

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PARTICULADOS DE $\text{La}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{Co}_{0,20}\text{Fe}_{0,80}\text{O}_{3-\delta}$ PARA CÁTODOS DE IT-SOFC

R. A. Vargas; R. Chiba; E. Bonturim; 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
e-mail: ravargas@usp.br

RESUMO

Atualmente, um material que é estudado como cátodo em células a combustível de óxido sólido de temperaturas intermediárias (IT-SOFC) é o óxido misto $\text{La}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{Co}_{0,20}\text{Fe}_{0,80}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF), que possui estrutura pseudo-perovskita. O objetivo deste trabalho foi preparar, pelo método do precursor polimérico, condutores mistos (eletrônico e iônico) de LSCF. A caracterização dos particulados foi realizada por difratometria de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), análise de distribuição granulométrica e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados mostram que a eliminação dos orgânicos presentes nos precursores é importante para a formação da estrutura desejada e que a quantidade dessa fase depende do conteúdo de nitrato de cobalto. Além disso, a composição química obtida está próxima da estequiométrica ($x=0,40$ e $y=0,80$) e os diâmetros médios das partículas são adequados para preparação de suspensões cerâmicas, contribuindo para a etapa de conformação por wet powder spraying.

Palavras-chave: células a combustível, ITSOFC, cátodo, particulados, Pechini.

INTRODUÇÃO

A célula a combustível de óxido sólido (*SOFC - Solid Oxide Fuel Cell*) apresenta duas concepções em função da sua temperatura de operação: a Célula a Combustível de Óxido Sólido de Temperatura Alta (*HT-SOFC*) que opera entre 800 e 1000 °C; e a Célula a Combustível de Óxido Sólido de Temperatura Intermediária (*IT-SOFC*) que opera entre 600 e 800 °C ⁽¹⁻⁵⁾. Esta classificação se deve aos desafios encontrados nas propriedades físicas, químicas, térmicas, elétricas e microestruturais de seus componentes em altas temperaturas de operação ^(3, 4).

O óxido misto $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) é um material de estrutura do tipo pseudo-perovskita e seu grande interesse deve-se principalmente à sua propriedade mista de condutividade iônica e eletrônica ^(6,7). Além disso, se tornou um excelente candidato como condutor para o cátodo da *IT-SOFC*, requerendo, uma microestrutura com porosidade controlada para permeação do gás oxidante, homogênea distribuição granulométrica entre as partículas e boa compatibilidade química e térmica com os demais componentes ⁽⁶⁻⁸⁾. Dentre as diferentes rotas de obtenção encontradas na literatura para o composto LSCF, destaca-se a técnica dos citratos, derivada do método *PECHINI* ⁽⁹⁾, que é adotada na obtenção de precursores poliméricos para obtenção de pós com características adequadas para preparação de suspensões aquosas e orgânicas e suas conformações cerâmicas ⁽⁹⁻¹¹⁾.

Neste sentido, a principal contribuição deste trabalho é apresentar as características físicas, químicas e microestruturais dos particulados com composição $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, ($x = 0,40$ e $y = 0,80$) visando posterior preparação de cerâmicas do eletrodo catódico das *IT-SOFC*.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os compostos LSCF e LSCF+10%Co (com excesso contendo 10% de nitrato de cobalto) foram obtidos a partir de soluções preparadas de acordo com a técnica dos citratos. O experimento utilizou precursores de nitratos de lantânio, estrôncio, cobalto e ferro, dissolvidos em água destilada sob agitação. Depois da completa dissolução dos sais, adicionou-se ácido cítrico e etileno glicol como agentes complexantes. A solução foi aquecida gradualmente até tornar-se viscosa devido à liberação de água e componentes voláteis. Seguiu-se a etapa de poliesterificação a 300 °C por 4 horas e posterior calcinação a temperatura de 900 °C por 4 horas.

