

Efeito da adição de V_2O_5 na Formação de Vidros e Sinterabilidade de Vidros do Sistema $CaO-SrO-B_2O_3-SiO_2$

Camila Lemos de Oliveira¹; Laís Dantas Silva²; Aluísio Alves Cabral Júnior³

RESUMO

Este trabalho avalia o efeito da incorporação de V_2O_5 em concentrações de 0%, 2%, 4% e 6% mol em borossilicatos vítreos do sistema $CaO-SrO-B_2O_3-SiO_2$, com o objetivo de propor composições adequadas como selantes para células a combustível de óxido sólido (SOFCs), que exigem materiais com elevada estabilidade térmica e química. Foram aplicadas técnicas de caracterização térmica, como Microscopia de Estágio a Quente (MHS) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), para determinar as temperaturas de sinterização, transição vítrea (T_g) e calcular o parâmetro de sinterabilidade (Sc). Os resultados indicam que o aumento do teor de V_2O_5 reduz a T_g , melhora a fluidez do vidro e favorece a adesão aos interconectores metálicos. Conclui-se que a adição de V_2O_5 contribui para otimizar a sinterabilidade e o desempenho dos selantes em SOFCs.

Palavras-chave: Selantes Vítreos. V_2O_5 . Células a Combustível de Óxido Sólido. DSC. Sinterabilidade.

Financiamento: Este trabalho foi financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

1. INTRODUÇÃO

A busca por fontes de energia mais limpas e eficientes tem impulsionado o uso de células a combustível de óxido sólido (SOFCs), que convertem energia química em elétrica com alta eficiência e baixo impacto ambiental. Por operarem em altas temperaturas, essas células exigem materiais estáveis, especialmente selantes, que garantem vedação hermética e

¹ Graduando em Licenciatura em Física, IFMA – Campus Monte Castelo. E-mail: camilalemos@acad.ifma.edu.br

² Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais (UFSCar), Pós-doutoranda no IFMA – Campus Monte Castelo. E-mail: laisdantas@ifma.edu.br

³ Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais (UFSCar), Professor do IFMA – Campus Monte Castelo. E-mail: aluisio.cabral@ifma.edu.br

segurança operacional. Vidros e vitrocerâmicas têm se destacado como candidatos promissores devido à sua resistência térmica, estabilidade química e composição ajustável.

Entre os aditivos estudados, o óxido de vanádio (V_2O_5) apresenta potencial para melhorar a fluidez, promover cristalização controlada e aumentar a aderência aos interconectores metálicos, favorecendo o desempenho dos selantes em condições extremas.

Este trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar termicamente borossilicatos vítreos do sistema $CaO-SrO-B_2O_3-SiO_2$ com diferentes teores de V_2O_5 (0%, 2%, 4% e 8% mol), avaliando suas temperaturas características (T_g , T_x , T_p), sinterabilidade e habilidade de formação de vidros (GFA), por meio das técnicas de FRX, DSC e HSM, visando aplicações como selantes em SOFCs.

2. METODOLOGIA

Vidros do sistema $CaO-SrO-B_2O_3-SiO_2$ ($x = 0\%$, 2%, 4%, 6% mol), denominados V0, V2, V4 e V6, são sintetizados por fusão a 1500 °C seguida de resfriamento rápido (“splat cooling”). As matérias-primas utilizadas são reagentes analíticos, misturados, calcinados a 1100 °C e fundidos em cadinho de platina. Após moldagem, as amostras são recozidas a 50 °C abaixo da T_g para alívio de tensões internas.

