

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICA PROTÔNICA PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

Carlos M. Garcia
Jeferson M. Hrenechen
Viviane Gomes Bonifacio
Marcos A. Coelho Berton
garcia@lactec.org.br
berton@lactec.org.br

Laboratório de Eletroquímica Aplicada, Dep. de Tecnologia de Materiais, Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC).

Resumo: O desafio em diminuir a temperatura de operação de uma célula a combustível de óxido sólido requer materiais de eletrólito altamente funcionais que possuam elevada condutividade iônica. Eletrólitos sólidos a base de cerato de bário dopados têm sido considerados como um dos materiais mais promissores para esta finalidade, devido a que estes materiais têm apresentado condutividades iônicas maiores a temperatura relativamente baixas em comparação com o eletrólito sólido tradicional de zircônia estabilizada com ítria. Neste trabalho, foram produzidos eletrólitos sólidos à base de cerato de bário dopado com gadolinia através do método de Pechini adaptado. A síntese do material foi obtida por tratamento térmico a 1150°C por 3 horas. O pó resultante foi sinterizado a 1550°C por 3 horas em forno de alta temperatura com rampa de aquecimento de 5°C/min. Foram realizadas medidas de caracterização do material (difração de raios X, densidade, microscopia eletrônica de varredura, condutividade). A condutividade protônica foi determinada por meio de medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica efetuada em forno tubular em atmosfera ar. Foi calculada a energia de ativação para a condução, obtendo-se 0,33 eV.

1. INTRODUÇÃO

As células a combustível de óxido sólido tradicionais utilizam condutores iônicos baseados em zircônia (ZrO_2), ceria (CeO_2), etc. como materiais eletrólitos. As altas entalpias de ativação de sua condutividade requerem altas temperaturas de operação, geralmente maiores que $800^\circ C$. Embora estes materiais sejam bem conhecidos há ainda problemas de incompatibilidade, baixa tolerância a variações nas condições de operação e baixa eficiência de combustível, que ainda é significativamente menor que o teórico, Morgensen (2003), Yokokawa (2003). Outro problema derivado da temperatura de trabalho destas células combustíveis é a necessidade de materiais estruturais compatíveis com essas temperaturas. Materiais que permitam operar células a temperaturas menores estão sendo muito estudados, Brett (2008), Dalslet (2006). Entre os materiais que permitem operar uma célula combustível a temperaturas menores de $700^\circ C$ existem óxidos metálicos que conduzem por íon hidrogênio e não por oxigênio como os derivados da zircônia. Na Figura 1 pode-se observar um esquema comparativo de diferentes células combustíveis, seus eletrólitos e a localização da formação de água.

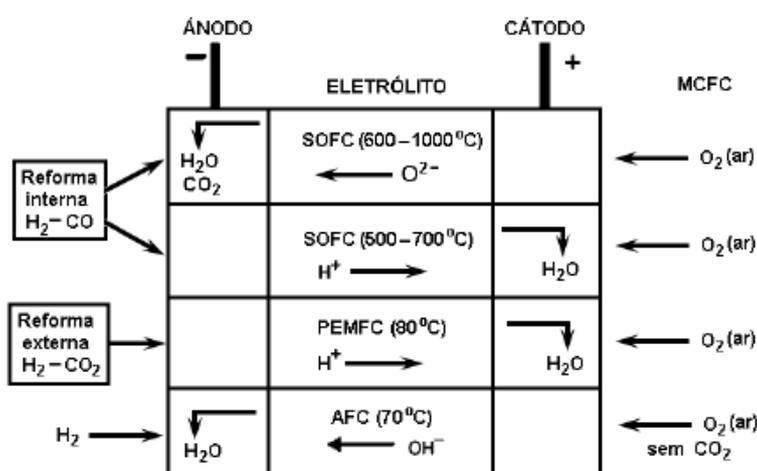


Figura 1. Esquema comparativo de algumas células a combustível, suas temperaturas de operação, o tipo de condutor iônico e o local de formação da água.

