

**INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE NITRATO DE COBALTO
NA TEMPERATURA E TEMPO DE CALCINAÇÃO PARA A
SÍNTESE DO $\text{La}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{Co}_{0,20}\text{Fe}_{0,80}\text{O}_3$**

R. A. Vargas, E. Bonturim, M. Andreoli, R. Chiba, E. S. M. Seo

Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 - Cidade Universitária
CEP 05508-000 - São Paulo - SP - Brasil - ravargas@usp.br

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP
Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM)
Laboratório de SOFC: Insumos e Componentes

RESUMO

O $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (LSCF) vem se destacando como um ótimo cátodo para as Células a Combustível de Óxido Sólido de Temperaturas Intermediárias, devido à alta atividade catalítica e boas condutividades iônica e eletrônica. Este trabalho apresenta algumas características dos particulados de LSCF com relação à influência do excesso de nitrato de cobalto na síntese em diferentes temperaturas (800, 900 e 1000°C) e tempos (2, 3 e 4h) de calcinação. O material foi sintetizado pela técnica dos citratos e a análise por FRX confirmou a formação do composto em sua composição nominal ($x=0,40$ e $y=0,80$). As micrografias obtidas por MEV e a distribuição granulométrica revelaram particulados aglomerados, com tamanhos médios inferiores a 0,50 μm . Verificou-se e por ATG que o LSCF é sintetizado acima de 700°C e por DRX a formação da fase principal com estrutura ortorrômbica do tipo pseudo-perovskita nas temperaturas e tempos estudados.

Palavras-chave: célula a combustível, cátodo, LSCF, cobalto, técnica dos citratos.

INTRODUÇÃO

As células a Combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem diretamente e continuamente a energia das reações eletroquímicas em energia elétrica e térmica (calor). A conversão ocorre por meio de reações envolvendo o combustível (hidrogênio) e um oxidante (oxigênio puro ou ar) ⁽¹⁾.

As células a combustível baseadas em óxidos mistos e conhecidas como Células a Combustível de Óxido Sólido (*SOFC - Solid Oxide Fuel Cells*) possuem um grande potencial para a produção de eletricidade eficiente e sustentável em sistemas elétricos distribuídos e aplicações estacionárias, tendo como grande destaque, uma das mais baixas emissões de CO₂ se comparada com outras tecnologias de geração de energia elétrica ⁽¹⁾.

Uma grande vantagem dessa tecnologia sobre os outros tipos de células a combustível é a durabilidade dos materiais e a possibilidade de operar em temperaturas mais altas, aumentando desse modo, a flexibilidade de operar com outros tipos de combustíveis a base de compostos hidrocarbonetos ⁽¹⁾.

Outra vantagem importante é a reforma do combustível na própria célula, dispensando o uso de um reformador externo para produzir hidrogênio, isto é, a reforma interna pode ser realizada diretamente no ânodo cerâmico a uma temperatura de operação entre 800 e 1000°C ^(1,2).

Porém, um grande problema em trabalhar com temperaturas dessa ordem é a degradação dos materiais quando a célula opera por um longo período ⁽²⁾. Reduzir a temperatura de funcionamento das *SOFCs* diminuiria consideravelmente o desgaste dos materiais que constituem os componentes envolvidos. Em temperaturas entre 500 e 700°C, denominadas como temperaturas intermediárias para as células a base de óxidos sólidos, seria possível utilizar aços inoxidáveis para a função de interconector, como o aço inoxidável ferrítico, que é compatível termicamente com os componentes cerâmicos normalmente utilizados.

Este tipo de célula atualmente é conhecida como Células a Combustível de Óxido Sólido de Temperaturas Intermediárias (*ITSOFC - Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells*). O desenvolvimento atual dos componentes de uma *ITSOFC* consiste em um eletrólito baseado em óxidos do tipo Ce(Gd)O_{2-x} (CGO) como o Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}; um ânodo cermet de C/MO/CGO ou C/MO/CSO ou (C=carbono ativado/*carbon black*; M = Cu, Ni ou Co; CSO = Ce_{0,9}Sm_{0,1}O_{1,95}) ⁽³⁾. e um cátodo constituído normalmente do óxido misto La_{0,60}Sr_{0,40}Co_{0,20}Fe_{0,80}O₃ (LSCF).

O LSCF é o material de estudo deste trabalho, no qual apresenta alta atividade catalítica, boas condutividades iônica e eletrônica, compatibilidade química com os componentes da célula (eletrólito e interconector) e coeficiente de expansão térmica similar aos eletrólitos de CGO ou CSO.