Os particulados foram caracterizados empregando-se as técnicas de difratometria de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), análise de distribuição granulométrica (CILAS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Por difratometria de raios X verificou-se a formação da estrutura cristalina pretendida. A Figura 1 apresenta os difratogramas obtidos para as amostras de LSCF (A) e LSCF+10%Co (B).

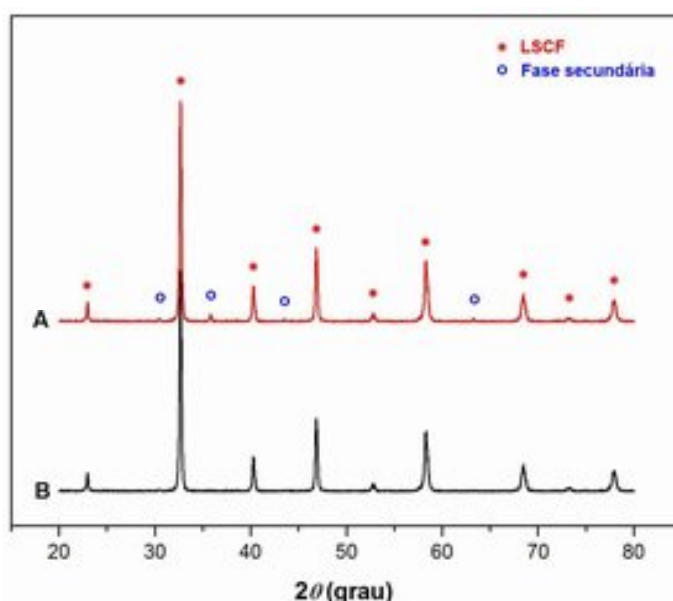


Figura 1 - Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas.

Para a amostra sem excesso de nitrato de cobalto (difratograma A), identificou-se a existência de duas fases, sendo a principal constituída de LSCF e a secundária de pequena intensidade constituída de Sr_2FeO_4 . No entanto, para a amostra calcinada com excesso de 10% de nitrato de cobalto (difratograma B), verificou-se apenas a formação da fase desejada de estrutura pseudo-perovskita ortorrômbica. Esta última informação está concordante com os resultados obtidos nos trabalhos de QIU. *et al.* ⁽⁸⁾, de JIN. *et al.* ⁽¹¹⁾ e de TAI. *et al.* ⁽¹²⁾.

O difratograma de raios X da amostra de LSCF+10%Co representado na Figura 2 confirma também a formação da estrutura pseudo-perovskita ortorrômbica, de acordo com o banco de dados JCPDS. Para identificação dos índices de Miller, utilizou-se o arquivo de número 48-0124, além da comparação das informações do banco de dados com dados da literatura ^(7,13,14).

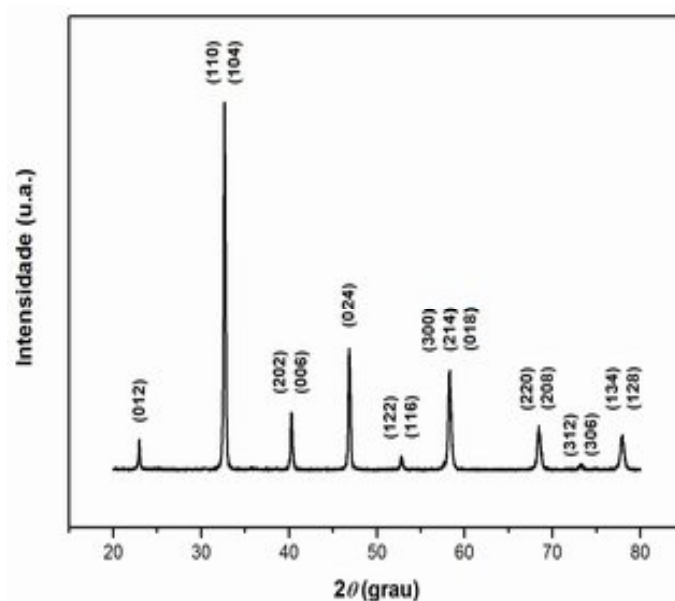


Figura 2 - Difratoograma de raios X da amostra de LSCF+10%Co.

