SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO BCZY DOPADO COM PR

Alex Galvão (PIBIC/Fundação Araucária/UEPG), Adilson Chinelatto (Orientador), e mail: Adilson@uepg.br

Universidade Estadual de Ponta Grossa
Setor de ciências Agrárias e de Tecnologia
Departamento de Engenharia de Materiais

Materiais cerâmicos - caracterização e sinterização

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 por um cátodo e um ânodo, e um eletrólito sólido, operando a altas temperaturas, as CaCOS possuem aplicação promissora em sistemas de geração de energia distribuída. As CaCOS 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. Para estas células com condutividade protônica o sistema formado por $Ba(Ce,Zr,Y)O_{3-d}$ (BCZY) tem demonstrado grande potencial para ser utilizado como eletrólito. Este trabalho teve como objetivo verificar a influência da presença de Pr na composição do BCZY. Observou-se que a presença de Pr promoveu maior densificação e condutividade protônica a composição de BCZY.

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).

No começo dos anos 80 do século passado Iwarara (3) descobriu que óxidos poderiam transportar prótons, com isso foi possível desenvolver Células a Combustível de Óxido Sólido com condutividade protônica (PCFCs). Estas células podem trabalhar em temperaturas ao redor de 600ºC, permitindo uma diminuição dos custos de operação destas células.

As perovisquitas formadas por $BaCeO_3$ (4) demonstram boa condutividade protônica, mas uma baixa estabilidade química. Entretanto a adição de outros componentes como Zr e Y (5–7) melhoram a estabilidade e a condutividade elétrica formando os sistemas $Ba(Ce,Zr,Y)O_{3-d}$ (BCZY). A adição de Pr em perovisquita BZY levou ao aparecimento de condutividade mista protônica/eletrônica (8).

Desta forma, esta pesquisa teve como objetivo o estudo do efeito do Pr em substituição do Zr no $BaCe_{0.2}Zr_{0.7}Y_{0.1}O_{3-d}$ (BCZY).

Material e Métodos

Obtenção dos pós

Preparou-se pós de $BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0.1}O_{3-d}$ (BCZY) e $BaCe_{0,2}Zr_{(0,7-x)}Y_{0,1}Pr_xO_{3-d}$ (BCZYP), separadamente, pelo método Pechini, com o objetivo de comparar o efeito da presença de Pr em substituição ao Zr na composição do BCZY.

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. As misturas foram levadas para uma estufa a 100°C, permanecendo nela durante 12 horas para eliminação da água residual. Em seguida, as resinas foram moídas e calcinadas em duas temperaturas, primeiramente a 350 °C por 4 horas para eliminação da parte orgânica, e depois 900°C por 2 horas para a formação da fase BCZY.

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.

Para a confecção dos corpos de prova, os pós foram então prensados a uma tensão de 300Mpa na forma de pastilhas e sinterizados a 1400°C por 2 horas.

As pastilhas foram caracterizadas eletricamente por medidas de espectroscopia de impedância realizadas em um potenciostato.

Resultados e discussão

As pastilhas de BCZY e BCZYP foram caracterizadas medidas de densidade aparente e porosidade aparente utilizando o princípio de 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 LNF-SC – BCZY

Corpo de Prova	DA (g/cm^3)	PA (%)	AA (%)	Retração linear (%)
BCZY	3,5	40,9	9,9	4,2
BCZYP	5,8	3,1	0,5	21,9

Fonte: O autor

Na tabela 1, observa-se que as amostras de BCZY apresentaram uma porosidade de 40,9%, enquanto as de BCZYP de 3,1%, indicando que o Pr promoveu densificação ao BCZY. Para atuarem como eletrólitos os materiais devem apresentar menos que 5% de porosidade.

A caracterização elétrica das pastilhas foi realizada em ar seco e ar úmido, a fim de verificar a presença de condutividade protônica para o BCZY puro e para o BCZY dopado com Pr.

Os valores de condutividade a 600ºC encontrados para a composição de BCZY, medidos em ar seco e úmido, foram respectivamente de $3,2x10^{-4}$ (S/cm) e $3,78x10^{-4}$ (S/cm), enquanto que os valores de condutividade de BCZYP em ar seco e úmido foram de $6,0\ x10^{-4}$ e $7,37x10^{-4}$ mostrando que a presença do ar úmido os valores de condutividade foram superiores aos da atmosfera seca. Este resultado mostra a presença de condutividade protônica para ambas as amostras.

A amostra BCZYP apresentou uma maior condutividade que a BCZY, mostrando que a presença do Pr aumentou a condutividade.

As energias de ativação calculadas para as medidas feitas em ar seco e em ar úmido para a composição de BCZY foram respectivamente de 0,66eV e 0,61eV, enquanto para a composição de BCZYP em ar seco e úmido foram de 0,72 eV e 0,68 eV, respectivamente. Estes resultados mostram que a presença do Pr elevou a energia de ativação.

CONCLUSÕES

Das amostras sinterizadas a 1400ºC por duas horas, as de composição BCZY puro apresentaram uma maior porosidade (40,9%), enquanto as de BCZYP apresentaram uma alta densificação e baixa porosidade (3,1%), como efeito da adição de praseodímio na composição de BCZY puro.

Os resultados das medidas elétricas mostraram a presença de condutividade protônica para ambas as amostras. A amostra BCZYP apresentou uma maior condutividade que a BCZY, mostrando que a presença do Pr aumentou a condutividade.

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 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.

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

5 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.

6 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.

7 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.

8 Fabbri, E.; Markus, I.; et al. Tailoring mixed proton-electronic conductivity of BaZrO3 by y and Pr co-doping for cathode application in protonic SOFCs. **Solid State Ionics**, v. 202, n. 1, p. 30–35, 2011.