

## CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE COMPÓSITOS À BASE DE COBALTITA DE LANTÂNIO E CÉRIA PARA APLICAÇÃO COMO CATODOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

E. R. T. Rodrigues<sup>1</sup>, R. M. Nascimento<sup>1</sup>, A. C. de Miranda<sup>1</sup>, D. A. Macedo<sup>2</sup>, A. M. de Lima<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, <sup>2</sup>Universidade Federal da Paraíba – UFPB

Av. Salgado Filho, 2860, Lagoa Nova 59075-900, Natal – RN, Brasil

erickssonrtr@gmail.com

### RESUMO

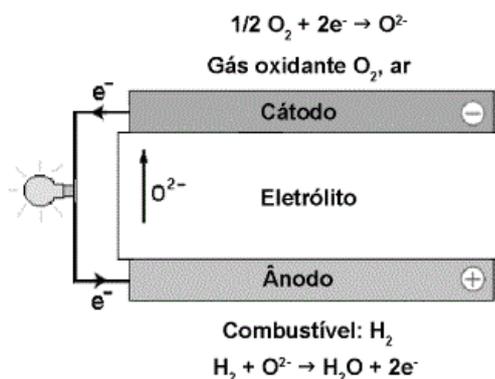
*Células a combustível são dispositivos que convertem energia química em elétrica via reações de oxiredução. Neste trabalho, a cobaltita de lantânio dopada com estrôncio e ferro ( $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_3$  – LSCF) um tradicional material de catodo de célula a combustível foi misturada a um material de eletrólito (compósito) à base de céria dopada com gadolínia e uma mistura eutética de carbonatos de lítio e sódio (CGO-NLC). Os pós de LSCF e CGO-NLC foram obtidos pelo método citrato e misturados para a obtenção de um catodo compósito. Amostras obtidas por prensagem uniaxial entre 5 e 10 MPa foram sinterizadas a 1100 °C e investigadas por difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura e ensaio de microdureza. Uma célula simétrica catodo/eletrólito/catodo, obtida por co-prensagem e co-sinterização, foi investigada por microscopia eletrônica. Os resultados indicaram que o compósito é quimicamente estável até a temperatura de sinterização utilizada. A microdureza variou entre 51 e 227 HV.*

*Palavras-chave: Método citrato, LSCF, catodo compósito.*

## INTRODUÇÃO

Célula a combustível é um dispositivo que converte eletroquimicamente combustíveis químicos em eletricidade; é, essencialmente, uma bateria que não para de fornecer corrente elétrica por causa da contínua alimentação externa de combustível. Em outras palavras, é uma bateria na qual os dois eletrodos não são consumidos durante a descarga, mas agem simplesmente como locais para a reação entre combustível e oxidante (1). Células a combustível convertem energia química diretamente em energia elétrica com eficiência termodinâmica não limitada pelo ciclo de Carnot (2 e 3). Essa vantagem das células a combustível depende, entretanto, de como os combustíveis que serão utilizados podem ser reformados para produzir hidrogênio e dióxido de carbono (4). Toda célula a combustível é composta de uma sequência de unidades, cada uma com quatro componentes: o eletrólito, o eletrodo para o ar (ar é o oxidante), o eletrodo para o combustível (o mais comum é o hidrogênio), e o interconector. Muitos tipos de células a combustível foram desenvolvidos, sendo as células classificadas geralmente de acordo com o tipo de eletrólito (5).

O  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF) é um material com estrutura do tipo perovskita que vem sendo analisado como um excelente material para aplicação como catodo em células a combustível, devido a sua elevada condutividade mista (iônica e eletrônica) entre 600 e 800 °C. Este material deve apresentar uma distribuição granulométrica homogênea entre as partículas, boa compatibilidade química e térmica com os componentes, e que a microestrutura apresente uma boa porosidade controlada para permeação do gás oxidante. A importância de se estudar esses materiais é de grande relevância, pois as células a combustível são consideradas um dos mais promissores dispositivos geradores de energia elétrica, dentro de um mundo cada vez mais preocupado com a produção de energia e com mínimo impacto ambiental e à saúde humana (6 e 7). A Figura 1 apresenta o esquema de funcionamento da célula unitária de uma célula a combustível.



**Figura 1:** Esquema do funcionamento de uma célula a combustível (8).

## MATERIAIS E MÉTODOS

Primeiramente, analisou-se o quanto de massa era necessário sintetizar para que de acordo com esta pudesse estimar as massas necessárias de cada reagente para a realização da síntese de citrato. Para este cálculo foram utilizados: nitratos de Lantânio – La, Estrôncio – Sr, Cobalto – Co, Ferro – Fe, e o Ácido Cítrico – C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>.

