

Avaliação das propriedades do $Ba_{0,50}Sr_{0,50}Co_{0,80}Fe_{0,20}O_{3-d}$ para células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária obtido pelo método citratos-EDTA

(Evaluation of the properties of $Ba_{0,50}Sr_{0,50}Co_{0,80}Fe_{0,20}O_{3-d}$ obtained by the citrate-EDTA method for intermediate temperature solid oxide fuel cell)

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

Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais - CCTM, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP, Av. Prof. Lineu Prestes 2242, Cidade Universitária, S. Paulo, SP 05508-000
ebonturim@ipen.br

Resumo

$Ba_{0,50}Sr_{0,50}Co_{0,80}Fe_{0,20}O_{3-d}$ (BSCF) apresenta propriedades físicas, químicas e microestruturais adequadas para compor o cátodo de uma célula a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária (ITSOFC). Este trabalho tem por objetivo a síntese e a caracterização do BSCF obtido pelo método dos citratos-EDTA. Os resultados obtidos por difração de raios X (DRX) indicaram fases secundárias para o material calcinado a 700 e 800 °C e fase única com estrutura cristalina do tipo perovskita para 900 °C. As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos particulados evidenciou a formação de aglomerados de tamanho < 20 µm. A análise dilatométrica dos compactos indicou a temperatura de sinterabilidade ~ 1050 °C. Os resultados de DRX das cerâmicas sinterizadas evidenciaram a presença de fase única perovskita. As micrografias dos sinterizados confirmaram a formação de maior porosidade nas amostras sinterizadas a 1000 °C / 1 h, conformadas com pó calcinado a 900 °C.

Palavras-chave: método dos citratos-EDTA, ITSOFC, cátodo, perovskita.

Abstract

$Ba_{0,50}Sr_{0,50}Co_{0,80}Fe_{0,20}O_{3-d}$ (BSCF) presents physical, chemical and microstructural properties suitable to form the cathode of Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell (ITSOFC). This work aims the synthesis and characterization of BSCF, obtained by the citrate-EDTA method. The X-ray diffraction results indicate secondary phases for the material calcined at 700 and 800 °C and single phase with perovskite crystalline structure at 900 °C. The SEM-FEG particles micrographs show the formation of < 20 µm clusters. The dilatometric analysis of pellets indicates the sintering temperature at ~ 1050 °C. XRD results of the sintered samples show perovskite single phase. The SEM micrographs confirmed the formation of higher porosity in the samples sintered at 1000 °C/1 h using powders calcined at 900 °C.

Keywords: citrate-EDTA method, ITSOFC, cathode, perovskite.

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 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 células a combustível. As células a combustível 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 de 600 a 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 [4-7]. 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 ($Nd_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$), LSCF ($La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$) e BSCF ($Ba_xSr_{1-x}Co_yFe_{1-y}O_{3-\delta}$) [7-9].

Com o objetivo de contribuir para o estudo destes materiais, o presente trabalho tem por finalidade a síntese e caracterização química, física e microestrutural do $Ba_xSr_{1-x}Co_yFe_{1-y}O_{3-\delta}$, 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 $Ba(NO_3)_2$, nitrato de estrôncio $Sr(NO_3)_2$, nitrato de cobalto hexahidratado $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, nitrato de ferro nonahidratado $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, ácido etilenodiamino tetraacético (EDTA) $C_{10}H_{16}N_2O_8$, ácido cítrico $C_6H_8O_7$, hidróxido de amônio NH_4OH , todos com grau de pureza P.A. (99,98%) e água deionizada.

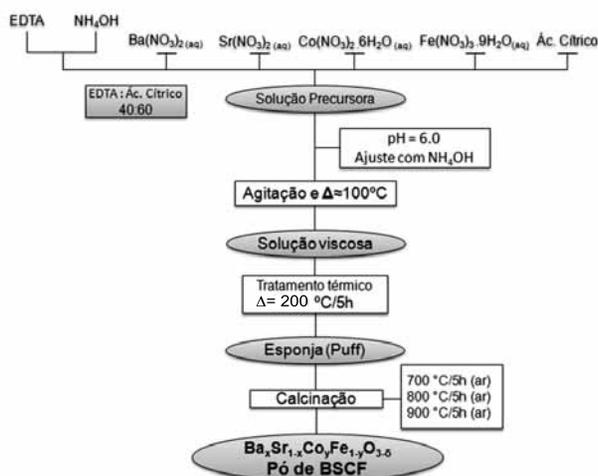


Figura 1: Fluxograma da rota de síntese via método citratos-EDTA para obtenção de particulados de BSCF.

