OBTENÇÃO DE COMPÓSITO COM CONDUTIVIDADE MISTA PROTÔNICA/ELETRÔNICA FORMADO POR BCZY-SCO PARA CÁTODO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.

Fernanda Iwasenko Giacomozzi (PIBIC), 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: célula a combustível, condutividade elétrica, compósitos.

Resumo
As células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem energia química em energia elétrica. As SOFCs (Solid Oxide Fuel Cells) são formadas por um eletrólito que separa dois eletrodos. Porém, as temperaturas de operação variam entre 800°C e 1000°C, consequentemente, um campo de pesquisa dessa célula é sua utilização em temperaturas intermediárias (600°C-800°C). As Células à Combustível de Cerâmica Protônica são compostas por um eletrólito condutor de próton, uma alternativa utilizada para reduzir a temperatura de operação. Uma das maneiras de tentar aumentar a eficiência das células é utilizar materiais compósitos com condutividade mista. Este projeto tem como objetivo obter um material compósito formado por uma fase condutora protônica $BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ (BCZY) e uma fase condutora iônica $Sm_{0,2}Ce_{0,8}O_2$ (SCO).

Introdução
As células a combustível são dispositivos eletroquímicos capazes de converter energia química em energia elétrica, por uma operação contínua, sem que haja o consumo da mesma, obtendo-se como subprodutos água e calor. Além disso, há uma baixa emissão de poluentes, mínima restrição de localização e a possibilidade de uso de cogeração de energia (1).

Dentre os vários tipos de células a combustível as de óxido sólido (Solid Oxide Fuel Cells), tem se destacado. São constituídas por dois eletrodos, sendo um anodo (alimentado com um combustível) e um cátodo (alimentado com um oxidante), separados por um eletrólito e apresentam vantagens como sua alta eficiência e capacidade de cogeração (2,3).

A zircônia estabilizada com ítria é o principal eletrólito utilizado para a fabricação de uma SOFC. As temperaturas de operação variam entre 800°C e 1000°C, consequentemente, um campo de pesquisa é sua utilização em temperaturas intermediárias (600°C-800°C), havendo algumas dificuldades a serem superadas como perda de eficiência da SOFC (4).

As Células à Combustível de Cerâmica Protônica vem sendo amplamente estudadas, são compostas por um eletrólito condutor de próton, as quais trabalham em menores temperaturas. Destas, as mais utilizadas 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.

Nestas células os eletrodos possuem uma grande influência na eficiência de produção de energia. Com o intuito de tentar se aumentar a sua eficiência, utilizam-

se eletrólitos com condução mista protônica-iônica, que podem ser formados por um compósito formado por uma fase condutora iônica e uma fase condutora protônica.

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, realizaram-se duas calcinações, sendo a primeira a 350°C por 4h, para eliminar os compostos orgânicos e a segunda a 900°C/ 12h, a fim de formar as fases desejadas. Posteriormente, realizou-se a moagem do pó, visando uma melhora na densificação durante a sinterização. Uma pequena parcela da amostra foi separada para a caracterização por difração de raios X.

Posterior a moagem, foram realizados três procedimentos de adição da fase condutora eletrônica $Sm_{0,2}Ce_{0,8}O_2$ (SCO); à primeira composição foram misturados 50% em peso de BCZY e 50% em peso de SCO, à segunda foram misturados 30% em peso de BCZY e 70% em peso de SCO e à terceira composição foram misturados 70% em peso de BCZY e 30% em peso de SCO. A mistura e dopagem entre os compostos foram realizadas no moinho vibratório por 2 horas. A compactação dos pós já dopados foi realizada por prensagem uniaxial com a pressão de 500 MPa, utilizando-se aproximadamente 0,2g de pó, obtendo-se pastilhas de BCZY-SCO 50-50, de BCZY- SCO 70-30 e de BCZY-SCO 30-70. Posteriormente, tais pastilhas foram sinterizadas a duas temperaturas diferentes, a fim de se comparar os resultados obtidos, sendo uma temperatura de 1400°C/4h e outra de1500°C/4h. Após isso, as amostras foram caracterizadas por densidade e porosidade aparente, por DRX e por MEV – microscopia eletrônica.

Por fim, as pastilhas que obtiveram os melhores resultados até então foram submetidas à análise de condutividade elétrica de cada pastilha, utilizando-se a espectroscopia de impedância. Utilizaram-se diferentes atmosferas para as análises como ar seco, argônio seco e oxigênio seco.