Foram realizadas três sínteses do La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Co<sub>0,2</sub>Fe<sub>0,8</sub>O<sub>3</sub> (LSCF), sendo de 3, 5 e 5 gramas, respectivamente. Os valores das massas teóricas foram calculados, em seguida os reagentes foram pesados nas proporções estequiométrica requeridas dos nitratos de La, Sr, Co, Fe, e do ácido cítrico. Foram utilizados dois béqueres para cada síntese, sendo adicionado em cada um deles 100 mL de água destilada. Em seguida, foi acrescentado o ácido cítrico proporcionalmente em cada um deles, logo após, sendo feita a agitação magnética durante 3 minutos a 50 °C.

Após a completa dissolução foi adicionado em um béquer o nitrato de Fe e o de Sr, no outro béquer o nitrato de La, e logo após uma hora o nitrato de Co. Devido à adição dos reagentes, observou-se que há uma diminuição na temperatura, mesmo assim foi necessário aumentá-la para 70°C. É de suma importância que verifique-se a todo instante a temperatura para que não ocorra um aumento brusco e acabe criando precipitados na síntese. A síntese começa a criar precipitados a partir de temperatura de 80°C. Caso isso venha ocorrer à síntese deverá ser refeita. Contudo, após 1 hora da adição do Co, mistura-se as duas soluções, porém é necessário fazer varias misturas, de béquer em béquer, para assim obter-se uma boa mistura das soluções.

Depois que todos os reagentes são misturados apenas em apenas um béquer a síntese ainda fica por 1 ou 2 horas em agitação magnética e aquecimento. Ao fim da síntese, a solução é levada para o forno tipo mufla para ser submetida à temperatura de 300 °C com um patamar de aquecimento de 1 °C.min<sup>-1</sup> durante 3 horas. Logo após, o material foi macerado e peneirado, sendo obtido o pó e em seguida levado novamente ao forno para ser calcinado a uma temperatura de 900 °C, com um patamar de aquecimento de 3 °C.min<sup>-1</sup> durante 4 horas. Por fim, obtendo o pó do LSCF.

Na Tabela I, mostra todos os reagentes utilizados na rota do citrato para a produção do LSCF.

Tabela I: Reagentes usados na rota do citrato.

| Reagentes Utilizados              | Marca         | Pureza |
|-----------------------------------|---------------|--------|
| Nitrato de Lantânio Hexahidratado | Panreac       | 99%    |
| Nitrato de Cobalto Hexahidratado  | Sigma Aldrich | 98%    |
| Nitrato de Estrôncio              | Sigma Aldrich | 99%    |
| Nitrato de Ferro Nanohidratado    | Sigma Aldrich | 98%    |
| Ácido Cítrico Anidrido            | Synth         | 99,5%  |

Foi utilizada a difração de raios X neste trabalho para encontrar e confirmar a formação da fase cristalina de interesse que é a cobaltita de lantânio dopada com estrôncio e ferro (LSCF). É feita também a caracterização morfológica do pó para explorar suas partículas e das amostras obtidas via prensagem uniaxial para analisar como o material se comportou após compactação. A compactação do pó cerâmico foi feita através de uma prensa uniaxial com pressão de compactação de 2 toneladas (101,86 kgf/cm<sup>2</sup>) e sinterizada a 1100 °C por 3 horas com uma taxa de aquecimento de 3 °C.min<sup>-1</sup>. Já para a mistura dos pós de LSCF e CGO-NLC foi feita através de uma prensa uniaxial com pressão de compactação de 50,93 kgf/cm<sup>2</sup> e sinterizadas a 690 °C por 30 minutos e com uma taxa de aquecimento de 2 °C.min<sup>-1</sup>.

A célula simétrica foi obtida com a composição dos pós: LSCF (catodo) e CGO-NLC (eletrodo). Primeiramente, foi obtido o pó do eletrodo composto que é produzido pela mistura entre os dois pós pelo almofariz de ágata. Depois foi

compactado na prensa uniaxial camada por camada (eletrodo/eletrólito/eletrodo) dos pós. A pastilha foi sinterizada a 690 °C devido ao eletrólito, pois o mesmo é calcinado a 590 °C.

Para a microdureza Vickers, foi utilizado nas amostras de LSCF6428 e LSCF6428 + CGO-NLC uma carga de 100 gramas no microdurômetro, modelo HMV-2. Foram feitas três endentações em cada amostra e todas as endentações foram realizadas numa linha horizontal ao longo das pastilhas. As endentações só foram realizadas após o processo de sinterização das pastilhas.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Observou-se que o pó cerâmico não apresentou formação de fases secundárias nos três difratogramas, e também notou-se em sua grande maioria os determinados picos correspondentes ao material de interesse. Percebe-se que os picos de difração cristalina LSCF são bastante intensos para a temperatura de calcinação, 900 °C. Isso sugere um gradativo aumento na cristalinidade do pó cerâmico de LSCF.

