SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA PEROVSKITA $BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}0_{3-\delta}$ PARA UTLIZAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL POR MISTURA DE ÓXIDOS

Julia Estela Stocco (PROVIC/UEPG), Adriana Scoton Antonio Chinelatto, adrianachinelatto@gmail.com.

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

Engenharia – Engenharia de Materiais e Metalurgia

Palavras-chave: célula a combustível, eletrólito, perovskita, condutividade protônica

Resumo

As células a combustível de óxido sólido (CaCOS) são dispositivos que convertem energia química diretamente em elétrica e têm se mostrado uma boa alternativa devido a sua alta eficiência (acima de 70%), ter apenas componentes no estado sólido e produzir energia limpa. Entre as maiores vantagens estão a alta confiabilidade e a baixa emissão de gases diminuindo o impacto sobre o efeito estufa. Uma CaCOS é constituída por um eletrólito e dois eletrodos, o catodo e o anodo, e deve apresentar condutividade elétrica considerável, acima de 0,1 $S.cm^{-1}$. Assim, o objetivo deste trabalho foi estudar a síntese de uma perovskita com composição $BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ para obter um composto denso para utilização como eletrólito em CaCOS. Os resultados mostraram que foi possível obter o composto desejado, porém a sua densidade ainda precisa ser melhorada.

Introdução

Células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem a energia química, proveniente de uma reação, diretamente em energia elétrica. Suas principais características são a alta eficiência de conversão de energia, acima de 70%, a baixa geração de poluentes, mínima restrição de localização, potencial de cogeração e a sua capacidade de fornecer uma fonte contínua e confiável de energia [1].

Células a combustível de óxido sólido (CaCOS) com eletrólitos condutores protônicos têm ganhado destaque pela alta condutividade iônica e pela tolerância significativa ao enxofre e à deposição de carbono a temperaturas relativamente baixas. As cerâmicas condutoras de prótons mais conhecidas são materiais do tipo perovskita, com a adição de dopantes. A perovskita de $BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ (BCZY27) reúne todas as características necessárias para um bom eletrólito condutor de prótons e será a composição estudada neste projeto [2,3].

A redução da temperatura pode aumentar consideravelmente a seleção e a compatibilidade de materiais, diminuir o problema de vedação e reduzir o custo de fabricação, além de prolongar a vida útil operacional. Uma das estratégias é desenvolver uma rota simples e de baixo custo para fabricação de membrana de eletrólito, simplificando as etapas de fabricação e reduzindo a temperatura de sinterização [4].

Dessa forma, o objetivo desse projeto foi a obtenção da perovskita de $BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ (BCZY27) por meio de uma rota simples de mistura cerâmica.

Materiais e Métodos

Para obtenção da fase desejada, $BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ (BCZY27) foram utilizados como precursores: nitrato de bário ($Ba(NO_3)_2$), óxido de zircônio (ZrO_2), nitrato de cério hexahidratado ($Ce(NO_3)_3.6H_2O$), óxido de ítrio (Y_2O_3). Cálculos estequiométricos foram realizados para que fossem produzidos 10 gramas de pó de perovskita. A tabela 1 apresenta a quantidade utilizada para mistura de óxidos e nitratos.

Tabela 1: Massa de reagentes utilizada na mistura de óxidos e nitratos para a obtenção da fase BCZY27.

Mistura de óxidos e nitratos	
Reagentes	Quantidade de pó em (g)
$(Ba(NO_3)_2)$	9,212
ZrO_2	3,040
$Ce(NO_3)_3.6H_2O$	3,061
Y_2O_3	0,796

Fonte: A autora.

Os pós precursores foram pesados e misturados de acordo com a estequiometria calculada. A mistura foi feita num moinho vibratório, em álcool isopropílico, com bolas de zircônia e com a adição de 1% em peso de polivinil butiral (PVB) BUTVAR B98, para auxiliar na conformação durante a prensagem. O tempo deixado no moinho vibratório foi de 1 hora. Com a mistura concluída, secou-se o pó com fluxo de ar quente e peneirou-se em peneira malha 80. A mistura foi então calcinada a 900ºC, por 4 horas para a formação da fase desejada.

Realizou-se a conformação das amostras por meio de prensagem uniaxial com pressão de 500 MPa e velocidade de carregamento 1 mm/min. Para a prensagem utilizou-se a máquina de compressão Shimadzu AG-I 300KN. O molde utilizado possuía diâmetro interno de 8 mm, e foi lubrificado com ácido oleico. Para cada amostra utilizou-se a massa de aproximadamente 0,2 gramas. Após a prensagem, sinterizou-se as amostras em duas etapas no forno, inicialmente em um patamar de 350ºC por 30 minutos para retirada do PVB e em seguida um patamar de 4 horas na temperatura de 1400°C. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10ºC/min.

