eaic 2016
XXV Encontro Anual de Iniciação Científica
II Encontro Anual de Iniciação Científica Júnior

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS POROS NAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE ELETRODOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

João Otavio da Silva (PIBIC/CNPq), Adilson Luiz Chinelatto (Orientador)
e-mail: adilsonchinelatto@gmail.com.
Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Engenharia de Materiais.

3.03.00.00-2 – Engenharia de Materiais e Metalúrgica
3.03.05.02-0 – Cerâmicos
Palavras-chave: Porosidade, Impedância, Eletrodos.

Resumo

Estudou-se no presente trabalho a influência da porosidade na condutividade do compósito BCZY-LNC obtidas a partir do processo Pechini, em função da temperatura de sinterização, a fim de verificar sua utilização como um eletrodo aplicado em células a combustível. Caracterizou-se as composições por difração de raio X (DRX), os pós obtidos foram prensados, sinterizados e caracterizados por porosidade aparente, densidade aparente, DRX e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para avaliar a porosidade, a estrutura cristalina e as fases formadas. O método de Pechini apresentou-se eficiente na obtenção dos materiais e a mistura em moinho vibratório garantiu a obtenção do compósito. Caracterizaram-se as amostras por Espectroscopia de Impedância em atmosferas secas e na presença de vapor de água, para avaliar os efeitos da porosidade na condutividade deste material, a qual apresentou caráter resistivo, visto que as amostras mais porosas apresentaram menores valores de condutividade.

Introdução

Em busca de fontes alternativas para satisfazer o consumo mundial de maneira sustentável, surgem como opções as células a combustível que são dispositivos eletroquímicos compostos basicamente por um sistema ânodo-eletrólito-cátodo que fornecem energia elétrica a partir da reação do combustível (geralmente o hidrogênio), com o comburente (oxigênio), tendo água e calor como subprodutos da reação e podem atingir uma eficiência de até 85 % (DOKIYA, 2002). As Células à Combustível de Cerâmica Protônica (PCFC, do inglês Proton Conducting Fuel Cells) em que o eletrólito conduz íons hidrogênio H^+ apresentam-se como uma alternativa para se reduzir a temperatura de trabalho das mesmas operando em temperaturas reduzidas (entre 400 e 700°C) em comparação com as células de óxido sólido (SOFC, do inglês Solid Oxide Fuel Cells) que operam em temperaturas superiores (entre 800 e 1000°C) (NASANI et al., 2013). Outra vantagem dos eletrólitos condutores protônicos é a formação de água no cátodo, o que evita a diluição do combustível no como ocorre nas SOFC's devido a formação de água no ânodo (SUN et al., 2011)(SUN et al., 2010). Compostos baseados no cerato de bário (BaCeO3) apresentam estrutura perovisquita ABO3, e quando o Ce^{4+} é parcialmente substituído por cátions de menor valência,e expondo o material resultante a atmosferas de hidrogênio ou vapor de água, relacionando a ativação térmica, apresentam redução na condutividade eletrônica e aumento de condução protônica (BONANOS, 1995)(MEDVEDEV et al., 2014). Os compostos da família da cromita de lantânio ($LaCrO_3$), também apresentam estrutura perovisquita e se tem estudado a sua utilização como interconectores em células a combustível, devido a sua condutividade eletrônica que, quando pura, apresenta apresenta valores de 1 $S.cm^{-1}$, considerado mínima para um interconector. A adição de dopantes alcalinos terrosos tendem a incrementar esta propriedade (SETZ et al., 2015).

Materiais e métodos

Para obtenção do compósito, as composições foram elaboradas através do método de Pechini a partir de sais precursores. Para o BCZY, nitrato de bário $Ba(NO_3)_2$ (Vetec 99,0%), cloreto de zircônio octahidratado $ZrOCl_2.8H_2O$ (Vetec 99,5%), nitrato de cério hexahidratado $Ce(NO_3)_3.6H_2O$ (Vetec 99,5%) e nitrato de ítrio hexaidratado $Y(NO_3)_3.6H_2O$ (Aldrich 99,8%). Para o LNC nitrato de lantânio e de níquel hexaidratado La(NO3)3.6H20 (Aldrich 99,9%), Ni(NO3)2.6h20 (Aldrich 97%) e nitrato de cromo eneahidratado Cr(NO3)3.9H20 (Aldrich 99%).

Os reagentes foram dissolvidos em água sob agitação e aquecimento entre 70 e 80ºC. Após completa dissolução, adicionou-se 20,7 mL de etileno glicol (Fmaia 99,5%) e 16,1494 g de ácido cítrico (Dinâmica Química Conteporânea LTDA 99,0%) em uma proporção molar de 5:1, respectivamente. Em seguida, para ocorrer a reação de esterificação, aumentou-se a temperatura em torno de 90ºC. Após o término da reação, a resina resultante foi levada a estufa, em temperatura em torno de 100ºC, por 24 horas para eliminação do excesso de umidade. O material resultante passou por duas calcinações. Uma a 350 ºC por 4 horas com taxa de aquecimento 10ºC/min para eliminação dos resíduos orgânicos seguida de uma a 900ºC por 12 horas para formação dos compostos desejados. Amostras de ambas as calcinações foram retiradas para análise por difração de raios X, para caracterizar os pós e verificar as fases formadas Utilizou-se um difratômetro de raio X modelo Ultima IV da marca Rigaku variando de 5° a 90° com passo de 2°/mim. Em seguida, os dados foram analisados no programa XRD-6000 V4.1.