A Figura 2 mostra os difratogramas de raios X do pó da composição  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$  (LSCF), calcinados por 4h a 900 °C, obtido pela síntese de citrato.

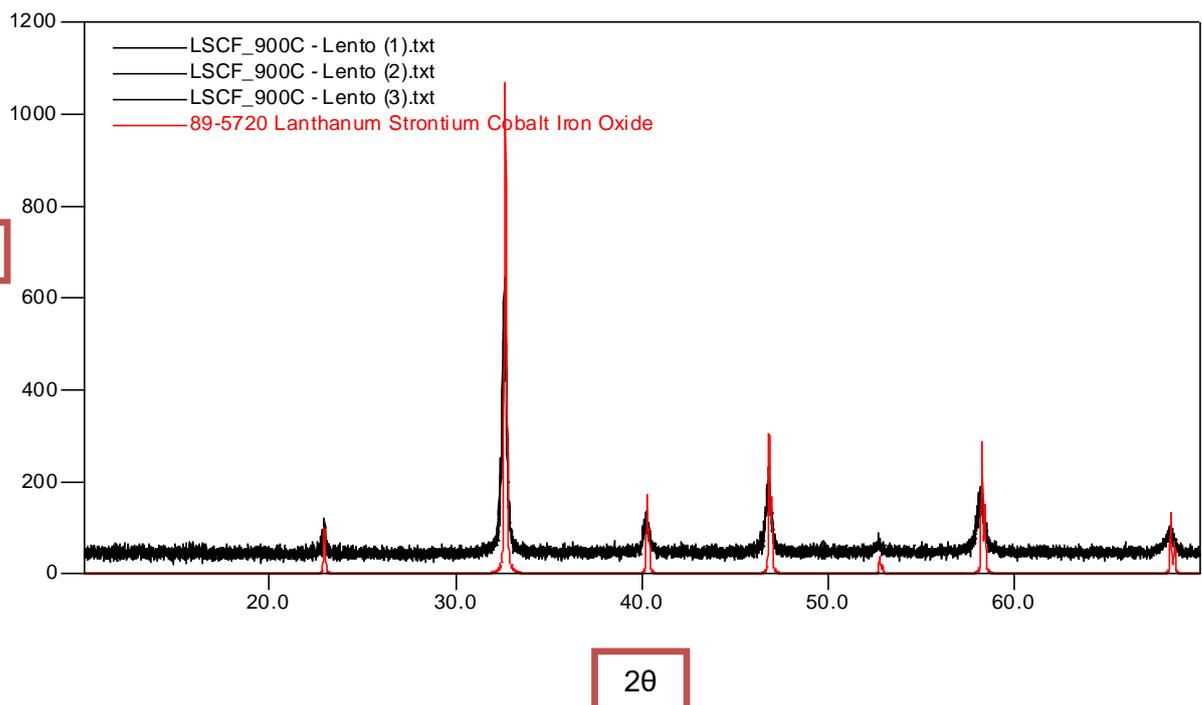


Figura 2: Difratoograma de raios X do pó cerâmico com composição  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$  obtidos após calcinação de 900 °C por 4 horas, (1) primeira síntese – 3 gramas, (2) segunda síntese – 5 gramas, (3) terceira síntese – 5 gramas.

Caso houvesse uma diminuição na temperatura de calcinação de 900 °C para 800 °C ou 700 °C e na também na variação da composição isso iria contribuir para uma diminuição da quantidade da fase LSCF, e favoreceria a formação de fases secundárias, tais como a fase  $\text{SrLaCoO}_4$  como na literatura, mas não foi o caso (9).

A caracterização morfológica realizada pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV) das partículas no pó de LSCF calcinado a 900 °C apresenta diferentes tamanhos de partículas, de modo homoganeamente distribuído, é exposta na Figura 3.

