

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN"
DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA

CONDUTIVIDADE SUPERÔNICA DE MEMBRANAS DE NASICON:
APLICAÇÃO EM ELETROLISADORES ALCALINOS

NEWTON PIMENTA NEVES JÚNIOR

*Este exemplar, compreendendo a
redação final da tese depositada,
foi entregue ao Instituto de Física por
representação da comissão avaliadora.*

*11FEV138
T.E.L.*

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Omar Teschke

A

Elizabeth, Rafael e Daniel

Aos meus pais

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Omar Teschke pela objetividade na orientação do trabalho.

Aos amigos do Lab. de Hidrogênio pelo apoio recebido, sem o qual não seria possível a execução deste trabalho; especialmente:

- * ao Carlos A. Bezerra pela perfeita execução de todo sistema mecânico: sistema eletrolítico, conjunto de auto-claves, fornos; e pelo apoio;
- * à Josiane A. Fidélis pelo preparo das soluções, dos eletrodos e cuidados dispensados à limpeza dos sistemas de testes; e também pelo apoio dedicado durante todo o período de ensaios;
- * ao William W. Lautenschlager pelo auxílio prestado nos cálculos computacionais;
- * ao Éder S. Magalhães pela edição primorosa da tese;
- * ao prof. Ennio P. da Silva pela leitura crítica dos originais.

A todo o pessoal do Dept. de Cristalografia pelo apoio recebido; em especial agradeço à prof. Iris C.L. de Torriani pelo auxílio teórico, e a Lelé, prof. Lucila e prof. Márcia pelos inúmeros difratogramas.

Ao prof. Fernando Calebeck e à prof. Inés Joekes, do Instituto de Química pelo auxílio e incentivo prestados no início do trabalho.

Ao prof. Pérsio de Souza Santos, do Inst. de Química da USP - São Paulo, pela orientação no preparo das amostras.

A Univ. Fed. de São Carlos, na pessoa do Walter Mariano, técnico do Lab. de Cerâmica, e à Angélica, bibliotecária, pela presteza com que me atenderam em diversas oportunidades.

Ao prof. Sérgio T. Button pelo auxílio prestado na prensagem de várias pastilhas; a Rita H.B.Jacon, pelos ensaios preeliminares realizados no microscópio eletrônico; ao Wilton Furquim pelos desenhos.

Ao pessoal da biblioteca da Física, sempre prestativo.

A todo o pessoal do Lab. de Interfaces: ao Júlio, Maurício, Luís, Roberto e ao prof. Davi.

A CAPES e FAPESP pelas bolsas concedidas.

Ao Lab. de Hidrogênio pelo suporte financeiro.

A todo pessoal da secretaria da Física, em especial a Maria Ignez S.R. Mocarzel pelo inestimável apoio prestado durante todos estes anos de pós-graduação.

* * *

2.3.3	As redes monoclinica e romboédrica.....	30
2.4	Condutores Superiônicos: O Sistema Nasicon	
2.4.1	Introdução.....	32
2.4.2	Requisitos para a condutividade superiônica.....	32
2.4.3	Dados sobre a família Nasicon.....	33

Capítulo III - TRABALHO EXPERIMENTAL: FABRICAÇÃO E TESTES DA PASTILHA
CERÂMICA DE NASICON COMO SEPARADOR

3.1	Introdução.....	37
3.2	Obtenção das Pastilhas Cerâmicas de Nasicon e sua Caracterização	
3.2.1	Obtenção das primeiras amostras.....	38
3.2.2	Análise das primeiras amostras de Nasicon.....	39
3.2.3	Geração de dados para identificação de fase.....	40
3.2.4	Providências para reduzir o excedente de ZrO_2	42
3.2.5	Método final de preparação das amostras.....	44
3.2.6	Caracterização das amostras e cálculo dos parâmetros de rede....	46
3.3	Os Sistemas de Teste	
3.3.1	Introdução.....	49
3.3.2	O sistema eletrolítico.....	49
3.3.3	O sistema de auto-claves.....	51
3.4	Resultados Experimentais	
3.4.1	Arranjo experimental para eletrólise.....	54
3.4.2	Obtenção das curvas V_{xi}	56
3.4.3	Correção da condutividade da membrana de Nasicon..	62
3.4.4	Ensaio de resistência química.....	67
3.4.5	Comparação do Nasicon com outros separadores.....	70

3.5 O Nasicon Verdadeiro.....	72
-------------------------------	----

Capítulo IV - CONCLUSÕES.....	74
-------------------------------	----

Bibliografia	76
--------------------	----

ANEXOS

Anexo I - Cálculo de Erros	A.1
----------------------------------	-----

Anexo II - Especificação dos Reagentes	A.3
--	-----

Anexo III- Tabelas com Dados Cristalográficos Teóricos do Sistema Nasicon..	A.4
--	-----

Anexo IV - Medida do Grau de Compactação de Cerâmicas	A.9
---	-----

RESUMO

A técnica de fabricação e as características do Nasicon são apresentadas neste trabalho; sua utilização como separador em eletrolisadores alcalinos também é investigada.

O composto $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ é um eletrólito sólido com alta condutividade elétrica maximizada para $x=2$. A alta difusão dos íons Na^+ nesses compostos deve-se a sua estrutura tridimensional aberta, em forma de esqueleto. O composto $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_{12}$ foi fabricado segundo técnicas convencionais de cerâmica, e caracterizado por difratometria de raios-X. A caracterização como separador foi feita pela técnica da corrente pulsada, medindo-se a perda ôhmica da membrana para diferentes correntes. Os testes desenvolveram-se num sistema fechado, contendo uma solução de NaOH 30% m/m; a temperatura variou de 100 a 180°C e a pressão atingiu até 6,5 Kgf/cm^2 . A perda ôhmica introduzida pelo $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_{12}$ operando a 180°C foi de 590 mV a 500 mA/cm^2 , para uma membrana de 1,1 mm de espessura.

ABSTRACT

The fabrication techniques and characteristics of Nasicon are reported in this work; its use as separator in high temperature alkaline water electrolyzers is also investigated.

The compound $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ is a solid electrolyte with high conductivity maximized for $x=2$. Its fast Na^+ -ion diffusivity is related to its open, three-dimensional skeleton framework. The compound $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ was made by conventional ceramic techniques, and characterized by X-ray diffractometry. Its characterization as a separator had been made by the current-interruption technique. The ohmic loss caused by the membrane was measured for different currents. The tests were made in a closed system, with a NaOH 30% w/w solution; the temperature range was 100 to 180°C with pressures up to 6,5 Kgf/cm². The ohmic loss introduced by the $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ operating at 180°C was 590 mV with 500 mA/cm² for a 1,1 mm membrane thick.

INTRODUÇÃO

Além de ser um reagente químico insubstituível em determinadas aplicações, o hidrogênio é um ótimo agente redutor utilizável em inúmeros processos industriais. Apesar de conhecido desde o Séc. XVI, o hidrogênio só passou a apresentar interesse industrial a partir do desenvolvimento da síntese da amônia em 1913. No entanto, a expansão da produção e utilização em larga escala tornaram-se possíveis apenas depois da 2a. Guerra Mundial (1939-1945) em decorrência do grande impulso tecnológico que reduziu os custos de produção e também aos baixos preços do gás natural, uma de suas principais fontes. Desde então, o consumo aumentou exponencialmente de $0,18 \times 10^6$ ton em 1945 para $23,01 \times 10^6$ ton em 1973 [1]. A Fig. 1.1 mostra a evolução do consumo mundial do hidrogênio, podendo-se observar que no período 1965-1973 o aumento situou-se na faixa dos 15% ao ano. As estimativas no caso brasileiro para o período 1975-1984, excetuando-se os anos de crise de 81 a 83, apontam para uma evolução de consumo da mesma ordem: 14% ao ano (Fig. 1.2) [1]. Atualmente, estima-se que o Brasil seja responsável por 0,7% do hidrogênio consumido a nível mundial, um valor considerado modesto para o nível atual da economia [1]. Desse total, a produção de amônia é responsável por cerca de 75%; outras atividades que consomem grandes quantidades de gás são: refino de petróleo (10%), siderurgia (4%) e produção de metanol (4%). Além desses, pode-se citar inúmeros outros pequenos e médios consumidores: indústria químicas e farmacêuticas, metalúrgicas e siderúrgicas, alimentícias, de lâmpadas, de microeletrônica e laboratórios de pesquisa.

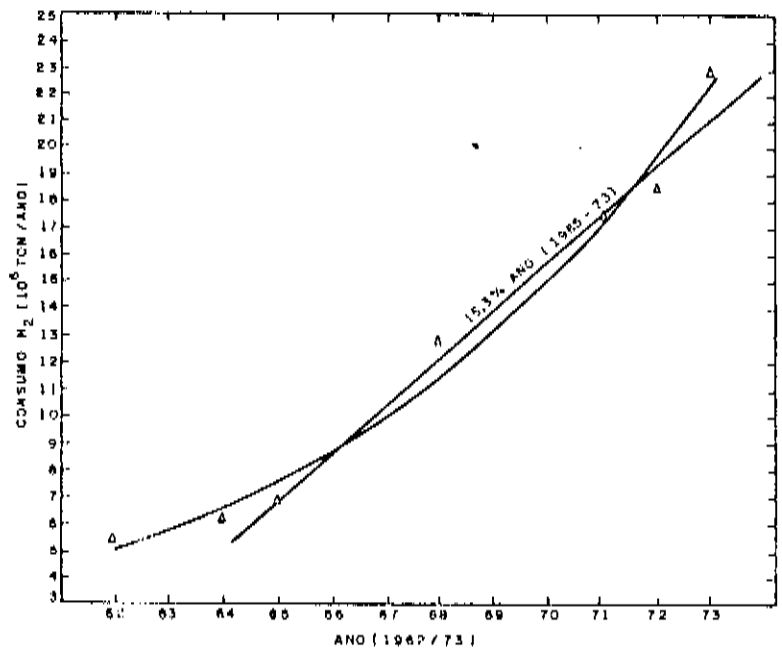


Fig. 1.1 Evolução do consumo mundial de hidrogênio [1].

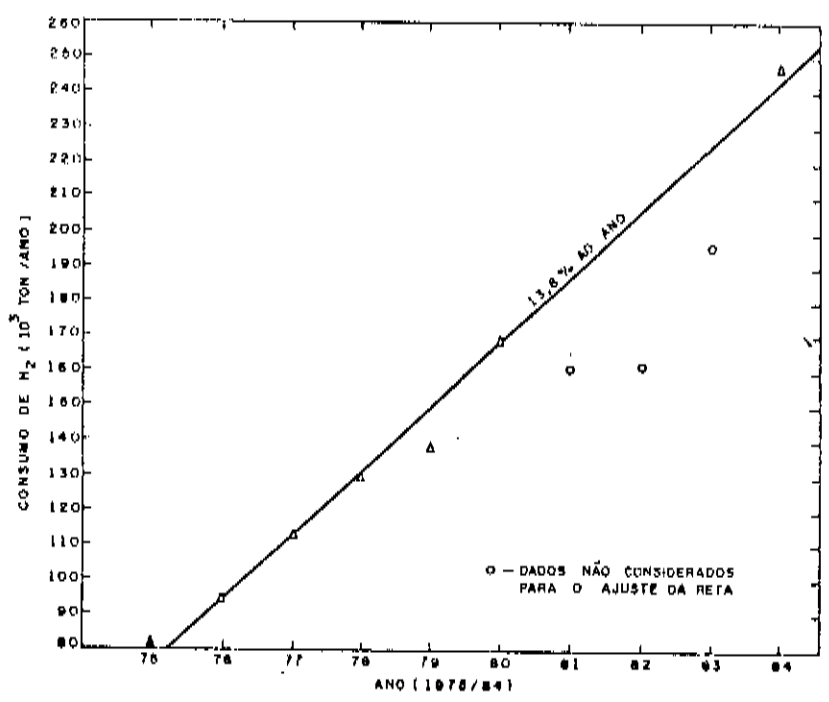


Fig. 1.2 Evolução do consumo brasileiro de hidrogênio [1].

Em escala mundial, observa-se que a quantidade total de hidrogênio armazenada é irrisória quando comparada com as quantidades produzidas e consumidas desse gás. A produção e o consumo são feitas no mesmo local de forma coordenada, o que elimina a necessidade de transporte e estocagem [2]. Apenas os pequenos consumidores são abastecidos com hidrogênio estocado a alta pressão em vasos cuja capacidade varia de 8 Nm³ de gás (cilindros de 40 l) até 1000 Nm³, para cilindros montados em carretas rodoviárias. No Brasil, como o frete é uma das principais parcelas no custo do gás assim distribuído, a instalação de plantas de geração de hidrogênio pode se constituir numa solução economicamente viável para muitas dessas indústrias.

Dentre os processos de produção de hidrogênio destacam-se os seguintes:

- * reforma a vapor de hidrocarbonetos leves: metano, nafta, GLP, etc.
- * oxidação parcial de hidrocarbonetos pesados
- * oxidação parcial de carvão
- * eletrólise da água

Produções massivas de gás, em geral, são feitas a partir de hidrocarbonetos e as instalações exigidas, como em qualquer processo petroquímico, são de porte avantajado e de alta complexidade. O hidrogênio assim produzido possui diversos contaminantes e não pode ser utilizado em algumas aplicações como na indústria de produtos alimentícios, a farmacêutica e a de microeletrônica. Nestes casos, utiliza-se o hidrogênio eletrolítico (99% puro) cujas impurezas são apenas o O₂, H₂O e N₂. No caso específico da microeletrônica o nível total de contaminantes admissível para o gás que chega à indústria é de apenas alguns ppm (partes por milhão); antes do uso final é feita uma nova purificação diminuindo as impurezas para níveis de ppb (partes por bilhão).

As plantas para produção de hidrogênio eletrolítico, dependendo da tarifa elétrica, podem competir com as plantas de reforma a vapor de hidrocarbonetos para vazões de até 1000 Nm³/h, aproximadamente, apresentando as seguintes vantagens: alta qualidade do gás, simplicidade de operação e continuidade de operação por longos períodos sem a necessidade de manutenção. O maior obstáculo ao uso do hidrogênio eletrolítico é a tarifa de energia elétrica que onera muito os custos de produção, problema que poderia ser solucionado com a adoção de algumas medidas políticas de incentivo ao setor, ou então com uma melhoria da eficiência do eletrolisador. Assim sendo, atualmente, as pesquisas visam desenvolver equipamentos mais eficientes, baratos e menos volumosos. Um aumento substancial na eficiência do eletrolisador é obtido com a elevação de sua temperatura de operação acima dos 100°C, mas isso acarreta diversos problemas de materiais. O maior deles diz respeito ao separador dos gases, atualmente de asbesto, que se deteriora em meios cáusticos acima dos 90°C [3], comprometendo seriamente a segurança do processo. A operação constante do eletrolisador alguns graus acima da temperatura recomendada é suficiente para diminuir vários anos de vida útil do separador de asbesto, cuja expectativa de vida é de 10 anos. Diversos tipos de separadores vem sendo testados, alguns com relativo sucesso. Este trabalho descreve a tentativa de se usar uma cerâmica condutora superiônica como membrana separadora em eletrolisadores avançados operando a altas temperatura.

2) FUNDAMENTOS

2.1 Eletrólise da Água

2.1.1 Introdução teórica

Denomina-se eletrólise a todo processo desenvolvido num sistema químico onde reações são desencadeadas a partir da aplicação de uma força eletromotriz gerada por uma fonte de tensão externa a esse sistema. O fornecimento da tensão é feito através de eletrodos em cujas superfícies ocorrerão as reações desde que haja um meio condutor iônico entre eles e que a tensão aplicada esteja acima de um determinado valor, característico para cada sistema químico. No caso da água, o processo eletrolítico que resulta em sua decomposição desenvolve-se em presença de um eletrólito aquoso, com dois eletrodos supostamente inertes imersos onde ocorrerão evoluções de H_2 (no catodo) e O_2 (no anodo). Como os meios ácidos mostraram-se muito agressivos aos materiais constituintes do eletrolisador, passou-se a utilizar quase exclusivamente eletrólitos alcalinos, com larga preferência pelo KOH, devido a sua alta condutividade, seguido pelo NaOH. O processo de decomposição eletrolítica da água em meio alcalino está esquematizado na Fig.2.1, onde V é a voltagem entre os dois eletrodos.

As reações químicas de evolução de hidrogênio e oxigênio na eletrólise da água são auxiliadas pelas superfícies catalíticas dos eletrodos. Em presença de um eletrólito alcalino, a reação do catodo para a maior parte dos substratos metálicos desenvolve-se, em duas etapas [4].

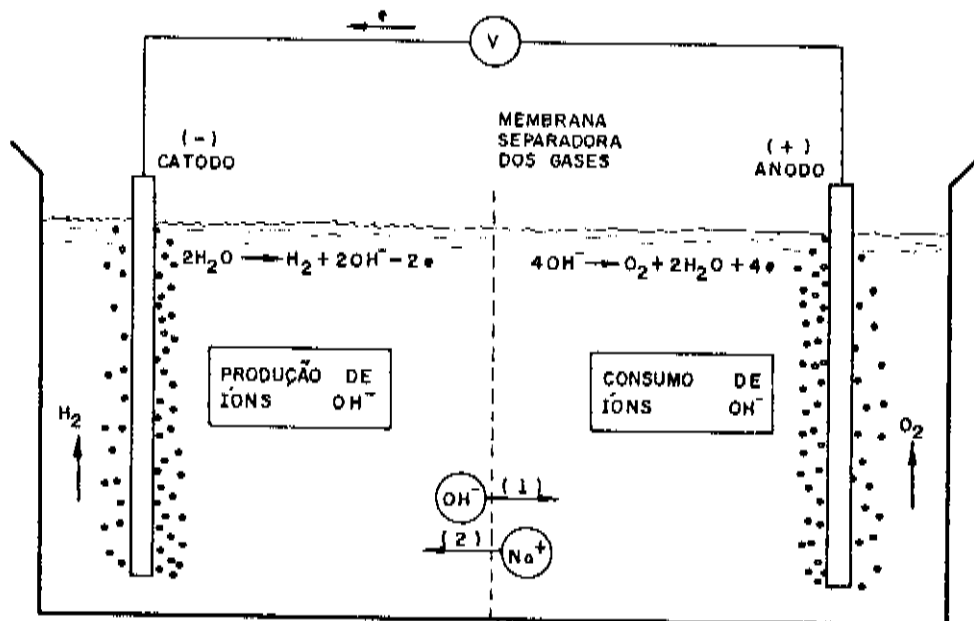
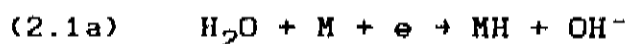


Fig. 2.1 Representação esquemática da eletrólise da água em meio alcalino tendo o NaOH como eletrólito.

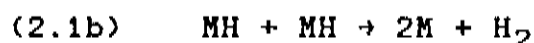
Caso 1: o separador é de algum material poroso, como o asbesto, que permite a passagem dos íons em solução (Na^+ e OH^-).

Caso 2: o separador é um sólido condutor iônico como o Nasicon, que permite a passagem seletiva dos íons Na^+ .