[Figure 1: Flowchart of the synthesis route via citrate-EDTA method for obtaining particles of BSCF.]

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 (Fig. 1) envolve processos de complexação em que agentes quelantes atraem os íons metálicos presentes na solução precursora, conhecido como método citratos-EDTA.

Os particulados de BSCF calcinados foram analisados, quanto à sua cristalinidade e formação da fase perovskita, em um difratômetro de raios X Rigaku Multiflex com radiação $CuK\alpha$ (1,54178 Å) na faixa angular (2θ) de 10° a 90° , com passo $0,02^\circ/\text{min}$. A morfologia dos particulados foi estudada por microscopia eletrônica de varredura com canhão com emissão de efeito de campo (MEV-FEG) Philips XL30 com o objetivo de observar aglomerados. Os particulados foram submetidos à análise de densidade real por picnometria com gás hélio, análise de distribuição granulométrica em um granulômetro Cilaslo 1064, dispersos com pirofosfato de sódio aquoso, em ultra-som, durante 1 min, e análise de área de superfície específica por adsorção de nitrogênio (BET) Quantachrome Nova-1200, e determinação de teor de carbono residual pela técnica de cromatografia por adsorção gasosa.

A Fig. 2 mostra o fluxograma das etapas de conformação e sinterização do BSCF. Os compactos foram sinterizados

e analisados quanto a sua cristalinidade e presença de fases secundárias por difração de raios X. As cerâmicas fraturadas foram analisadas por MEV para observação do tamanho e distribuição dos poros após a sinterização.

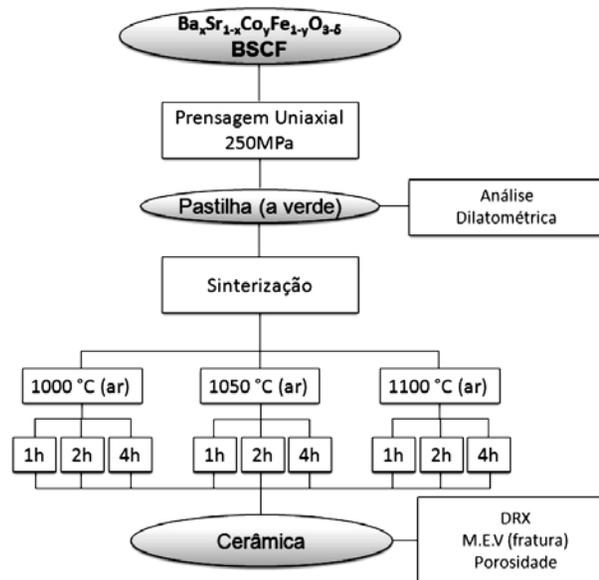


Figura 2: Fluxograma do processo de conformação, sinterização e caracterização das amostras de BSCF.

[Figure 2: Flowchart of the forming process, sintering and characterization of BSCF samples.]

A identificação das amostras baseia-se na codificação de cada corpo de prova, seguindo a seguinte leitura: B55ab-c-d (a=temperatura de calcinação, 7=700 °C, 8=800 °C, 9=900 °C; b=tempo de calcinação (h), c=temperatura de sinterização, 10=1000 °C, 1,5=1050 °C, 11=1100 °C, c=tempo de sinterização (h). Exemplo: B5575-10-1, $Ba_{0,50}Sr_{0,50}Co_{0,80}Fe_{0,20}O_{3-d}$ calcinado a 700 °C/5 h e sinterizado a 1000 °C/1h.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas obtidos por difração de raios X apresentaram raios correspondentes à estrutura cristalina cúbica do tipo perovskita (Fig. 3); contudo a amostra calcinada a 700 °C e 800 °C por 5 h apresentaram picos de fases secundárias $\circ B aCoO_2$ (00-040-0722); $BaFeO_3$ (01-085-0852); + $Ba_{0,50}Sr_{0,50}CoO_3$ (01-075-2778); $x SrCoO_{2,29}$ (00-039-1083); # $Ba_6Co_4O_{12}$ (00-048-1773); * CoO (01-072-1474), evidenciando a presença de compostos indesejáveis do componente cerâmico utilizado como cátodo.

