

## SÍNTESE DE PEROVISQUITAS PARA ÂNODO DE SOFCs

L. P. Wendler, A. L. Chinelatto, A. S. A. Chinelatto, K. Ramos  
Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Av. Gen. Carlos Cavalcanti, 4748 – CEP 84.030-900 – lpwendler@yahoo.com

### Resumo

*Materiais com estrutura perovisquita contendo lantânio vêm sendo amplamente utilizados como eletrodos para células a combustível de óxido sólido (SOFC), devido às suas propriedades elétricas. Foi investigada a obtenção da estrutura perovisquita  $LaCr_{0,5}Ni_{0,5}O_3$ , através do método Pechini, e a sua viabilidade como ânodo em SOFC. A escolha da composição foi baseada na estabilidade fornecida pelo cromo e pelas propriedades catalíticas do níquel. Após preparação das resinas, as amostras foram calcinadas a 300°C, 600°C, 700°C e 850°C. Os pós obtidos foram caracterizados por difração de raios X para determinar as fases presentes. Além disso, foram realizadas análises de fluorescência de raios X, picnometria a He, área superficial específica pela isoterma BET e microscopia eletrônica de varredura.*

Palavras-chave: SOFC, ânodo, perovisquita

### INTRODUÇÃO

#### Células a Combustível de Óxido Sólido

As células a combustível de óxido sólido (SOFCs, do inglês *solid oxide fuel cells*) são formadas por eletrólito e eletrodos (cátodo e ânodo) sólidos compostos por óxidos; não existem componentes líquidos na estrutura das células, então geralmente elas operam a altas temperaturas, para favorecer as reações químicas. Os eletrodos são porosos e ficam posicionados um de cada lado do eletrólito. O cátodo mantém contato com ar (fonte de gás oxigênio) e o ânodo com um combustível (gás hidrogênio, metano, gás natural, entre outros)<sup>(1,2)</sup>.

O funcionamento de uma SOFC baseia-se no fato de que quando uma molécula de gás oxigênio entra em contato com a interface cátodo/eletrólito ela recebe elétrons do cátodo, ionizando-se, e torna-se capaz de difundir através do eletrólito, até o outro lado, onde entrará em contato com o ânodo e com o combustível. No ânodo ocorre uma reação entre os íons oxigênio e o combustível na interface eletrólito/ânodo, gerando subprodutos que dependem do combustível

utilizado (pode ser água, dióxido de carbono) e elétrons, que são transportados para o circuito externo, gerando assim energia elétrica<sup>(1,2)</sup>.

Um exemplo de SOFC é mostrado na Figura1.

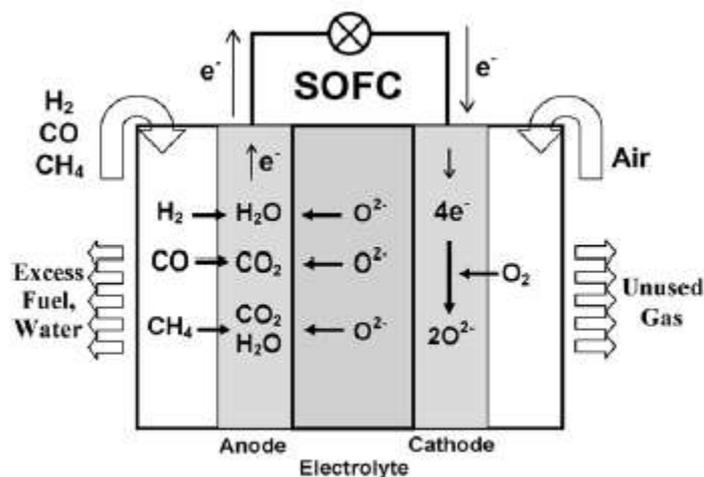


Figura 1. Exemplo da configuração de uma SOFC<sup>(3)</sup>.

### Ânodo para SOFC

O ânodo de uma SOFC é a interface entre o combustível e o eletrólito. É responsável pela oxidação do combustível através dos íons oxigênio transportados do cátodo pelo eletrólito, e após a oxidação do combustível precisa transportar os elétrons provenientes da reação para o circuito externo. Dessa forma, as principais propriedades que um ânodo deve apresentar são a atividade catalítica e a condutividade elétrica. Além disso, deve apresentar-se estável física e quimicamente e ser compatível com os outros componentes da célula (em termos de coeficiente de expansão térmica, já que a SOFC trabalha em altas temperaturas)<sup>(1,2,4)</sup>.

