

SINTERIZAÇÃO EM DOIS ESTÁGIOS E AVALIAÇÃO ELÉTRICA DE AMOSTRAS DE ELETRÓLITOS PARA PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

G. R. S. de Almeida ⁽¹⁾, F. A. ANTUNES ⁽²⁾, D. P. F. SOUZA ⁽²⁾, A. A. Rabelo ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia de Materiais

⁽²⁾ Universidade Federal de São Carlos, PPG-CEM

Folha 17, Quadra 08, Lote Especial, 68505-080, Marabá-PA

gustavo.ronielly@gmail.com

RESUMO

Pilhas a combustível de óxido sólido são bastante promissoras para a geração de energia elétrica através de reações eletroquímicas entre gases, onde o único resíduo gerado pela reação é vapor de água. Visando-se a redução da temperatura de operação tem-se buscado novas composições e configurações das pilhas. Neste trabalho avaliou-se o efeito das microestruturas obtidas utilizando-se a sinterização em dois estágios no esquema de aquecimento com picos iniciais de temperatura de 1300 e 1400 °C seguidos de patamares a 1150°C de 10 horas, analisando-se a condutividade iônica. As amostras das composições $\text{Ce}_{0,88}\text{Ca}_{0,12}\text{O}_{1,96}$, $\text{Ce}_{0,92}\text{Zr}_{0,08}\text{O}_2$ e $\text{Zr}_{0,84}\text{Y}_{0,16}\text{O}_{1,92}$ foram sinterizadas utilizando o método dos precursores poliméricos, calcinadas a 900 °C/2h e prensadas a 220 MPa. As técnicas utilizadas para as caracterizações foram difração de raios X para análise de fases formadas, microscopia eletrônica de varredura para verificação da morfologia e tamanho de grãos, e medidas de espectroscopia de impedância para avaliação das propriedades elétricas dos eletrólitos. Amostras com menor tamanho de grãos tendem a apresentar melhores resultados de condutividade iônica devido ao aumento da densidade de contornos de grão.

Palavras-chave: sinterização em dois estágios, tamanho de grão, condutividade iônica.

INTRODUÇÃO

As pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS) tem recebido grande destaque entre as fontes alternativas para a produção de energia, devido sua

elevada eficiência, grande capacidade energética, e substituição de combustíveis fósseis e não renováveis por fontes limpas. Entretanto, um grande agravante no que diz respeito a essas pilhas, é em relação a sua temperatura de operação, e também sua condutividade iônica ⁽¹⁾.

Quanto à temperatura de operação, existem várias pesquisas com a finalidade de desenvolver composições que operem a temperaturas intermediárias de 500 a 700 °C, uma vez que a zircônia estabilizada na fase cúbica do tipo fluorita é a mais estudada e estabelecida como eletrólito sólido, no entanto, este tipo de pilha necessita de temperatura de operação superior a 800°C ^(2,3).

No que diz respeito a sua condutividade iônica, o transporte de íons ocorre devido à formação de defeitos puntiformes originados para reestabelecer o equilíbrio de cargas na célula unitária após a adição do estabilizador da fase de maior simetria de alta temperatura, podendo criar defeitos na forma de vacâncias ou intersticiais durante a formação da solução sólida com a sinterização ⁽⁴⁾. Para eliminar o crescimento de grão no estágio final de sinterização foi proposta por Chen e Wang ⁽⁵⁾ a sinterização em dois estágios, que consiste em colocar a amostra cerâmica a uma alta temperatura para alcançar uma densidade intermediária, por um rápido espaço de tempo, e em seguida resfriá-la até uma temperatura na qual irá permanecer por tempo suficiente para sua completa densificação.

