EFEITO DA COMPOSIÇÃO NA MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES ELÉTRICAS DO SISTEMA DE $La_{1-x}Sr_xNi_{y-1}Fe_yO_{3-\delta}$

Rodrigo Sowa (BIC/Fundação Araucária), 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: Perovisquita, SOFC, eletrodo, LSNF.

Resumo

Com ao aumento do consumo energético, inovações na área de fontes de energia tem sido estudadas, especialmente as que produzem energia de forma limpa e sustentável. Dentre as diversificadas fontes de geração de eletricidade, destacam-se as Células à Combustível. Dentre os vários tipos, destaca-se a Célula a Combustível de Óxido Sólido (do inglês SOFCs), por sua eficiência e potência. Nesta célula a principal classe de material para os eletrodos são as perovisquitas do tipo ABO_3. Este trabalho, teve-se como objetivo produzir amostras das perovisquitas $La_{0.6}Sr_{0.4}Ni_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ e a $La_{0.8}Sr_{0.2}Ni_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$, ambas com y=0.4, y= 0.5 e y=0.6 pelo método Pechini. As amostras foram caracterizadas por difração de raio X (DRX), porosidade aparente, densidade aparente, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e foram feitas medidas de condutividade elétrica em ar sintético seco. Os resultados mostraram que os materiais produzidos apresentaram segundas fases de Fe_2O_3 e de NiO. As amostras mostraram boa condutividade e baixas energias de ativação, destacando-se a perovisquita $La_{0,6}Sr_{0,4}Ni_{0,4}Fe_{0,6}O_{3-\delta}$ por apresentar maior condutividade e menor energia de ativação (0,0267 eV).

Introdução

Dentre os vários tipos de Células à Combustível, destacam-se as Células à Combustível de Óxido Sólido (do inglês SOFCs) (KORDESCH; SIMADER, 1996). As SOFCs são compostas de um eletrólito situado entres os eletrodos (cátodo e ânodo). Para que a SOFC produza energia é imprescindível existir uma diferença de pressão parcial de oxigênio entre os dois lados do eletrólito, o qual gera uma corrente de íons de oxigênio através do eletrólito. Nestes dispositivos o combustível é transformado de modo contínuo em eletricidade por meio de reações químicas.
Se utilizado o Hidrogênio como combustível o subproduto será vapor de água e também energia térmica. As SOFCs podem ainda utilizar gás natural como combustível, minimizando as emissões de carbono quando comparado com a geração baseada na queima (DOKIYA, 2002). Algumas das principais perovisquitas estudadas para serem utilizadas no cátodo de uma SOFC são as baseadas em $(La,Sr)MnO_3$ (LSM)(14,17–20), enquanto que as perovisquitas para serem utilizadas no ânodo são as baseadas em cermetos com base em Ni (TSIPIS; KHARTON, 2008). Neste trabalho foi estudado o efeito da composição na microestrutura e propriedades elétricas do sistema de $La_{1-x}Sr_xNi_{y-1}Fe_yO_{3-\delta}$ ($0.2 \leq x \leq 0.4$ e $0.4 \leq y \leq 0.6$).