O material mais utilizado para fabricação de ânodos de SOFCs é um compósito YSZ-Ni (zircônia estabilizada com ítria e níquel). A fase cerâmica fornece a estrutura do componente, e o níquel propicia a atividade catalítica para as reações químicas. Porém, ocorrem alguns efeitos indesejáveis nessa configuração. O carbono, proveniente de alguns combustíveis, deposita-se sobre o níquel, diminuindo a atividade do eletrodo. Além disso, o enxofre, presente nos combustíveis fósseis, reage com o níquel, diminuindo também a atividade do eletrodo, sendo que este pode ser inutilizado. Apesar disso, esse tipo de ânodo ainda apresenta-se como um dos mais eficientes e com custo de fabricação mais baixo<sup>(1,2,3,4)</sup>.

Várias tentativas vem sendo feitas para produzir um material ao mesmo tempo resistente a esses efeitos, e que tenha boa eficiência. Vários estudos estão sendo realizados para utilizar óxidos de metais de transição como ânodo, principalmente com estruturas tipo perovisquita, já que estas apresentam boa condutividade eletrônica e iônica. Estas perovisquitas apresentam uma fórmula geral  $ABO_3$ , sendo que no caso das SOFCs geralmente na posição A usa-se lantânio, estrôncio, gadolínio, e na posição B cromo, manganês, magnésio, níquel, cobalto, molibdênio, etc.

Foi determinada para estudo neste trabalho a composição  $LaCr_{1-x}Ni_xO_3$ , sendo  $x = 0,5$ . Escolheu-se esta composição porque o cromo apresenta alta estabilidade, e o níquel apresenta boas propriedades catalíticas.

### O método Pechini

O método desenvolvido por Pechini em 1967<sup>(5)</sup> era inicialmente destinado para produção de capacitores, mas foi e tem sido muito utilizado para produção de pós cerâmicos devido à ampla variedade de composições possíveis e à formação das estruturas em nível molecular. Consiste basicamente na utilização de um ácido alfa-hidroxicarboxílico (originalmente usado ácido cítrico), que tem a função de promover a quelação de precursores catiônicos e formar um ácido polibásico. Esses quelatos, quando na presença de um poliálcool (originalmente usado etilenoglicol), formam como subprodutos ésteres e água. A estrutura obtida é uma resina polimérica com os cátions metálicos dispersos a nível molecular e de maneira uniforme.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Foi utilizado o método Pechini com uma variação, onde todos os componentes foram misturados ao mesmo tempo para formação da resina polimérica.

Os precursores catiônicos utilizados foram nitrato de lantânio hexahidratado ( $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ), nitrato de cromo nonahidratado ( $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ), nitrato de níquel hexahidratado ( $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ), ácido cítrico hidratado ( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ) e etilenoglicol ( $C_2H_6O_2$ ). Todos os componentes foram misturados sob agitação e aquecidos a cerca de 80°C. Houve liberação de  $NO_2$  e vapor d'água, e o resultado foram resinas poliméricas impregnadas com os cátions metálicos. As resinas foram levadas à estufa por 24h. Após isso, foram desaglomeradas em almofariz e calcinadas em

diferentes temperaturas: 300°C, 600°C, 700°C e 850°C. Na temperatura de 600°C, a calcinação foi por 17 horas; nas demais temperaturas, o tempo foi de 2 horas

Após a calcinação, foram feitas análises de difração de raios X (Shimadzu XRD6000), picnometria a He (Quantachrome Ultrapycnometer 1000), área superficial específica pela isoterma BET (Quantachrome NOVA 1200), fluorescência de raios X e microscopia eletrônica de varredura (Shimadzu SSX-550).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Difração de raios X

Nas amostras calcinadas a 600°C e 700°C observou-se a presença das fases NiO e  $\text{La}_2\text{CrO}_6$ , e apenas um início de formação de fase perovisquita, e para a calcinada a 300°C, observou-se que ainda há a presença de grande quantidade de fase polimérica, pois o ruído e a banda amorfa no difratograma ficaram mais evidentes; nessa amostra, foi observado um início de formação das fases NiO e  $\text{La}_2\text{CrO}_6$ . Verificou-se na temperatura de calcinação de 850°C a formação de fase perovisquita em grande quantidade, além da fase  $\text{La}_2\text{CrO}_6$  residual. Os resultados estão na figura 2. Para a amostra calcinada a 850°C, ainda não foi possível determinar qual a estrutura do material. Existem três possibilidades para a estrutura, que são  $\text{LaCrO}_3$ ,  $\text{LaNiO}_3$  ou  $\text{LaCr}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ ; ou ainda uma mistura entre essas fases.