Para estudar o comportamento do LSCF na forma de filmes finos sobre o eletrólito CGO (eletrólito suporte) após a etapa de processamento, utilizando a técnica de *wet powder spraying*, é necessário conhecer características importantes que este material deve possuir quando está na forma de particulados finos.

Baseado nestas considerações, o presente trabalho apresenta como principal objetivo, a influência do teor de nitrato de cobalto na composição do LSCF, na forma de material particulado, em diferentes temperaturas e tempos de calcinação.

MATERIAIS E MÉTODOS

As técnicas comumente empregadas na síntese de particulados cerâmicos utilizados como cátodo em células a combustível são a mistura de óxidos e o método *Pechini*. No presente trabalho, os particulados de LSCF foram obtidos a partir do método dos citratos ou método da mistura líquida, que consiste em uma variação do método *Pechini* adequado à preparação de cerâmicas dielétricas.

Na síntese do LSCF, os nitratos de lantânio, estrôncio, cobalto e ferro, nas proporções requeridas, são dissolvidos em água destilada. O ácido cítrico e o etilenoglicol são misturados em proporções adequadas (60:40). Após a solubilização e homogeneização dos nitratos, a solução é aquecida a 60°C para adição da mistura contendo ácido cítrico e etilenoglicol. A solução foi mantida aquecida até próximo a 100°C, ocorrendo a reação de condensação, produzindo um éster e liberando vapor de água para a formação de um gel polimérico. Em seguida, o gel foi aquecido a 300°C para decomposição dos nitratos e dos orgânicos presentes (poliesterificação). Por fim, o material foi calcinado para a formação do composto desejado. O produto da calcinação é recolhido, desaglomerado, peneirado e encaminhado às análises de caracterização de materiais. Os particulados foram caracterizados empregando-se as técnicas de análise termogravimétrica (ATG), difratometria de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), análise de distribuição granulométrica e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após todo o processo de sintetização dos materiais desejados, realizou-se primeiramente a análise por DRX para a verificação da formação da estrutura cristalina do tipo pseudo-perovskita ortorrômbica. A Fig. 1 apresenta os difratogramas das amostras LSCF (A) e LSCF10 (B) calcinados a 1000°C.

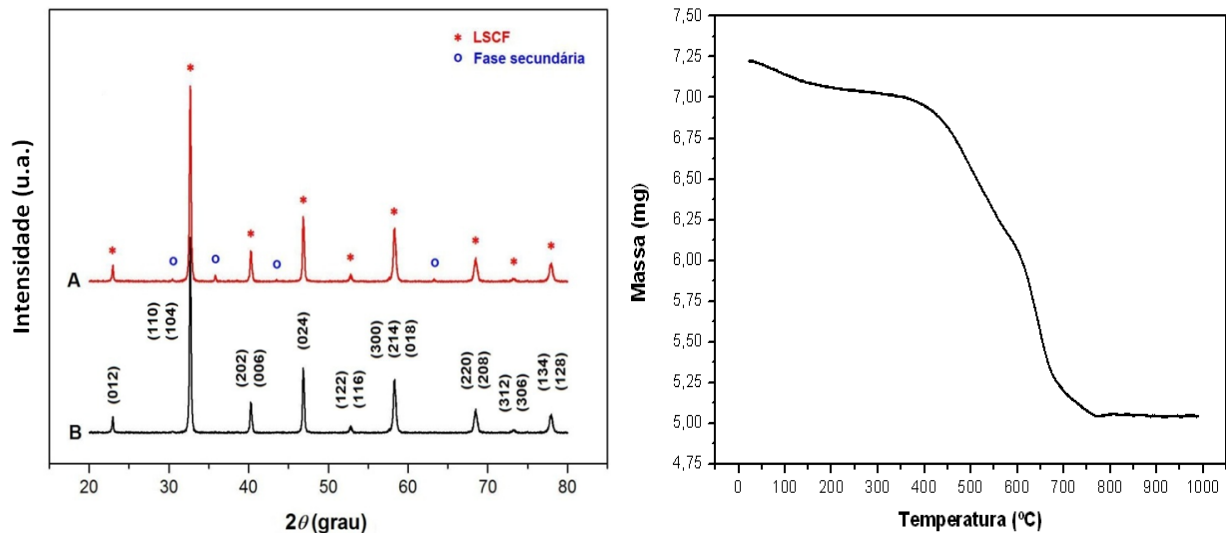


Figura 1 - DRX e ATG da amostra de LSCF, respectivamente.