Materiais e Métodos

Através do método Pechini, foram obtidas as seguintes perovisquitas:
$La_{0,8}Sr_{0,2}Ni_{0,6}Fe_{0,4}O_{3-\delta}$; L8S2N6F4
$La_{0,8}Sr_{0,2}Ni_{0,5}Fe_{0,5}O_{3-\delta}$; L8S2N5F5
$La_{0,8}Sr_{0,2}Ni_{0,4}Fe_{0,6}O_{3-\delta}$; L8S2N4F6
$La_{0,6}Sr_{0,4}Ni_{0,6}Fe_{0,4}O_{3-\delta}$; L6S4N6F4
$La_{0,6}Sr_{0,4}Ni_{0,5}Fe_{0,5}O_{3-\delta}$; L6S4N5F5
$La_{0,6}Sr_{0,4}Ni_{0,4}Fe_{0,6}O_{3-\delta}$; L6S4N4F6
Os reagentes percursores destes materiais cerâmicos foram: o $La(NO_3)_3.6H_2O$, o $Sr(NO_3)_2$, o $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ e o $Fe(NO_3)_3.9H_2O$. Estes foram pesados nas estequiometrias devidamente calculadas para cada composição e dissolvidas em água destilada juntamente com etilenoglicol e ácido cítrico anidro, utilizando uma razão molar de 1:5 entre etilenoglicol e ácido cítrico. A mistura foi mantida em agitação e temperatura entre 50 a 60°C até a completa dissolução. Manteve-se agitação e aquecimento entre 100 a 110°C para a evaporação da água e liberação de gases produzidos pela reação de poliesterificação.
Em seguida, após a ocorrência da reação, as resinas poliméricas formadas foram mantidas em uma estufa a 100°C por 24 horas. Com as mesmas já secas, foram colocadas em uma mufla com temperatura de 350°C por 4 horas, e então foram calcinadas a 900°C por 2 horas a fim de gerar os pós cerâmicos.
Após a calcinação, foram analisados por Difração de Raios X (DRX). Corpos de prova cilíndricos foram compactados com aproximadamente 0,3g a uma pressão de 300 MPa. Estes foram sinterizadas a 1400°C a uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C por minuto com patamar de 6 horas.
Utilizando relações entre as massas seca, úmida e imersa, calculou-se a densidade aparente, porosidade aparente, absorção de água e retração linear.
Após isso, foram embutidas amostras em resina polimérica para serem lixadas e polidas. Posteriormente ao desembutimento, foi realizado ataque térmico a 1350 °C por 15 minutos. Então, observou-se a estrutura das perovisquitas no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).
As propriedades elétricas dos corpos de prova foram realizadas por espectroscopia de impedância utilizando ar sintético seco por meio do aparelho AUTOLAB PGSTAT30 no intervalo de temperatura de 400 a 700°C, sendo realizadas as medidas a cada 50°C.

Resultados e Discussão

Quanto a densidade aparente (DA), porosidade aparente (PA), absorção de água (AA) e retração linear referentes aos corpos de provas sinterizados a 1400ºC por 6 horas, mostram que a maior adição de estrôncio nas composições, promove uma menor efetividade na densificação e uma maior porosidade.
As difrações de raios x (DRX) demostraram a ocorrência de picos referentes às perovisquitas desejadas e fases secundárias, formadas por Fe_2O_3 e a fase NiO. Nas composições de maior dopagem de Sr ($La_{0,6}Sr_{0,4}Ni_{y-1}Fe_yO_{3-\delta}$) os picos referentes às fases indesejadas se intensificam. Nas composições $La_{0,8}Sr_{0,2}Ni_{y-1}FeyO_{3-\delta}$, os picos referentes às perovisquitas foram evidentes e os picos das fases indesejadas foram bem menos intensos ou não apareceram.

Através do MEV foi possível verificar uma heterogeneidade de tamanho e morfologia dos grãos e corroborar a efetividade da temperatura e tempo de queima na densificação das amostras.

Nos resultados do mapeamento realizado por EDS, a micrografia feita por elétrons retroespalhados, foi observada a homogeneidade de distribuição dos elementos na composição L8S2N4F6. Na composição L8S2N6F4, assim como na composição L8S2N5F5 apresentou grãos com alta concentração de Ni e deficiência de La, porém, em maior quantidade. Estes resultados indicam que possivelmente o limite de solubilidade do Ni na estrutura da perovisquita foi atingido com a composição L8S2N4F6, pois as composições que possuem maior quantidade de Ni apresentaram fases ricas em Ni.

Observou-se na microanálise em grãos da amostra de L8S2N6F4, uma alta concentração de níquel, possivelmente formados por uma segunda fase de NiO, detectada na análise de DRX. Em outros pontos, mostraram que os grãos desta composição apresentaram uma variação das quantidades dos seus elementos. Isto significa que embora os grãos analisados tenham estrutura perovisquita, a composição varia gerando um material sem homogeneidade de composição.

As medidas de condutividade elétrica em função da temperatura ao ar sintético seco são representadas na figura 1. Nesta figura são mostrados também, valores calculados de energia de ativação de cada composição.

De uma maneira geral as composições com maior quantidade de La apresentaram condutividades maiores que as com menor quantidade de La, mas com mesmas relações entre Ni e Fe. As composições com maior quantidade de Fe apresentaram maiores valores de condutividade que as com menor quantidade de Fe, mas com mesmas relações entre La e Sr.