Após a confirmação da obtenção da fase desejada, determinou-se a composição química para as duas amostras utilizando a técnica por fluorescência de raios X (Tabela I). A composição química das amostras sintetizadas foi comparada com a composição teórica. Para o LSCF sem o excesso de nitrato de cobalto, verifica-se que sua estequiometria se afasta da calculada teoricamente; enquanto que para o LSCF contendo o excesso, a estequiometria está bem próxima a teórica.

Tabela I - Composições químicas das amostras sintetizadas.

Amostra	Composição Teórica	Composição Sintetizada
LSCF	$\text{La}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{Co}_{0,20}\text{Fe}_{0,80}\text{O}_3$	$\text{La}_{0,51}\text{Sr}_{0,49}\text{Co}_{0,27}\text{Fe}_{0,73}\text{O}_3$
LSCF+10%Co	(x=0,40 e y=0,80)	$\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,42}\text{Co}_{0,21}\text{Fe}_{0,79}\text{O}_3$

Analisando os resultados de FRX para a amostra com o excesso de 10% de nitrato de cobalto, pode-se concluir que a estequiometria real ficou relativamente próxima à teórica, mesmo ocorrendo uma pequena perda estequiométrica em relação ao lantânio e ferro, provavelmente devido à segregação dos mesmos durante as sínteses. O mesmo não ocorre para a amostra sem o excesso de nitrato de cobalto, que possui uma estequiometria real afastada de forma significativa da teórica, devido não somente a segregação, mas também da falta de íons cobalto para auxiliar na formação da estrutura cristalina desejada.

Na análise de distribuição granulométrica por espalhamento de feixes laser, é determinado o diâmetro médio equivalente por massa acumulada dos particulados sintetizados. Os resultados obtidos mostram que para a amostra LSCF+10%Co, o diâmetro médio de partícula é da ordem de 0,89 μm .

Tabela II – 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	0,93
LSCF+10%Co	64,32	8,52	1,51	0,89

De acordo com a literatura, os valores obtidos experimentalmente após moagem de 4 horas, são adequados ao processamento cerâmico desses materiais para aplicação como componentes nas SOFC^(8,13).

Na análise de microscopia eletrônica de varredura foi observada a morfologia das partículas dos materiais sintetizados. As Figuras 3 e 4 apresentam as micrografias dos particulados de LSCF sem (a) e com (b) excesso de cobalto e após calcinação e moagem de 2 e 4 horas respectivamente.

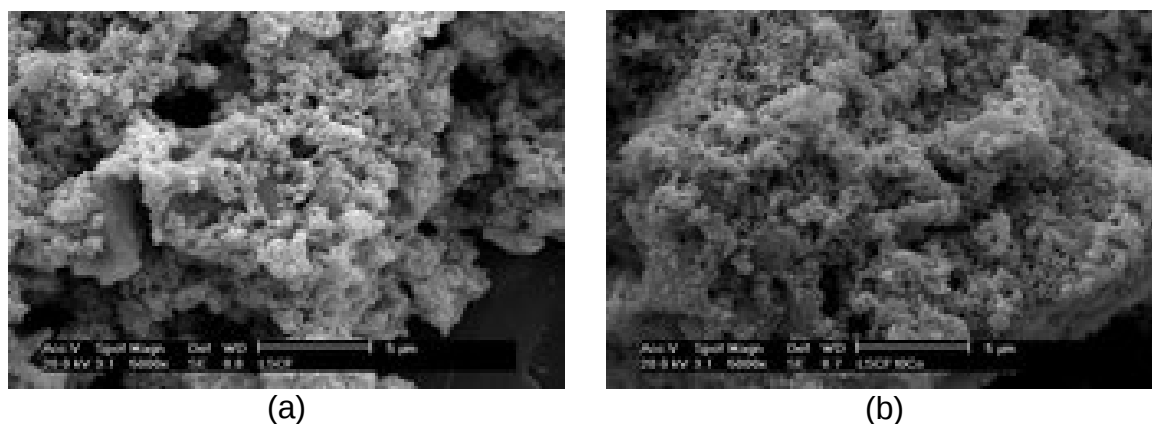


Figura 3 - Micrografias obtidas por MEV dos particulados de LSCF (a) e LSCF+10%Co (b) após calcinação e moagem por 2 horas.