Após a calcinação de ambos os materiais, foi feita a mistura dos pós na proporção em massa de 1:1 em moinho vibratório por duas horas. Corpos de prova foram compactados em Máquina Universal de Ensaios Mecânicos sob pressão de 300 MPa. As pastilhas prensadas foram pesadas e sinterizadas a temperaturas de 1400°C e 1600ºC (Forno Lindbeg / blue, Brox Furmance) por 4 horas, com taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min, utilizando uma base separadora de zircônia entre a amostra e o refratário do forno. As amostras sinterizadas foram caracterizadas quanto à Porosidade (PA) e Densidade (DA) Aparente e microscopia eletrônica de varredura em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) (Shimadzu – SS 550), com EDS acoplado. Para a observação em MEV as amostras foram polidas e atacadas termicamente a 50ºC abaixo da temperatura de sinterização, e também foram observadas as fraturas. A espectroscopia de impedância foi realizada por meio de um potenciostato-galvanostato AUTOLAB, na faixa de frequência de 1 Hz a 1 MHz, tensão de 0,3 V, com coleta de 8 pontos por década e sem nível de polarização DC. A impedância das amostras com o formato de pastilhas foram obtidas em atmosfera de ar sintético úmido (3% de umidade) e ar seco (kitassato com sílica-gel dessecante) em intervalos de 50°C, de 400 a 700ºC e, em seguida, analisou-se o espectro obtido através de software *ZView*® Versão 3.0 *(1990-2007, Derek Johnson, Scribner Associates, Inc.)*

Resultados e Discussão

A difração de raios x foi utilizada para verificar os compostos obtidos. Na figura 1, observa-se que em ambas as calcinações a 350ºC não é possível observar a formação de fases cristalinas, diferentemente das queimas a 900ºC. Para o BCZY, adotou-se como referências as fichas JCPDS 47-0385 e 48-0335, pois se tratam de compostos baseados no cerato e zirconato de bário de estrutura perovisquita. Os picos representados pelo asterisco (*) são picos intermediários com relação aos de destaque nos materiais citados acima. Já para o LNC, os picos destacados pelo sinal de adição

(+) são adotados como referência com base nas fichas JCPDS 24-1016 e 44-0333, compostos a base de lantânio e cromo, confirmando a obtenção dos compostos.

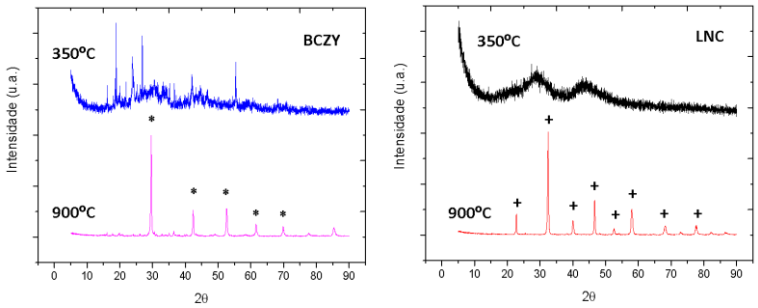


Figura 1: Figura de difração dos pós calcinados a 350 e 900ºC.
***** JCPDS 48-0335 $Ba_2CeZrO_{5,5}$ e 47-0385 $Ba_2YZrO_{6;}$ **+** 24-1016 $LaCrO_3$ e 44-0333 $Cr_{1,01}LaO_{3-d}$.

Após a sinterização do compósito, observa-se na figura 2 a diferença da densificação dos corpos de prova. Nas amostras sinterizadas a 1600ºC praticamente não se observa a presença de poros, já a amostra sinterizada a 1400ºC observa-se uma grande quantidade de poros. Estas micrografias corroboram os resultados de porosidade aparente, os quais foram em torno de 2% para as amostras sinterizadas a 1600ºC e de 30% para as amostras sinterizadas a 1400ºC. Este valor de 30% é o valor esperado de porosidade para um eletrodo, onde é necessária para que ocorra a permeabilidade dos gases comburentes e combustíveis.

Pelas imagens em MEV e o mapeamento obtido através da análise de EDS, figura 2, comprova-se que há a formação do compósito esperado, tendo duas fases distintamente separadas. Outro aspecto importante é que a relação em massa de 1:1 entre as fases BCZY e LNC geraram fases que formam um caminho contínuo através do compósito. Este aspecto é importante para o compósito, pois cada fase possui um tipo de condutividade, gerando assim a desejada condutividade mista protônica-eletrônica.

