INFLUÊNCIA DAS CONCENTRAÇÕES DO ESTRÔNCIO NO MANGANITO DE NEODÍMIO, COMO ELETRODO DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO DE TEMPERATURAS INTERMEDIÁRIAS

R. A. Vargas, R. Chiba, M. Andreoli, E. S. M. Seo
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 - Cidade Universitária (USP) - São Paulo - SP
Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM)
Laboratório de Insumos e Componentes - SOFC
ravargas@ipen.br

Atualmente, muitos materiais cerâmicos são desenvolvidos como componentes em Células a Combustível de Óxido Sólido (CaCOS). Dentre essa diversidade, destacam-se os compostos de manganito de lantânio com dopagem. Usualmente é utilizado o estrôncio como dopante, que auxilia na condutividade elétrica e na compatibilidade do coeficiente de expansão térmica entre catodo e eletrólito. Neste sentido, este trabalho é uma contribuição ao estudo da influência das concentrações do estrôncio no manganito de neodímio (NSM), cujo composto foi obtido pela técnica de mistura de carbonatos. As principais análises utilizadas para caracterização dos materiais foram: densidade aparente pelo princípio de Arquimedes, DRX, MEV e análises térmica e elétrica. Os resultados mostram que a composição 30 % em mol de estrôncio obteve porosidade adequada para sinterização a 1200 ºC, coeficiente de expansão térmica próximo ao eletrólito comercial e boa condutividade elétrica como catodo de CaCOS para temperaturas intermediárias.

Palavras-chaves: célula a combustível de óxido sólido, catodo, manganito de neodímio, mistura de carbonatos.

INTRODUÇÃO

As células a combustível de óxidos sólidos, CaCOS (*Solid Oxide Fuel Cell, SOFC*) são dispositivos eletroquímicos que convertem diretamente a energia química fornecida pela combinação entre um oxidante (geralmente oxigênio) e um combustível (idealmente hidrogênio), para produzir energias elétrica, térmica (calor) e vapor de água [1,2]. Neste tipo de Célula a Combustível (CaC), as reações eletroquímicas de oxidação do combustível e de redução do oxidante ocorrem na interface gás (combustível ou oxidante) / condutor eletrônico (catodo ou anodo) / condutor iônico (eletrólito), que é conhecida como tripla fase reacional [2,3].

Considerando a geração de energia distribuída e as preocupações atuais com o aquecimento global, a CaCOS apresenta diversas vantagens em relação aos motores a combustão, microturbinas a gás, ou até mesmo outros tipos de CaC, pois são dispositivos que apresentam as maiores eficiências termodinâmicas e menores emissões de poluentes (com hidrogênio a emissão é zero) [1].

Uma célula unitária de óxidos sólidos consiste, essencialmente, em dois eletrodos sólidos e porosos (anodo e anodo) separados por um eletrólito sólido e bastante denso. No anodo o combustível é oxidado, reagindo com os íons oxigênio provenientes do eletrólito, liberando elétrons e formando vapor de água. Por sua vez, os elétrons produzidos no anodo são transportados por meio do circuito externo até o catodo, onde o oxigênio é reduzido e os íons formados atravessam o eletrólito em direção ao anodo, completando o restante da reação [2,3].

Entre as diferentes tecnologias de CaC, a CaCOS é o único dispositivo que constitui inteiramente todos os seus componentes no estado sólido, além de que suas atuais temperaturas de operações (500 a 1000 ºC) conferem importantes propriedades, como alta eficiência e flexibilidade de combustível. Entretanto, os desafios tecnológicos a serem superados para sua a viabilização comercial, também estão relacionados com essas temperaturas, como problemas de degradação, que ocorrem em seus componentes, durante longos períodos de operação [4].

Além da flexibilidade de combustível, as CaCOS podem ser projetadas para diferentes aplicações e com ampla faixa de potência (desde W até MW), além de poderem operar em conjunto (co-geração) com turbinas ou microturbinas a gás ou a vapor, resultando em altas eficiências (≥ 80 %) de geração [2,4].

Os principais materiais empregados nas CaCOS têm propriedades específicas e devem atender a requisitos bastante rigorosos para a sua fabricação e operação. Um grande esforço da pesquisa científica envolve a consolidação dos materiais componentes mais utilizados e também o desenvolvimento de materiais alternativos. Como já mencionado, as CaCOS são constituídas essencialmente por materiais a base de óxidos sólidos condutores iônicos ou eletrônicos, considerados cerâmicas avançadas, e que têm sido amplamente estudados para aplicação na célula a combustível de óxido sólido de temperatura alta, CaCOS-TA (*High Temperature Solid Oxide Fuel Cell, HTSOFC*), que opera entre 800 e 1000 ºC [2,4].