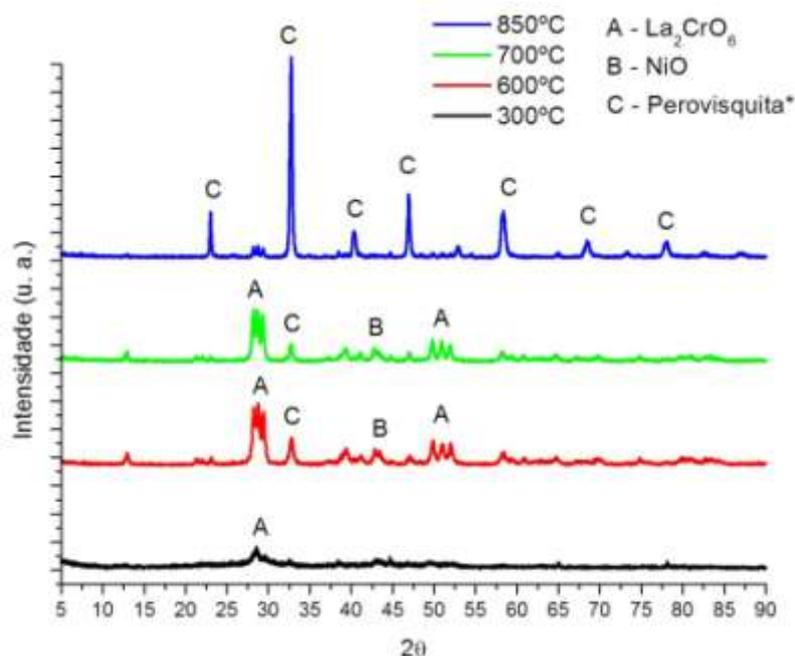


Figura 2. Difratogramas de raios X para as amostras calcinadas a 300°C, 600°C, 700°C e 850°C. \*Perovisquita: ainda não foi definida qual fase está presente.

### Picnometria a He e Área Superficial Específica

Nas análises de picnometria a He obteve-se os valores para a densidade das amostras, e pela isoterma BET obteve-se a área superficial específica das amostras. Os dados são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Densidade e área superficial específica das amostras calcinadas a 300°C, 600°C, 700°C e 850°C.

Amostra	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Área Superficial Específica (m <sup>2</sup> /g)
300°C	3,94	5,59
600°C	6,29	11,51
700°C	5,67	7,99
850°C	6,79	2,46

A maior densidade foi obtida para a maior temperatura de calcinação, 850°C, porém nesse caso houve a menor área superficial específica. Isso pode significar que nessa temperatura já houve um início de sinterização das partículas, diminuindo a área. A maior área superficial específica ocorreu na amostra de 600°C, onde houve maior tempo de calcinação, amostra esta que apresentou densidade de 6,29g/cm<sup>3</sup>. A amostra de 300°C apresentou a menor densidade, o que mostra a presença de fase polimérica, já evidenciada na difração de raios X; essa amostra ainda apresentou uma área superficial específica menor que a de 600°C, mas não tão baixa quanto a de 850°C. Na temperatura de calcinação de 700°C, obteve-se densidade próxima à de 600°C, e área superficial específica mais baixa.

### Fluorescência de raios X

Por fluorescência de raios X obteve-se os elementos químicos presentes nas amostras, e como era esperado, já que usou-se matérias primas sintéticas com elevada pureza, foram detectados lantânio, cromo e níquel como formadores da estrutura.

### Microscopia Eletrônica de Varredura

Nas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, observou-se o aspecto geral das amostras, como mostrado na Figura 3. Observa-se que as partículas apresentam morfologia muito irregular, com algumas partículas muito grandes presentes em todas as temperaturas de calcinação. Observa-se que na

temperatura de calcinação de 850°C o tamanho médio das partículas parece ser maior, mas observa-se uma distribuição de tamanhos mais estreita.

Em aumentos maiores, como mostrado na Figura 4, observa-se que existem partículas muito finas aderidas à superfície das partículas grandes. Observa-se também que nas maiores temperaturas de calcinação as partículas são mais anguladas e com mais aparência de cristais, o que pode representar que nas temperaturas mais baixas ainda há a presença de fase polimérica remanescente do processamento.

