SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PEROVISKITAS HEXAGONAIS DE $Ba_5Nb_4O_{15}$

Gustavo Kenzo Takeda (PIBIC/Fundação Araucária/UEPG), Adriana Scoton Antonio Chinelatto (Orientador), e-mail: adrianachinelatto@gmail.com.

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Engenharia de Materiais

Engenharias - Engenharia de Materiais e Metalurgia

Palavras-chave: peroviskitas hexagonais, células a combustível, condutividade protônica.

Resumo

Células a combustível são dispositivos eletroquímicos feitos para gerar energia limpa por meio da conversão direta de energia química em elétrica e vem tendo uma importância crescente no mercado energético. Óxidos que possuem a estrutura da perovskita são utilizados para a produção de eletrodos e eletrólito nestes dispositivos, pois possuem altos valores de condutividade iônica e protônica. Estudos recentes apontam que algumas perovskitas hexagonais possuem indícios da presença de defeitos protônicos. Dessa forma, neste trabalho será estudada a produção das peroviskitas hexagonais de $Ba_5Nb_4O_{15}$ (BN) dopada com TiO_2 e ZrO_2 para uso como eletrólito sólido em células à combustível. Para isso a fase peroviskita $Ba_5Nb_4O_{15}$ foi sintetizada pela mistura de óxidos. Foram utilizadas diferentes quantidades de TiO_2 e ZrO_2 como dopantes. Os resultados mostraram que a presença de dopantes altera a densidade e a porosidade das perovskitas de BN, sendo necessário controlar a quantidade de dopante adicionado e a temperatura de sinterização.

Introdução

Células a combustível são dispositivos eletroquímicos concebidas para gerar energia limpa por meio da conversão direta de energia química em elétrica e vem tendo uma importância crescente no mercado energético. Um dos arranjos que pode ser utilizado para a produção de uma célula a combustível é a de óxido sólido (SOFC), as quais são preferencialmente aplicáveis em situações estacionárias, responsáveis pela geração de até 10MW [1,2].

Os estudos mais recentes em SOFC's estão no desenvolvimento de dispositivos que operem em temperaturas intermediárias (500-800ºC). Óxidos que possuem a estrutura da perovskita são utilizados para a produção de eletrodos e eletrólito nestes dispositivos (1,2). Quando utilizados compostos condutores protônicos pode ocorrer uma redução ainda maior na temperatura de operação (entre 400 a 700ºC) (3).

A condução por defeitos protônicos se dá pelo transporte de íons H^+, gerados no ânodo (4). Como apontado por Chinelatto et al. (5), uma das maneiras de se avaliar a condutividade protônica de um material é por meio da variação da condutividade em diferentes atmosferas: quando em atmosfera seca, o material conduz menos que em atmosfera úmida e, através do efeito condutivo que o isótopo D^+ causa, há uma redução na condutividade em atmosfera de água pesada, comparada a uma atmosfera úmida de H_2O.

O material $Ba_5Nb_4O_{15}$ é uma perovskita hexagonal largamente estudada e aplicada na produção de ressoadores dielétricos (6,7). Os poucos estudos feitos tratando este material como condutor apontam que a faixa de energia de ativação para a movimentação dos portadores de carga fica entre 0,25 e 0,62 e^-V, na temperatura de 600ºC.

Dessa forma, neste trabalho, foi estudada a produção das peroviskitas hexagonais de $Ba_5Nb_4O_{15}$ (BNO) dopada com TiO_2 e ZrO_2 para uso como eletrólito sólido em células à combustível.

Materiais e Métodos

Para a preparação do pós, os reagentes utilizados foram: $Ba(NO_3)_2$ e Nb_2O_5 usados para a obtenção do $Ba_5Nb_4O_{15}$; e dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de zircônio (ZrO_2) utilizados para dopagem do BN.

A mistura dos pós, para a obtenção da fase BN, foi realizada em moinho de bolas, com álcool isopropílico, por um período de 1h. Após a mistura, os pós foram secos com fluxo de ar quente e calcinados numa temperatura de 1000ºC durante 4h. Os pós foram então desaglomerados e passados em peneira. A formação da fase BN foi caracterizada por difração de raios X, utilizando um equipamento Ultima IV / Rigaku, do CLABMU.