Os principais materiais utilizados nas CaCOS-TA são a zircônia (óxido de zircônio) estabilizada com 8 % em mol de óxido de ítria (ZrO_2/Y_2O_3 - YSZ), como

eletrólito; o manganito de lantânio dopado usualmente com estrôncio ($LaSrMnO_3$ - LSM), como catodo; o compósito cerâmico-metal (cermet) de zircônia - ítria - níquel (ZrO_2/Y_2O_3/Ni - YSZ/Ni), como anodo; o cromito de lantânio ($LaCrO_3$ - LC) dopado geralmente com estrôncio e/ou cobalto como interconector e materiais vitrocerâmicos, como selante, e ,que são utilizados para a vedação da CaCOS, separando os compartimentos do combustível e do oxidante [3].

Em decorrência dos problemas de materiais relacionados às temperaturas de operações elevadas, está crescendo o desenvolvimento e a busca de novos materiais alternativos que operem esses dispositivos em temperaturas inferiores a 800 ºC [5]. Muitos esforços têm sido concentrados para minimizar esses problemas, principalmente quanto à estabilidade dos componentes e, neste sentido, a atenção vem sendo direcionada para outros materiais cerâmicos utilizados na célula a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária, CaCOS-TI (*intermediate temperature solid oxide fuel cell, ITSOFC*), que opera entre 500 e 800 ºC [5].

Para as CaCOS-TI ainda existe uma grande quantidade de componentes que estão sendo pesquisados. Dentre estes componentes temos o cério dopado ou galato de lantânio dopado, como eletrólito; cobaltitos férricos e manganitos dopados, como catodo; o cermet zircônia - ítria - cobre ou manganitos dopados com estrôncio e cromo, como anodo; alguns cermets ou ligas metálicas de ferro com cromo, como interconector; e materiais vitrocerâmicos, como selante [5,6].

Nos catodos das CaCOS-TA observa-se que o uso do LSM é o mais difundido, por outro lado apresenta alta resistência de condução iônica em temperaturas inferiores a 800 ºC [2]. Em decorrência disso, cresce as pesquisas de compostos da família $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (LSCF) para operação em temperaturas intermediárias. Além do LSCF, existem outros materiais que devem ser mais estudados, principalmente quanto suas características químicas, físicas e microestruturais [5,6].

Com base na discussão acima, este trabalho é uma contribuição ao processo de obtenção de um material cerâmico alternativo, que pode ser utilizado como um material catódico em CaCOS-TI. O objetivo principal é estudar a influencia do dopante estrôncio nas características do $Nd_{1-X}Sr_XMnO_3$ (manganito de neodímio dopado com estrôncio, NSM) obtido pelo método cerâmico de mistura de carbonatos, e visando apresentar algumas características do NSM para x = 0,10; 0,30 e 0,50 (10, 30 e 50% em mol de estrôncio), cujos valores foram definidos seguindo a literatura técnica referente a estes materiais [7,8,9].

MATERIAIS E MÉTODOS

O composto NSM foi sintetizado seguindo o método cerâmico de mistura de carbonatos. Os materiais de partida para a síntese foram: carbonato de neodímio - $Nd_2(CO_3)_3$ - com 98,5 % de pureza (Vetec), carbonato de estrôncio - $SrCO_3$ - com 99,9 % de pureza (Aldrich) e carbonato de manganês - $MnCO_3$ - com 99,9 % de pureza (Aldrich). A Figura 1 apresenta um fluxograma resumido referente à preparação dos sinterizados de NSM e das caracterizações realizadas.

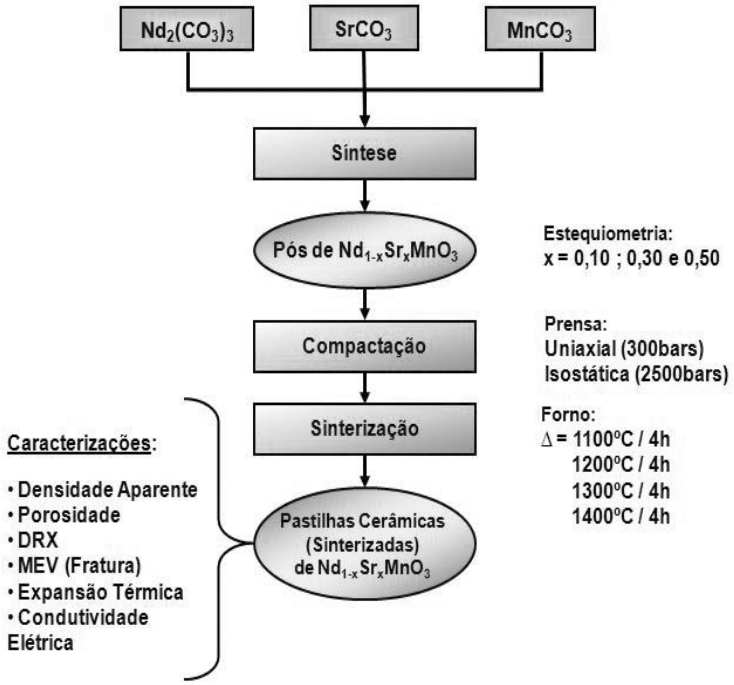


Figura 1 - Fluxograma representativo do procedimento experimental.

