

CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS CATÓDICOS SrCoO_3 e $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{CoO}_3$ PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)

G.O. Galvão¹, F.M. Aquino¹, R.M. Silva², I.D.M. de Medeiros³

¹Departamento de Engenharia de Energias Renováveis– UFPB, ²Departamento de Engenharia Química – UFPB, ³ Pós-Graduação em Engenharia Mecânica - UFPB, Cidade Universitária, Campus I, João Pessoa - PB, 58051-900, gabriela.galvao@cear.ufpb.br

RESUMO

Óxidos cerâmicos mistos com estrutura química do tipo ABO_3 são candidatos promissores para cátodos de células a combustível de óxido sólido (SOFC) pois apresentam bom desempenho relativo a condutividade elétrica e a estabilidade térmica. Vários métodos de preparação têm sido estudados e utilizados na síntese desses materiais. Nesse estudo, as perovskitas SrCoO_3 e $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{CoO}_3$ foram sintetizadas usando gelatina como agente direcionador com a finalidade de produzir partículas homogêneas e porosas. Os pós obtidos a 350 °C/2 h foram calcinados a 600, 800 e 1000 °C durante 4 horas e caracterizados por difração de raio X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados comprovaram que a gelatina é um bom agente polimerizante para íons metálicos pois os materiais apresentaram picos característicos de perovskitas, apresentando boa porosidade e uniformidade. Além disto, o método de síntese utilizado apresenta vantagens relacionadas ao custo e toxicidade, que são muito baixos.

Palavras-chave: Célula a combustível de óxido sólido, cátodos, perovskita, gelatina.

INTRODUÇÃO

A crescente demanda por energia, juntamente com o aumento da poluição e as limitações das reservas de combustíveis fósseis tem se tornado uma grande preocupação da humanidade, e com isso torna-se necessária a busca por novas fontes alternativas de energia, que sejam renováveis e não poluentes, bem como de tecnologias que possam gerar eletricidade com alta eficiência. Dentre as tecnologias

existentes, as células a combustível têm se destacado por contribuírem na geração de eletricidade de forma limpa e eficiente.

As células a combustível são dispositivos que convertem energia química em energia elétrica e, em alguns casos, térmica, sem nenhuma ou baixa emissão de substâncias tóxicas. Produzem corrente contínua por meio do suprimento externo e constante de combustível e comburente. O combustível mais utilizado é o hidrogênio e de substâncias que possam gera-lo através de reações de reforma, tais como o gás natural, hidrocarbonetos, metanol e o biogás ⁽¹⁾.

As células a combustível têm sido muito utilizadas no programa espacial para fornecer eletricidade e água potável para os astronautas, em aplicações móveis (ônibus, automóveis...), equipamentos eletrônicos e portáteis (celulares, notebooks e câmeras digitais) e em sistemas estacionários para geração de energia (residências, hospitais, escolas e indústrias) ⁽²⁾⁽³⁾.

Os principais componentes das células a combustível são: Dois eletrodos (ânodo e cátodo), o eletrólito e o interconector. Eles são conectados eletricamente por um circuito externo. No ânodo de uma célula a combustível ocorre a oxidação do hidrogênio, gerando prótons e elétrons. Os prótons são conduzidos pelo eletrólito e os elétrons são transportados pelo circuito externo até o cátodo onde participará da redução do oxigênio, com formação de água. Com exceção das células a combustível de óxido sólido pois nelas o íon oxigênio migra do cátodo para reagir com o hidrogênio ⁽⁴⁾.

As células a combustível são classificadas de acordo com o eletrólito utilizado, o íon transportado por ele e a faixa de temperatura em que opera. Este trabalho abordará as células a combustível de óxido sólido (SOFC) que tem se destacado devido a sua alta eficiência e a flexibilidade quanto ao combustível utilizado.

O cátodo de uma célula a combustível tem como função catalisar a reação de redução do oxigênio e conduzir os elétrons do circuito externo até o sítio da reação de redução. Para que ele apresente um bom desempenho é importante que ele possua determinadas características, tais como: alta atividade catalítica para reduzir o oxigênio e ser estável em atmosferas altamente oxidantes, alta condutividade eletrônica, estabilidade química e estrutural, expansão térmica compatível com o do eletrólito, compatibilidade e reatividade mínima com o eletrólito e o interconector, e

ter porosidade suficiente para facilitar o transporte de oxigênio para a interface eletrodo/eletrólito ⁽⁵⁾⁽¹⁾.

