ESTUDO DOS EFEITOS DA ADIÇÃO DE Cr NA COMPOSIÇÃO DA PEROVISQUITA LaNiO3

Guilherme Stremel (PIBIC/Fundação Araucária/UEPG), Adilson Luiz Chinelatto (Orientador), e-mail: gui27stremel@gmail.com, e-mail do orientador: adilsonchinelatto@gmail.com.

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Engenharia de Materiais.

Engenharia de Materiais e Metalúrgica Materiais não Metálicos.

Palavras-chave: Ânodo, perovisquita, impedância.tificado, espaço simples.

Resumo

Uma célula a combustível é um dispositivo, o qual é capaz de produzir eletricidade a partir reações eletroquímicas a partir de um combustível com um oxidante, tendo água e calor como subprodutos. Esse dispositivo apresenta, teoricamente, uma eficiência muito mais elevada quando comparada a outros métodos de produção de energia elétrica, tendo uma conversão de energia química diretamente em energia elétrica. Tal eficiência pode ultrapassar os 70%. Além disso, células combustíveis apresentam uma gama de características que a tornam um excelente meio de produção de energia elétrica, sua principal característica é ser ambientalmente amigável. A principal dificuldade da utilização destas células está na sua alta temperatura de operação que fica entre 800ºC e 1000ºC. Diversos estudos com relação aos materiais utilizados para os eletrodos têm sido realizados na tentativa de diminuir a temperatura de operação. Neste trabalho foi estudado o efeito da presença de Cr no $LaNiO_3$. Os resultados mostraram que a presença do Cr acima de 0,15 em mol estabilizou a fase ortorrômbica das amostras sinterizadas a 1400ºC. A densificação foi dificultada com o aumento da quantidade de Cr, já a condutividade praticamente não foi alterada com a presença de Cr.

Introdução

Com o aumento atual da discussão sobre fontes de energia e danos ambientais surgiram conceitos de desenvolvimento sustentáveis os quais tem feito cada vez mais parte do cotidiano de empresas e do dia a dia das pessoas.

A partir dessas discussões e novos conceitos surgem as células combustíveis como uma forma de energia muito menos poluente e com potencial para geração de energia limpa, tendo como resíduo dessa geração a água. Uma célula combustível é um dispositivo que permite a conversão de energia química de um dispositivo, a partir de um combustível, em energia elétrica [1-4].

Uma Solid Oxid Fuel Cell (SOFC) produz energia elétrica, porém ao contrário de uma bateria, não precisa de recarga. Ela utiliza-se de um combustível e enquanto o combustível for fornecido e houver um oxidante a célula opera [4-7].

Estudos tem sido realizado em materiais para fabricação dos componentes da célula, a fim de aumentar sua eficiência e diminuir a temperatura de operação. Inicialmente as SOFC operavam a uma temperatura aproximada de 1000°C, porém com o avanço desses estudos, atualmente, a temperatura de operação dessas células pode ser diminuída para aproximadamente 600°C. Um dos desafios em diminuir a temperatura de operação dessas células gira em torno de aumentar a cinética das reações químicas nos eletrodos, pois ao se diminuir a temperatura

ocorre uma diminuição da cinética das reações gerando uma diminuição na eficiência das células [4-7].O objetivo deste trabalho foi estudar os efeitos da adição de Cr composição da perovisquita $LaNiO_3$.

Materiais e Métodos

A partir do método Pechini foram sintetizadas amostras de um pó cerâmico com composição $La(Ni,Cr)O_3$ com proporções de Ni e Cr variadas para obter as composições $LaNi_{0,5}Cr_{0,5}O_3$, $LaNi_{0,6}Cr_{0,4}O_3$, $LaNi_{0,85}Cr_{0,15}O_3$.

Para a obtenção de 5 gramas de pó com composição desejada, foram adicionados etilenoglicol em um béquer juntamente com nitrato de níquel, nitrato de cromo e nitrato de lantânio. A mistura foi colocada sob aquecimento de aproximadamente 80° C até se obter a completa dissolução desses nitratos. Em seguida foi adicionado o ácido cítrico mantendo sob aquecimento até a ocorrência da poliestirificação, gerando a resina.

A resina foi colocada em estufa a 100ºC durante. As resinas secas foram submetidas a uma calcinação por duas etapas, calcinação a 350 ºC e 900 ºC.

