

ESTUDO DILATOMÉTRICO DO SISTEMA LZSA PARA USO COMO SELANTE DE PaCOS

S. M. Valcacer (1); U. U. Gomes (1); T. G. Machado (2);
I. P. M. de Medeiros (3); F. M. Monteiro (2); R. B. de Assis (1)
(1) PPgCEM-UFRN; (2) DFTE-UFRN; (3) IFBA; (4) PPgEM-UFRN
Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Departamento de Física Teórica e
Experimental - Laboratório de Materiais Cerâmicos e Metais Especiais
Campus Universitário / Lagoa Nova / Natal-RN / CEP: 59072-970
E-mail: samaravalcacer@hotmail.com

Os selantes para PaCOS (Células a Combustível Óxido Sólido) precisam apresentar nas temperaturas de trabalho: estabilidade química, isolamento elétrico e coeficiente de dilatação térmica compatível com os demais componentes da célula. Por apresentarem essas características os materiais vitrocerâmicos são os mais recomendados para a aplicação. Neste trabalho fez-se o estudo dilatométrico da substituição parcial da ZrO_2 pela Al_2O_3 no sistema LZS visando a formação do sistema LZAS, isso com a adição 10, 20 e 30% em massa de espodumênio natural. As composições foram fundidas a uma temperatura de 1500°C e depois submetidas a um super resfriamento para formação de material vítreo, depois foram moídas e caracterizadas pelas técnicas de DRX e dilatométrica. Os resultados apontam para a viabilidade do sistema LZAS para uso como selante uma vez que apresentaram coeficiente de dilatação térmica semelhante a dos componentes de uma PaCOS e apresentaram fases cristalinas estáveis.

Palavras-chave: Selante, PaCOS, LZSA, CET, Dilatometria

INTRODUÇÃO

Em virtude o aquecimento global, um dos temas mais pesquisados são as energias limpas e renováveis. Muitos pesquisadores acreditam que a solução possa estar relacionada com o uso da energia proveniente do hidrogênio, isso devido a sua abundância no universo e as pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS) que utilizam o hidrogênio como combustível apresentam-se como uma promissora alternativa, uma vez que, convertem com eficiência energia química em energia elétrica e tem como produto da reação a água. A desvantagem desse equipamento é sua complexidade, uma vez que é composto por vários componentes (anodo, catodo e eletrólito) que precisam ter características específicas e trabalhar bem quando unidos.

As PaCOS do tipo planar necessitam ainda de interconectores e selantes.

Estes materiais desempenham funções importantes nas pilhas e tem que atender a rígidas especificações. Independente do projeto é necessário um empilhamento de células unitárias para obter-se potências elevadas e, portanto, é necessária uma selagem ao longo das extremidades de cada célula unitária e entre o empilhamento e os distribuidores de gases^[1].

Espera-se que o selante una os componentes da célula, seja inerte para que não haja reação entre os componentes constituintes da pilha, seja um isolante elétrico e tenha um coeficiente de dilatação térmico (α) compatível com o dos outros componentes da pilha.

Por apresentarem as características descritas acima, os vidros e vitrocerâmicas são os materiais mais indicados para uso como selante. Eles devem apresentar uma resistência mecânica suficiente para sustentar a integridade mecânica da pilha após a cristalização.

As vitrocerâmicas baseadas no sistema LAS e LZS são amplamente utilizadas pela possibilidade de apresentarem fases como: espodumênio- β ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$), silicato de zircônio (ZrSiO_4) e dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), responsável por características, como: controle dimensional adequado e uma boa estabilidade química. Pretendendo-se unir essas duas características, para produção do selante, propõe-se o sistema LZAS.

Uma alternativa para obtenção do sistema LZAS é a adição de alumina (Al_2O_3) no sistema LZS, já que poderia formar-se a fase cristalina espodumênio ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$). E neste trabalho a adição de alumina ao sistema deu-se pela adição do espodumênio natural. Este que é um mineral é encontrado nos depósitos de pegmatitos na Região do Seridó do Estado do Rio Grande do Norte.

