

SÍNTESE DE ALUMINATO DE CÁLCIO MODIFICADO COM MANGANITA DE LANTÂNIO (LSM) PARA POSSÍVEL UTILIZAÇÃO EM CÉLULA COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)

F. C. T. Veiga^{1,2}, J. Jurado¹, S. S. Cava², V. C. de Sousa¹

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil

² Universidade Federal de Pelotas, Brasil

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Departamento de Materiais. Bento Gonçalves, 9500, Setor 4, Prédio 74, Sala 118, CEP:91509-900 - Porto Alegre, RS – Brasil Telefone: +55 51 3308 9424 e-mail: faili.cintia@gmail.com

RESUMO

A células a combustível óxido sólido (SOFC) é formada por três elementos básicos: dois eletrodos, anodo e cátodo e um eletrólito condutor de íons. O objetivo deste trabalho consiste na síntese do aluminato de cálcio modificado com LSM na proporção 1:1 pelo método de síntese de combustão tendo em vista sua utilização como cátodo em SOFC. A caracterização dos pós foi realizada pelos métodos de DRX, MET e EIS. Após tratamento térmico a 1200°C/4horas foi possível obter fases $Ca_{0.5}Sr_{1.5}MnO_4$ e $CaMnO_{2.56}$. O material apresentou características de um semicondutor porque com o aumento da temperatura a resistência elétrica tendeu a diminuir obtendo valor de condutividade elétrica superior a $10^{-6}S/cm$ caracterizando um semicondutor extrínseco, com uma energia de ativação de 0,12. Portanto, com um valor de energia de ativação dentro da faixa dos materiais utilizados para cátodos de uma SOFC.

Palavras-chave: *Cátodo, SOFC, Aluminatos de cálcio.*

INTRODUÇÃO

A SOFC é formada por três elementos básicos: dois eletrodos, anodo e cátodo e um eletrólito condutor de íons⁽¹⁾. O eletrólito denso é posicionado entre dois eletrodos, uma espécie de “sanduíche” entre anodo/eletrólito/cátodo. No cátodo de uma SOFC é a interface entre o ar (ou oxigênio) e o eletrólito, ocorre a redução eletroquímica do oxigênio a fim de gerar íons de óxido, ou seja oxidação^(2,3). Essa reação acontece em uma série de processos na superfície e no volume do cátodo, bem como na(s) interface(s) cátodo/eletrólito e no contorno de fase tripla (CFT), que

é a interface entre os poros do material de eletrodo, preenchidos pelo gás (ar ou oxigênio), o eletrodo e o eletrólito⁽³⁾.

As SOFCs mais antigas usavam um metal nobre como platina para o cátodo, e no começo dos anos 1980 foi proposto materiais com estrutura do tipo perovskitas (ABO_3), mais utilizados como cátodos em SOFC são as cerâmicas à base de manganita de lantânio (LSM) ($LaMnO_3$) (LSM) e $LaCoO_3$ ⁽⁴⁾. No entanto, a LSM é a mais usada nesses compostos apresentados na tabela acima e o mais utilizado em SOFC. Isso ocorre devido à compatibilidade existente entre o coeficiente de expansão térmica desse material e o coeficiente de expansão térmica do eletrólito (geralmente composto por YSZ). Além disso, a LSM possui alta estabilidade e alta atividade catalítica nas reações de redução do oxigênio em temperaturas acima de 800°C⁽⁵⁾.

Os materiais compostos do sistema binário cálcia-alumina ($CaO-Al_2O_3$) desempenham papel muito importante como refratários⁽⁶⁾, por exemplo o composto aluminato tricálcico, $Ca_3Al_2O_6$ (C_3A), é usado no cimento Portland, responsáveis pela definição de cimento⁽⁷⁾. Ainda possui outras fases como a $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ ($C_{12}A_7$) em estudos por Lacerda e Irvine em 1988 onde relatam que é um surpreendentemente bom condutor de íons de oxigênio, com uma mobilidade de íons de oxigênio elevado estando diretamente relacionadas com a sua estrutura de cristal único⁽⁸⁾. Ainda nesses estudos, comprovaram que a mayenita possui condutividade iônica aproximadamente uma ordem de grandeza menor do que a zircônia estabilizada com ítria (YSZ) (sendo o eletrólito de oxigênio mais amplamente empregado)⁽⁹⁾.