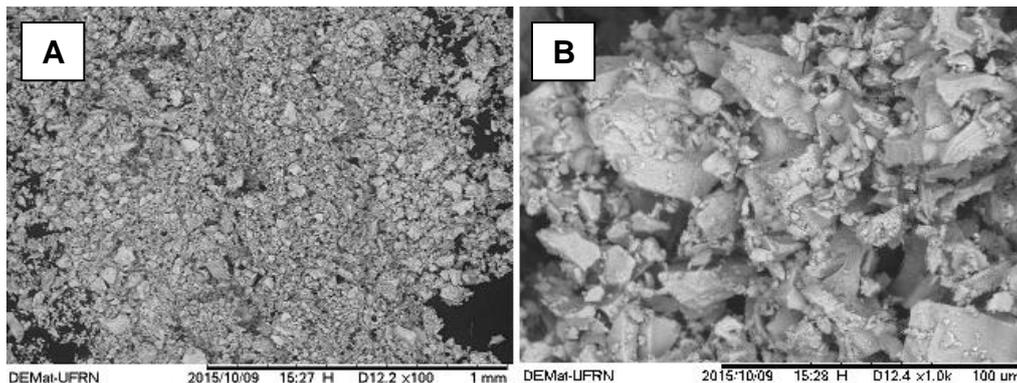


Figura 3: Morfologia das partículas do pó cerâmico de LSCF calcinada a 900 °C com aumentos de (A) 100x e (B) 1000X.

Observou-se que nas micrografias do pó cerâmico de LSCF evidenciam uma considerada aglomeração do material, mas é notável que as partículas não possuem o mesmo tamanho de grão, assim aconselha-se que novas etapas de processamento cerâmico (maceração e moagem) sejam adotadas a fim de tornar o pó mais adequado para preparar a célula simétrica (catodo/eletrólito/catodo).

Na micrografia da pastilha de LSCF fraturada analisou-se que as partículas estavam bastante aglomeradas e que a compactação das partículas possuía certa aderência uma com as outras.

Foi feita a caracterização através do microscópio eletrônico de varredura da superfície de fratura da pastilha de LSCF6428 + CGO-NLC (eletrodo) para analisar se as partículas dos dois pós tinham realmente sido misturadas e como se comportavam. Com a fratura, observou-se uma boa compactação das partículas.

A Figura 4 mostra a morfologia da superfície do pó cerâmico de LSCF. Pode-se observar que as partículas do pó cerâmico foram bem compactadas e assim analisando a homogeneidade das partículas de LSCF.

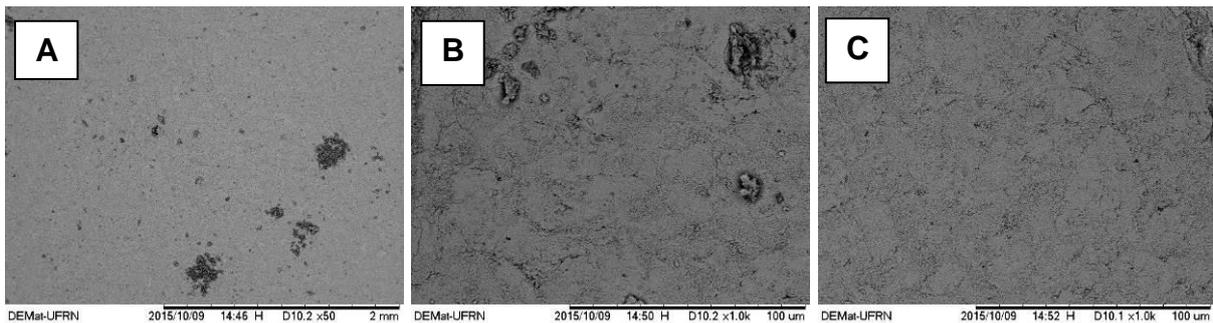


Figura 4: Morfologia da superfície da pastilha (pó compactado) cerâmica de LSCF com aumentos de (A) 50x, (B) e (C) 1000x.

Na Figura 5, a seguir, mostra a superfície de fratura do pó cerâmico compactado.

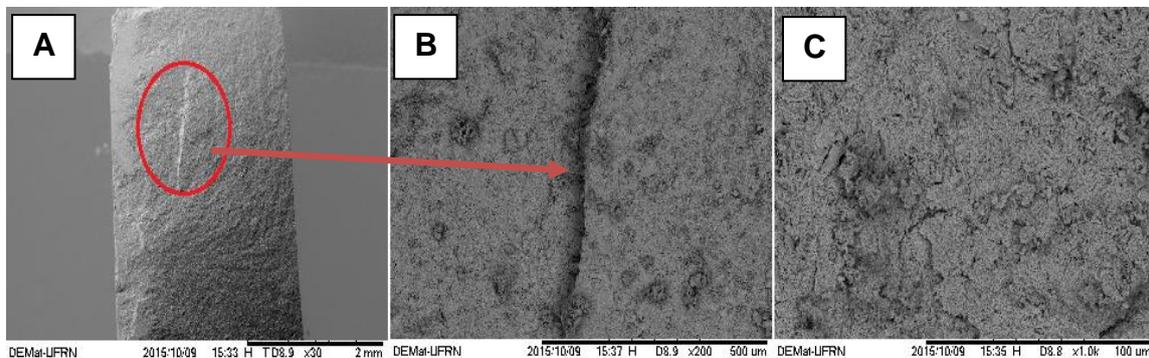


Figura 5: Morfologia da superfície de fratura da pastilha (pó compactado) de LSCF com aumentos de (A) 30x, (B) 200x e (C) 1000x.