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Pilhas a Combustível Oxido Sólido

As pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS) são equipamentos eletroquímicos os quais convertem energia de uma reação química diretamente em eletricidade, gerando calor como subproduto, por meio de uma reação de oxido-redução. Como o produto da reação é a água, as pilhas são consideradas uma fonte de energia limpa, tendo como vantagem também o fato de não apresentarem ruídos durante seu funcionamento^{[2] [3] [4]}. A principal diferença entre esse dispositivo e as

outras pilhas a combustível é que as PaCOS são constituídas por todos os componentes no estado sólido^[5].

Uma mesma PaCOS pode ser configurada de diversas formas. As geometrias mais comuns usadas hoje são a tubular e a planar.

A PaCOS tubular é considerada, em relação ao período de operação, uma das configurações mais desenvolvidas, podendo acumular mais de 40000 horas de operação com uma baixa degradação^[6]. O design planar traz como desvantagem necessitar de pesquisas de materiais com propriedades adequadas para uso como selantes e interconectores.

O que justifica esse investimento em pesquisas por materiais adequados para PaCOS do tipo planar é sua alta eficiência e baixo custo quando comparada com a PaCOS de design tubular, isso devido ao seu fácil empilhamento e ao caminho que a corrente percorre ser menor quando comparado com as outras configurações, aumentando assim seu desempenho.

A Figura 1 demonstra o princípio de uma pilha de hidrogênio/oxigênio em eletrólito ácido. O anodo é suprido com hidrogênio assim como o gás combustível o qual é eletronicamente dividido em prótons e elétrons na interface eletrodo/eletrólito. Os elétrons que desempenham trabalho elétrico externo chegam ao catodo e reduzem o oxigênio em água na interface do eletrodo/eletrólito.

