

## SÍNTESE PELO MÉTODO PECHINI DE $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$ (LNF64) PARA USO COMO CÁTODO EM SOFC'S

K. Ramos; L. P. Wendler; A. S. Chinelatto; A. L. Chinelatto

Universidade Estadual de Ponta Grossa

kethlinn@terra.com.br

### RESUMO

*As células a combustível de óxido sólido são uma alternativa à produção de energia elétrica limpa e eficiente, pois convertem energia química em energia elétrica. Uma célula a combustível é composta basicamente por um eletrólito, um cátodo e um ânodo. O principal eletrólito utilizado para a fabricação de uma SOFC é o  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ . Os materiais para a fabricação dos eletrodos devem possuir características de dilatação térmica próximas a do eletrólito e possuírem alta condutividade elétrica na temperatura de operação. Recentemente a peroviskita  $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$  tem atraído o interesse para a aplicação como cátodo nas SOFC's. Este trabalho teve como objetivo obter  $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$  obtidos por meio do método Pechini. Os pós resultantes foram caracterizados por difração de raios x, fluorescência de raios x, picnometria a hélio e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostram a obtenção de pós com formação de estrutura peroviskita quando calcinados a 600°C durante 2 horas.*

Palavras-chave: SOFC, cátodo, método Pechini

### INTRODUÇÃO

Células a combustível de óxido sólido (SOFCs) são os dispositivos mais eficientes já inventados para conversão de combustíveis químicos em energia elétrica, combinam um combustível e um oxidante através da condução iônica no eletrólito óxido.<sup>(1), (2)</sup> A principal característica de uma SOFC é a construção no estado sólido e operação a altas temperaturas. Esta elevada temperatura de operação favorece a cinética das reações e permite a reforma do combustível no próprio corpo da célula. Essas células também apresentam vantagens como alta

eficiência e facilidade de gerenciamento do eletrólito, sendo de grande importância na aplicação em unidades estacionárias e em cogeração de eletricidade/calor.<sup>(2),(3)</sup> Uma SOFC opera de 700°C a 1000°C dependendo da configuração específica da célula.<sup>2</sup>

As altas temperaturas de operação limitam a escolha dos materiais às cerâmicas. Nas células a combustível de óxido sólido o eletrólito é denso e prensado entre dois eletrodos porosos, o ânodo e o cátodo. Os eletrodos devem ser porosos para permitir a passagem do oxigênio até o eletrólito, e devem ter baixa resistividade elétrica para diminuir as perdas devido a resistência interna da SOFC. O combustível alimenta o ânodo, sofre uma reação de oxidação, e libera elétrons para o circuito externo. O oxidante alimenta o cátodo, aceita os elétrons do circuito externo, e sofre reação de redução.<sup>(4), (2)</sup>

Atualmente, os materiais mais comuns para SOFC são: zircônia estabilizada com ítria (YSZ) para o eletrólito, manganita de lantânio dopado com estrôncio (LSM) para o cátodo, níquel/YSZ para o ânodo.<sup>(2)</sup>

A natureza do material do eletrodo (composição, estabilidade com relação ao eletrólito, coeficiente de expansão térmica), sua microestrutura e valores de condutividade iônica e eletrônica são os critérios de escolha que devem ser considerados.<sup>(5)</sup>

Cátodos para células a combustível de óxido sólido (SOFCs) têm que possuir muitas propriedades incluindo alta condutividade elétrica, alta atividade catalítica para redução do oxigênio, e compatibilidade com os outros componentes da célula. A maioria dos estudos mostram que a reação catódica é a principal responsável pela perda de eficiência ou sobretensão de uma SOFC. Sabe-se que a cinética do processo de redução de O<sub>2</sub> é gerida pela composição da microestrutura do cátodo; portanto, a pesquisa é de fundamental importância para a minimização da polarização no eletrodo.<sup>(1),(6)</sup>

