

DESENVOLVIMENTO DE UM ELETRÓLITO A BASE DE ZIRCONATO DE CÁLCIO (CaZrO_3) PARA A FORMAÇÃO DE UMA NOVA CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)

ANDRESSA DRÖSE¹; CAROLINA FACCIO DEMARCO²; WILLIAN CÉZAR NADALETI³; MAURÍZIO QUADRO⁴; ROBSON ANDREAZZA⁵; BRUNO MÜLLER VIEIRA⁶

¹Engenharia Ambiental e Sanitária – UFPel – andressa_drose@hotmail.com

²Engenharia Ambiental e Sanitária – UFPel – carol_deMarco@hotmail.com

³Engenharia Ambiental e Sanitária – UFPel – williancezarnadaletti@gmail.com

⁴Engenharia Ambiental e Sanitária – UFPel – mausq@hotmail.com

⁵Engenharia Ambiental e Sanitária – UFPel – robsonandreazza@yahoo.com.br

⁶Engenharia Ambiental e Sanitária – UFPel – bruno.prppg@hotmail.com

1. INTRODUÇÃO

Com a crise energética enfrentada atualmente, as células a combustível podem ser consideradas como uma solução para tal problema. Na célula a combustível ocorre a reação de hidrogênio (H_2) com oxigênio (O_2), com geração de água e energia. As células a combustível são dispositivos capazes de converter a energia química de certos combustíveis em energia elétrica, sem a necessidade de combustão (GARCIA, 2012). A composição de uma célula unitária se baseia em três componentes básicos: ânodo, cátodo e eletrólito (ATKINSON, 2004). O eletrólito se encontra na forma densa, e o ânodo e o cátodo (eletrodos) na forma porosa. Estas características se devem ao fato da geração de energia ocorrer fora da célula, caso os eletrodos fossem densos os movimentos dos gases em seu interior gerariam curtos circuitos.

A célula a combustível de alta temperatura, neste caso do tipo óxido sólido (SOFC), tem como aspecto benéfico a alta faixa de temperatura de operação (500°C – 800°C) permitindo uma rápida cinética de reação e a liberação de uma grande quantidade de calor como subproduto, que pode ser combinado com um sistema de co-geração de energia e calor, podendo atingir uma eficiência de aproximadamente 80%. Esta alta temperatura permite uma maior tolerância do tipo de combustível, segundo HENGYONG, 2004 apud YOSHITO, 2011.

Na temperatura de operação da célula, os íons de oxigênio migram através do eletrólito. No ânodo, o hidrogênio combustível é oxidado pelos íons oxigênio (eq.1). O oxigênio é alimentado no catodo (geralmente ar). Os elétrons gerados no ânodo passam por um circuito externo até o catodo, completando o circuito e gerando potência elétrica ao longo do caminho (eq.2). A eficiência elétrica pode ser superior à 60% (DE FLORIO, 2010; LI, 2006).

As reações das células de óxido sólido são:

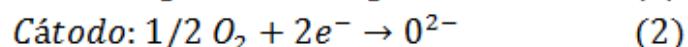
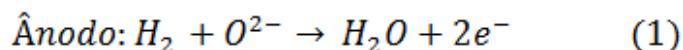




Figura 1: Descrição do transporte dos íons de oxigênio numa SOFC (SCARABELOT, 2014).

O dióxido de zircônio, também conhecido como zircônia (ZrO_2), e as ligas a base de zircônio estão atualmente entre os materiais nanoestruturados de maior interesse científico e tecnológico (AMADO, 2007; YOUNG, 1995), uma consequência de suas excelentes propriedades elétricas, térmicas, químicas e mecânicas (NOWOTNY, 1995; GARVIE, 1975, apud IBIAPINO et al, 2012). Por esse motivo, esses materiais são amplamente utilizados em células a combustível de óxido sólido (SOFC), sendo especialmente funcional em eletrólitos das mesmas, já que os materiais baseados em $CaZrO_3$ agem como condutores protônicos em altas temperaturas. Esses resultados estão de acordo com os reportados por CORONEL, 2003 apud IBIAPINO, 2012 e REY, 2002, apud IBIAPINO.