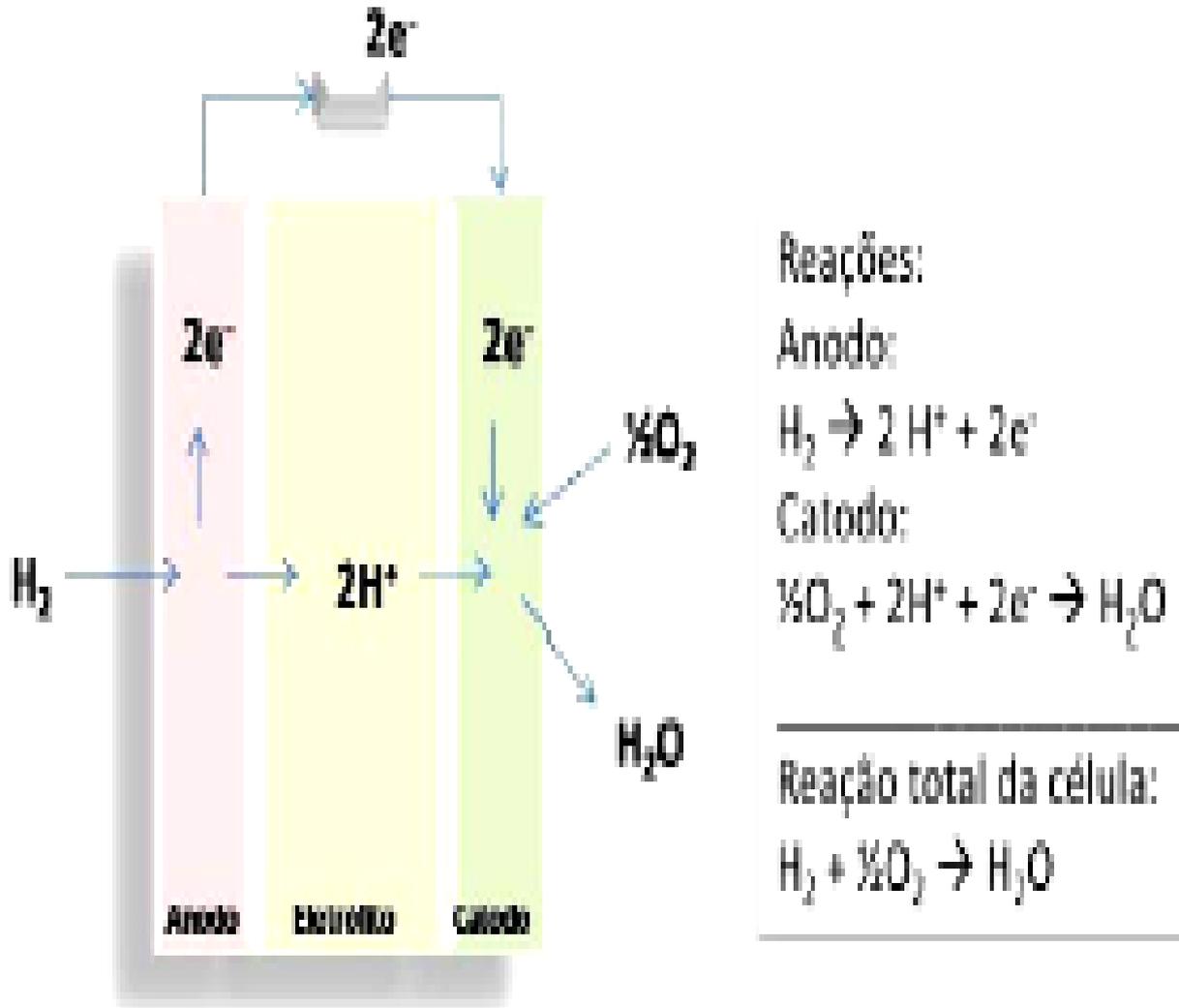


Figura 1. Representação do funcionamento da PaCOS

Algumas partes são comuns a todos os tipos de pilhas a combustível do tipo óxido sólido, são elas: catodo, eletrólito e anodo. E os selantes e interconectores são usados apenas para PaCOS de geometria planar.

O selante tem o papel de unir mecanicamente cada unidade que for adicionada, podendo assim ser solicitado diversas vezes em uma única célula e também deve ter alto poder de estanqueidade, ou seja, impedir o vazamento de gás. O desafio na produção de selantes é conseguir reunir em um único material as solicitações a seguir:

1. Apresentar boa molhabilidade e viscosidade para facilitar a sua fixação

nas superfícies;

2. Apresentar α específico de compatibilidade com os demais componentes da PaCOS;
3. Ser inerte para não interagir com os demais componentes da PaCOS;
4. Ter boas propriedades mecânicas quando submetidos a tratamentos térmicos cíclicos.

A selagem mais comum é feita usando-se elevadas temperaturas, e para tal, os materiais mais indicados seriam vidros e vitrocerâmicas^[7]. A selagem quando feita por esse tipo de material apresenta a vantagem de poder operar em temperaturas elevadas e tem suas tensões reduzidas uma vez que possuem larga faixa de α ^[8].

VitroCerâmicas

Vitrocerâmicas são materiais sólidos policristalinos contendo, normalmente, certa quantidade de fase vítrea residual, preparados a partir de composições do vidro precursor (fritas) específicas para essa finalidade e que foram submetidos a um processo controlado de cristalização para obtenção de propriedades finais específicas^[9].

A viabilidade do uso de vitrocerâmicas, em larga escala, esteve fortemente ligada com a descoberta de agentes nucleantes (TiO_2 , P_2O_5 , ZrO_2 , SnO_2 , V_2O_5 e Cr_2O_3) ^[10] e a possibilidade de formação de novas fases com características desejadas (A negativo e resistência ao choque térmico) usando-se apenas tratamentos térmicos, sendo os mais comuns o revenimento e o recozimento.

As propriedades dependem das propriedades físicas, químicas, da forma e tamanho das partículas, distribuição e fração volumétrica das fases presentes. No entanto, de forma geral, os materiais vitrocerâmicos podem ser caracterizados pelas seguintes propriedades ^[9]:

1. Alta tenacidade;
2. Altas resistências à flexão, à abrasão e ao risco;
3. Ampla faixa de coeficientes de dilatação térmica, podendo mesmo alcançar valores negativos, conferindo resistência ao choque térmico;
4. Alta resistividade elétrica;
5. Alta resistência química (dependendo fortemente da composição química);
6. Podem ser facilmente coloridos;
7. Podem ser opacos ou até mesmo transparentes, dependendo do tamanho dos cristais.