Neste trabalho foi feita a síntese dos pós das composições de $\text{Ce}_{0,88}\text{Ca}_{0,12}\text{O}_{1,96}$, $\text{Ce}_{0,92}\text{Zr}_{0,08}\text{O}_2$ e $\text{Zr}_{0,84}\text{Y}_{0,16}\text{O}_{1,92}$ através do método dos precursores poliméricos e utilizou-se a sinterização em dois estágios, com dois diferentes picos de temperatura seguidos de um patamar a temperatura de 1150°C de 10 horas, procurando-se avaliar a relação entre o tamanho de grãos obtidos para as diferentes amostras com os valores de condutividade iônica de grão e contorno de grão em função da temperatura.

MATERIAIS E MÉTODOS

Utilizado os nitratos de cério, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nitrato de cálcio, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, nitrato de ítrio, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, etilenoglicol e ácido cítrico, e aplicando o método dos precursores poliméricos, foi feita a síntese de céria dopada com 12% em mol de cálcia, $\text{Ce}_{0,88}\text{Ca}_{0,12}\text{O}_{1,96}$, céria dopada com 8% em mol de zircônia, $\text{Ce}_{0,92}\text{Zr}_{0,08}\text{O}_2$ e zircônia dopada com 7% em mol de ítria, $\text{Zr}_{0,86}\text{Y}_{0,14}\text{O}_{1,93}$.

As resinas obtidas depois das sínteses foram pirolisadas a 400 °C/3h em mufla para que houvesse a formação de um carvão que foi então moído, peneirado e calcinados a 900 °C por 2 h. Após a calcinação, os pós foram conformados por prensagem uniaxial seguida de isostática a 200 MPa, na forma de pastilhas de 10 mm de diâmetro e espessuras de aproximadamente 2,0 mm.

As amostras foram sinterizadas sem pressão pelo processo de sinterização em duas etapas com picos de temperatura inicial de 1300 e 1400 °C, seguidos de patamares de 1150 °C/10h, conforme esquema apresentado na Figura 1, utilizando taxa de aquecimento de 30 °C/min para atingir T₁ e a mesma taxa de resfriamento para chegar a T₂. O resfriamento final foi realizado à taxa do forno.

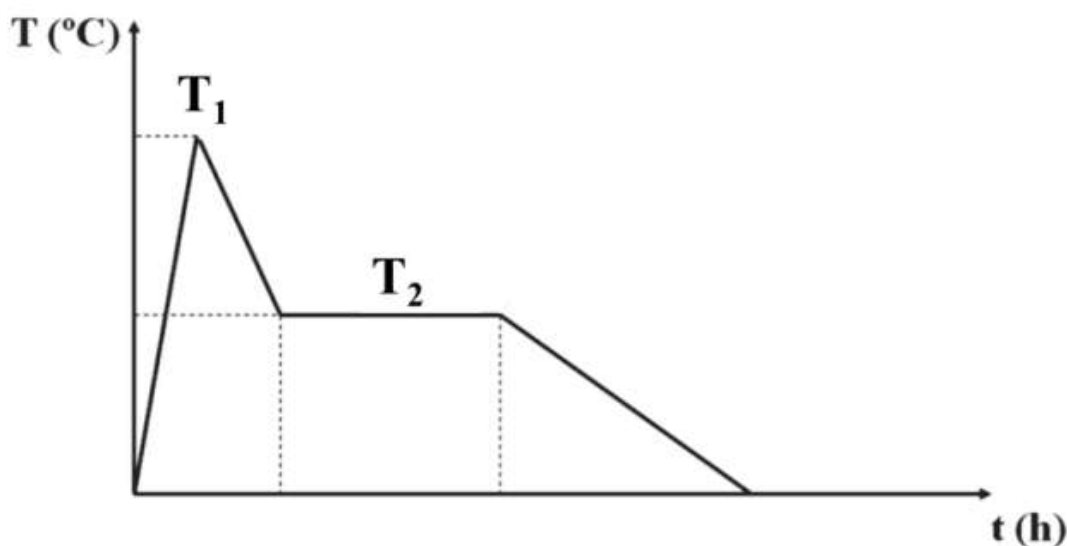


Figura 1: Esquema do processo de sinterização realizado, onde T₁ são os picos de 1300 e 1400 °C e T₂ o patamar de 10 horas a 1150 °C.