Os picos, identificados com seus respectivos índices de Miller, foram comparados com os dados publicados e sua ficha cristalográfica no banco de dados JCPDS-PDF2 (#01-075-6980) referente ao BSCF padrão [9]. A análise dos difratogramas da Fig. 3 foi feita no programas Crystallographica Search Math (CSM), constatando assim que o material calcinado a 700 °C/5 h se apresenta pouco cristalino, sem a formação da estrutura desejada; o material

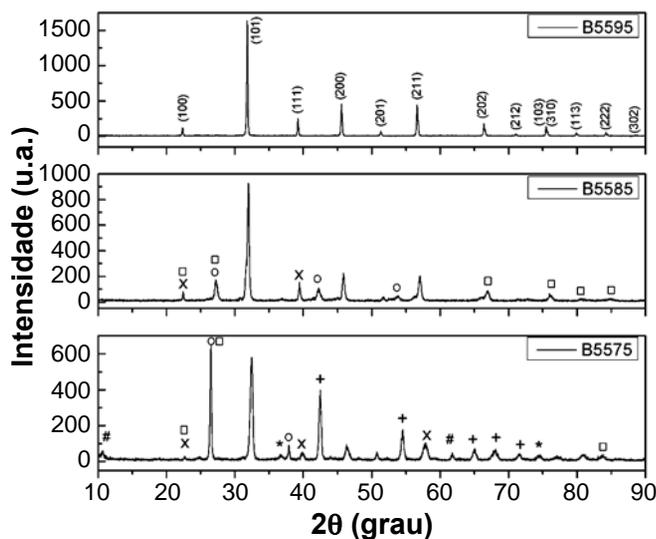


Figura 3: Difratomogramas de raios X das amostras de BSCF calcinadas a 700 °C (B5575), 800 °C (B5585) e 900 °C (B5595) por 5 h.

[Figure 3: X-ray diffraction patterns of BSCF samples calcined at 700 °C (B5575), 800 °C (B5585) and 900 °C (B5595) for 5 h.]

calcinado a 800 °C já apresenta a estrutura do BSCF, porém com fases secundárias, e o material calcinado a 900 °C/5 h apresenta estrutura cúbica do tipo perovskita, sem a presença de fases secundárias.

Os resultados de densidade real dos particulados, diâmetro médio (Cilas) e área de superfície específica (BET) do BSCF estão apresentados na Tabela I.

Na análise de distribuições granulométricas, os resultados evidenciam a necessidade de cominuição do

Tabela I - Valores de densidade, diâmetro médio e área de superfície específica do pó de BSCF calcinado a 700, 800 e 900 °C/5 h.

[Table I - Values of density, average diameter and specific surface area of the BSCF calcined powder at 700, 800 and 900 °C/5 h.]

Amostra	Densidade (g/cm ³)	D. médio (μm)	Área de Sup. Específica (m ² /g)
BSCF 700	4,69 ±0,012	13,95	4,85
BSCF 800	5,77 ±0,012	17,20	2,03
BSCF 900	5,63 ±0,003	20,74	0,93

Tabela II - Teor de carbono residual das amostras calcinadas a 700, 800 e 900°C/5 h.

[Table II - Residual carbon content of the samples calcined at 700, 800 and 900 °C/5 h.]

Amostra	(%) C residual
BSCF 700	4,240
BSCF 800	0,422
BSCF 900	0,152

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, pelo crescimento de partículas em função do aumento da temperatura de tratamento térmico [11]. Os resultados de BET 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 II mostram o teor de carbono nas amostras após a etapa de calcinação.

O teor de carbono na amostra calcinada a 700 °C é considerado significativo, considerando a necessidade de obtenção de um composto sem a presença de grupos orgânicos, para a devida formação do óxido desejado. As amostras calcinadas acima de 800 °C apresentam quantidades pouco significativas de carbono residual.