Para a caracterização das amostras sinterizadas, foram medidas a densidade aparente e a porosidade aparente a partir do Princípio de Arquimedes. Para os cálculos de densidade e porosidade aparente efetuaram-se medidas de peso úmido (Pu), peso seco (Ps) e peso imerso (Pi). Realizarem-se as medidas de peso seco (Ps) após deixar a amostra durante 24 horas em estufa a 110°C. Realizaram-se as medidas de peso imerso (Pi) e peso úmido (Pu) após deixar as amostras durante 24 horas imersas em água destilada.

Realizou-se a difração de raios X (DRX) das amostras calcinada e sinterizada para analisar as fases formadas Os dados de DRX foram obtidos através de um difratômetro Shimadzu, modelo SSX550, com radiação Kα(Cu) = 1,54060 Å, em um intervalo de variação angular de 2θ de 5° a 90°, e velocidade de varredura 2°/min. As fases presentes no material foram identificadas através do programa XRD-6000 V4.1.

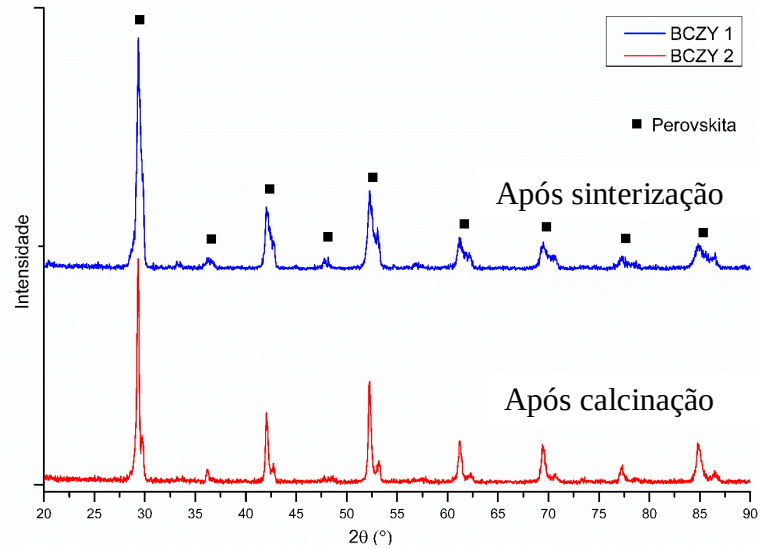
Através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), analisou-se a microestrutura da amostra sinterizada. Para facilitar o manuseio durante o lixamento e polimento, embutiu-se a amostra em resina poliéster. Utilizou-se as lixas d'água 80, 200, 320, 400, 600 e 1200 mesh para o lixamento e, em seguida, poliu-se com pasta de diamante de 1 µm. Posteriormente, as amostras foram desembutidas e

realizou-se o ataque térmico a 50°C abaixo da temperatura de sinterização por um tempo de 15 minutos com taxas de 15°C/minuto para aquecimento e 10°C/min para o resfriamento.

Resultados e Discussão

Pela figura 1 podem-se observar os difratogramas dos pós de BCZY27 após calcinação e após a sinterização.

Figura 1 - Difratograma das amostras.



Fonte: A autora.

As fases presentes no difratograma revelam que ambas as amostras apresentaram estrutura do tipo perovskita, demostrando que o método utilizado foi efetivo para obter a fase BCZY27 desejada.

A Tabela 2 apresenta os valores de porosidade aparente e densidade aparente da amostra sinterizada a 1400°C e das amostras sinterizadas a 1400°C com adição de 4% em mol de Zn no composto BCZY27, utilizadas em trabalhos anteriores [3].