Resultados e Discussão

Em estudos anteriores, amostras de BCZY27 sem adição da fase condutora iônica $Sm_{0,2}Ce_{0,8}O_2$ sinterizadas a 1400°C/4h e 1500°C/4h apresentaram uma porosidade aparente de 42,9380% e 39,4061%, respectivamente, além de apresentar apenas condutividade protônica, não sendo efetiva sua aplicação em células a combustível.

Para tal material puro produzido, foi realizada a análise de difração de raios X, apresentado na Figura 1, após o material ser sinterizado a 1500°C, comprovando-se a formação de apenas uma fase. Nesta figura observa-se os picos referentes a fase BCZY27 e um pequeno pico ao redor de 29º identificado como sendo da fase $Y_{0.4}Ce_{0.6}O_2$.

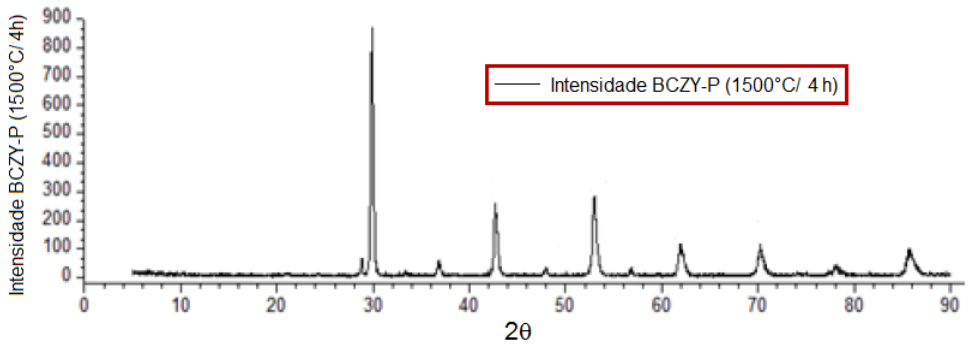


Figura 1 – Difratograma de raios x de BCZY-PURO obtido após a sinterização a 1500°C/4h.

Às amostras de BCZY puro foi adicionado SCO, sinterizando as pastilhas nas temperaturas já relatas. Por meio dos cálculos de Arquimedes realizados, notou-se que as amostras sinterizadas à 1500°C para os três casos apresentaram uma maior densificação, sendo a porosidade aparente ideal para aplicação em eletrodos, entorno de 20-30%. Em seguida, foi realizada a medida eletrônica de varredura sob as amostras BCZY- SCO 50-50 visto que os resultados das porosidades aparente apresentadas por tais amostras foram melhores, comprovando-se as diferentes densificações analisadas por meio dos cálculos. A Figura 2 a seguir apresenta as micrografias obtidas para as amostras BCZY-SCO 50-50 para as diferentes temperaturas de sinterização.

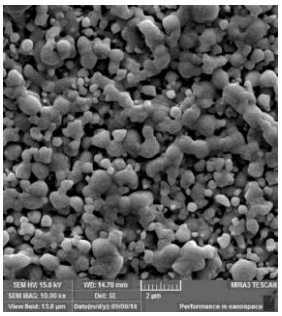
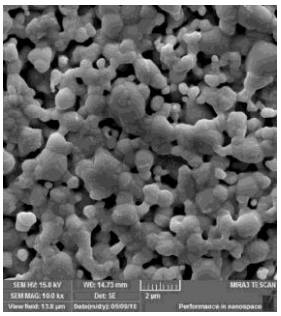
BCZY-SCO 50-50	
1400°C	1500°C
	

Figura 2 – Micrografias da amostra BCZY-SCO 50-50 sinterizadas à 1400°C/4 e à 1500°C/4h.

Por meio da análise dos espectros de impedâncias pelo software ZView, foi obtido os valores de resistência e capacitância para se calcular a condutividade elétrica das contribuições de grão, contorno de grão e condutividade total em temperaturas entre 300 a 700°C. Assim, foi possível se obter curvas de ln(σT) x 1000/T podendo-se analisar o comportamento elétrico das amostras em atmosferas de ar seco, argônio seco e oxigênio seco, como pode ser observado na Figura 3 a seguir.