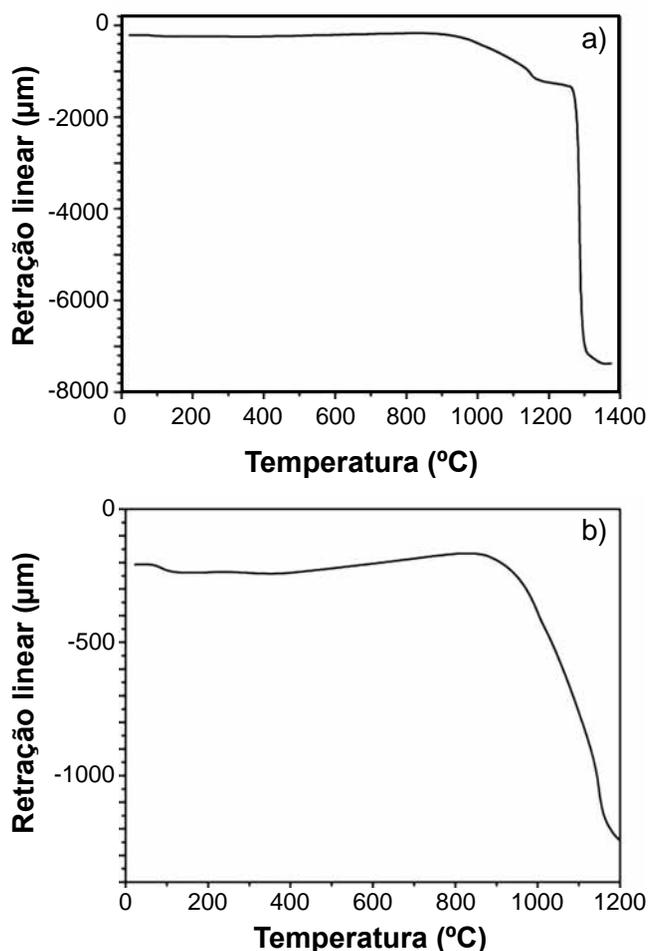


Figura 4: Curva de retração linear do BSCF (a), com ênfase ao trecho de maior retração (b), antes do ponto de fusão.

[Figure 4: Linear shrinkage curve of the BSCF (a); with emphasis on the stretch of the largest decrease (b), before the melting point.]

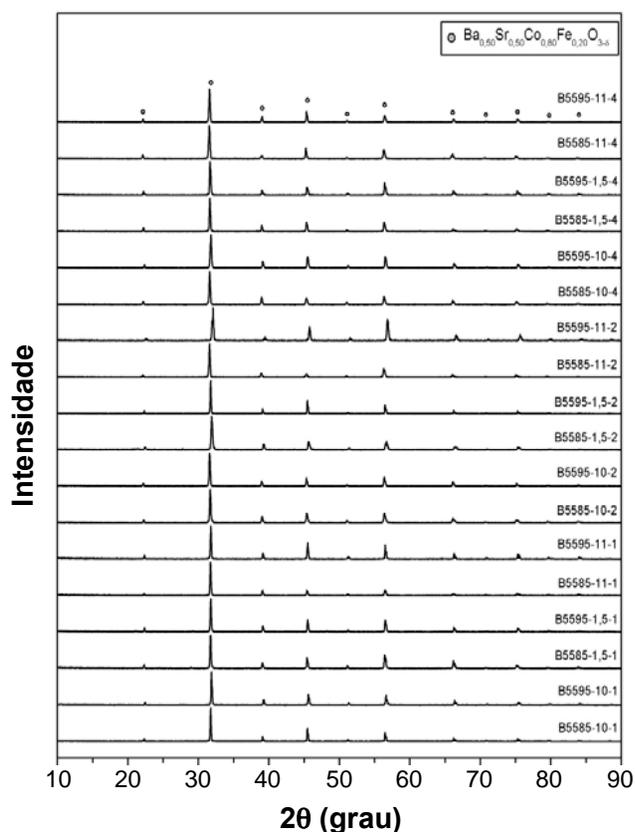


Figura 5: Difratogramas de raios X das amostras de BSCF calcinadas a 800 e 900 °C e sinterizadas a 1000, 1050 e 1100 °C por 1 h, 2 h e 4 h.