Embora vários materiais de cátodo tenham sido desenvolvidos, as peroviskitas apresentam o campo mais interessante de estudo. Na estrutura peroviskita, do tipo ABO<sub>3</sub>, o cátion do sítio A apresenta coordenação com 12 íons oxigênio e o cátion do sítio B com 6 íons oxigênio. As peroviskitas podem ter ambos os sítios A e B substituídos por outros cátions.<sup>(6),(5)</sup> Entre as peroviskitas baseadas em lantânio, o material LaNi<sub>0,6</sub>Fe<sub>0,4</sub>O<sub>3</sub> tem se destacado pois satisfaz os principais critérios para um

cátodo de SOFC, exibindo uma condutividade elétrica três vezes maior que o material clássico, LSM. <sup>(7)</sup>

O método Pechini<sup>8</sup> se destaca dentre os métodos químicos para obtenção de pós cerâmicos devido à síntese a baixas temperaturas, baixa contaminação e possibilidade de obtenção de pós nanométricos. Também chamado de método dos precursores poliméricos se baseia na formação de uma resina polimérica produzida pela poliesterificação entre um complexo metálico quelatado usando ácidos hidrocarboxílicos e um álcool polihidróxi. O polímero formado apresenta grande homogeneidade na dispersão dos íons metálicos e um tratamento térmico adequado é realizado para a eliminação da parte orgânica e obtenção da fase cerâmica desejada. <sup>(9)</sup>

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados para a obtenção dos pós de  $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$  pelo método Pechini foram: ácido cítrico monohidratado ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ); etileno glicol ( $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ ); nitrato de lantânio hexahidratado ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ); nitrato de níquel hexahidratado ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ); nitrato de ferro nonohidratado ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), todos com elevado grau de pureza.

O processo de síntese dos precursores poliméricos foi realizado utilizando uma razão molar de 1:5 entre o etileno glicol e o ácido cítrico.

Para a produção dos pós de  $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ , os reagentes foram dissolvidos em ácido cítrico e etileno glicol. A mistura foi mantida sob agitação durante 30 minutos, sob aquecimento de  $\sim 80^\circ\text{C}$ , a fim de promover a esterificação. Formou-se um gel viscoso, e após a liberação dos voláteis, uma resina esponjosa, a qual permaneceu na estufa a  $100^\circ\text{C}$  por 24 horas. As resinas foram maceradas e então calcinadas nas temperaturas de  $300^\circ$ ,  $400^\circ$ ,  $600^\circ$  e  $700^\circ\text{C}$  sob taxa de aquecimento de  $2^\circ/\text{min}$ .

Os pós calcinados foram caracterizados por fluorescência de raios x, difração de raios x, picnometria a hélio e microscopia eletrônica de varredura. Os difratogramas de raios foram adquiridos das amostras calcinadas em diferentes temperaturas. As medidas foram registradas em um difratômetro em um intervalo de variação angular de  $2\theta$  de  $5^\circ$  a  $90^\circ$ , velocidade de varredura  $2^\circ/\text{min}$ . A morfologia dos pós foi observada através de micrografias obtidas em um microscópio eletrônico de varredura em que as amostras foram revestidas com uma camada de ouro para

evitar o surgimento de cargas na superfície que poderia levar a distorção na imagem.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para verificar a formação da fase peroviskita fez-se análise de difração de raios x. A figura 1 apresenta dos difratogramas dos pós submetidos a calcinação nas temperaturas 300°C, 400°C, 600°C e 700°C por 2 horas.

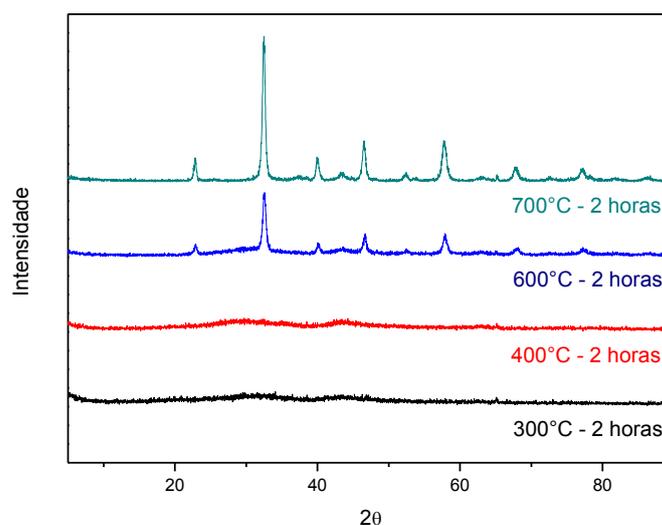


Figura 1: Difratogramas dos pós calcinados a 300°C, 400°C, 600°C e 700°C durante 2 horas.