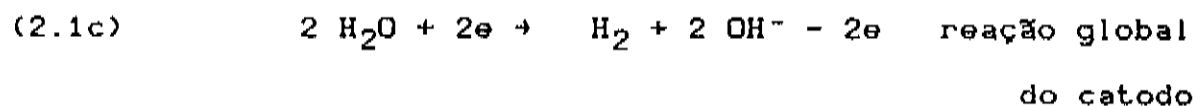
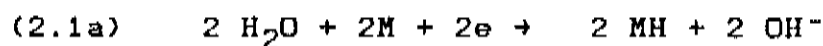
Na primeira etapa as moléculas de água reagem com o metal (M) da superfície catalítica do eletrodo (descarga) produzindo íons hidroxila e átomos de hidrogênio que serão adsorvidos pelo metal, segundo a reação [4]:



Há dois mecanismos propostos para a segunda etapa da reação, que envolve a dessorção dos átomos de hidrogênio do metal [4]. O primeiro deles é chamado de **dessorção química** ou **recombinação de Tafel**, representado pela equação [4]:



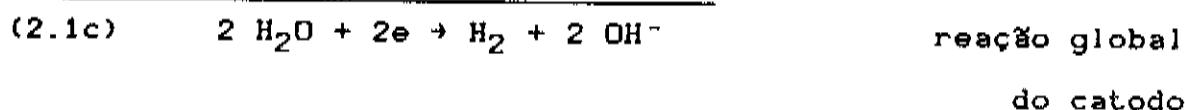
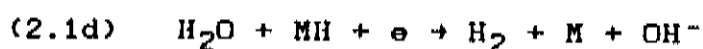
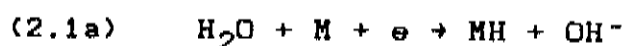
Essas duas reações resultarão na seguinte reação global do catodo:



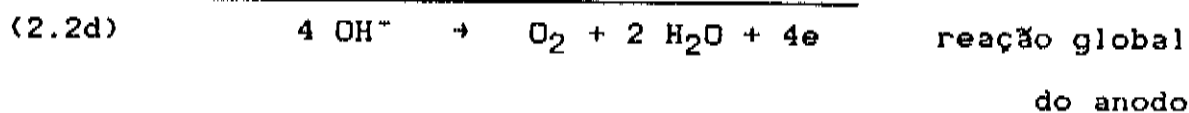
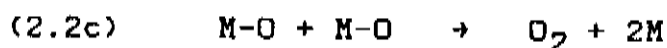
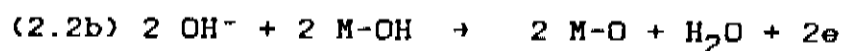
Outro mecanismo proposto para a segunda etapa do processo, considerado mais eficiente na remoção do hidrogênio adsorvido [5], é chamado de **dessorção eletroquímica** [4] ou **reação de Heyrovsky**, e é representado pela equação:



e a reação global do catodo será a mesma do caso anterior:



Para o anodo as reações são mais complexas que para o catodo, envolvendo a transferência de 4 elétrons. Um dos mecanismos propostos para evolução do oxigênio em anodos de níquel é [6]:



A soma das equações 2.1c e 2.2d resulta na equação global de decomposição da água:



A membrana separadora dos gases utilizada convencionalmente é um tecido de asbesto que permite a passagem dos íons em solução, como sugerido na Fig. 2.1. No caso de ser utilizada uma membrana separadora que permita apenas a passagem de cátions, e supondo que o eletrólito seja o NaOH, as reações nos eletrodos serão as mesmas já apresentadas. O íon migrante será, então, o Na^+ , como sugerido na Fig. 2.1.

Pode-se calcular os parâmetros envolvidos na eletrólise da água a partir dos conceitos termodinâmicos da Energia Livre de Gibbs (G), da Entalpia (H) e da Energia Interna (U), onde:

$$(2.4) \quad G = H + TS$$

$$(2.5) \quad H = U + pV$$

$$(2.6) \quad \Delta U = Q - W$$

onde T = temperatura V = volume
 S = entropia Q = quantidade de calor cedida ao sistema,
 p = pressão W = trabalho executado pelo sistema

Como G , H e U são funções de estado, pode-se escrevê-las na forma diferencial o que, na prática, equivaleria a uma variação infinitesimal do sistema:

$$(2.4a) \quad dG = dH - d(TS)$$

$$(2.5a) \quad dH = dU + d(pV)$$

$$(2.6a) \quad dU = dQ - dW$$

Os principais parâmetros do eletrolisador são a tensão reversível e tensão termoneutra cujas definições serão apresentadas a seguir, juntamente com a dedução de suas expressões.

2.1.2 Tensão reversível (E_{rev})

A tensão mínima exigida para a decomposição da água num processo reversível denomina-se tensão reversível (E_{rev}) e está associada à variação da Energia Livre de Gibbs (ΔG) que ocorre no processo, ou seja [7]:

$$(2.7) \quad E_{rev} = - \Delta G/nF$$

onde $nF = 1930002 \text{ J/mol.V} = n \times$ de elétrons transferidos na reação (no caso, 2) vezes a constante de Faraday [8].

Partindo das equações gerais Eq. 2.4 e 2.6 deduz-se que:

$$(2.8) \quad dG = dQ - dW + d(pV) - d(TS)$$

Considerando um processo reversível, vale a equação:

$$(2.9) \quad dQ = TdS = \text{calor reversível}$$

Se, além disso, a pressão e a temperatura mantiverem-se constantes, a Eq.2.8 fica:

$$(2-10) \quad dG = TdS - dW + pdV - TdS$$

$$(2-10) \quad dG = -dW + pdV$$

Mas, dW é uma variação infinitesimal do trabalho total realizado pelo sistema englobando o trabalho mecânico, no caso igual a pdV , mais o trabalho elétrico (dW_{el}), ou seja,

$$(2.11) \quad dW = pdV + dW_{el} \quad \text{que aplicada à Eq. 2.10 resulta:}$$

$$(2.12) \quad dG = -dW_{el}$$

Como G é função de estado pode-se integrar a forma diferencial para obter:

$$(2.13) \quad \Delta G = -W_{el}$$

Portanto, num processo termodinâmico reversível a p e T constantes, o trabalho elétrico máximo (ou reversível) realizado pelo sistema é igual à variação da Energia Livre de Gibbs, com sinal negativo. O trabalho elétrico desenvolvido quando n moles de elétrons atravessam uma diferença de potencial E é:

$$(2.14) \quad W_{el} = n F E \quad \text{onde } F \text{ é a constante de Faraday.}$$

Então, das Eq. 2.13 e 2.14: $E = - \Delta G/nF$, ou então

$$(2.15) \quad E_{rev} = - \Delta G/nF$$

onde E_{rev} é a tensão reversível ou tensão teórica mínima para a eletrólise da água. A Fig. 2.2 apresenta os valores teóricos de E_{rev} em função da temperatura de operação da célula no item 2.1.4.

2.1.3 Tensão termoneutra (V_{tn})

A tensão mínima para que a eletrólise da água ocorra num processo adiabático é chamada tensão termoneutra e está associada à variação de Entalpia do sistema químico [7]. Pode-se calcular a variação da Entalpia num processo reversível (onde vale a Eq. 2.9) à p e T constantes, partindo-se da Eq. 2.4a, para obter:

$$(2.16) \quad dG = dH - dQ$$

Como G e H são funções de estado pode-se integrar a forma diferencial para concluir que:

$$(2.17) \quad \Delta G = \Delta H - Q \quad \text{que aplicada à Eq. 2.15 resulta em}$$

$$(2.18) \quad E_{rev} = -(\Delta H - Q)/nF$$

Mas, para a eletrólise ocorrer a uma velocidade prática, a tensão V que excita os eletrodos deve exceder a tensão reversível E_{rev} . A diferença $(V - E_{rev})$ é necessária para vencer a sobre-tensão nos eletrodos mais uma perda ôhmica no eletrólito e membrana separadora, e resultará num trabalho elétrico (W_1) que será dissipado dentro da célula como um calor irreversível (Q_1). Então, supondo que n moles de elétrons atravessassem a diferença de potencial $(V - E_{rev})$, pode-se escrever:

$$(2.19) \quad \begin{aligned} Q_1 &= W_1 = nF(V - E_{rev}) \\ V &= E_{rev} + Q_1/nF \end{aligned}$$

Aplicando-se a Eq. 2.18 a essa equação obtém-se:

$$(2.20) \quad V = -(\Delta H - Q - Q_1)/nF$$

Se a tensão aplicada à célula for igual a $-\Delta H/nF$ a Eq. 2.20 será reduzida a:

$$(2.21) \quad Q + Q_1 = 0$$

ou seja, todo o calor reversível necessário para que a eletrólise ocorra será gerado pela própria ineficiência da célula na forma de calor irreversível, podendo ser calculado pela Eq. 2.19. Assim, quando isso acontece tem-se que:

$$(2.22) \quad V_{tn} = - \Delta H/nF$$

A esse valor dá-se o nome de tensão termoneutra (ou tensão ΔH) pois o sistema não precisa trocar calor com o meio ambiente para operar.

A Fig. 2.2 apresenta os valores teóricos de V_{tn} em função da temperatura de operação da célula no item 2.1.5.

2.1.4 O gráfico dos valores teóricos de V_{tn} e E_{rev}

A Fig.2.2 apresenta os valores teóricos de V_{tn} e E_{rev} em função da temperatura [7]. O gráfico está dividido naturalmente em três partes de acordo com o valor de tensão V :

Região I ($V < E_{rev}$): se a tensão V for menor que a tensão reversível estipulada para uma determinada pressão e temperatura, a eletrólise não ocorrerá.

Região II ($E_{rev} < V < V_{tn}$): neste intervalo a eletrólise ocorre, mas o processo é endotérmico. Portanto, para que as reações de evolução dos gases ocorram numa velocidade prática, é necessário que se forneça uma energia térmica (no mínimo) equivalente a $nF(V_{tn} - V)$.

Região III ($V > V_{tn}$): neste caso, a tensão aplicada é suficiente para suprir todos os gastos energéticos do eletrolisador, tanto na forma de energia elétrica quanto na forma de calor, e ocorrerá a eletrólise.

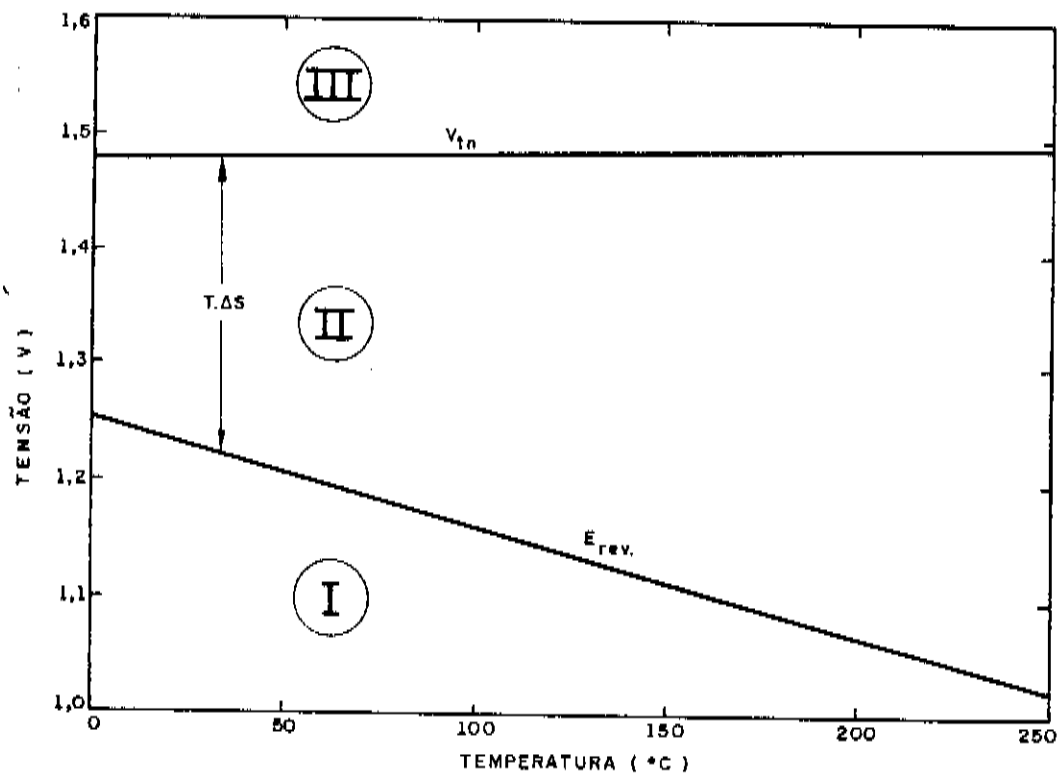


Fig. 2.2 Tensão reversível e tensão termoneutra calculadas teoricamente [7].

2.1.5 Eficiência térmica

A eficiência térmica do eletrolizador é definida usualmente pela razão: Entalpia do hidrogênio (ΔH) pela energia gasta na eletrólise [7], ou seja:

$$(2.23) \quad \delta = \Delta H / nFV = V_{tn} / V$$

Como a eletrólise da água pode ocorrer no intervalo $E_{rev} < V < V_{tn}$, região II da Fig. 2.2, eficiências térmicas acima de 100% são possíveis. Nestas condições o meio ambiente deve suprir o calor necessário à complementação do balanço energético do eletrolizador.

**

2.2 Eletrolisadores

2.2.1 Eletrolisadores alcalinos convencionais

Há dois tipos básicos de eletrolisadores de água convencionais: o tipo tanque ou unipolar e o filtro-prensa ou bipolar. Ambos são constituídos pelo agrupamento de células individuais justapostas, catodo e anodo intercalados, ligadas em paralelo no tipo unipolar e em série no tipo bipolar, Fig. 2.3a e b. Entre cada par de eletrodos existe um tecido de asbesto responsável pela separação das bolhas de H_2 e O_2 evoluídas no catodo e anodo respectivamente. A temperatura típica de operação dessas células varia de 70 a 90°C pois a temperaturas mais elevadas há rápida destruição do asbesto pelo eletrólito, normalmente uma solução de KOH 30% m/m. Células unipolares operam com densidades de corrente por volta de 150 mA/cm² e as bipolares de 200-300 mA/cm², ambas com um gasto energético de 4,5 a 5 kWh/Nm³H₂. As células unipolares são indicadas para pequenas demandas (até 100 Nm³/h), são de fácil manutenção mas muito volumosas. As células bipolares são indicadas para maiores demandas (mais de 100 Nm³/h), são menos volumosas e de manutenção mais difícil. Sua maior vantagem é utilizar menores correntes a tensões mais elevadas, barateando o custo do retificador de corrente e controles, além de exigir menores barramentos de cobre ligando os eletrolisadores da planta. Recentemente a Noranda (Noranda Mines Limited, Canadá) desenvolveu um sistema híbrido que reúne algumas vantagens das duas configurações de eletrolisadores convencionais, mas ainda não se tem informações completas acerca de seu funcionamento.

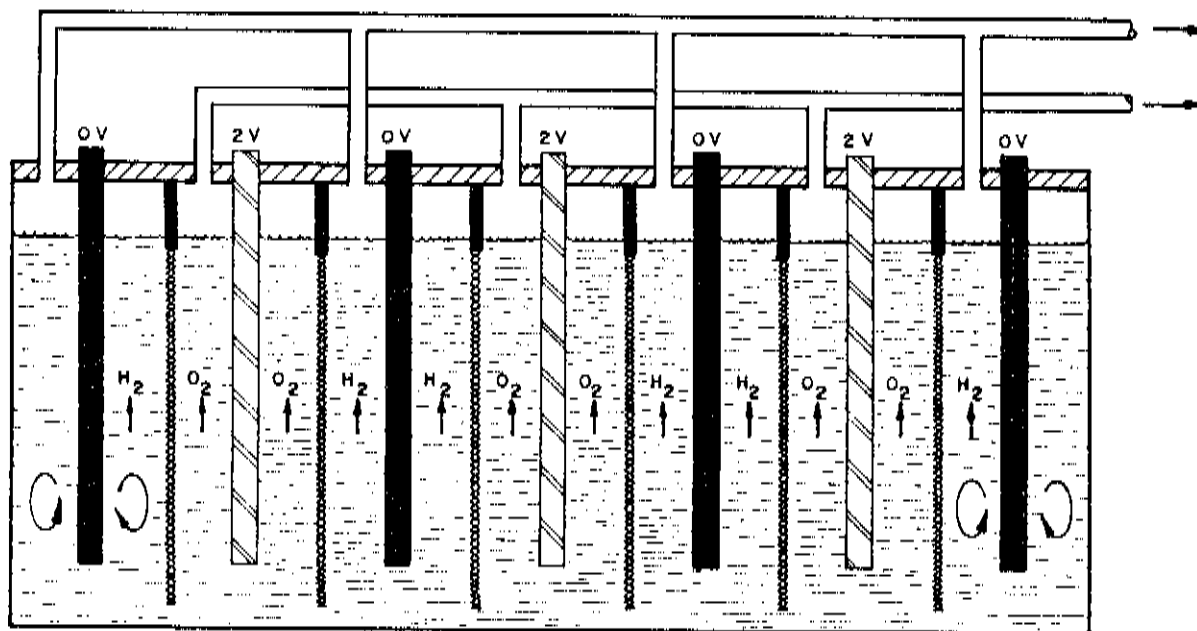


Fig. 2.3 Diagrama esquemático de um eletrolisador tipo tanque.

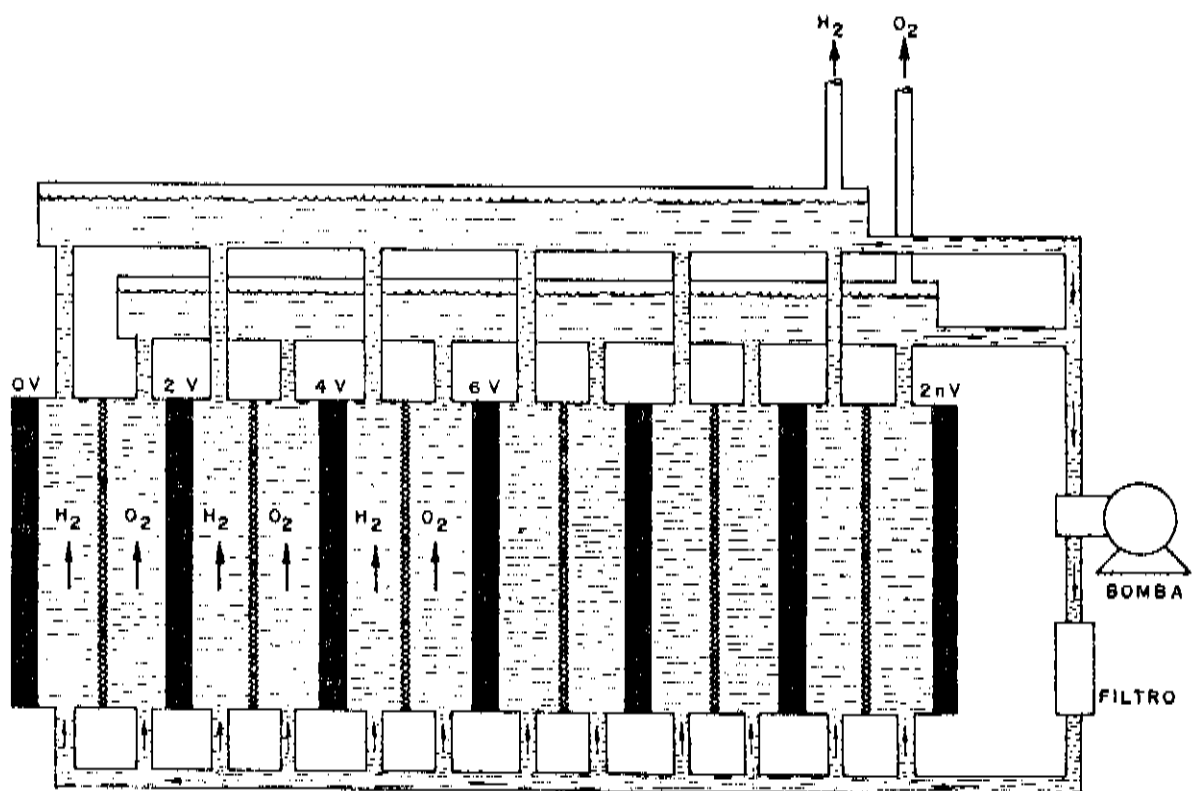


Fig. 2.4 Diagrama esquemático de um eletrolisador tipo filtro-prensa.

Normalmente, os eletrodos dos eletrolisadores bipolares recebem uma camada níquel (de 5-50 μm , de espessura) para protegê-los do meio cáustico em que estão mergulhados e que serve também de superfície catalítica para as reações de evolução dos gases.

2.2.2 Eletrolisadores avançados

Os eletrolisadores avançados tiveram sua origem nas células de combustível produzidas pela General Electric para o programa espacial norte-americano (Projeto Gemini, 1960) [7]. Eles apresentam uma configuração tipo filtro-prensa e suas principais vantagens estão na eficiência e no alto grau de compactação, pois operam na faixa dos 100°C e com elevada densidade de corrente (de 0,5 a $1\text{A}/\text{cm}^2$). Os eletrodos tem alta área específica e diferentes tipos de metais, nobres ou não, são utilizados como catalisadores. Mas, o componente que melhor caracteriza a tecnologia avançada é o separador dos gases; o qual pode ser dividido em três diferentes tipos:

- * diafragmas (para baixas e médias temperaturas)
- * membranas trocadoras de íons (para baixas e médias temperaturas)
- * membranas para altas temperaturas

A seguir será dado um pequeno resumo acerca do atual estágio de desenvolvimento dessas membranas.

Diafragmas são separadores porosos que permitem a passagem do eletrólito e impedem a passagem dos gases, como no caso convencional. Para serem utilizados em eletrolisadores avançados precisam ser estáveis no eletrólito (normalmente uma solução de KOH ou NaOH 30% m/v) acima dos 100°C. Dentre os materiais já testados estão o teflon poroso [9] (ver Fig. 3.8), o teflon poroso impregnado com titanato de potássio [10], o teflon irradiado [11] e o níquel sinterizado [12]. Mas, apenas a de teflon com titanato de potássio, produzida pelos japoneses, já atingiu o estágio de comercialização.