O sistema LZAS foi proposto com a intenção de reunir as excelentes propriedades dos sistemas LAS e LZS, ou seja, baixo coeficiente de dilatação térmico, boa durabilidade química e fácil sinterização.

Uma alternativa para obtenção do sistema LZAS é a adição de alumina (Al_2O_3) no sistema LZS, já que poderia formar-se a fase cristalina espodumênio ($Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$). A adição da alumina pode ser direta com adição do óxido ou ainda pode ser proveniente de algum mineral. A obtenção da alumina proveniente do espodumênio natural é apreciável uma vez que além da alumina o mineral tem em sua composição óxidos fundentes que abaixam a temperatura de fusão do sistema.

MATERIAIS E MÉTODOS

As composições propostas neste trabalho foram obtidas com os compostos inorgânicos de pureza analítica (PA) e o mineral espodumênio é proveniente da Região de Currais Novos no Rio Grande do Norte. Suas composições químicas são indicadas no quadro 1.

Quadro 1 – Composição química das matérias-primas

Matéria-Prima	Composição Química (% em massa)									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Li ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
Carbonato de Lítio	0,1	0,1	0,0	40,1	0,0	0,3	0,0	0,0	0,1	0,7
Espodumênio	76,1 2	21,11	0	4,2	1,4	1,16	0	0	0,6	0
Quartzo	99,6	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0
Silicato de Zircônio	32,6	0,5	65,6	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,6

Para a realização do estudo adotou-se a composição LZS como referência e as demais composições foram obtidas pela substituição parcial de ZrO₂ pela Al₂O₃ presente no espodumênio.

Quadro 2 – Quantidade de matéria-prima para obtenção das fritas

Matéria-prima	Composição (% em massa)			
	LZS	LZAS10%	LZAS20%	LZAS30%
Carbonato de lítio	24,5	23,2	21,7	20,3
Espodumênio	-	10,2	22	33,5
Quartzo	48,8	44,8	39,8	34,9
Silicato de zircônio	26,7	21,8	16,5	11,3

Cada matéria-prima foi devidamente pesada em balança analítica para a obtenção de 30 g de cada composição, em seguida foram colocadas em cadinhos de alumina e levados ao forno, cada composição foi aquecida até uma temperatura de 1500 °C a uma taxa de 10 °C/min e quando atingido a temperatura pretendida permaneceu por 1h para garantir a homogeneização e viscosidade adequada para o vazamento. Depois de permanecer nesse patamar, o material fundido foi submetido ao choque térmico em água para obtenção das fritas.

Técnicas de Caracterização Empregadas nas Fritas

Cada composição de frita foi moída a úmido em moinho de alta energia vertical usando-se cadinho e bolas esféricas de alumina e uma rotação de 200 RPM. Fez-se nessa etapa um estudo da eficiência da moagem na composição LZAS20%, onde o tamanho médio das partículas foi determinado por um Analisador de Tamanho de Partículas de Varredura a Laser, CILAS 920L

As fritas foram submetidas à análise de DRX para comprovar seu caráter amorfo. O aparecimento de fases cristalinas nesta etapa evidenciaria um processo de fritagem ineficiente, bem como, poderiam mascarar os resultados dos tratamentos térmicos os quais as fritas seriam submetidos posteriormente. A varredura feita foi no intervalo de ângulo 2θ entre 2 e 90° com step time de 0,02° em um difratômetro de raios X da Shimadzu.

As composições das fritas foram prensados em uma prensa uniaxial e submetidos a uma carga de 240 kgf, adquirindo assim a forma de uma matriz cilíndrica de 5 mm de diâmetro e 4 mm de espessura para os testes de difração de raio X e dilatométrica. Enquanto que para a medição da resistividade elétrica utilizou-se a matriz cilíndrica com diâmetro de 2,5 cm e altura variando entre 2-3 mm

Cada composição de frita foi submetida ao teste de dilatométrica para determinação do coeficiente de dilatação térmica. Depois de moído e prensado o pó foi analisado em um dilatômetro NETZSCH modelo DIL 402C, com taxa de aquecimento de 7,5 °C.cm⁻³.