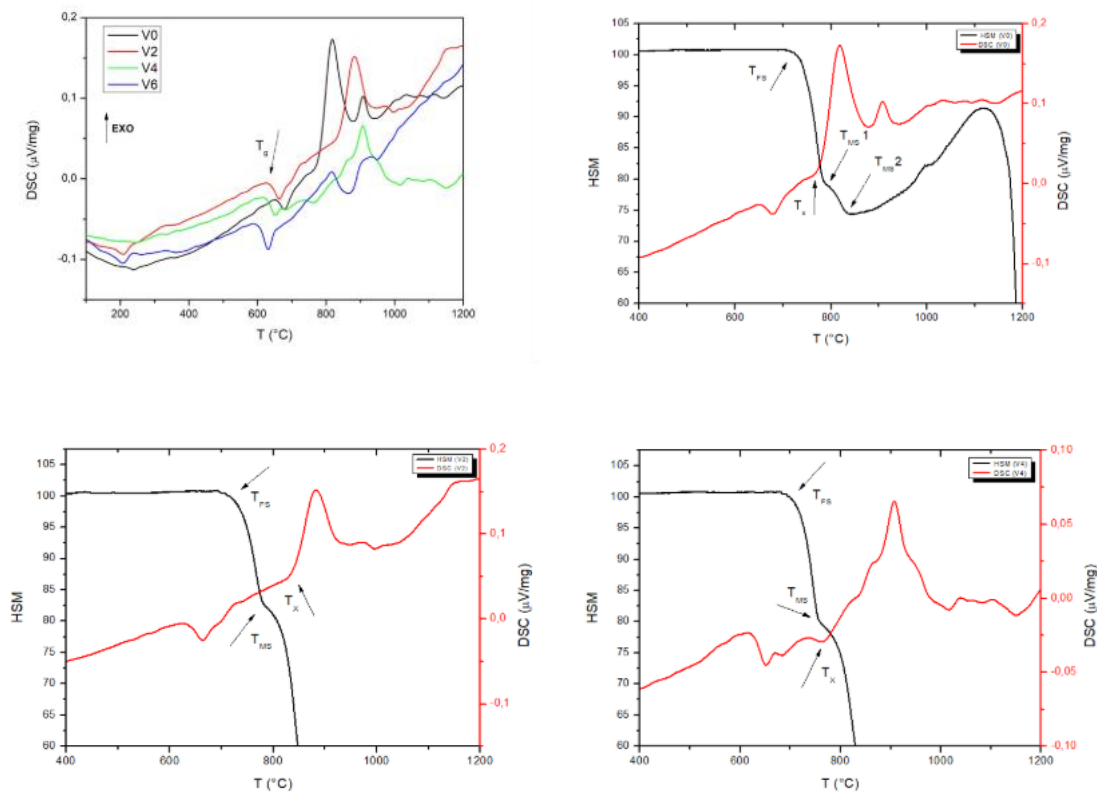
As composições são ajustadas conforme o teor de V_2O_5 , mantendo os demais óxidos constantes. As amostras são pulverizadas ($< 63 \mu m$) para análises químicas e térmicas. A caracterização térmica é realizada por Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC), com aquecimento a 5 °C/min até 1200 °C, permitindo determinar T_g , T_x , T_p , conforme Jiusti et al..

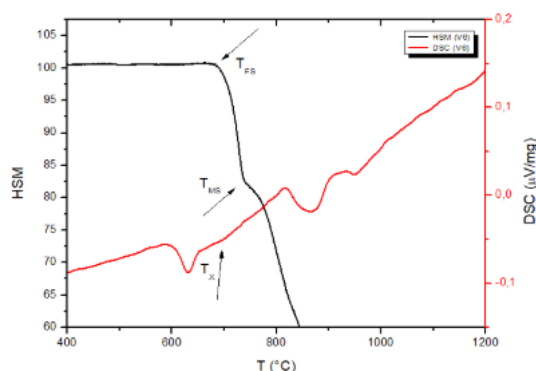
Com base nesses dados, são calculados os parâmetros de estabilidade vítrea (ΔT_x , ΔT_p , $K_s(T_p)$, $K_s(T_x)$, $H'(T_x)$, $H'(T_p)$, K_m) para estimar a habilidade de formação de vidros (GFA). A sinterabilidade é avaliada por Microscopia de Estágio a Quente (HSM), com corpos cilíndricos prensados a frio e aquecidos a 5 °C/min. O parâmetro $Sc = T_x - T_{MS}$, proposto por Lara et al., é utilizado para estimar a janela térmica ideal para aplicação como selantes em SOFCs.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As análises térmicas realizadas por Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC) e Microscopia de Estágio a Quente (HSM) permitiram determinar os valores de T_g , T_x , T_p , T_{FS} e T_{MS} das amostras vítreas V0, V2, V4 e V6. A Figura 3 apresenta as curvas obtidas para cada composição, evidenciando os pontos de transição e cristalização. Os dados obtidos foram fundamentais para o cálculo dos parâmetros de estabilidade vítrea e sinterabilidade, conforme os modelos propostos por Jiusti et al. e Lara et al..

Figura 3: Parte das curvas de DSC e HSM obtidas para os vidros: (A) V0; (B) V2; (C) V4; (D) V6. As amostras foram aquecidas a 5 °C/min para determinar os valores de T_g , T_x , T_p , T_{FS} e T_{MS} .