Membranas trocadoras de íons são separadores que permitem a passagem seletiva de íons. Até o presente momento, apenas dois tipos de separadores apresentaram resultados práticos, a saber: a membrana SPE (Solid Polymer Electrolyte), desenvolvida e comercializada pela DuPont com o nome Nafion; a IME (Inorganic Membrane Electrolyte), desenvolvida pelos belgas [13].

A SPE (Solid Polymer Electrolyte) [7] é uma membrana trocadora de íons constituída por um polímero que funciona como eletrólito sólido. Essa membrana apresenta uma estrutura similar a do teflon, onde alguns grupos fluorônicos foram substituídos por grupos sulfônicos. A condutividade iônica resulta da mobilidade dos cátions que se locomovem através do polímero passando de um grupo sulfônico a outro. Na forma original os grupos funcionais estão na forma ácida, e a membrana é condutora de prótons hidratados. Quando devidamente tratada a membrana permite o transporte de outros cátions [14] (K^+ , Na^+ , dentre outros) e diz-se que ela está na forma salina. A General Electric, foi a precursora no uso desse tipo de membrana em eletrolisadores [7].

A IME (Inorganic Membrane Electrolyte) [13] é uma membrana trocadora de íons fabricada a partir de um agente inorgânico (condutor 18-

nico), aglutinado com o auxílio de um agente orgânico. Esse tipo de membrana foi desenvolvido na Bélgica, e apresentou resultados promissores nos primeiros testes [13]. O agente inorgânico é o ácido poliantimônico e o agente orgânico uma matriz polissulfônica [15]. As membranas são bastante delgadas com espessuras variando de 0,2 a 0,4 mm. Essas membranas ainda não atingiram o estágio de comercialização.

A tecnologia de membranas para altas temperaturas está num estágio inicial de desenvolvimento. Essas membranas são óxidos cerâmicos do tipo ZrO_2/Y_2O_3 , e são condutores de ânions O^{2-} [16, 17]; sua condutividade só atinge valores práticos a temperaturas em torno dos $1000^\circ C$. Conceitualmente, esse tipo de eletrólise é o que proporciona maior economia em termos de energia elétrica [16], pois a sobre-tensão nos eletrodos é praticamente eliminada.

2.2.3 Uma nova proposta de separadores

A maior parte dos eletrolisadores alcalinos da atualidade utilizam diafragmas porosos que permitem a passagem do eletrólito e evitam que as bolhas de gás produzidas nos compartimentos do anodo e catodo se misturem. Muitos desses diafragmas não apresentam estabilidade química em presença de eletrólitos concentrados - em geral o KOH 30% m/m - acima dos $100^\circ C$. Levando-se em conta o fato de que a temperaturas mais elevadas há uma diminuição significativa na sobre-tensão dos eletrodos e na resistividade do eletrólito, um razoável ganho na eficiência do eletrolisador pode ser obtido com o aumento de sua temperatura de operação. Assim, os novos materiais separadores devem permitir a operação do ele-

trolisador acima dos 100°C. Dentre os materiais possíveis de serem utilizados como separador estão os eletrólitos sólidos, os quais podem proporcionar perfeita separação dos gases devido a sua baixa porosidade. Além disso, o material deve ter as seguintes propriedades antes de ser considerado um separador em potencial:

- * estabilidade química quando imerso no eletrólito
- * alta condutividade iônica;
- * baixa condutividade eletrônica;
- * baixa porosidade;
- * resistência mecânica alta;
- * baixo custo.

Eletrólitos sólidos são materiais que permitem a passagem seletiva de apenas um tipo de íon (em geral, um íon alcalino). Dentre os eletrólitos sólidos que podem servir como separador em eletrolisadores avançados estão os **condutores superiônicos**, os quais até hoje não haviam sido testados para esse fim. Dos condutores superiônicos conhecidos na época do início do trabalho, o que reunia as características mais adequadas ao uso como separador era o Nasicon. Comparado à β -alumina, seu mais direto competidor, as vantagens do Nasicon são as seguintes [18]:

- * o Nasicon não aceita em seus espaços intersticiais moléculas como a de água, que bloqueiam o transporte dos íons alcalinos, como ocorre na β -alumina.
- * condutividade iônica tridimensional e uma densidade de sítios para os íons Na^+ que é o dobro da encontrada na β -alumina - que possui condutividade bidimensional.

* processo de fabricação a temperaturas em torno dos 1200°C, substancialmente abaixo dos 1500°C necessários para as β -aluminas.

O Nasicon é um condutor cerâmico superiônico com alta condutividade do íon Na^+ ($0,2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 300°C, comparável com a da β -alumina [18]) que poderia ser utilizado em eletrolisadores tendo o NaOH como eletrólito. Neste caso a migração iônica através da membrana é feita pelos íons Na^+ , pois os íons hidroxila não podem atravessá-la. As reações de evolução dos gases nos eletrodos (Eq. 2.1, Eq. 2.2), no entanto, permanecem inalteradas. O composto testado foi o $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{P}_{12}\text{O}_{12}$, membro do sistema Nasicon cuja fórmula geral é: $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$.

2.2.4 Tensão prática de operação

Os eletrolisadores industriais operam com densidades de corrente variando de 150 a 300 mA/cm², portanto, longe de um situação de equilíbrio termodinâmico. Para atingir correntes dessa ordem é necessário elevar a tensão de operação do eletrolisador (V) acima de V_{tn} . A energia correspondente à diferença de tensão $V - E_{rev}$ é toda dissipada na forma de calor, sendo que parte dessa energia - $(V_{tn} - E_{rev}) \cdot I$ - é utilizada para complementar o balanço energético do eletrolisador (item 2.1.4). Porém, uma parte da energia - $(V - V_{tn}) \cdot I$ - deve ser eliminada por refrigeração a fim de que a temperatura do eletrolisador mantenha-se dentro dos limites de operação. A tensão prática de operação do eletrolisador é superior a V_{tn} devido aos seguintes fatores [19]:

- * **sobre-tensão no catodo (N_c):** devido a não reversibilidade da reação no catodo, e devido à concentração;
- * **sobre-tensão no anodo (N_a):** devido a não reversibilidade da reação no anodo, e devido à concentração;
- * **perda por polarização (R_{pI}):** devido à polarização do eletrólito (fora da dupla camada) quando a corrente é diferente de zero;
- * **perda ôhmica no eletrólito (R_I):** devido à resistência do eletrólito à passagem de corrente;
- * **perda ôhmica no separador (R_{sI}):** devido à resistência do separador à passagem de corrente;
- * **sobre-tensão no separador (N_s):** devido às diferentes concentrações na interface eletrólito/separador.

Então, a tensão de operação (V) do eletrolisador pode ser equacionada como sendo:

$$(2.24) \quad V = E_{rev} + N_c + N_a + R_{pI} + R_I + R_{sI} + N_s$$

onde

- E_{rev} = tensão reversível de decomposição da água, V
- N_c = sobre-tensão no catodo, V
- N_a = sobre-tensão no anodo, V
- R_{pI} = perda por polarização no eletrólito, $\Omega.A$
- R_I = perda R_I no eletrólito, $\Omega.A$
- R_{sI} = perda R_I no separador, $\Omega.A$
- N_s = perda por concentração devido ao separador, V
- I = corrente, A

Atualmente, as pesquisas tecnológicas na área do hidrogênio tem por objetivo o desenvolvimento de eletrodos e membranas que operem a densidades de corrente acima dos 300 mA/cm^2 com uma sobre-tensão total abaixo dos 500 mV , o que resultaria numa tensão total de operação em torno de $1,7 \text{ V}$. A tensão termoneutra para a eletrólise da água a 80°C está por volta dos $1,5 \text{ V}$ (Fig. 2.2), o que corresponde a uma eficiência térmica de aproximadamente 85% (Eq. 2.23).

2.2.5 Medidas eletroquímicas pela técnica de corrente pulsada

Um experimento galvanostático típico para avaliação dos componentes de tensão de uma célula eletrolítica (eletrodos e separador) consiste em forçar a passagem de um corrente contínua entre os dois eletrodos e medir com um voltímetro de alta impedância a tensão estabelecida entre eles. Essa diferença de potencial é resultado da soma de várias parcelas como foi descrito na Eq. 2.24. Para uma correta avaliação do comportamento dos eletrodos ou do separador é necessário que se elimine a contribuição resistiva devido ao eletrólito, o que normalmente se faz através da instalação de eletrodos de referência. Na caracterização do eletrodo (WE) instala-se o eletrodo de referência próximo a sua superfície e mede-se a diferença de potencial estabelecida entre ele (WE) e o eletrodo de referência. No caso do separador, devem ser instalados dois eletrodos de referência próximos a sua superfície (um de cada lado), e a medida da diferença de potencial é feita entre eles. Mas esse procedimento não soluciona completamente o problema, principalmente quando se trabalha com altas densidades de corrente [19]. Uma técnica para deter-

minar a contribuição resistiva (ou para eliminá-la quando se investiga o eletrodo) consiste em interromper a corrente durante um certo intervalo de tempo; a perda RI será nula nesse intervalo já que $I=0$, e a medida de potencial é feita antes que a dupla camada da superfície do eletrodo se rearranje. Com base nesse princípio foi construído no Laboratório de Interfaces da UNICAMP um equipamento, denominado **caracterizador de superfície** [20], que permite a medida de potencial sem perda RI de cada um dos eletrodos em relação a um eletrodo de referência, a perda RI ou o potencial total aplicado entre os eletrodos. No caso específico da caracterização de separadores dispensa-se o uso de eletrodos de referência, o que contribuiu para a simplificação do arranjo experimental, uma vez que os testes foram desenvolvidos num sistema operando com NaOH 30% m/m como eletrólito, a temperaturas de até 180°C e pressões de até 7 Kgf/cm². A medida da perda ôhmica no separador é a diferença da perda RI medida com o separador instalado entre os eletrodos (RI_m) e a perda RI medida sem o separador entre eles (RI). O equipamento dispensa o uso de osciloscópio de memória e sua operação é simples, exigindo pouco treinamento para sua utilização. Ele é constituído basicamente por 4 circuitos principais: um gerador de pulsos responsável pelo acionamento (liga/desliga) de um amplificador de corrente e de um circuito "sample-hold", mais um circuito mostrador que transforma os sinais analógicos em digitais e os apresenta. O gerador de pulsos gera pulsos com a largura de 150 μ s, período no qual a corrente permanece igual a 0. Essa largura de pulso foi escolhida porque é muito maior que o tempo de resposta da fonte de corrente - passa de 10 A a 0 em 1 μ s - e também porque nesse intervalo de tempo é possível fazer a medida do potencial antes que a dupla camada na superfície do eletrodo se altere substancialmente [21]. A interrupção da corrente é feita a cada 3,6 ms, intervalo escolhido ar-

bitrariamente mas muito maior que a largura dos pulsos, o que torna a interrupção praticamente desprezível. A medida do potencial é feita 10 μ s após o corte da corrente; o tempo de rearranjo da dupla camada medido para a evolução do hidrogênio numa superfície de níquel foi de 20 μ s e para o oxigênio, 100 μ s. Esses tempos de relaxação foram medidos no Laboratório de Interfaces com os eletrodos imersos em KOH 30% m/m a 25°C, para uma densidade de corrente de 3 A/cm². Uma vez selecionada a tensão a ser medida (queda RI, tensão total entre os eletrodos, etc.) seu valor pode ser lido diretamente no mostrador do instrumento. As correntes tem valores pré-estabelecidos que podem ser facilmente comutados mediante toques sucessivos num botão. O equipamento fornece uma potência máxima de saída de 40 W; uma tensão total de até 5 V, e a corrente pode variar de 10 mA a 8 A.

2.2.6 Medida de resistividade de membranas separadoras permiônicas

Considere-se um eletrolisador no qual passa uma corrente i quando se aplica uma diferença de potencial V entre seus eletrodos. Se um separador for interposto entre os eletrodos será necessário aumentar a tensão entre eles para um valor $V_m > V$, a fim de que se mantenha inalterada a taxa de reação. O valor $V_m - V$ é a sobre-tensão introduzida pelo separador; medindo-se esse valor para diferentes correntes obtém-se a curva $(V_m - V) \times i$ cuja inclinação representa a impedância do separador. Na realidade a interposição do separador entre os eletrodos provoca um aumento de concentração de H₂ no catodo e O₂ no anodo, o que estabelece um aumento de tensão. No caso de membranas permiônicas condutoras

de cátions ocorrerá também uma variação na concentração do eletrólito (aumenta no catodo e diminui no anodo) o que provocará uma nova contribuição à elevação de tensão. Portanto, o valor da impedância calculada a partir do gráfico $(V_m - V) \times i$ será a soma da resistência ôhmica da membrana mais as contribuições devido às diferenças de concentração de produtos e reagentes nos compartimentos do catodo e anodo. Essas contribuições dependem de diversos fatores como por exemplo a geometria do eletrólizador e a perturbação do eletrólito (convecção térmica ou forçada). Se, ao invés de medir a tensão entre os eletrodos, for medida a perda RI ocorrida entre eles, todas as contribuições não resistivas serão eliminadas. Seja RI_m a perda RI medida entre os eletrodos com a membrana instalada entre eles; seja RI a perda RI entre os eletrodos sem a membrana instalada entre eles. O valor $RI_m - RI$ será a perda RI causada pela membrana, cuja resistência é a inclinação da curva $(RI_m - RI) \times i$. A resistividade da membrana é calculada pela equação:

$$(2.25) \quad \rho = R A / l$$

onde, ρ = resistividade da membrana (Ω cm)

R = resistência da membrana (Ω)

A = área de passagem de corrente (cm²)

l = espessura da membrana (cm)

2.3 Análise Cristalográfica Utilizando Difractometria de Raios-X

2.3.1 Introdução

A técnica de identificação da estrutura cristalina pelo método de difratometria de raios-X baseia-se no fenômeno de espalhamento observado quando um feixe monocromático de raios-X incide sobre uma estrutura cristalina periódica. Cada átomo ou íon do cristal é um centro espalhador da radiação incidente e, devido ao fenômeno da interferência, as ondas espalhadas compõem-se num espectro com máximos e mínimos de intensidade que caracterizam a estrutura espalhadora. O espectro assim obtido é função dos centros espalhadores e do arranjo periódico, e o método permite boa resolução dos detalhes da estrutura analisada. Há três métodos básicos de análise por difratometria de raios-X: o de Laue, o de rotação e o método de pó. Os dois primeiros prestam-se a análise de monocristais e o último para amostras policristalinas, caso onde se inclui este trabalho.

2.3.2 A lei de Bragg

O espalhamento e difração de um feixe monocromático de raios-X por uma estrutura atômica pode ser explicado de maneira simples pelo modelo de Bragg. Nesse modelo considera-se que os átomos da rede cristalina estejam distribuídos em planos que refletem specularmente os raios do feixe incidente. Feixes difratados são produzidos apenas quando raios

espalhados por planos paralelos interferem construtivamente. A condição necessária para se produzir um feixe difratado pode ser deduzida com auxílio da Fig. 2.5, onde uma família de planos do cristal, igualmente espaçados pela distância d , refletem parcialmente a radiação incidente de comprimento de onda λ . Supondo que o ângulo entre o feixe incidente e o refletido seja 2θ , a diferença de caminhos para que haja interferência construtiva deve ser igual a um número inteiro (n) de comprimentos de onda (λ), ou seja:

$$(2.26) \quad n \lambda = 2 d \text{ sen } \theta$$

onde d é a distância entre dois planos de átomos de uma mesma família de planos paralelos. Essa relação é conhecida como Lei de Bragg. Num cristal existe um grande número de famílias de planos que podem resultar em tais reflexões e, através da medida do espaçamento interplanar (d) das principais famílias de planos, pode-se caracterizar o cristal. Normalmente, calcula-se d a partir dos valores medidos do ângulo de espalhamento (2θ), uma vez que λ é conhecido.

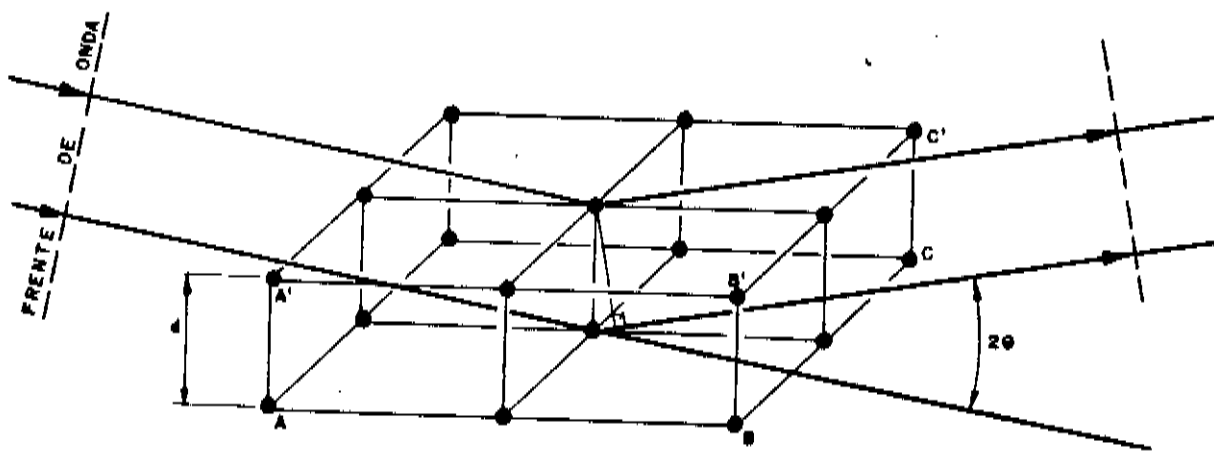


Fig. 2.5 Espalhamento de raios-X por dois planos paralelos de um cristal

2.3.3 As redes monoclínica e romboédrica

Cada um dos espaçamentos interplanares (d) característicos de uma família de planos de Bragg de um cristal relaciona-se matematicamente aos parâmetros da rede cristalina e aos índices de Miller (h , k , l) correspondentes a essa família de planos. Usualmente, quando não se conhece nada acerca do composto investigado, os d são calculados a partir do espectro de difração com auxílio da equação de Bragg e, através de cálculos computacionais, pode-se deduzir os parâmetros da rede cristalina. Para uma rede monoclínica, d relaciona-se com os parâmetros de rede e com os índices de Miller de uma determinada família de planos a partir da equação [22]:

$$(2.27) \quad 1/d^2 = \operatorname{sen}^{-2} \beta [h^2/a^2 + (k \operatorname{sen} \beta)^2/b^2 + l^2/c^2 - (2hl \cos \beta)/ac]$$

onde a , b , c , β , são os parâmetros de rede

h , k , l são os índices de Miller

Mas nem todas as famílias de planos de Bragg de uma rede cristalina podem produzir interferência construtiva. Na prática, isso resulta em algumas regras de seleção para os índices de Miller; para o grupo espacial $C2/c$ os índices de Miller dos planos para interferência construtiva são [23]:

$$(2.28a) \quad h \ k \ l : h+k = 2n$$

$$(2.28b) \quad h \ 0 \ l : l = 2n$$

$$(2.28c) \quad \text{onde } |n| = 0, 1, 2, \dots$$

Para uma rede do tipo romboédrica, no sistema hexagonal, o espaçamento interplanar é dado por [22]:

$$(2.29) \quad 1/d^2 = 4/3a^2 (h^2 + hk + k^2) + l^2/c^2$$

onde a, c são parâmetros da rede

h, k, l são os índices de Miller

Mas, também neste caso, nem todas as reflexões são possíveis e as regras de seleção para os índices de Miller do grupo espacial $R3c$ são [23]:

$$(2.30a) \quad h \ k \ l \ l : -h + k + l = 3n$$

$$(2.30b) \quad h \ h \ 2h \ l : l = 3n$$

$$(2.30c) \quad h \ -h \ 0 \ l : h + l = 3n ; l = 2n$$

$$(2.30d) \quad \text{onde } l = - (h+k)$$

* *

2.4 Condutores Superiônicos; O Sistema Nasicon

2.4.1 Introdução

A família de sólidos cerâmicos policristalinos de fórmula geral $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$, conhecida por Nasicon, faz parte de uma extensa classe de compostos que apresentam uma estrutura reticular em forma de esqueleto. A motivação inicial para o estudo de tais estruturas surgiu com a descoberta da condutividade do íon Na^+ em cerâmicas do tipo β e β' -alumina, e do uso que se poderia fazer de tais eletrólitos sólidos em células eletroquímicas a altas temperaturas.