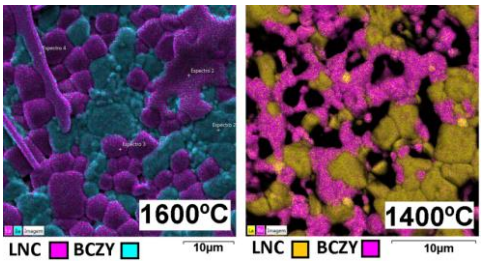


Figura 2: Mapas obtidos por EDS para as amostras sinterizadas a 1600ºC e 1400ºC.

Na tabela 1 são apresentados os valores de energia de ativação e de condutividade total, medidos a 400ºC e a 700ºC. Os índices 14 e 16 representam a temperatura de sinterização e a porosidade respectiva: 14 – 1400ºC/4h (30% PA) e 16 – 1600ºC/4h (2% PA). Os valores de Energia de Ativação (E_a) são compatíveis com os valores encontrados para condutividade do tipo eletrônica. Este material possui duas fases, uma com condutividade eletrônica e outra com condutividade protônica, entretanto apenas os efeitos da condutividade eletrônica apareceram nestas medidas. O efeito da condutividade protônica deveria aparecer com a utilização de atmosfera úmida, a qual deveria fornecer uma maior condutividade protônica, devido a presença de íons H^+. Os efeitos da condutividade protônica foram mascarados, pois este material possui uma condutividade eletrônica muito maior que a condutividade protônica. Isto ficou evidente nos valores das energias de ativação.

Tabela 1. Valores de condutividade, a 400 e 700ºC, e de E_a para as amostras.

Amostra	E_a (eV)	$\sigma_{400ºC}$ (s.cm^{-1})	$\sigma_{700ºC}$ (s.cm^{-1})
14AS	0,041	0,22	0,19
14AU	0,039	0,22	0,19
16AS	0,037	0,28	0,23
16AU	0,037	0,28	0,23

A energia de ativação está relacionada com as interações impostas pelo material ao transporte de portadores de carga, ou seja, a energia necessária para o portador de carga caminhar pela estrutura. Esses valores sofreram uma leve diminuição com o aumento da densidade das amostras, mostrando uma maior facilidade no processo de condução quando ocorre uma diminuição da porosidade. Isto pode ser evidenciado também nos valores de condutividade que aumentaram nas amostras com menos porosidade.

Conclusão

O método de obtenção utilizado, Pechini seguido da mistura em moinho vibratório, foi satisfatório na obtenção dos compósitos.

As amostras sinterizadas em temperatura de 1600ºC apresentaram maior densidade do que amostras sinterizadas a 1400ºC.

A atmosfera seca ou úmida não influenciou os valores de condutividade total. O que se observa é a influência da porosidade, a qual provoca uma diminuição na condutividade total das amostras com maior porosidade.

Os valores de energia de ativação encontrados para os compósitos são compatíveis com os valores encontrados para condutividade do tipo eletrônica.

Agradecimentos

Ao CNPQ pela bolsa e a CAPES/PVE pelo apoio financeiro, ao CLabMU e DEMA, seus técnicos e a disponibilidade de utilização de equipamentos, e a todos que de alguma forma auxiliaram no presente trabalho.

Referências

BONANOS, N. Perovskite solid electrolytes: Structure, transport properties and fuel cell applications. **Solid State Ionics**, v. 79, p. 161–170, 1995.

DOKIYA, M. SOFC system and technology. **Solid State Ionics**, v. 152-153, p. 383–392, 2002.

MEDVEDEV, D.; MURASHKINA, A.; PIKALOVA, E.; et al. BaCeO3: Materials development, properties and application. **Progress in Materials Science**, v. 60, n. 1, p. 72–129, 2014.

NASANI, N.; DIAS, P. A. N.; SARAIVA, J. A.; FAGG, D. P. Synthesis and conductivity of Ba (Ce , Zr , Y) O 3 L d electrolytes for PCFCs by new nitrate-free combustion method. , v. 8, p. 0–9, 2013.

SETZ, L. F.; MELLO -CASTANHO, S. R. H.; MORELLI, M. R. Cromito de lantânio: material para interconectores de células a combustível de óxido sólido - uma revisão. **Cerâmica**, v.61, p. 60-70, 2015.

SUN, W.; TAO, Z.; SHI, Z.; et al. Fabrication of BaZr0.1Ce0.7Y0.2O3 - δ -Based Proton-Conducting Solid Oxide Fuel Cells Co-Fired at 1,150 °C. **Fuel Cells**, v. 10, n. 6, p. 1108–1113, 2010. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/fuce.200900206>.

SUN, W.; ZHU, Z.; JIANG, Y.; et al. Optimization of BaZr0.1Ce0.7Y0.2O3−δ-based proton-conducting solid oxide fuel cells with a cobalt-free proton-blocking La0.7Sr0.3FeO3−δ–Ce0.8Sm0.2O2−δ composite cathode. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 16, p. 9956–9966, 2011.