Existem várias técnicas de rotas químicas desenvolvidas para obter pós nano particulados com tamanho de partículas controladas, conforme a literatura existem várias metodologias, como por exemplo as sínteses: de estado sólido, química e hidrotermal. Entretanto, em alguns casos, pode-se optar por outros métodos como a reação de combustão e o método de precursores poliméricos^(10,11,12). No presente trabalho pretende-se preparar e caracterizar pós de aluminato de cálcio modificado com LSM pelo método de reação de combustão, com o intuito de se obter pós poli cristalinos e homogêneos e nanométricos, para possível utilização como cátodo em SOFC usando-se eletrólitos a base de aluminatos de cálcio.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a obtenção de pós foi calculada a composição estequiométrica através das valências de oxidação e redução dos elementos, que são consideradas para determinar o coeficiente do balanço estequiométrico e baseada na química do propelente⁽¹²⁾. Para o cálculo, considera-se os átomos de nitrogênio neutros, os carbonos e hidrogênio elementos redutores de valência C^{4+} e H^+ e o oxigênio elemento oxidante de valência O^{2-} , tornando assim os íons metálicos dos nitratos elementos redutores. A quantidade de combustível (Φ), denominada “rica” ou “deficiente” em relação a mistura contendo o reagente redutor e o reagente oxidante, pode ser determinada através da razão entre o valor estequiométrico da solução (Φ_S) e a razão (combustível/oxidante) da solução em questão (Φ_M)⁽¹³⁾, como na equação (1).

$$\Phi = \frac{E \text{ (coef.do elemento oxidante)} \times \text{(valência)}}{E \text{ (coef. do elemento redutor)} \times \text{(valência)}} = 1 \quad (1)$$

Onde: Φ representa a composição estequiométrica elementar.

Assim sendo, $\Phi > 1$ indica que a mistura será deficiente em combustível, $\Phi < 1$ determina que esta solução será rica em combustível, e naturalmente $\Phi = 1$ será o valor estequiométrico da solução⁽¹³⁾. A razão entre combustível e nitrato correspondente ao processo de combustão⁽¹⁴⁾, será dada pela razão estequiométrica entre os reagentes da reação.

Neste trabalho, os precursores utilizados foram os nitratos de 0,5% $Ca(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$, 0,5% $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 0,6% $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 0,4% $Sr(NO_3)_3$ e 100% $Mn(NO_3)_3$ (reagente oxidante) e o tipo de combustível foi a ureia CH_4N_2O (reagente redutor). O método de combustão procede-se da seguinte forma: mistura-se todos os sais (nitratos) e ureia em um cadinho de porcelana e após homogeneização a mistura é colocada sobre uma placa aquecida. Após fusão dos reagentes (nitratos e ureia) a solução é introduzida em uma mufla aquecida a $400^\circ C$ onde a solução se torna mais viscosa, libera gases e ocorre a ignição obtendo-se pós sólidos.

O pó precursor obtido foi então triturado e calcinado em um forno tipo câmara em atmosfera oxidante na temperatura de $1200^\circ C$, durante 4 horas, com

uma taxa de aquecimento de 0,5°C/min. Após a realização das sínteses e com o tratamento térmico as amostras foram peneiradas em malha #325.

Os pós sintetizados foram caracterizados pela técnica difração de raios-X (DRX) para identificar as fases cristalinas resultantes da síntese. Para tanto, foi utilizado um difratômetro da marca Philips, usando radiação Cu K α 1 ($\lambda=1,5406$ Å) e Cu K α 2 ($\lambda=1,5406$ Å), com tensão 40 kV e 150 mA em um intervalo de 20 a 110° no modo 2 θ com abertura da fenda de divergência de 0,5° e da fenda de recepção de 0,3°, usando passo de 0,02° com acumulação de 1s/ponto e análise dos difratogramas foi realizada com a ferramenta X'pert Highscore. A caracterização da microestrutura foi realizada pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) com um microscópio eletrônico de transmissão de 120 keV, Jeol, JEM-1400.

