ESTUDO DOS EFEITOS DA ADIÇÃO DE Ni NA COMPOSIÇÃO DA PEROVISQUITA LaCrO3

Mauricio Sleutjes (PIBIC/Fundação Araucária/UEPG), Adilson Luiz Chinelatto (Orientador), e-mail: 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.

Resumo

A crescente demanda por energia gerou uma necessidade de desenvolver novas fontes de energia, uma delas é chamada de célula a combustível, que é um dispositivo eletroquímico que converte energia química diretamente em energia elétrica. Existem diversos tipos de células a combustível, sendo que as células a combustível de óxido (CaCOS) possuem as maiores potências na geração de energia, com uma eficiência que pode chegar a mais de 70%. Um dos materiais que vêm sendo estudados são as cerâmicas com estrutura tipo perovisquita. Desta forma o objetivo deste trabalho foi estudar os efeitos da adição de Ni composição da perovisquita $LaCrO_3$. Foram confeccionadas 3 composições utilizando o método Pechini. As composições foram caracterizadas por medidas de densidade aparente, porosidade aparente, absorção de água, difração de raios X e espectroscopia de impedância. Foi verificado que a presença do Ni auxiliou a sinterização e promoveu um aumento da condutividade eletrônica do $LaCrO_3$.

Introdução

O mundo na sua forma atual é ainda muito dependente de fontes de energia muito poluidoras e pouco eficientes, como as matrizes petrolíferas e de biomassa, desta forma muitos estudos têm sido realizados na tentativa de viabilizar a aplicação da tecnologia de células a combustíveis de óxido sólido (CaCOS), para aplicação corriqueira (1,2).

As CaCOS trabalham em faixas de temperatura muito elevadas, cerca de 800 a 1000°C, que limitam a sua utilização. A maior vantagem de usar este tipo de fonte energética, é que o dispositivo não se limita ao ciclo de Carnot de expansão e compressão para gerar energia como os geradores comuns a combustível, pois neste não há partes móveis (2-4).

A diferença de potencial é gerada por uma permeabilidade seletiva na membrana do dispositivo, que permite que os íons de oxigênio se desloquem carregando elétrons até o ânodo, e impedindo que eles retornem (2-4).

Outro fator importante para o sucesso das CaCOS é que diferentemente de baterias que apenas armazenam e descarregam carga, elas geram uma diferença de tensão continua a partir da oxidação de um combustível, portanto enquanto houver oxigênio e combustível disponíveis o processo fornecerá energia (3,4).

Outra vantagem é compatibilidade das CaCOS com os mais variados tipos de combustíveis na forma de gás, sendo a mesma capaz de usar desde hidrocarbonetos leves até hidrogênio, variando apenas a eficiência energética e os subprodutos gerados. Do ponto de vista ecológico o hidrogênio se destaca, sendo

que o mesmo, quando oxidado durante o processo, gera como subproduto a água (4).

O ânodo é o eletrodo que está em contato direto com o combustível que será usado, portanto deve ser permeável ao gás combustível para que o mesmo entre em contato com o eletrólito e também ser um bom condutor eletrônico, a fim de levar elétrons para o circuito externo (2,3).

Um problema corriqueiro encontrado no ânodo é o envenenamento por enxofre. Isto é um problema que ocorre devido a contaminação por enxofre proveniente do combustível que muitas vezes não é tão puro. Para contornar este problema usa-se a dopagem do ânodo com níquel, que mantém o eletrodo em boas condições por mais tempo (5,6).

Desta forma o objetivo deste trabalho foi estudar os efeitos da adição de Ni composição da perovisquita $LaCrO_3$.

Materiais e Métodos

Para a obtenção das composições de estudo foram utilizados os reagentes indicados na tabela 1. Foram produzidos pós com composição: $LaNi_{0,5}Cr_{0,5}O_3$, $LaNi_{0,4}Cr_{0,6}O_3$, $LaNi_{0,15}Cr_{0,85}O_3$.

Tabela 1 – Especificações dos reagentes

Reagente	Fórmula	Pureza (%)	Peso molecular (g)
Nitrato de lantânio hexahidratado	$La(NO_3)_3 .6H_2O$	99,0	433,01
Nitrato de cromo nonahidratado	$Cr(NO_3)_3 .9H_2O$	99	290,81
Nitrato de níquel hexahidratado	$Ni(NO_3)_2 .6H_2O$	97	400,15
Etilenoglicol P. A.	$HOCH_2CH_2OH$	99,5	62,07
Ácido cítrico mono-hidratado	$C_6H_8O_7 .H_2O$	99,5	210,14

Fonte: Autor

Para a produção dos pós foi utilizado o método Pechini, onde os reagentes foram então dissolvidos em etilenoglicol, quelatilizados pelo ácido cítrico e secos em estufa por 24 horas a 100°C.
Posteriormente foram feitas 2 calcinaçoes, a primeira a 350°C por 4 horas e a segunda a 900°C por também por 4 horas.

As amostras foram submetidas a difração de raios x em espectro contínuo e então conformadas em cilindros de aproximadamente 8 mm de diâmetro e 2 mm de espessura, com a ajuda de uma prensa eletrônica.

As amostras foram então sinterizadas a 1400°C, com taxa de aquecimento de 5°/min, permanência de 4 horas em patamar e resfriamento de 5°/min até temperatura ambiente

Para a medida de densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água foi utilizado o princípio de Arquimedes.