O procedimento de síntese e alguns resultados obtidos para os pós de NSM foram publicados por VARGAS *et al*. [6]. Após a obtenção do material na forma de pós, realizou-se o processamento do mesmo, para a confecção de compactados cerâmicos. Os pós de NSM foram conformados na forma de pastilhas cilíndricas com 10 mm de diâmetro, por prensagem uniaxial a 30 MPa e posterior prensagem isostática a 250 MPa. Após a prensagem foi realizado um estudo de sinterização a temperaturas de 1100, 1200, 1300 e 1400 ºC por 4 horas ao ar com velocidades de aquecimento e resfriamento controladas. As amostras sinterizadas foram caracterizadas conforme apresentado no fluxograma da Figura 1.

As composições químicas de cada amostra e a nomenclatura adotada para identificar os materiais obtidos são apresentadas na Tabela 1.

Tabela I - Composição química e nomenclatura adotada para estudo do NSM.

Composição química	Composição de Sr (%)	T (ºC) de sinterização	Nomenclatura	
			Individual	Família
$Nd_{0,90}Sr_{0,10}MnO_3$	10	1100	NSM1011	NSM10
		1200	NSM1012	
		1300	NSM1013	
		1400	NSM1014	
$Nd_{0,70}Sr_{0,30}MnO_3$	30	1100	NSM3011	NSM30
		1200	NSM3012	
		1300	NSM3013	
		1400	NSM3014	
$Nd_{0,50}Sr_{0,50}MnO_3$	50	1100	NSM5011	NSM50
		1200	NSM5012	
		1300	NSM5013	
		1400	NSM5014	

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a consolidação do material na forma de pastilhas cerâmicas, foram obtidas as densidades aparentes (princípio de Arquimedes) e realizados cálculos para estimar a porosidade em cada amostra (Tabela II).

Tabela II - Valores das densidades e porosidades das amostras de NSM.

Família de Amostras	Densidade teórica (g/cm^3)	T (ºC) de sinterização	Densidade aparente (g/cm^3)	Porosidade (%)
NSM10	6,68	1100	4.30	35.63
		1200	4,62	30,84
		1300	4,93	26,20
		1400	4,98	25,45
NSM30	6,64	1100	4,67	29,67
		1200	4,98	25,00
		1300	5,16	22,29
		1400	5,32	19,88
NSM50	6,40	1100	5,11	20,16
		1200	5,18	19,06
		1300	5,19	18,81
		1400	5,49	14,22

De acordo com os resultados, observa-se que à medida que a temperatura de sinterização aumenta, ocorre um aumento significativo nos valores das densidades aparentes para todas as amostras. Analogamente, à medida que aumenta o teor do dopante estrôncio, há também acréscimos nos valores das densidades após as

sinterizações. As densidades teóricas foram obtidas utilizando os parâmetros de rede disponíveis nos bancos de dados JCPDS de difração de raios X (DRX). A partir dos valores de densidades aparente e teórica, foram calculadas as porosidades (expressa em %). Verifica-se que os valores estão de acordo com a literatura [7,8,9].

Os difratogramas de raios X para todas as amostras sinterizadas são apresentados na Figuras 2. Igualmente para todas as amostras, verificam-se as formações das estruturas cristalinas pseudo-perovskitas ortorrômbicas com a formação da fase principal de NSM e também de uma fase secundária de óxido de neodímio (Nd_2O_3), principalmente nas amostras sinterizadas a 1300 e 1400 ºC.