Os corpos de prova foram preparados em formato de pastilhas utilizando um molde de 8mm, realizou-se então do DRX e após sinterizado as medidas de porosidade aparente, absorção de água e densidade aparente a partir da imersão dos corpos em água por 24 horas, para depois realizar a medida de peso úmido e peso imerso. Para a espectroscopia de impedância as pastilhas tiveram um preparo adequado e os resultados foram coletados por meio de um software.

Resultados e Discussão

Após realizadas análises por DRX observou-se que os pós calcinados a 900ºC por 4h das composições $LaNi_{0,5}Cr_{0,5}O_3$, $LaNi_{0,6}Cr_{0,4}O_3$ e $LaNi_{0,85}Cr_{0,15}O_3$, observou-se que todas as composições após a calcinação formaram uma única fase com estrutura perovisquita ortorrômbica compatível com a ficha 87-15 a qual é da fase $LaCr_{0,63}Ni_{0,37}O_3$. Estes resultados mostraram que o método Pechini foi eficiente para sintetizar as fases com as 3 composições desejadas.

As composições $LaNi_{0,5}Cr_{0,5}O_3$ e $LaNi_{0,6}Cr_{0,4}O_3$ mantiveram a mesma estrutura de perovisquita ortorrômbica identificada pela ficha 87-15 da composição $LaNi_{0,63}Cr_{0,37}O_3$. Esta é a mesma estrutura identificada após a calcinação, mostrando que estas composições se mantiveram estáveis até a temperatura de sinterização de 1400ºC. O difratograma da composição $LaNi_{0,85}Cr_{0,15}O_3$ sinterizada a 1400ºC apresentou uma estrutura de perovisquita romboédrica identificada pela ficha 87-16 da composição $LaNi_{0,63}Cr_{0,37}O_{2,84}$ e uma segunda fase não identificada. Este resultado mostra que durante a sinterização ocorreu uma mudança na estrutura e o aparecimento de uma segunda fase, indicando que a composição $LaNi_{0,85}Cr_{0,15}O_3$ não se manteve estável na temperatura de sinterização de 1400ºC. Ao se aumentar a quantidade de Cr de 0,15 para 0,4 e 0,5 observa-se um aumento da estabilidade da fase ortorrômbica da estrutura tipo perovisquita.

Após a sinterização e imersão do corpo de prova foram medidas suas dimensões e peso, para assim obter-se o resultado de porosidade aparente, absorção de água e densidade aparente. A Tabela 1 mostra as médias das propriedades encontradas.

Tabela 1: Propriedades físicas das amostras: Peso Aparente (PA), Absorção de Água (AA) e Densidade Aparente (DA).

	Prop. Física		
Amostra	PA (%)	AA (%)	DA (g/cm^3)
$LaNi_{0,5}Cr_{0,5}O_3$	44,4	11,8	3,78
$LaNi_{0,6}Cr_{0,4}O_3$	22,9	4,4	5,17
$LaNi_{0,85}Cr_{0,15}O_3$	32,2	7,0	4,59

Fonte: O Autor

Estes resultados mostram que ao se aumentar a quantidade de Cr de 0,4 para 0,5 ocorre uma maior dificuldade na densificação.

A composição com 0,15 de Cr apresentou uma densidade maior que a com 0,5 de Cr, entretanto uma densidade menor que a que possui 0,4 de Cr. Este comportamento está ligado a mudança da estrutura formada e a presença da segunda fase.

Na realização da medida elétrica por microscopia de impedância foi possível achar o valor de condutividade para cada amostra das diferentes composições (Tabela 2) e a partir disso analisar a influência da adição do cromo como dopante na perovisquita.

Tabela 2: Medidas de condutividade

	Medida de resistência		
Amostra	Resistência (Ω)	Resistividade (Ω.m)	Condutividade (Ω.m)$^{-1}$
$LaNi_{0,5}Cr_{0,5}O_3$	3,1541	0,0905	11,0753
$LaNi_{0,6}Cr_{0,4}O_3$	2,613	0,0749	13,4604
$LaNi_{0,85}Cr_{0,15}O_3$	2,7168	0,0779	12,9488

Fonte: O Autor

A partir da média dos valores de condutividade encontrados para as amostras nota-se os valores estão muito próximos. Na Tabela 2 são apresentados os valores de densidade e condutividade das 3 composições. Ao cruzar os dados apresentados pode-se realizar uma análise levando em conta a condutividade do material e a sua densidade. Estes resultados mostram que a variação observada na condutividade está ligada a densidade e não a variação na quantidade de Cr.