Tratamento Térmico

Para a obtenção de vitrocerâmica é necessário que seja feito um tratamento térmico visando uma cristalização parcial dos componentes que eram totalmente amorfas. Para conseguir mapear o comportamento de cada composição durante a

sinterização as queimas foram feitas nas temperaturas de 700, 800, 900 e 1000 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Depois de atingido as temperaturas propostas os patamares adotados foram de 10min e de 1h para que se possa estabelecer a influência do tempo no processo de sinterização e formação de fases. Em todos os casos após atingidas as variáveis temperatura e tempo as amostras são retiradas do forno e colocadas em contato com o ar rapidamente com o intuito de paralisar a sinterização para que o estudo não seja mascarado.

Técnicas de Caracterização Empregadas nas Amostras Sinterizadas

O objetivo de realizar a análise dilatométrica também nas amostras tratadas termicamente é para determinação do seu coeficiente de dilatação térmica linear (α). Isso acontece, pois o α é um dos principais parâmetros para a escolha de um selante adequado, uma vez que a dilatação de todos os componentes de uma pilha a combustível de óxido sólido devem ser bem aproximados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 2 deixa evidente a natureza amorfa das fritas, nota-se alguns picos de baixa intensidade no DRX referentes ao ZrO_2 . O surgimento de fases cristalinas nessa etapa esta quase sempre relacionado com a algum tipo de retardamento do choque térmico. O que não compromete o material, já que, a presença dessa fase cristalina, em pequenas quantidades, atua como sítios de nucleação durante o posterior tratamento a qual a frita for submetida facilitando assim seu processo de cristalização ^[11].

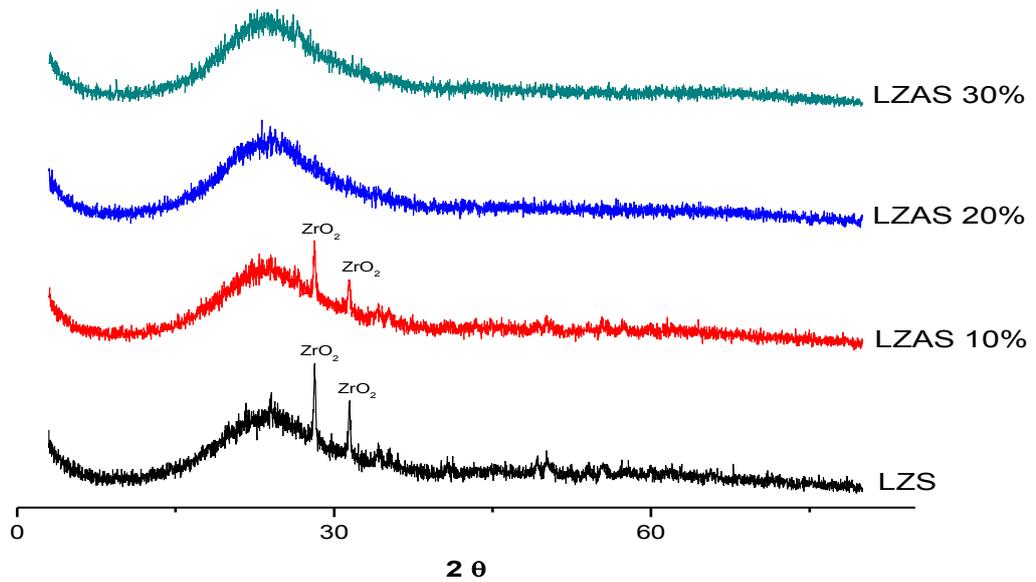


Figura 2 - Difratogramas de Raio-X das fritas

O comportamento do ciclo de moagem, representado na Figura 3, para a composição LZAS20% no intervalo de quatro a trinta e duas horas. Observa-se que houve uma diminuição mais acentuada nas partículas no intervalo entre 4-24hs e também que para esta frita a moagem foi pouco eficiente, uma vez que uma moagem de 24hs reduziu o tamanho médio da partícula de 3,4 para 2,2 μ m, reduzindo apenas 1,2 μ m nesse tempo.