Cada pastilha foi lixada em lixa 600 para garantir que as faces estavam paralelas. Em seguida foi depositado o eletrodo, uma tinta à base de platina nas

superfícies da pastilha. A tinta de platina foi fixada por meio de uma queima a 1100°C por 30 minutos.
Os resultados das propriedades elétricas foram coletados por meio do software FRA (Frequence Response Analyzer) que controla o potenciostato/galvanostato. A análise dos resultados foi realizado no software Zview2, que permite analisar os dados e determinar a resistência do material.

Resultados e Discussão

Os valores obtidos pelas medidas diretas de obtenção do valor da porosidade, bem como os valores obtidos por cálculo estão dispostos na tabela 2 a seguir.

Tabela 2 – Medidas diretas e propriedades físicas calculadas da amostra.

Amostra	*Ms (g)*	*MU (g)*	*Mi (g)*	*PA%*	*AA%*	*DA (g/cm³)*
$LaNi_{0,15}Cr_{0,85}O_3$	0,28772	0,3344	0,24502	52,2	16,2	6,72
$LaNi_{0,4}Cr_{0,6}O_3$	0,28598	0,32082	0,24366	45,1	12,2	6,74
$LaNi_{0,5}Cr_{0,5}O_3$	0,28494	0,32084	0,24314	46,2	12,6	6,80

Fonte: O Autor

De acordo com a análise pode ser visto que os valores de porosidade aparente e absorção de água diminuem com o aumento da quantidade de Ni, enquanto que os valores de densidade aumentam. Estes resultados mostram que o Ni pode estar auxiliando na densificação durante a sinterização.

A análise de raios x revelou a real obtenção das estruturas cristalográficas desejadas, averiguou-se que os picos são muito compatíveis com a carta base do $LaNi_{0,13}Cr_{0,87}O_3$ apenas havendo um pequeno deslocamento holizontal. Este deslocamento já era esperado, uma vez que a alteração da proporção de níquel e cromo necessariamente deveria mudar a distância entre planos devido a sua diferença de raio atômico.

Os resultados das medidas de condutividade das composições $LaNi_{0,4}Cr_{0,6}O_3$, $LaNi_{0,5}Cr_{0,5}O_3$ e $LaNi_{0,15}Cr_{0,85}O_3$ são apresentados na tabela 3.

Tabela 3 – Condutividade para as composições $(\Omega.m)^{-1}$

Temperatura do forno °C	$LaNi_{0,5}Cr_{0,5}O_3$	$LaNi_{0,4}Cr_{0,6}O_3$	$LaNi_{0,15}Cr_{0,85}O_3$
350	88,25960263	9,671112756	8,6247
400	88,23911457	9,26545198	8,6162
450	87,09821604	8,945673184	8,4921
500	85,59091933	8,643230802	8,3381
550	83,34431185	8,347496445	8,1736
600	81,58864563	8,063782442	8,5151
650	79,86225164	7,792215167	7,7700
700	77,98735309	7,557910231	7,5703

Fonte: O Autor

A partir da tabela pode-se notar que com o aumento da quantidade de Ni ocorre um aumento da condutividade em todas as temperaturas estudadas.

Conclusões

Os valores de porosidade aparente e absorção de água diminuem com o aumento da quantidade de Ni, enquanto que os valores de densidade aumentam. Estes resultados mostram que o Ni pode estar auxiliando na densificação durante a sinterização.

As análises por difração de raios X mostraram apenas a presença de uma fase com estrutura tipo perovisquita, compatível com as 3 composições.

A partir dos resultados das medidas de condutividade pode-se notar que com o aumento da quantidade de Ni ocorre um aumento da condutividade em todas as temperaturas estudadas.

Os formatos das curvas obtidas na espectroscopia de impedância são compatíveis com condutividade eletrônica. Estes resultados comprovam que estas composições possuem condutividade eletrônica.

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a funcação Capes pelo apoio financeiro que possibilitou este trabalho, ao departamento de engenharia de materiais que disponibilizou prontamente os laboratórios, ao laboratório multiusuários pela elaboração de parte de minhas análises, ao meu professor e orientador professor Adilson Luiz Chinelatto, à mestranda Janaina Semanech Borcezi e ao colega Guilherme Stremel, pela ajuda na execução, análise e interpretação dos resultados.

Referências

[1] GUERRA, J. B. S. O. A; DUTRA, L; SCHWINDEN, N. B. C; ANDRADE, S. F; “Future scenarios and trends in energy generation in brazil: supply and demand and mitigation forecasts” Journal of Cleaner Production, Vol.103, pp.197-210, 2015.

[2] O’ AYRE, R. P; “Fuel Cell Fundamentals” 2ª Ed. New York: John Wiley & Sons, 2009.

[3] NEDO; "2006 Fuel Cell Hydrogen Technology Development Roadmap", Vol 1, pp 8-28, 2006.

[4] GORTE, R. J; VOHS, J. M; “Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons,” *J. Catal.* vol. 216, no. 1–2, pp. 477–486, 2003.

[5] SOLÍS, C; NAVARRETE, L; and SERRA, J. M; “Study of Cr and Co doped La2NiO4+δ as cathodes for La5.5WO11.25-δ based protonic conducting fuel cells”, *J. Power Sources*, vol. 240, pp. 691–697, 2013.

[6] SFEIR, J; “Lanthanum Chromite Based Catalysts for Oxidation of Methane Directly on SOFC Anodes”, Journal of Catalysis, vol 202, pp 229-244, 2001.