

Caracterização do $Ba_xSr_{(1-x)}Co_yFe_{(1-y)}O_{3-d}$ obtido pelo método Citratos-EDTA

E. Bonturim; R. A. Vargas; M. Andreoli; E. S. M. Seo
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES, IPEN-CNEN/SP
Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais – CCTM
Av. Professor Lineu Prestes, 2242, Cid. Universitária, São Paulo/SP, 05508-000
ebonturim@ipen.br

RESUMO

O $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-d}$ (BSCF) apresenta propriedades físicas, químicas e microestruturais adequadas para compor o cátodo de uma Célula a Combustível de Óxido Sólido de Temperatura Intermediária (ITSOFC). Os estudos deste trabalho têm por objetivo a síntese e caracterização do BSCF, obtido pelo método dos Citratos-EDTA. Os resultados obtidos por DRX indicaram presença de fases secundárias para o material calcinado a 800°C e fase única para 900°C, ambos com estrutura cristalina do tipo perovskita. As micrografias obtidas por MEV-FEG, dos particulados, evidenciaram a formação de aglomerados inferiores a 20 μm . A análise dilatométrica das pastilhas indicou a temperatura de sinterabilidade próxima de 1050°C. Os resultados de DRX das cerâmicas sinterizadas evidenciaram a formação de fase secundária não identificada. As micrografias dos sinterizados confirmaram a formação de maior porosidade nas amostras sinterizadas a 1000 e 1050°C por 1 e 4h, conformadas com pós calcinados a 900°C.

Palavras-chave: Método Citratos-EDTA, ITSOFC, Cátodo, Perovskita.

INTRODUÇÃO

A sociedade moderna tornou-se extremamente dependente de energia elétrica, evoluindo para uma demanda muito grande, o que exige da tecnologia um avanço na capacidade de geração elétrica, sobretudo de forma sustentável. Estudos voltados para produção de energia, de forma renovável e limpa, apontam a Célula a Combustível (CaC), como um dispositivo candidato a implementação na matriz energética, dessa forma, a importância do desenvolvimento desta tecnologia abrange não só a melhoria e o progresso de desenvolvimento sustentável⁽¹⁻³⁾, como

visa a questão tecnológica, fortemente ligada a desenvolvimento de processos, em particular, o estudo e desenvolvimento de componentes cerâmicos que constituem as CaC.

As CaC de temperatura intermediária, confeccionadas com componentes cerâmicos, conhecidas como Células a Combustível de Óxido Sólido de Temperatura Intermediária (da sigla em inglês, ITSOFC – *Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell*), operam nas temperaturas de 600 à 800°C, tendo como principal foco de estudos a diminuição da faixa de temperatura e, desta forma, fornecer a seus componentes maior estabilidade térmica e química e compatibilidade com materiais de menor custo, sem que sua eficiência de conversão seja comprometida^(4,5,6,7).

Na busca por materiais que atendam às características desejadas, as pesquisas trouxeram uma gama de possibilidades que vão desde as cerâmicas com terras-raras, até os óxidos mistos de metais alcalinos terrosos e de metais de transição, sendo os mais comumente estudados: NSM ($\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$); LSCF ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$); BSCF ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$)^(7,8,9).

Com o objetivo de contribuir para os estudos destes materiais, o presente trabalho tem por finalidade a síntese e caracterização química, física e microestrutural do $\text{Ba}_{(x)}\text{Sr}_{(1-x)}\text{Co}_{(y)}\text{Fe}_{(1-y)}\text{O}_{(3-\delta)}$, com valores de $x=0,50$ e $y=0,80$, usados como cátodo para as células unitárias de CaC.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes utilizados foram: nitrato de bário $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$; nitrato de estrôncio $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$; nitrato de cobalto hexahidratado $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; nitrato de ferro nonahidratado $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$; ácido cítrico $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$; hidróxido de amônio NH_4OH , todos com grau de pureza P.A. (99,98%) e água deionizada.

Os métodos de síntese do BSCF são baseados nas reações de estado sólido e reações em fase líquida. A reação em fase líquida adotada para sintetizar o BSCF (Figura 1) envolve processos de complexação em que agentes quelantes atraem os íons metálicos presentes na solução precursora, conhecido como método Citrados-EDTA.