Tabela 2.Porosidade aparente e densidade das amostras sintetizadas a 1400°C

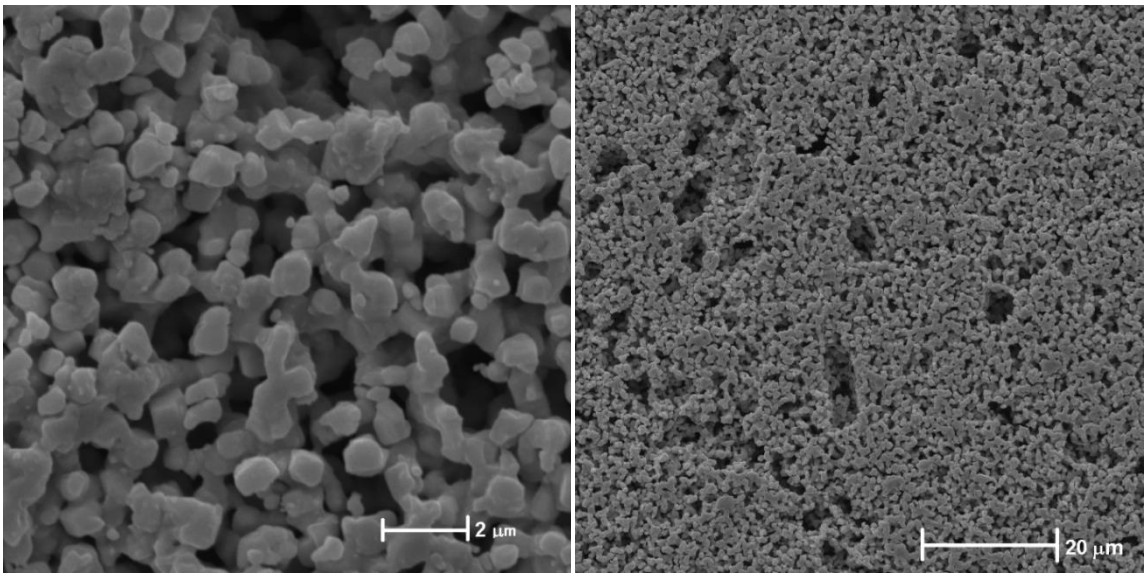
Amostras	Temperatura de sinterização	Tempo de sinterização	PA(%)	DA(g/cm³)
BCZY 27	1400°C	4h	65,99%	2,31
BCZY-4v [5]	1400°C	4h	3,58	5,79
BCZY-4s [5]	1400°C	4h	1,29	5,81

Fonte: A autora.

A amostra BCZY27 apresentou uma porosidade alta, em torno de 66%. Quando se compara essa amostra com as amostras BCZY-4s e BCZY-4v, sinterizadas a 1400°C, com adição de 4% em mol de ZnO, observa-se que a porosidade é em torno de 1,29% para os pós moídos em moinho Spex e 3,58% para os pós moídos em moinho vibratório. Isso demonstra que, tanto a moagem quanto a presença de ZnO foram eficientes na diminuição da porosidade aparente e, consequentemente no aumento da densidade do material.

Pelas micrografias obtidas por MEV, apresentas na figura 2, pode ser comprovada a alta porosidade aparente da amostras BCZY27, indicando que houve pouca densificação do material.

Figura 2 – Micrografias da amostra sinterizada a 1400ºC.



Fonte: A autora.

Como os materiais para serem utilizados como eletrólitos necessitam ter baixa porosidade (abaixo de 5%) e alta densidade, observa-se a necessidade que o uso de aditivos de sinterização para essa composição.

Conclusões

O método de síntese utilizado foi eficiente para a formação fase desejada BCZY27. A temperatura de sinterização utilizada não foi eficiente para densificar o material, sendo necessário a adição de dopantes para se atingir porosidades menores e viabilizar o uso desse composto como eletrólito sólido para CaCOS.

Agradecimentos

À UEPG pela infraestrutura disponível para a realização desse trabalho.

Referências

1. Portal Brasil. **Infraestrutura - Matriz Energética Brasileira**. Ano Base 2014. Disponível em: <http://www.brasil.gov.br/infraestrutura/2011/12/maior-parte-da-producao-de-energia-no-brasil-e-sustentavel>. Acesso em: 29.ago. 2018.
2. SILVA, P. R. N. Emprego de óxidos tipo perovskita nas oxidações do propano e CO. **Quim. Nova**, v.27, n.1, p. 35 - 41, 2004.
3. LIU, M. et al. High performance of anode supported $BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ (BZCY) electrolyte cell for IT-SOFC. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.36, 2011.
4. LIN, B. et al.In situ screen-printed $BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ electrolyte-based protonic ceramic membrane fuel cells with layered $SmBaCo_2O_{5+x}$ cathode. **Journal of Power Sources**, v.186, p. 446-449, 2009.
5. KAORI, O. O. A **Síntese e caracterização da perovskita BaCe0,2Zr0,7Y0,1O3-δ para utilização em células a combustível**. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa. 2016.