

# 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<sup>1,2</sup>, J. Jurado<sup>1</sup>, S. S. Cava<sup>2</sup>, V. C. de Sousa<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil

<sup>2</sup> 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<sup>(1)</sup>. 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<sup>(2,3)</sup>. 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<sup>(3)</sup>.

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  $LaCoO_3$ <sup>(4)</sup>. 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<sup>(5)</sup>.

Os materiais compostos do sistema binário cálcia-alumina ( $CaO-Al_2O_3$ ) desempenham papel muito importante como refratários<sup>(6)</sup>, por exemplo o composto aluminato tricálcico,  $Ca_3Al_2O_6$  ( $C_3A$ ), é usado no cimento Portland, responsáveis pela definição de cimento<sup>(7)</sup>. 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<sup>(8)</sup>. 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)<sup>(9)</sup>.

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<sup>(10,11,12)</sup>. 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<sup>(12)</sup>. 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 ( $\Phi$ ), 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 ( $\Phi_S$ ) e a razão (combustível/oxidante) da solução em questão ( $\Phi_M$ )<sup>(13)</sup>, 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:  $\Phi$  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<sup>(13)</sup>. A razão entre combustível e nitrato correspondente ao processo de combustão<sup>(14)</sup>, 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°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°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 $\alpha$ 1 ( $\lambda=1,5406$  Å) e Cu K $\alpha$ 2 ( $\lambda=1,5406$  Å), com tensão 40 kV e 150 mA em um intervalo de 20 a 110° no modo 2 $\theta$  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<sub>0.5</sub>Sr<sub>1.5</sub>MnO<sub>4</sub> (Ficha\_89-4542) e CaMnO<sub>2.56</sub>.( 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<sub>0.5</sub>Sr<sub>1.5</sub>MnO<sub>4</sub> possui uma estrutura do tipo perovskita em camadas com o grupo espacial I4/mmm<sup>(15)</sup>, logo essa fase formada, possui um

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

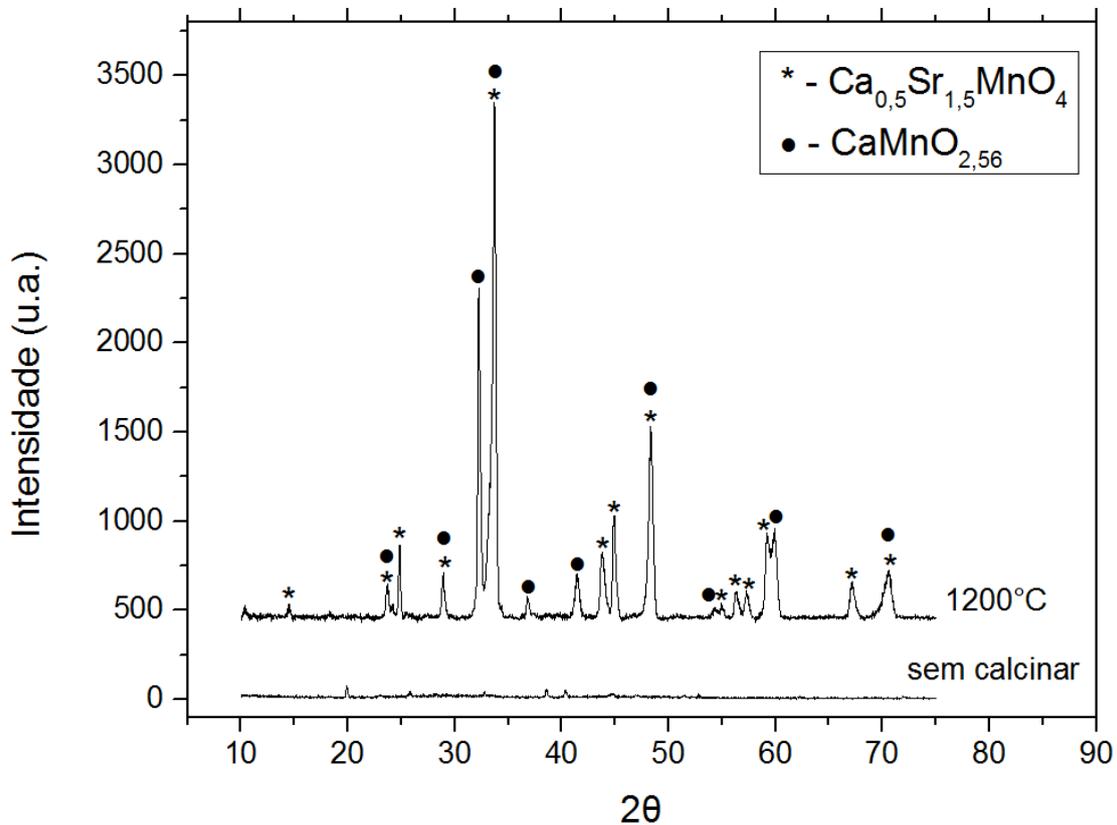


Figura 1 – Difratomogramas dos precursores de pós de aluminato de cálcio modificado com LSM pelo método de reação de combustão calcinado na temperatura de 1200°C.