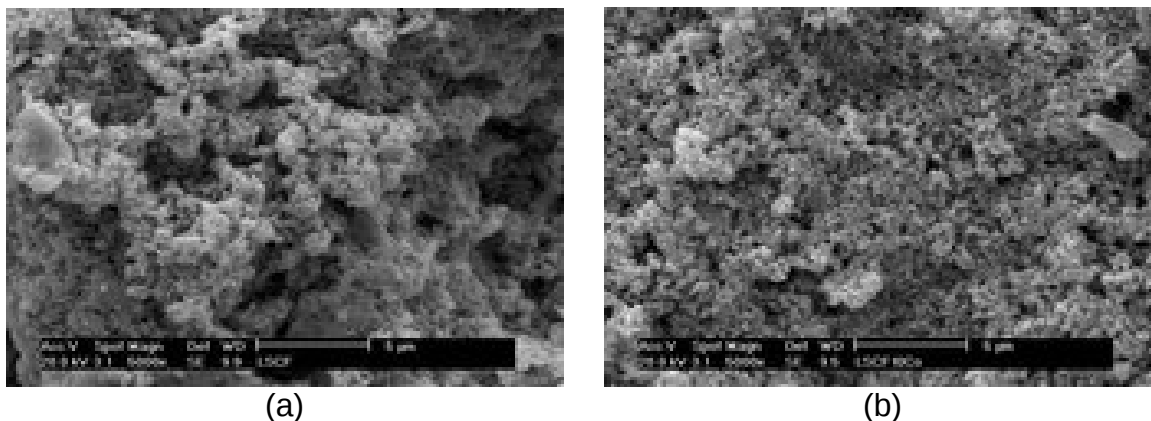


Figura 4 - Micrografias obtidas por MEV, dos particulados de LSCF (a) e LSCF+10%Co (b) após calcinação e moagem por 4 horas.

As micrografias obtidas para os materiais após calcinação e moagem de 4 horas confirmam, em sua maioria, que os particulados se encontram na forma de aglomerados e que os tamanhos de muitas partículas são inferiores a 1 µm.

CONCLUSÕES

A técnica dos citratos é adequada para a preparação de particulados homogêneos com boa distribuição de tamanho de partículas e, após moagem de 4 horas, com diâmetros médios inferiores a 1 µm. A temperatura e o tempo de calcinação que foram utilizados são adequados para a formação da estrutura cristalina desejada. A adição de 10% em excesso de nitrato de cobalto foi suficiente para evitar a formação de fases secundárias durante a síntese e garantindo uma estequiometria muito próxima à calculada (teórica). Os resultados de difração de raios X mostram que com uma calcinação de 900 °C durante 4 h com todos os precursores à base de nitrato, forma-se a estrutura pseudo-perovskita ortorrômbica.

As características dos materiais obtidos são adequadas para a preparação de suspensões cerâmicas aquosas e orgânicas e bem como para conformação destas suspensões por *wet powder spraying*.

Portanto, é indispensável que na etapa de síntese do LSCF haja controle cuidadoso da homogeneidade dos particulados, uma vez que a sua cerâmica é o componente catódico de uma IT-SOFC.