[Figure 5: XRD patterns of calcined BSCF samples at 800 and 900 °C and sintered at 1000, 1050 and 1100 °C for 1 h, 2 h and 4 h.]

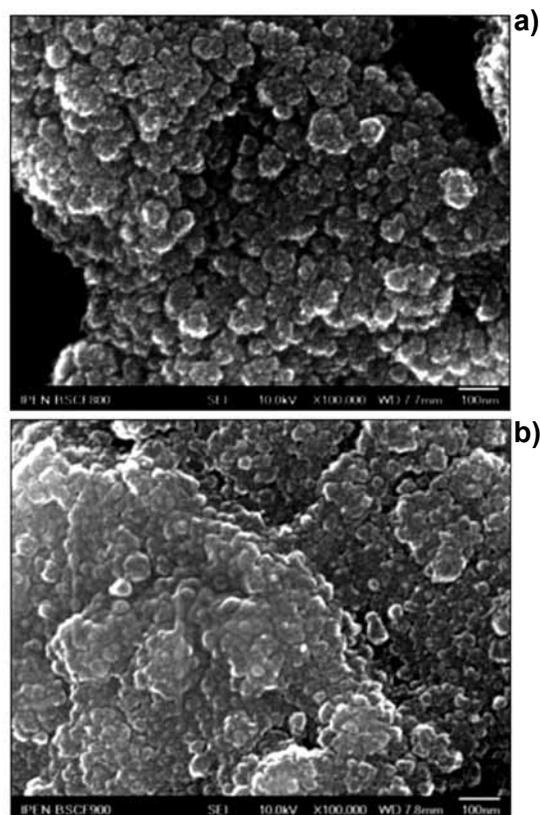


Figura 6: Micrografias de alta resolução (MEV-FEG) dos particulados de BSCF calcinados a (a) 800 °C e (b) 900 °C/5 h. Ampliação de 100.000x.

[Figure 6: High resolution micrographs (FEG-SEM) of BSCF particulate, calcined at (a) 800 °C and (b) 900 °C/5 h. Magnifying 100,000X.]