Para as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), com objetivo de caracterização elétrica ao ar, os pós foram moldados na forma de discos em uma matriz metálica com o diâmetro de 10 mm e sinterizadas a 1350°C obtendo-se amostras com 8mm de diâmetro e 0,7mm de espessura, pois se pretende montar um SOFC e será sinterizada nessa temperatura. As medidas foram realizadas utilizando as frequências de 1 Hz a 100000 MHz, com nível de tensão de 0,5 V desde a temperatura ambiente até 400°C variando de 100 e 100°C. Para esta análise foi utilizando um potenciostato modelo PGSTAT 302N (AUTOLAB) e o programa NOVA 1.11 para caracterização dos resultados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os pós sintetizados foram calcinados e analisados por meio de difração de raios X (DRX), visando acompanhar a formação e a identificação das fases cristalinas, além do início da cristalização do aluminato de cálcio modificado com LSM pelo método de reação de combustão. A Figura 1 ilustra o difratograma da amostra obtida do pó cerâmico sem calcinar, onde não se consegue verificar a formação de fases no composto, desse modo foi calcinado na temperatura de 1200°C, onde apresenta um composto bifásico, Ca_{0.5}Sr_{1.5}MnO₄ (Ficha_89-4542) e CaMnO_{2.56}.(ficha 45-1267). Com a análise de DRX, notou-se que não foi possível constatar fases relacionadas com os elementos Al e La.

A fase formada por Ca_{0.5}Sr_{1.5}MnO₄ possui uma estrutura do tipo perovskita em camadas com o grupo espacial I4/mmm⁽¹⁵⁾, logo essa fase formada, possui um

comportamento de suscetibilidade magnética incomum, em algumas temperaturas e tende a apresentar comportamento antiferromagnético^(15,16). Além disso exibe uma transição metal-isolante sem alteração cristalográfica⁽¹⁶⁾.

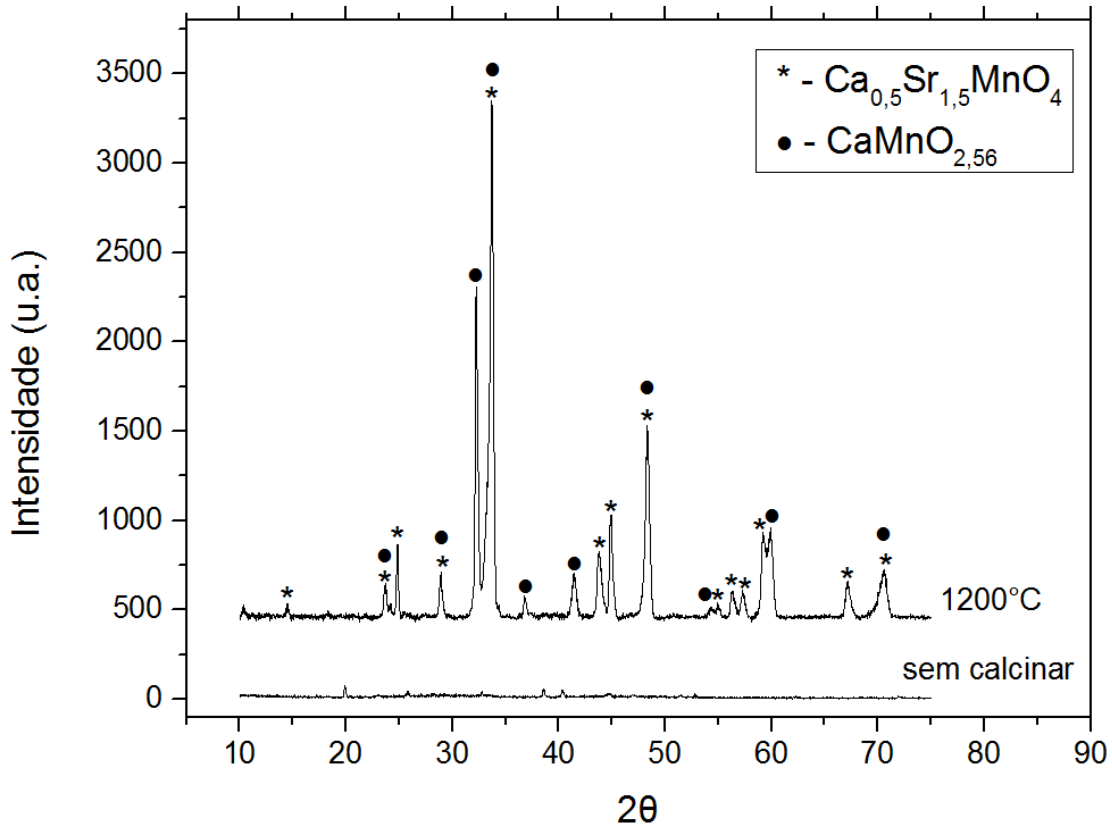


Figura 1 – Difratomogramas dos precursores de pós de aluminato de cálcio modificado com LSM pelo método de reação de combustão calcinado na temperatura de 1200°C.