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) pertencente ao IPEN pelas análises realizadas em seus laboratórios e pela colaboração neste trabalho e ao CNPq (Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento Científico e Tecnológico), pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1]. KORDESCH, K.; SIMADER, G. ***Fuel Cells and Their Applications***, 1 ed. 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]. SINGHAL, S.C. Advances in solid oxide fuel cell technology. ***Solid State Ionics***, v. 135, n. 1-4, p. 305-313, 2000.
- [4]. CHOY, K.; BAI, W.; CHAROJROCHKUL, S.; STEELE, B.C.H. The development of intermediate-temperature solid oxide fuel cells for the next millennium. ***Journal of Power Sources***, v. 71, n. 1-2, p. 361-369, 1998.
- [5]. HUIJSMANS, J.P.P.; VAN BERKEL, F.P.F.; CHRISTIE, G.M. Intermediate temperature SOFC - a promise for the 21st century. ***Journal of Power Sources***, v. 71, n. 1-2, p. 107-110, 1998.
- [6]. WANG, S.; KATSUKI, M.; DOKIYA, M.; TASHIMOTO, T. High temperature properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\mp}$ phase structure and electrical conductivity. ***Solid State Ionics***, Japan, v. 159, n. 1-2, p. 71-78, 2003.
- [7]. VARGAS, R. A.; CHIBA, R.; ANDREOLI, M.; SEO, E. S. M. Síntese e caracterização dos pós de $\text{Nd}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_3$. ***Matéria***, v. 12, p. 8-21, 2007.
- [8]. QIU, L.; ICHIKAWA, T.; HIRANO, A.; IMANISHI, N.; TAKEDA, Y. $\text{Ln}_{1\mp}\text{Sr}_x\text{Co}_{1\mp}\text{Fe}_y\text{O}_{3\mp}$ (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.
- [9]. BAYTHOUN, M.S.G.; SALE, F.R. Production of strontium-substituted lanthanum manganite perovskite powder by the amorphous citrate process. ***Journal of Materials Science***, v. 17, p. 2757-2769, 1982.
- [10]. LESSING, P.A. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. ***Ceramic Bulletin***, v. 68, n. 5, p. 1002-1007, 1989.

- [11]. JIN, W.; LI, S.; HUANG, P.; XU, N.; SHI, J. Fabrication of $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ mesoporous membranes on porous supports from polymeric precursors. **Journal of Membrane Science**, v. 170, n. 1, p. 9-17, 2000.
- [12]. TAI, L.W., NASRALLAH, M.M., ANDERSON, H.U., SPARLING, D.M., SEHLIN, S.R. 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, n. 3-4, pp. 259-271, 1995.
- [13]. WANG, S., KATSUKI, M., DOKIYA, M., TASHIMOTO, T. High temperature properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ phase structure and electrical conductivity. **Solid State Ionics**, v. 159, n. 1-2, pp. 71-78, 2003.
- [14]. WANG, S., KATO, T., NAGATA, S., HONDA, T., TANAKO, T., IWASHITA, N., DOKIYA, M. Performance of a $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}\text{Ag}$ cathode for ceria electrolyte SOFCs. **Solid State Ionics**, v. 146, n. 3-4, pp. 203-210, 2002.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF $\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{Co}_{0.20}\text{Fe}_{0.80}\text{O}_{3-\delta}$ POWDERS FOR ITSOFC CATHODE

ABSTRACT

Nowadays a material that is studied as cathode in intermediate temperature solid oxide fuel cells (ITSOFC) is the mixing oxide $\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{Co}_{0.20}\text{Fe}_{0.80}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF), that possess pseudo-perovskite structure. The objective of this work is to present the physical, chemical and microstructural of LSCF powders characteristics, prepared by the citrate technique. The main analyses utilized were: X-ray diffraction, X-ray fluorescence spectroscopy, laser scattering granulometry, and scanning electron microscopy. The results show that the elimination of organic precursors is important for desired structure formation and that amount of this phase depends on cobalt content. Moreover, the chemical composition is next to stoichiometric calculated ($x=0.40$ and $y=0.80$) and the average sizes of particles are adjusted for ceramic suspensions preparation, contributing for the wet powder spraying step conformation.

Key-words: fuel cells, ITSOFC, cathode, powder, Pechini.