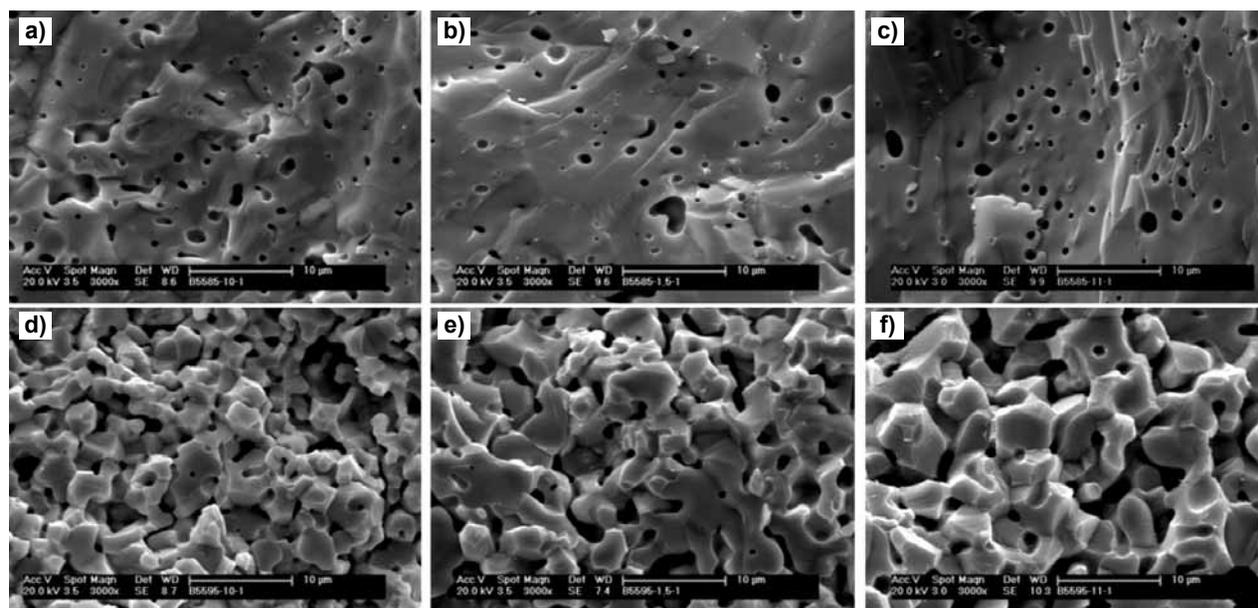


Figura 7: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das cerâmicas, obtidas com pó de partida calcinado a 800 °C, sinterizadas a 1000 °C (a), 1050 °C (b) e 1100 °C (c); e cerâmicas, obtidas com pó de partida calcinado a 900 °C, sinterizados a 1000 °C (d), 1050 °C (e) e 1100 °C (f) por 1 h.

[Figure 7: SEM micrographs of ceramics obtained with starting powder calcined at 800 °C, sintered at 1000 °C (a), 1050 °C (b) and 1100 °C (c), and ceramics obtained with starting powder calcined at 900 °C, sintered at 1000 °C (d), 1050 °C (e) and 1100 °C (f) for 1h.]

Na Fig. 4 é possível observar o comportamento de sinterização de um corpo de prova de BSCF conformado uniaxialmente a 250 MPa (2500 bar).

É possível identificar na Fig. 4a, por meio da análise de

retração linear, o ponto de fusão do BSCF, em ~ 1275 °C, onde há uma queda da curva e retração completa da amostra. Na faixa de temperatura de 900 °C a 1200 °C, representado pela Fig. 4b, verifica-se a retração da amostra, devida aos

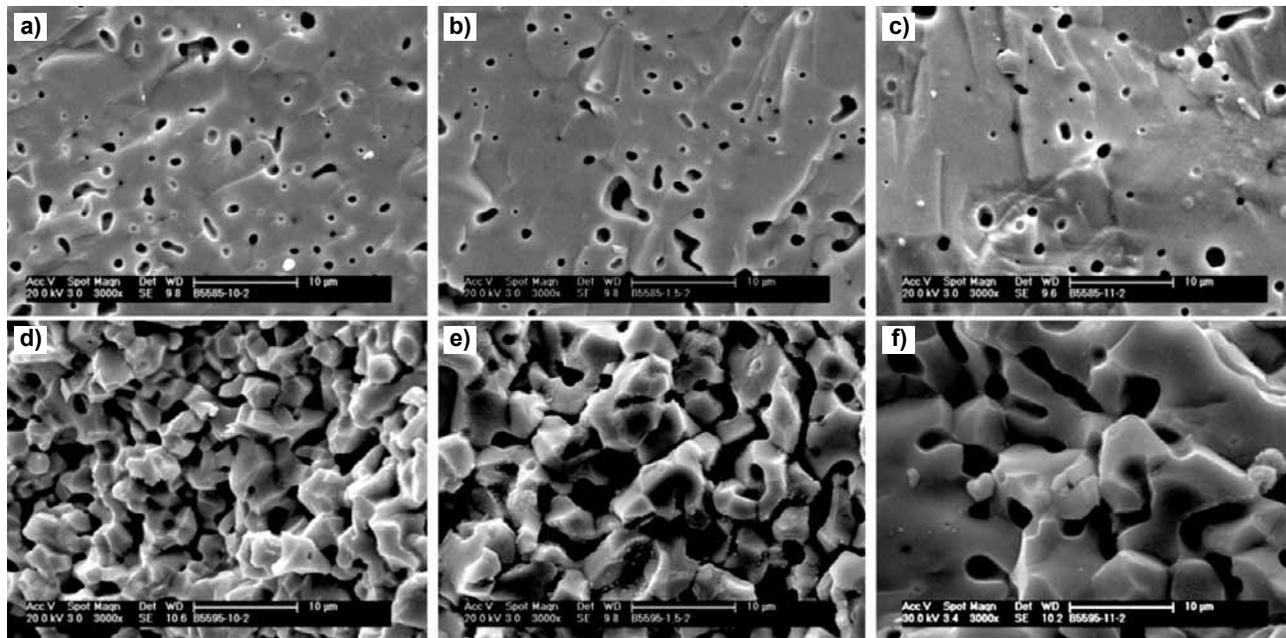


Figura 8: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das cerâmicas, obtidas com pó de partida calcinado a 800 °C, sinterizadas a 1000 °C (a), 1050 °C (b) e 1100 °C (c); e cerâmicas, obtidas com pó de partida calcinado a 900 °C, sinterizadas por 1000 °C (d), 1050 °C (e) e 1100 °C (f) por 2 h.