Os materiais mais usados como cátodos nas SOFC são as perovskitas, óxidos sólidos mistos com fórmula geral ABO_3 . Os átomos dos sítios A e B são metálicos, sendo A um cátion de raio atômico grande como os metais alcalinos, alcalinos terrosos ou terras raras e o sítio B um cátion com um raio atômico menor, tal como um metal de transição. A realização da dopagem do sítio A ou B é realizada com o intuito de aperfeiçoar as propriedades de condutividade eletrônica e iônica, minimizar a reatividade com o eletrólito e melhorar a compatibilidade do coeficiente de expansão térmico com outros componentes da célula ⁽⁶⁾.

A síntese de pós cerâmicos do tipo perovskitas pode ser realizada por diferentes métodos. No presente trabalho foi utilizado a gelatina como agente direcionador pois a mesma auxilia na obtenção de pós homogêneos e porosos. A gelatina é um polímero natural de alta massa molecular e se destaca pela sua abundância e baixo custo, fazendo com que o processo de síntese seja mais simples, rápido e barato se comparado a outros métodos de síntese ⁽⁴⁾.

As perovskitas contendo cobalto e terras raras têm recebido atenção pois apresentam elevada condutividade iônica e eletrônica na faixa de temperatura entre 600 e 800 °C ^{(7) (8) (9) (10) (11)}.

Esse trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar os materiais catódicos $SrCoO_3$ e $La_{0,2}Sr_{0,8}CoO_3$ utilizando a gelatina comercial como agente polimerizante.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os óxidos foram preparados com os reagentes descritos na Tabela abaixo.

Tabela 1 – Reagentes utilizados na síntese do $SrCoO_3$ e $La_{0,2}Sr_{0,8}CoO_3$.

REAGENTES	ORIGEM	PUREZA (%)
Nitrato de Cobalto Hexa-hidratado	Aldrich Chem	99
Nitrato de Estrôncio	Aldrich Chem	99
Nitrato de Lantânio Hexa-Hidratado	Aldrich Chem	99
Gelatina	Comercial	-

As dispersões precursoras foram inicialmente preparadas diluindo a gelatina comercial em um Becker que continha água destilada previamente aquecida a 60 °C e agitada durante 10 minutos. Em seguida, os nitratos foram adicionados sob agitação constante a uma temperatura de 70 °C por 15 minutos cada. Para a síntese do SrCoO₃ foi adicionado primeiramente o nitrato de estrôncio e posteriormente o nitrato de cobalto hexa-hidratado e para a síntese do La_{0,2}Sr_{0,8}CoO₃, foram adicionados os nitratos de estrôncio, lantânio hexa-hidratado e de cobalto hexa-hidratado, respectivamente. Após esta etapa, aumentou-se a temperatura para 90 °C a fim de eliminar a água até se obter uma resina polimérica.

Após a obtenção da resina, a mesma foi tratada termicamente a 350 °C durante 2 horas com uma taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ a fim de eliminar parte da matéria orgânica presente no composto e obter-se o pó precursor. O Pó obtido foi então macerado com a finalidade de se obter partículas homogêneas e de tamanho reduzido, e calcinado a 600, 800 e 1000 °C durante 4 horas para obtenção de pós com a estrutura perovskita.

Segue-se um esquema demonstrativo do processo de síntese dos pós:

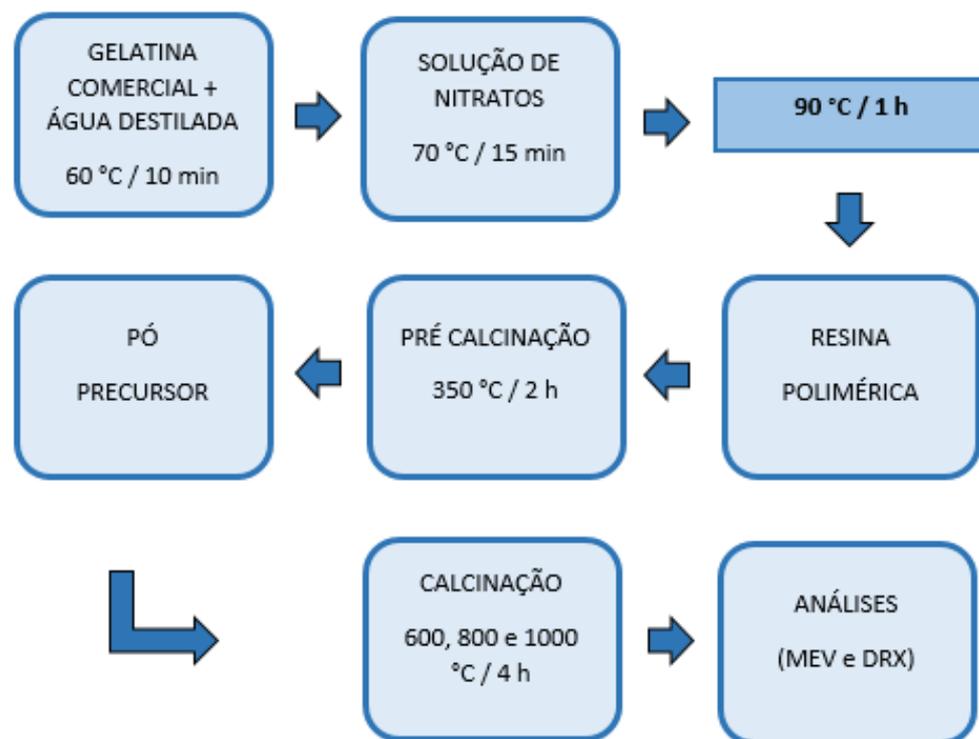


Figura 1 – Fluxograma demonstrativo da síntese dos pós catódicos.

Os pós obtidos após as calcinações foram caracterizados por difração de raio X (DRX), a fim de identificar se a estrutura perovskita foi obtida. No processo, os pós foram escaneados com uma velocidade de varredura de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ e passo de $0,02^\circ$ de 20° a 80° com radiação $\text{CuK}\alpha$. A identificação dos compostos foi realizada por comparação com os dados do JCPDS – Internacional Center of Diffraction Data através do software X'pert Highscore Plus, e posteriormente feito o tratamento dos dados no software Origin 8.0.

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada com um microscópio eletrônico de varredura de potência de 15 kV, e utilizando revestimento com carbono para as amostras. Esta análise tem como objetivo obter informações sobre a microestrutura dos pós, tais como: tamanho, forma e homogeneidade dos grãos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Os difratogramas apresentados nas Figuras 2 e 3 mostram a formação da fase cristalina do tipo perovskita para o composto SrCoO_3 e $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{CoO}_3$, respectivamente. Pode-se observar que com o aumento da temperatura de calcinação do material contribuiu para a perda de matéria orgânica ainda presente nos compostos, permitindo assim que fosse obtida a fase cristalina desejada com uma maior precisão.

A estrutura perovskita possui picos característicos ao longo da região 2θ , sendo o seu pico de maior intensidade encontrado entre 30° e 35° . Logo, é comprovado através dos difratogramas a ocorrência da fase perovskita.

Para o material SrCoO_3 a confirmação foi obtida através da comparação com a carta padrão ICSD 00-047-0212, referente ao composto SrCoO_x , no entanto, foi observado também a presença de óxido de estrôncio (SrO_2). Para o $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{CoO}_3$ a carta padrão utilizada foi a ICSD 00-046-0706.