No LACTEC estão sendo estudados alguns eletrólitos sólidos cerato de bário dopado com itria ($BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{2.9}$), cerato de bário dopado com gadolína ($BaCe_{0.8}Gd_{0.2}O_{2.9}$), céria dopada com gadolína e lantânio ($Ce_{0.8}Gd_{0.2-x}La_xO_{1.9}$, com $x = 0.0; 0.05; 0.10; 0.15; 0.2$), céria dopada com gadolína, ítria e lantânio. Estes trabalhos são desenvolvidos por alunos de mestrado e doutorado dentro do programa de pós-graduação em engenharia, área de concentração materiais da Universidade Federal do Paraná. Este projeto está sendo subsidiado pela Companhia Paranaense de Energia – COPEL, dentro de um projeto ANEEL. Neste trabalho são apresentados resultados de caracterização do cerato de bário dopado com gadolína obtido através do método de Pechini adaptado e de medidas da condutividade protônica, determinada por meio de medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica efetuada em forno tubular em atmosfera de nitrogênio e hidrogênio.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Neste trabalho o cerato de bário dopado com gadolína de fórmula $BaCe_{0.8}Gd_{0.2}O_{2.9}$ (BCG20) foi preparado adotando o método de Pechini. Em uma primeira etapa, a resina obtida por reação de esterificação entre um ácido carboxílico e um álcool em presença de soluções aquosas dos nitratos dos metais Ba, Ce e Gd foi calcinada a $400^\circ C$ por 3 horas, resultando um pó de cor amarela clara. Em uma segunda etapa, o pó de BCG20 foi obtido por reação de estado sólido a $1200^\circ C$ por 3 horas em ar.

A resina e o pó foram caracterizados por análises térmicas e difração de raios X. Os pós foram prensados para formar pastilhas, com pressão de 98 MPa. As pastilhas foram sinterizadas a 1550°C por 3 horas, com velocidade de aquecimento e resfriamento de 5°C/min. O material sinterizado foi caracterizado por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. A condutividade intragranular do material sinterizado foi determinada por espectroscopia de impedância eletroquímica na faixa de temperaturas entre 400°C e 700°C, em atmosfera de ar.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Síntese e sinterização do composto BaCe_{0,8}Gd_{0,2}O_{2,9}.

Os pós dos reagentes precursores foram previamente misturados com uma solução alcoólica de polietilenoglicol 4000 (PEG 4000) na proporção de 10% em massa da solução. A pastilha submetida ao processo de sinterização foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura. Na Figura 2 podem ser observados os grãos formados e os contornos de grãos, que caracterizam o processo de sinterização, porém, também podem ser observados espaços vazios em algumas regiões. A ocorrência dos espaços vazios pode ter sido causada pela falha no processo de prensagem, ou mesmo no processo de homogeneização do pó com a solução de polietilenoglicol, porém, a presença destes poucos poros não é significativa, já que não são passantes.

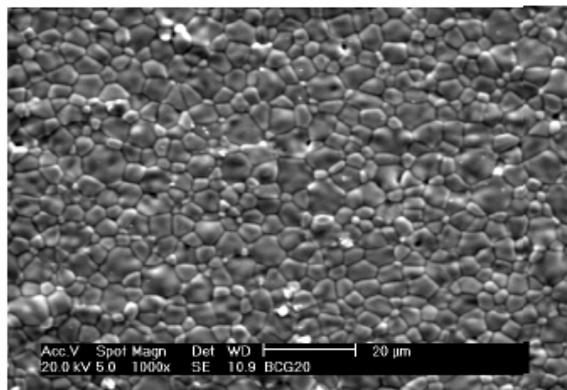


Figura 2. Micrografia de amostra submetida ao processo de sinterização a 1550°C por 3 horas.

Uma análise semi-quantitativa dos elementos presentes na amostra foi realizada utilizando-se espectrometria por dispersão de energia (EDS). O diagrama é apresentado na figura 3. Na teoria, para uma amostra de BCG20, as proporções esperadas para as quantidades de Ba, Ce, Gd e O são mostradas na tabela 1 e as quantidades apresentadas pelo EDS para uma área de 20x20 µm é mostrada na tabela 2. Pode-se observar que, levando-se em conta imprecisões nas medidas, existe uma boa concordância entre os valores teóricos e acusados pelo EDS.

Tabela 1. Comparação das porcentagens atômica teórica e medida por EDS.

