



**SNPTEE
SEMINÁRIO NACIONAL
DE PRODUÇÃO E
TRANSMISSÃO DE
ENERGIA ELÉTRICA**

GPT 22
14 a 17 Outubro de 2007
Rio de Janeiro - RJ

GRUPO II

GRUPO DE ESTUDO DE PRODUÇÃO TÉRMICA E FONTES NÃO CONVENCIONAIS – GPT

NANOTECNOLOGIA APLICADA A GERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E TESTES OPERACIONAIS DE CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO UNITÁRIA.

Marcos Antonio Coelho Berton * Carlos Mario Garcia Cristiane Gusso

INSTITUTO DE TECNOLOGIA PARA O DESENVOLVIMENTO.

Mário César Nascimento

COMPANHIA PARANAENSE DE ENERGIA

Reginaldo Muccillo Eliana Navarro S. Muccillo

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

RESUMO

Na área de geração de energia elétrica a maior aplicação da nanotecnologia têm sido na classe de nanomateriais. O maior exemplo é a síntese de nanomateriais para aplicação em células a combustível, dispositivo que converte diretamente e eficientemente energia química em energia elétrica.

O presente artigo apresenta a aplicação da nanotecnologia na síntese de materiais em escala nanométrica, menor do que 100 nanômetros para aplicação em células a combustível de óxido sólido. O nanomaterial produzido neste trabalho serviu como material precursor para a produção de uma cerâmica densa a base de ceratos de bário. Os resultados obtidos neste trabalho com cerâmica a base de cerato de bário indicam que esta cerâmica é uma candidata potencial para ser utilizada como eletrólito sólido em células a combustível de óxido sólido, devido a sua alta condutividade a temperaturas próximas a 700°C. Testes operacionais desta cerâmica a base de cerato de bário em atmosfera de etanol a 670°C, mostraram que a condutividade da cerâmica aumenta em atmosfera contendo hidrogênio, comparativamente em atmosfera livre de hidrogênio (atmosfera de nitrogênio).

PALAVRAS-CHAVE

Nanotecnologia, Nanomateriais, Célula a Combustível, Eletrólito Sólido, SOFC.

1.0 - INTRODUÇÃO

Os últimos avanços tecnológicos têm mostrado que os desafios tecnológicos do amanhã passam pela nanotecnologia. A nanotecnologia pode ser dividida em três classes: nanomateriais, nanoferramentas e nanodispositivos. Nanomaterial é qualquer substância com dimensões estruturais entre 1 e 100 nanômetros. Nanoferramentas são dispositivos que manipulam a matéria em regime de nanoescala ou escala atômica e, um nanodispositivo é qualquer sistema completo contendo componentes nanoestruturados.

Na área de geração de energia elétrica a maior aplicação da nanotecnologia têm sido na classe de nanomateriais. O maior exemplo é a síntese de nanomateriais para aplicação em células a combustível. As células a combustível

são consideradas como uma das tecnologias de geração de energia elétrica mais importantes para o futuro, devido a sua habilidade de converter diretamente e eficientemente energia química em energia elétrica[1]. Dentre as diferentes tecnologias de células a combustível, as células a combustível de óxido sólido (CCOS) tem atraído grande atenção devido a sua alta eficiência e a grande variedade de combustíveis que podem ser utilizados, que incluem o hidrogênio puro, gás de síntese, gás natural, derivados de petróleo, álcoois, biomassa de origem agrícola e uma grande variedade de matérias orgânicas gaseificáveis. A primeira célula a combustível unitária de óxido sólido desenvolvida no Brasil, operando com gás hidrogênio, foi reportada recentemente na literatura[2]. Os autores construíram uma célula numa configuração similar a representação esquemática de uma célula a combustível unitária planar de óxido sólido apresentada na Figura 1 (a). Este tipo de célula consiste basicamente de três elementos: um anodo, material cerâmico onde ocorre a oxidação do combustível, um catodo, material cerâmico onde ocorre a reação de redução do oxigênio do ar e, o eletrólito sólido, material cerâmico denso e que deve ser um bom condutor de íons oxigênio ou de prótons.