Após a sinterização as amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) com radiação K α do Cobre para verificação das fases formadas após cada sinterização, microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando elétrons retroespalhados para verificação da morfologia e tamanho de grãos dos corpos sinterizados e espectroscopia de impedância (EI) na faixa de frequência entre 5 Hz e 13 MHz ao ar com temperatura de 200 a 600 °C para medida de propriedades elétricas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 mostra os resultados de difração de raios X para verificação das fases formadas nas duas sinterizações em cada uma das composições. Pode-se verificar, de acordo com as fichas JCPDF 00-051-0231, 00-028-0271 e 01-082-1243, que houve a formação apenas das respectivas fases de interesse para cada composição após cada sinterização, sendo que as sinterizações com um pico de temperatura inicial mais alto apresentaram picos com maior intensidade ao aumento dos cristalitos.

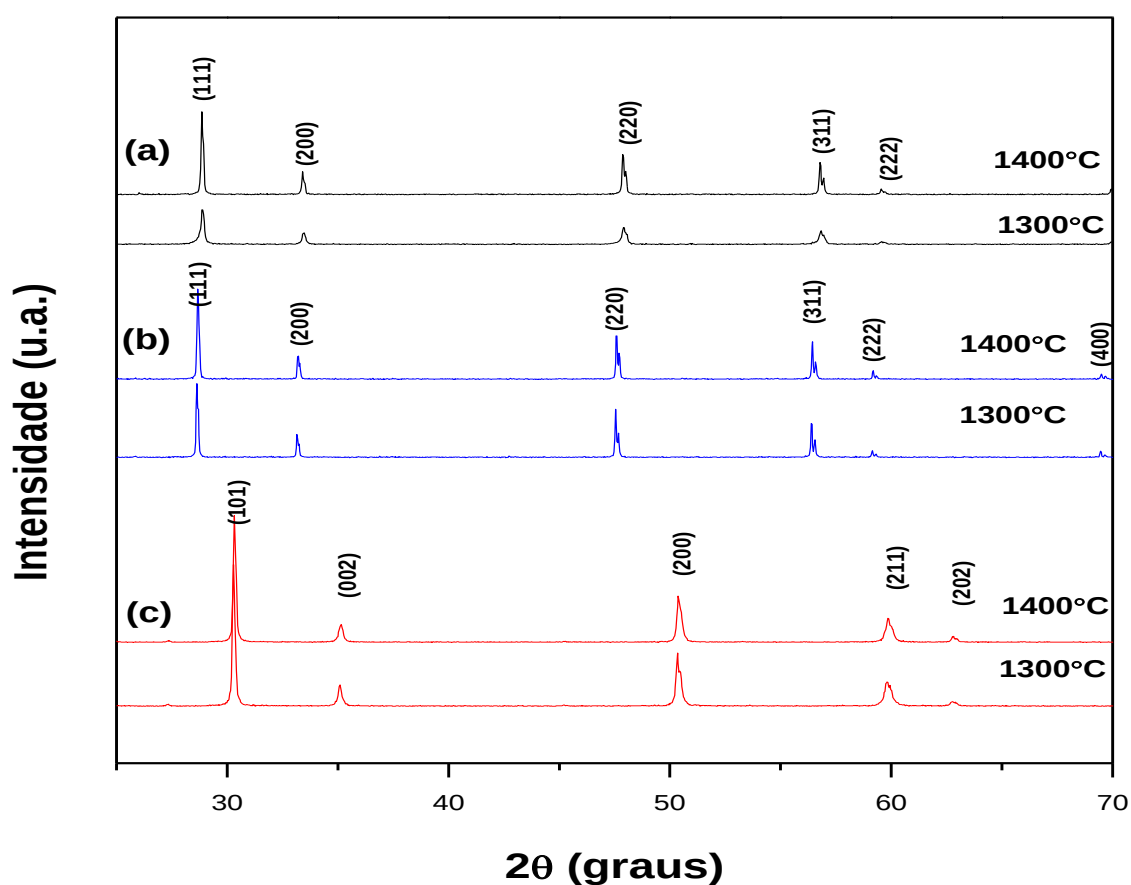


Figura 2: DRX para todas as composições sinterizadas, com picos de 1300 1400°C.
(a) $\text{Ce}_{0,88}\text{Ca}_{0,12}\text{O}_{1,96}$, (b) $\text{Ce}_{0,92}\text{Zr}_{0,08}\text{O}_2$ e (c) $\text{Zr}_{0,86}\text{Y}_{0,14}\text{O}_{1,93}$