2.4.2 Requisitos para a condutividade superiônica

Uma estrutura do tipo esqueleto, para apresentar boa condutividade iônica, deve preencher diversos requisitos que podem ser divididos didaticamente em [18]: geométricos e de ligação química. Geometricamente, a estrutura deve ser composta por sub-arranjos tridimensionais rígidos, estabilizados pela doação de elétrons dos íons alcalinos migrantes que se instalam em posições intersticiais da rede cristalina. Esses arranjos são ligados uns aos outros por passagens, denominadas estrangulamentos (bottlenecks), cujo diâmetro mínimo deve ser maior que a soma dos diâmetros do íon alcalino migrante mais o ânion do reticulado. Por exemplo, no caso da migração do íon Na^+ em óxidos, o diâmetro mínimo dos túneis deve ser de: $2x(\text{raio Na}^+ + \text{raio O}^{2-}) = 2x(0,98+1,42) = 4,8 \text{ \AA}$.

Do ponto de vista da ligação química, apresentarão maiores condutividades iônicas as estruturas cristalinas que tiverem maior número de sítios disponíveis aonde possam se alojar íons alcalinos. O ideal é que não haja sítios preferenciais onde os íons migrantes possam se estabilizar, pois isso acarretaria maior energia de ativação para o pulo do íon à próxima posição. Assim, é interessante que a ligação química nos sub-arranjos seja forte, o que torna a ligação dos íons alcalinos intersticiais com os sub-arranjos mais iônica permitindo mais liberdade ao íon migrante. Há duas maneiras de aumentar a força de ligação nos sub-arranjos e, conseqüentemente, diminuir a interação íon alcalino/sub-arranjo:

- * os ânions se ligarem a mais de dois cátions nos sub-arranjos;
- * os ânions formarem ligações covalentes fortes com o cátion, resultando um ânion complexo.

Numa estrutura tridimensional os ânions ligam-se, no mínimo, a dois cátions. Se a ligação ocorrer com quatro ou mais cátions a estrutura será bastante compacta e não haverá formação de túneis. Se os ânions ligarem-se a três cátions haverá formação de estruturas em camadas, com condução iônica bidimensional, como nas β -aluminas. Portanto, através da seleção de cátions e ânions adequados pode-se formar novas famílias de condutores superiônicos. A família Nasicon é um exemplo típico disso.

2.4.3 Dados sobre a família Nasicon

Os dados mais importantes acerca do sistema Nasicon foram reunidos em tabelas e gráficos e serão apresentados a seguir. Alguns desses dados foram tirados diretamente das referências citadas enquanto outros precisaram ser recalculados a fim de normalizar as unidades.

composição	grupo espac.	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (graus)	V (Å ³)
Na ₂ Zr(PO ₄) ₂	R3c	8.792(5)		22.723(9)		1521.0
Na ₅ Zr ₄ (PO ₄) ₇	R3c	8.794(5)		22.721(9)		1522.7
Na ₇ Zr ₅ (PO ₄) ₉	R3c	8.795(5)		22.722(9)		1523.2
NaZr ₂ (PO ₄) ₃	R3c	8.815(1)		22.746(7)		1530.5
Na _{1.4} Zr ₂ Si _{1.0} P _{2.6} O ₁₂	R3c	8.840(3)		22.731(9)		1538.3
Na _{1.8} Zr ₂ Si _{1.0} P _{2.2} O ₁₂	R3c	8.898(1)		22.774(8)		1561.6
Na _{2.2} Zr ₂ Si _{1.2} P _{1.8} O ₁₂	R3c	8.940(3)		22.855(9)		1581.9
Na _{2.6} Zr ₂ Si _{1.6} P _{1.4} O ₁₂	R3c	8.980(5)		22.906(9)		1599.6
Na _{2.8} Zr ₂ Si _{1.8} P _{1.2} O ₁₂	C2/c	15.567(9)	9.003(5)	9.217(6)	123.76(5)	1610.8
Na _{3.0} Zr ₂ Si ₂ PO ₁₂	C2/c	15.586(9)	9.205(5)	9.205(5)	123.70(5)	1616.6
Na _{3.2} Zr ₂ Si _{2.2} P _{0.8} O ₁₂	C2/c	15.618(9)	9.051(6)	9.210(9)	123.93(6)	1620.6
Na _{3.4} Zr ₂ Si _{2.4} P _{0.6} O ₁₂	R3c	9.079(2)		22.685(9)		1619.3
Na _{3.8} Zr ₂ Si _{2.8} P _{0.2} O ₁₂	R3c	9.148(4)		22.239(9)		1611.6
Na ₄ Zr ₂ Si ₃ O ₁₂	R3c	9.10		22.07		1583.9

Tab.2.1 Parâmetros de rede de vários compostos do sistema Nasicon, ref.18. Todas as estruturas são romboédricas com grupo espacial R3c com exceção do intervalo 1,8 ≤ x ≤ 2,2 onde a rede é monoclinica, grupo espacial C2/c.

h k l monoclinic	θ (graus)	I_{calc} (%)	h k l hexagonal	θ (graus)	I_{calc} (%)
2 0 0	6.82	25			
1 1 -1	6.87	40			
1 1 1	9.56	100	0 1 2	6.84	28
2 0 -2	9.65	30	1 0 4	9.58	75
0 2 0	9.83	44	1 1 0	9.82	100
3 1 -1	9.86	93			
3 1 0	11.40	27			
0 2 1	11.43	31	1 1 3	11.42	90
3 2 -1	11.51	28			
0 0 2	11.56	3			
2 2 0	12.01	3			
4 0 0	13.76	27			
2 2 -2	13.85	74	0 2 4	13.79	50
1 3 0	15.25	4			
3 1 1	15.25	63			
4 2 -1	15.26	7	1 1 6	15.29	
0 2 2	15.31	68			
5 1 2	15.32	3			
3 1 -3	15.40	60			
2 0 2	16.56	3			
1 1 -3	16.56	5	0 1 8	16.60	4
4 2 0	17.02	18			
1 3 1	17.04	9	1 2 4	17.04	22
5 1 -3	17.18	16			
3 3 -1	17.22	70	3 0 0	17.19	42
6 0 -2	17.26	36			
2 2 2	19.41	6	2 0 8	19.44	7
4 0 -4	19.56	4	2 2 0	19.95	4

2.2 Principais planos de difração e as intensidades relativas dos picos de difração para o composto $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ dadas na ref.24. A estrutura é monoclinica e seus parâmetros são:

$a = 15,586 \text{ \AA}$ $b = 9,029 \text{ \AA}$ $c = 9,209 \text{ \AA}$ $\beta = 123,7^\circ$

1 O autor deve estar se referindo ao plano 3 1-2.

2 Idem. O plano deve ser 5 1-2.

x	dens. teor. [g/cm ³] [25]	ρ [26] (Ω cm)	E_a [26] (eV)
0,4		1867	0,26
0,8		341	0,31
1,2		38	0,27
1,6	3,254	21	0,32
1,8	3,256	8	0,24
2,0	3,269	5	0,29
2,2	3,286	6	0,24
2,4	3,313	9	0,26
2,6		28	0,24
2,8		56	0,24

Tab.2.3. Dados físico-químicos do sistema Nasicon; $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$
 ρ = resistividade do Nasicon a 300°C
 E_a = energia de ativação para deslocamento do íon Na^+

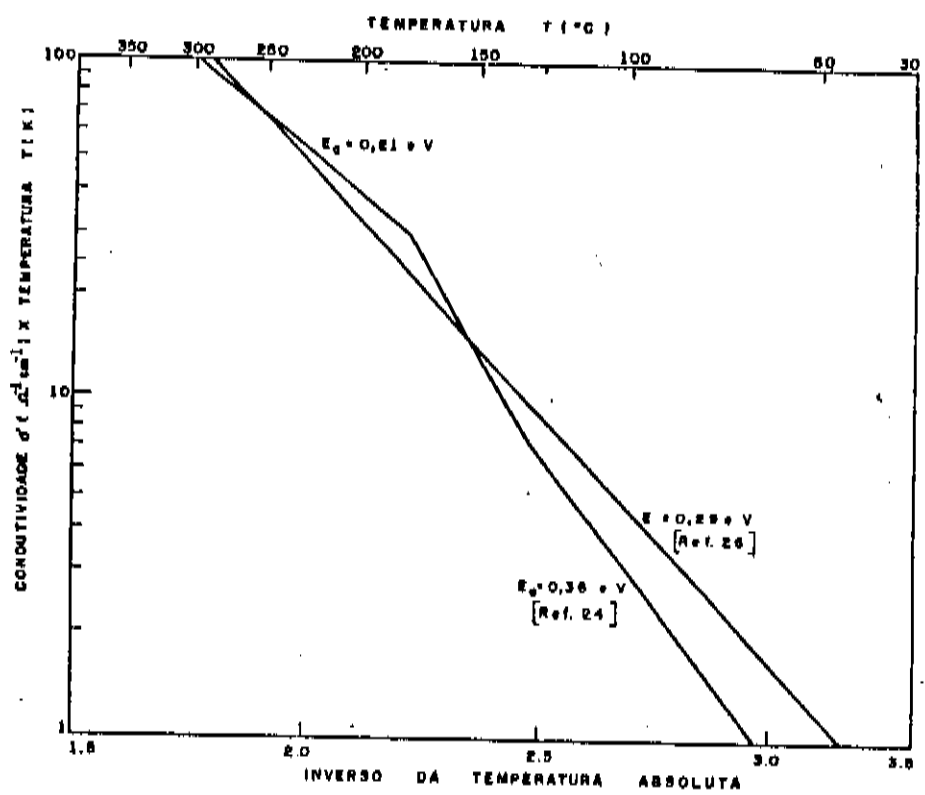


Fig. 2.6 Condutividade do Nasicon

3) TRABALHO EXPERIMENTAL: FABRICAÇÃO E TESTES DA PASTILHA CERÂMICA DE NASICON COMO SEPARADOR

3.1 Introdução

O trabalho experimental foi multidisciplinar sendo, portanto, necessário desenvolver esforços em diferentes áreas para sua execução. Pode-se dividi-lo em três partes:

* Área de cerâmica - Produção e caracterização das pastilhas do condutor superiônico $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$, membro da família Nasicon, para ser utilizado como meio separador em células eletrolíticas alcalinas avançadas operando a altas temperaturas.

* Área de Engenharia Mecânica - Construção de um sistema de testes para avaliar o desempenho do novo separador à temperaturas de até 200°C. Construção de um sistema de teste de tempo de vida da pastilha, podendo operar até 200°C e 20 atm.

* Área de Eletroquímica - Ensaio eletrolítico para caracterização da pastilha cerâmica como separador.

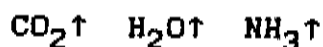
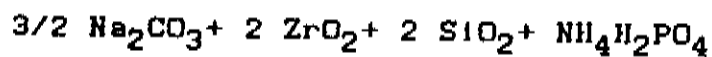
3.2 Obtenção das Pastilhas Cerâmicas de Nasicon e sua Caracterização

3.2.1 Obtenção das primeiras amostras

O objetivo inicial era obter o composto $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ que dentre todos os elementos da família Nasicon é o que apresenta maior condutividade do íon Na^+ . Assim, com as poucas informações apresentadas na ref. 18 e 26, única literatura disponível na época, foram elaboradas misturas com os reagentes Na_2CO_3 , ZrO_2 , SiO_2 (sílica gel) e $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (especificação dos reagentes no Anexo II) obedecendo à razão 3:2:2:1 para $\text{Na}:\text{Zr}:\text{Si}:\text{P}$, respectivamente. Ainda segundo as referências citadas, deveriam ser cumpridas três etapas de aquecimento para obtenção do composto:

- 1a. etapa: 4h [18] ou 16h [26] a 170°C [18,26] para decompor o $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$;
- 2a. etapa: 4h a 900°C [18, 26] para decompor o Na_2CO_3 ;
- 3a. etapa: 6 a 16 h a 1250°C [26] para sinterizar o composto.

A reação de estado sólido associada a esse tratamento térmico é [25]:



Nenhum cuidado especial com a secagem dos reagentes foi tomado (apenas a sílica gel foi secada a 120°C em estufa) pois a preocupação inicial era obter as primeiras amostras e definir uma rotina de operação que pudesse ser reproduzida. Nas primeiras tentativas foram feitas misturas dos reagentes com a massa total variando de 2 a 5g; após cada etapa de aquecimento desligava-se o forno elétrico e depois de esfriar homogeneizava-se a mistura com uma pequena espátula, passando-se à etapa seguinte. O resultado foi um pó branco, peletizado, de fácil desagregação mas bastante abrasivo.

3.2.2 Análise das primeiras amostras de Nasicon

Concluído o tratamento térmico as amostras foram analisadas por difratometria de raios-X pelo método de pó. Os espectros obtidos variavam pouco entre si e eram característicos de uma mesma substância cristalina, ou então de um mesmo conjunto de substâncias cristalinas misturadas. A fim de verificar qual das afirmações era correta, foram calculadas as distâncias interplanares das famílias de planos de Bragg (d) aplicando-se os ângulos de difração medidos no espectro de raios-X à Eq. 2.26. Os resultados foram comparados com os manuais de cristalografia [23, 27] nos quais ainda não se encontravam os dados da família Nasicon. Só puderam ser identificados alguns picos pertencentes ao ZrO_2 ; os demais picos pertenciam provavelmente ao Nasicon uma vez que não puderam ser relacionados a nenhuma outra substância conhecida e tabelada. Mas ainda existiam dúvidas sobre qual dos compostos do sistema havia sido formado, uma vez que parte do ZrO_2 permaneceu sem reagir.

3.2.3 Geração dos dados para identificação de fase

As ref. 18 e 26 omitiam os picos de difração característicos dos compostos do sistema Nasicon, e para saber qual das fases havia sido formada foi necessário conhecer todos os d teóricos (d_t) das famílias de planos de Bragg que poderiam produzir difração nesses cristais e compará-los com os obtidos a partir do espectro de difração. Os d_t foram calculados com os parâmetros de rede da Tab. 2.1 [18] para os primeiros índices de Miller (h, k, l variando de 0 a 5), geralmente responsáveis pelos principais picos de difração. Foram gerados os d_t do $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ para as composições $x = 1,2; 1,6; 1,8; 2,0; 2,2; 2,4; 2,8$. As composições $x = 1,8; 2,0; 2,2$ constituem a fase monoclinica do sistema e os d_t foram gerados pela Eq. 2.27 com as regras de seleção para os índices de Miller dadas pelas Eq. 2.28. As composições $x = 1,6$ e $2,4$ constituem os limites da fase romboédrica do sistema e os d_t foram gerados pela Eq. 2.29 com as regras de seleção representadas nas Eq. 2.30; esses dados estão tabelados no Anexo III. O trabalho poderia ter sido completado com o cálculo teórico das intensidades relacionadas a cada conjunto de índices de Miller, o que não foi feito devido a sua complexidade e também porque a comparação entre os d do espectro de difração e os d_t indicavam com razoável segurança que o composto obtido era o Nasicon em sua fase monoclinica (Tab.3.1). A Fig. 3.1 mostra o espectro típico de uma amostra produzida nessa etapa da pesquisa; a Tab. 3.1 resume os dados da figura. Posteriormente, verificou-se o acerto dessa conclusão comparando os resultados obtidos com os das ref. 24, 28 e 29, mais recentes, onde estavam indicados os principais picos de difração para o Nasicon, suas intensidades relativas e os índices de Miller correspondentes aos planos de difração.

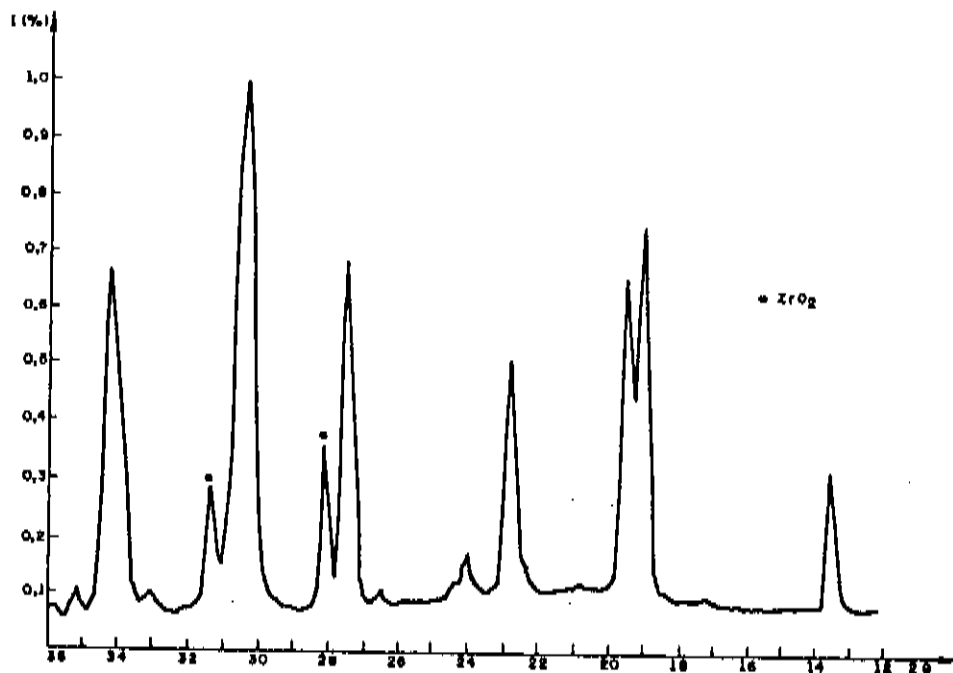


Fig. 3.1 Espectro de difração da amostra 2.3

2 θ (graus)	d (Å)	I (%)	x						
			1,2	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4	2,8
13,73	6,45 ±0,02	25		0	0	0	0	0	0
19,19	4,63 ±0,01	70			0	0	0		
19,70	4,51 ±0,01	60			0	0	0		
22,97	3,872±0,008	45		0	0	0	0	0	0
27,67	3,224±0,005	65			0	0	0		0
30,52	2,929±0,004	100			0	0	0		
30,62	2,920±0,004	95		0	0	0	0		
34,32	2,613±0,003	65		0	0	0	0		
34,31	2,607±0,003	65	0			0	0		

Tab. 3.1 Apresenta os picos de difração do $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$, amostra 2.3. Considerando-se o erro em 2θ igual a 0,05 (0,5 mm no espectro de difração), estão indicados os picos que constam da listagem dos d teóricos calculados a partir das Eq. 2.27 e 2.29 (Anexo IID. ($\lambda_{\text{Cu}} = 1,542 \text{ \AA}$.)

3.2.4 Providências para reduzir o excedente de ZrO_2

Identificado o composto, a preocupação passou a ser a alta intensidade dos picos de ZrO_2 encontrada nos espectros de difração das amostras (Fig. 3.1). As principais suspeitas eram:

- * problemas de excesso de temperatura, hipótese aventada devido à afirmação constante da ref. 26: "a temperatura de aquecimento para o $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ é de $1250^\circ C$, pois a $1275^\circ C$ há uma apreciável decomposição da amostra".
- * problema com a estequiometria inicial dos reagentes resultando num excesso de ZrO_2 .

Com a instalação de um termopar junto à amostra dentro do forno verificou-se que as temperaturas reais de trabalho até aqui haviam sido de 190 , 770 e $1120^\circ C$ quando deveriam ser 170 , 900 e $1250^\circ C$, respectivamente. Mas, como amostras feitas com temperaturas corretas também apresentaram altos picos de ZrO_2 no espectro de difração, passou-se a investigar a estequiometria inicial dos reagentes. Os compostos ZrO_2 e o SiO_2 não se volatilizam a temperaturas inferiores a $2700^\circ C$ e $1600^\circ C$ [30], respectivamente, enquanto os outros dois reagentes poderiam resultar em substâncias voláteis à temperaturas significativamente mais baixas. O Na_2CO_3 poderia resultar em Na_2O que sublima a $1275^\circ C$; o $NH_4H_2PO_4$ poderia produzir P_2O_5 que sublima a $300^\circ C$. Assim, foram testadas diferentes estequiometrias de partida para o $Na:Zr:Si:P$, mas mantendo-se a razão $Zr-Si$:

Na	3	4	4	6	6
Zr	2	2	2	2	2
Si	2	2	2	2	2
P	1	1	2	1	2

Mas, essas novas estequiometrias não deram bons resultados pois os picos do ZrO_2 continuaram a aparecer no espectro de difração, indicando que uma parte dele não havia reagido. Uma relativa melhora nos resultados foi obtida com a secagem mais efetiva dos reagentes antes de efetuar sua pesagem, e com trituração mais prolongada da mistura antes de cada etapa de forno. Os resultados obtidos com as amostras preparadas com esses cuidados foram considerados satisfatórios em termos de excedente do ZrO_2 e estão em concordância com a ref. 28. Ainda de acordo com essa referência, onde o método (sol-gel) de preparação da mistura inicial garante alta reatividade dos reagentes, com exceção da amostra $x=2$ com $Zr_{1,5}$ ($Na_3Zr_{1,5}Si_2PO_{12}$), todas as demais apresentaram quantidades variáveis de ZrO_2 excedente após a sinterização feita a $1250^\circ C$, da mesma forma que no método tradicional [18, 26]. As estequiometrias pesquisadas para o $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ segundo essa referência foram:

* $x = 1; 1,6; 1,8; 2,0; 2,2; 2,4; 2,6; 3,0$

* $x = 2$ com $Na = 3,4; 4$

* $x = 2$ com $Zr = 1,8; 1,6; 1,5; 1,2$

As pastilhas obtidas de acordo com o novo procedimento mostraram-se mecanicamente resistentes e com boa compactação, chegando a 85% da densidade teórica ($3,269 \text{ g/cm}^3$; Anexo IV) [25]. Em vista dos resultados atingidos deu-se por encerrada a fase de estudo do método de preparação das amostras. A seguir será descrito o procedimento final de preparação das pastilhas de Nasicon, cujas orientações gerais podem ser utilizadas no preparo de amostras semelhantes.