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.

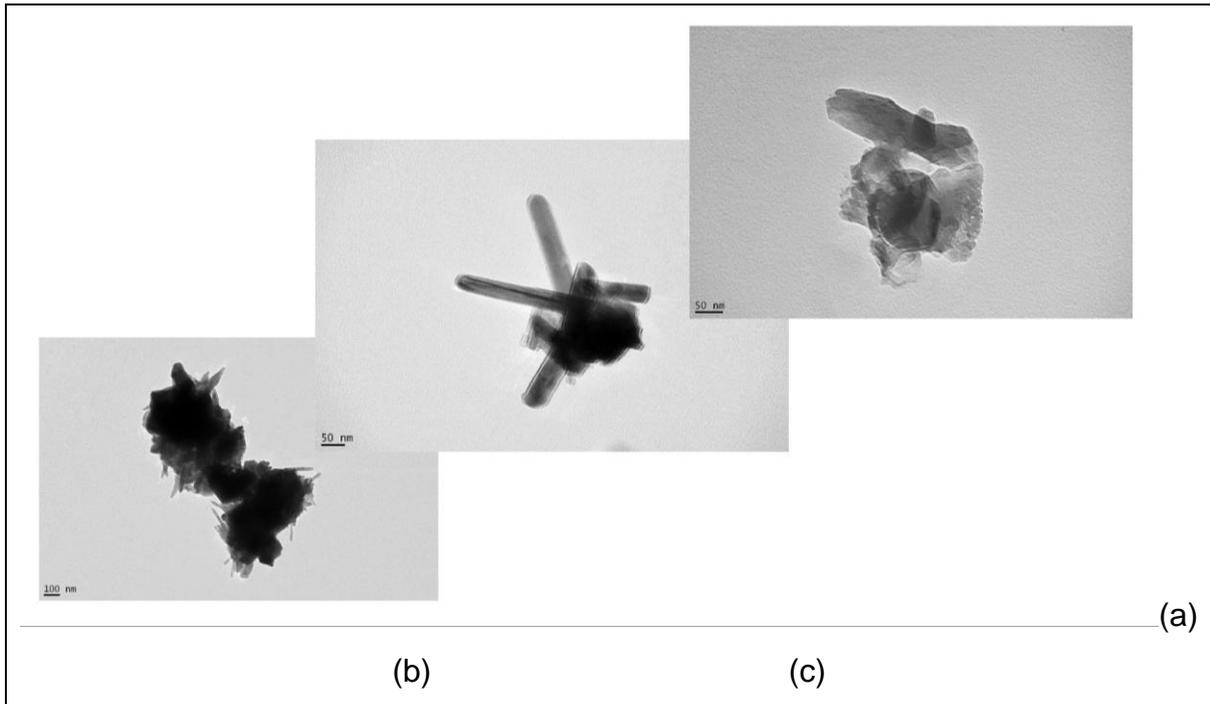
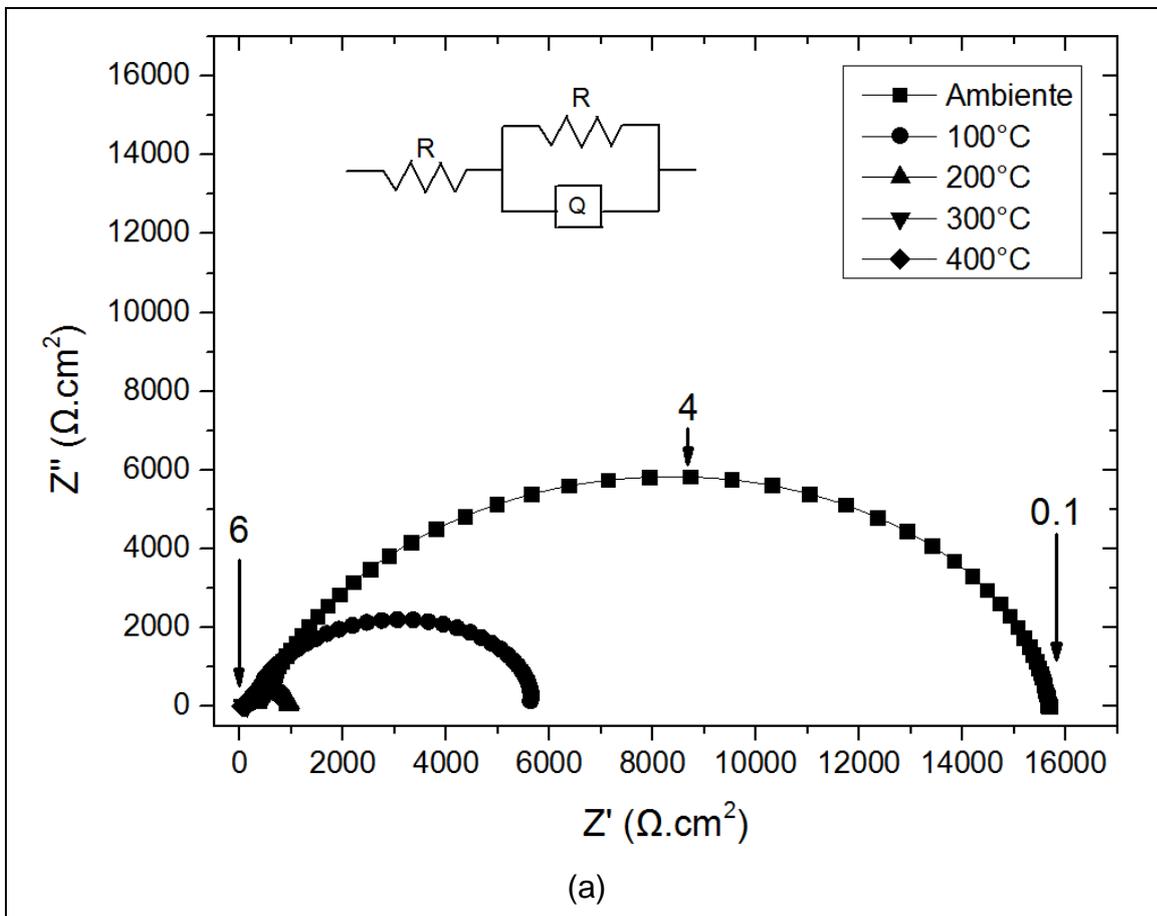