A Figura 6, abaixo, mostra a morfologia da mistura dos pós de LSCF e CGO-NLC compactados. A micrografia da mistura dos pós não aparenta ter obtido uma boa compactação, mas com Figura 7, analisamos que a superfície de fratura mostra que a pastilha obteve uma boa compactação, devido à forma que as partículas apresentaram na região de fratura desse material. Apresentando assim uma boa compactação entre os pós.

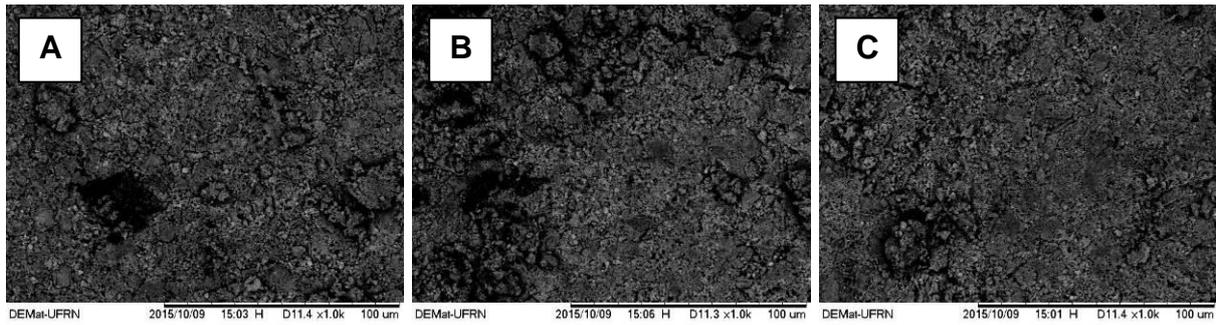


Figura 6: Morfologia da superfície da pastilha de LSCF + CGO-NLC com aumentos de (A), (B) e (C) 1000x.

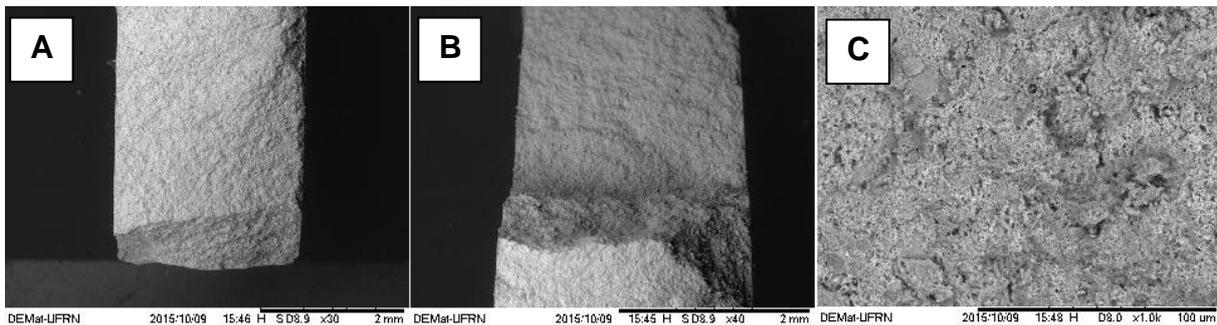


Figura 7: Morfologia da superfície de fratura da pastilha de LSCF + CGO-NLC com aumentos de (A) 30x, (B) 40 x e (C) 1000x.

Na Figura 8, a seguir, mostra a célula simétrica fraturada evidenciando as suas camadas eletrodo/eletrólito/eletrodo.



Figura 8: Célula simétrica analisada evidenciando as 3 camadas (eletrodo/eletrólito/eletrodo).

Na Figura 9, mostra as camadas da célula simétrica com quantidades de, aproximadamente, 0,1, 0,3 e 0,1 (eletrodo/eletrólito/eletrodo) gramas, produzida pela mistura dos dois pós de LSCF e CGO-NLC no almofariz de ágata e compactados em uma prensa uniaxial com co-prensagem de 50,93 kgf/cm<sup>2</sup> e sinterizadas a 690 °C.