Nas Figuras 3 e 4 são apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura dos corpos sinterizados 1150 °C por 10 horas com picos iniciais de temperatura de 1300 e 1400 °C, respectivamente. As imagens foram obtidas usando elétrons retroespalhados e sofreram eventual alteração posterior de brilho/contraste para melhor visualização dos contornos de grão da imagem original.

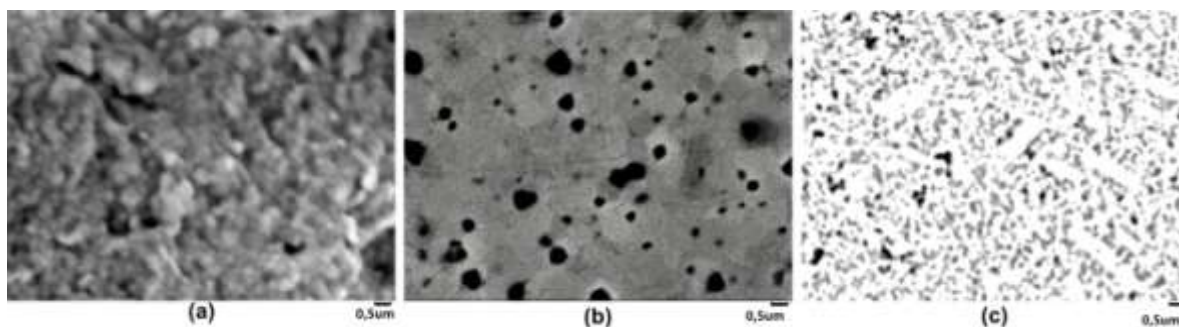


Figura 3: Imagens MEV das amostras sintetizadas com pico de 1300°C:
(a) $\text{Ce}_{0,88}\text{Ca}_{0,12}\text{O}_{1,96}$, (b) $\text{Ce}_{0,92}\text{Zr}_{0,08}\text{O}_2$ e (c) $\text{Zr}_{0,86}\text{Y}_{0,14}\text{O}_{1,93}$.

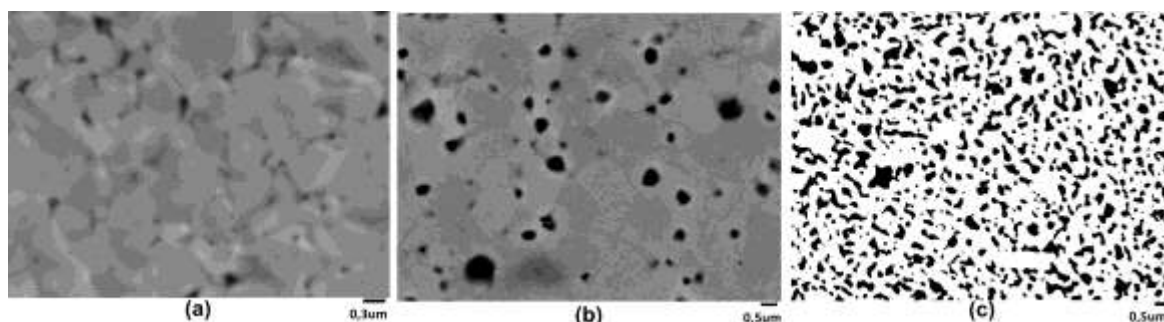


Figura 3: MEV das amostras sintetizadas com pico de 1400°C:
(a) $\text{Ce}_{0,88}\text{Ca}_{0,12}\text{O}_{1,96}$, (b) $\text{Ce}_{0,92}\text{Zr}_{0,08}\text{O}_2$ e (c) $\text{Zr}_{0,86}\text{Y}_{0,14}\text{O}_{1,93}$.