[Figure 8: SEM micrographs of ceramics obtained with starting powder calcined at 800 °C, sintered at 1000 °C (a), 1050 °C (b) and 1100 °C (c), and ceramics obtained with starting powder calcined at 900 °C, sintered at 1000 °C (d), 1050 °C (e) and 1100 °C (f) for 2 h.]

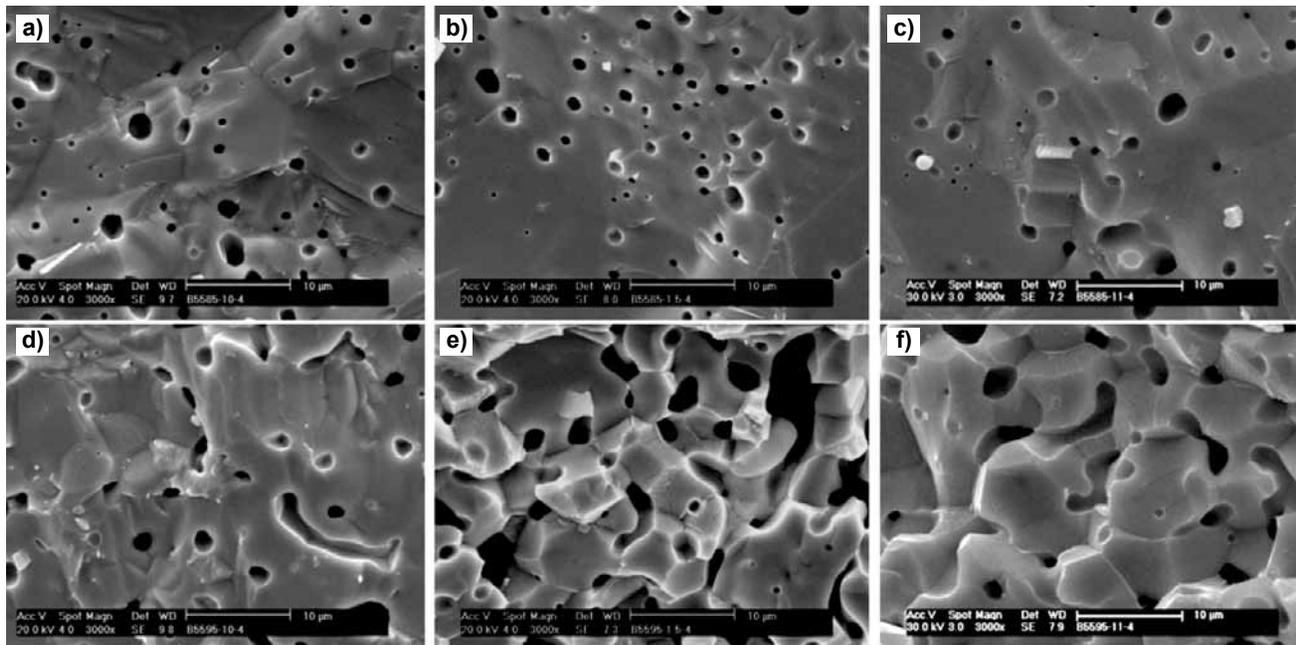


Figura 9: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das cerâmicas, obtidas com pó de partida calcinado a 800 °C, sinterizadas a 1000 °C (a), 1050 °C (b) e 1100 °C (c); e cerâmicas, obtidas com pó de partida calcinado a 900 °C, sinterizados por 1000 °C (d), 1050 °C (e) e 1100 °C (f) por 4 h.

[Figure 9: SEM micrographs of ceramics obtained with starting powder calcined at 800 °C, sintered at 1000 °C (a), 1050 °C (b) and 1100 °C (c), and ceramics obtained with starting powder calcined at 900 °C, sintered at 1000 °C (d), 1050 °C (e) and 1100 °C (f) for 4 h.]

fenômenos de sinterização, 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/1 h e 4 h partindo dos pós de BSCF calcinados a 800 e 900 °C estão na Fig. 5.