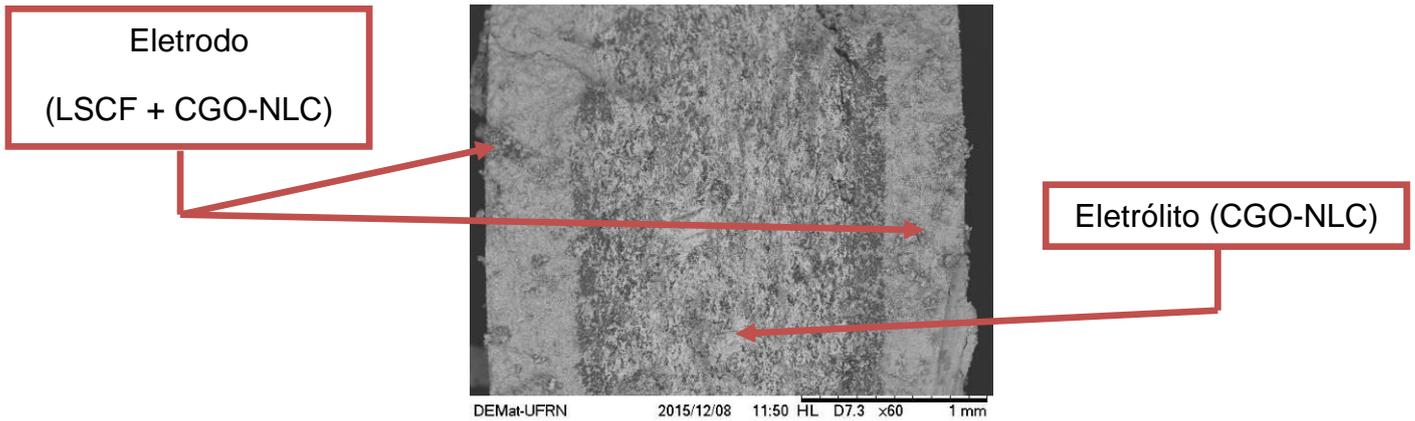


Figura 9: Morfologia da célula simétrica evidenciando suas camadas, eletrodo/eletrólito/eletrodo com aumento de 60x.

Na Figura 10 mostra uma análise pontual e evidencia em qual ponto do eletrólito foi feita a análise de EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva). A Figura 11 mostra o gráfico com as condições de aquisição do material, mostrando os picos dos elementos presentes na pastilha referente ao ponto destacado na Figura 10, destacando a intensidade do pico do estrôncio no eletrólito e a presença marcante de todos elementos no eletrodo composto.

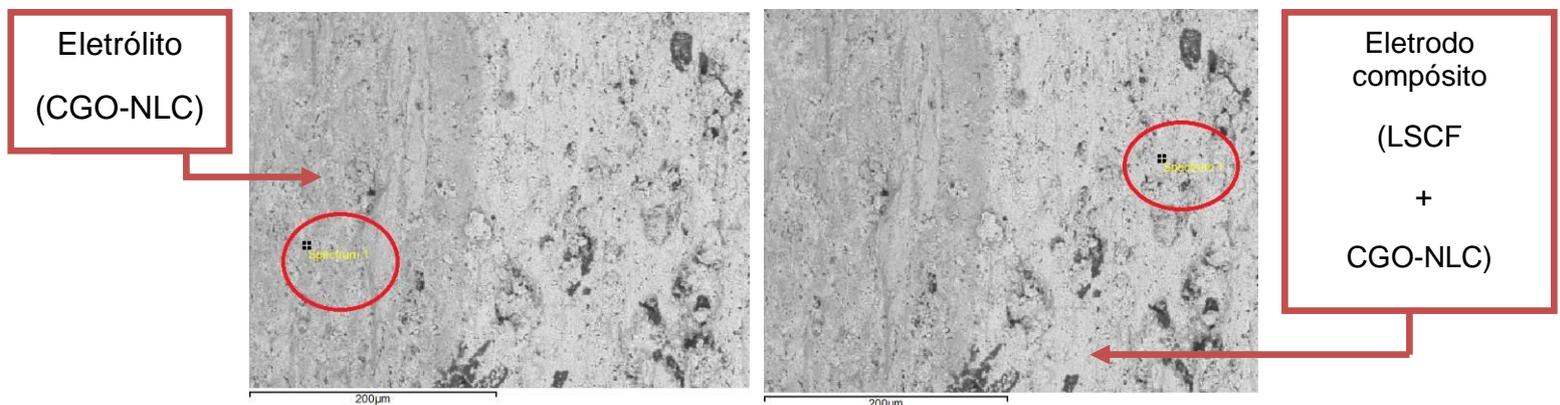


Figura 10: Morfologia da célula simétrica evidenciando os pontos em que foram feitas as análises de EDS no eletrólito e no eletrodo composto.