Figura 2– Microscopia eletrônica de transmissão do pó cerâmico da amostra na temperatura de 1200°C.

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



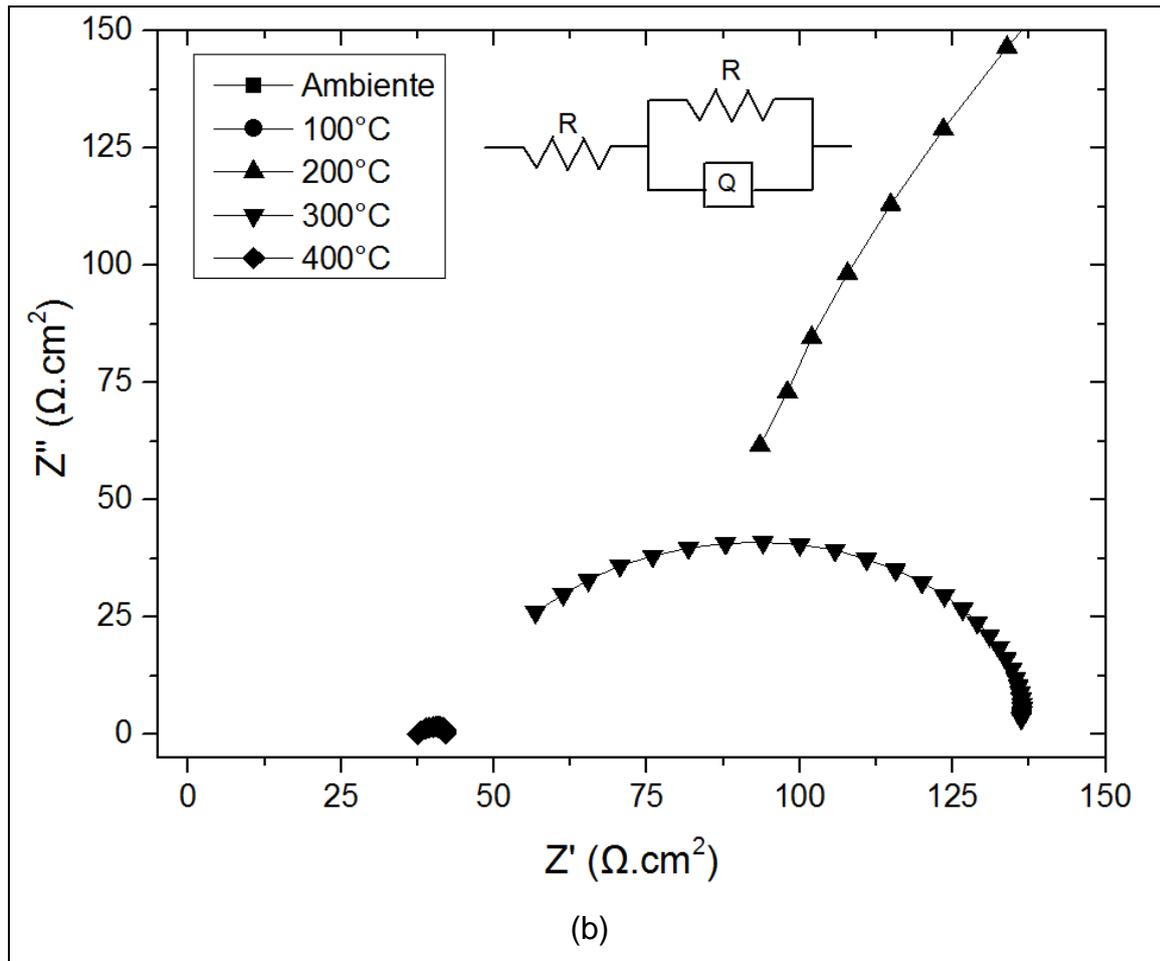


Figura 3– Espectros de impedância Nyquist mostrando o intervalo de frequência e o circuito equivalente da amostra. (a) Espectros com todas as temperaturas e (b) espectros com as temperaturas de 200°C a 400°C.

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  $10^{-6}\text{S/cm}$  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.<sup>(17)</sup>

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.

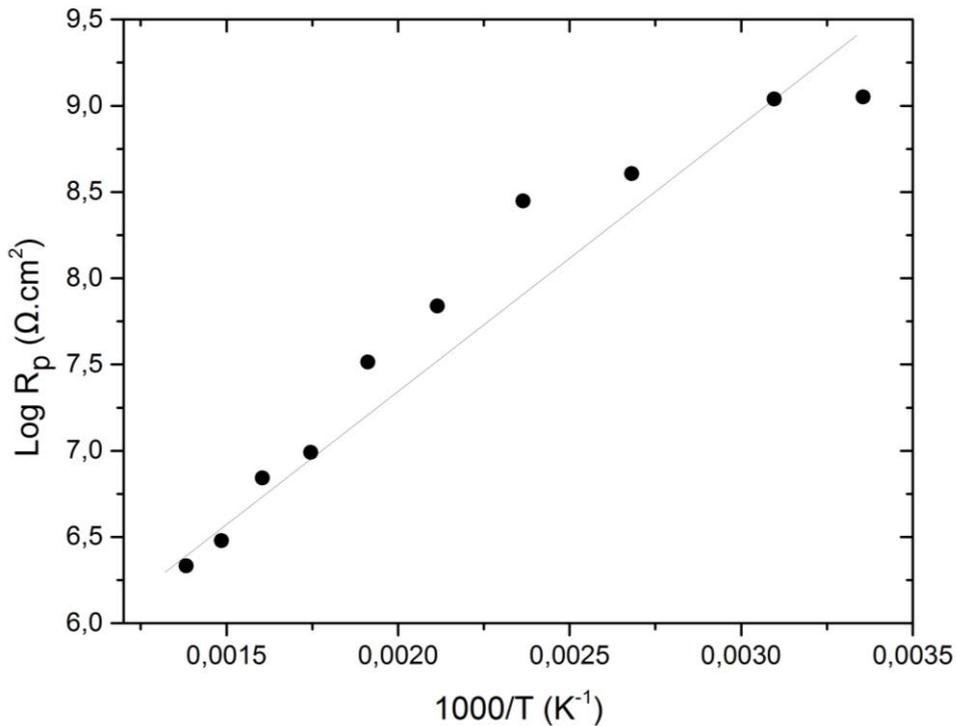


Figura 4– Gráfico de Arrhenius para o cálculo da energia de ativação da amostra

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<sup>(18)</sup>. 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.<sup>(19)</sup> 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  $10^{-6}\text{S/cm}$  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.; PĂCURARIU, C; BĂBUTĂ, R. The thermal behavior of some polymeric precursors used in  $\text{CaAl}_2\text{O}_9$  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  $\text{CaMnO}_{3-s}$ . **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  $10^{-6}\text{S / cm}$  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.