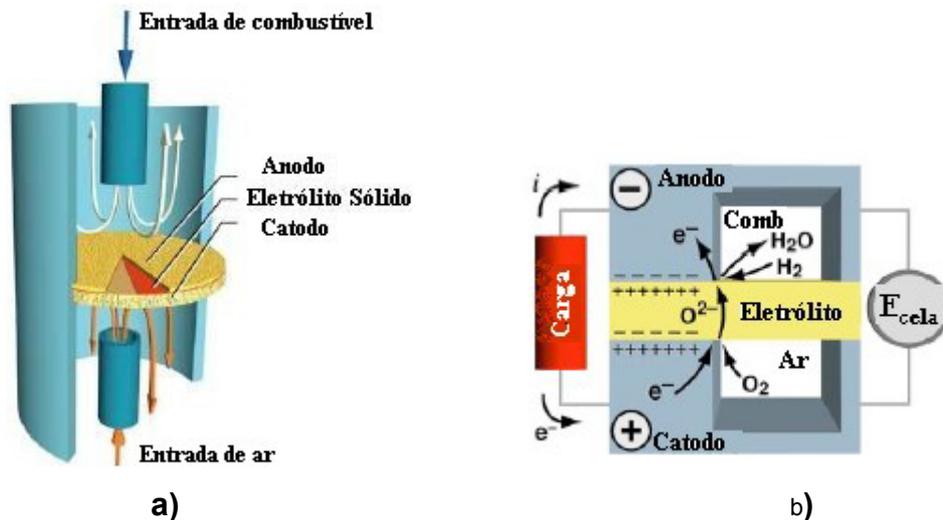


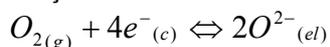
FIGURA 1 (a) Representação esquemática de uma célula a combustível unitária planar de óxido sólido. (b) Desenho esquemático do funcionamento de uma CCOS.

O princípio de funcionamento de uma CCOS pode ser mais bem entendido levando-se em conta o desenho da Figura 1b. De acordo com o desenho esquemático de uma CCOS apresentado na Figura 1b, o combustível é introduzido na célula pelo lado do anodo (pólo negativo), onde ocorre a reação de transferência de carga anódica, ou seja, a oxidação do combustível e, pelo lado do catodo (pólo positivo) é introduzido o ar ou o oxigênio, onde ocorre a reação de transferência catódica, gerando íons O^{2-} . Se o eletrólito sólido de uma CCOS é um condutor de íons, então a célula gera eletricidade através da redução dos íons O^{2-} no catodo, os quais são transferidos através do eletrólito sólido e, por fim, pela oxidação do combustível com os íons O^{2-} no anodo. Nesta configuração, o produto final é a formação de água pura no lado do anodo. Nesta configuração, as reações nos eletrodos podem ser representadas da seguinte forma:

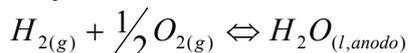
Reação de transferência de carga no anodo:



Reação no catodo:

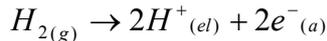


Reação Global:

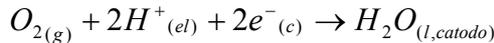


Por outro lado, se o eletrólito sólido é um condutor protônico, então a CCOS gera eletricidade através da oxidação do combustível no anodo, gerando prótons (H^+), os quais são transferidos através do eletrólito sólido para o catodo, onde ocorre a redução do oxigênio, formando íons O^{2-} . Nesta configuração, o produto final é a formação de água no lado do catodo. Esta configuração contendo um eletrólito sólido condutor protônico possui a vantagem de não precisar recircular o combustível para eliminar a água formada. As reações para esta configuração deveriam ser representadas pela notação de Kröger-Vink[3], que leva em consideração os defeitos dos materiais cerâmicos, responsáveis pelo transporte das espécies durante o funcionamento, mas, por questões didáticas, as reações foram representadas pela notação química normal:

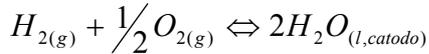
Reação de transferência de carga no anodo:



Reação no catodo:



Reação Global:



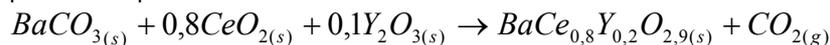
Os eletrólitos sólidos desempenham três funções básicas[4]: a) separar os reagentes, b) bloquear toda corrente eletrônica para que não flua internamente, sendo forçada a fluir em um circuito externo e, c) promover a condução de portadores de carga iônicos (ou protônicos), fornecendo uma corrente iônica que deve balancear a corrente eletrônica do circuito externo. A escolha de um eletrólito sólido se reduz geralmente a eletrólitos sólidos condutores de íons O^{2-} , chamados de condutores iônicos, e condutores de H^{+} , chamados de condutores protônicos. As propriedades exigidas de um eletrólito sólido são: alta condutividade iônica (maior do que $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ a 900°C); baixo número de transferência eletrônico ($< 10^{-3}$ a 900°C); estabilidade de fase desde a temperatura ambiente até aproximadamente 1100°C , expansão térmica compatível com a dos demais componentes da célula; compatibilidade química com os materiais de eletrodos de interconexão, com o oxigênio e o material combustível; impermeabilidade a gases e ser mecanicamente resistente, com resistência à fratura maior do que 400 MPa à temperatura ambiente.

Neste trabalho, são apresentados os dados da síntese, da sinterização e da caracterização do eletrólito sólido a base de cerato de bário e, também são apresentados testes operacionais de uma CCOS em atmosfera de etanol a 670°C . As medidas de condutividade do eletrólito sólido foram obtidas por medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica realizadas em potencial de circuito aberto e na temperatura de operação da célula. Os resultados obtidos mostram um futuro promissor da cerâmica a base de cerato de bário para aplicação em células a combustível de óxido sólido para geração estacionária de energia elétrica.

2.0 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Síntese do composto a base de céria – $BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{2,9}$ – utilizado como eletrólito sólido.

Para obter o composto $BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{2,9}$, também denominado simplesmente por BCY20, primeiramente faz-se uma mistura estequiométrica dos pós precursores ($BaCO_3$; CeO_2 e Y_2O_3). A mistura é homogeneizada em álcool isopropílico em moinho de bolas por 48 horas. Na seqüência, o álcool é evaporado em estufa a 40°C e o pó resultante é tratado termicamente a 1200°C por 3 horas em atmosfera de ar. A reação de formação do composto BCY20 pode ser representada por:



Após o tratamento térmico, o pó resultante foi caracterizado pela técnica de difração de raios-X, ver Figura 2, confirmando a composição $BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{2,9}$. Os principais picos característicos do composto BCY20 na faixa de ângulos 2θ entre 20° e 90° são: $28,76^{\circ}$; $41,03^{\circ}$; $50,82^{\circ}$; $59,41^{\circ}$; $67,26^{\circ}$ e $81,99^{\circ}$, em acordo com os resultados para a ficha padrão de difração do composto cerato de bário dopado com ítria[5].

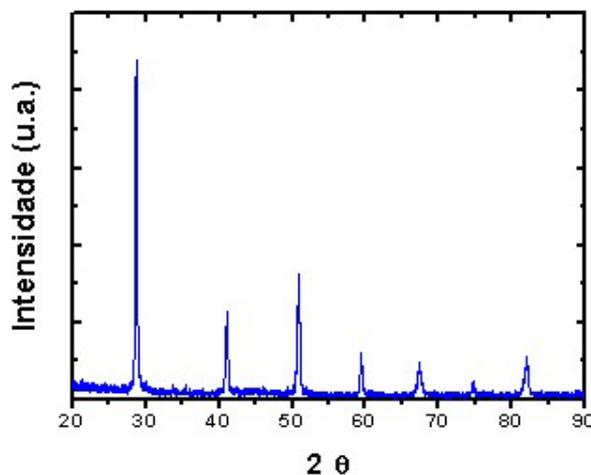


FIGURA 2. Difratograma de raios-X do cerato de bário dopado com ítria – BCY20.