A figura mostra que nas temperaturas de 300°C e 400°C as respectivas amostras não apresentaram formação de picos, tratando-se então de uma fase amorfa. Já quando calcinadas a 600°C, a fase peroviskita começa a se formar. Para a temperatura de 700°C, os principais picos ficam mais intensos, mostrando que a cristalinidade do material é maior.

A análise de fluorescência de raios x mostra que para as temperaturas estudadas as amostras apresentam a presença de predominante de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , NiO e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Os resultados aparecem na forma de óxidos, porém é possível observar presença dos elementos La, Ni, Fe e O, ou seja, não houve contaminação.

A densidade dos pós obtidos depois da calcinação foram obtidas por picnometria a hélio. Conforme podemos ver na tabela 1, com o aumento da temperatura houve um aumento da densidade. Pode-se dizer que isto ocorreu em função da eliminação da resina polimérica durante a calcinação, ou seja, nas

temperaturas mais baixas a quantidade existente de resina é maior conferindo-lhe uma menor densidade.

Tabela 1: Valores de densidade dos pós em função da temperatura de calcinação

Densidade	Temperatura de Calcinação
3,5722 g/cm <sup>3</sup>	300°C
4,2712 g/cm <sup>3</sup>	400°C
6,1012 g/cm <sup>3</sup>	600°C
8,4403 g/cm <sup>3</sup>	700°C

A microscopia eletrônica de varredura caracterizou o pó conforme sua morfologia. Na figura 2, as micrografias são referentes as temperaturas 300°C, 400°C, 600°C e 700°C.

