios X dos pós após calcinação, o processo Pechini mostrou ser efetivo para gerar tanto os pós de BCZY quanto os pós de LNF.

As amostras dos compósitos sinterizados a 1400ºC por 2h apresentaram uma porosidade entre 28 e 34%, a qual é compatível com a porosidade necessária para a fabricação de eletrodos. O aumento da quantidade de LNF no compósito provocou um aumento da porosidade e uma consequente diminuição da densidade do compósito. Os resultados das microscopias, juntamente com os resultados das difrações de raios x mostraram que foi formado um compósito formado pelas fase LNF e BCZY para as três composições estudadas.

As energias de ativação calculadas tanto para as medidas feitas em ar seco, como em ar úmido foram 0,027eV. Estes valores são compatíveis com a condutividade eletrônica.

Agradecimentos

A CAPES/PVE pelo suporte financeiro, ao CLabMU e DEMA, seus técnicos e a disponibilidade de utilização de equipamentos, e a todos que de alguma forma auxiliaram no presente trabalho.

Referências

1 Singhal, S. Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications. **Solid State Ionics**, v. 152–153, p. 405–410, 2002.

2 Tsipis, E. V.; Kharton, V. V. Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review I Performance-derermining factors. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 12, n. 9, p. 1039–1060, 2008.

3 Yu, H.; Zhao, F.; et al. Electrochemical characterization and performance evaluation of intermediate temperature solid oxide fuel cell with LaSrCuO cathode. **Journal of Power Sources**, v. 152, p. 22–26, 2005.