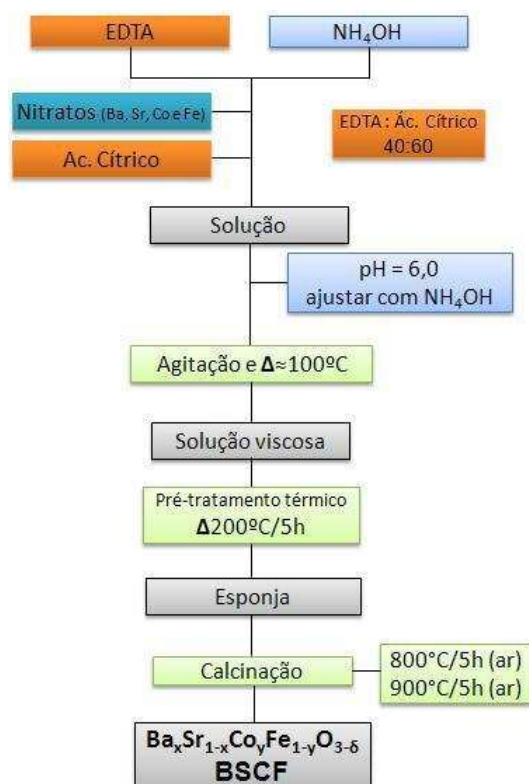


Figura 1 – Fluxograma da rota de síntese via Método Citratos-EDTA para obtenção de particulados de BSCF.

Os particulados de BSCF calcinados foram analisados, quanto a sua cristalinidade e formação da fase perovskita, em um equipamento de difração de raios X, marca RIGAKU®, modelo MULTIFLEX, utilizando radiação K α Cu (1,54178 Å), na faixa angular (2 θ) de 10° a 90°, com passo de 0,02°/min. A morfologia dos particulados foi estudada pela análise por Microscopia Eletrônica de Varredura com canhão com emissão de efeito de campo (MEV-FEG), (PHILIPS®, modelo XL30), com o objetivo de observar os aglomerados. Os particulados foram submetidos à análise de densidade real por picnometria utilizando gás Hélio; análise de distribuição granulométrica em um granulômetro da marca CILAS®, modelo 1064, dispersos com Pirofosfato de Sódio aquoso, em ultra-som, durante 1 minuto; e análise de área de superfície específica, obtida por adsorção gasosa de Nitrogênio (B.E.T.), marca Quanta Chroma, modelo NOVA-1200, e a determinação de teor de carbono residual foi realizada pela técnica de cromatografia por adsorção gasosa.

A Figura 2 mostra o fluxograma das etapas de conformação e sinterização do BSCF. As pastilhas foram sinterizadas e analisadas quanto a sua cristalinidade e presença de fases secundárias pela análise de difração de raios X. As cerâmicas

fraturadas foram analisadas por M.E.V. para observação do tamanho e distribuição dos poros após a sinterização.

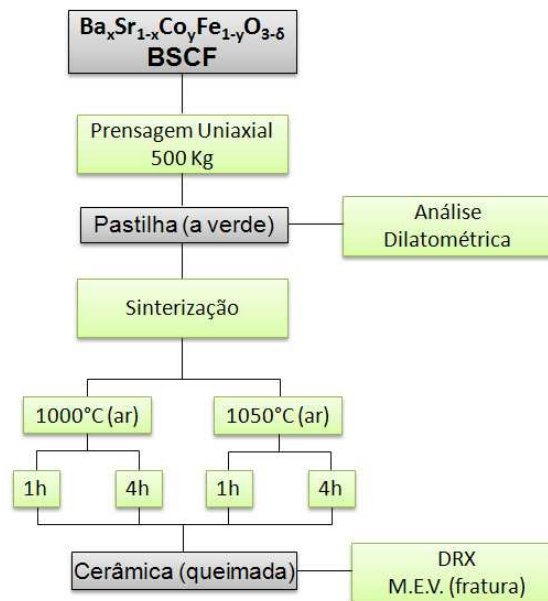


Figura 2 – Fluxograma do processo de conformação, sinterização e caracterização das amostras de BSCF.