3.2.5 Método Final de preparação das amostras

Primeiramente, os reagentes foram secos e depois pesados; a sílica-gel foi aquecida a 800°C por 3 h enquanto os demais reagentes foram secos em estufa a 120°C por 12 h. Antes da pesagem todos eles passaram pelo dessecador para esfriar até a temperatura ambiente. A pesagem foi feita em uma balança analítica respeitando-se a proporção 3:2:2:1 para o Na:Zr:Si:P, respectivamente. Em seguida, os reagentes num total de 12 g foram misturados e colocados num moinho de bolas* com acetona para homogeneização e diminuição de sua granulometria. Esse processo foi repetido entre as etapas de tratamento térmico. Apesar dos testes não terem sido exaustivos, pode-se afirmar que não foram observadas melhoras significativas para tempos de trituração muito longos: estima-se que um tempo total de 10 h seja suficiente. A secagem da acetona foi feita lentamente num prato quente. O tratamento térmico foi o seguinte:

- 1a. etapa: 6 h a 170°C para decompor o $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
- 2a. etapa: 6 h a 900°C para decompor o Na_2CO_3
- 3a. etapa: 16 h a 1230°C para sinterizar as pastilhas.

Para facilitar a confecção das pastilhas foi adicionado à mistura, antes da 3a. etapa de forno, 4% em massa de PTFE 1040 como aglutinante. O teflon foi incorporado aos poucos a uma pequena quantidade de pó, suficiente para se fazer algumas pastilhas. Com esse procedimento ficou mais

* moinho de bolas: recipiente plástico de 300 ml e diâmetro de 60 mm, com bolas de alumina de 15 a 20 mm de diâmetro.

fácil trabalhar a mistura, que foi homogeneizada num almofariz, adquirindo uma consistência de massa plástica. A prensagem foi feita uniaxialmente em uma matriz de aço temperado com diâmetro de 10 mm, a uma pressão de 6,3 ton/cm², durante alguns minutos. Devido à dificuldade de escoamento da mistura foi necessário compactá-la com um bastonete dentro da matriz antes da prensagem a fim de garantir uma pastilha de espessura uniforme. O aumento da temperatura do forno na 3a. etapa deve ser lento o suficiente para que não sejam criadas bolhas devido a queima do teflon; por outro lado a sinterização pode ser prejudicada se o processo for muito lento. Assim o procedimento adotado foi o de colocar as pastilhas no forno a 370°C por 10 min e em seguida ir ajustando o controlador de temperatura do forno sucessivamente em 500, 750, 1000 e 1230°C a intervalos de 20 a 25 min. Na 3a. etapa de tratamento o cadinho utilizado foi uma folha de platina; nas anteriores utilizou-se cadinhos de material refratário (à base de α -quartzo) que estavam disponíveis. A trituração da mistura foi feita no moinho de bolas.

Após a sinterização observou-se um decréscimo de 4 a 5% no diâmetro das pastilhas resultando em discos com 9,5-9,6 mm de diâmetro e 1,1-1,3 mm de espessura. Amostras maiores foram tentadas (40 mm de diâmetro), mas as pastilhas partiam-se ao serem retiradas da matriz; além disso, aumentou o grau de dificuldade para se uniformizar a espessura. Talvez o mais indicado para esse caso fosse uma prensagem isostática, feita com auxílio de uma matriz de borracha em meio líquido.

3.2.6 Caracterização das amostras e cálculo dos parâmetros de rede

As pastilhas obtidas de acordo com o novo procedimento (amostra EN2) apresentaram-se com uma coloração branca e, às vezes, levemente verde-azulada, bastante resistentes, planas e uniformes; algumas delas apresentaram trincas na borda. A caracterização cristalográfica, feita por difratometria de raios-X, está apresentada na Tab. 3.2 que resume os dados levantados na Fig. 3.2. A partir desses dados foi possível organizar um sistema de equações cuja solução fornece os parâmetros de rede do composto. As equações derivam diretamente da Eq. 2.27 de onde se obtém:

$$(3.1) \quad 1/d^2 = h^2 X_1 + k^2 X_2 + l^2 X_3 - 2hkl X_4 \quad \text{onde}$$

$$(3.2a) \quad X_1 = (a \operatorname{sen} \beta)^{-2}$$

$$(3.2b) \quad X_2 = b^{-2}$$

$$(3.2c) \quad X_3 = (c \operatorname{sen} \beta)^{-2}$$

$$(3.2d) \quad X_4 = \cos \beta / (ac \operatorname{sen}^2 \beta)$$

O sistema de equações foi resolvido para X_1 , X_2 , X_3 e X_4 pelo método dos mínimos quadrados com auxílio do computador [rotina do Vax - Biblioteca NAG]. Os parâmetros de rede são dados por:

$$(3.3a) \quad a = (X_1 - X_4^2/X_3)^{-1/2}$$

$$(3.3b) \quad b = X_2^{-1/2}$$

$$(3.3c) \quad c = (X_3 - X_4^2/X_1)^{-1/2}$$

$$(3.3d) \quad \beta = \arccos [X_4 / (X_1 X_3)^{1/2}]$$

Com esses parâmetros de rede e com os índices de Miller já conhecidos foram calculados os picos de difração teóricos para essa amostra a partir das Eq. 2.27, para achar d , e da Eq. 2.26, para calcular o ângulo de difração. Os resultados estão reunidos na Tab. 3.2.

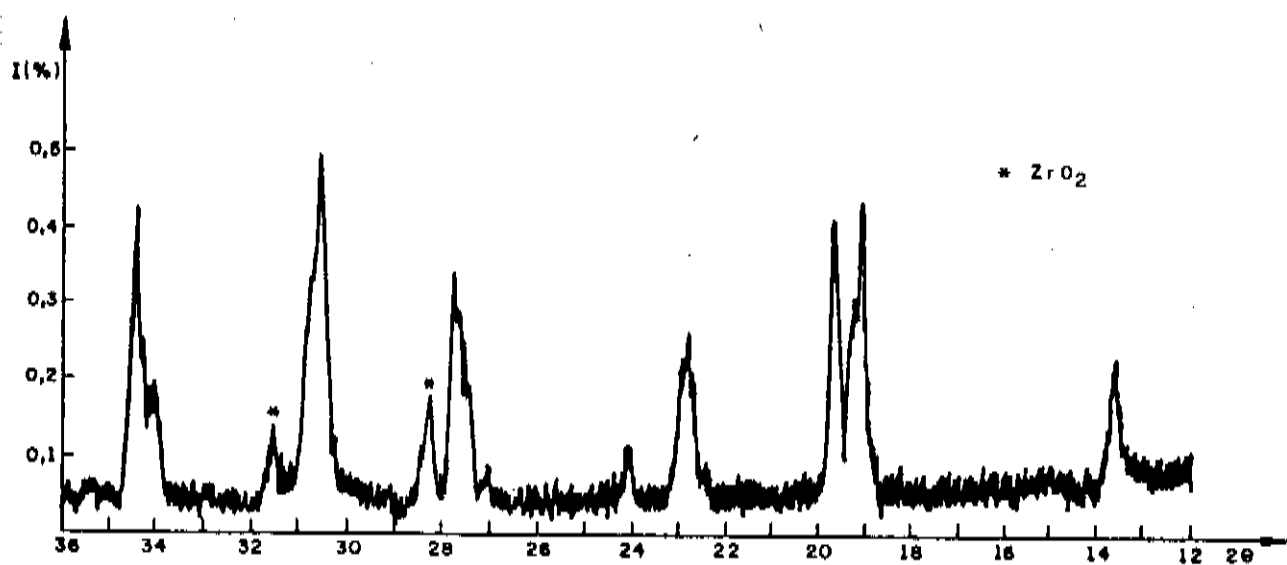


Fig. 3.2 Espectro de difração da amostra EN2

h k l * monocl.	VALORES MEDIDOS			VALORES CALCULADOS		h k l ** romb.
	l (%)	d (Å)	2θ (graus)	2θ (graus)	d (Å)	
2 0 0	40	6,483	13,66	13,67	6,477	0 1.2
1 1-1				13,73	6,450	
1 1 1	80	4,645	19,11	19,12	4,642	1 0.4
2 0-2				19,27	4,607	
0 2 0	75	4,507	19,70	19,66	4,516	1 1.0
3 1-1				19,72	4,502	
3 1 0	45	3,891	22,86	22,83	3,896	1 1.3
0 2 1				22,86	3,891	
3 1-2				22,89	3,869	
4 0 0	45	3,243	27,51	27,55	3,239	0 2.4
2 2-2				27,66	3,225	
3 1 1	100	2,927	30,53	30,51	2,930	1 1.6
0 2 2				20,59	2,923	
3 1-3				30,75	2,908	
4 2 0	30	2,630	34,09	34,07	2,632	2 1.4
1 3 1				34,08	2,631	
3 3-1	85	2,606	34,42	34,44	2,605	3 0.0
6 0-2				34,55	2,597	

Tab. 3.2 Dados de raios-X do $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$, amostra EN2 ($\lambda_{\text{Cu}}=1,542 \text{ \AA}$). Os parâmetros de rede calculados foram:

$$\begin{aligned}
 a &= 15,580 \text{ \AA} & \beta &= 123,8^\circ \\
 b &= 9,032 \text{ \AA} \\
 c &= 9,223 \text{ \AA} & V &= 1618,7 \text{ \AA}^3
 \end{aligned}$$

* O melhor resultado dos valores calculados foi obtido relacionando-se os d medidos aos h k l [24; 29] conforme indicado na tabela.

** h k l da rede romboédrica correspondente [24, 29].

3.3 Os Sistemas de Teste

3.3.1 Introdução

Foram construídos dois sistemas de teste para ensaio do Nasicon em meio cáustico, solução de NaOH 30% m/m:

- * sistema eletrolítico - para caracterizar o Nasicon como membrana separadora em condições de eletrólise.
- * sistemas de auto-claves - para ensaios de estabilidade química do Nasicon frente ao eletrólito.

Ambos os sistemas são de aço inoxidável - AISI 304 ou 316 - que apresentam boa resistência a meios cáusticos, podendo-se ensaiar diferentes materiais até 200°C e 10 atm (com pequenas modificações pode-se chegar até 20 atm). O projeto e construção dos dois sistemas obedeceram às normas para fabricação de vasos de pressão constantes do manual ASME BOILER [31].

3.3.2 O sistema eletrolítico

O sistema eletrolítico construído para a caracterização do Nasicon como separador, mostrado na Fig. 3.3a, possui os componentes básicos de um eletrolisador tipo filtro-prensa (ver esquema Fig. 2.4): célula-

la eletrolítica, separadores e condensadores. A célula eletrolítica é onde ocorre a reação da eletrólise com evolução de hidrogênio gasoso no catodo e oxigênio gasoso no anodo; os gases são separados do eletrólito nos separadores que são mantidos a uma temperatura pouco inferior a da célula. Os condensadores, refrigerados à água, são responsáveis pela condensação do vapor d'água. A célula tem um volume interno de 120 ml e os separadores 480 ml cada um, num total de 1080 ml; a circulação do eletrólito é feita por convecção térmica. No interior da célula, Fig. 3.3b, estão dois eletrodos construídos de tela de aço inox (32x32 mm²) e recobertos com uma camada de níquel fosco; a niquelação foi feita em eletrólito de Watts [32] a 50°C, resultando numa camada de aproximadamente 20 µm. Os eletrodos estão separados pela membrana de teflon que suporta a pastilha de Nasion. O sistema todo é sustentado por um suporte metálico do qual está isolado eletricamente por meio de tiras de borracha nitrílica. O aquecimento da célula é feito com auxílio de dois fornos (Fig. 3.3c) perfeitamente adaptados a ela; a temperatura é monitorada através de termopares alojados em poços que se projetam para o interior da célula até a proximidade dos eletrodos. A parede dos poços tem 0,5 mm de espessura o que permite uma resposta relativamente rápida do termopar. A fim de evitar problemas com o diferencial de pressão entre os dois ramos do sistema, o que poderia causar o deslocamento da pastilha e conseqüentemente fuga de corrente, conectou-se os condensadores com um tubo de polietileno (tubo Poly-Flo da Metalúrgica Detroit S.A., $\phi = 1/4"$) igualando-se suas pressões. Essa providência foi possível devido à baixa taxa de produção de gases durante os experimentos, conseqüência da pequena área da pastilha (aproximadamente 70 mm²) e do reduzido tempo de eletrólise; caso contrário seria inevitável o uso de uma válvula de segurança de ajuste fino para regular a saída dos gases

em cada um dos separadores. Com esse tipo dispositivo o sistema estaria apto a operar continuamente sendo limitado apenas pelo volume de líquido dos separadores, os quais poderiam ser facilmente aumentados.

3.3.3 O Sistema de auto-claves

O sistema de auto claves mostrado nas Fig. 3.4a consiste de quatro unidades idênticas e independentes compostas de: auto-clave, manômetro, válvula de segurança e forno. As auto-claves e suas conexões são de aço inox AISI 304 ou 316 e foram projetados para operar até 200°C a 20 atm. As válvulas de segurança são de latão de boa qualidade e com vedações de teflon, que foram recondicionadas a fim de proporcionar boa vedação. A vedação das flanges de fechamento é feita com anel de viton, material resistente a meios químicos agressivos e próprio para operar a temperaturas de até 200°C. A pressão de operação do sistema está limitada pela regulagem das válvulas de segurança em 10 atm. O aquecimento das auto-claves é feito com fornos também projetados e construídos no próprio laboratório. O controle de temperatura em cada auto-clave é feito através de um termopar instalado num poço soldado à flange de fechamento (Fig. 3.4b). A parede do poço tem 0,5 mm de espessura e o termopar fica perfeitamente adaptado a ele, com mínima folga diametral. A capacidade interna de cada auto-clave é de 250 ml.

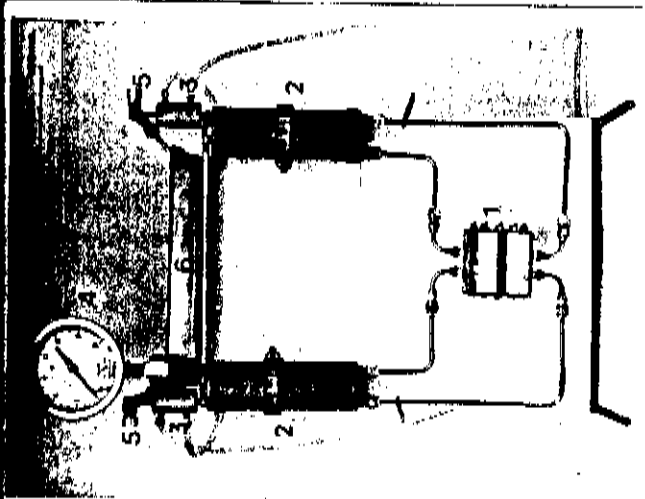


Fig. 3.3a O sistema eletrolítico

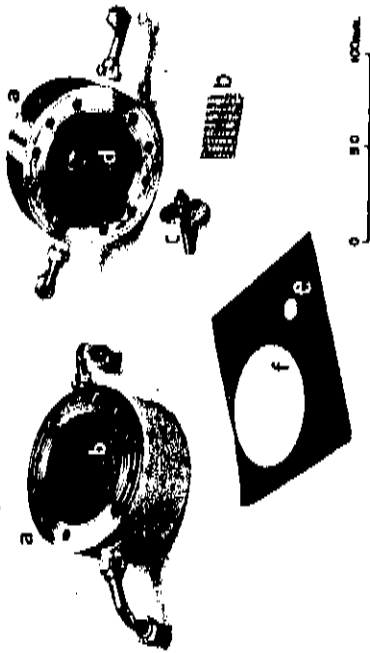


Fig. 3.3b A célula eletrolítica

* O SISTEMA ELETROLÍTICO *

1) célula eletrolítica:

- a) corpo da célula
- b) eletrodo
- c) suporte do eletrodo
- d) apoio do termopar
- e) pastilha de NaSicon
- f) pastilha no bastidor de teflon

2) separador

3) condensador refrigerado à água

4) manômetro

5) válvula

6) conexão entre os condensadores refrigerada

7) forno

8) termopar

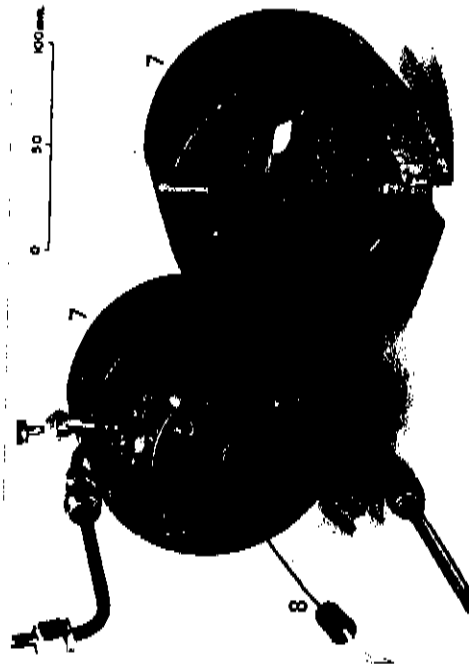


Fig. 3.3c Detalhe dos fornos e termopar

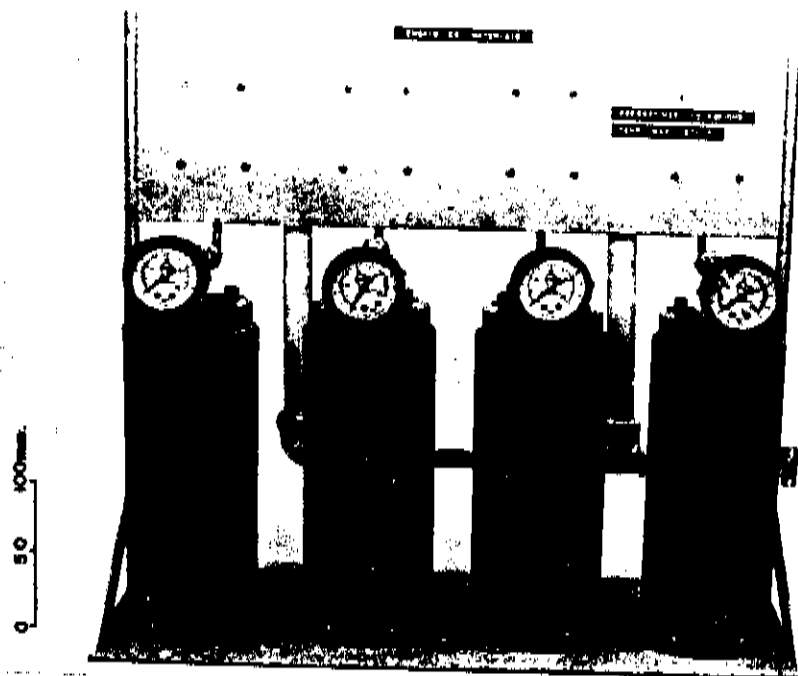


Fig. 3.4a O sistema de auto-claves

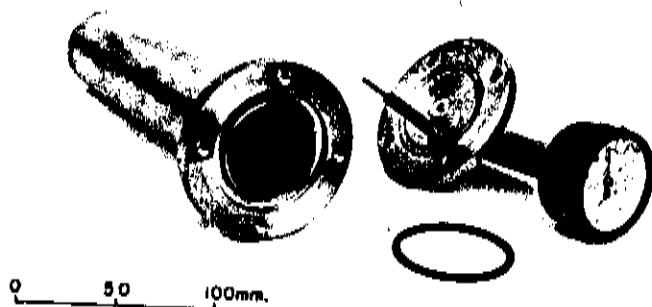


Fig. 3.4b Detalhe da auto-clave

3.4 Resultados Experimentais

3.4.1 Arranjo experimental para eletrólise

O arranjo experimental para caracterizar a membrana separadora de Nasicon foi montado com o sistema eletrolítico (Fig. 3.3) acrescido de alguns periféricos. Cada um dos fornos de aquecimento da célula foi ligado a um controlador de temperatura marca Fisaton mod. 404 com um multímetro fazendo a leitura da tensão de saída. A temperatura foi monitorada por um termopar conectado a um potenciômetro digital marca ECD mod. MD-045. Como a capacidade térmica de todo o sistema é relativamente alta, depois de algumas horas de operação, estabeleceu-se uma rotina que pode ser seguida de forma a manter a temperatura em cada um dos eletrodos com uma variação máxima de 4°C (2-4%) entre a temperatura inicial e final, durante cada uma das séries de medidas. A pressão de trabalho era a pressão de vapor da solução de NaOH e foi monitorada com o manômetro instalado sobre o separador do catodo. A refrigeração dos condensadores com água corrente colaborou para que se mantivesse boa isolação elétrica entre ambos os lados do sistema, pois evitou-se a condensação da solução de NaOH no tubo plástico de união. Além disso, como medidas complementares, esse tubo tinha um comprimento bem maior que a distância entre os condensadores e trabalhou sob refrigeração de água gelada. A isolação elétrica entre os componentes do sistema, suporte dos eletrodos, partes da célula e parafusos, foram feitas com fio e fita teflon, que também serviram de junta de vedação; a isolação do suporte que sustenta o sistema foi feita com borracha nitrílica. A pastilha de Nasicon foi instalada numa membrana de teflon com auxílio de um anel de teflon, como in-

dicado nas Fig. 3.5. O anel foi cortado para possibilitar o posicionamento da pastilha; as vedações da região do corte e da junção anel/membrana foram feitas com fita teflon. Dessa forma evitou-se fuga de corrente através do eletrólito. Essa membrana garantiu a estanqueidade entre os compartimentos do catodo e anodo, que só puderam comunicar-se através da migração do íon Na^+ pela pastilha. Assim, pode-se dizer que uma linha vertical divide o sistema eletrolítico em dois ramos simétricos, direito e esquerdo, totalmente isolados eletricamente um do outro (para condução de elétrons), o que foi comprovado experimentalmente com um multímetro antes e depois de cada bateria de testes. Como eletrólito utilizou-se soluções de NaOH (P.A.) em concentrações próximas a 30% m/m; um volume de 850 ml foi dividido igualmente entre catodo e anodo. O banho foi trocado a cada nova série de medidas e não foram observadas variações na concentração após os ensaios, tanto para as soluções do catodo quanto para as do anodo. O levantamento dos dados V_{xi} , corrente por tensão, foi feito pela técnica da corrente pulsada com o equipamento descrito no ítem 2.2 [10]; as tensões foram medidas por um multímetro digital marca ANALOG mod. M3525 com uma impedância de entrada de $10\text{ M}\Omega$ acoplado ao aparelho.