Elemento	% atômica teórica	% atômica por EDS
Ba	20,408	22,382
Ce	16,327	15,983
Gd	4,082	4,584
O	59,184	57,051

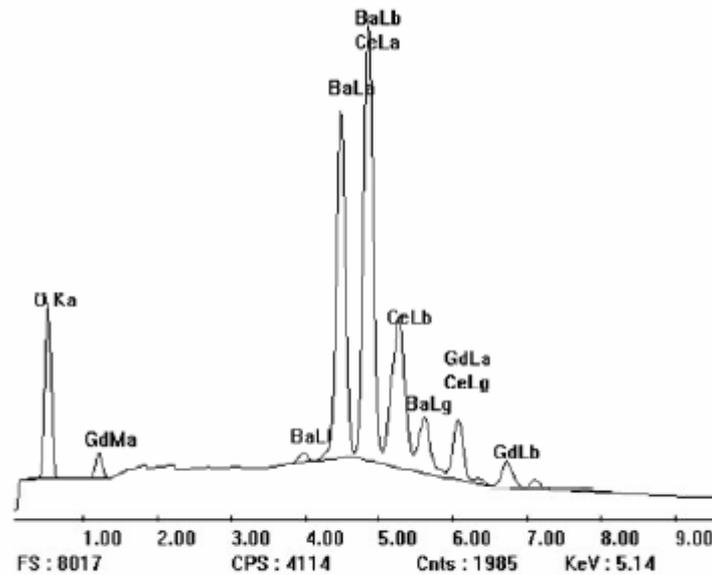


Figura 3. EDS feito para uma amostra sinterizada de BCG20.

3.2 Densidade aparente

Foram confeccionadas pastilhas de BCG20 e sinterizadas a diferentes temperaturas para se estudar a relação da porosidade e sinterização das amostras com a temperatura. As pastilhas formadas foram tratadas termicamente a temperatura final de 1150°C, 1250°C, 1350°C, 1450°C e 1550°C. As amostras foram mantidas na temperatura final sempre por um período de 3 horas. Os resultados das densidades obtidas pelo método de Arquimedes, utilizando como líquido o benzeno (densidade 0,88g/cm³), para estas temperaturas estão representados na tabela 2. Como pode ser observado na tabela 2, o valor da densidade aparente aumenta com o aumento da temperatura de sinterização, sendo verificado que o material se torna menos poroso. Esse resultado é corroborado pelas medidas de microscopia eletrônica de varredura, realizadas sobre as amostras utilizadas para a determinação da densidade aparente pelo método de Arquimedes. Os resultados de microscopia eletrônica de varredura estão apresentados na Figura 4. Foram obtidas micrografias para as amostras sinterizadas a diferentes temperaturas com ampliação de aumento de 1000X e 2000X. Na temperatura de 1550°C fica evidente o surgimento de grãos, os quais são os responsáveis pelo fechamento dos poros da cerâmica e conseqüentemente aumento da densidade.

Tabela 3. Densidade aparente em função da temperatura.

Temperatura (°C)	Densidade aparente (g/cm ³)
1150	5,7742
1250	6,1601
1350	6,2841
1450	6,3711
1550	6,4378