A identificação das amostras baseia-se na codificação de cada corpo de prova, seguindo a seguinte leitura:

$$\begin{array}{cccccc} \text{B5585-10-1} & & & & & \\ \swarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \\ \text{A} & \text{B} & \text{C} & \text{D} & \text{E} & \end{array}$$

- A) Composição: $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-d}$
- B) Temperatura de Calcinação: 800°C
- C) Tempo de Calcinação: 5h
- D) Temperatura de Sinterização: 1000°C
- Onde: 10 = 1000°C
- 1,5 = 1050°C
- E) Tempo de Sinterização: 1h

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas obtidos por difração de raios X apresentaram raias correspondentes à estrutura cristalina cúbica do tipo perovskita (Figura 3), contudo, a amostra calcinada a 800°C por 5h apresentou picos de fase secundária, evidenciando a presença de compostos indesejáveis do componente cerâmico utilizado como cátodo.

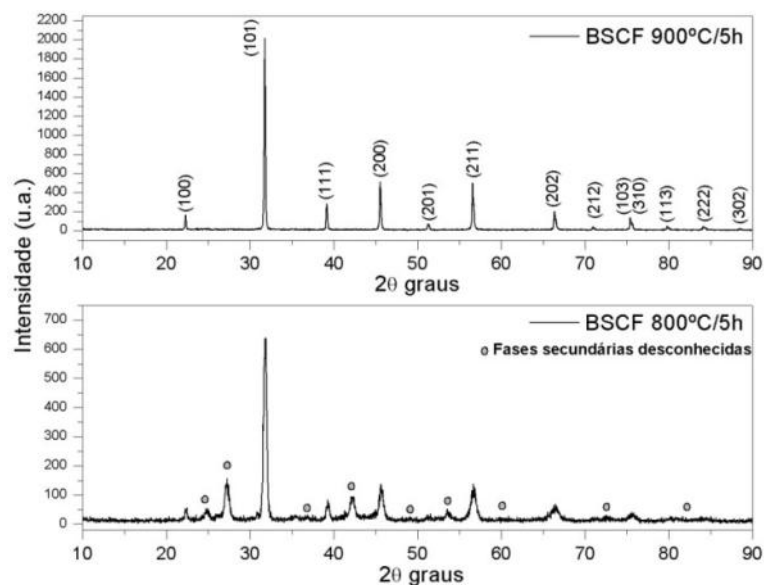


Figura 3 – Difratoogramas de raios X das amostras de BSCF calcinadas a 800°C e 900°C por 5h.

Os picos, identificados com seus respectivos índices de Miller, foram comparados com os dados publicados na literatura devido ao fato de não haver uma ficha cristalográfica no banco de dados *JCPDS-PDF2* referente ao BSCF padrão⁽⁹⁾. A análise dos difratogramas da Figura 3 foi realizada no software *Crystallographica Search Math (CSM)*, constatando assim que o material calcinado a 900°C por 5h apresenta estrutura perovskita cúbica, sem a presença de fases secundárias.

Os resultados de densidade real dos particulados, diâmetro médio e área de superfície específica do BSCF estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Resultados de densidade real, diâmetro médio e área de superfície específica do BSCF do pó de BSCF calcinado a 800 e 900°C por 5h.

Amostra	Densidade (g/cm ³)	D. médio (µm)	Área de Sup. Específica (m ² /g)
BSCF 800	5,77 ±0,012	17,20	2,0280
BSCF 900	5,63 ±0,003	20,74	0,9260

Na análise de distribuições granulométricas, os resultados obtidos evidenciam a necessidade de processamento do pó em função do seu valor de diâmetro médio, propondo assim uma etapa de moagem para diminuição deste valor para próximo da

faixa requerida, cerca de 1 μm , adequada para trabalho com suspensões cerâmicas (10).

Observa-se uma diminuição da área de superfície específica do BSCF de acordo com o aumento na temperatura de calcinação; constata-se que a temperaturas maiores, os valores de área diminuem, sustentando a teoria de crescimento de partículas em função do aumento da temperatura de tratamento térmico (11). Os resultados de B.E.T. e CILAS corroboram para explicar o fenômeno de densificação, observando que as partículas menores densificam mais facilmente por serem mais reativas (11). Tais resultados podem ser comprovados nas análises por MEV da seção de fratura dos corpos cerâmicos.

Os resultados apresentados na Tabela 2 mostram o teor de carbono presente nas amostras após a etapa de calcinação.

