OBTENÇÃO DE CERMENTO $BaCe_{0.2}Zr_{0.7}Y_{0.1}O_{3-d}$ – Ni PARA UTILIZAÇÃO COMO ELETRODOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.

Gustavo Souza Alves (PROVIC), Adilson Luiz Chinelatto (Orientador), e-mail: adilson@uepg.br.

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Engenharia de Materiais

Engenharia de Materiais e Metalúrgica, Materiais não metálicos, Cerâmicos.

Palavras-chave: Cermento, eletrodo, PCFC.

Resumo

Na tentativa de redução da emissão de gases poluentes vindos de combustíveis fosseis, novas tecnologias vêm sendo desenvolvidas, e dentre elas encontram-se as células a combustível, as quais tendem a atingir os objetivos dessas novas tecnologias. Dentre estas células, as Células a Combustível de Óxido Sólido com condutividade protônica apresentam boa eficiência dentro de parâmetros aceitáveis de utilização. Neste sentido, materiais cerâmicos como o $BaCe_{0.2}Zr_{0.7}Y_{0.1}O_{3-d}$ (BCZY) têm apresentado grande importância na fabricação de eletrólitos condutores protônicos. Neste trabalho, buscou-se a produção do cermento $BaCe_{0.2}Zr_{0.7}Y_{0.1}O_{3-d}$ (BCZY) com o Níquel metálico para ser usado como ânodo. Este cermeto foi formado inicialmente pela mistura entre o BCZY e óxido de níquel (NiO), passando posteriormente pela redução deste a fim de obter o Níquel metálico. Pode-se constatar a formação do cermento, tendo boa ligação entre fases,. Paralelamente, parâmetros do tratamento térmico foram estudados, tendo o tratamento a 900°C durante 4 horas bons resultados para a redução do NiO e formação do cermento.

Introdução

Dentre as tecnologias estudadas atualmente para redução da emissão de gases do efeito estufa encontram-se as Células a Combustível, as quais vem se destacando neste campo de estudo. Estas células convertem energia a partir de uma reação eletroquímica, tendo como resultado a obtenção de energia elétrica e calor, e geralmente gerando resíduos como água e uma baixa quantidade de alguns gases. O funcionamento consiste em uma reação química entre o combustível utilizado e o oxigênio em um eletrodo, gerando íons que passarão deste eletrodo para outro, no qual outra reação química finalizará o processo. Esta passagem de íons gera uma diferença de potencial elétrico entre os eletrodos, tendo assim a energia elétrica.(1)

Dentre os diversos tipos de Célula a Combustível encontram se as Células constituídas de material cerâmico, conhecidas como Células a Combustível de óxido sólido (SOFCs), que tem como característica principal a condutividade iônica. Estas já vem sendo estudadas por alguns anos, mas por volta dos anos 80 descobriu-se uma variação deste tipo de célula que conduzia prótons, surgindo assim as Células a Combustível de óxido sólido com condutividade protônica (PCFCs).(2)

Na busca de materiais para criação dos componentes destas células PCFC, as perovskitas formadas por $BaCeO_3$ tem as características ideias para esse uso,

ainda mais com a adição de elementos como Zircônia e Ítrio, os quais levam a estabilidade química e mantem as demais características, tendo como resultado eletrólitos como o $BaCe_{0.2}Zr_{0.7}Y_{0.1}O_{3-d}$ (BCZY) por exemplo.(3)

A utilização de compósitos vem ganhando espaço para uso como eletrodos, pois podem apresentar uma fase condutora protônica e uma fase condutora eletrônica, aumentando assim a eficiência. Para o ânodo, os estudos se concentram em compósitos baseados em cermentos(4). Neste trabalho, estudou-se cermentos formados por BCZY e Ni, obtidos a partir da redução do NiO.

Materiais e Métodos

Os reagentes utilizados na formação do $BaCe_{0.2}Zr_{0.7}Y_{0.1}O_{3-d}$ (BCZY) foram: Nitrato de Bário - $Ba(NO_3)_2$, Oxicloreto de Zircônia octahidratado - $ZrOCl_2.8H_2O$, Nitrato de Cério hexahidratado - $Ce(NO_3)_2.6H_2O$, Nitrato de Ítrio hexahidratado - $Y(NO_3)_3.6H_2O$, Ácido Cítrico e Amônio. Para a formação do compósito utilizou-se o Óxido de Níquel.