2.2 Nanotecnologia no processo de sinterização do eletrólito sólido de BCY20.

O composto obtido na etapa de síntese é conformado em prensa uniaxial, utilizando-se uma matriz cilíndrica de aço inox, para obtenção de pastilhas (*pellets*) com diâmetro de aproximadamente 8,0 mm. O *pellet* conformado é submetido a tratamento térmico a 1550°C por 3 horas. A propriedade almejada nesta etapa do processo é a densificação da cerâmica, para que a mesma bloqueie a passagem de gases durante o processo de funcionamento da CCOS. Uma evidência da densificação do eletrólito sólido é a formação de grãos e contornos de grãos no *pellet*. A caracterização da formação dos grãos e contornos de grãos é feita por análise de microscopia eletrônica de varredura – MEV. Os resultados obtidos por MEV confirmam que o composto BCY20 sintetizado “não sinteriza” nas condições descritas acima, pois, conforme Figura 3a, não ocorre à formação de grãos e contornos de grãos. A sinterização somente é obtida quando o pó de BCY20 formado é submetido ao tratamento com moinho de alta energia, que tem por finalidade, reduzir o tamanho das partículas e, ao mesmo tempo, desagregar os aglomerados formados na etapa de obtenção do pó de BCY20. Pellets do pó tratado em moinho de alta energia e submetidos ao processo de sinterização, isto é, 1550°C por 3 horas, apresentam a formação de grãos e contornos de grãos, como apresentado na Figura 3b. O que se observa na prática é que, a sinterização do *pellet* de BCY20, ocorre somente quando o tamanho das partículas são menores do que 100 nanômetros.

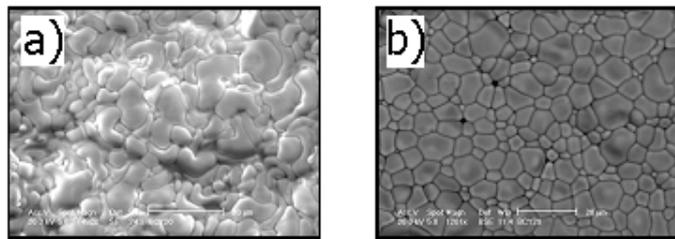


FIGURA 3. Micrografia do composto BCY20 obtida por microscopia eletrônica de varredura, após tratamento térmico a 1550°C por 3 horas. a) sem tratamento em moinho de alta energia; a) após tratamento em moinho de alta energia.

O tamanho das partículas é determinado a partir dos dados de difração de raios-X, utilizando-se a equação de Scherrer:

$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta_B}$$

onde, 0,9 é uma constante, λ é o comprimento de onda da radiação-X incidente na amostra, B é a largura a meia altura do pico de maior intensidade do difratograma de raios-X e θ_B é o ângulo do pico de maior intensidade, no presente caso o pico em 28,76°. O tamanho dos cristalitos obtidos para a amostra do pó de BCY20 “sem” tratamento em moinho de alta energia foi de 136 nm e para a amostra submetida ao tratamento em moinho de alta energia foi de 71 nm. O valor de 71 nm está dentro da faixa de valores que caracterizam um material como sendo um nanomaterial. É importante ressaltar aqui que a sinterização da cerâmica a 1550°C por 3 horas ocorreu somente quando o tamanho do cristalito do BCY20 era menor do que 100 nm.

2.3 Medidas elétricas

2.3.1 Determinação da resistência intragranular e intergranular do eletrólito sólido BCY20

A resistência elétrica do eletrólito sólido sinterizado foi determinada pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica numa célula de configuração simétrica Platina / BCY20 / Platina. O contato elétrico entre a cerâmica BCY20 e os terminais de platina foi feito por meio da aplicação de pasta de platina em ambas as faces da cerâmica e posterior tratamento térmico a 1000°C por 30 minutos. O sistema de medidas desenvolvido para a determinação da condutividade do eletrólito sólido está representado na Figura 4. O sistema de medidas para altas temperaturas é composto dos seguintes elementos, os quais estão rotulados na Figura 4: tubo cerâmico principal (1), compartimento para amostra de eletrólito sólido (2), fios de platina (3), tubo cerâmico secundário (4), tubo cerâmico extra (5) e par de molas de aço (6). A amostra de BCY20 era inserida na célula de medidas para altas temperaturas, ver indicação número 2 na Figura 4. Os contatos elétricos externos foram feitos utilizando-se fios de platina (número 3) através de um tubo cerâmico (número 4), permitindo o contato elétrico entre o eletrólito sólido e o equipamento de medidas elétricas (um potenciostato/galvanostato com módulo de impedância). O bom contato entre o fio de platina e o eletrólito sólido foi obtido pressionando-se mecanicamente, com utilização de molas (número 6) suportadas no tubo cerâmico extra (número 5), o tubo cerâmico número 4 que contém os fios de platina transpassados. As extremidades internas do tubo número 4 contém fio de platina em forma de espiral, que mantém o contato elétrico sobre as camadas de platina previamente depositadas sobre ambas as faces do eletrólito.