Na Figura 2 observa-se os resultados obtidos por microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos pós calcinados a 1200°C. A Figura 2 (a) mostra um conjunto de partículas aglomeradas, já na figura b o pós estão mais dispersos e permite analisar a morfologia e tamanho médio das partículas.

Logo observa-se algumas partículas na forma de agulhas medindo aproximadamente 150nm de comprimento e 50nm de espessura e outras na forma esférica medindo aproximadamente 150nm de diâmetro médio.

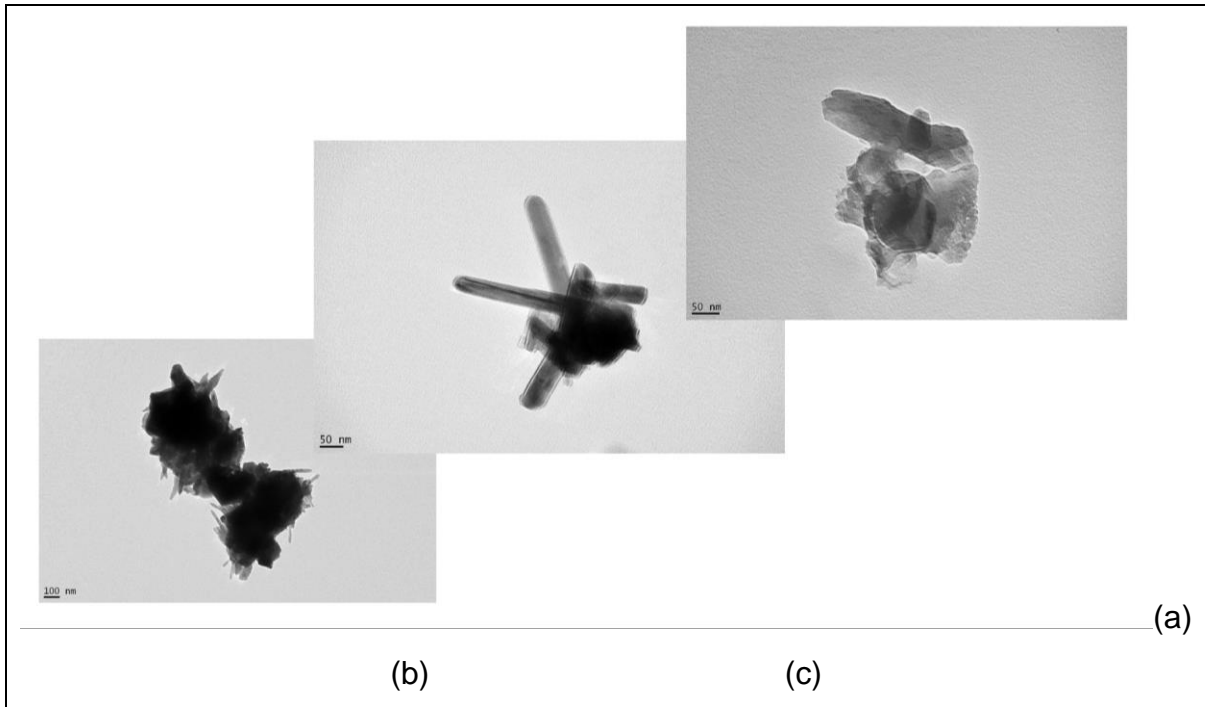
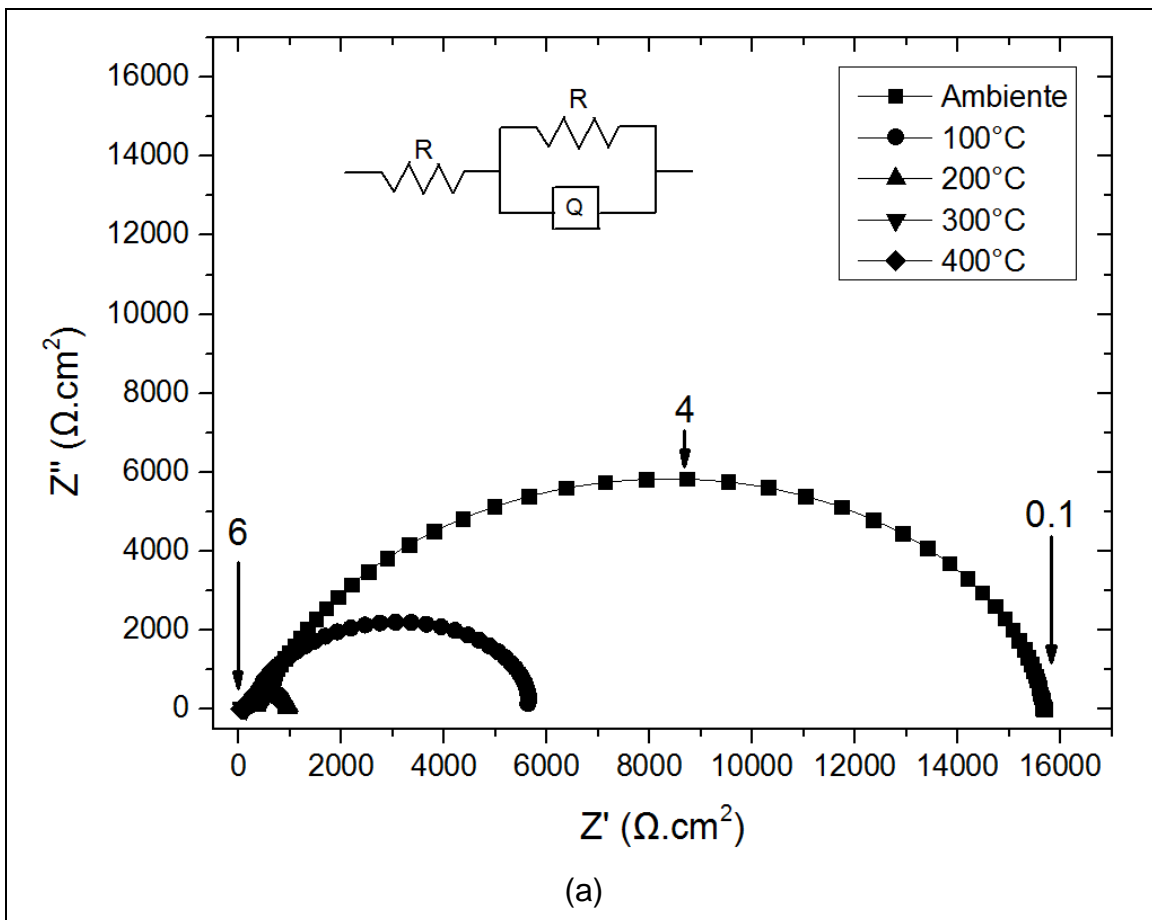