Sendo assim, este trabalho tem como objetivo desenvolver um eletrólito a base de zirconato de cálcio ($CaZrO_3$) para formar uma nova célula a combustível de óxido sólido (SOFC).

2. METODOLOGIA

Para o preparo do eletrólito, em um cadiño de porcelana, pesou-se, 3,59 g de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, 2,64g de $Ca(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ e 1,12g de ureia. Após, o cadiño com a mistura foi colocado na mufla quando esta atingiu a temperatura de 400°C. Transcorridos 10 min da reação, o aquecimento foi desligado permitindo que o catalisador alcançasse a temperatura ambiente.

Por fim, o $CaZrO_3$ será triturado, peneirado, pesado e armazenado para posteriores análises e procedimentos experimentais. Após, a amostra passou por um tratamento térmico, variando a temperatura de 500°C a 800°C. Após a síntese dos pós serão realizadas análises de caracterização como a difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura (MEV), a primeira análise serve para identificação das fases resultantes. Esta técnica permite determinar os parâmetros cristalográficos e os arranjos dos átomos na rede cristalina, sendo que os materiais cerâmicos apresentam, normalmente, microestruturas, que podem ser caracterizadas por tamanho de cristalito, quantidades de fases cristalinas presentes, existência de fases amorfas e orientação. A segunda, o MEV, é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação e resolução. As imagens fornecidas

pelo MEV possuem uma aparência tridimensional característica e são úteis para avaliar a estrutura superficial de uma dada amostra.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Até o momento, as amostras passaram por análise de difração de raio-x. Foram analisadas as amostras tratadas termicamente, na faixa de 500 a 800°C conforme as figuras abaixo.

Na análise de difração de raio-x do eletrólito (CaZrO_3) verificou - se que à medida que a temperatura foi aumentada pode-se observar picos cristalinos, dentro da temperatura de trabalho da SOFC.

Os picos agudos indicam o relativamente alto tamanho de grão e bem-definida ordem de longo alcance que indica o colapso da estrutura porosa nas fases de baixa temperatura e a diminuição na área superficial do pó.

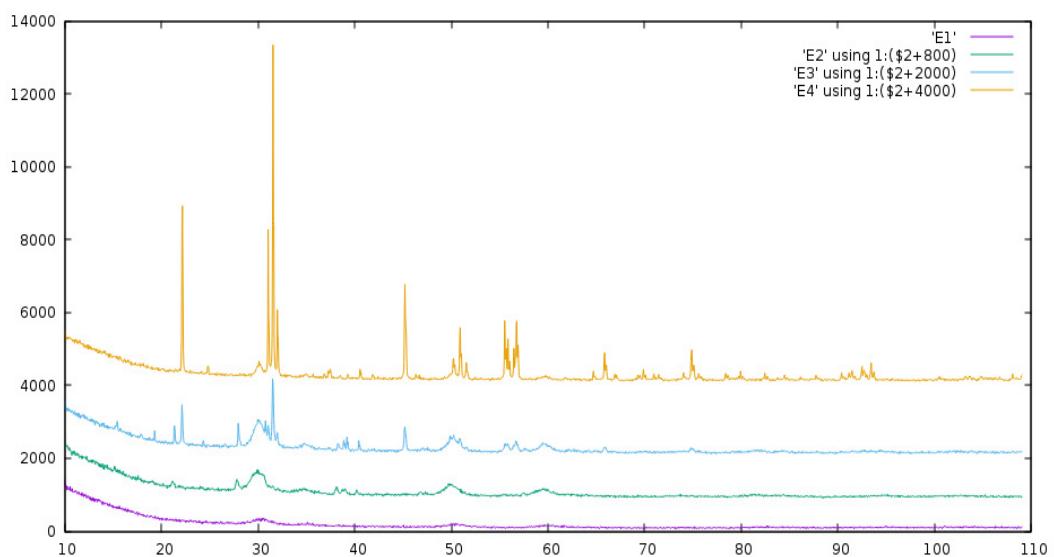


Figura 2: Difração de raio-x do eletrólito (CaZrO_3)