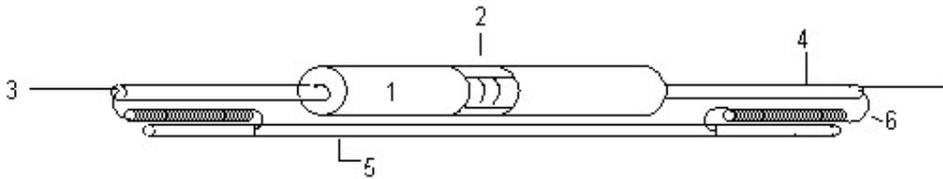


FIGURA 4. Sistema para medidas elétricas de eletrólito sólido a altas temperaturas, para células a combustível de óxido sólido.

As medidas elétricas foram realizadas sobre uma faixa de frequência entre 1 MHz e 10 MHz com uma amplitude do sinal de perturbação de 50 mV e sobre uma faixa de temperatura entre 400 °C e 750 °C em atmosfera de ar. Na Figura 5 estão apresentados os resultados para a temperatura de 600 °C. Para a faixa de temperatura estudada, os arcos de impedância observados podem ser atribuídos à condutividade intragranular do eletrólito sólido (dentro dos grãos), intergranular (do contorno de grãos) e do eletrodo.

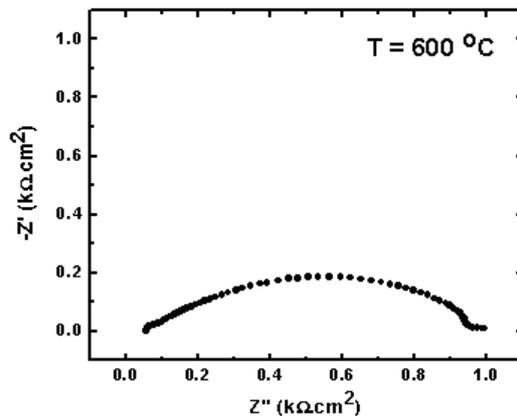


FIGURA 5. Espectro de impedância do eletrólito sólido BCY20 a 600 °C em atmosfera de ar.

As resistências intragranular e intergranular foram obtidas a partir dos dados de impedância nas diferentes temperaturas de trabalho, como o diagrama de Nyquist apresentado na Figura 5 para a temperatura de 600 °C. Os valores das resistências foram obtidos realizando *ajuste* dos dados por meio do programa Zview® da empresa Scribner Associates, Inc. O circuito equivalente utilizado para obter os valores das resistências está apresentado na Figura 6, onde R_1 representa a resistência intragranular, R_2 e CPE_1 representam, respectivamente, a resistência do contorno de grão e o elemento de fase constante (CPE) utilizado para ajustar o valor da capacitância relativa ao contorno de grão e R_3 e CPE_2 representam, respectivamente, a resistência de transferência de carga do eletrodo e a capacitância da dupla camada e CPE_3 é um elemento de fase constante relativo a componente difusional do eletrodo.

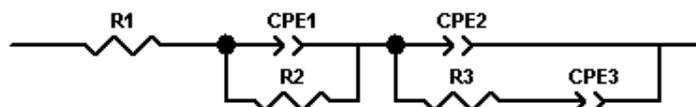


FIGURA 6. Circuito equivalente utilizado para realizar o *ajuste* dos dados de impedância do BCY20.