Para a temperatura de calcinação de 850°C, observou-se que as partículas maiores estão formadas por partículas muito finas aglomeradas. Neste caso, não foi possível determinar se são aglomerados fortes ou fracos, mas observa-se que o tamanho destas partículas é nanométrico.

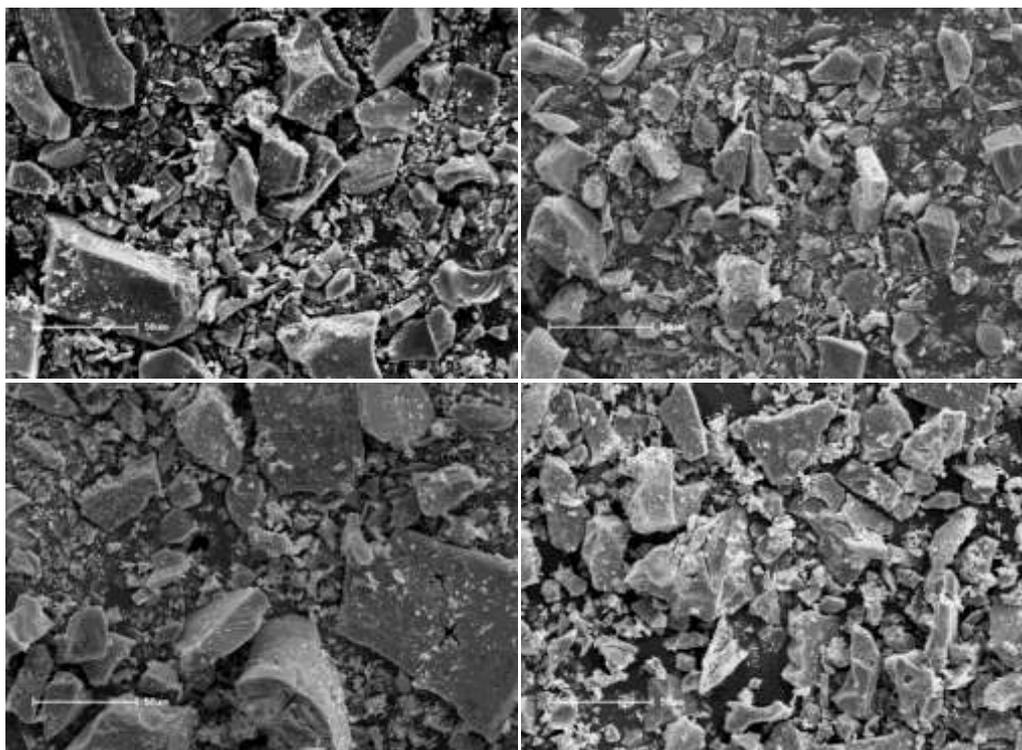


Figura 3. Fotografia obtida por microscopia eletrônica de varredura para amostras dos pós obtidos nas 4 temperaturas de calcinação estudadas: (a) 300°C, (b) 600°C, (c) 700°C, e (d) 850°C. Barra de aumento de 50µm.