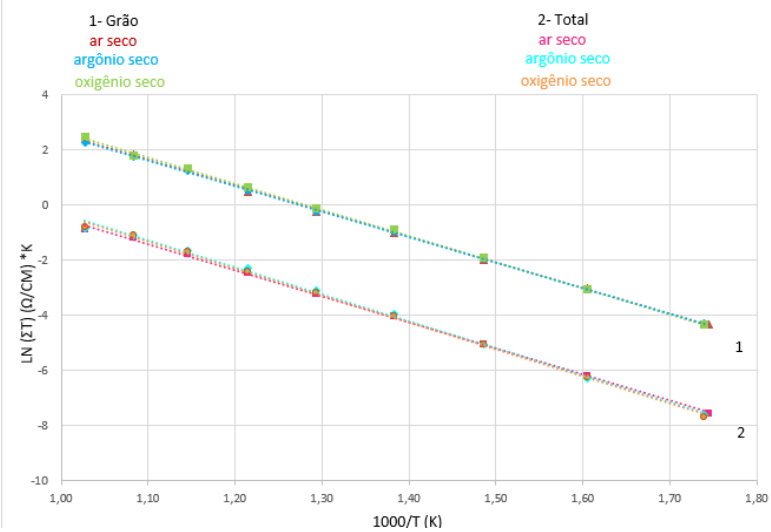


Figura 3: Condutividades em função do inverso da temperatura mostrando contribuições de grão, contorno de grão e total para (1) grão e (2) total, sinterizados a 1500°C e medidos em ar seco, argônio seco e oxigênio seco.

Por meio da análise do gráfico, nota-se que a atmosfera em que foi realizada a medida elétrica do material não interferiu significativamente nos resultados da mesma, visto que as retas do grão e total permaneceram semelhantes para as três atmosferas. Além disso, sabe-se que a energia de ativação, obtida por meio do

coeficiente angular das retas e a constante de Bolztmann, é inversamente proporcional à condutividade total, a Tabela 1 apresenta os resultados obtidos da energia de ativação para cada situação.

	Ar seco	Argônio seco	Oxigênio seco
Grão	0,80	0,80	0,82
Total	0,82	0,84	0,84

Tabela 1 - Valores de energia de ativação ($eV.K^{-1}$) para as contribuições individuais das condutividades de grão e total para as amostras de BCZY-SCO 50-50 sinterizadas a 1500C/4h.

As contribuições isoladas mostram que a maior condutividade se dá no grão, visto que apresentaram a menor energia de ativação. Na literatura é possível encontrar-se a condutividade total para a amostra pura de $BaCe_{0,9-x}Zr_xY_{0,1}O_{3-\delta}$ onde x varia de 0 até 0,9; para as composições de $BaCe_{0,3}Zr_{0,6}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ e $BaCe_{0,1}Zr_{0,8}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ em 600°C as condutividades ficaram em torno de $0,5 \times 10^{-2}$ $S.cm^{-1}$. A Tabela 2 a seguir apresenta os resultados obtidos para as condutividades a 600°C nas três atmosferas analisadas.

	Ar seco	Argônio seco	Oxigênio seco
600°C	1,68E-01	1,93E-01	1,84E-01

Tabela 2 – Valores de condutividade total para as amostras BCZY-SCO 50-50 analisadas a 600°C.

Desta forma é válido afirmar que as amostras atingiram os requisitos necessários para aplicação em células a combustível de óxido sólido para condutores protônicos.

Conclusões

O processo Pechini foi efetivo para a obtenção da fase BCZY27, a densificação do material puro não foi suficiente para empregá-lo em células a combustível. Após a adição de SCO o material cerâmico apresentou uma porosidade menor, além de ser mais efetiva a densificação à 1500°C, como foi comprovado por meio das análises de MEV. A atmosfera em que foi realizada a medida elétrica do material não interferiu significativamente nos resultados da mesma. As contribuições isoladas mostram que a maior condutividade se dá no grão, visto que apresentaram a menor energia de ativação. É possível aplicar o material obtido em células a combustível de óxido protônico.

Agradecimentos

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, p. 383-392, 2002.
2 WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Fuel cell technology. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 538-546, 2000.
3 SANTOS, A. M. R. et al. Tendências tecnológicas das células a combustível para uso do hidrogênio derivado de petróleo e gás natural. 2008.
4 FERGUS, J. W. Electrolytes for solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 162, n. 1, p. 30-40, 2006.