SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO BCZY DOPADO COM Fe

Rodrigo Sowa (PROVIC), Adilson Luiz Chinelatto (Orientador), e-mail: adilsonchinelatto@gmail.com

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

Materiais cerâmicos - caracterização e sinterização

Palavras-chave: dopagem, propriedades, perovisquita.

Resumo

As Células à Combustível de Cerâmica Protônico são compostas por um eletrólito condutor de prótons, as quais trabalham a uma temperatura mais baixa que as SOFC com condutividade de íons de O. Mudanças na condutividade podem ser obtidas por dopagem do eletrólito. Esta dopagem consiste na inserção de cátions de impurezas na estrutura do material, sendo que nas SOFCs de condutor protônico, os cátions da célula BCZY são substituídos por cátions do dopante, gerando imperfeições ou defeitos, que determinarão a condutividade de prótons. Neste trabalho, estudou-se as propriedades do eletrólito de perovisquita $BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ pura e dopada com ferro, sendo realizado a introdução de Fe substituindo o Zr no $BaCe_{0,2}Zr_{0,7-x}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ (com x igual a 0,1). Foram realizadas caracterizações elétricas em atmosfera úmida e em atmosferas secas. As medidas elétricas apresentaram valores de energia de ativação menores para as atmosferas úmidas. A presença do Fe promoveu uma maior densificação, entretanto promoveu uma diminuição da condutividade do BCZY.

Introdução

A energia é essencial para a existência da humanidade, sendo crescente a necessidade de mudar o foco da matriz energética mundial, desenvolvendo variados tipos de energias renováveis e alternativas para substituir o uso de combustíveis fósseis. (1) É de grande importância o uso energias menos poluentes e eficazes, ganhando destaque mundial e aumentando significativamente o uso de energias como eólica e solar.

Dentre as fontes de energias renováveis, as células a combustível vêm ganhando grande destaque. São dispositivos eletroquímicos capazes de converter energia química em energia elétrica, por uma operação contínua, tendo como subprodutos água e calor (proveniente da reação exotérmica no caso do uso do hidrogênio como combustível). (2) Entre os vários tipos de células a combustível, a de óxido sólido (Solid Oxide Fuel Cells) possui grande faixa de aplicação devido a grande potência gerada.

As células a combustível são compostas basicamente por dois eletrodos, sendo um ânodo (alimentada com um combustível, como o hidrogênio) e um cátodo (alimentada com um oxidante, como o oxigênio do ar), separados por um eletrólito. Ao serem conectados a um circuito externo, esses três componentes formam uma célula combustível unitária. (3)

No caso de um eletrólito condutor de íons O^{2-}, o gás é reduzido no cátodo e o gás hidrogênio é oxidado no ânodo; os dois íons anteriores interagem formando água e os elétrons gerados são conduzidos do ânodo para o cátodo através do circuito externo, gerando corrente elétrica. (4)

A zircônia estabilizada com ítria é o principal eletrólito utilizado para a fabricação de uma SOFC. (5) Estas células possuem altas temperaturas de operação ficando entre 800 e 1000°C, sendo essa alta temperatura de operação considerada uma das principais dificuldades em se utilizar essa célula. Consequentemente, um campo de pesquisa dessa célula é sua utilização em temperaturas intermediárias (600-800°C), havendo algumas dificuldades a serem superadas como perda de eficiência da SOFC, devido à baixa condutividade iônica em temperaturas mais baixas. Eletrólitos constituídos por óxidos condutores de prótons podem operar em temperaturas ao redor de 600ºC.

As Células à Combustível de Cerâmica Protônico são compostas por um eletrólito condutor de próton, as quais trabalham a uma temperatura mais baixa, sendo uma alternativa utilizada para o abaixamento da temperatura de operação das células. Destas, as mais utilizadas são as formadas por BaCeO3 com adição de dopantes, que tem por finalidade aumentar a condução protônica. (6)

A dopagem consiste na inserção de cátions, sendo que nas SOFCs de condutor protônico, os cátions Ce são substituídos parcialmente por Zr e Y, formando o $Ba(Ce,Zr,Y)O_{3-\delta}$ (BCZY). Estes cátions dopantes geram imperfeições ou defeitos, que levam a um aumento da condutividade de prótons.

Neste trabalho, estudou-se o efeito da presença de Fe substituindo o Zr no eletrólito $BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-\delta}$.