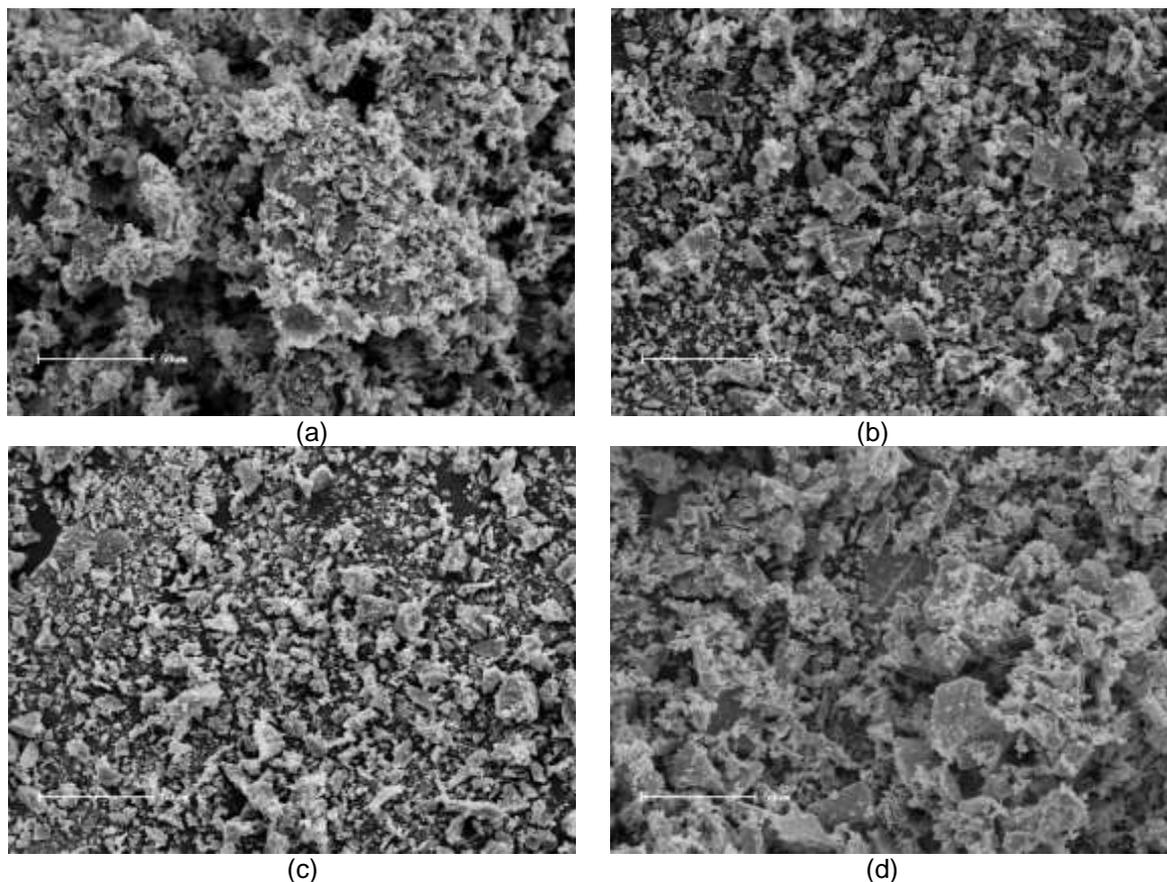


Figura 2: Micrografias dos pós calcinados a (a) 300°C, (b) 400°C, (c) 600°C e (d) 700°C durante 2 horas

Microanálises foram feitas nas regiões clara e escura das micrografias, mas não mostraram diferença significativa.

Com micrografias de maior aumento (figura 3), analisou-se uma variação da morfologia, que não mostrou-se expressiva, o que pode significar que não houve total eliminação da resina polimérica durante as temperaturas de calcinação.