Figura 2– Microscopia eletrônica de transmissão do pó cerâmico da amostra na temperatura de 1200°C.

As amostras foram analisadas por espectroscopia de impedância entre a temperatura ambiente até 400°C, conforme apresentado na Figura 3.



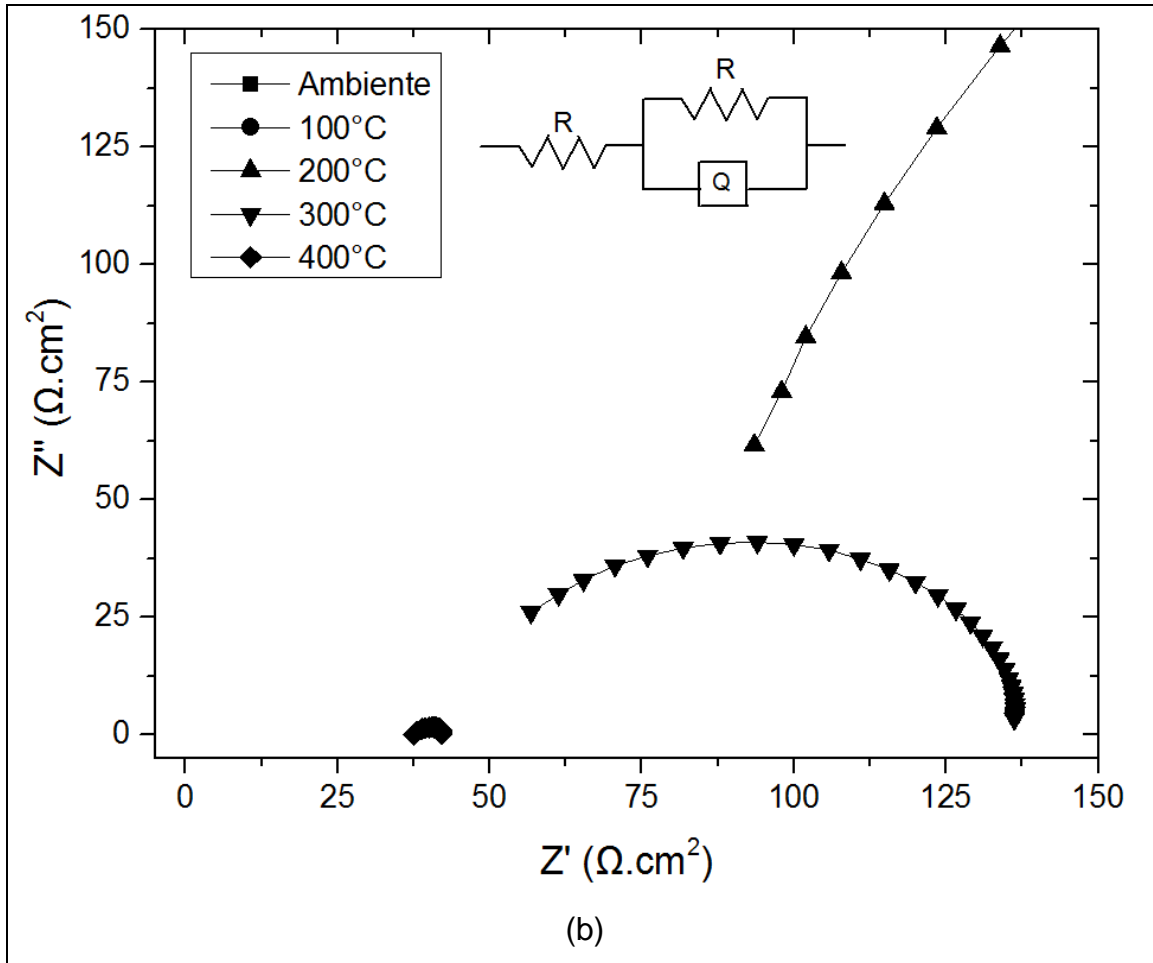


Figura 3– Espectros de impedância Nyquist mostrando o intervalo de frequência e o circuito equivalente da amostra. (a) Espectros com todas as temperaturas e (b) espectros com as temperaturas de 200°C a 400°C.

Como pode-se ser analisado nos espectros da Figura 3 (a) onde apresenta os espectros em todas as temperaturas, nota-se que o material apresentou características de um semicondutor pois com o aumento da temperatura a resistência elétrica tendeu a diminuir obtendo valor de condutividade elétrica superior a 10^{-6}S/cm caracterizando um semicondutor extrínseco. Com as medidas de espectroscopia de impedância, verificou-se apenas um só semicírculo em qualquer temperatura, logo o circuito equivalente pode ser representado por uma resistência conectada em série a uma outra resistência em paralelo com um pseudo capacitor.

Com os dados de condutividade obtidos por EIS pode-se verificar a mobilidade de portadores de carga ativada termicamente e pode ser descrita pela Arrhenius equação:

$$\sigma (C / = Et) \exp (Ea / T-K) \quad (1)$$

Onde: C é a constante de material, T é a temperatura absoluta, Ea é a ativação energia para o pequeno-polaron hopping, e k é a constante Boltzmann em eV.⁽¹⁷⁾

Foi possível determinar a energia de ativação traçando a curva apresentada na Figura 4. O resultado obtido para a energia de ativação foi o valor de 0,1265 eV. Resultado que explica a condutividade elétrica obtida com este material.