De acordo com o difratograma referente à amostra de LSCF sem excesso de nitrato de cobalto (estequiométrico), identifica-se a presença de uma pequena quantidade de segunda fase, constituída de Sr_2FeO_4 e formada a partir da substituição do lantânio (La) por estrôncio (Sr) nos sítios correspondentes. Segundo TAI *et al.* ⁽⁴⁾, a substituição do La^{3+} ($r_{\text{cn:12}} = 1.36\text{Å}$) por Sr^{2+} ($r_{\text{cn:12}} = 1.44\text{Å}$) provocou um aumento no raio dos íons presentes no sítio A da estrutura ABO_3 (perovskita), causando um desequilíbrio na rede cristalina do composto.

No difratograma (B), referente à amostra de LSCF com excesso de 10% de nitrato de cobalto (LSCF10), verificou-se a não formação da fase secundária, apresentando apenas os picos correspondentes ao material de interesse.

Com relação ao difratograma da amostra de LSCF10, confirma-se a formação de uma estrutura pseudo-perovskita ortorrômbica baseando-se nas informações do banco de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). Os valores dos índices de Miller foram identificados a partir do arquivo 48-0124 e da comparação com as informações e dados da literatura ⁽⁵⁾.

A curva obtida pela ATG indica que o LSCF forma-se a partir de 800°C. Com base neste resultado, definiu-se as temperaturas de 800, 900 e 1000°C com tempos de 2, 3 e 4 horas para estudo da calcinação.

Após o estudo preliminar, realizou-se um estudo dos particulados de LSCF quanto à variação do excesso de nitrato de cobalto e quanto à temperatura e tempo de calcinação mais adequados as etapas posteriores de processamento.

Foram sintetizadas três amostras de LSCF com variações somente no teor (considerado excesso com relação ao estequiométrico) de nitrato de cobalto. As amostras sintetizadas foram: LSCF sem excesso de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$; LSCF10 com adicional de 10% de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$; LSCF12,5 com 12,5% de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.

Após o processo de calcinação dos materiais nas temperaturas e tempos determinados, realizou-se análises por DRX para a verificação da formação da estrutura cristalina. A Fig. 2 apresenta os difratogramas.

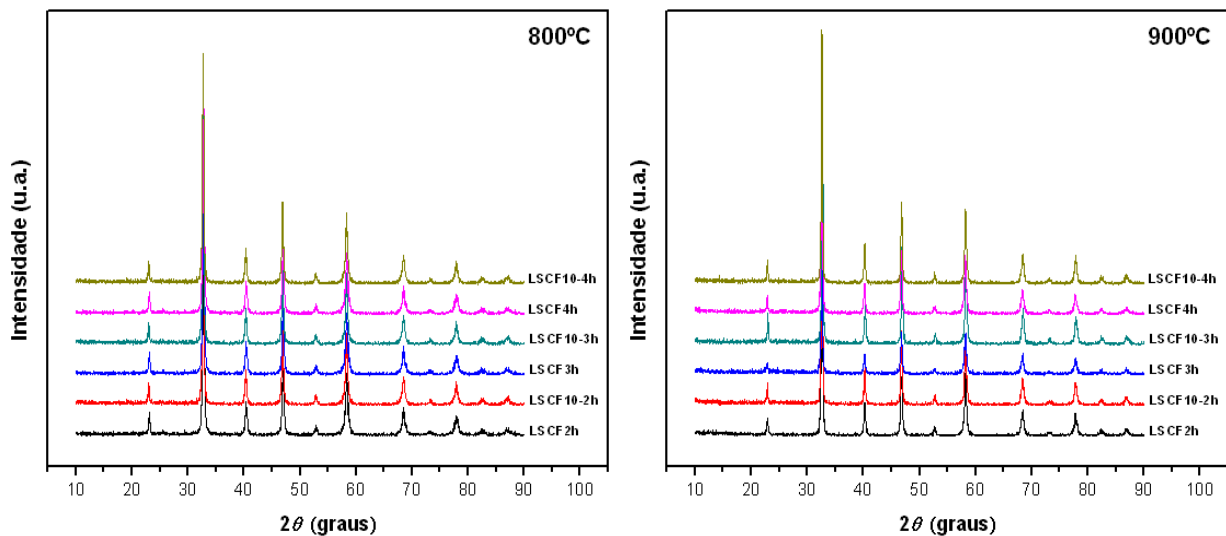


Figura 2 - Difratogramas de raios X do LSCF e LSCF10 calcinados a 800 e 900°C.

De acordo com os difratogramas, praticamente não se identificou a presença de uma segunda fase, constituída de Sr_2FeO_4 , como ocorreu no estudo preliminar. Portanto, analisando o presente resultado com o resultado de DRX anterior, comprova-se que com um excesso de apenas 10% de nitrato de cobalto, forma-se a estrutura desejada sem a formação de fases secundárias.