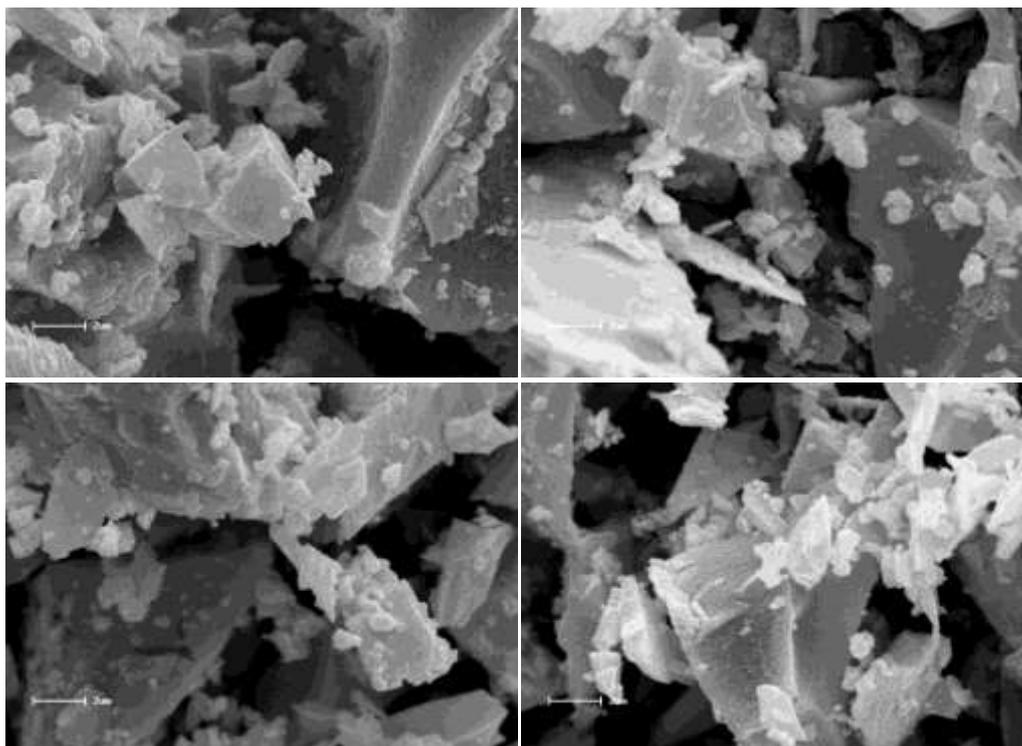


Figura 4. Fotografia obtida por microscopia eletrônica de varredura para amostras dos pós obtidos nas 4 temperaturas de calcinação estudadas: (a) 300°C, (b) 600°C, (c) 700°C, e (d) 850°C. Barra de aumento de 2µm.

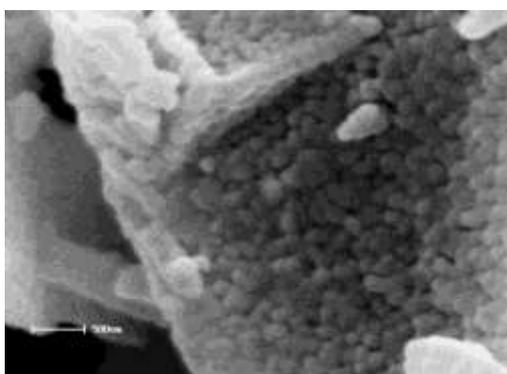


Figura 5. Fotografia obtida por microscopia eletrônica de varredura para a amostra do pó obtido na temperatura de calcinação de 850°C. Barra de aumento de 500nm.

## CONCLUSÃO

Os pós obtidos não apresentaram a estrutura perovisquita, exceto na temperatura de calcinação de 850°C. Ainda não é definida qual a composição desta fase perovisquita.

Os resultados obtidos para densidade e área superficial específica mostraram grande variação, mas como se trata de um material com partículas finas ocorre aglomeração das mesmas, o que pode ter interferido nos resultados.

Na temperatura de calcinação onde houve formação de fase perovisquita, 850°C, observou-se que existem aglomerados de partículas nanométricas. Nesta temperatura ocorreu maior eliminação da fase polimérica, o que revelou a estrutura das partículas maiores.

## AGRADECIMENTOS

À CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela bolsa de mestrado.

## REFERÊNCIAS

- [1] SINGHAL, S. B.; KENDALL, K. **High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications**. Oxford: Elsevier, 2003.
- [2] **Fuel Cell Handbook**. US Department of Energy. Morgantown (EUA): EG&G Technical Services, Inc., 2004.
- [3] GOODENOUGH, J. B.; HUANG, Y. H. Alternative anode materials for solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, vol. 173, p. 1-10, 2007.
- [4] AMADO, R. S.; MALTA, L. F. B.; GARRIDO, F. M. S.; MEDEIROS, M. E. Pilhas a Combustível de Óxido Sólido: Materiais, Componentes e Aplicações. **Química Nova**, vol. 30, nº 1, p. 189-197, 2007.
- [5] M. P. PECHINI, US, Patent no 3.330.697 (1967).

## PEROVSKITES SYNTHESIS TO SOFC ANODES

### Abstract

Perovskite structure materials containing lanthanum have been widely applied as solid oxide fuel cells (SOFCs) electrodes, due to its electrical properties. Was investigated the obtain of the perovskite structure  $\text{LaCr}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ , by Pechini method, and its suitability as SOFC anode. The choice of this composition was based on the stability provided by chromium and the catalytic properties of nickel. After preparing the resins, the samples were calcined at 300°C, 600°C, 700°C and 850°C. The resulting powders were characterized by X-ray diffraction to determine the existing phases. Furthermore, were performed other analysis, like X-ray fluorescence, He pycnometry, specific surface area by BET isotherm and scanning electronic microscopy.

Keywords: SOFC, anode, perovskite