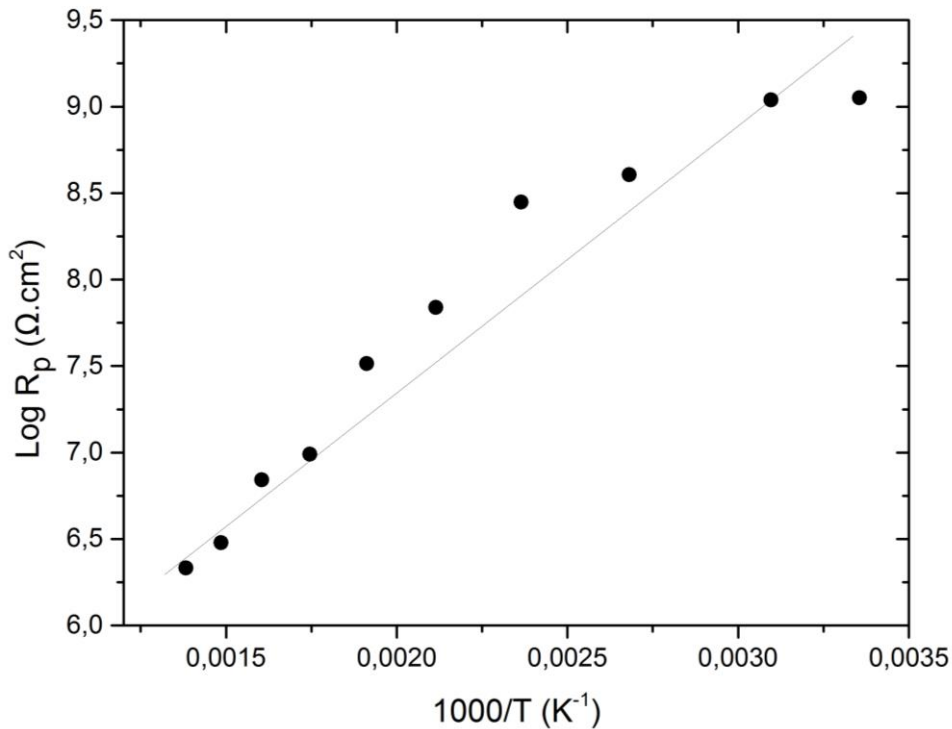


Figura 4– Gráfico de Arrhenius para o cálculo da energia de ativação da amostra

Conforme a literatura o composto de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$, o qual é o mais vulgarmente descrito para a série de perovskita e usado em SOFCs, os valores de Ea para faixas de temperaturas de 100°C a 600°C são obtidos em tornos de 0,15 eV, enquanto para outros autores encontraram a energia de ativação na faixa em torno de 0,07 a 0,16, visto que esses outros artigos são de materiais diferente do aqui estudado e preparado por outros métodos⁽¹⁸⁾. Artigos a respeito de materiais utilizados em cátodos e mais próximo do material sintetizados seriam com: $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_{3-\delta}$ possui uma Ea no valor de 0,08, com $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_{3-\delta}$ com a Ea de 0,12. Já com $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ tem uma Ea de 0,05, para o $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ possui a Ea no valor de 0,09 e para $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_{3-\delta}$ tem Ea no valor de 0,16.⁽¹⁹⁾ Logo podes verificar que os valores da Ea aumentam de acordo com porcentagem de Lantânio

na composição, logo este material proposto nesse trabalho foi calculado para que fique com $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_{3-\delta}$ adicionado o aluminato de cálcio com a porcentagem de $\text{Ca}_{0,5}\text{Al}_{0,5}$, verificou-se que a Ea de 0,12, está de acordo com os materiais estudados na literatura. Assim foi comparado com matérias que são muito utilizado para catodos de SOFCs assim possibilitando a mesma aplicação.

CONCLUSÕES

Com este trabalho pode-se concluir que a síntese denominada reação de combustão possibilitou a obtenção das fases $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ e $\text{CaMnO}_{2,56}$ com o pó cerâmico calcinado na temperatura de 1200°C. Logo foi analisado a morfologia e verificou-se a presença de partículas nanométricas arredondadas e outras em forma de agulhas, logo a amostra não é totalmente homogênea.

Após caracterização elétrica por EIS observa-se um comportamento típico de um semicondutor onde a condutividade elétrica aumentou quanto maior a temperatura de solicitação obtendo-se condutividade elétrica superior a 10^{-6}S/cm e energia de ativação de 0,1265eV. Esse valor está dentro da faixa dos materiais que utilizados para cátodo em SOFC, assim possibilitando a mesma aplicação.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao programa Ciência SEM FRONTEIRAS - Bolsas no país de tipo PESQUISADOR VISITANTE ESPECIAL - PVE, MEC/MCTI/CAPES/CNPq/FAPs No. 71/2013 para o apoio financeiro. Agradecer as medidas do MET realizadas no CEME-SUL da Furg e a bolsa CNPq.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) GROVE, William Robert. On voltaic series and combination of gases by platinum. **Philos Magaz J Sci**, v.14, p.127–30, 1839.
- (2) MINH, N.Q. Ceramic Fuel Cells. J. Am. **Ceram Soc.**, v.76, n.3, p.563-588, 1993.
- (3) FLORIO D. Z. et al. Materiais cerâmicos para células a combustível. **Cerâmica** v.50, 316 p. 275-290, 2004.
- (4) YAMAMOTO, Osamu. Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects. **Electrochemical Acta**, v. 45, p. 2423-2435, 2000.