Para a dopagem dos pós de BN com 0,3% e 0,5% mol de TiO_2 e 0,3 e 0,5% mol de ZrO_2, os pós de TiO_2 e ZrO_2 foram misturados em moinho de bolas, utilizando as mesmas condições descritas acima.

A conformação dos corpos de prova foi feita por prensagem uniaxial, utilizando uma pressão de 300MPa, num molde metálico de 8mm de diâmetro. Para a sinterização, as amostras utilizaram como base uma placa de platina e foram sinterizadas num forno elétrico Lindenberg Blue M. O aquecimento foi realizado a uma taxa de 10ºC/min até a temperatura de 1450ºC, permanecendo pelo período de 4h, sendo resfriado a 10ºC/min até a temperatura ambiente.

As medidas de diâmetro das amostras foram realizadas antes e após a sinterização, sendo possível determinar a retração de queima, utilizando a equação:

$$R = \frac{Di - Df}{Df} . 100$$

Onde Di é diâmetro inicial e Df é o diâmetro final após a queima.

Para a determinação da densidade aparente e porosidade aparente, as amostras permaneceram por 24h na estufa na temperatura de 110ºC, sendo obtido o peso seco. Para a obtenção do peso imerso e peso úmido, as amostras foram submersas por um período de 24h em água destilada. A densidade aparente (Dap) e a porosidade aparente (Pap) foram então calculadas a partir das equações:

$$Dap = \frac{Ps}{Ps - Pi} \qquad Pap = \frac{Pu - Ps}{Pu - Pi} . 100$$

Sendo Pu o peso úmido, Pi o peso imerso e Ps o peso seco.

As amostras sinterizadas foram também caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para isso, as amostras foram primeiramente embutidas em resinas, lixadas com lixas d'água de 80, 200, 320, 400 e 600 mesh, polidas com pasta de diamante de 3µm e 1µm e desembutidas. Para revelar a microestrutura, as amostras foram atacadas termicamente no patamar de 1400ºC pelo período de 10 min, com taxa de aquecimento e resfriamento de 15ºC/min. As amostras foram então recobertas por uma película de ouro por meio do equipamento

Shimadzu IC-50, evitando os efeitos de carregamento das amostras. O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi o Vega 3 / Tescan.

Resultados e Discussão

Foram feitas 15 amostras, sendo divididas em grupos de 3 conforme a composição, sendo: $Ba_5Nb_4O_{15}$ (BNO); BNO dopada em 0,3% mol de TiO_2 (BNTO 0,3), BNO dopada em 0,5% mol de TiO_2 (BNTO 0,5); BNO dopada em 0,3% mol de ZrO (BNZO 0,3) e BNO dopada em 0,5% mol de ZrO (BNZO 0,5).

Na tabela 1 estão apresentados os resultados da retração de queima, porosidade aparente e densidade aparente das amostras sinterizadas.

Tabela 1 – Resultados de retração, porosidade aparente e densidade aparente das amostras de BNO, BNTO e BNZO.

Composição	R média (%)	Pap(%)	Dap (g/cm^3)
BNO	9,40	7,48	4,89
BNTO 0,3	9,14	11,00	4,54
BNTO 0,5	9,40	10,62	4,50
BNZO 0,3	12,36	4,89	4,94
BNZO 0,5	12,32	3,92	4,88

Observa-se que as amostras dopadas com ZrO_2 (BNZO), em ambas as porcentagens, apresentaram retrações bem maiores, enquanto que as amostras BNTO apresentaram retração semelhante ao BNO.

Pela análise da porosidade aparente e densidade aparente, observa-se que com a dopagem com dióxido de titânio, as amostras apresentaram maior porosidade aparente e consequentemente uma densidade aparente menor. Já para as amostras dopadas com zircônia, a porosidade aparente diminui e a densidade aparente apresentou pouca diferença em relação às amostras sem dopantes.

A figura 1 apresenta as micrografias das amostras BNO, BNTO 0,3, BNTO 0,5, BNZO 0,3 e BNZO 0,5 sinterizadas. Como esperado, as amostras BNTO apresentaram maior quantidade de poros e maiores em relação às amostras de BNO, enquanto as amostras de BNZO confirmaram uma menor porosidade aparente e uma maior densidade aparente.

Nota-se que os grãos apresentaram formatos alongados, hexagonais. A diferença de textura encontrada (observa-se nitidamente na amostra BNZO 0,3) se deve a diferença de orientação do grão, sendo considerado liso um corte perpendicular com o grão alongado, enquanto que os grãos não alongados apresentam superfície rugosa e um corte perpendicular.