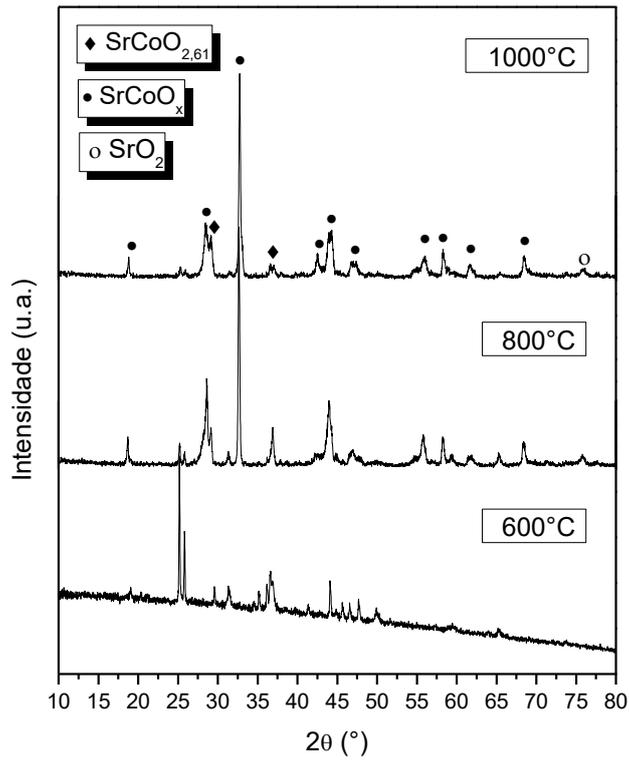


Figura 2 – Difratoograma do composto SrCoO₃ a 600, 800 e 1000 °C.

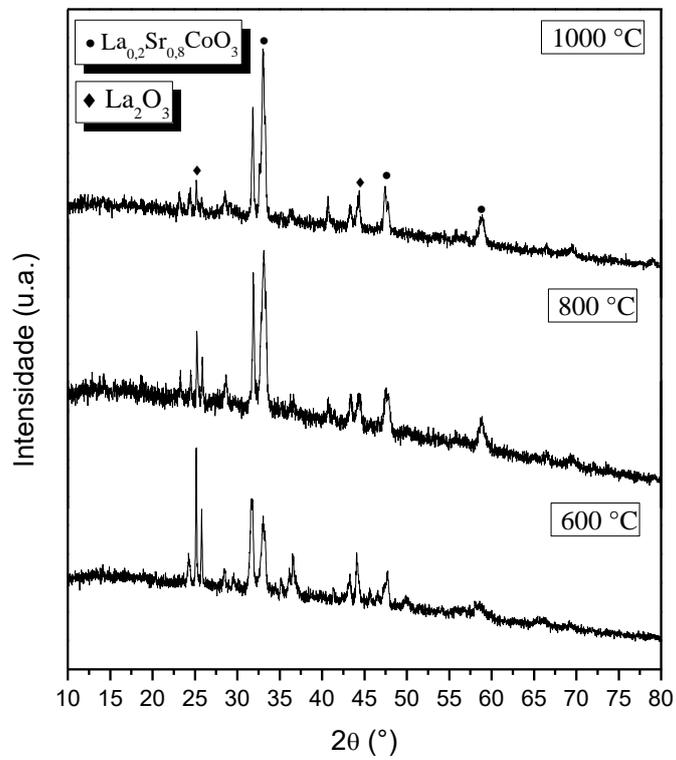
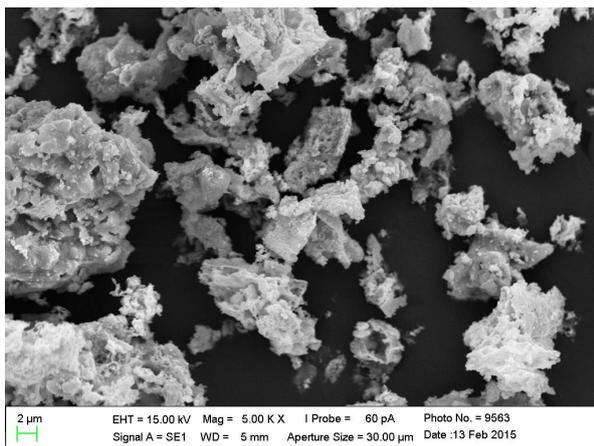


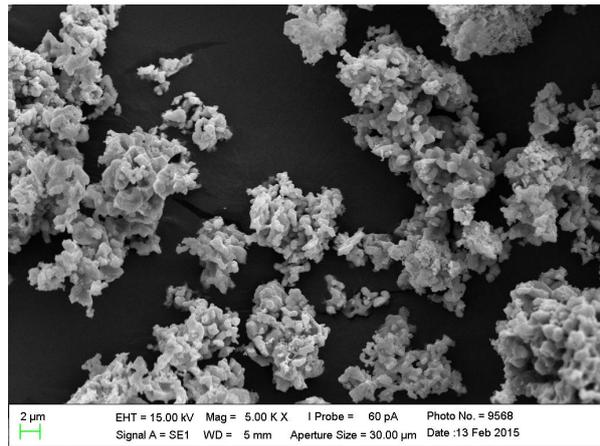
Figura 3 – Difratoograma do composto $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{CoO}_3$ a 600, 800 e 1000 °C.

MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA (MEV)

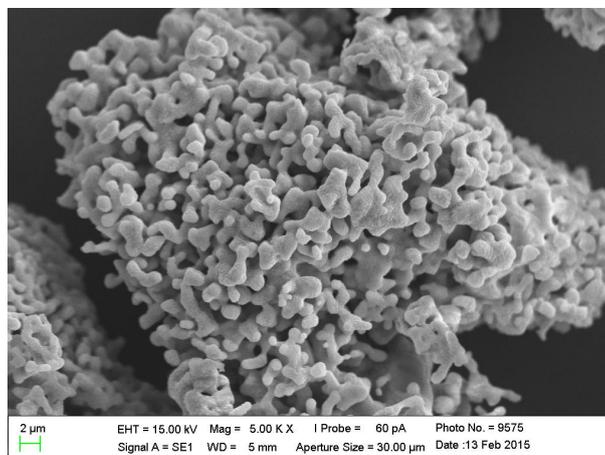
As micrografias nas Figuras 4 e 5 mostram as amostras de SrCoO_3 e $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{CoO}_3$, respectivamente, a 600, 800 e 1000 °C. Os resultados mostram que os pós possuem distribuição uniforme e, principalmente as amostras calcinadas a 1000 °C, elevada porosidade. Nota-se também que com o aumento da temperatura, as partículas menores coalesceram e formaram agregados maiores. Por isso, é necessário a realização de moagem dos pós, a fim de desaglomerar as partículas e se obtê-las em tamanho reduzido. A elevada porosidade dos pós deve-se ao método de síntese adotado, e essa característica é muito importante, pois beneficia o transporte de gás nos materiais catódicos.



(a)



(b)



(c)

Figura 4 – Micrografias do SrCoO₃ a (a) 600 °C/ 4 h, (b) 800 °C/ 4 h e (c) 1000 °C/ 4h.

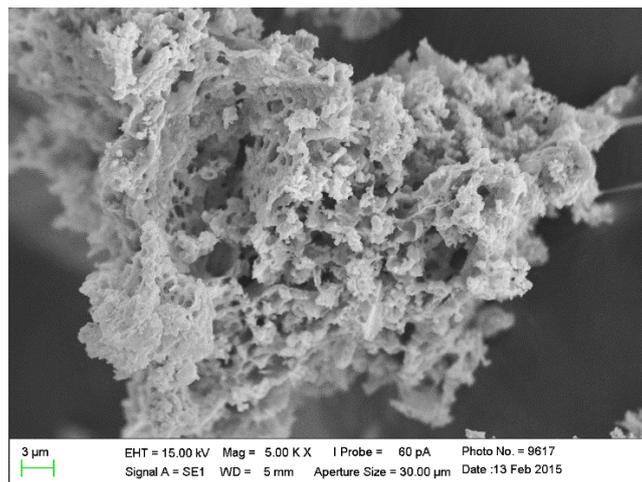
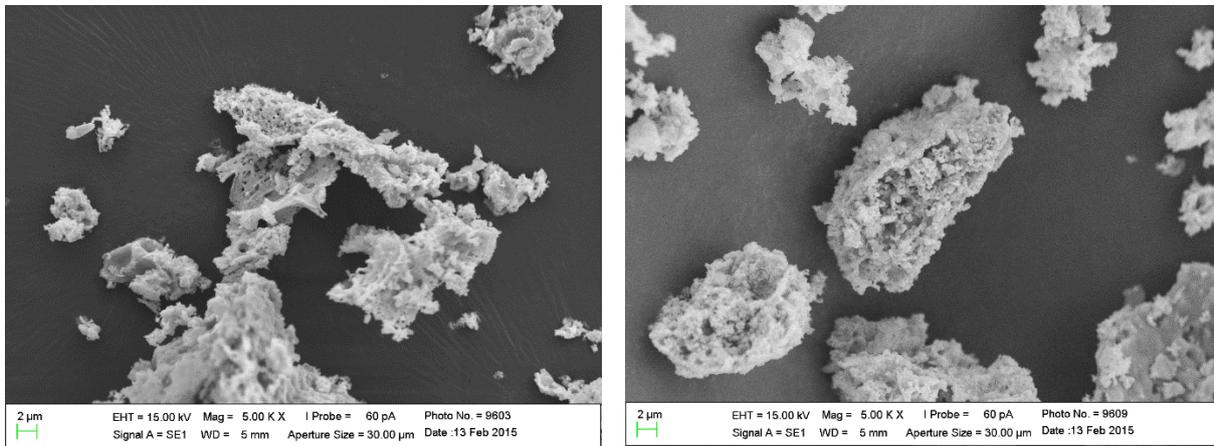