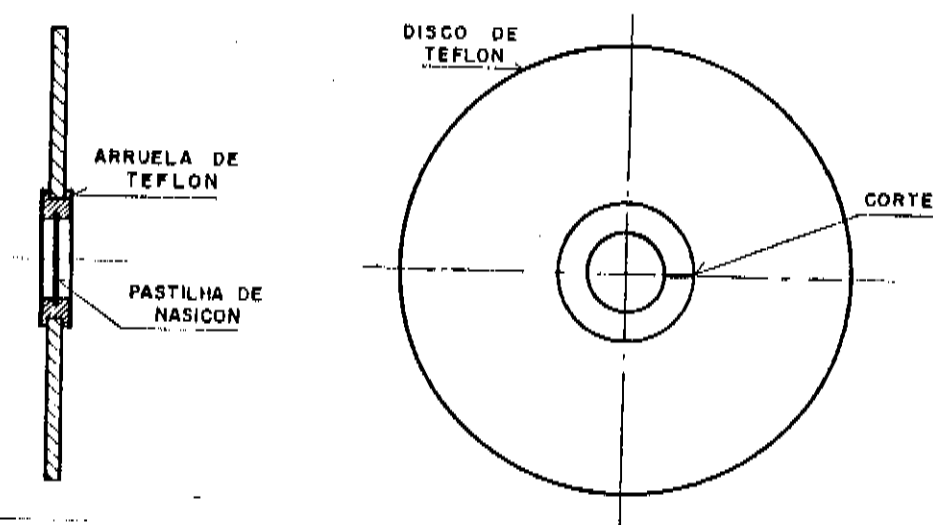


Fig. 3.5 Montagem da pastilha na membrana de teflon

3.4.2 Obtenção das curvas $\Delta V \times i$

A caracterização da pastilha de Nasicon como membrana separadora foi feita a partir do levantamento dos dados RI e $RI_m \times i$, onde:

RI = perda RI medida entre os eletrodos ~~sem~~ a membrana de Nasicon entre eles;

RI_m = perda RI medida entre os eletrodos ~~com~~ a membrana de Nasicon entre eles;

i = corrente.

Foi utilizada a técnica da corrente pulsada com o aparelho descrito no ítem 2.2.2 [20]. As correntes variaram de 10 a 800 mA o que implicou em densidades de corrente de 15 mA/cm² a 1,1 A/cm². A temperatura variou de 100 a 180°C (de 20 em 20°C) e a pressão (pressão de vapor da solução) de 0,2 a 6,5 Kgf/cm². As medidas foram feitas em ordem de temperatura crescente e no mínimo duas tomadas para cada temperatura, uma para valores crescentes de i e outra para valores decrescentes. Cada série de medidas demorou em torno de 4 h para ser executada (T variando de 100 a 180°C), sendo que o tempo real de medida para cada uma das temperaturas escolhidas era de 5 a 10 min, o restante foi gasto na subida da temperatura e em sua estabilização. O tempo exigido para a preparação do sistema incluindo a limpeza, confecção das isolações, fechamento, testes de vazamento e isolamento elétrica, era de 4 a 6 h e o procedimento foi repetido meticulosamente a cada nova série de medidas. O maior cuidado com a limpeza foi dedicado ao corpo da célula e eletrodos que apresentaram uma coloração escura após os ensaios.

As Tab. 3.3 e 3.4 apresentam as medidas típicas de RI_m e RI para diferentes valores de corrente para uma das pastilhas testadas, a amostra EN2. As demais pastilhas apresentaram resultados similares.

A Tab. 3.5 resume os resultados das duas tabelas anteriores e apresenta os valores médios de RI_m e RI ; também estão relacionados os valores de $\Delta V = RI_m - RI$ e os parâmetros de ajuste das curvas experimentais $\Delta V \times I$, feito pelo método dos mínimos quadrados. A Fig. 3.6 representa essas curvas para as diferentes temperaturas de teste.

I (mA)	T = 100°C			T = 120°C			T = 140°C			T = 160°C			T = 180°C					
	↑	↓	↑	↑	↓	↑	↑	↓	↑	↑	↓	↑	↑	↓	↑	↑	↓	
10	0,009	0,010	0,010	0,007	0,007	0,009	0,005	0,006	0,004	0,003	0,001	0,002	0,001	0,002	0,001	0,002	0,001	0,002
20	0,022	0,021	0,021	0,016	0,015	0,015	0,013	0,014	0,012	0,012	0,009	0,011	0,009	0,011	0,009	0,011	0,009	0,011
40	0,047	0,043	0,043	0,031	0,032	0,032	0,028	0,029	0,027	0,026	0,028	0,030	0,028	0,030	0,028	0,030	0,028	0,030
60	0,064	0,065	0,065	0,047	0,049	0,049	0,043	0,045	0,041	0,041	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045
80	0,086	0,087	0,087	0,064	0,066	0,066	0,059	0,061	0,055	0,056	0,053	0,053	0,053	0,053	0,053	0,053	0,053	0,053
100	0,092	0,094	0,094	0,068	0,070	0,069	0,061	0,063	0,055	0,056	0,052	0,052	0,052	0,052	0,052	0,052	0,052	0,052
200	0,185	0,190	0,191	0,140	0,142	0,142	0,127	0,12	0,114	0,115	0,106	0,106	0,106	0,106	0,106	0,106	0,106	0,106
400	0,372	0,388	0,370	0,27	0,28	0,28	0,25	0,25	0,225	0,225	0,20	0,195	0,20	0,195	0,20	0,195	0,20	0,195
600	0,555	0,580	0,56	0,42	0,43	0,44	0,38	0,39	0,35	0,34	0,31	0,30	0,31	0,30	0,31	0,30	0,31	0,30
800	0,725	0,760	0,76	0,58	0,58	0,60	0,52	0,53	0,49	0,48	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42
T_i C	101	100	99	121	121	118	139	138	159	169	180	180	180	180	180	180	180	180
T_f C	100	97	97	129	125	115	141	140	157	159	177	180	177	180	177	180	177	180
T_i A	100	100	101	122	121	119	140	140	159	159	180	180	159	180	180	180	159	181
T_f A	106	100	-	127	124	116	140	138	158	159	179	181	158	179	181	179	181	179
P_i	0,2	0,1	0,1	1,2	1,2	-	2,2	2,3	3,8	3,8	6,4	-	3,8	3,8	6,4	-	6,4	-
P_f	0,3	0,2	0,2	1,4	1,4	-	2,4	2,4	3,8	3,8	6,4	7,0	3,8	3,8	6,4	7,0	6,4	7,0
i	↑	↓	↓	↑	↓	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓

Tab. 3.4 Perda RI medida entre os eletrodos sem a membrana de Nasicon entre eles.

RI: perda RI entre os eletrodos sem a membrana entre eles

i: corrente

 T_i (A): temperatura inicial no catodo (anodo), °C T_f (A): temperatura final no catodo (anodo), °C P_i (f): pressão inicial (final) do sistema, Kgf/cm²

i(↑): dados tirados com i crescente (decrecente)

concentração do eletrólito (NaOH) m/m)- inicial: 28,8%
final: 28,6%

I (mA)	T = 100°C			T = 120°C			T = 140°C			T = 160°C			T = 180°C		
	RI _m	RI	ΔV	RI _m	RI	ΔV	RI _m	RI	ΔV	RI _m	RI	ΔV	RI _m	RI	ΔV
10	0,074	0,010	0,064	0,055	0,008	0,047	0,046	0,006	0,040	0,020	0,004	0,025	0,022	0,002	0,020
20	0,151	0,021	0,130	0,11	0,015	0,10	0,093	0,014	0,079	0,060	0,012	0,048	0,046	0,010	0,036
40	0,31	0,044	0,27	0,22	0,032	0,19	0,182	0,029	0,153	0,121	0,027	0,094	0,097	0,029	0,068
60	0,43	0,065	0,37	0,33	0,048	0,28	0,273	0,044	0,229	0,178	0,041	0,137	0,12	0,045	0,08
80	0,35	0,087	0,26*	0,43	0,065	0,37	0,363	0,060	0,303	0,239	0,056	0,183	0,16	0,053	0,11
100	0,98	0,093	0,89	0,47	0,069	0,40	0,443	0,062	0,381	0,285	0,056	0,229	0,194	0,052	0,014
200	2,02	0,189	1,83	1,23	0,141	1,09	0,88	0,124	0,76	0,58	0,115	0,47	0,40	0,106	0,29
400	3,4	0,377	3,0	2,63	0,28	2,35	1,9	0,25	1,7	1,25	0,225	1,03	0,87	0,20	0,67
600	-	-	-	3,47	0,43	3,04	2,9	0,39	2,5	2,0	0,35	1,7	1,44	0,31	1,02
800	-	-	-	-	-	-	3,4	0,53	2,9	2,65	0,49	2,16	1,8	0,42	1,4
V ₀	0,0121			-0,0234			0,0165			-0,0303			-0,0204		
R	7,8 ± 1,7			5,35 ± 0,83			3,84 ± 0,62			2,8 ± 1,0			1,75 ± 0,86		
c r l	0,9923			0,9951			0,9955			0,9988			0,9991		
P	50 ± 12			34,5 ± 6,3			24,6 ± 4,6			17,6 ± 6,7			11,3 ± 5,7		
GT	7,4 ± 1,8			11,4 ± 2,1			16,7 ± 3,1			24,3 ± 9,2			40 ± 20		

Tab. 3.5 Tabela que resume os dados das Tab. 3.3 e 3.4 e apresenta os dados de regressão linear das retas $\Delta V \times I$, $V = V_0 + RI$. As curvas estão representadas na Fig. 3.6.

RI_m: média dos valores de RI_m da Tab. 3.5, V

RI: média dos valores de V da Tab. 3.4, V

ΔV: (RI_m - RI), V

V₀: ΔV calculado para I = 0

R: resistência da pastilha Nasicon, Ω (olhar Tab. 3.6)

c r l: coeficiente de correlação da regressão linear

GT: condutividade vezes temperatura, Ω⁻¹ cm⁻¹ T

P = R(A/ρ) = resistividade da pastilha, Ω cm

* Medida descartada

Pastilha EN2:

φ = 0,95 cm

A = (0,71±0,02) cm² = área

ρ = (0,11±0,01) cm = espes.

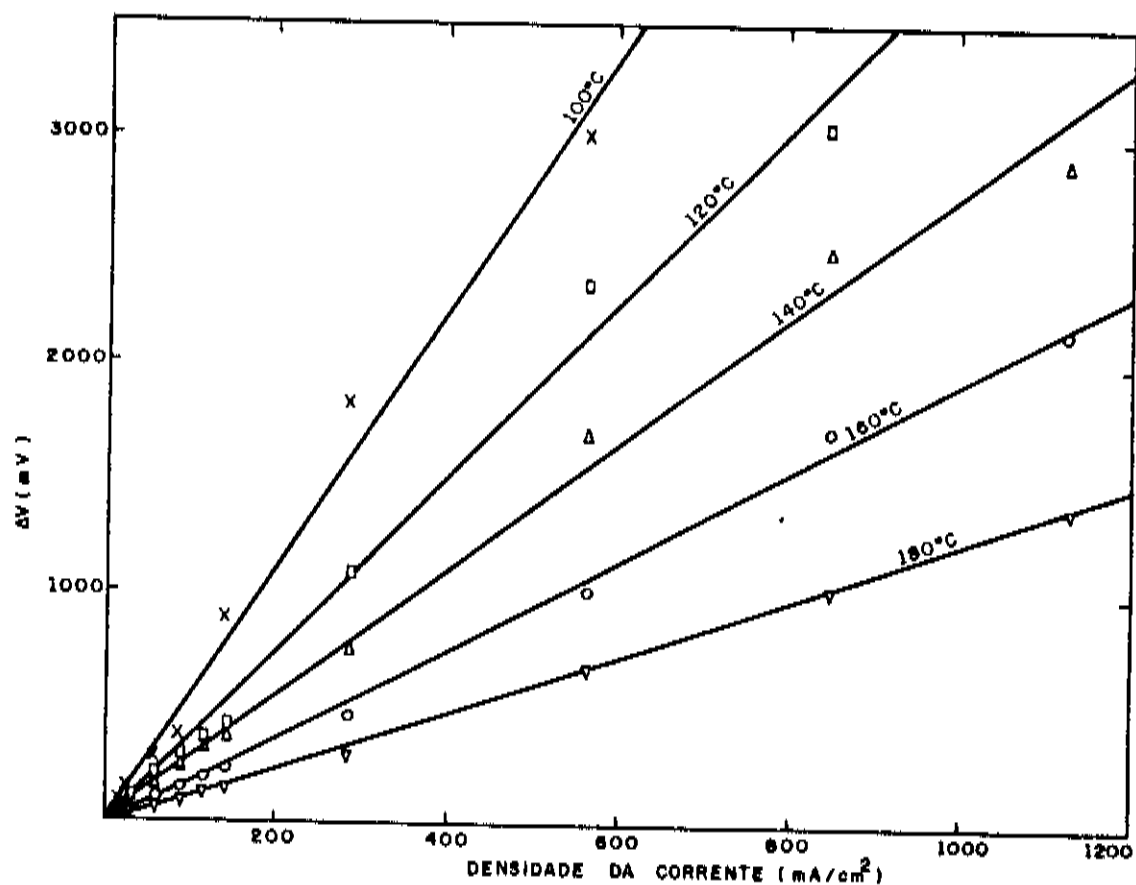


Fig. 3.6 Perda ôhmica (ΔV) da pastilha de Nasicon em função da densidade de corrente (Tab. 3.5).

3.4.3 Correção da condutividade da membrana de Nasion

Com o intuito de verificar se havia fuga de corrente no sistema eletrolítico de testes foram feitas medidas V_{xi} com um diafragma de teflon cego separando os dois ramos da célula já vista na Fig. 3.3. Foram feitas 4 séries de medidas a 100°C , seguindo-se os mesmos critérios adotados para as demais medidas V_{xi} . A inclinação da reta, obtida a partir da regressão linear dos valores médios de tensão em função da corrente, é a resistência de fuga do sistema eletrolítico, e seu valor é de $(59 \pm 1) \Omega$. Portanto, a resistência calculada na Tab. 3.5 para as diversas temperaturas é o resultado da composição da resistência da membrana de Nasion com a resistência de fuga dispostas em paralelo. A Tab. 3.6 apresenta os valores da resistência da membrana de Nasion para as diferentes temperaturas, calculadas a partir da equação:

$$(3.4) \quad R_{Na} = R_{fg} R_{eq} / (R_{fg} - R_{eq}) \quad , \text{onde:}$$

R_{Na} = resist. da pastilha de Nasion R_{fg} = resist. de fuga do sistema
 R_{eq} = resist. equivalente, Tab. 3.5 eletrolítico = $(59 \pm 1) \Omega$

Com os valores da condutividade do Nasion para as diferentes temperaturas foi construído o gráfico da Fig. 3.7 que pode ser representado pela Equação de Arrhenius:

$$(3.5) \quad \sigma T = A \exp[-E_a/RT]$$

σ = condutividade R = constante de Boltzman T = temperatura
 A = constante E_a = energia de ativação

O ajuste da reta $\ln T \times 1/T$ pelo método dos mínimos quadrados resultou os seguintes valores:

$$E_a = (0,320 \pm 0,002) \text{ eV}$$

$$\text{coef. correl.: } 0.996$$

$$A = 1,29 \times 10^5 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ K}$$

T	R_{eq}	R_{Na}	ρ	σT
(°C)	(Ω)	(Ω)	(Ω cm)	(Ω^{-1} cm $^{-1}$ K)
100	7,8 ± 1,8	9,0 ± 2,1	58 ± 15	6,4 ± 1,6
120	5,35 ± 0,83	5,88 ± 0,93	38,0 ± 7,0	10,4 ± 1,9
140	3,84 ± 0,62	4,11 ± 0,67	26,5 ± 5,0	15,6 ± 3,0
160	2,8 ± 1,0	2,9 ± 1,1	19,0 ± 7,0	22,8 ± 8,5
180	1,75 ± 0,86	1,80 ± 0,89	11,6 ± 5,8	39 ± 20

Tab. 3.6 Resistência da membrana de Nasilcon corrigida pela Eq.3.4.

T = temperatura

R_{eq} = resist. equivalente, Tab. 3.5

ρ = resistividade

σT = condutividade vezes temperatura

R_{Na} = resistência do Nasilcon corrigida pela Eq. 3.5

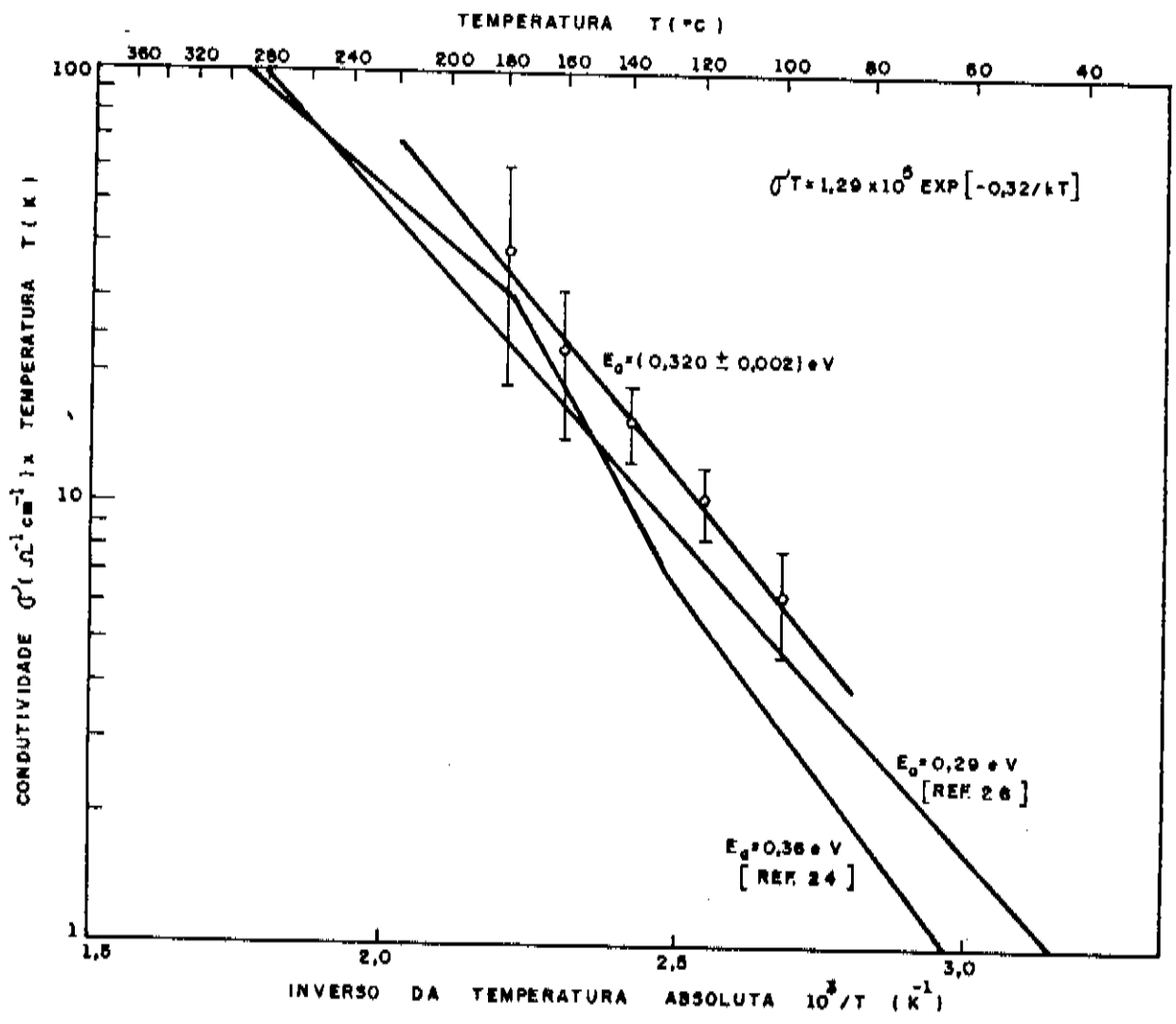


Fig. 3.7 Condutividade do Nasicon representada pela Eq. de Arrhenius.