Nos difratogramas, tanto as amostras conformadas a partir do pó calcinado a 800 °C/5 h como as a 900 °C/5 h, em todas as condições de sinterização (tempo e temperatura), apresentaram estruturas cristalinas cúbicas do tipo perovskita.

A morfologia dos particulados, considerada fortemente aglomerada, constitui-se de partículas de escala nanométrica, que podem ser observadas nas Figs. 6 a-b.

Os compactos sinterizados a 1000, 1050 e 1100 °C por 1, 2 e 4 h foram fraturados e analisados por microscopia eletrônica de varredura; os tamanho e distribuição de poros podem ser observados nas Figs. 7, 8 e 9.

A análise das micrografias confirma a formação de porosidade na microestrutura dos corpos cerâmicos e as amostras obtidas com pó de partida calcinado a 900 °C, submetidas às mesmas condições de sinterização, mostram maior porosidade intergranular, característica importante para facilitar o fluxo de oxigênio no cátodo das células a combustível. Dentre os sinterizados tratados termicamente a 1000, 1050 e 1100 °C por 1, 2 e 4 h não houve expressiva mudança quanto a sua densificação.

CONCLUSÕES

O método dos citrados-EDTA se mostra viável e bastante adequado 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 700 e 800 °C e formação de fase cristalina cúbica do tipo perovskita, característica do material, para os pós calcinados a 900 °C. O diâmetro médio dos particulados de BSCF calcinados a 800 e 900 °C foram 17,2 µm e 20,7 µm, respectivamente, tamanho este associado a 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. Por meio da análise dilatométrica foi possível determinar as temperaturas de sinterização de 1000 e 1050 °C como as mais propícias a formação de

uma estrutura suficientemente porosa. Os resultados de difração de raios X das cerâmicas sinterizadas mostram fase única cristalina cúbica perovskita, sem fases secundárias 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 sinterização de 1000 °C/1 h; nessas condições a cerâmica se torna mais adequada à permeabilidade do fluxo de gás no cátodo das células a combustível.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos laboratórios de caracterização de particulados (Cilas), de insumos, de Microscopia Eletrônica de Varredura, de difração de raios X do CCTM, ao CQMA (Centro de Química e Meio Ambiente) e ao CCCH (Centro de Células a Combustível e Hidrogênio); ao Dr. N. B. de Lima pela discussão dos resultados de DRX e ao CNPq (Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] J. Brower, *Current Appl. Phys.* **10** (2010) S9-S17.
- [2] A. B. Stambouli, E. Traversa, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **6** (2002) 433-455.
- [3] Y. H. Chen, C.Y. Chen, S. C. Lee, *Int. J. Hydrogen Energy* **36** (2011) 1-13.
- [4] H. M. Villulas, E. A. Ticianelli, E. R. Gonzáles, *Química Nova na Escola* **15** (2002) 28-34.
- [5] A. J. Appleby, F. R. Foulkes, *Fuel Cell Handbook*, 7th Ed., EG&G Tech. Serv. Parsons Inc., Morgantown, EUA Dept. Energy (2004).
- [6] A. C. Nascimento, N. D. S. Mohallem, *Cerâmica* **55** (2009) 46-52.
- [7] E. Manguire, B. Gharbage, F. M. B. Marques, J. A. Labrincha, *Solid State Ionics* **127**, (2000) 329-335.
- [8] R. A. Vargas, E. Bonturim, R. Chiba, M. Andreoli, E. S. M. Seo, *Mater. Res.* **14** (2011) 1-5.
- [9] C. H. Chen, C. L. Chang, B. H. Hwang, *Mater. Chem. Phys.* **115** (2009) 478-482.
- [10] L. Qiu, T. Ichikawa, A. Hirano, N. Imanishi, Y. Takeda, *Solid State Ionics* **158** (2003) 55-65.
- [11] J. S. Reed, *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*, John Wiley & Sons, New York, EUA (1988). (Rec. 12/04/2012, Ac. 08/06/2012)