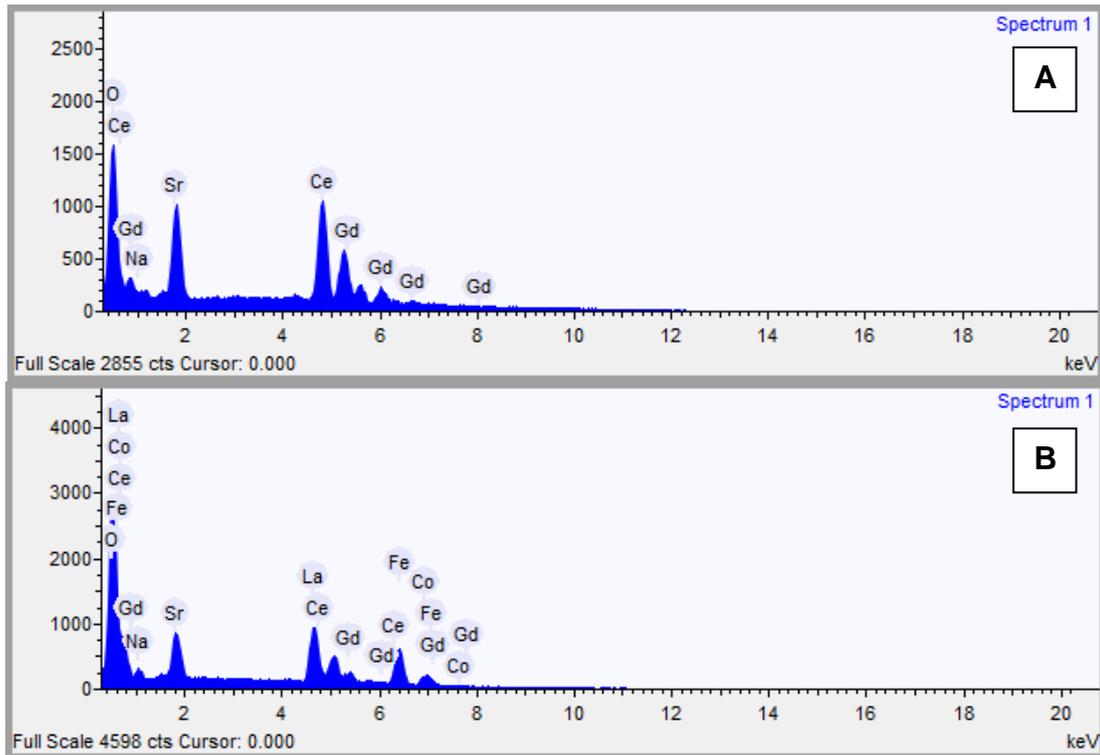


Figura 11: Gráfico com os picos dos elementos presentes no ponto analisado, (A) referente ao eletrólito e (B) referente ao eletrodo composto.

As duas pastilhas não apresentaram uma alta dureza, isso devido análise dos valores obtidos com o ensaio, e assim confirmados pelas tabelas apresentadas nos resultados. Contudo, mesmo analisando as pastilhas via microdureza, visualmente já era perceptível que o material possuía certa fragilidade. Na Figura 12, abaixo, mostra as endentações feitas na pastilha de LSCF + CGO-NLC (eletrodo). Na Tabela II, a seguir, mostra os valores obtidos pelo microdurômetro, evidenciando assim altas variações nas durezas da pastilha de LSCF + CGO/NLC.

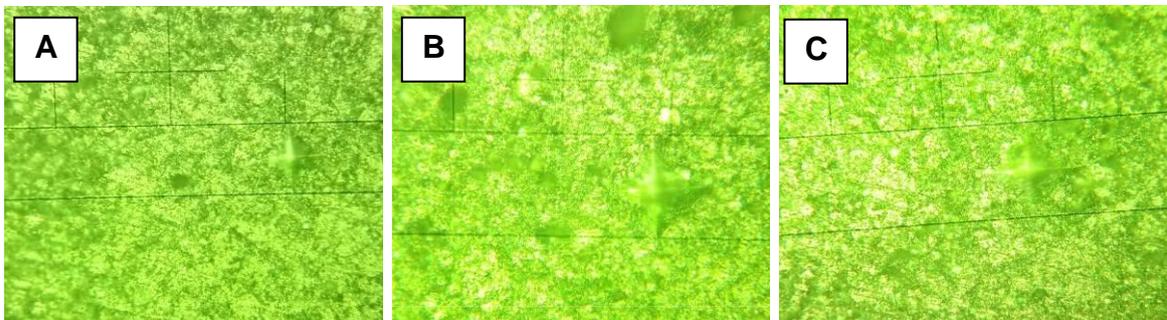


Figura 12: Endentações feitas na pastilha de LSCF + CGO-NLC (eletrodo), realizadas (A) no meio, (B) e (C) nas boras da pastilha.