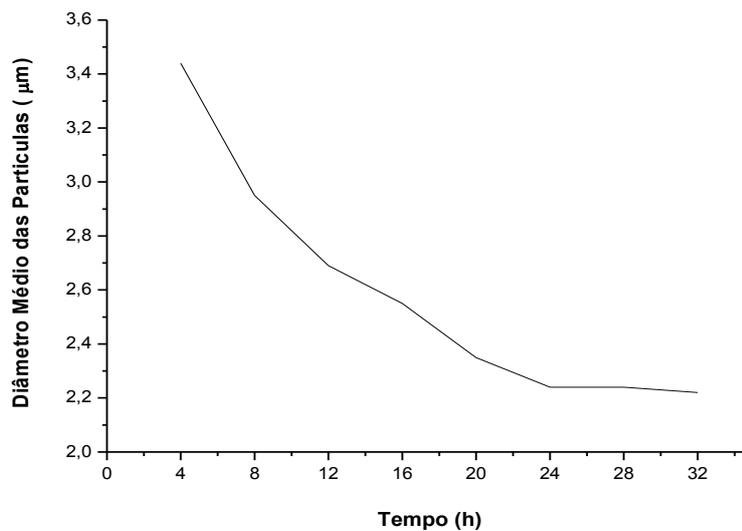


Figura 3 – Estudo da moagem no sistema LZAS20%

As primeiras quatro horas de moagem se mostraram bastante eficientes levando a frita da composição LZAS20% de pedaços grosseiros para um tamanho de partícula médio de 3,4 μm . No intervalo entre 4-8h houve uma diminuição de aproximadamente 12%.

A distribuição granulométrica das partículas foi estudada, uma vez que essa diferença pode alterar a temperatura de cristalização e conseqüentemente a temperatura de sinterização. Deve-se garantir que a sinterização anteceda o processo de cristalização, ocasionando assim uma boa densificação, pois os poros não são interessantes em selantes.

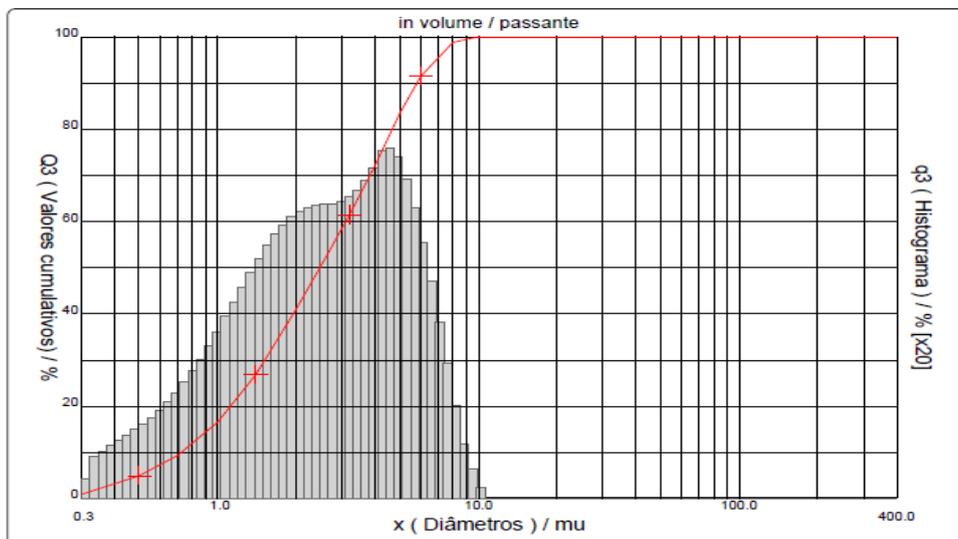


Figura 3 – Análise de granulometria da composição LZAS10% com 4 h de moagem

Coeficiente de Dilatação Térmica (α)

O coeficiente de dilatação térmica do selante deve ser compatível com o dos demais constituintes da PaCOS. Levando-se em conta valores médios usuais dos outros componentes da célula que variam de $12,5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ até $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, avaliando-se o quadro 11, pode-se perceber que de forma geral, o α diminuiu com a substituição da ZrO_2 pela Al_2O_3 e também com o aumento da temperatura do tratamento térmico. Esse comportamento pode ser explicado pelo gradual aumento da formação da fase Espodumênio- β ss e Silicato de zircônio (ZrSiO_4), ambos possuem baixo valor de α .