Após a fase de confirmação, pela técnica de DRX, da estrutura e fase desejadas, partiu-se para a determinação da composição química (Tab. 1) dessas amostras, com base na análise por FRX. Em todos os casos, foram comparados os valores estequiométricos reais com aqueles calculados teoricamente (nominal).

Tabela 1 - Composição química das amostras sintetizadas.

Amostra	Composição nominal	Composição real
LSCF		$\text{La}_{0,64}\text{Sr}_{0,36}\text{Co}_{0,27}\text{Fe}_{0,73}\text{O}_3$
LSCF10	$\text{La}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{Co}_{0,20}\text{Fe}_{0,80}\text{O}_3$	$\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,42}\text{Co}_{0,21}\text{Fe}_{0,79}\text{O}_3$
LSCF12,5		$\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{Co}_{0,28}\text{Fe}_{0,72}\text{O}_3$

Os resultados obtidos por FRX indicam que houve uma perda significativa da estequiometria do estrôncio e ferro, para as amostras LSCF e LSCF12,5; opondo-se ao aumento da estequiometria do lantânio e cobalto. O resultado pode estar relacionado com a segregação dos elementos Sr e Fe, com posterior formação de Sr_2FeO_4 durante a síntese, interferindo na formação da estrutura desejada. Para a amostra LSCF10, verifica-se que não ocorreu alteração significativa de sua composição real em comparação a nominal, formando o material de interesse.

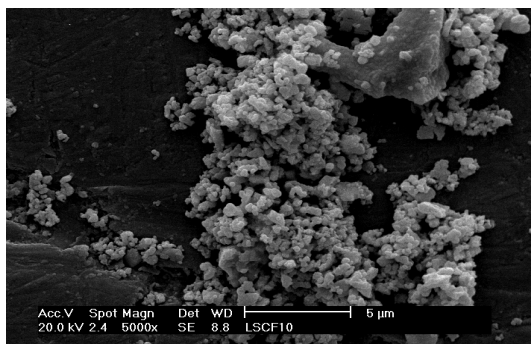
Em seguida, realizou-se à medida do diâmetro médio de partícula, visto a importância desse resultado nas etapas de processamento cerâmico para estudo do material como um cátodo de *ITSOFC*. Esta análise é realizada a partir da técnica de Análise Granulométrica por Espalhamento de Feixes de Laser (Tab. 2).

Tabela 2 - Distribuição granulométrica das amostras de LSCF.

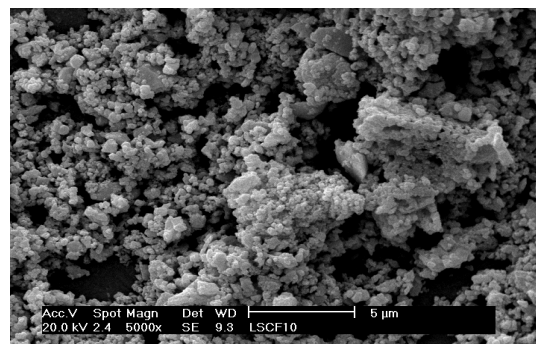
Amostra	Diâmetro Médio de Partícula (μm)			
	Sem moagem	Com moagem		
		1 hora	2 horas	4 horas
LSCF	72,54	17,52	3,12	0,49
LSCF10	64,32	8,52	1,51	0,45
LSCF12,5	65,48	9,76	2,09	0,48

De acordo com trabalhos publicados por QIU *et al.* ⁽⁵⁾, os valores obtidos com moagem durante 4 horas são adequados para o processamento cerâmico do material para posterior aplicação como componentes em *SOFCs*.

A morfologia das partículas obtidas por MEV (Fig. 3) são visualizadas nas micrografias dos particulados de LSCF10 após calcinação e visualização da amostra sem moagem (a) e com moagens de 1 (b), 2 (c) e 4 (d) horas respectivamente.