3.4.4 Ensaio de resistência química

Os testes de resistência química das pastilhas de Nasicon visavam estabelecer qualitativamente o comportamento do composto em duas situações distintas:

- * ataque químico quando mergulhado em solução de NaOH_{aq} 30% m/m;
- * degradação devido à passagem de corrente, o que acontece com frequência nos condutores superiônicos.

Inicialmente, face às indicações da literatura [18, 26], creditou-se alta resistência química ao composto, e havia a expectativa de que somente seriam obtidos resultados para tempos de ensaio maiores que 1000 horas. No entanto, após os primeiros ensaios para levantamento dos dados eletrolíticos, onde as pastilhas permaneciam cerca de 6 h imersas no eletrólito acima dos 100°C, foram observadas alterações nas pastilhas. A superfície, antes lisa, apresentou-se com rugosidades visíveis a olho nu; estruturalmente as pastilhas ficaram debilitadas podendo ser facilmente quebradas. Como o tempo de permanência da pastilha no eletrólito foi maior que a somatória dos tempos onde se efetuou a passagem de corrente (olhar item 3.4.2), o ataque químico pelo eletrólito deveria ser o maior responsável pela debilitação das pastilhas, o que ficou comprovado com os testes realizados no sistema de autoclaves descrito no item 3.3.3. Pastilhas ensaladas em solução de NaOH 30% m/m a 120°C por aproximadamente 240 horas (10 dias) ficaram mais rugosas e mecanicamente um pouco menos resistentes que as pastilhas ensaladas eletroliticamente (6 h de imersão acima dos 100°C). Além disso, foi observada uma redução de 85% para 75% na densidade da pastilha (em relação à densidade teórica). O espectro de difração dessas amostras apontou uma acentuada redução nos picos de difração além de uma distorção na célula unitária com

um aumento de 3,9% em seu volume. Os dados da amostra EN2 após o ensaio de resistência química estão na Tab. 3.7; a Tab. 3.8 compara esses resultados com a amostra original, Tab. 3.2. Por outro lado, pastilhas imersas em solução de NaOH (30% m/m) à temperatura ambiente por algumas horas não sofreram dano aparente e tampouco observou-se alterações em seu espectro de difração. Não foram observadas alterações de cor nas pastilhas após a realização de qualquer dos testes. Esses resultados estão coerentes com a ref.29, onde "amostras de Nasicon imersas em sódio metálico a 300°C pelo período de duas semanas tornaram-se frágeis e apresentaram sinais evidentes de degradação, principalmente nos limites intergranulares. A cor da superfície das amostras passou de branco a castanho; houve alteração de seus parâmetros de rede com um aumento de 2,4% no volume da célula unitária".

h k l * monocl.	VALORES MEDIDOS			VALORES CALCULADOS		h k l ** romb.
	I (%)	d (Å)	2θ (graus)	2θ (graus)	d (Å)	
2 0 0	30	6,478	13,67	13,64	6,494	0 1.2
1 1-1			13,53	6,545		
1 1 1	45	4,784	18,55	18,50	4,796	1 0.4
2 0-2			18,58	4,776		
0 2 0	70	4,553	19,50	19,76	4,493	1 1.0
3 1-1	55	4,431	20,04	19,98	4,441	
3 1 0 0 2 1 3 1-2	45	3,886	22,89	22,80	3,900	1 1.3
			22,61	3,933		
			22,80	3,900		
4 0 0	55	3,252	27,43	27,47	3,247	0 2.4
2 2-2			27,25	3,272		
3 1 1 0 2 2 3 1-3	80 100	3,013 3,005	29,65 29,73	29,78 29,62 29,77	3,001 3,016 3,001	1 1.6
4 2 0				34,07	2,632	2 1.4
1 3 1	55	2,645	33,90	33,85	2,649	
3 3-1				34,71	2,585	3 0.0
6 0-2	40	2,562	35,03	35,10	2,557	

Tab. 3.7 Dados de raios-X do $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$, amostra EN2 imersa em NaOH aq.

Os parâmetros de rede calculados foram ($\lambda_{\text{Cu}} = 1,542 \text{ \AA}$):

$$a = 15,340 \text{ \AA}$$

$$\beta = 122,1^\circ$$

$$b = 8,986 \text{ \AA}$$

$$c = 9,610 \text{ \AA}$$

$$V = 1682,5 \text{ \AA}^3$$

* O melhor resultado dos valores calculados foi obtido relacionando-se os d medidos aos h k l [24;29] conforme indicado na tabela

** h k l da rede romboédrica correspondente [24;29].

h k l * monocl.	amostra original		amostra imersa	
	I (%)	2 θ (graus)	2 θ (graus)	I (%)
2 0 0	30	13,66	13,67	30
1 1-1				
1 1 1	80	19,11	18,55	45
2 0-2	55	19,31		
0 2 0	75	19,70	19,50	70
3 1-1			20,04	55
3 1 0				
0 2 1	45	22,86	22,89	45
3 1-2				
4 0 0	45	27,51		
2 2-2	65	27,72	27,43	55
3 1 1				
0 2 2	100	30,54	29,65	80
3 1-3	65	30,74	29,73	100
4 2 0				
1 3 1	30	34,09	33,90	55
3 3-1				
6 0-2	85	34,42	35,03	40
parâmetros de rede	a = 15,580 Å		a = 15,340 Å	
	b = 9,032 Å		b = 8,986 Å	
	c = 9,223 Å		c = 9,610 Å	
	β = 123,8°		β = 122,1°	
	V = 1618,7 Å ³		V = 1682,5 Å ³	

Tab. 3.8 Comparação entre os dados de raios-X da amostra EN2 antes e após os testes de resistência química

3.4.5 Comparação do Nasion com outros separadores

O desempenho do Nasion como membrana separadora em eletrolisadores alcalinos pode ser avaliado com o auxílio da Fig. 3.8. Nela estão representados os valores da perda ôhmica em função da densidade de corrente para separadores de três diferentes tipos de material: asbesto, teflon e Nasion. O asbesto, material utilizado convencionalmente como separador, tem uma perda ôhmica aceitável, porém, a temperatura de operação fica limitada aos 80°C [7]. (Obs.: na realidade, os catálogos dos eletrolisadores industriais com separadores de asbesto indicam temperaturas de operação mais baixas, em torno do 60-70°C). O teflon poroso, material atualmente sendo estudado, tem uma perda ôhmica menor, e pode operar a altas temperaturas (160°C, ref.9), o que reduziria a sobre-tensão nos eletrodos e a perda ôhmica no eletrólito, melhorando o rendimento do eletrolisador. O desempenho da membrana de Nasion varia fundamentalmente em função de sua espessura e da temperatura de operação do eletrolisador. Quanto à espessura, estima-se que ela não poderá ser inferior a 1,0 mm para os separadores cerâmicos por causa da estabilidade mecânica. Quanto à temperatura, verificou-se melhor desempenho do Nasion para temperaturas elevadas, como era esperado. Assim, um separador de 1,0 mm de espessura operando a 180°C apresenta uma sobre-tensão comparável a do asbesto para densidades de corrente de até 200 mA/cm². Porém, para igualar seu desempenho ao teflon poroso o mesmo separador precisaria operar a 350°C, aproximadamente, ou então ter a sua espessura reduzida. Além disso é necessário minimizar a degradação química do composto. A ref.29 revela que a degradação do Nasion ocorre principalmente ao longo do limite intergranular. Esse fato sugere a possibilidade de se produzir membranas de Nasion (um agente inorgânico em pó) agluti-

nado por um agente orgânico, como descrito no ítem 2.2.2 para as IME (Inorganic Membrane Electrolyte) [13]. A região intergranular ficaria, em parte, preenchida pelo polímero e protegida do ataque químico. Duas vantagens podem advir dessa composição: a flexibilidade da membrana, que não mais se comportaria como uma cerâmica rígida; e a espessura da membrana, que poderia ser reduzida de 1 mm para 0,2-0,4 mm, como as IME [13], o que implicaria em redução de sua perda ôhmica (Fig. 3.8).

Outro aspecto a ser considerado antes de uma conclusão definitiva acerca do Nasicon é que apenas recentemente (1987) foram obtidos monocristais desse composto e, portanto, somente agora suas propriedades físico-químicas poderão ser detalhadas. O ítem 3.5 tratará desse assunto.

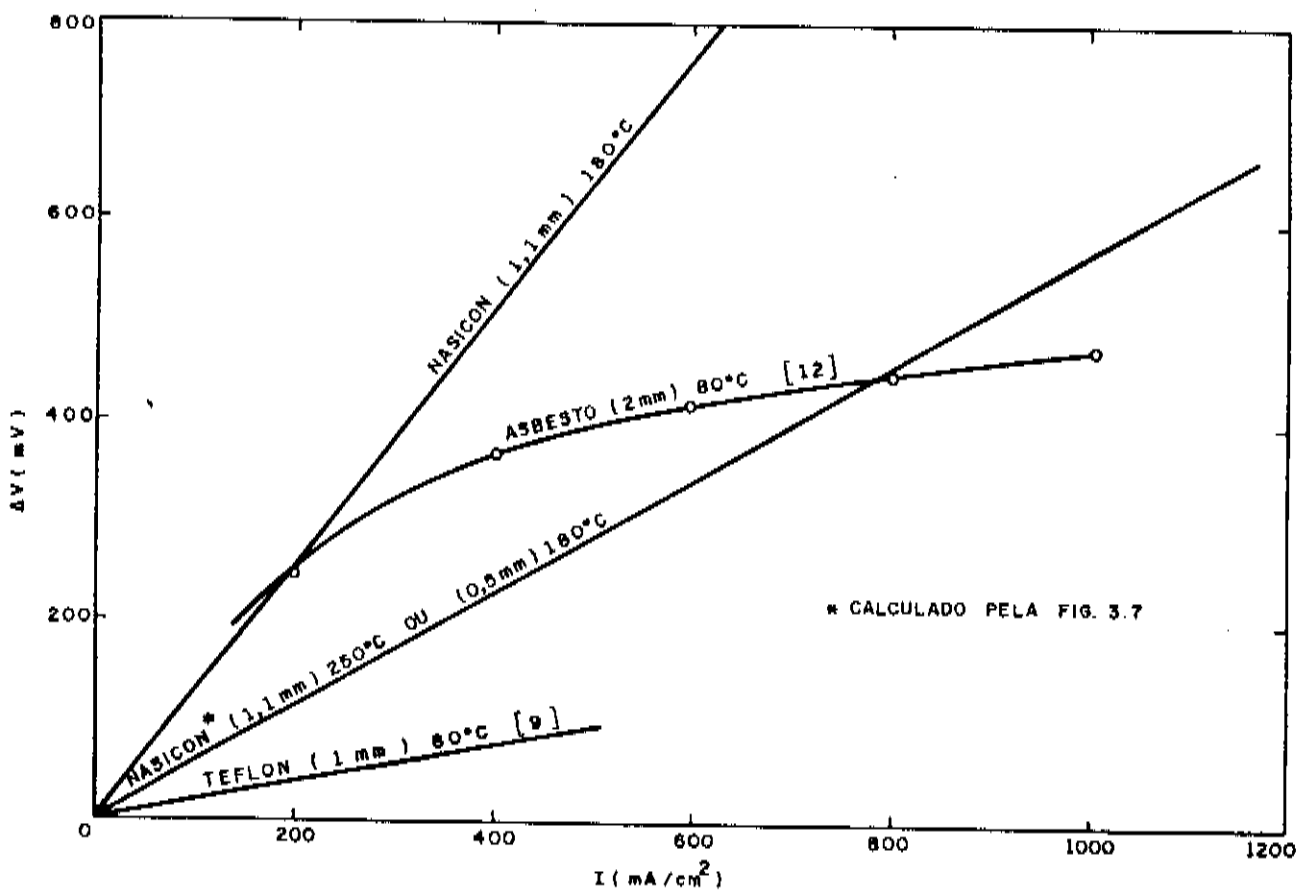
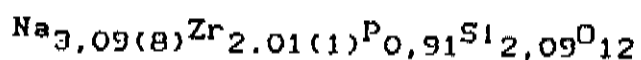


Fig. 3.8 Perda ôhmica na membrana de Nasicon comparada com a de outros separadores.

3.5 O Nasicon Verdadeiro

Até o presente momento, o estudo do sistema Nasicon desenvolveu-se sobre amostras policristalinas pois, com exceção do $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$, todas as tentativas de produzir monocristais pelos métodos tradicionais falharam. Recentemente (1987), uma grande contribuição nesse sentido foi dada por J.P. Boillot, G. Collins e Ph. Colomban [33], que, pela primeira vez, obtiveram monocristais de Nasicon para o intervalo $2,0 \leq x \leq 2,4$. O método consistiu do cozimento prolongado - alguns meses, abaixo da temperatura de fusão - de cerâmicas preparadas pelo método sol/gel. Essas cerâmicas apresentaram excepcional crescimento de grãos resultando em monocristais com dimensões típicas de 100 μm . O refinamento da estrutura para $x=2$ resultou na seguinte composição, com os respectivos parâmetros de rede:



$a = 15,669(7) \text{ \AA}$ $b = 9,246(6) \text{ \AA}$ $c = 9,055(7) \text{ \AA}$ $\beta = 124,12(4)^\circ$.

O artigo conclui também que a aparente "não estequiometria" atribuída ao sistema Nasicon anteriormente deveu-se à incompleta resolução da estrutura cristalográfica dos compostos ou, então, a defeitos induzidos pela má homogeneização dos reagentes. O novo método permite a obtenção de amostras homogêneas e, conseqüentemente, o estabelecimento das propriedades físico-químicas de maneira inequívoca, o que até agora não havia sido possível. É provável, também, que uma mistura mais adequada dos reagentes (método sol/gel) e a formação dos monocristais resultem numa região intergranular mais resistente à degradação pelo sódio e pelo NaOH. Espera-se para breve uma publicação que relate o comportamento dos cristais e da região intergranular dos novos compostos em presença desses agentes agressivos.

4) CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho podem ser resumidos como segue:

- 1) Foi desenvolvida a técnica de fabricação do condutor superiônico Nasicon, $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$.
- 2) A caracterização do material foi feita por difratometria de raios X e os resultados estão de acordo com a literatura.
- 3) A condutividade do Nasicon (na fase monoclinica, $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$) para íons Na^+ é de $0,09 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, medida a 180°C ; a energia de ativação para deslocamento dos íons Na^+ é $0,32 \text{ eV}$. Ambos os resultados estão de acordo com a literatura.
- 4) Verificou-se a possibilidade de usar condutores superiônicos como separador em eletrolisadores alcalinos; e constatou-se que o Nasicon tem condutividade adequada para esse tipo de aplicação.
- 5) A imersão do composto em NaOH_{aq} 30% m/m acima dos 100°C por 240 h resultou na distorção de sua célula unitária, cujo volume aumentou 3,9%; observou-se também a fragilização do composto.

De posse desses resultados pode-se concluir pela viabilidade técnica do emprego de condutores superiônicos cerâmicos como separadores

em eletrolisadores alcalinos avançados. Para o caso específico do Nasicon, a confecção de membranas mistas (Nasicon em pó, aglutinado por um agente orgânico) poderá solucionar o problema da degradação verificada principalmente na região intergranular, e fica como sugestão para trabalhos posteriores.

* * *

REFERÊNCIAS

- 01 - Silva, E.P., Neves, N.P.Jr. & Oliveira, F.J.C. Relatório Final do Contrato de Assessoria Técnico-Científica à Empresa BRASCEP Eng. Ltda., sob encomenda da Cia. Hidro-Elétrica do São Francisco - CHESF. Mar/85 a Dez/86, Mar/86. Publicação Interna do Laboratório de Hidrogênio da UNICAMP. Campinas, 1986. 316 páginas.
- 02 - Kelley, J.H. & Hagler, R.Jr. Storage, Transmission and Distribution of Hydrogen, in Hydrogen Energy System (T.N. Veziroglu & W. Seifritz, eds.). Oxford, Pergamon Press, 1978. pág 25-53, Vol.1.
- 03 - Gras, J.M. & Le Coz, J.J. Asbesto Corrosion Study in Hot Caustic Potash Solution. Silicate Ions Influence on Electrode Overvoltages, in Hydrogen Energy System (T.N. Veziroglu & W. Seifritz, eds.). Oxford, Pergamon Press, 1978. Vol.1.
- 04 - Bockris, O'M. & Reddy, A.K.N. Modern Electrochemistry. New York, Plenum Press, 1970.
- 05 - Antropov, L.I. Theoretical Electrochemistry. 2a.edição Moscow, Mir Publisher, 1977.
- 06 - Miles, M.H., Kissel, G., Lu, P.W.T. & Srinivasan, S. Effect of Temperature on Electrode Kinetic Parameters for Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions on Nickel Electrodes in Alkaline Solutions. *J. Electrochem. Soc.*, 123 : 332, 1976.

- 07 - Cox, K.E. & Williamson, K.D.Jr. Hydrogen: Its Technology and Implications. 2a. edição Cleveland, Ohio, CRC Press, 1977. Vol.1.
- 08 - Perry, R.H. & Chilton, C.H. Manual de Engenharia Química. 5a. edição Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1986.
- 09 - Teschke, D., Costa, A.C. & Galembeck, F. Porous PTFE Separator for High Temperature Water Electrolysers. *Electroch. Acta*, 28 : 265-267, 1983
- 10 - Wakabayashi, N., Torikai, E., Kawami, Y. & Takenaka, H. Advanced Alkaline Water Electrolysis, in Hydrogen Energy Progress (T.N. Veziroglu, K. Fueki & T. Ohta, eds.). Oxford, Pergamon Press, 1980. pág 50-67, Vol.1.
- 11 - Nenner, T. & Fahrasmann, A. Diaphragms Obtained by Radiochemical Grafting of PTFE, in Hydrogen Energy Progress IV (T.N. Veziroglu, W.D. Van Vorst & J.H. Kelley, eds.). Oxford, Pergamon Press, 1982. pág 257-265, Vol.1.
- 12 - Perroud, P. & Terrier, G. The Use of Porous Metallic Diaphragm for Hydrogen Mass-Production with Alkaline Water Electrolysis, in Hydrogen Energy System (T.N. Veziroglu & W. Seifritz, eds.). Oxford, Pergamon Press, 1978. pág 241-253, Vol.1.