Tabela 2 – Avaliação do teor de carbono residual das amostras calcinadas a 800 e 900°C por 5h.

Amostra	(%) C residual
BSCF 800	0,422
BSCF 900	0,152

Na Figura 5 é possível observar o comportamento de sinterização de um corpo de prova de BSCF prensado em sentido uniaxial, com carga de 250 MPa (2500 bar).

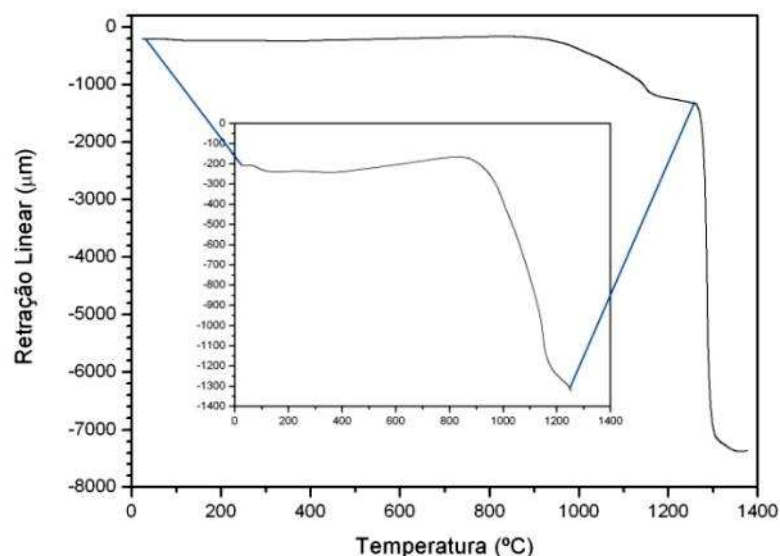


Figura 5 – Curva de retração linear do BSCF, com ênfase ao trecho de maior retração antes do ponto de fusão.

É possível identificar na Figura 5, por meio da análise termomecânica (TMA), o ponto de fusão do BSCF, em torno de 1275°C, onde há uma queda da curva e retração completa do tamanho da amostra. No trecho da curva ampliado verifica-se a retração devida aos fenômenos de sinterização da amostra, observando que é possível definir as temperaturas de sinterização para que o material possa se manter poroso.

Os difratogramas das amostras sinterizadas a 1000 e 1050°C, por 1h e 4h partindo dos pós de BSCF calcinados a 800 e 900°C, estão mostrados na Figura 6.

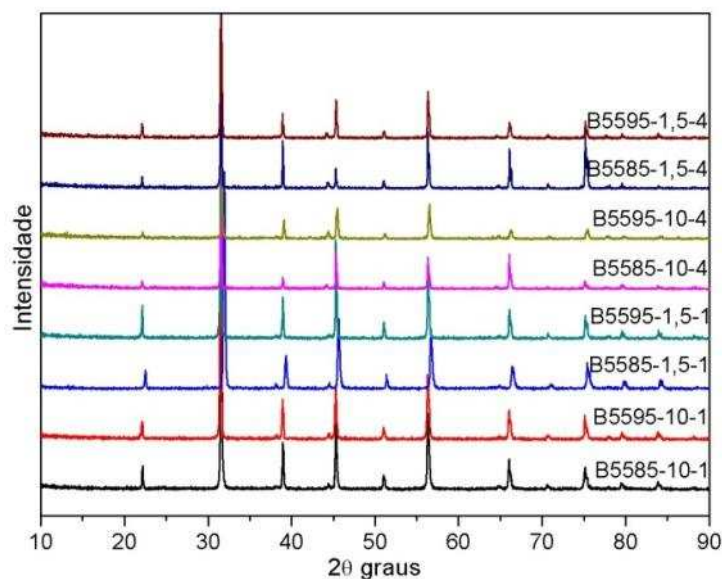


Figura 6 – Difratogramas das amostras de BSCF calcinadas a 800 e 900°C e sinterizadas a 1000 e 1050°C por 1h e 4h.

Os difratogramas, tanto as amostras conformadas a partir do pó calcinado a 800°C por 5h como as conformadas com o pó calcinado a 900°C por 5h, apresentaram estruturas cristalinas cúbicas do tipo perovskita.