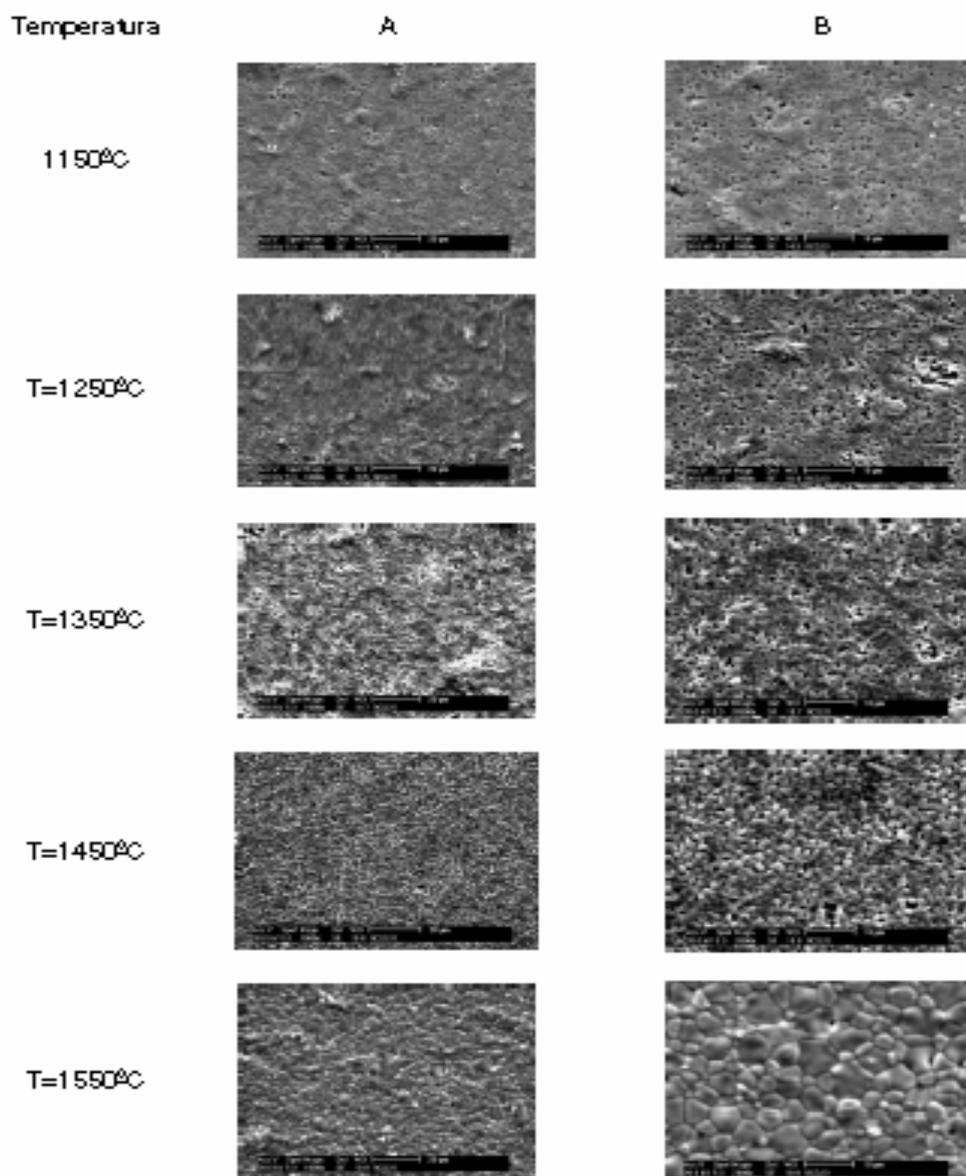


Figura 4. MEV do BCG 20 sinterizado a diferentes temperaturas. A) 1000X e B) 2000X.

3.3 Dilatometria

As medidas de dilatometria fornecem duas informações importantes. Uma delas é a temperatura de sinterização do composto e a outra é o índice de retração da cerâmica com o aumento da temperatura. O resultado para a amostra de BCG20 produzida pelo método dos precursores poliméricos está apresentado na Figura 5.

A partir dos dados de mostrados na Figura 5, pode se observar que a amostra apresenta um máximo de densificação a 1470°C e a partir desta temperatura não existe mais variação na retração. A taxa de aquecimento e resfriamento durante o experimento seguiu a utilizada para o processo de densificação da amostra, isto é, do processo de sinterização. A retração do material foi de 250 μm , o que representa aproximadamente 14% da espessura original da amostra. Entretanto, não foi esta temperatura a utilizada para a sinterização do material. A temperatura utilizada foi de 1550°C por um período de 3 horas para que a sinterização fosse mais eficaz. A curva em azul na Figura 5 mostra a rampa de temperatura utilizada.