Através das Figuras 3 e 4 pode ser observado que o tamanho de grãos é menor para as sinterizações com pico de temperatura de 1300 °C do que para as sinterizações que tiveram uma temperatura de pico mais alta, no caso, 1400 °C.

Com o método dos interceptos foi possível avaliar quantitativamente o tamanho de grão para as diferentes temperaturas, como pode ser visto na Tabela 1. Pode-se perceber claramente que os grãos para a $T_1 = 1300$ °C são menores que os grãos para $T_1 = 1400$ °C, devido a menor temperatura de pico inicial ter sido mais efetiva em não permitir o aumento do tamanho de grãos.

Tabela1: Resultados de tamanho médio de grãos obtidos pelo método dos interceptos, para as diferentes composições e temperaturas de sinterização.

Composição	Tamanho médio de grão para $T_1 = 1300$ °C (nm)	Tamanho médio de grão para $T_1 = 1400$ °C (nm)
$\text{Ce}_{0,88}\text{Ca}_{0,12}\text{O}_{1,96}$	383	455
$\text{Ce}_{0,92}\text{Zr}_{0,08}\text{O}_2$	735	884
$\text{Zr}_{0,86}\text{Y}_{0,14}\text{O}_{1,93}$	330	440

A Figura 4 mostra o comportamento da condutividade dos grãos, σ_g , para as amostras sinterizadas em duas etapas.

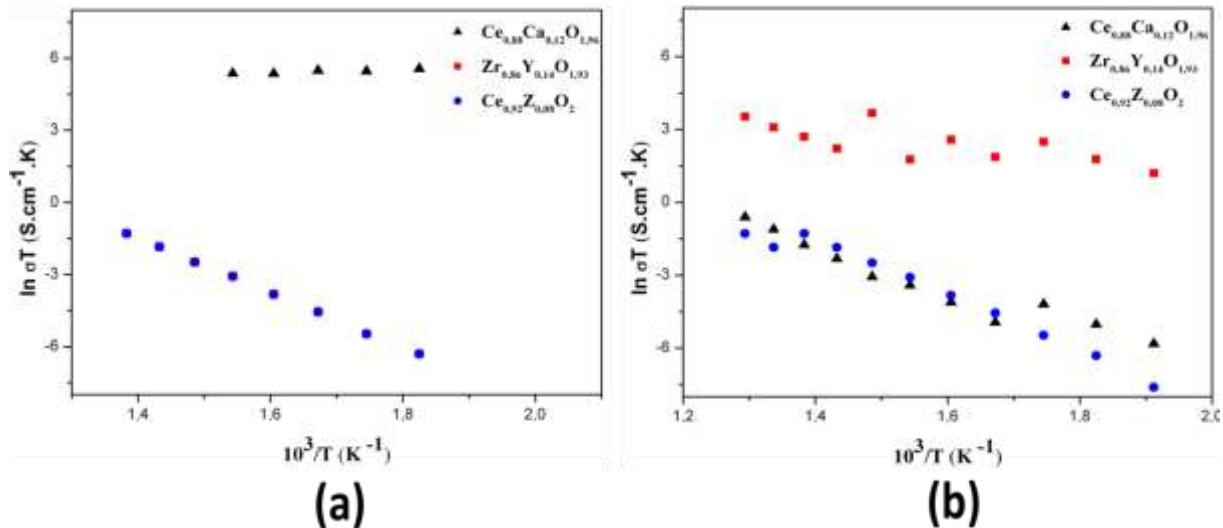


Figura 4: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica dos grãos das amostras sinterizadas pelo método de duas etapas. (a) T1 = 1300 °C e (b) T1 = 1400 °C.