Após as sinterizações, foram detectados picos de fase secundária não identificados, com estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), parâmetro de rede $a = 4,064 \text{ \AA}$, situados próximos de 38°, 44°, 65° e 78° (2θ).

A morfologia apresentada pelos particulados, considerada fortemente aglomerada, constitui de partículas de escala nanométrica, que pode ser vista nas Figuras 7 (a-b).

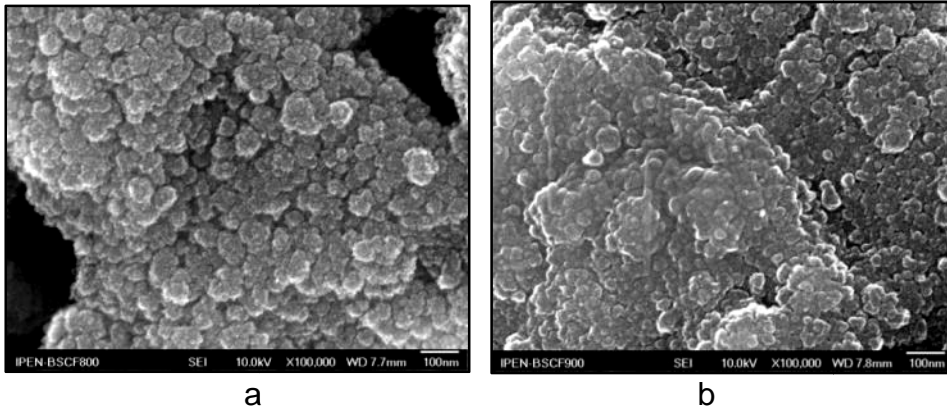
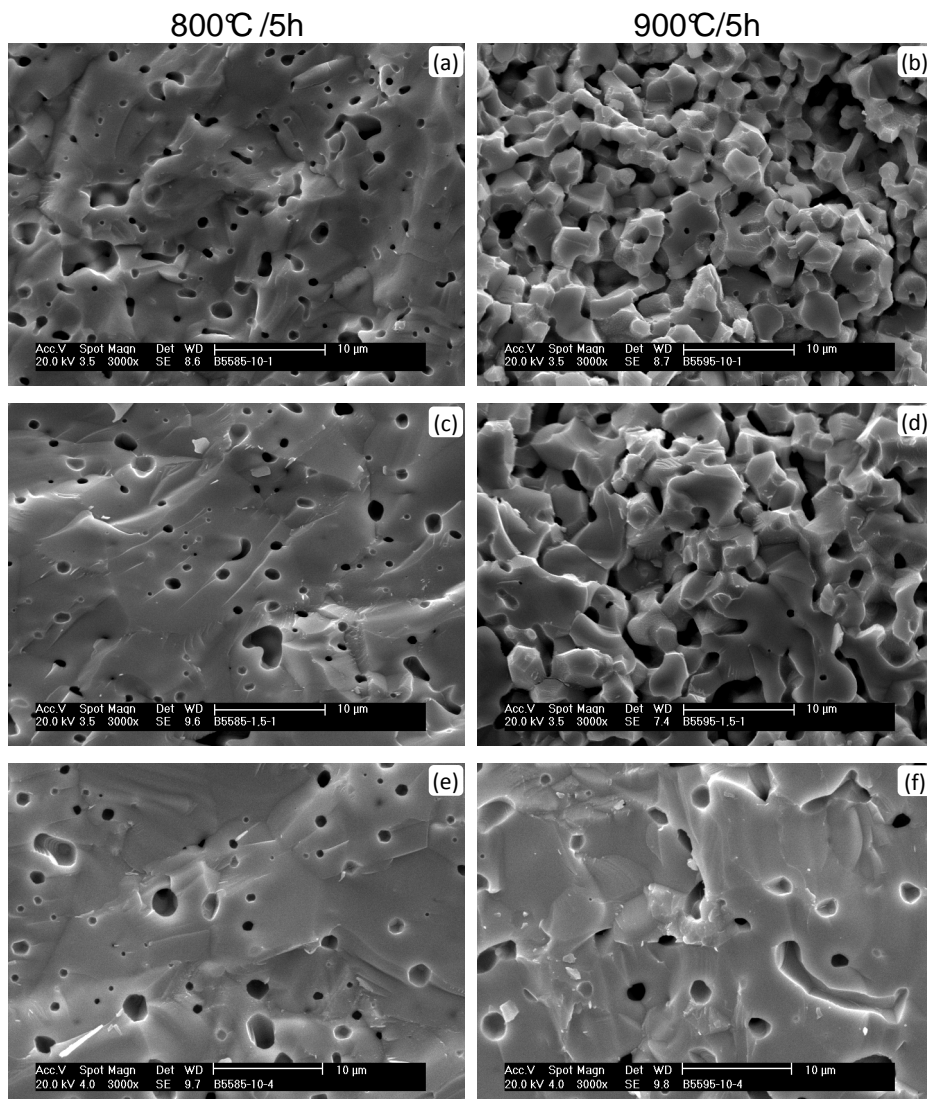