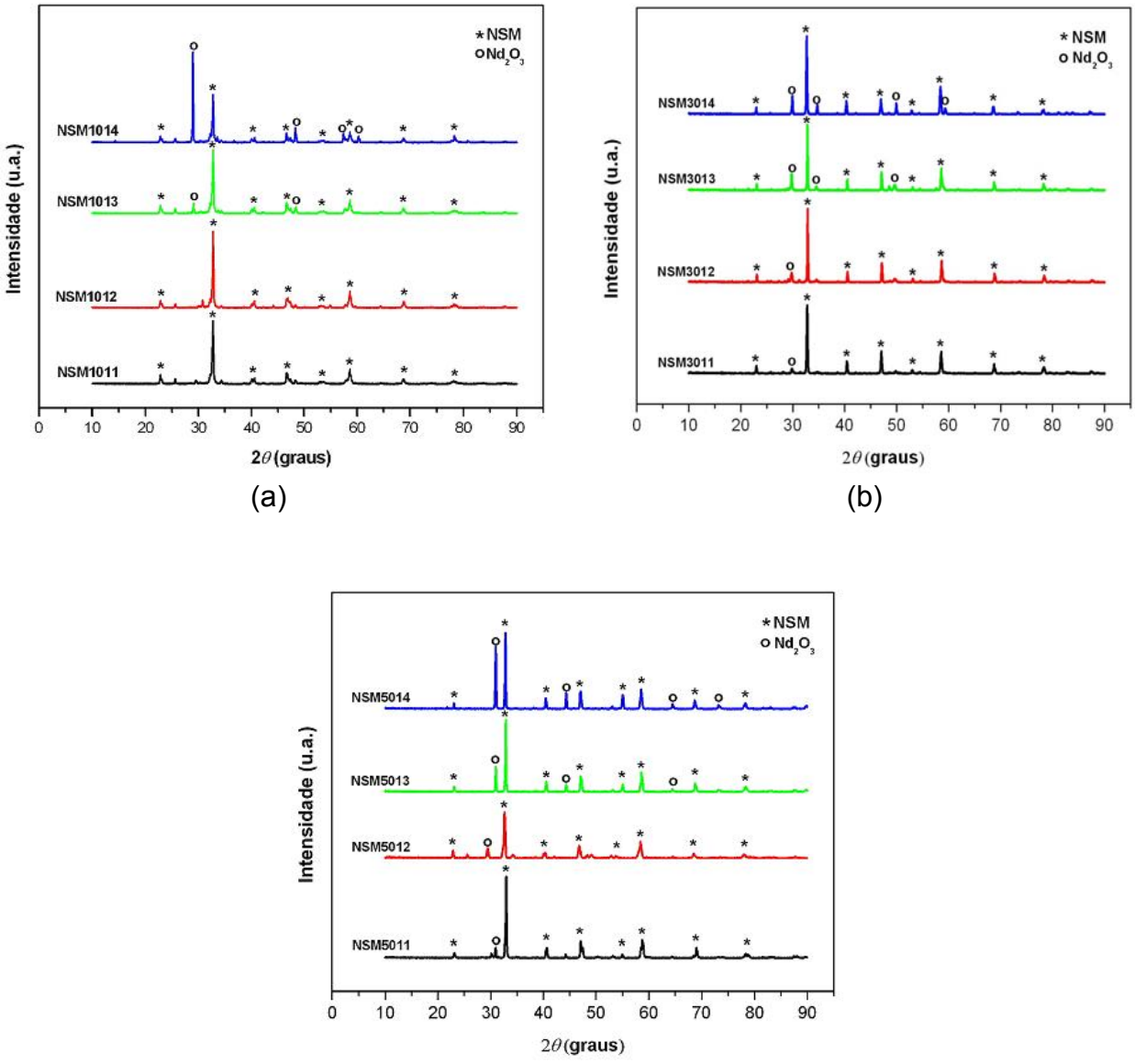
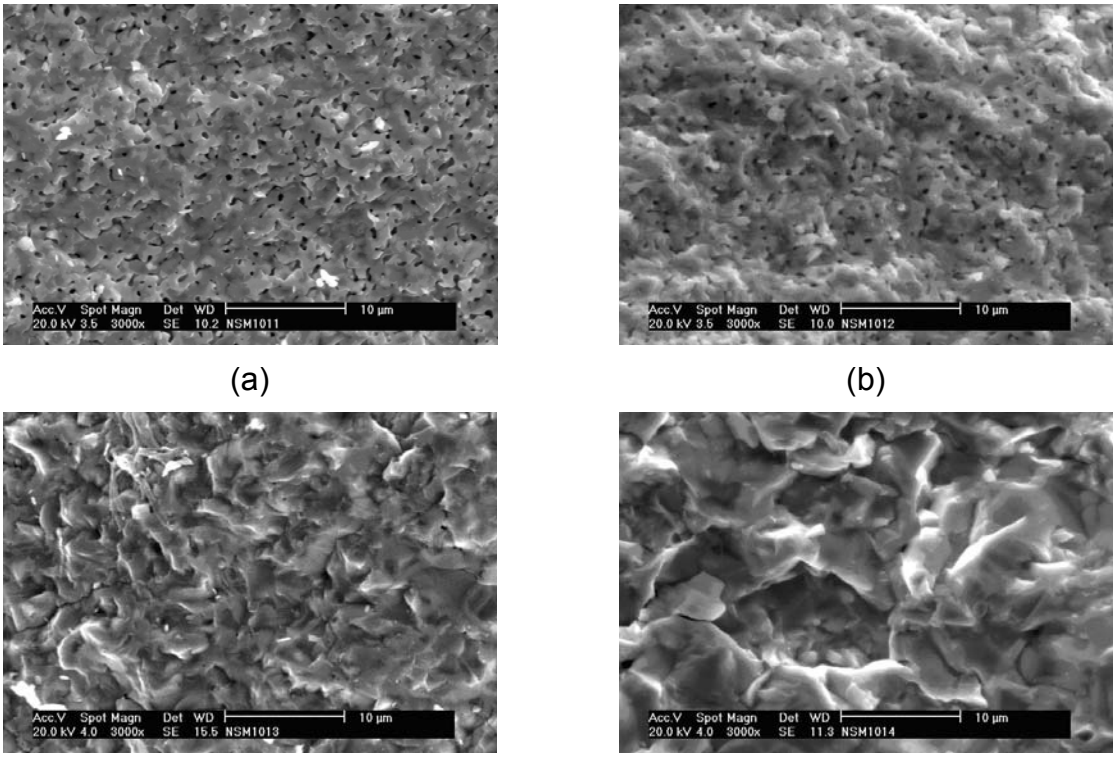