Observa-se que não há variação da condutividade dos grãos para as amostras de $\text{Ce}_{0,92}\text{Zr}_{0,08}\text{O}_2$ e $\text{Zr}_{0,86}\text{Y}_{0,14}\text{O}_{1,93}$ na temperatura de 1300 °C, já a $\text{Ce}_{0,88}\text{Ca}_{0,12}\text{O}_{1,96}$ apresentou um comportamento completamente anômalo devido provavelmente a presença de defeitos no processamento, portanto, não conclusivos. Na amostra com o pico de temperatura de 1400 °C, embora a amostra $\text{Zr}_{0,86}\text{Y}_{0,14}\text{O}_{1,93}$ tenha apresentado a mesma anomalia no comportamento da condutividade com uma dispersão de valores em relação ao outro pico de temperatura inferior, os valores apresentaram uma coerência na faixa de temperatura mais elevada e com condutividade iônica superior em relação as outras amostras. A presença de descontinuidade na condutividade iônica dos grãos das amostras de $\text{Ce}_{0,88}\text{Ca}_{0,12}\text{O}_{1,96}$ e de $\text{Ce}_{0,92}\text{Zr}_{0,08}\text{O}_2$ estão relacionadas a alterações de domínio eletrolítico com consequente alteração de energia de ativação.

A Figura 5 mostra o comportamento da condutividade elétrica dos contornos de grãos, σ_{cg} , para as amostras sinterizadas em duas etapas.

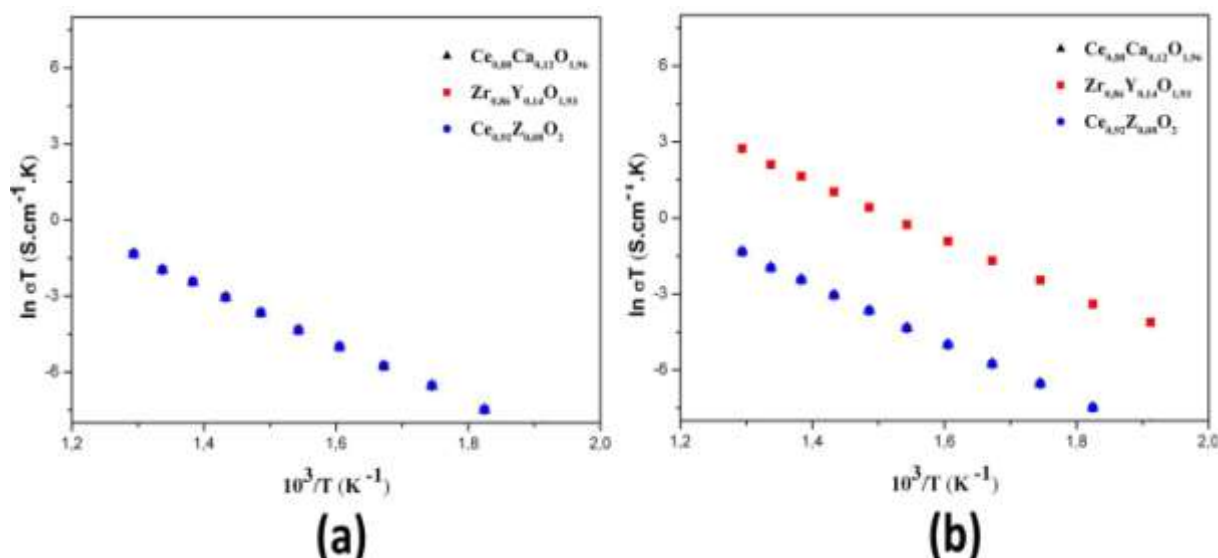


Figura 5: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica dos contornos de grão com sinterização em duas etapas: (a) $T_1 = 1300^\circ\text{C}$, (b) $T_1 = 1400^\circ\text{C}$.

Novamente não houve diferenças nos valores das composições quando se utilizou a sinterização com $T_1 = 1300^\circ\text{C}$ sobre a condutividade dos contornos de grão, sendo praticamente a mesma para todas as amostras, entretanto, para a sinterização com $T_1 = 1400^\circ\text{C}$ a amostra $\text{Zr}_{0.86}\text{Y}_{0.14}\text{O}_{1.93}$ apresentou valores também superiores em relação as outras composições.