Materiais e Métodos

Foram produzidos pós com composições $BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ (BCZY) puro e $BaCe_{0,2}Z_{0,6}Y_{0,1}Fe_{0,1}O_{3-\delta}$ (BCZYF).

Pelo método Pechini, os precursores destes materiais cerâmicos foram: o $Ba(NO_3)_2$, o $ZrOCl_2.8H_2O$, o $Ce(NO_3)_2.6H_2O$, o $Y(NO_3)_3.6H_2O$ e $Fe(NO_3)_3.9H_2O$. 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 80 a 100°C até a completa dissolução. Em uma capela, manteve-se agitação e aquecimento entre 100 a 110°C para a evaporação da água e liberação de gases tóxicos 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 para eliminar vapores e excesso de água. Com as mesmas já secas, foram então colocadas em uma mufla com temperatura de 350°C por 4 horas para a eliminação de matéria orgânica. Após isso, foram calcinadas a 900°C por 4 horas a fim de gerar as fases desejadas.

Corpos de prova cilíndricos foram compactados uniaxialmente em uma prensa hidráulica manual com aproximadamente 0,2g de cada material produzido, utilizando um molde de 8mm de diâmetro e uma pressão de 300 MPa. Em seguida foram sinterizados a temperatura de 1400°C e a 1500°C uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C por minuto com patamar de 4 horas.

Utilizando relações entre as massas seca, úmida e imersa obtidas por meio do princípio de Arquimedes, foram calculados os valores de densidade aparente (DA), porosidade aparente (PA), absorção de água (AA) e retração linear.

As propriedades elétricas dos corpos de prova foram realizadas por espectroscopia de impedância utilizando ar sintético seco e úmido por meio do aparelho AUTOLAB PGSTAT30 no intervalo de temperatura de 300 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 1500ºC por 6horas, mostram maior efetividade na densificação das amostras em comparação com amostras sinterizadas a 1400°C. E as amostras de BCZY sinterizadas a 1400°C amostraram baixa densificação, como mostrado na tabela 1. Estes resultados mostram que a presença do Fe promoveu uma maior densificação.

Tabela 1 – Densidade aparente, porosidade aparente, absorção de água e retração linear.

Composição	DA (g/cm³)	PA (%)	AA (%)
BCZYF0,1 1400/4h	4,300	26,55	7,46
BCZYF0,1 1500/4h	5,67	3,33	0,71
BCZY 1400/4h	3,56	40,95	9,90

Fonte: o autor.

Nas análises de impedância do BCZY feitas com atmosferas de ar seco e ar úmido e são apresentadas na figura 1(a) e 1(b) . Estes resultados mostraram que na atmosfera com umidade o BCZY possui uma maior condutividade e uma menor energia de ativação. Este resultado mostra a presença de condutividade protônica no BCZY.

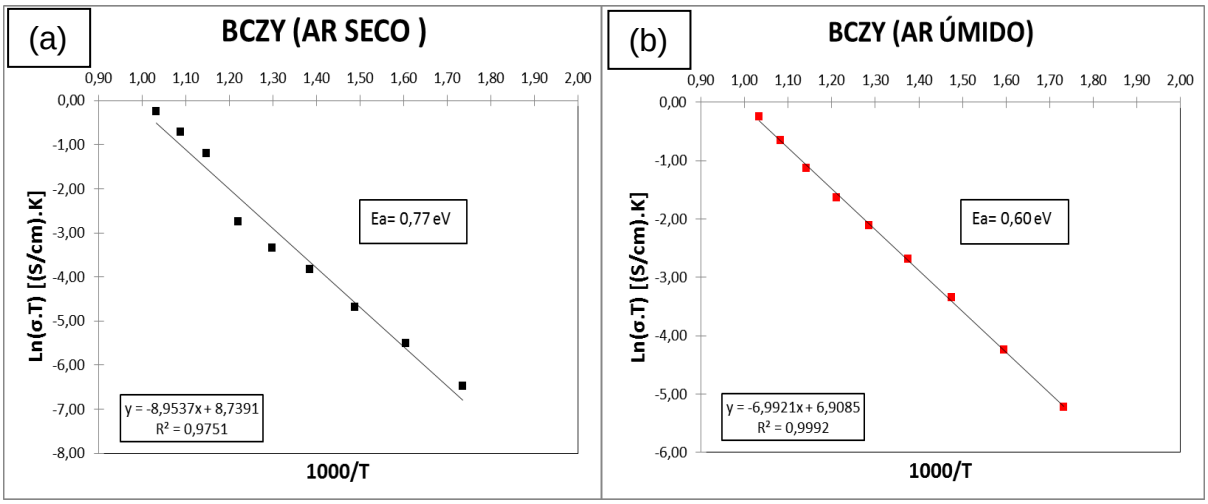


Figura 1 – Medidas elétricas BCZY. (a) Em ar seco. (b) Em ar úmido.