Figura 2 - DRX das amostras sinterizadas de NSM10(a), NSM30(b) e NSM50(c).

A caracterização por DRX para as amostras de NSM foi baseada nos trabalhos de ARUNA *et al*. [7], WEN *et al*. [8] e SAKAKI *et al.* [9]. Para as concentrações de neodímio (Nd) e de estrôncio (Sr) utilizadas neste trabalho obteve-se uma estrutura pseudo-perovskita ortorrômbica. Para as amostras da família NSM10, foi utilizado o arquivo JCPDS número 000-86-1531, da família NSM30, o arquivo JCPDS número 000-86-1534 e da família NSM50, o arquivo JCPDS número 000-87-1537.

A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para a observação das superfícies de fratura das amostras sinterizadas, principalmente quanto ao aspecto da presença de porosidade. Os resultados indicam que à medida que aumenta a temperatura de sinterização, ocorre diminuição da porosidade.

Com os resultados obtidos através das micrografias, as amostras sinterizadas a 1100 e 1200 ºC apresentaram os melhores resultados visuais, comprovando os resultados encontrados nos cálculos de porosidade (Figuras 3, 4 e 5).



(a) (b)

(c) (d)

Figura 3 - Micrografias obtidas por MEV, das pastilhas cerâmicas fraturadas e sinterizadas de NSM1011(a), NSM1012(b), NSM1013(c) e NSM1014(d).

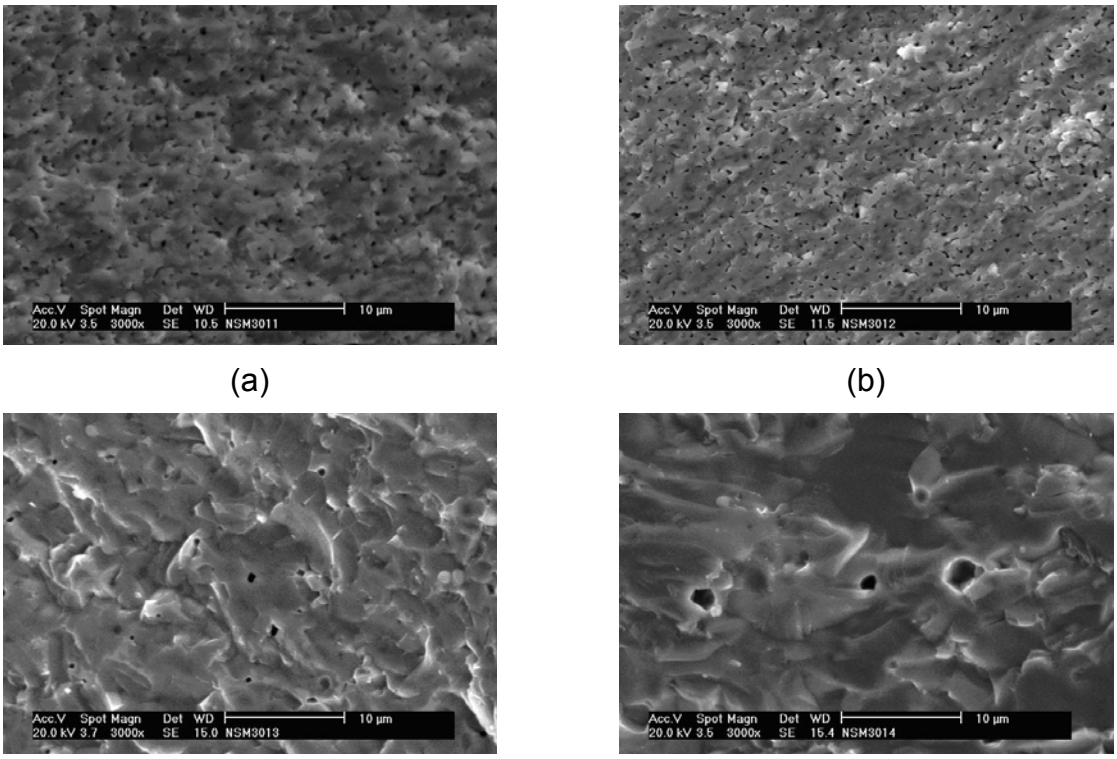


Figura 4 - Micrografias obtidas por MEV, das pastilhas cerâmicas fraturadas e sinterizadas de NSM3011(a), NSM3012(b), NSM3013(c) e NSM3014(d).