- 13 - Vandeborre, H., Leysen, R., Nackaerts, H. & Van Asbroeck, Ph. A Survey of a Five Year Intensive R&D Work in Belgium on Advanced Alkaline Water Electrolysis, in Hydrogen Energy Progress IV (T.N. Veziroglu, W.D. Van Vorst & J.H. Kelley, eds.). Oxford, Pergamon Press, 1982. pág. 107, Vol.1.
- 14 - Teschke, O. & Zwanziger, M. Developement and Operation of a Hybrid Acid-Alkaline Advanced Water Electrolysis Cell, in Hydrogen Energy Progress (T.N. Veziroglu, K. Fueki & T. Ohta, eds.). Oxford, Pergamon Press, 1980. pág 73-79, Vol.1.
- 15 - Bonner, M. & outros. Status of Advanced Electrolytic Hydrogen Production in the United States and Abroad, in Hydrogen Energy Progress IV (T.N. Veziroglu, W.D. Vorst & J.H. Kelley, eds.). Oxford, Pergamon Press, 1982 pág 117-127, Vol.1.
- 16 - Doenitz, W., Schimidberger, R. & Steinheil, E. Hydrogen Production by High Temperature Eletrolysis of Water Vapour, in Hydrogen Energy System (T.N. Veziroglu & W. Seifritz). Oxford, Pergamon Press, 1978. pág. 403-421, Vol.1.
- 17 - Dietrich, G. & Schaffer, W. A Preparation Technique of Thin Film ZrO_2/Y_2O_3 Solid Electrolyte on Porous Support Structures, for High Temperature Electrolysis Applications, in Hydrogen Energy Progress IV (T.N. Veziroglu, W.D. Van Vorst & J.H. Kelley). Oxford, Pergamon Press, 1982. pág 419-425, Vol.1.

- 18 - Hong, H.Y.P. Crystal Structures and Crystal Chemistry in the System $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$. *Mat. Res. Bull.*, 11 : 173-182, 1976.
- 19 - Vetter, K.J. Electrochemical Kinetics. New York, Academic Press, 1967.
- 20 - Teschke, O., Soares, D.M. & Evora, C.A.P. Test Cell Simulating the Operating Conditions of Water Electrolysers for the Evaluation of Gas Evolving Electrocatalysts. *J. Applied Electroch.*, 13 : 371-376, 1983.
- 21 - Newman, J. Ohmic Potential Measured by Interrupter Techniques. *J. Electroch. Soc.*, 117 : 507-508, 1970.
- 22 - Cullity, B.D. Elements of X-Ray Diffraction. Reading, Mass., Wesley, 1967.
- 23 - International Tables for X-Ray Crystallography. Birmingham, The Kynoch Press, 1969.
- 24 - Von Alpen, U., Bell, M.F. & Wichelhaus, W. Phase Transition in Nasicon ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$). *Mat. Res. Bull.*, 14 : 1317-1322, 1979.
- 25 - Bayard, M.L. & Barna, G.G. A Complex Impedance Analysis of the Ionic Conductivity of $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ Ceramics. *J. Electroanal. Chem.*, 91 : 201-209, 1978.

- 26 - Goodenough, J.B. Hong, H.Y.P. & Kafalas, A. Fast Na⁺-ion Transport in Skeleton Structures. *Mat. Res. Bull.*, 11 : 203-220, 1976.
- 27 - Powder Diffraction File Search Manual Alphabetical Listing Inorganic. Easton, Md., Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1973.
- 28 - Boillot, J.P., Salanié, J.P., Desplanches, G. & Le Potier, D. Phase Transformation in Na_{1+x}Si_xZr₂P_{3-x}O₁₂ Compounds. *Mat. Res. Bull.*, 14 : 1469-1477, 1979.
- 29 - Schmid, H., De Jonghe, L.C. & Cameron, C. Chemical Stability of Nasicon. *Solid State Ionics*, 6 : 57-63, 1982.
- 30 - Handbook of Chemistry and Physics. 62a. edição Boca Raton, Florida, CRC Press, 1981.
- 31 - ASME BOILER. American Society of Mechanical Engineers, 1977. Vol.8.
- 32 - Galvanotécnica Prática. Editora Polígono S.A., 1973. Vol.2.
- 33 - Boillot, J.P., Collin, G. & Colomban, Ph. Crystal Structure of the True Nasicon: Na₃Zr₂Si₂PO₁₂. *Mat. Res. Bull.*, 22 : 669-676, 1987.

ANEXO I

"Cálculo de Erros"

A seguir será descrito, abreviadamente, o procedimento para avaliação dos erros associados a cada medida e da propagação dos erros nos cálculos efetuados.

* Para medidas tomadas isoladamente foi considerado como erro a metade da menor divisão da escala do aparelho utilizada para a medida. Por exemplo: o erro aceito para medidas feitas com régua graduada em mm foi de 0,5 mm. Nos casos onde foi necessário estimou-se o erro como sendo o desvio padrão da média dos valores medidos. Por exemplo: a medida do diâmetro das pastilhas.

* Grandezas definidas em função de outras grandezas tiveram seus erros avaliados a partir da equação geral da propagação dos erros:

$$(A.1) \quad (\tilde{\sigma}_f)^2 = \sum_{1,N} (\partial f / \partial x_i \tilde{\sigma}_{x_i})^2 \quad , \text{ onde}$$

$$f = f(x_1, x_2, \dots, x_N)$$

$\tilde{\sigma}_x$ = erro associado à grandeza x

$\tilde{\sigma}_f$ = erro associado à grandeza f

* A média de uma série de medidas (x_m) foi calculada da maneira usual, e o erro ($\hat{\sigma}$) associado a esse valor foi admitido como sendo o desvio padrão da média:

$$(A.2) \quad \hat{\sigma}^2 = 1/(N-1) \sum_{1,N} (x_m - \bar{x})^2$$

* O erro ($\hat{\sigma}_m$) estimado para a inclinação (m) das retas ajustadas por regressão linear foi estimado como sendo o desvio padrão da média dos valores $m_1 = y_1/x_1$ medidos, como no caso anterior.

**

ANEXO II

"Especificação dos Reagentes"

Os reagentes utilizados nos experimentos foram os seguintes:

- Na_2CO_3 carbonato de sódio (P.A.) da Reagen (Quimibrás Indústrias Química S.A.) Rio de Janeiro.
- ZrO_2 dióxido de zircônio (tit. mín. 99%) da Carlo Erba do Brasil
origem: Itália
- SiO_2 sílica gel da Fisher Scientific Company - USA, sem outras especificações.
- $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ fosfato monobásico de amônia (P.A.) da Carlo Erba do Brasil
origem: Itália
- NaOH hidróxido de sódio em lentilhas (tit. min 98%) da Carlo Erba do Brasil

ANEXO III

"Tabelas com Dados Cristalográficos Teóricos do Sistema Nasicon"

"Tabela com os d teóricos para os compostos do sistema Nasicon:
 Na₂ZrSi₂P₂O₁₂"
 fórmula geral Na_{1+x}Zr₂Si_{3-x}P₁₂

"Rede Monoclinica, grupo espacial C2/c."

X = 1.8

X = 2.0

X = 2.2

h k l	d (Å)	h k l	d (Å)	h k l	d (Å)
1 1 0	7.39	1 1 0	7.41	1 1 0	7.42
2 0 0	6.47	2 0 0	6.48	2 0 0	6.48
1 1-1	6.44	1 1-1	6.44	1 1-1	6.45
1 1 1	4.64	1 1 1	4.64	1 1 1	4.63
2 0-2	4.60	2 0-2	4.60	2 0-2	4.60
0 2 0	4.50	0 2 0	4.51	0 2 0	4.53
3 1-1	4.50	3 1-1	4.50	3 1-1	4.51
1 1-2	3.95	1 1-2	3.95	1 1-2	3.95
3 1 0	3.89	3 1 0	3.90	3 1 0	3.90
0 2 1	3.88	0 2 1	3.89	0 2 1	3.89
0 2-1	3.88	0 2-1	3.89	0 2-1	3.89
3 1-2	3.87	3 1-2	3.87	3 1-2	3.87
2 2-1	3.84	2 2-1	3.85	2 2-1	3.86
0 0 2	3.83	0 0 2	3.83	0 0 2	3.82
0 0-2	3.83	0 0-2	3.83	0 0-2	3.82
2 2 0	3.70	2 2 0	3.70	2 2 0	3.71
4 0-2	3.68	4 0-2	3.68	4 0-2	3.69
4 0 0	3.24	4 0 0	3.24	4 0 0	3.24
2 2-2	3.22	2 2-2	3.22	2 2-2	3.23
1 1 2	3.03	1 1 2	3.03	1 1 2	3.03
2 2 1	2.98	2 2 1	2.98	2 2 1	2.98
3 1 1	2.93	1 3 0	2.93	1 3 0	2.94
4 2-1	2.92	3 1 1	2.93	4 2-1	2.93
1 3 0	2.92	4 2-1	2.93	3 1 1	2.93
0 2 2	2.92	0 2 2	2.92	5 1-2	2.93
5 1-2	2.92	0 2-2	2.92	0 2 2	2.92
3 1-3	2.91	5 1-2	2.92	0 2-2	2.92
5 1-1	2.86	3 1-3	2.90	3 1-3	2.91
1 3-1	2.85	5 1-1	2.86	5 1-1	2.87
4 2-2	2.85	1 3-1	2.86	5 1-1	2.86
2 0 2	2.70	4 2-2	2.85	4 2-2	2.86
1 1-3	2.69	2 0 2	2.70	2 0 2	2.70
4 2 0	2.63	1 1-3	2.69	1 1-3	2.69
1 3 1	2.62	4 2 0	2.63	4 2 0	2.63
5 1-3	2.61	1 3 1	2.63	1 3 1	2.63
3 3-1	2.60	5 1-3	2.61	5 1-3	2.62
6 0-2	2.60	3 3-1	2.60	3 3-1	2.61
2 2-3	2.51	6 0-2	2.60	6 0-2	2.60
5 1 0	2.49	2 2-3	2.51	2 2-3	2.51
		5 1 0	2.49	5 1 0	2.49

"Dados cristalográficos da Tab. 2.1 [18]."
 "Cálculos a partir da Eq. 2.27."

"Tabela com os teta teóricos para os compostos do sistema Nasicon,
 fórmula geral $\text{Na}_x\text{Zr}_{1-x}\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_{14}$ "
 $1+x$ 2 x 3-x 12

"Rede Monoclinica, grupo espacial C2/c."

X = 1.8

X = 2.0

X = 2.2

X = 1.8			X = 2.0			X = 2.2		
h k l	teta	h k l	teta	h k l	teta			
1 1 0	11.97	1 1 0	11.94	1 1 0	11.93			
2 0 0	13.68	2 0 0	13.66	2 0 0	13.67			
1 1-1	13.76	1 1-1	13.75	1 1-1	13.72			
1 1 1	19.15	1 1 1	19.13	1 1 1	19.15			
2 0-2	19.28	2 0-2	19.30	2 0-2	19.29			
0 2 0	19.72	0 2 0	19.67	0 2 0	19.62			
3 1-1	19.74	3 1-1	19.72	3 1-1	19.67			
1 1-2	22.50	1 1-2	22.51	1 1-2	22.51			
3 1 0	22.85	3 1 0	22.81	3 1 0	22.81			
0 2 1	22.91	0 2 1	22.87	0 2 1	22.84			
0 2-1	22.91	0 2-1	22.87	0 2-1	22.84			
3 1-2	23.01	3 1-2	23.01	3 1-2	23.06			
2 2-1	23.17	2 2-1	23.12	2 2-1	23.06			
0 0-2	23.22	0 0-2	23.23	0 0-2	23.28			
2 2 0	24.08	2 2 0	24.02	2 2 0	23.99			
4 0-2	24.20	4 0-2	24.21	4 0-2	24.14			
4 0 0	27.56	4 0 0	27.52	4 0 0	27.54			
2 2-2	27.72	2 2-2	27.69	2 2-2	27.65			
1 1 2	29.47	1 1 2	29.46	1 1 2	29.52			
2 2 1	29.99	2 2 1	29.94	2 2 1	29.95			
3 1 1	30.53	1 3 0	30.49	1 3 0	30.42			
4 2-1	30.58	3 1 1	30.50	4 2-1	30.47			
1 3 0	30.58	4 2-1	30.52	3 1 1	30.55			
0 2 2	30.64	0 2 2	30.62	3 1-2	30.56			
0 2-2	30.64	0 2-2	30.62	0 2 2	30.62			
5 1-2	30.65	5 1-2	30.63	0 2-2	30.62			
3 1-3	30.78	3 1-3	30.80	3 1-3	30.77			
5 1-1	31.30	5 1-1	31.26	1 3-1	31.20			
1 3-1	31.35	1 3-1	31.27	5 1-1	31.22			
4 2-2	31.41	4 2-2	31.38	4 2-2	31.30			
2 0 2	33.14	2 0 2	33.13	2 0 2	33.21			
1 1-3	33.28	1 1-3	33.30	1 1-3	33.34			
4 2 0	34.12	4 2 0	34.05	4 2 0	34.04			
1 3 1	34.17	1 3 1	34.09	1 3 1	34.05			
5 1-3	34.35	5 1-3	34.36	5 1-3	34.28			
3 3-1	34.52	3 3-1	34.44	3 3-1	34.36			
6 0-2	34.55	6 0-2	34.53	6 0-2	34.46			
2 2-3	35.84	2 2-3	35.84	2 2-3	35.82			
5 1 0	36.09	5 1 0	36.04	5 1 0	36.05			

"Dados cristalográficos de Tab. 2.1 [Å]."
 "Cálculos a partir da Eq. 2.27 e 2.26."

"Tabela com os d teoricos para os compostos do sistema Nasicon, Na_{1+x}Zr_{2-x}Si_{2-x}P_{2-x}O₁₂"

"Rede Rombodrica , grupo espacial R 3 c "

X = 1.2

X = 1.6

X = 2.4

X = 2.8

h k l	d (A)	h k l	d (A)	h k l	d (A)	h k l	d (A)
1 0 1	7.333	1 0 1	7.364	1 0 1	7.429	1 0 1	7.463
1 0 2	6.410	0 1 2	6.434	0 1 2	6.462	0 1 2	6.453
1 0 4	4.598	1 0 4	4.611	1 0 4	4.600	1 1 0	4.574
1 1 0	4.470	1 1 0	4.490	1 1 0	4.540	1 0 4	4.551
0 1 5	3.936	0 1 5	3.947	0 1 5	3.930	0 2 1	3.900
1 1 3	3.855	1 1 3	3.871	1 1 3	3.892	1 1 3	3.893
0 2 1	3.817	0 2 1	3.834	0 2 1	3.874	0 1 5	3.879
0 0 6	3.809	0 0 6	3.818	0 0 6	3.871	2 0 2	3.732
2 0 2	3.667	2 0 2	3.682	2 0 2	3.715	0 0 6	3.707
0 2 4	3.205	0 2 4	3.217	0 2 4	3.231	0 2 4	3.226
0 2 5	2.954	2 0 5	2.965	2 0 5	2.971	2 1 1	2.958
2 1 1	2.903	2 1 1	2.916	2 1 1	2.947	2 0 5	2.892
1 1 5	2.899	1 1 6	2.909	1 1 6	2.905	1 2 2	2.880
1 2 2	2.835	1 2 2	2.847	1 2 2	2.875	1 1 6	2.880
2 1 4	2.605	2 1 4	2.615	2 1 4	2.632	3 0 0	2.641
3 0 0	2.581	3 0 0	2.592	3 0 0	2.621	0 3 0	2.641
0 3 0	2.581	0 3 0	2.592	0 3 0	2.621	2 1 4	2.636
1 2 5	2.465	1 2 5	2.474	1 2 5	2.486	3 0 3	2.488
3 0 3	2.444	3 0 3	2.455	3 0 3	2.476	0 3 3	2.488
0 3 3	2.444	0 3 3	2.455	0 3 3	2.476	1 2 5	2.484
2 2 0	2.235	2 2 0	2.245	2 2 0	2.270	2 2 0	2.287
2 2 3	2.145	2 2 3	2.154	2 2 3	2.174	1 3 1	2.187
1 3 1	2.138	1 3 1	2.148	1 3 1	2.171	2 2 3	2.185
3 0 6	2.137	3 0 6	2.145	3 0 6	2.154	3 1 2	2.156
0 3 6	2.137	0 3 6	2.145	0 3 6	2.154	3 0 6	2.151
3 1 2	2.110	3 1 2	2.120	3 1 2	2.142	0 3 6	2.151
1 3 4	2.010	1 3 4	2.019	1 3 4	2.035	1 3 4	2.044
3 1 5	1.944	3 1 5	1.952	3 1 5	1.966	4 0 1	1.973
4 0 1	1.929	4 0 1	1.937	4 0 1	1.958	3 1 5	1.970
2 2 6	1.928	2 2 6	1.935	2 2 6	1.946	0 4 2	1.950

"Dados cristalograficos da Tab. 2.1 I(8)."
 "Calculos a partir de Eq. 2.29."

"Tabela com os tetras teóricos para os compostos do sistema Nasicon, Na_{1+x}Zr_{2-x}Si_{3-x}F₁₂"

"Rede Romboédrica, grupo espacial R3c"

X = 1.2

X = 1.6

X = 2.4

X = 2.8

X = 1.2		X = 1.6		X = 2.4		X = 2.8	
h k.l	teta	h k.l	teta	h k.l	teta	h k.l	teta
1 0.1	12.07	1 0.1	12.02	1 0.1	11.91	1 0.1	11.86
0 1.2	13.82	0 1.2	13.76	0 1.2	13.70	0 1.2	13.73
1 0.4	19.31	1 0.4	19.25	1 0.4	19.30	1 0.4	19.41
1 1.0	19.84	1 1.0	19.77	1 1.0	19.86	1 0.4	19.51
0 1.5	22.59	0 1.5	22.53	0 1.5	22.63	0 2.1	22.80
1 1.3	23.07	1 1.3	22.98	1 1.3	22.85	1 1.3	22.85
0 2.1	23.31	0 2.1	23.20	0 2.1	22.96	0 1.5	22.93
0 0.6	23.35	0 0.6	23.30	0 0.6	23.53	2 0.2	23.85
2 0.2	24.28	2 0.2	24.17	2 0.2	23.96	0 0.6	24.01
0 2.4	27.84	0 2.4	27.73	0 2.4	27.61	0 2.4	27.65
2 0.5	30.26	2 0.5	30.15	2 0.5	30.08	2 1.1	30.12
2 1.1	30.81	2 1.1	30.67	2 1.1	30.34	2 0.5	30.21
1 1.6	30.84	1 1.6	30.74	1 1.6	30.78	1 2.2	30.93
1 2.2	31.56	1 2.2	31.42	1 2.2	31.11	1 1.6	31.06
2 1.4	34.44	2 1.4	34.29	2 1.4	34.06	3 0.0	33.95
3 0.0	34.76	3 0.0	34.60	3 0.0	34.22	0 3.0	33.95
0 3.0	34.76	0 3.0	34.60	0 3.0	34.22	2 1.4	34.01
1 2.5	36.46	1 2.5	36.32	1 2.5	36.13	3 0.3	36.11
3 0.3	36.77	3 0.3	36.61	3 0.3	36.28	0 3.3	36.11
0 3.3	36.77	0 3.3	36.61	0 3.3	36.28	1 2.5	36.16
2 2.0	40.36	2 2.0	40.17	2 2.0	39.71	2 2.0	39.40
2 2.3	42.14	2 2.3	41.95	2 2.3	41.54	1 3.1	41.29
1 3.1	42.28	1 3.1	42.08	1 3.1	41.61	2 2.3	41.32
3 0.6	42.30	3 0.6	42.14	3 0.6	41.95	3 1.2	41.91
0 3.6	42.30	0 3.6	42.14	0 3.6	41.95	3 0.6	42.01
3 1.2	42.86	3 1.2	42.66	3 1.2	42.20	0 3.6	42.01
1 3.4	45.11	1 3.4	44.91	1 3.4	44.52	1 3.4	44.33
3 1.5	46.74	3 1.5	46.54	3 1.5	46.19	4 0.1	46.01
4 0.1	47.12	4 0.1	46.90	4 0.1	46.37	3 1.5	46.08
2 2.6	47.15	2 2.6	46.96	2 2.6	46.68	0 4.2	46.58

"Dados cristalográficos de Tab. 2.1 [78]."
 "Cálculos a partir de Eq. 2.29 e 2.26."

ANEXO IV

"Medida do Grau de Compactação de Cerâmicas"

O grau de compactação das pastilhas de Nasicon foi estimado a partir de um procedimento padrão adotado pelo Dep. de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, e pode ser resumido como segue:

- * ferver a pastilha por 30 min em água deionizada e deixar esfriar;
- * pesar a pastilha imersa em água, p_1 ;
- * pesar a pastilha úmida, apenas enxugada na superfície com um lenço de papel, p_u ;
- * secar a pastilha em estufa a 110°C ;
- * pesar a pastilha seca, depois de esfriar em dessecador, p_s ;
- * calcular a densidade aparente, $\rho_{ap} = p_s / (p_u - p_1)$;
- * calcular a compactação com relação à densidade real:

$$\text{compactação (\%)} = \rho_{ap} / \rho_{real}$$
- * a densidade real (ρ_{real}) utilizada foi $3,269 \text{ g/cm}^3$ [6].