A composição que apresentou a maior condutividade foi a L6S4N4F6, já as demais composições apresentaram valores de condutividade menores que a da L6S4N4F6, mas muito próximas entre elas. Este melhor valor de condutividade deve estar associado à ausência de fases secundárias.

Os valores de energia de ativação encontrados para todas as amostras estão próximas de 0.030eV, sendo compatíveis com os valores encontrados para a condutividade eletrônica. Todas as composições apresentaram valores muito próximos, sendo que a que apresentou o menor valor foi a composição L6S4N4F6. Todas a composições estudadas apresentaram valores menores que os encontrados na literatura para o $La_{1,5}Sr_{0,5}Ni_{1-x}Fe_xO_{4+\delta}$ (x = 0; 0,3; 0,5), o qual apresenta valores entre 0,075 a 0,129 eV (YIA, S., 2016).

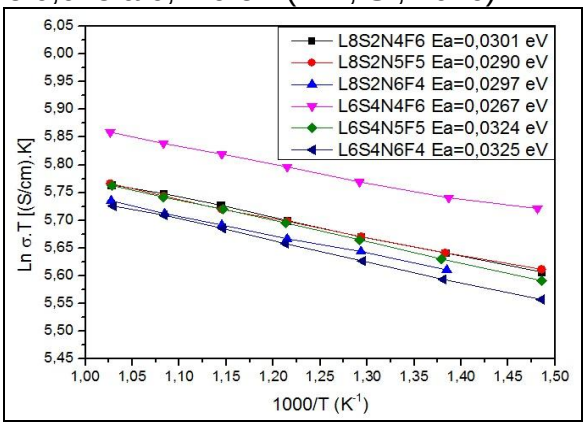


Figura 1 – Medidas de condutividade elétrica em função do inverso da temperatura medido ao ar seco e os valores da energia de ativação.

Conclusões

As amostras produzidas pelo método Pechini mostraram a formação da fase perovisquita, revelando a eficiência do processo.
O DRX revelou além da presença das fases perovisquitas, e fases secundárias de Fe_2O_3 e NiO nas perovisquitas do tipo $La_{0,6}Sr_{0,4}Ni_{y-1}Fe_yO_{3-\delta}$, já nas do tipo $La_{0,8}Sr_{0,2}Ni_{y-1}FeyO_{3-\delta}$, formou-se as fases perovisquitas com pouca ou nenhuma formação das fases indesejadas. Pelo EDS e microanálise, corroboraram-se os resultados do DRX, onde foi observado a formação de grãos com variação de composição e alguns formados praticamente por NiO.
Nas medidas de condutividade elétrica em função da temperatura, a perovisquita L6S4N4F6 apresentou melhores resultados.
Os valores de energia de ativação encontrados para todas as amostras estão próximas de 0.030 eV. Sendo que a que apresentou o menor valor foi a composição L6S4N4F6. Todas a composições estudadas apresentaram valores menores que os encontrados na literatura para o $La_{1,5}Sr_{0,5}Ni_{1-x}Fe_xO_{4+\delta}$ (x = 0; 0,3; 0,5), o qual apresenta valores entre 0,075 a 0,129 eV (YIA, S., 2016).

Agradecimentos

Fundação Araucária pela concessão da bolsa, CAPES/PVE pelo suporte financeiro, UEPG, LabMu, técnicos, professores e a todos que colaboraram com este trabalho.

Referências

1- DOKIYA, M. SOFC system and technology. Solid State Ionics, v. 152-153, p. 383–392, 2002. 4- N. P. BRANDON, “Materials engineering for solid oxide fuel cell technology,” Materials Science Forum, 39-543 (2007) 20–27.
2- KORDESCH, K.; SIMADER, G. Fuel Cells and their applications. New York: VHC, 1996.
3- TSIPIS, E. V.; KHARTON, V. Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review II Electrochemical behavior vs. materials science aspects. Journal of Solid State Electrochemistry, v. 12, n. 11, p. 1367–1391, 2008.
4- YIA, S. Et al. Electrochemical Performance of La1.5Sr0.5Ni1-xFexO4+d Cathode for IT-SOFCs. Electrochimica Acta. Ed. 219, p.394–400, 2016.