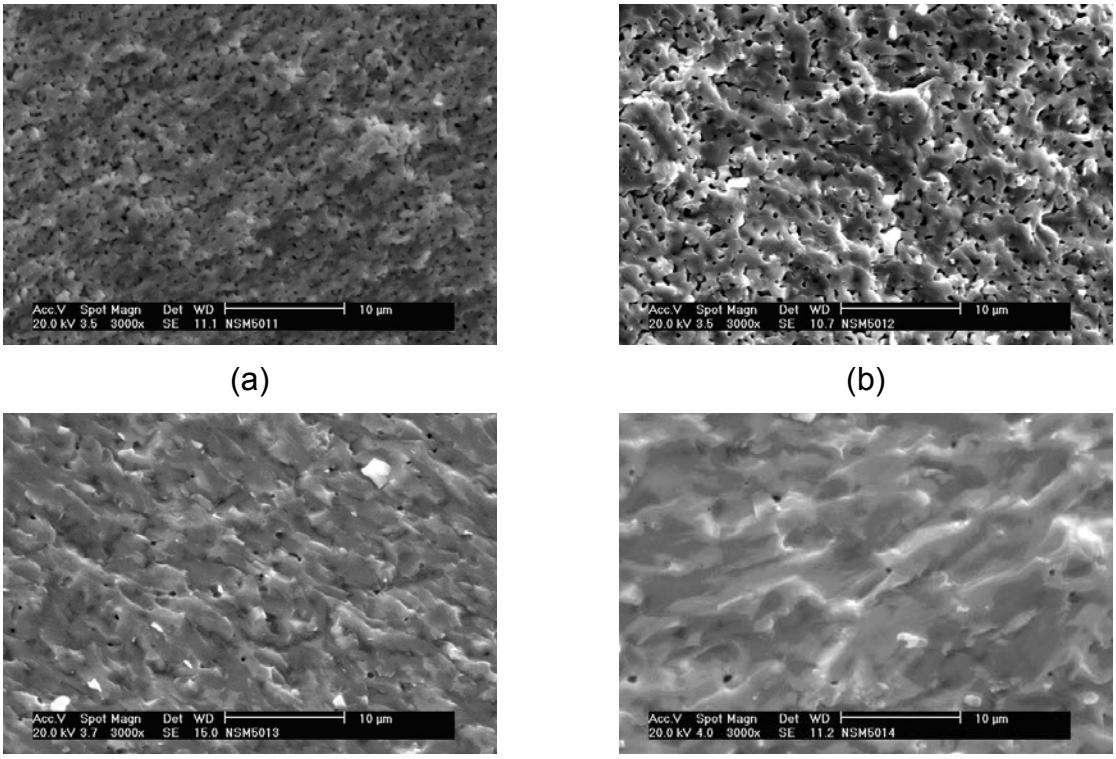


Figura 5 - Micrografias obtidas por MEV, das pastilhas cerâmicas fraturadas e sinterizadas de NSM5011(a), NSM5012(b), NSM5013(c) e NSM5014(d).

O estudo da expansão térmica das amostras sinterizadas é de grande importância, pois as CaCOS operam em diferentes ciclos térmicos e em temperaturas que variam atualmente de 500 a 1000 ºC. As medidas de expansão térmica linear foram efetuadas até 1000 ºC, com velocidade de aquecimento de aproximadamente 2 ºC/min (em ar) e resfriamento de 10 ºC/min (Figura 6).

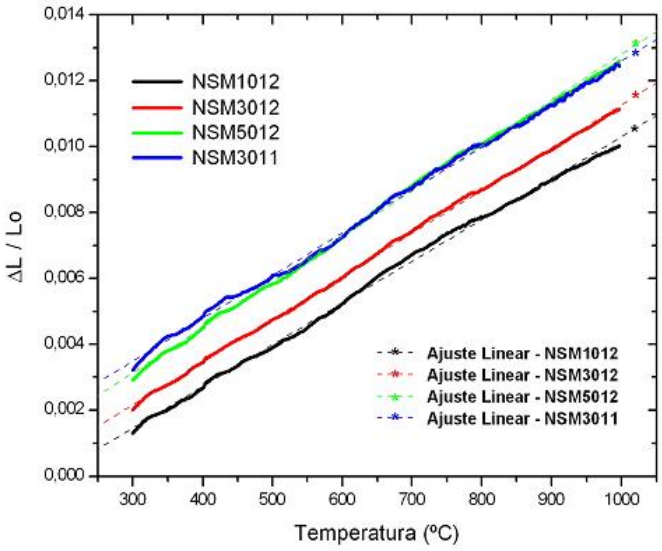


Figura 6 - Expansão térmica das amostras sinterizadas de NSM.