2.3.2 Determinação da energia de ativação do eletrólito sólido BCY20.

A condutividade elétrica do eletrólito foi determinada a partir das medidas de resistência e das dimensões da amostra. Os resultados estão apresentados na Figura 7 num gráfico tipo Arrhenius, que é uma representação do logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura, em graus Kelvin. A partir da inclinação da curva de ambos os gráficos da Figura 7, foi possível determinar o valor das energias de ativação para o transporte de cargas no eletrólito sólido BCY20. A energia necessária para promover o transporte de cargas na região intragranular foi determinada ser de 0,34 eV, ou 33,34 kJ/mol e a energia necessária para o transporte de cargas na região intergranular foi determinada ser de 0,82 eV ou, 79,91 kJ/mol.

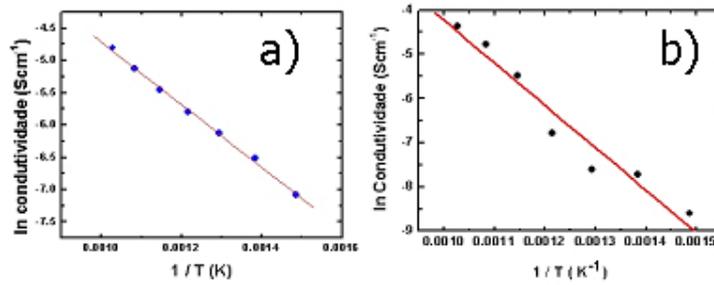


FIGURA 7. Gráfico tipo Arrhenius do eletrólito sólido BCY20 obtidos em atmosfera de ar. a) Região intragranular; a) Região intergranular.

2.3.3 Testes operacionais da célula a combustível unitária planar de óxido sólido em atmosfera de ETANOL

Os testes operacionais foram realizados em atmosfera de etanol em uma câmara de teste de célula unitária na temperatura de 670°C . A injeção de etanol na câmara de medidas foi realizada por meio da utilização de um sistema contendo etanol líquido, no qual era injetado nitrogênio gasoso sob pressão. Na saída deste sistema, o vapor de etanol arrastado pelo nitrogênio era direcionado para a câmara de medidas. Após a estabilização do sistema em atmosfera de etanol, (aproximadamente 2 horas), foram realizadas medidas de impedância eletroquímica na célula de configuração simétrica Pt / BCY20 / Pt. As medidas de impedância foram realizadas sob a faixa de frequência entre 1 MHz e 1 mHz, com amplitude do sinal de perturbação de 100 mV. O gráfico da resposta de impedância em atmosfera de etanol, a 670°C , está representado na Figura 8a. Para efeitos de comparação, foi realizada medida de impedância em atmosfera de nitrogênio gasoso, ver Figura 8b.

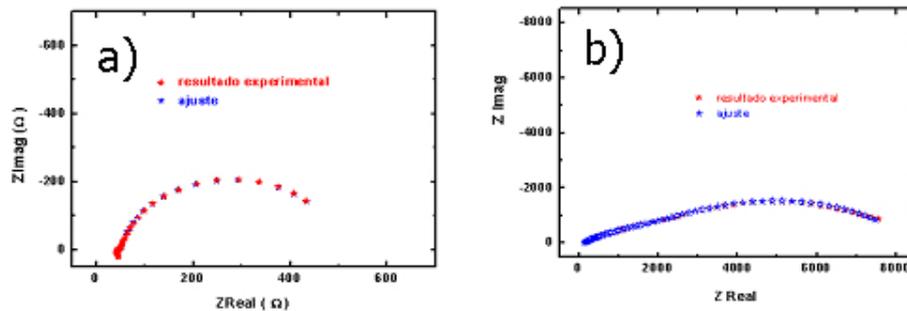


FIGURA 8. Espectro de impedância eletroquímica da célula de configuração simétrica Pt / BCY20 / Pt. a) em atmosfera de etanol; b) em atmosfera de nitrogênio.