A Tabela 5 apresenta os valores obtidos para T_g , T_x e T_p , bem como os parâmetros derivados: ΔT_x , ΔT_p , $K_s(T_p)$, $K_s(T_x)$, $H'(T_x)$, $H'(T_p)$, K_m e Sc . Observa-se que os valores de T_g diminuem com o aumento do teor de V_2O_5 , comportamento coerente com a literatura, que aponta o vanádio como modificador da rede vítrea, contribuindo para maior fluidez e melhor adesão aos interconectores metálicos. Todos os valores de T_g ficaram abaixo de $700\text{ }^\circ\text{C}$, atendendo ao limite sugerido por Fergus para aplicação em SOFCs.

Tabela 5: Cálculo dos parâmetros de estabilidade vítrea e parâmetro de sinterabilidade

	T_g	T_x	T_p	ΔT_x	ΔT_p	$K_s(T_p)$	$K_s(T_x)$	$H'(T_x)$	$H'(T_p)$	K_m	Sc
V0	651	780	817	129	166	8	7	0,19	0,25	2	-2
V2	633	834	882	201	249	14	15	0,31	0,39	6	57
V4	624	770	908	146	284	43	32	0,23	0,45	34	14
V6	599	696	816	97	217	32	19	0,16	0,36	1	-37

A composição V2 é a única que apresenta valor de Sc dentro da faixa ideal ($40\text{ }^\circ\text{C}$ a $60\text{ }^\circ\text{C}$), conforme Lara et al., indicando maior eficiência na sinterização antes da cristalização. Os dados também mostram que os parâmetros de estabilidade vítrea aumentam de V0 para V2 e V4, mas diminuem em V6, o que sugere que teores elevados de V_2O_5 podem comprometer a estabilidade térmica. Essa tendência é compatível com Cabral et al., que relacionam estabilidade térmica com habilidade de formação de vidros (GFA).

Conclui-se que os vidros com 2% e 4% de V_2O_5 apresentam bom desempenho térmico e GFA, mas apenas a composição V2 atende aos critérios ideais de sinterabilidade, sendo a mais indicada para aplicação como selante em SOFCs e recomendada para estudos complementares.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo avalia composições vítreas do sistema $CaO-SrO-B_2O_3-SiO_2$ como potenciais selantes para SOFCs. Os resultados mostram que o V_2O_5 influencia positivamente a fluidez e a estabilidade térmica dos vidros. A composição V2 (2% mol de V_2O_5) apresenta os melhores parâmetros de estabilidade e sinterabilidade, sendo a mais adequada para aplicação como selante e recomendada para estudos complementares.

5. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de pesquisa, ao Instituto Federal do Maranhão (IFMA) e à Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) pelo suporte técnico e infraestrutura laboratorial. Expresso minha gratidão ao professor orientador Dr. Aluísio Alves Cabral Jr e à coorientadora Dr. Laís Dantas Silva pelo acompanhamento científico e pelas valiosas contribuições ao desenvolvimento deste trabalho.

6. REFERÊNCIAS

ABDEL-KARIM, Amal M.; EL-MALLAH, M. H.; EL-MALLAH, Y. M.; EL-MALLAH, M. A. Influence of vanadium oxide on the optical and electrical properties of Li-borate glasses. *Journal of Electronic Materials*, v. 52, p. 2409–2420, 2023.

CABRAL, A. A.; CARDOSO, A. A. D.; ZANOTTO, E. D. Glass-forming ability versus stability of silicate glasses. I. Experimental test. São Carlos: Vitreous Materials Laboratory, Department of Materials Engineering, Federal University of São Carlos, 2003.

FERGUS, J. W. Sealants for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 147, p. 46–57, 2005. Disponível online em 6 jun. 2005.

JIUSTI, J.; CASSAR, D. R.; ZANOTTO, E. D. Which glass stability parameters can assess the glass forming ability of oxide systems? *International Journal of Applied Glass Science*, v. 11, p. 612–621, 2020.

LARA, C.; PASCUAL, M. J.; DURÁN, A. Sinterización de vidrios del sistema $RO-BaO-SiO_2$ ($R = Mg, Zn$) para el sellado de SOFC. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, v. 46, n. 2, p. 62–70, 2007.

MAHAPATRA, M. K.; LU, K. Seal glass for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 195, p. 7129–7139, 2010. Disponível online em 8 jun. 2010.

RACHADEL, P. L. Selantes vitrocerâmicos para células a combustível de óxido sólido. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

SILVA, L. D. Vitrocerâmicas para aplicação em células de combustível de óxido sólido. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão, São Luís, 2015.