Figura 5 – Micrografias do La_{0,2}Sr_{0,8}CoO₃ a (d) 600 °C/ 4 h, (e) 800 °C/ 4 h e (f) 1000 °C/ 4 h.

CONCLUSÃO

Os resultados comprovaram que a utilização da gelatina como agente direcionador na síntese de pós cerâmicos foi eficiente, além de apresentar vantagens relacionadas ao baixo custo e toxicidade.

Os materiais apresentaram picos característicos de perovskitas e microestrutura desejada, com grãos uniformemente distribuídos e porosos. Sendo

assim, os pós são candidatos promissores para materiais catódicos de células a combustível de óxidos sólidos.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPQ pelo apoio financeiro a pesquisa e aos técnicos e professores do laboratório TECNOMAT e LSR.

REFERÊNCIAS

- (1) AMADO, R. S. et al. Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 189-197, 2007.
- (2) LINARDI, M.; ARICÓ, E. Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. **Química Nova**, V. 25, n. 3, p. 470-476, 2002.
- (3) RODRIGUES, R. A. **Estudo da formação de fases secundárias no composto LSM/YSZ**. 2007. 92 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Autarquia associada à Universidade de São Paulo. São Paulo, 2007.
- (4) AQUINO, F. M. **Preparação e caracterização de filmes cerâmicos para cátodos de células a combustível de óxido sólido**. 2012. 106 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. Natal-RN, 2012.
- (5) FLORIO, D. Z.; FONSECA, F. C; MUCCILLO, E. N. S; MUCCILLO R. Materiais cerâmicos para células a combustível. **Cerâmica**, v. 50, p. 275-290, 2004.
- (6) SILVA, P. R. N. Emprego de óxidos tipo perovskita nas oxidações do propano e CO. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 35-45. 2004.
- (7) LENG, Y., CHAN, S. H. e LIU, Q. *Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 3808-3817, 2008.

(8) ZHANG, J., JI, Y., GAO, H., HE, T., LIU, J. Journal of Alloys and Compounds, vol. 395, pp 322-325, 2005.

(9) FU, C., SUN, K., ZHANG, N., CHEN, X., ZHOU, D. Electrochimica Acta, vol. 52, pp. 4589-4594, 2007.

(10) SETEVICH, C. F et al. International Journal of Hydrogen Energy, vol. 37, pp. 14895-14901, 2012.

(11) CHEN, M., et al., "Synthesis and electrical properties of $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ ceramics for IT-SOFC electrolytes by urea-combustion technique", Ceramics International, n. 35, pp. 1335-1343, 2009.

Characterization of cathode materials SrCoO_3 and $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{CoO}_3$ for use in solid oxide fuel cells (SOFC)

ABSTRACT

Mixed oxide ceramics with chemical structure of ABO_3 type are promising candidates for cathodes of solid oxide fuel cells (SOFC) for performing well on the electrical conductivity and thermal stability. Various methods of preparation have been studied and used for the synthesis of these materials. In this study, SrCoO_3 and $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{CoO}_3$ perovskites were synthesized using gelatin as directing agent with the purpose of producing homogeneous and porous particles. The powders obtained at $350^\circ\text{C} / 2\text{ h}$ were calcined at $600, 800$ and 1000°C for 4 hours and characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that gelatin is a good polymerizing agent for metal ions as the material showed characteristic peaks of perovskite, with good porosity and uniformity. Furthermore, the method of synthesis employed has advantages related to cost and toxicity, which are very low.

Key-words: Solid oxide fuel cells, cathodes, perovskite, gelatin.