Para analisar os resultados experimentais de impedância da Figura 8, foram utilizados modelos de circuitos equivalentes, resultando num diagrama conforme apresentado na Figura 9. Desta maneira, o diagrama de impedância pode ser explicado em termos de resistências e capacitâncias. No diagrama da Figura 9, L1 indica uma indutância no sistema, podendo ser atribuído a algum processo de adsorção durante o experimento. R1 representa a resistência intragranular do eletrólito sólido. A combinação paralela de R2 e CPE1 representa a interface intergranular, onde R2 representa a resistência no contorno de grão e CPE1 é um elemento associado à capacitância na interface grão-grão. Os elementos R3, R4, CPE2 e CPE3 estão associados a processos do eletrodo. Na Tabela 1 estão apresentados os resultados dos parâmetros obtidos para os elementos do circuito equivalente utilizado para ajustar os dados de impedância da Figura 8.

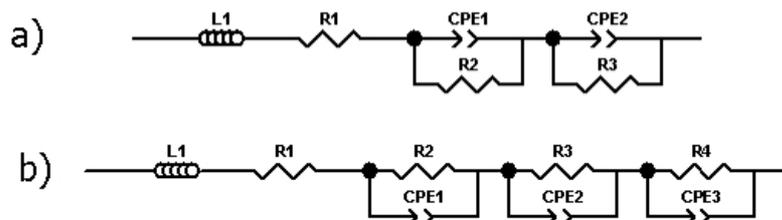


FIGURA 9. Diagrama de circuito equivalente para o sistema Pt / BCY20 / Pt. a) em atmosfera de etanol; b) em atmosfera de nitrogênio.

TABELA 1. Parâmetros obtidos pelo ajuste dos dados de impedância apresentados na Figura 7.

	L1	R1	R2	CPE1	n1	R3	CPE2	n2	R4	CPE3	n3
ETANOL	3,57E-6 H	43,77 Ω	13,33 Ω	1,95E-2 F	0,49	445,0 Ω	1,20E-2 F	0,94	–	-	-
N2	1,17E-5 H	132,2 Ω	30,28 Ω	3,26E-4 F	0,75	49,09 Ω	7,18E-3 F	0,26	567 Ω	2,15E-2 F	0,48

3.0 - CONCLUSÕES

Os resultados da síntese do eletrólito sólido condutor protônico mostram claramente que quando o tamanho das partículas são menores do que 100 nm e estão desagregadas, ocorrem à formação de grãos e contornos de grãos, características necessárias para um bom eletrólito sólido. Os resultados dos testes operacionais indicam claramente que em atmosfera de etanol, ocorre uma diminuição na resistência intragranular, devido à presença de hidrogênio na atmosfera, proveniente do etanol.

4.0 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Asano, K., Hibino, Iwahara, H. A Novel Solid Oxide Fuel Cell System Using the Partial Oxidation of Methane. J. Electroch. Soc. Vol. 142, no. 10, 1995, pg.3241-3245.
- (2) R. Muccillo, E.N.S. Muccillo, F.C. Fonseca, Y.V. França, T.C. Porfirio, D.Z. de Florio, M.A.C. Berton, C.M. Garcia. Development and Testing of Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells with Slurry-Coated Electrolyte and Cathode. J. Power Sources. Vol. 156, 2006, pg. 455-460.
- (3) F.A. Kroger, H.J. Vink, in: F. Seitz, D. Turnbull Eds. "Solid State Physics, vol. 3, Academic Press, New York, 1956, p. 307.
- (4) D.Z. de Florio, F.C. Fonseca, E.N.S. Muccillo, R. Muccillo. Materiais Cerâmicos para células a combustível. Cerâmica, 2004. Volume 50, p. 275-290.
- (5) Ficha padrão de difração número 81-1386 do Centro Internacional para dados de difração, Newtown Square, PA.

5.0 - DADOS BIOGRÁFICOS

Marcos Antonio Coelho Berton

Nascido em Campo Largo, PR em 02 de maio de 1964.

Doutorado (1998) e Mestrado (1994) em Ciências na área de Físico-Química pela UFSCar - São Carlos-SP, Graduação (1992) em Química – UFPR.

Empresa: Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento –LACTEC - desde 2001.

Pesquisador nível IV da Divisão de Materiais Inorgânicos do Departamento de Tecnologia de Materiais.

Consultor Ad Hoc do CNPq e Associado como Revisor de Trabalhos da SBPMat - Sociedade Brasileira de Pesquisas em Materiais.