(a)



(b)

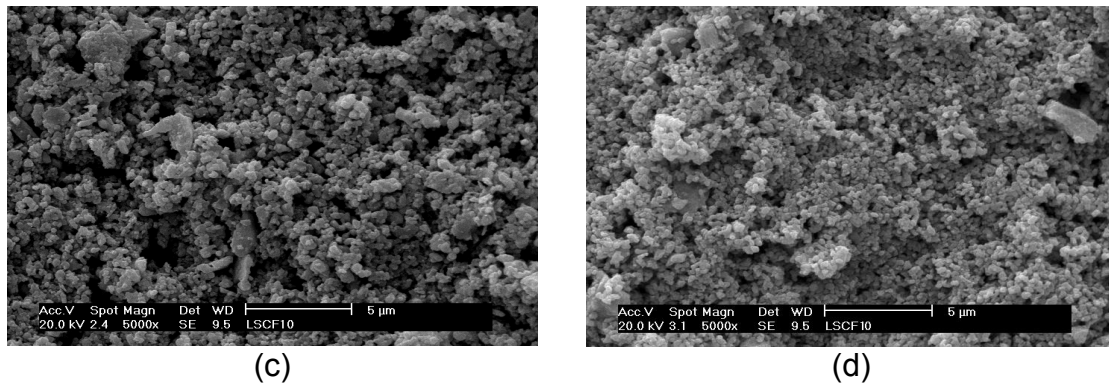


Figura 3 - Micrografias dos particulados de LSCF10 sem moagem (a), após moagem por 1 hora (b), por 2 horas (c) e por 4 horas (d).

Observa-se nas micrografias, que os particulados formam aglomerados e que o tamanho médio de muitos desses aglomerados é inferior a 1 µm, estando de acordo com os resultados da análise de distribuição granulométrica.

CONCLUSÕES

O estudo da técnica dos citratos, mencionada como técnica dos precursores poliméricos, pode ser um caminho viável e eficiente para a síntese do óxido misto LSCF, viabilizando a produção de particulados homogêneos e com boa distribuição granulométrica. Observou-se que, os materiais quando tratados com moagem durante 4 horas, apresentam tamanho médio de partículas inferiores a 0,5 µm.

As temperaturas e os tempos de calcinação estudados são adequados para formar a estrutura cristalina pseudo-perovskita ortorrômbica de interesse.

A adição de 10% em excesso de nitrato de cobalto foi suficiente para evitar a formação de fases secundárias durante a síntese e garantir uma estequiometria muito próxima à calculada (nominal). Esse ajuste permitiu a correção de um problema de substituição de íons em sítios que ocasionavam a formação uma pequena (embora existente) quantidade de fase secundária no estudo preliminar.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo apoio financeiro e aos profissionais dos laboratórios de MEV, DRX, FRX, Análises Térmicas e Distribuição Granulométrica do CCTM (Centro de Ciência e tecnologia de Materiais), CCCH (Centro de Células a Combustível e Hidrogênio) e CQMA (Centro de Química e Meio Ambiente) do IPEN.

REFERÊNCIAS

- (1) EG&G Technical Services; Parsons Inc. **Fuel Cell Handbook Seventh Edition**. Morgantown, US: Department of Energy, 2004.
- (2) MINH, N.Q. Solid oxide fuel cell technology - features and applications. **Solid State Ionics**, v.174, n.1-4, p.271-277, 2004.
- (3) NESARAJ, A. S. Recent developments in solid oxide fuel cell technology - a review. **Journal of Scientific & Industrial Research**, v.69, p.169-176, 2010.
- (4) L.W. TAI, M.M. NASRALLAH, H.U. ANDERSON, D.M. SPARLING, S.R. SEHLIN. Structure and electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Part 1. The system $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. **Solid State Ionics**, v.76, p. 259-271, 1995.
- (5) QIU, L., ICHIKAWA, A., HIRANO, A., IMANISHI, N. TAKEDA, Y. $\text{Ln}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (Ln = Nd, Gd: x= 0.2, 0.3) for the electrodes of solid oxide fuel cells. **Solid State Ionics**, v.158, p. 55-65, 2003.

INFLUENCE OF COBALT NITRATE CONCENTRATION IN THE CALCINATION TEMPERATURE AND TIME FOR SYNTHESIS OF $\text{La}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{Co}_{0,20}\text{Fe}_{0,80}\text{O}_3$

ABSTRACT

The $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (LSCF) has been highlighted as a excellent cathode for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells, due to the high catalytic activity and good ionic and electronic conductivity. This work presents some characteristics of LSCF particle with regard of nitrate excess cobalt influence in the synthesis with different temperatures (700, 800, 900 and 1000°C) and times (2, 3 and 4h) calcination. The material was synthesized by citrate technique and analysis for XRF to confirmed the formation of nominal composition (x=0,40 and y=0,80). The micrographs showed the grain sized distribution disclosed particle accumulations, with 0,50 μm inferior average sizes. It was verified for TGA that the LSCF is synthesized above at 700°C and for XRD the studied formation of the main phase pseudo-orthorhombic structure in temperatures and times studied.

Key-words: fuel cells, cathode, LSCF, cobalt, citrate technique.