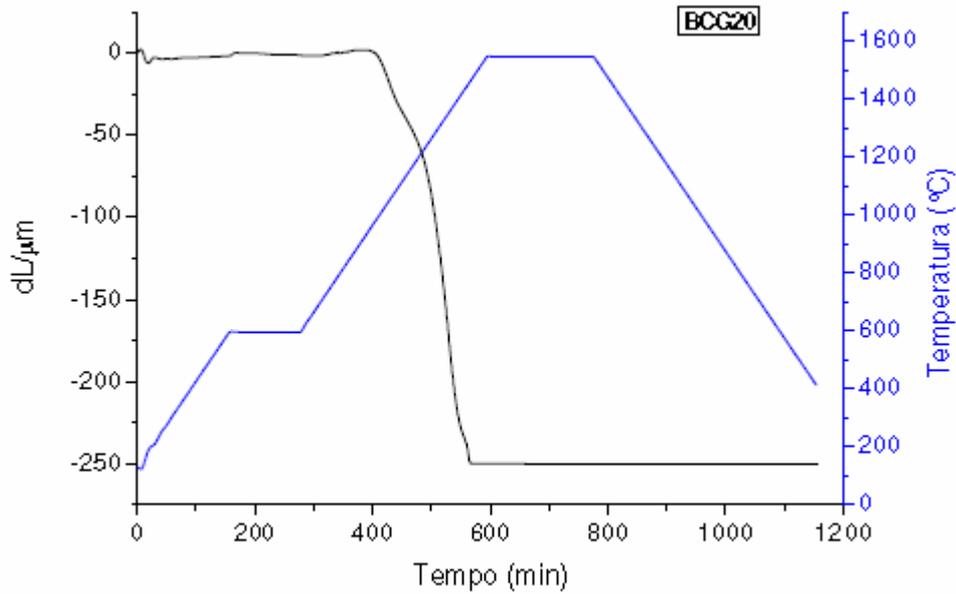


Figura 5. Análise dilatométrica do BCG20

3.4 Difração de raios X

Foi realizada análise por difração de raios X. Na Figura 6 pode ser observado o difratograma. A estrutura correspondente é ortorrômbica, grupo espacial Pmcn, $a = 8,7842 \text{ \AA}$, $b = 6,2422 \text{ \AA}$ e $c = 6,2254 \text{ \AA}$.

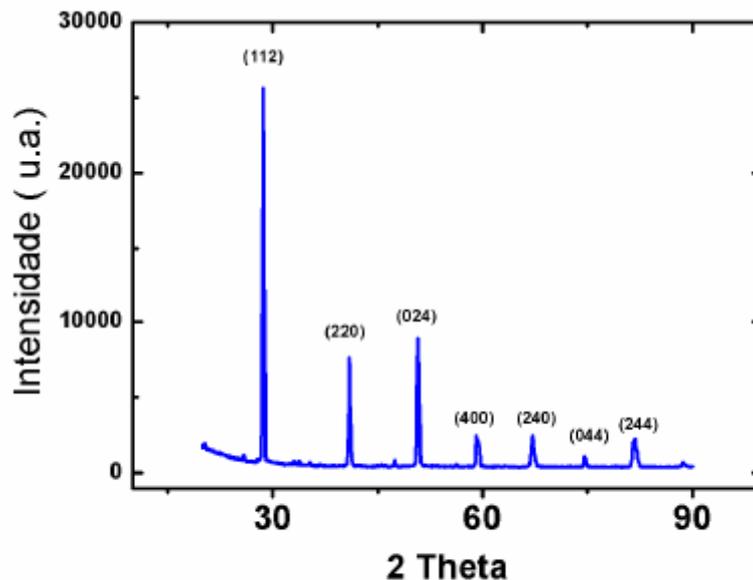


Figura 6. Difratograma de raios X de BCG20.

3.5 Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Para determinação da condutividade intragranular do material foi utilizada a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica entre as temperaturas de 400°C e 700°C, em atmosfera de ar. Na Figura 7 são apresentados os resultados obtidos. Assumindo como ponto correspondente à condutividade aquele que apresenta parte imaginária da impedância igual a zero nas altas frequências, pode se calcular a condutividade às diferentes temperaturas. A Figura 8 mostra a representação de Arrhenius, a partir da qual pode se calcular a energia de ativação para a condução. Foi obtido 0,33 eV, em bom acordo com os valores da literatura.