Os valores dos respectivos coeficientes de expansão térmica (*TEC*) para os materiais em estudo são apresentados na Tabela III.

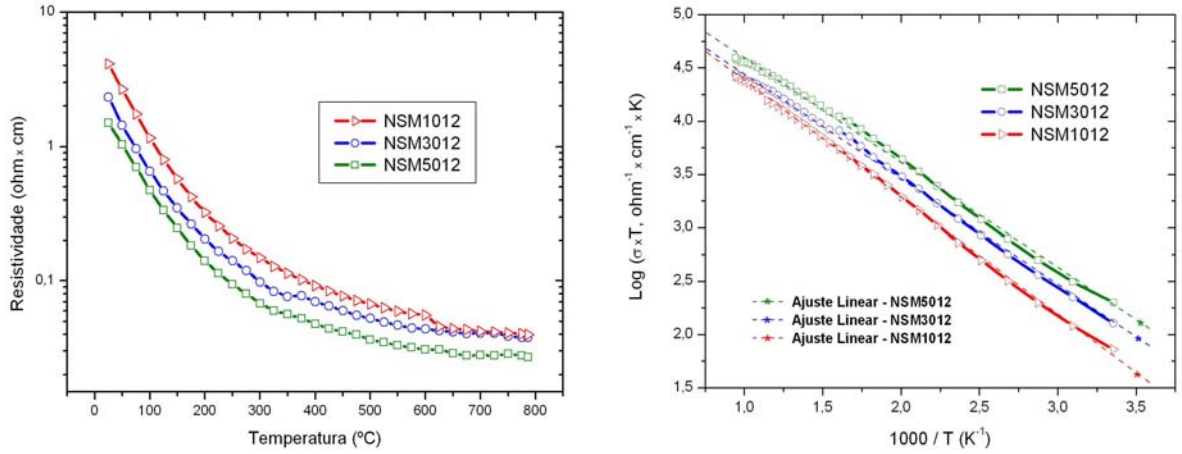
Tabela III - *TEC* das amostras em estudo.

Amostra	*TEC* (x 10^{-6}ºC^{-1})	
	(25 a 1000 ºC)	(500 a 800 ºC)
NSM1012	12,65	13,10
NSM3012	13,03	13,31
NSM5012	13,81	14,11
NSM3011	13,01	13,96

Os resultados obtidos estão bastante próximos aos coeficientes de expansão térmica de catodos similares e de eletrólitos sólidos encontrados na literatura, além de eletrólitos comerciais da *Fuel Cell Materials*. Segundo alguns pesquisadores [8,9], os valores dos coeficientes diminuem até 10 % em mol de Sr e aumentam conforme o seu acréscimo. As amostras NSM1012, NSM3012 e NSM3011 apresentam os valores do coeficiente de expansão térmica bastante próximos do eletrólito comercial de GDC ($Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,9}$), cujo valor é em torno de 13,4 x 10^{-6} ºC^{-1} e SDC ($Ce_{0,80}Sm_{0,20}O_{1,9}$), cujo valor é em torno de 12,7 x 10^{-6} ºC^{-1}.

O estudo da condutividade elétrica das amostras sinterizadas também é de grande importância para avaliar se um eletrodo é adequado ao uso em CaCOS.

Os resultados apresentados pelas amostras NSM1012, NSM3012 e NSM5012 evidenciam que a resistividade elétrica (Figura 7a) e a condutividade (Figura 7b) dos compostos estudados de NSM possuem um comportamento termicamente ativado em ampla faixa de temperatura. De maneira geral, todas as composições não apresentaram uma alteração significativa entre as medidas realizadas ao ar.



(a) (b)

Figura 7 - Resistividade elétrica (a) e condutividade elétrica "Arrhenius" (b) para as amostras de NSM sinterizadas a 1200 ºC.

De acordo com a Figura 7a, a amostra com 50 % em mol de Sr, tem valores de resistividade elétrica inferiores aos demais, devido principalmente a diferença estequiométrica no sítio A da estrutura ABO_3. Esta diferença é mais pronunciada em baixas temperaturas, mas acima de 500 ºC (773,15 K), os valores da condutividade elétrica (Figura 7b) dos três compostos são relativamente próximos.

Os valores de condutividade elétrica e de energias de ativação (Tabela IV) foram calculados a partir da curva de *Arrhenius* (Figura 7b) e estão coerentes com os valores de compostos similares encontrados na literatura [8,9]. Entretanto, o valor de condutividade elétrica do composto com 50 % em mol de Sr é consideravelmente maior do que os compostos com 10 e 30 % em mol de dopante. Este fato ocorre devido à introdução de íons, através da formação de pares Mn^{3+} / Mn^{4+}, que é promovida pela substituição de Nd^{3+} por Sr^{2+}, aumentando sua condutividade.