Através da imagem abaixo, podemos observar que o eletrólito possui partículas nanométricas, conforme se diminui o tamanho das partículas aumenta-se a relação área superficial e volume aumentando o efeito da superfície. Esta razão mostra-se ideal em reações químicas e armazenamento de energia.

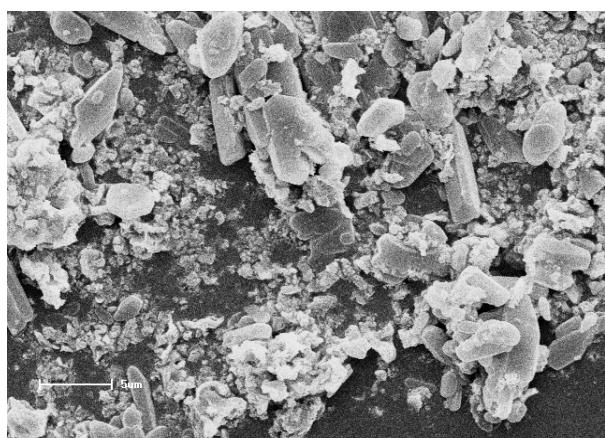


Figura 3: MEV do eletrólito (CaZrO_3)

4. CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados podemos concluir que o zirconato de cálcio pode formar um bom eletrolito para uma célula a combustível do tipo SOFC, pois este formou partículas nanométricas e foi sintetizado dentro da temperatura de funcionamento de uma célula SOFC.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

PEREIRA, E.S. et al. **Desenvolvimento de células unitárias a combustível tipo SOFC a base de $\text{NiO}+\text{CaZrO}_3/\text{CaZrO}_3/\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3+\text{CaZrO}_3$ via síntese por combustão.** 2015. Dissertação – Faculdade de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas.

SCARABELOT, Evandro Garske. **Síntese por combustão de óxidos de cério dopado com lantânia tendo em vista sua utilização como ânodo em célula a combustível de óxido sólido (SOFC).** 2014. TCC – Faculdade de engenharia de materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

HOOGERS, G. (Editor). **Fuel Cell Handbook**, E.U.A., CRC Press LLC, ed. 2, 2003.

GARCIA, Laurenia Martins Pereira; et al. Síntese citrato-hidrotermal e caracterização eletroquímica de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ para sofc de temperatura intermediária, **20º CBECimat- Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais.** v. 1, p. 1798-1805, 2012.

YOSHITO, W.K. **Estudo de rotas de síntese e processamento cerâmico do compósito Nio-YSZ para aplicação como ânodo em células a combustível do tipo óxido sólido.** 2011. Dissertação (Doutorado) – Autarquia Associada a Universidade de São Paulo.

DE FLORIO, D. Z.; FONSECA, F.C.; MUCCILLO, E.N.S.; MUCCILLO, R. Materiais cerâmicos para células a combustível. **Cerâmica**, v.50, p.275-290, 2004.

LI, X. **Principles of fuel cells.** New York, N. Y.: Taylor & Francis, 2006.

Amado, R. S.; Malta, L. F. B.; Garrido, F. M. S.; Edeiros, M. E.; **Química Nova** 2007, 30, 189.

Young, R. A. **Introduction to the Rietveld method;** Young, R. A., ed.; International Union of Crystallography, Oxford University Press: New York, 1995.

IBIPIANO, A.L. et al. Síntese e caracterização de CaZrO_3 e BaZrO_3 nanoestruturados. **Química Nova**, Vol. 36, No.6, 762-767, 2013.