EFEITO DO Zn NA MICROESTRUTURA E NAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DO SISTEMA $BaCe_{.2}Zr_{0.7}Y_{0.1}O_{3-D}$.

Fernanda Iwasenko Giacomozzi (PIBIC/CNPq/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: Método Pechini, Condutores Protônicos, Microestrutura.

Resumo
As células a combustível de óxido sólido convertem energia química em energia elétrica. No entanto, sua temperatura de funcionamento é muito alta, sendo desenvolvidos eletrólitos condutores de prótons para amenizar o problema. Neste trabalho foi utilizado como eletrólito o $BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-\delta}$, realizando adição de um agente auxiliar de sinterização que teve como objetivo aumentar densidade e consequentemente a condutividade protônica do eletrólito. Para isso, foi obtido o pó através do método Pechini e realizada a caracterização das amostras. Pelas análises foi constatado um bom resultado de densificação para a amostra BCZY27-4Zn sinterizada sob uma superfície de zircônia, sendo a porosidade inferior a 5%. As demais amostras obtiveram densidades baixas e elevadas porosidades aparentes.

Introdução

As células a combustível são transdutores eletroquímicos capazes de converter energia química em energia elétrica, por uma operação contínua, sem que haja o consumo da mesma, tendo como subprodutos água e calor. (1) Entre os vários tipos de células a combustível, a de óxido sólido (Solid Oxide Fuel Cells), vem se destacando. Estas células consistem em dois eletrodos, sendo um anodo (alimentada com um combustível) e um cátodo (alimentada com um oxidante), separados por um eletrólito (2).

A zircônia estabilizada com ítria é o principal eletrólito utilizado para a fabricação de uma SOFC. (3) As temperaturas de operação variam entre 800 e 1000°C, consequentemente, um campo de pesquisa dessa célula é sua utilização em temperaturas intermediárias (600- 800°C), havendo algumas dificuldades a serem superadas como perda de eficiência da SOFC, devido à baixa condutividade iônica em temperaturas mais baixas.

As Células à Combustível de Cerâmica Protônica são compostas por um eletrólito condutor de próton, e aparecem como uma alternativa as SOFCs por operarem em temperaturas mais baixas. As mais estudadas são as de $BaCeO_3$ com adição de dopantes como o Zr e o Y, gerando o material BCZY (4). Na dopagem os cátions Ce^{+4}da célula de $BaCeO_3$, são substituídos por cátions Zr e Y, gerando imperfeições ou defeitos, que melhoram a estabilidade química e a condutividade de prótons.

Neste trabalho, estudou-se o eletrólito $BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ (BCZY27) , usando para isto o óxido de zinco como auxiliar de sinterização, para reduzir a temperatura de sinterização e aumentar a densidade deste material.

Materiais e Métodos

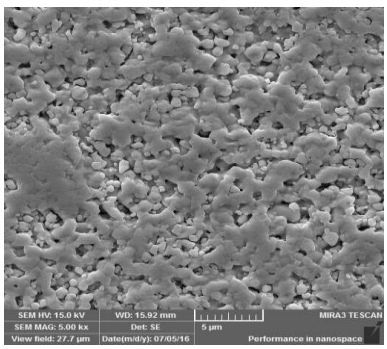
Por meio do método de Pechini, foram produzidos pós de composição $BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ (BCZY27). O composto obtido foi armazenado na estufa por 48h, para que houvesse a evaporação da água do sistema. Em seguida, realizou-se duas calcinações, sendo o primeira a 350°C por 4h, para eliminar compostos orgânicos e a segunda a 900°C por 12h a fim de formar as fases desejadas. Posteriormente, realizou-se a moagem do pó, visando uma melhora na densificação durante sinterização. Em seguida, foram prensadas amostras de material puro, por meio de prensagem uniaxial, para uma posterior prensagem isostática. Além disso, uma parte do material foi misturada a 4% em mol de óxido de zinco, utilizando-se óxido da marca Dinâmica e da marca Sigma-Aldrich, procedimento realizado no moinho vibratório, em recipientes distintos, secando-os e prensando-os em seguida.

Foram realizadas duas compactações do pó, por meio de uma prensagem uniaxial com a pressão de 500 Mpa, utilizando-se aproximadamente 0,3g e 0,03g do material. Posteriormente, as amostras que foram prensadas isostaticamente foram sinterizadas a 1600°C por 12h, as pastilhas de 0,3g sinterizadas a 1400°C e 1500°C, além disso, duas pastilhas foram sinterizadas a 1400°C por 4h, estando uma sob uma placa de zircônia e a outra sob uma placa de platina. Três pastilhas de 0,03g de pó foram sinterizadas a 1400°C por 4h, uma sob platina, uma sob zircônia e a outra sob alumina a fim de se estudar uma provável influência da base na densificação. Também foram produzidos pós adicionando-se 4% em mol de óxido de zinco diretamente ao método de Pechini, este sinterizado a 1400ºC por 4h. Por fim, as amostras foram caracterizadas por densidade e porosidade aparente, por DRX e por MEV – microscopia eletrônica.