Tabela IV - Condutividade e energia de ativação dos sinterizados a 1200 ºC.

Amostras	Condutividade (Scm^{-1})		Energia de Ativação (eV)	
	(650 ºC)	(800 ºC)	(25-800 ºC)	(500-800 ºC)
NSM1012	22,7	25,2	0,218	0,215
NSM3012	24,0	26,4	0,195	0,151
NSM5012	34,6	37,1	0,195	0,147

Os resultados indicam que a 650 ºC (temperatura de operação da CaCOS-TI), a amostra NSM1012 tem valores de energia de ativação de 0,215 eV e condutividade de 22,7 Scm^{-1}, a amostra NSM3012, valores de 0,151 eV e 24,0 Scm^{-1} e, a amostra NSM5012, valores de 0,147 eV e 34,6 Scm^{-1}.

CONCLUSÕES

A sinterização realizada a 1200 ºC propicia a formação da fase desejada de acordo com a concentração de estrôncio inicial, conferindo os melhores resultados referentes ao coeficiente de expansão térmica e condutividade elétrica para a amostra com 30 % em mol de estrôncio. A elevação desta concentração resulta na alteração da densidade, porosidade e condutividade elétrica dos sinterizados, introduzindo variações para estudo deste material como catodo em CaCOS-TI.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a todos os profissionais e amigos do IPEN pelas análises realizadas, e ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

[1]. KORDESCH, K.; SIMADER, G. ***Fuel Cells and Their Applications***. New York: Cambridge, 1996.

[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]. SEO, E.S.M.; YOSHITO, W.K.; USSUI, V.; LAZAR, D.R.R.; MELLO CASTANHO, S. R.H.; PASCHOAL, J.O.A. Influence of the starting materials on performance of high temperature oxide fuel cells devices. ***Mat. Res***., v. 7, p. 215-220, 2004.

[4]. SINGHAL, S.C. Advances in solid oxide fuel cell technology. ***Solid State Ionics***, v. 135, n. 1-4, p. 305-313, 2000.

[5]. CHOY, K.; BAI, W.; CHAROJROCHKUL, S.; STEELE, B.C.H. The development of intermediate-temperature solid oxide fuel cells for the next millennium. ***J. Power Sourc***., v. 71, n. 1-2, p. 361-369, 1998.

[6]. VARGAS, R. A.; CHIBA, R; ANDREOLI, M ; SEO, E. S. M. Síntese e caracterização dos pós de $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ e $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}FeyO_3$. ***Matéria (UFRJ)***, v. 12, p. 8-21, 2007.

[7]. ARUNA, S. T.; MUTHURAMAN, M.; PATIL, K. C. Studies on substituted rare earth manganites. ***Solid State Ionics***, V.120, p. 275-280, 1999.

[8]. WEN, T.L.; TU, H.; XU, Z.; YAMAMOTO, O. A study of (Pr, Nd, Sm)$_{1-x}Sr_xMnO_3$ cathode materials for solid oxide fuel cell. ***Solid State Ionics***, n. 121, p. 25-30, 1999.

[9]. SAKAKI, Y.; TAKEDA, Y.; KATO, A.; IMANISHI, N.; YAMAMOTO, O.; HATTORI, M.; LIO, M.; ESAKI, Y. $Ln_{1-x}Sr_xMnO_3$ (Ln = Pr, Nd, Sm and Gd) as the cathode material for solid oxide fuel cells. ***Solid State Ionics***, n. 118, p. 187-194, 1999.

INFLUENCE OF STRONTIUM CONCENTRATIONS IN THE NEODYMIUM MANGANITE AS ELECTRODE OF INTERMEDIATE TEMPERATURE SOLID OXIDE FUEL CELLS

Currently, many ceramic materials are developed as component in solid oxide fuel cell (SOFC). Amongst this diversity, lanthanum manganite composites with doping are distinguished. Usually the strontium is used as dopant that assists in electric conductivity and compatibility of thermal expansion coefficient between cathode and electrolyte. In this direction, this work is a contribution to the influence concentrations of strontium neodymium manganite (NSM) study. The compositions were gotten by mixing carbonates technique. The principals characterization materials analyses as bulk density by Archimedes principle, XRD, SEM, thermal and electric analyses were used. The results showed that composition strontium 30 mol % result an adequate porosity for sintering at 1200 ºC, thermal expansion coefficient near commercial electrolyte and good electric conductivity as cathode to intermediate temperature solid oxide fuel cells (ITSOFC).

Key-words: solid oxide fuel cell, cathode, neodymium manganite, mixture carbonates.