Nas análises de impedância do BCZYF feitas com atmosferas de ar seco e ar úmido e são apresentadas na figura 2(a) e 2(b). Estes resultados mostraram que na

atmosfera com umidade o BCZYF possui uma maior proximidade ao da atmosfera seca. Já o valor da energia de ativação é menor que a medida em atmosfera seca.

Comparando os resultados da BCZY e BCZYF, pode se observar que a presença do Fe diminuiu a condutividade protônica e aumentou a energia de ativação.

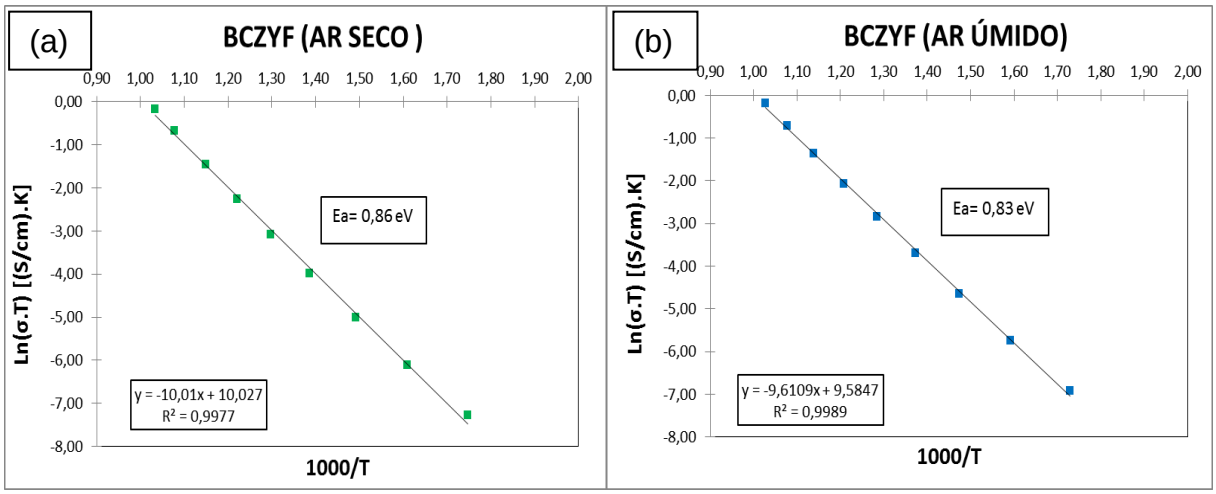


Figura 2 – Medidas elétricas BCZYF. (a) Em ar seco. (b) Em ar úmido.

Conclusões

Os resultados mostram que a presença do Fe promoveu uma maior densificação, desta forma pode ser concluído que o Fe atua como auxiliar de densificação. A presença do Fe na amostra BCZYF provocou uma diminuição nos valores de condutividade e um aumento nos valores de energia de ativação quando comparados com a amostra BCZY. A partir destes resultados é possível verificar que neste sistema o Fe diminui a condutividade protônica.

Agradecimentos

Fundação Araucária, CAPES, UEPG, técnicos, professor orientador Adilson Luiz Chinelatto e a todos que colaboraram com este trabalho.

Referências

1. Malzoni, Isabel. Entenda a Matriz Energética Brasileira. Revista Escola. [Online] Abril, Maio de 2010. [Citado em: 28 de Dezembro de 2014.]
2. Dokiya, M. SOFC system and technology. Solid State Ionics, v. 152-153, p. 383–392, 2002.
3. O'Hayre, Ryan, et al., et al. Fuel Cell Fundamentals. New York : John Wiley & Sons Inc., 2009.
4. TARÔCO, H. A. et al. Montagem e caracterização elétrica de pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS). Quím. Nova, 2009. 32 no.5.
5. Fergus, J.W. Electrolytes for solid oxide fuel cells. Journal of Power Sources, n. June , 2006. V. 162, p. 30–40.
6. FERRI, D. e FORNI, L. Methane combustion on some perovskite-like mixed oxides. Applied Catalysis B: Environmental, 1998. Vol. 16, p. 119 - 126.