REDUÇÃO DO NIO EM NI EM COMPÓSITOS BCZY-NI

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

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

Engenharia de Materiais e Metalurgia – Materiais Cerâmicos

Palavras-chave: Cermeto, Eletrodo, Célula a Combustível.

Resumo

Entre os principais campos de estudo de novas tecnologias, nos que visam redução da emissão de gases vindos de combustíveis fósseis, se apresentam as Células a combustível. Uma célula a combustível é um tipo de tecnologia que busca a geração de energia eficiente e sustentável junto a uma redução na emissão de gases vindos dos combustíveis fósseis. Já as células a combustível óxido sólido com condutividade protônica conseguem uma melhor eficiência e trabalham em temperaturas intermediárias (de 600°C e 800°C). Com o intuito de aumento da eficiência, neste trabalho buscou-se obter o cermeto $Ba(Ce,Zr,Y)O_{3-d}$ – NiO, e em seguida reduzir o NiO em Ni metálico, tendo assim grande potencial em ser utilizado como ânodo para estas células. O tratamento térmico para redução foi feito em uma atmosfera de argônio com balanço de 5% de hidrogênio numa temperatura de 900°C por 6 horas, sendo feitas as medidas elétricas durante e após o tratamento.

Introdução

Buscando resolver os problemas das formas tradicionais de obtenção de energias, estudos em novas tecnologias buscam a geração de energias sustentável e eficiente, o que é encontrado diretamente nas células a combustível.

As células a combustível têm seu funcionamento baseado na conversão de energia química, a partir de reações entre gases combustíveis e oxigênio, em energia elétrica e calor, além de água como subproduto. Na configuração típica de uma célula a combustível, esta apresenta eletrodos (ânodo e cátodo), onde irão ocorrer as reações químicas, ligados por um eletrólito, o qual irá transportar os íons. Estas reações geram elétrons, os quais acabam por sua vez gerando uma diferença de potencial, sendo assim obtida a energia desejada. Uma das ramificações das células a combustível são as com eletrólito formado por material cerâmico, sendo chamadas de células a combustível óxido sólido (Solid Oxide Fuel Cells – SOFC), tendo seu uso restrito devido à alta temperatura de funcionamento (entre 800°C e 1000°C) (1). Por volta dos anos 80, estudos mostraram que algumas cerâmicas eram capazes de conduzir prótons. Estas cerâmicas foram então estudadas como eletrólitos gerando as células a combustível de óxido sólido com condutividade protônica (Protonic Ceramic Fuel Cells - PFCF). As PFCFs acabam tendo sua eficiência melhorada consideravelmente e a temperatura de utilização reduzida para temperaturas entre 400°C e 600°C (2,3).

O $BaCeO_3$ possui uma boa condutividade protônica, entretanto possui uma baixa estabilidade química, necessitando assim da adição de elementos como Zircônia e Ítria, formando o composto $BaCe_{0.2}Zr_{0.7}Y_{0.1}O_{3-d}$ (BCZY), o qual mantem a

boa condutividade protônica e uma maior estabilidade química (3,4). Visando a melhoria da eficiência da célula, diversos trabalhos utilizam ânodos com condutividade mista eletrônica-protônica. Para isto busca-se a formação do cermeto entre o eletrólito e uma fase de níquel metálica (5,6). Assim, este trabalho teve como objetivo a obtenção do cermeto formado por BCZY com Ni metálico, obtido a partir da mistura do BCZY e NiO, e da redução do NiO em Ni metálico.

Materiais e Métodos

Materiais e Métodos

Os reagentes utilizados na formação do BCZY foram: $Ba(NO_3)_2$, $ZrOCl_2.8H_2O$, Ce(NO3)2.6H2O, $Y(NO_3)_3.6H_2O$, ácido cítrico e etileno glicol. Para a formação do cermeto foi utilizado ainda o NiO.

Realizou-se o preparo do BCZY a partir do método Pechini. Para tanto cada reagente na estequiometria correta foi dissolvida em etileno glicol, mantendo sobe agitação em temperatura entre 80ºC e 100ºC. Ao adicionar o ácido cítrico foi obtida uma resina. A resina foi seca em estufa a 100ºC, calcinada a 350ºC para eliminação dos orgânicos e a 900ºC para a formação da fase BCZY. O pó obtido foi moído e misturado ao NiO utilizando 2 proporções em massa de BCZY-NiO. Foram formadas as composições 50-50 e 60-40, de BCZY-NiO, respectivamente. O pó BCZY-NiO foi prensado na forma de cilindros e sinterizados a uma temperatura de 1400ºC por 2 horas. Os corpos sinterizados foram caracterizados por densidade aparente, porosidade aparente, absorção de água, por microscopia eletrônica de varredura com EDS e difração de raios X. Os corpos sinterizados foram tratados termicamente, sob uma atmosfera de argônio com balanço de 4% de hidrogênio, a uma temperatura de 900ºC por 6 horas. Os corpos de prova tratados foram analisados por espectroscopia de impedância e por difração de raios X.

Resultados e Discussão

As composições 50-50 e 60-40, de BCZY-NiO, apresentaram uma densidade aparente de 4,64g/cm³ e 5,74g/cm³, respectivamente. Já a porosidade aparente foi de 27,89%, para a composição 50-50 e de 6,48% para a composição 60-40. Este resultado mostra que a maior quantidade de NiO favoreceu a densificação do compósito formado pelo BCZY-NiO.

A Figura 1 apresenta os resultados de mapeamento por EDS realizado durante a microscopia eletrônica de varredura nas amostras 60-40 sinterizadas. É possível observar apenas duas fases, uma formada por BCZY com cor verde e outra formada por NiO com cor laranja. Como esta composição é formada por 40% de NiO, esta fase é a que está em menor quantidade. Para esta fase é possível observar que a fase NiO forma um caminho contínuo por meio de percolação dos grãos desta fase, isto mostra que esta quantidade (40%) é suficiente para fornecer um caminho contínuo para ocorrer a condutividade eletrônica.