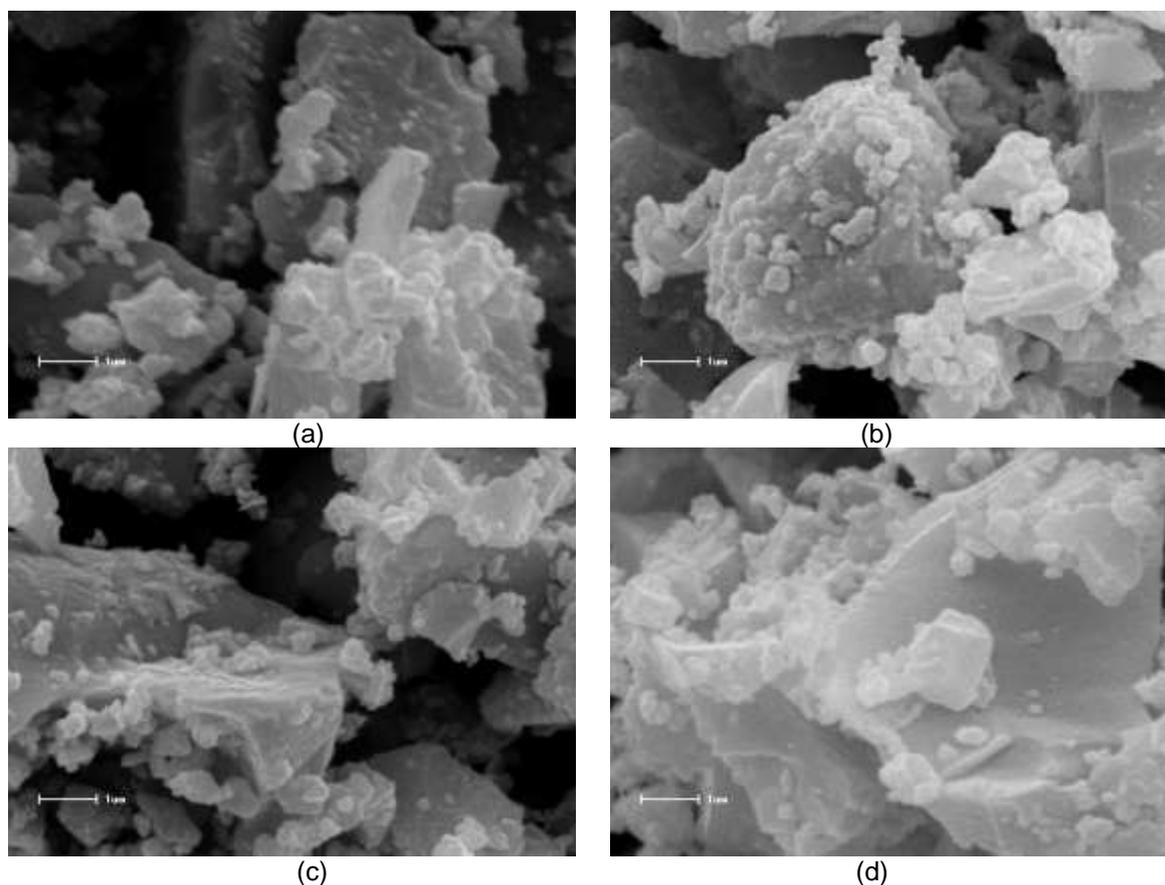


Figura 3: Micrografias dos pós calcinados a (a) 300°C, (b) 400°C, (c) 600°C e (d) 700°C durante 2 horas

## CONCLUSÕES

A obtenção de pós cerâmicos de  $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$  através do método Pechini mostrou-se efetiva, uma vez que através da análise de difração de raios x pode-se observar a formação da fase perovskita. O aumento da densidade com o aumento da temperatura de calcinação mostra a progressão da eliminação da resina polimérica formada durante a síntese. As micrografias mostraram grande semelhança entre elas, podendo significar a presença de resina polimérica, e,

portanto formação não completa da fase. Isto requer um estudo mais aprofundado da temperatura de calcinação, bem como o tempo necessário.

## REFERÊNCIAS

---

<sup>1</sup>SINGHAL, S.C.; KENDALL, K. High Temperature Solid Oxide Fuel Cells – Fundamentals, Design and Applications. Elsevier, 2003.

<sup>2</sup>MINH, N. Q. Solid oxide fuel cell technology – features and applications. SolidStateIonics, 174, p.271-277, 2004.

<sup>3</sup> CHIBA, R.; VARGAS, R.A.; ANDREOLI, M.; SEO, E.S.M. Catodo para célula a combustível de óxido sólido: síntese e caracterização de manganito de lantânio dopado com estrôncio. Revista Matéria, v.12, n.3, p.428-437, 2007.

<sup>4</sup> HROVAT, M.; KATSARAKIS, N.; REICHMANN, K. BERNIK, S.; KUSCER, D.; HOLC, J. Characterisation of  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  as a possible SOFC cathode material. SolidStateIonics, 83, p.99-105, 1996.

<sup>5</sup>FLORIO, D. Z.; FONSECA, F. C.; MUCCILLO, E. N. S.; MUCCILLO, R. Materiais cerâmicos para células a combustível. Cerâmica, 50, p.275-290, 2004.

<sup>6</sup> BEVILACQUA, M. Celle a combustibile ad OssidiSolidi – Progettazione e Sviluppo de materiali per catodi. 163p. Tese (Dottorato di Ricerca in ScienzeChimiche) – UniversitàDegliStudi Di Trieste.

<sup>7</sup> SKINNER, S. J. Recent Advances in Perovskite-type materials for solid oxide fuel cell cathodes. International Journal of Inorganic Materials, 3, p.113-121, 2001.

---

<sup>8</sup> PECHINI, MP. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor.

1967

<sup>9</sup> COSTA, A. C. F. M.; RAMALHO, M. A. F.; NEIVA, L. S.; ALVES-Jr, S.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Avaliação do tamanho de partícula do ZnO obtido pelo método Pechini.

## SYNTHESIS OF $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$ (LNF64) BY PECHINI METHOD FOR USE AS CATHODE IN SOFC'S

### ABSTRACT

The solid oxide fuel cell are an alternative of production clean and efficient energy, because converts chemical energy in electrical energy. An fuel cell is formed basically by an electrolyte, a cathode and an anode. The main electrolyte used for SOFC manufacturing is the  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ . The materials for electrode manufacturing must possess thermal expansion characteristics close to electrolyte and have high electrical conductivity in operating temperature. Recently, the perovskite  $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$ , has attracted interest for application as cathode in SOFC's. This work aimed to  $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$  obtained by Pechini method. The powders were characterized by x-ray diffraction, ray-x fluorescence, helium pycnometry and scanning electron microscopy. The results showed powders obtained with perovskite formation when calcined  $600^\circ\text{C}$  during 2 hours.

Palavras-chave: SOFC, cathode, Pechini method