- (5) NASCIMENTO A. C. et al. Materiais usados na constituição dos principais componentes de células a combustível de óxido sólido. **Cerâmica**, vol. 55, p. 46-52, 2009.
- (6) BRAULIO, M. et al. Spinel-containing alumina-based refractory castables. **Ceramics International**, Elsevier, v. 37, n. 6, p. 1705–1724, 2011.
- (7) MONDAL, P. & JEFFERY, J. W. The crystal structure of tricalcium aluminate, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. **Acta Crystallographica Section B**, 31, 689-697, 1975.
- (8) ATKINSON A. et al, Advanced anodes for high-temperature fuel cells, J. **Nature Mater.** v.3 p.17. 2004.
- (9) LEE, D.K. et al. Defect Chemistry of the Cage Compound, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33-5}$ Understanding the Route from a Solid Electrolyte to a Semiconductor and Electride. **Phys. Chem.** v.11, p. 3105-14, 2009.
- (10) GAKI, A.; CHRYSAFI, R.; KAKALI, G. Chemical synthesis of hydraulic calcium aluminate compounds using the pechini technique. **Journal of the European Ceramic Society, Elsevier**, v. 27, n. 2, p. 1781–1784, 2007.
- (11) FUMO, D.; MORELLI, M.; SEGADÃES, A. Combustion synthesis of calcium aluminates. **Materials Research Bulletin**, Elsevier, v. 31, n. 10, p. 1243–1255, 1996.
- (12) LAZÃU, I.; PÃCURARIU, C; BÃBUTÃ, R. The thermal behavior of some polymeric precursors used in CaAl_2O_9 synthesis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Springer, p. 1–6, 2012.
- (13) RINGUEDÉ, A.; LABRINCHA J.A.; FRADE JR., A combustion synthesis method to obtain alternative cermet materials for SOFC anodes. **Solid State Ionic**, v.141-142, p. 549-57. 2001.[1] JAIN, S. R., ADIGA, K. C., VERNEKER, P. V., *Combustion and Flame*, v.40, 1981, p. 71-79.
- (14) KIKUKAWA N., TAKEMORI M., NAGANO Y., SUGASAWA M., KOBAYASHI S., **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 284, p.206-214. 2004
- (15) TEZUKA, K., INAMURA, M., HINATSU, Y., Crystal Structures and Magnetic Properties of $\text{Ca}_{2+x}\text{Sr}_x\text{MnO}_4$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 145, p.705-710. 1999.
- (16) TAGUCHI, H, NAGAO, M., High-Temperature Phase Transition of CaMnO_{3-s} . **Journal of Solid State Chemistry** v.78, p.312-315. 1989.
- (17) DASGUPTA, N.; KRISHNAMOORTHY, R.; JACOB, K. T. Crystal Structure, Thermal Expansion and Electrical Conductivity of $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.8$). **Mater. Sci. Eng., B**, v.90, p.278–286. 2002.
- (18) LUBINI, M., CHINARRO, E., MORENO, B., SOUSA, V., ALVES, A., BERGMANN, C. Electrical Properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y = 0.2-1.0$) Fibers Obtained by Electrospinning. **The Journal of Physical chemistry C**. 2015.
- (19) MORALES, J. C. R., et al Pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC). **Centro de la Cultura Polpular Canaria**. 2008

ABSTRACT

The fuel cells solid oxide (SOFC) is made up of three basic elements: two electrodes, the anode and cathode and a conductive electrolyte ions. The objective of this work consists of calcium aluminate synthesis modified LSM in a 1: 1 by combustion synthesis method with a view to its use as a cathode in SOFC. The characterization of the post was carried out by the methods of XRD, TEM and EIS. After heat treatment at 1200°C/4 hours it was possible to obtain $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ and $\text{CaMnO}_{2.56}$ phases. The material showed a semiconductor characteristics because with increasing temperature the electrical resistance value tends to decrease obtaining electrical conductivity greater than $10^{-6}\text{S} / \text{cm}$ featuring an extrinsic semiconductor with an activation energy of 0.12. Therefore, with an activation energy value within the range of materials used for a SOFC cathodes.

Keywords: Cathode, SOFC, calcium aluminates.