Resultados e Discussão

1. Amostras prensadas isostaticamente BCZY27-P

Em estudos anteriores, o BCZY27 sem adição de ZnO sinterizado a 1600ºC/4h obteve uma porosidade aparente de 39,4%. Para melhorar a densificação do material, foi realizada uma prensagem isostática e sinterizaram as amostras a 1600°C/12h sob uma superfície de zircônia. Com isso, a porosidade aparente diminuiu de 39,4% para 22,5% e a densidade aparente foi de 4,7g/cm^3. No entanto, a densidade aparente ainda é insatisfatória, visto que a densidade teórica para o BCZY27 é de 6,2 g/cm^3 e que um material para ser utilizado como eletrólito deve possuir menos de 5% de porosidade. A microestrutura e o DRX do BCZY27-P sinterizado a 1600ºC/12h são mostrados na figura 1.



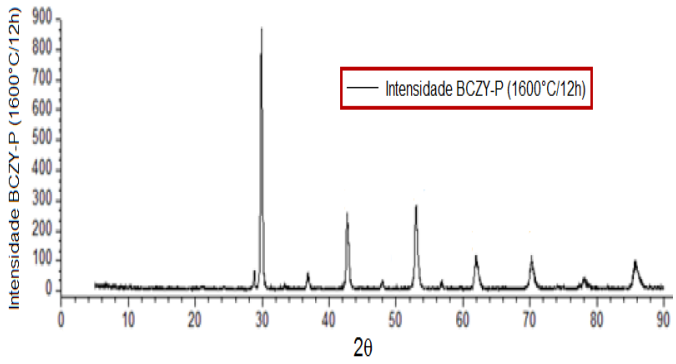


Figura 1 – Micrografia e DRX da amostra BCZY27-P sinterizada a 1600°C/12h.

A micrografia apresenta a formação de apenas uma fase, entretanto com alta porosidade. Na DRX observa-se os picos referentes à fase BCZY27 e um pequeno pico da fase $Y_{0.4}Ce_{0.6}O_2$. Portanto, não foi possível obter um BCZY27 com a densificação necessária para ser utilizado como eletrólito.

2. Óxido de Zinco adicionado ao Pechini BCZY27-ZP

Foi produzido o pó BCZY por meio do método Pechini, adicionando-se óxido de zinco diretamente na resina do Pechini, antes da calcinação, sinterizando as pastilhas a 1400°C/4h. No entanto, mesmo com adição do dopante, as amostras de BCZY-ZP não densificaram, apresentando uma densidade e porosidade aparentes de 4,5g/cm^3 e 24,9%. O difratograma obtido assemelha-se ao do BCZY27-P, ou seja, foram identificadas as fases BCZY27 e um pequeno pico ao redor de 29º identificado como sendo da fase $Y_{0.4}Ce_{0.6}O_2$. Além disso, por meio da micrografia foi possível observar a formação de alguns precipitados da fase $Y_{0.4}Ce_{0.6}O_2$.

3. Amostras sinterizadas a 1400°C/4h e 1500°C/4h BCZY27-Zn

Produziu-se pó de BCZY por meio do método Pechini e posteriormente adicionou-se óxido de zinco com o auxílio do moinho vibratório. Em seguida, as amostras foram prensadas e sinterizadas a 1400°C/4h e a 1500°C/4h, apresentando, respectivamente, uma porosidade de 11 e 14%, ainda acima do valor de 5%, o qual é o limite para ser utilizável como eletrólito. Ambas as amostras apresentaram o mesmo difratograma, observados na figura 2 a seguir.

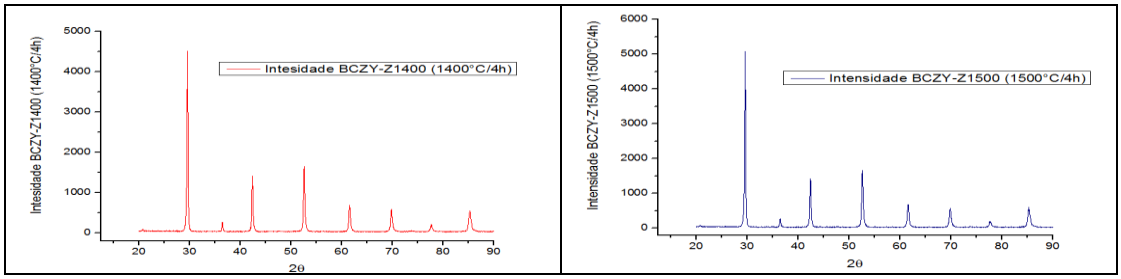


Figura 2 – difratogramas de raios-x de BCZY-Z1400 e BCZY-Z1500, respectivamente.