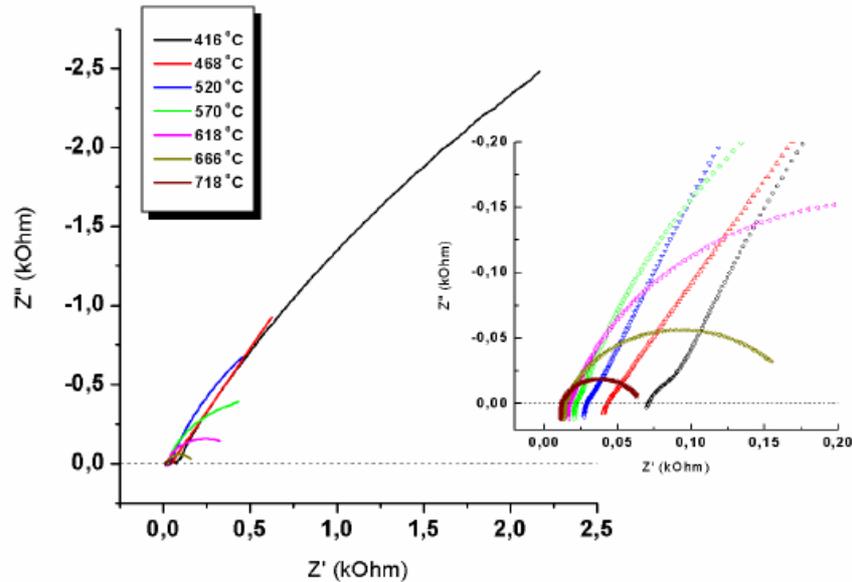


Figura 7. Representação de Nyquist das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica.

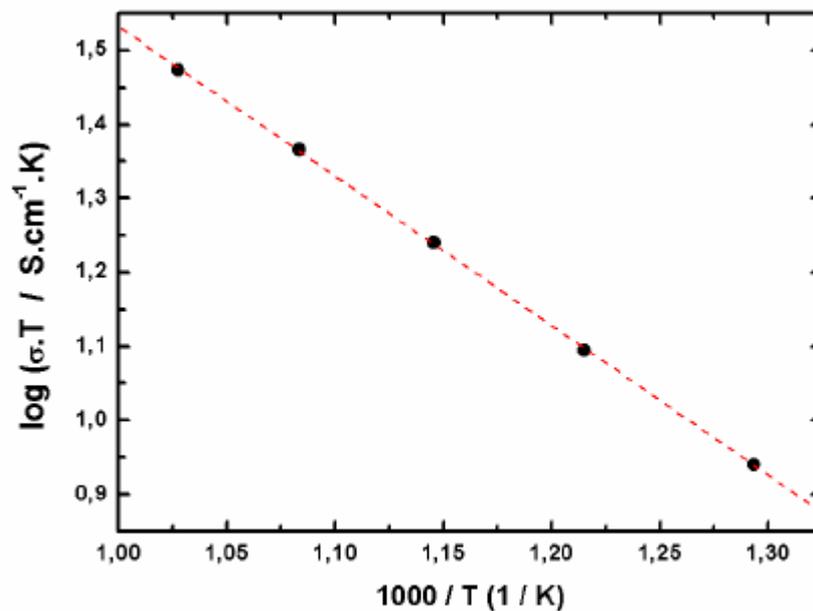


Figura 8. Representação de Arrhenius do $\ln(\sigma.T)$ vs. T^{-1} .

4. CONCLUSÕES

Os resultados de caracterização do BCG20 por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e condutividade mostraram que a síntese do composto realizada pelo método de Pechini adaptado é adequada. Em conjunto com as medidas de densidade aparente pode se determinar as condições adequadas de sinterização, mantendo-se baixa porosidade além de que a mesma não é passante, de um ao outro lado das superfícies da pastilha. Assim, os gases que circulem pelas suas faces não serão misturados. Este material, obtido nas condições determinadas neste trabalho, será estudado formando uma célula unitária, avaliando-se seu desempenho com diferentes gases como combustíveis.

REFERENCES

- Mogensen, M., Kammer K., 2003. Conversion of hydrocarbons in solid oxide fuel cells. *Annu. Rev. Mater. Res.*, Vol. 33, pp 321–33. Annual Reviews.
- Yokokawa H., 2003. Understanding materials compatibility. *Annu. Rev. Mater. Res.*, Vol. 33, PP 581–610.
- Brett, D. J. L., Atkinson, A., Brandon, N. P., Skinner, S. J., 2008. Intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Chemical Society Reviews*, Vol. 37, n. 8, pp 1568–1578. Royal Society of Chemistry Publishing.
- Dalslet, B., Blennow, P., Vang Hendriksen, P., Bonanos, N., Lybye, D., Mogensen, M. 2006. Assessment of doped ceria as electrolyte. *J. Solid State Electrochem.*, Vol. 10, pp 547–561. Springer.