Figura 7 – Micrografias de alta resolução (MEV-FEG) dos particulados de BSCF calcinados a (a)800°C e (b)900°C por 5h. Ampliação de X100.000.

As pastilhas sinterizadas a 1000 e 1050°C por 1h e 4h foram fraturadas e a análise morfológica foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura, as características de tamanho e distribuição de poros podem ser observadas nas Figuras 8 (a-h).



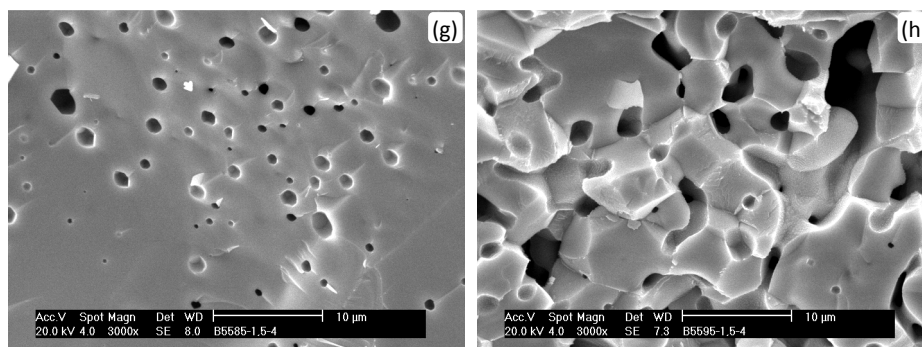


Figura 8 – Micrografias das cerâmicas sinterizadas a 1000°C por 1h (a-b), a 1050°C por 1h (c-d), a 1000°C por 4h (e-f), a 1050°C por 4 h (g-h), partindo de particulados calcinados a 800°C por 5h (a, c, e, g) e calcinados a 900°C por 5h (b, d, f, h).

A análise das micrografias apresenta a formação de porosidade no material e, as amostras calcinadas a 900°C e submetidas à sinterização, mostram maior porosidade. Dentre os sinterizados tratados termicamente a 1000 e 1050°C por 1h, não houve expressiva mudança quanto a sua densificação, assim como para os sinterizados tratados durante 4h.

CONCLUSÕES

Com base nos estudos apresentados, a rota de síntese por reação em estado líquido estudada, conhecida como Método Citrados-EDTA, se mostra viável e bastante adequada para a preparação de particulados cerâmicos homogêneos, com formação de estrutura cristalina cúbica do tipo perovskita.

Os resultados de difração de raios X dos particulados indicam formação de fase secundária para os pós calcinados a 800°C e formação de fase perovskita cúbica, característica do material, para os pós calcinados a 900°C.

O diâmetro médio dos particulados de BSCF calcinados a 800 e 900°C foram de 17,20 µm e 20,74 µm, respectivamente, tamanho este associado à medida de aglomerados de partículas fortemente atraídas. Propõe-se então o processamento por moagem de alta energia para quebra dos aglomerados a tamanhos próximos de 1µm, tornando-os adequados a preparação de suspensões cerâmicas.

A análise termomecânica da amostra não sinterizada apresentou uma curva dilatometria onde foi possível determinar as temperaturas de sinterização de 1000 e 1050°C como as mais propícias a formação de uma estrutura suficientemente

porosa. Pela análise dilatométrica também foi possível observar o ponto de fusão do material, que se encontra próximo a temperatura de 1275°C.