A Figura 2 apresenta os resultados difração de raios X da composição 60-40, sem tratamento de redução e com tratamento de redução em atmosfera de 4%H-96%Ar por 2 e 4 horas a 900ºC. Nesta figura é possível observar os picos referentes a fase BCZY e a fase NiO para a amostra sem tratamento. Para a amostra tratada por 2h foi possível observar, além dos picos referentes a fase BCZY, o aparecimento dos picos referentes a fase de Ni metálico, entretanto ainda aparece picos de NiO, mostrando que o tratamento por 2h foi insuficiente. O difratograma da amostra com

tratamento de 4h apresenta picos referentes a fase BCZY, picos intensos, referentes a fase Ni metálico, e apenas picos com intensidade muito baixa referentes a fase NiO. Isto mostra que com tratamento de 4h a 900ºC quase toda a fase NiO foi reduzida para Ni metálico. A partir deste resultado foi definido um tempo de 6h de tratamento para garantir a completa redução do NiO para Ni metálico.

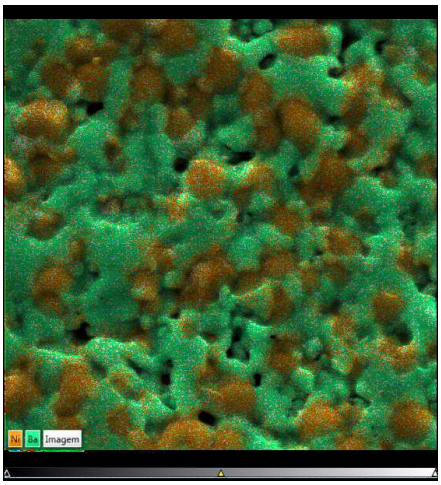


Figura 1 – Microestrutura do BCZY-NiO com mapeamento por EDS dos elementos Ba e Ni.

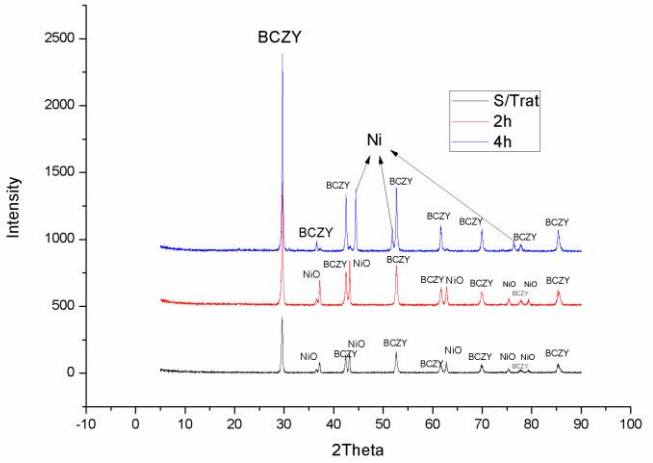


Figura 2 – Difratograma das amostras BCZY-NiO 60-40 sem tratamento, com 2h e 4h de tratamento.

Para a realização das medidas elétricas foi necessário depositar eletrodos de platina nas superfícies das amostras. Como a fixação do eletrodo necessitou de um tratamento térmico a 1100ºC, na amostra utilizada para as medidas elétricas a deposição do eletrodo foi realizada antes do tratamento de redução. Durante as medidas de condutividade elétrica as composições 50-50 e 60-40 não apresentaram condutividade eletrônica, como era esperado. Os resultados de microscopia eletrônica de varredura com EDS mostraram a presença de oxigênio na fase com Ni, mostrando que ocorreu a oxidação da fase Ni.

Foi realizado novo tratamento de redução e as medidas de condutividade foram realizadas logo após o término do tratamento de redução.

A novas medidas realizadas na composição 50-50 apresentou condutividade de 0,18 S/cm e energia de ativação de 0,018 eV, estes valores são compatíveis com condutividade eletrônica. Estes resultados mostraram que o tratamento de redução do NiO a 900ºC por 6h foi suficiente para gerar a fase Ni metálico.

Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho permitiram concluir que:

- A maior quantidade de NiO favoreceu a densificação do compósito formado pelo BCZY-NiO.
- Após sinterização a 1400ºC por 4h foi possível observar apenas duas fases, uma formada por BCZY e outra formada por NiO. O compósito formado apresentou um caminho contínuo para a fase NiO, mesmo para a composição com 40% de NiO.
- O tratamento a 900ºC por 6h em atmosfera com 4%H e 96%Ar foi suficiente para reduzir todo o NiO em Ni metálico.
- A medida de condutividade da composição 50-50 realizada logo após o tratamento de redução mostrou uma condutividade de 0,18S/cm com uma energia de ativação de 0,018eV, valores que são compatíveis com a condutividade eletrônica.

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. COORS, W.grover. Protonic ceramic fuel cells for high-efficiency operation with methane. Journal Of Power Sources, [s.l.], v. 118, n. 1-2, p.150-156 maio 2003. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/s0378-7753(03)00072-7.
3. 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.
4. Medvedev, D.; Murashkina, a.; et al. BaCeO3: Materials development, properties and application. Progress in Materials Science, v. 60, p. 72–129, 2014.
5. 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.
6. NASANI, Narendar et al. Electrochemical behaviour of Ni-BZO and Ni-BZY cermet anodes for Protonic Ceramic Fuel Cells (PCFCs) – A comparative study. Electrochimica Acta, [s.l.], v. 154, p.387-396, fev. 2015. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.12.094.