O único evento que distorce da descrição mencionada acima é o α para a composição LZAS30% quando tratada a uma temperatura de 900 $^{\circ}\text{C}$ que ao invés

de continuar diminuindo sofreu um aumento. Isso ocorre, pois nessa temperatura houve a formação da fase $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ que possui um elevado valor de α .

Quadro 11 – α das composições

Temperatura(°C)	α (X 10^{-6}°C) (25 a 325 °C)			
	LZS	LZAS10%	LZAS20%	LZAS30%
Sem Tratamento Térmico	7,2	6,9	6,7	5,6
700	7	6,2	5,8	4,2
800	6,7	5,7	5,4	4,3
900	6,2	5,3	5,1	5,2

CONCLUSÃO

Levando-se em consideração a seqüência de atividades desenvolvidas neste trabalho e os resultados obtidos, as conclusões são apresentadas a seguir:

1. A moagem de alta energia é eficiente quanto a proporcionar a quebra da frita (conseguiu-se um pó com granulometria de 3 μm em apenas 4 horas de moagem).
2. A substituição parcial ZrO_2 pela Al_2O_3 diminuiu o coeficiente de dilatação térmica, deixando-o mais afastado do ideal que seria de $12,5 \times 10^{-6}/\text{°C}$ até $10 \times 10^{-6}/\text{°C}$;
3. Todas as composições apresentaram condutividade elétrica satisfatória para uso como selante.

REFERENCIAS

- [1]. FLORIO, D. Z., et al., "Materiais cerâmicos para células a combustível". Revista Cerâmica, v. 50. Pp 275-410, 2004.
- [2]. FUEL CELL HANDBOOK. Science applications International Corporation, By Eg e Services. November, 2004.
- [3]. STAMBOULI, A.B., TRAVERSA, E. "Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of na environmentally clean and efficient source of energy", Renewable and

- Sustainable Energy Reviews v. 6. Pp 437-439, 2002.
- [4]. SIMWONIS, D. THULEN, H. DIAS, F. J. NAOUMIDIS, A. SOUTVER, D. MATER, J. Proc. Tech. v. 107, pp 92, 1999.
 - [5]. FLORIO, D. Z. de et al., "Direcionamentos da tecnologia industrial de células a combustível de óxidos sólidos ". Quím. Nova, São Paulo, v. 30, n.5, Outubro de 2007
 - [6]. ROGERIO, A., "Caracterização de Vidros Niobofosfatos para aplicação em selagem em célula a combustível de óxido sólido". Dissertação apresentada ao IPEN. São Paulo, 2010.
 - [7]. SINGHAL, S. C., "Advances in solid oxide fuel cell technology". Solid State Ionics, v 135, pp 305-313, 2000.
 - [8]. LEY, K. L., et al., Glass-ceramic sealants for oxide fuel cells. Pp-1989-1493, 1996
 - [9]. MONTEDO, O. R. K.; Projeto, caracterização e preparação de camada de proteção para revestimento cerâmico constituída por vitrocerâmico do sistema LZAS. Tese apresentada ao PPgCEM-UFSC, Florianópolis, 2005.
 - [10]. PANNHORST, W. Overview. In: BACH H. Low Thermal Expansion Glass Ceramics. Germany, Springer, Cap. 1, p. 1-12 1995.
 - [11]. RABINOVICH, E.M. Review – Preparation of glass by sintering. Journal of Materials Science, n. 391, p. 4259-4297. 1985.

ABSTRACT

Sealants for SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) must present the working temperatures : chemical stability , electrical insulation and thermal expansion coefficient compatible with other cell components . By submitting these features the glass-ceramic materials are the most recommended for the application. This paper made the dilatometric study of partial replacement of ZrO₂ by Al₂O₃ in LZS system for the training of LZAS system, so with the addition 10, 20 and 30 wt% of natural spodumene . The compositions were melted at a temperature of 1500 ° C and then subjected to super-cooling to form the glassy material was then ground and characterized by XRD and dilatometry techniques. The results indicate the feasibility of LZAS system for use as a sealer once showed similar thermal expansion coefficient of the components of a SOFC and showed stable crystalline phases.

Keywords : Sealant , SOFC , LZSA , CET , dilatometry