Em ambos os difratogramas é possível observar picos referentes à fase BCZY27, mas sem apresentar a fase $Y_{0.4}Ce_{0.6}O_2$. Como a amostra BCZY-Z1400 densificou mais que a BCZY-Z1500, foi realizada medida eletrônica de varredura sob a amostra. As micrografias obtidas podem ser analisadas na figura 3.

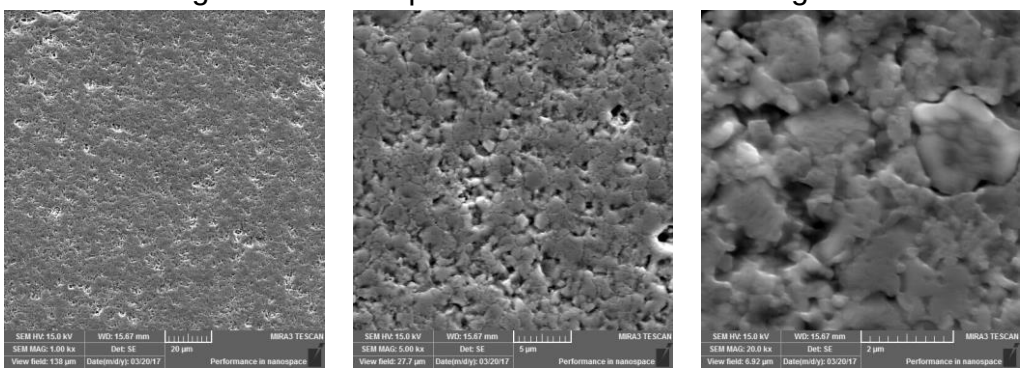


Figura 3 – Micrografias da amostra BCZY- Z1400 sinterizada a 1400°C/4h.

4. Amostras sinterizadas sobre diferentes superfícies.

Foram analisados os efeitos de diferentes superfícies na densificação e dois óxidos de Zn diferentes. Para o primeiro caso foram prensadas BCZY-4Zn1 preparado usando o óxido de Zn da marca Dinâmica. Para o segundo caso foi utilizado o óxido de Zn da marca Sigma-Aldrich BCZY-4Zn2, sendo preparados da mesma maneira. Nos dois casos as pastilhas foram sinterizadas a 1400°C/4h, sendo no primeiro caso utilizado superfícies de platina e zircônia, e no segundo de zircônia, alumina e platina.

As amostras que possuíam óxido de Zn da marca Sigma-Aldrich obtiveram melhores resultados em relação à densificação. Além disso, as amostras sinterizadas sob uma superfície de zircônia apresentaram menor porosidade do que as sinterizadas sob alumina e platina, sendo as porosidades das amostras, respectivamente, de 4, 19 e 7%, para o óxido da marca Sigma-Aldrich. Desta análise observou-se que a base utilizada na sinterização pode influenciar a densidade das amostras. A qualidade do óxido de zinco utilizado também pode alterar a densificação das amostras.

Conclusões

O processo Pechini foi efetivo para a obtenção da fase BCZY27, entretanto mesmo com o auxílio de prensagem isostática e o aumento do tempo de sinterização não foi possível obter um BCZY27 com a densificação necessária para ser utilizado como eletrólito. A adição de óxido de Zn diretamente na resina do pechini favoreceu o aparecimento da fase $Y_{0.4}Ce_{0.6}O_{2}$.

Além disso, a presença do Zn melhorou a densificação, entretanto as temperaturas de 1400 e 1500ºC por 4h não foram suficientes para atingir a densificação necessária para utilizar o BCZY27 como eletrólito. A base utilizada na sinterização pode influenciar a densidade das amostras. A qualidade do óxido de zinco utilizado também alterou a densificação das amostras.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente à minha família, amigos, colegas e namorado, sobretudo aos meus pais incentivarem no decorrer do projeto. Ao meu professor e orientador Adilson Luiz Chinelatto, pelo auxílio e aconselhamento durante o decorrer da pesquisa. Ao CNPQ pela bolsa e a CAPES/PVE pelo apoio financeiro, ao CLabMU e DEMA, seus técnicos e a disponibilidade de utilização de equipamentos

Referências

1. Dokiya, M. SOFC system and technology. **Solid State Ionics**, v. 152-153, p. 383–392, 2002.
2. **O'Hayre, Ryan, et al., et al.** *Fuel Cell Fundamentals.* New York : John Wiley & Sons Inc., 2009.
3. Fergus, J.W. Electrolytes for solid oxide fuel cells. Journal of Power Sources, v. 162, n. June, p. 30–40, 2006.
4. FERRI, D. e FORNI, L. Methane combustion on some perovskite-like mixed oxides. *Applied Catalysis B: Environmental.* Vol. 16, p. 119 - 126, 1998.