Os resultados de difração de raios X das cerâmicas sinterizadas mostram formação de fase secundária não identificada, de estrutura cúbica de face centrada, com parâmetro de rede $A = 4,064 \text{ \AA}$, em todas as condições de tempo e temperatura estudadas.

As micrografias dos corpos cerâmicos fraturados indicam maior porosidade nas amostras calcinadas a 900°C, com temperatura de sinterização de 1000 e 1050°C por 1 hora, nessas condições a cerâmica se torna mais adequada à permeabilidade do fluxo de gás no cátodo das células a combustível.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a todos os profissionais e amigos do CCTM (Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais), CQMA (Centro de Química e Meio Ambiente) e do CCCH (Centro de Células a Combustível e Hidrogênio), do IPEN, pelas análises realizadas em seus laboratórios, ao Dr. Nelson Batista de Lima pela discussão dos resultados de difração e ao CNPq (Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] BROUWER, J. On the role of fuel cells and hydrogen in a more sustainable and renewable energy future. ***Current Applied Physics***, Elsevier, v.10, p.S9-S17, 2010.
- [2] STAMBOULI, A.B.; TRAVERSA, E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy. ***Renewable Sustainable Energy Reviews***, v.6, p.433-455, 2002.
- [3] CHEN, Y.H.; CHEN, C.Y.; LEE, S.C. Technology forecasting and patent strategy of hydrogen energy and fuel cell technologies. ***International Journal of Hydrogen Energy*** (Article in Press), p.1-13, 2011.
- [4] VILLULAS, H.M. et al. Células a Combustível: Energia limpa a partir de fontes renováveis. ***Química Nova na Escola***, n.15, p.28-34, 2002.
- [5] EG&G Technical Services; Parsons Inc. ***Fuel Cell Handbook***. Seventh Edition. Morgantown, US: Department of Energy, 2004.
- [6] NASCIMENTO, A.C.; MOHALLEM, N.D.S. Materiais usados na constituição dos principais componentes de células a combustível de óxido sólido. ***Cerâmica***, n.55, p.46-52, 2009.

[7] MANGUIRE, E. et al. Cathode materials for intermediate temperature SOFCs. ***Solid State Ionics***, n.127, p.329-335, 2000.

[8] VARGAS, R.A. **Síntese e caracterização de Manganito de Neodímio dopado com Estrôncio utilizado como cátodo em Células a Combustível de Óxido Sólido de Temperatura Intermediária**. 2007, Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais), Universidade de São Paulo, 2007.

[9] CHEN, C.H. et al. Electrochemical and microstructure characteristics of BaSrCoFeO_{3-d} (BSCF) cathodes prepared by citrate precursor method for SOFCs. ***Materials Chemistry and Physics***, Taiwan, v.115, p.478-482, 2009.

[10] QIU, L.; ICHIKAWA, T.; HIRANO, A. et al. Ln_(1-x)Sr_xCo_(1-y)Fe_yO_{3-d} (Ln=Pr, Nd, Gd; x=0.2, 0.3) for the electrodes of solid oxide fuel cells. ***Solid State Ionics***, v.158, n.1-2, p.55-65, 2003.

[11] REED, J.S. **Introduction to the Principles of Ceramic Processing**. New York: John Wiley & Sons, 1988.

Characterization of Ba_(x)Sr_(1-x)Co_(y)Fe_(1-y)O_{3-d} obtained by Citrate-EDTA Method

ABSTRACT

The $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-d}$ (BSCF) presents physical, chemical and microstructural properties appropriate to form the cathode of Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell (ITSOFC). Studies of this work are aimed at synthesis and characterization of BSCF, obtained by Citrate-EDTA. The results obtained by XRD indicated the presence of secondary phases for the calcined material at 800°C and single phase to 900°C, both with crystalline structure perovskite. The SEM-FEG particles micrographs, calcined at 800 and 900°C showed the formation of clusters, less than 20 µm. The dilatometric analysis of pellets indicates the temperature sinterability close to 1050°C. XRD results, the sintered ceramics, showed the formation of unknown secondary phase. The SEM micrographs confirmed the formation of higher porosity in the samples sintered at 1000 and 1050°C for 1 and 4h, conformed with powder s calcined at 900°C.

Keywords: Citrate-EDTA method, ITSOFC, Cathode, Perovskite.