Tabela II: valores obtidos das endentações realizadas na pastilha de LSCF + CGO-NLC (eletrodo).

| Local das Endentações | D1    | D2    | Média  | Desvio Padrão ( $\sigma$ ) | HV    |
|-----------------------|-------|-------|--------|----------------------------|-------|
| Lado 1                | 40,75 | 43,06 | 41,905 | 1,633                      | 51,03 |
| Meio                  | 18,50 | 21,88 | 20,19  | 2,390                      | 227,5 |
| Lado 2                | 35,06 | 36,81 | 35,935 | 1,237                      | 71,79 |

## CONCLUSÕES

A partir do trabalho desenvolvido, foi possível analisar que a síntese de citrato apresentou uma rota química favorável para a obtenção do pó de cobaltita de lantânio dopada com estrôncio e ferro (LSCF) com propriedades, características estruturais e morfológicas adequada para o processo de fabricação de eletrodos porosos e com um alto potencial para aplicação como catodos de células a combustível.

Foi possível concluir que nas análises de difração de raios X (DRX), não foram identificados à presença de fases secundárias no pó de LSCF. Já na microscopia eletrônica de varredura (MEV), analisou-se a porosidade dos materiais e se verificou a necessidade de aprimoramento da técnica de maceração e peneiramento do pó cerâmico de LSCF, apesar de não ter sido demonstrado precisamente, no entanto será investigado. Também foram evidenciados os mapeamentos do pó da célula simétrica, com destaque para a presença dos principais elementos. As imagens analisadas através do ensaio de microdureza não obtiveram uma alta dureza, mostrando certa fragilidade.

## REFERÊNCIAS

- (1) ATKINSON, Alan et al. Advanced anodes for high-temperature fuel cells. **Nature materials**, v. 3, n. 1, p. 17-27, 2004.
- (2) MINH, Nguyen Q. Solid oxide fuel cell technology—features and applications. **Solid State Ionics**, v. 174, n. 1, p. 271-277, 2004.
- (3) KINOSHITA, K.; CAIRNS, E. J. Encyclopedia Chem. **Technol**, v. 11, p. 1098, 1994.
- (4) COORS, W. Grover. Protonic ceramic fuel cells for high-efficiency operation with methane. **Journal of Power Sources**, v. 118, n. 1, p. 150-156, 2003.

- (5) DE FLORIO, D. Z. et al. Materiais cerâmicos para células a combustível (Ceramic materials for fuel cells). **Cerâmica**, v. 50, p. 275-290, 2004.
- (6) VARGAS, R. A. et al. Síntese e caracterização de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  e  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  utilizados como catodo em células a combustível de óxido sólido. **Cerâmica**, v. 54, p. 366-372, 2008.
- (7) LIU, Shiming; QIAN, Xiaoliang; XIAO, Jianzhong. Synthesis and characterization of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$  nanopowders by microwave assisted sol-gel route. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 44, n. 3, p. 187-193, 2007.
- (8) NASCIMENTO, A. C.; MOHALLEM, N. D. S. Materiais usados na constituição dos principais componentes de células a combustível de óxido sólido. **Cerâmica**, v. 55, p. 46-52, 2009.
- (9) ZHOU, Wei et al. LSCF Nanopowder from Cellulose-Glycine-Nitrate Process and its Application in Intermediate-Temperature Solid-Oxide Fuel Cells. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 4, p. 1155-1162, 2008.

## MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF COMPOSITE COBALTITE AND LANTHANUM-BASED CERIA FOR USE AS FUEL CELL CATHODES.

### ABSTRACT

Fuel cells are devices that convert chemical energy into electricity via redox reactions. In this work, the lanthanum cobaltite doped with strontium and iron ( $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  - LSCF) a traditional cathodes material of the fuel cell was mixed with an electrolyte material (composite) to the base ceria doped with gadolinia and a eutectic mixture of lithium carbonates and sodium (CGO-NLC). The powders of LSCF and CGO-NLC were obtained by the citrate method and mixed to obtain a composite cathode. Samples obtained by uniaxial pressure between 5 and 10 MPa were sintered at 1100°C and investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and micro hardness test. A symmetric cell cathode / electrolyte / cathode, obtained by co-pressing and co-sintering was investigated by electron microscopy. The results indicated that the composite is chemically stable up to the sintering temperature used. The hardness ranged between 51 and 227 HV.

Keywords: Citrate method, LSCF, composite cathode.