Inicialmente, realizou-se a produção do pó cerâmico de composição BCZY a partir do método pechini. Para isso, os seguintes reagentes nas seguintes proporções foram utilizados: 9,8988g de $Ba(NO_3)_2$, 7,9881g de $ZrOCl_2.8H_2O$, 3,0721g de $Ce(NO_3)_2.6H_2O$ e 1,3521g de $Y(NO_3)_3.6H_2O$, sendo estes dissolvidos em 150ml de água destilada. Em seguida, adicionou-se: 23,8504g de etilenoglicol, 16,1494g de ácido nítrico anidro e 28 gotas de Amônio. Por fim, aqueceu-se a mistura em temperatura de 90°C até que fosse formada uma resina amarelada. Esta resina foi seca em estufa, moída, pré calcinada e calcinada, tendo por fim um pó claro, sendo este o BCZY.

O BCZY passou por uma moagem de alta energia, para em seguida ser misturada ao NiO no moinho vibracional, na proporção em peso de 60% de BZCY e 40% de NiO. Após a mistura, o pó do cermento foi prensado e sinterizado a 1400°C por 4h. Os copos de prova foram caracterizados por medidas de densidade aparente e porosidade aparente, por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com sistema de dispersão de energia (EDS) e difração de raio-X (DRX). Na sequência foi realizado o tratamento térmico de redução do NiO, em um forno com atmosfera controlada. Após este tratamento as amostras foram caracterizadas por MEV com EDS e DRX, para identificar a estrutura e das fases antes e após tratamento.

Resultados e Discussão

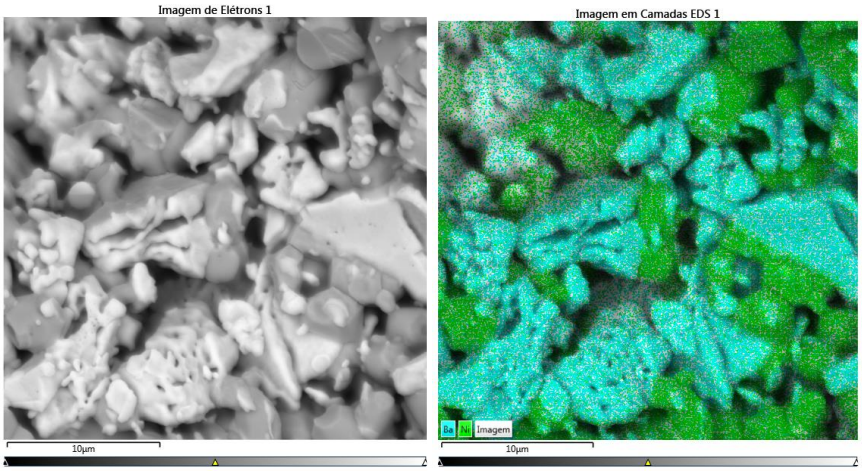
O estudo inicial foi feito sobre o compósito BCZY-NiO com composição de 60% para 40% de BCZY e NiO respectivamente. Estas foram inicialmente produzidas por mistura mecânica em almofariz de ágata. Foram então retiradas imagens a partir de microscopia eletrônica de varredura, apresentadas nas figuras 1 e 2, as quais observam-se a presença das duas fases, uma mais clara e outra mais escura, sendo comprovadas com o mapeamento por EDS que a fase escura como BCZY e a clara como NiO. Pôde-se também observar uma dispersão não tão boa entre as fases.

Após isso, realizou-se um tratamento térmico a 900ºC por 2h sob uma atmosfera controlada de argônio com balanço de 5% de hidrogênio. Pós tratamento, retirou-se novas imagens via MEV e mapeamento por EDS, verificando que o

tratamento não foi tão efetivo, pois o interior dos grãos apresentou uma grande quantidade de NiO, enquanto a superfície já apresentava Ni metálico.