Tabela 3: Valores de densidade e condutividade para as amostras

Amostra	DA (g/cm^3)	Condutividade (Ω.m)$^{-1}$
$LaNi_{0,5}Cr_{0,5}O_3$	3,78	11,0753
$LaNi_{0,6}Cr_{0,4}O_3$	5,17	13,4604
$LaNi_{0,85}Cr_{0,15}O_3$	4,59	12,9488

Fonte: O Autor

Como poros são isolantes a passagem da corrente, quando a quantidade de poros aumenta a densidade diminui e com isso a condutividade também. Assim a amostra mais densa, $LaNi_{0,6}Cr_{0,4}O_3$, foi a que apresentou maior condutividade média com a variação da temperatura.

Para um material poder ser o ânodo de uma célula combustível ele precisa apresentar uma boa associação entre porosidade, para que o combustível possa passar pelos poros e chegar ao eletrólito, e densidade, para que a corrente possa passar pela amostra, atingir um circuito externo e assim gerar a corrente continua.

As 3 composições estudadas apresentaram uma condutividade alta quando comparada com outras cerâmicas e uma boa associação de porosidade e densidade, mostrando potencial para serem utilizados como ânodo de células a combustível.

Conclusões

Após a sinterização as composições $LaNi_{0,5}Cr_{0,5}O_3$ e $LaNi_{0,6}Cr_{0,4}O_3$ mantiveram a mesma estrutura de perovisquita ortorrômbica identificada pela ficha 87-15 da composição $LaNi_{0,63}Cr_{0,37}O_3$, mostrando que estas composições se mantiveram estáveis até a temperatura de sinterização de 14000ºC. Já a composição $LaNi_{0,85}Cr_{0,15}O_3$ sinterizada a apresentou uma estrutura de perovisquita romboédrica identificada pela ficha 87-16 da composição $LaNi_{0,63}Cr_{0,37}O_{2,84}$ e uma segunda fase não identificada. Este resultado mostra que durante a sinterização ocorreu uma mudança na estrutura e o aparecimento de uma segunda fase, indicando que a composição $LaNi_{0,85}Cr_{0,15}O_3$ não se manteve estável na temperatura de sinterização de 1400ºC. Desta forma pode-se concluir que ao se aumentar a quantidade de Cr de 0,15 para 0,4 e 0,5 observa-se um aumento da estabilidade da fase ortorrômbica da estrutura tipo perovisquita.

As 3 composições estudadas apresentaram uma condutividade alta quando comparada com outras cerâmicas e uma boa associação de porosidade e densidade, mostrando potencial para serem utilizados como ânodo de células a combustível.

Agradecimentos

Agradeço a fundação Capes pelo apoio financeiro que possibilitou esse trabalho, ao departamento de engenharia de materiais pela disponibilidade de laboratórios e equipamentos, ao laboratório multiusuários da UEPG pela prestação de ensaios de caracterização, ao professor/orientador Adilson Luiz Chinelatto e a mestranda Janaina Semanech Borcezi e ao colega Mauricio Sleutjes pela ajuda na execução de ensaios.

Referências

[1]MINH, Nguyen Quang; TAKAHASHI, Takehiko. **Science and Technology of Ceramic Fuel Cells.** [s.l.]: Elsevier Science, 1995

[2]ADAMSON, Kerry-ann. **Stationary Fuel Cells:** An Overview. [s.l]: Elsevier Science, 2007.

[3]ZHANG, Jiujun et al. **PEM Fuel Cell Testing and Diagnosis.** [s.l.]: Elsevier Science, 2013.

[4]TAFAZOLI, M. et al. A new approach to microstructure optimization of solid oxide fuel cell electrodes. **Iranian Journal Of Hydrogen & Fuel Cell.** Tehran, p. 93-102. 29 ago. 2017.

[5]KIRTLEY, John D. et al. In situ optical studies of methane and simulated biogas oxidation on high temperature solid oxide fuel cell anodes. **Royal Society Of Chemistry.** [s.i], p. 227-236. 7 nov. 2013.

[6]YOKOO, M. et al. Highly efficient and durable anode-supported SOFC stack with internal manifold structure. **Journal Of Power Sources.** S.i., p. 59-63. 23 dez. 2007.

[7]YANG, Jiajun et al. The investigation of Ag & LaCo0.6Ni0.4O3¡d composites as cathode contact material for intermediate temperature solid oxide fuel cells. **Journa L O F Hydrogen Energy.** S.i., p. 2-7. 20 mar. 2018.