Também observou um menor tamanho de grão apresentado pelas amostras de BNZO. Esse fato pode indicar que o dopante ZrO_2 atua controlando o crescimento de grão do BNO. Observa-se também pelas imagens, que há a formação de apenas uma fase, mesmo para as amostras dopadas.

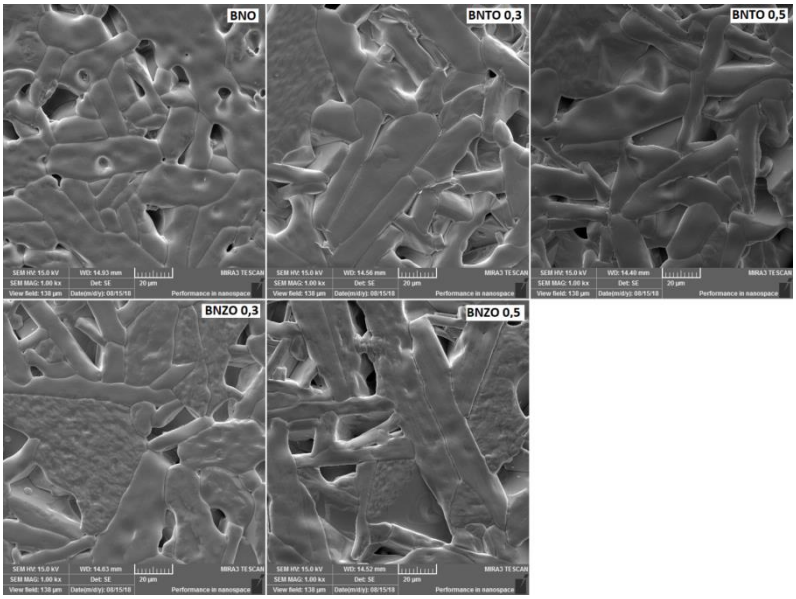


Figura 1 – Micrografia das amostras BNO, BNTO 0,3, BNTO 0,5, BNZO 0,3 e BNZO 0,5 sinterizadas.

Conclusões

Pelos resultados apresentados, pode-se concluir que as amostras dopadas com ZrO_2 apresentaram maior densidade aparente e consequentemente menor porosidade aparente, quando comparada com as amostras dopadas com TiO_2 e a amostra de BNO pura.

O dopante ZrO_2 também influenciou a microestrutura do BNO, promovendo a redução do crescimento de grão. Pelas micrografias, observou-se também que não houve a formação de novas fases com a adição dos dopantes.

Agradecimentos

Agradeço ao departamento de Engenharia de Materiais e ao CLABMU da Universidade Estadual de Ponta Grossa pela estrutura fornecida para a realização desse projeto.

Referências

1. MAHATO, N. et al. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review. **Prog. Mater. Sci.**, 2015, v. 72, p. 141-337.
2. O'HAYRE, R., et al. **Fuel Cell Fundamentals**. s.l. : JOHN WILEY & SONS INC, 2009. p. 3-23, 287-331. Vol. 2ª Ed.
3. IWAHARA, H., et al. Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production. **Sol. State Ionics**. 1981, V. 3-4, pp. 359-363.
4. DE SOUZA, E.C.C. and MUCCILLO, R. Properties and Applications of Perovskite Proton Conductors. **Mater. Res.** 2010, v. 3, 13, p. 385-394.
5. CHINELATTO, A.L., et al**.** Synthesis of a 12R-type hexagonal perovskite solid solution $Sr_3NdNb_{3-x}TixO_{12-\delta}$ and the influence of acceptor doping on electrical properties. **Dalton Trans.**, 2015, v. 44, p. 7643-7653.
6. LEE, C.T., et al. Structure and microwave dielectric property relations in $(Ba_{1-x}Sr_x)_5Nb_4O_{15}$ system. **J. Eur. Ceram. Soc.**. 2007, v. 27, p. 2273–2280.
7. KUANG, X.J., et al. Crystal structure, microwave dielectric properties and AC conductivity of B-cation deficient hexagonal perovskites $La_5M_xTi_{4-x}O_{15}$ (x=0.5, 1; M = Zn, Mg, Ga, Al). **J. Mater. Chem**. 2006, v. 16, 11, p. 1038-1045.