Ainda com a mesma composição, utilizou-se dessa vez o moinho vibratório para realização da mistura, visando a melhora na dispersão das fases. A microscopia destas novas amostras ainda apresentava as duas fases, dessa vez mais dispersas, porém com pequena porosidade. O valor de porosidade aparente foi de 6,5%. Um novo tratamento térmico foi realizado, no entanto num total de 4 horas. As imagens pós este tratamento demonstram um aumento da porosidade e grãos mais uniformes, mostrando que a redução de NiO para Ni metálico foi obtida.

Para melhor análise das fases presentes na figura 3 são apresentados os difratogramas das amostras sem tratamento, com 2 horas e 4 horas de tratamento térmico de redução. A partir destes resultados pode-se identificar a presença de picos que indicam o BCZY em todas as amostras. Nas amostras sem tratamento e com 2 horas de tratamento, observa-se picos de NiO, os quais desaparecem na amostra de 4 horas de tratamento, sendo identificados picos de Ni metálico, indicando que no tratamento de 4 horas a redução foi efetiva.



Figuras 1 e 2 – Microestrutura do BCZY-NiO com mistura feita no almofariz de ágata e Microestrutura do BCZY-NiO com mapeamento por EDS dos elementos Ba e Ni.

Conclusões

A mistura mecânica entre BCZY e NiO utilizando almofariz de ágata não apresentou uma boa dispersão entre as fases, necessitando assim de uma outra forma de mistura. Para resolver este problema, a mistura foi feita por meio de moinho vibratório, apresentando assim a dispersão desejada entre fases.

As amostras de BCZY-NiO sem tratamento e com tratamento térmico de redução por 2 horas apresentam picos da fase NiO, mostrando assim que o tratamento por 2 horas não foi suficiente para ocorrer a total redução do NiO. Já na amostra com tratamento por 4 horas, não foram identificados os picos de NiO , sendo indentificados os picos de Ni metálico, indicando que o tratamento de 4 horas foi suficiente para a redução.

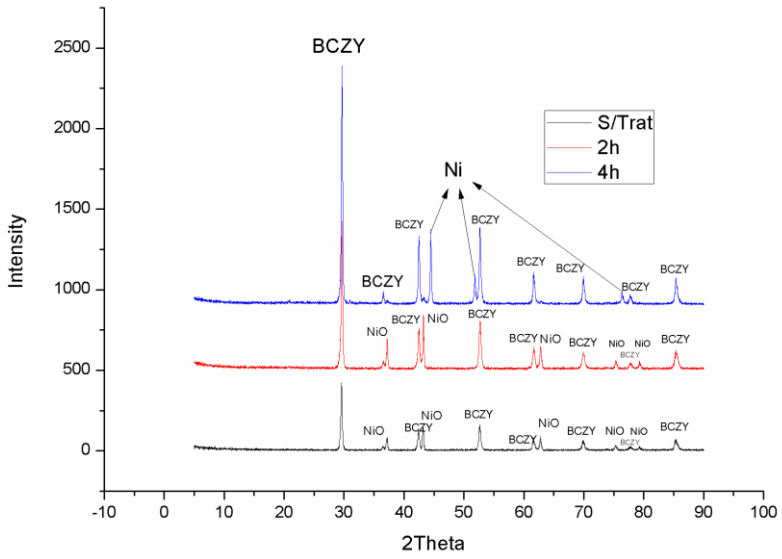


Figura 3 – Difratograma das amostras 60/40 sem tratamento, com 2h e com 4 h de tratamento térmico.

Agradecimentos

A CAPES/PVE pelo auxílio financeiro. Ao CLABMU pela utilização dos equipamentos de DRX e MEV.

Referências

1. Boudghene Stambouli, A.; Traversa, E. Fuel cells, an alternative to standard sources of energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 6, n. 3, p. 295–304, 2002.
2. Iwarara, H.; Esaka, T.; et al. Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production. **Solid State Ionics**, v. 3-4, p. 359–363, 1981.
3. Medvedev, D.; Murashkina, a.; et al. BaCeO3: Materials development, properties and application. **Progress in Materials Science**, v. 60, p. 72–129, 2014.
4. NASANI, Narendar et al. In-situ redox cycling behaviour of Ni–BaZr0.85Y0.15O3−δ cermet anodes for Protonic Ceramic Fuel Cells. **International Journal Of Hydrogen Energy,** [s.l.], v. 39, n. 34, p.19780-19788, nov. 2014. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.09.136.