Correlacionando-se as caracterizações elétricas com o tamanho médio de grãos, pode-se inferir que os resultados tendem a apresentar valores de condutividade iônica levemente superiores para as microestruturas com menor tamanho de grãos e que este incremento está relacionado ao maior número de defeitos associados aos contornos de grãos.

CONCLUSÕES

Amostras das composições $\text{Ce}_{0.88}\text{Ca}_{0.12}\text{O}_{1.96}$, $\text{Ce}_{0.92}\text{Zr}_{0.08}\text{O}_2$ e $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{1.92}$ foram sinterizadas utilizando o método dos precursores poliméricos sem apresentar fases secundárias após a sinterização em duas etapas.

O método de sinterização em duas etapas permitiu obter tamanho de grãos diferentes, dependendo da temperatura que foi adotada para T_1 , sendo que para o pico de 1300°C o tamanho de grão foi menor do que para 1400°C .

As propriedades elétricas são influenciadas pelo tamanho grão obtido, sendo que para $T_1 = 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ os resultados se mostraram mais uniformes do que para $T_1 = 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$. As microestruturas apresentaram uma tendência a valores de condutividade iônica associada aos contornos de grão levemente superiores com tamanho de grão final menor.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC), FAPESPA (025/2008) e CNPq (479505/2009-8) pelo suporte financeiro, ao Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica do Instituto de Geociências da UFPA pela realização das análises de difração de raios X.

REFERÊNCIAS

1. FLORIO, D.Z.; FONSECA, F.C.; MUCCILLO, E.N.S.; MUCCILLO, R. Materiais cerâmicos para células a combustível. *Cerâmica*, v.50, n.316, p.275-290, 2004.
2. ZHU, B.; LIU, X.; SUN, M.; JI, S.; SUN, J. Calcium doped ceria-based materials for cost-effective intermediate temperature solid fuel cells. *Solid States Ionics*, v.5, p. 1126-1134, 2003.
3. INOUE, T.; SETOGUCHI T.; ENGUCHI, K.; ARAI K. Study of a solid oxide fuel cell with a ceria-based solid electrolyte. *Solid State Ionics* v.35, p.285-291, 1989.
4. REIS, S.L. crescimento de grãos e condutividade elétrica da céria-samária usando o método de sinterização em duas etapas. Dissertação (Mestrado de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo.
5. CHEN, I.W.; WANG, X.H., Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth. *Nature*, n.404, p.168-171, 2000.

SINTERING IN TWO STEPS AND ELECTRIC EVALUATION OF ELECTROLYTES SAMPLES FOR SOLID OXIDE FUEL CELLS

ABSTRACT

Solid oxide fuel Cells are very promising for the generation of electricity by electrochemical reactions between gases, where the only waste generated by the reaction is water vapor. Aiming at the reduction of the operation temperature has been searched new compositions and configurations of the cells. This study evaluated the effect of microstructures obtained using sintering in two steps in the heating schedule with initial peak temperatures of 1300 and 1400 °C followed holding at 1150 °C for 10 hours, and analyzing the ionic conductivity. The samples of the compositions $\text{Ce}_{0,88}\text{Ca}_{0,12}\text{O}_{1,96}$, $\text{Ce}_{0,92}\text{Zr}_{0,08}\text{O}_2$ and $\text{Zr}_{0,84}\text{Y}_{0,16}\text{O}_{1,92}$ were sintered using the polymeric precursor method, calcined at 900 °C/2h and pressed at 220 MPa. The techniques used for the characterizations were X-ray diffraction to analyze the phases formation, scanning electron microscopy to examine the morphology and impedance spectroscopy measures to evaluate the electrical properties of the electrolytes. Samples with smaller grain size tend to have better ionic conductivity due to the increased of grain boundaries density.

Keywords: two-steps sintering, grain size, ionic conductivity.