

## SÍNTESE POR COMBUSTÃO DE ESPINÉLIO COBALTO-MANGANÊS DOPADO COM COBRE

D.P. Tarragó<sup>(1)\*</sup>, A.C. Ventura<sup>(1)</sup>, V.C. de Sousa<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M).

\*Av. Bento Gonçalves nº 9500, Setor IV, Prédio 74, Sala 125, CEP: 91501-970, Bairro Agronomia, Porto Alegre/RS.

### RESUMO

*Espinélios de cobalto-manganês têm sido propostos como cátodos de células a combustível de temperatura intermediária devido às suas propriedades eletroquímicas e compatibilidade com eletrólitos de zircônia estabilizada com ítria. A síntese por combustão permite a obtenção de pós de alta pureza, variando a composição química com efetiva dopagem, e de estruturas complexas, como a do espinélio. Neste trabalho, pós do óxido de cobalto-manganês dopados com cobre foram sintetizados através da reação de combustão, variando o tipo de combustível. Os pós obtidos foram caracterizados por difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. Resultados preliminares mostraram que a sacarose e a glicina levam à formação da fase desejada e que calcinação é uma etapa importante para obtenção de pós monofásicos. A morfologia esponjosa dos aglomerados foi observada e uma estrutura mais aberta e fina foi formada quando se usou a sacarose como combustível.*

Palavras-chave: espinélio cobre-manganês-cobalto, síntese por combustão, SOFC.

### INTRODUÇÃO

As células a combustível de óxido sólido (SOFC) são consideradas uma potencial fonte de energia limpa e eficiente de geração estacionária. Características como alta taxa de conversão, baixa taxa de emissão e

possibilidade de emprego de co-geração diferenciam elas de outras fontes energéticas empregadas atualmente [1,2,3]. Sua alta temperatura de operação é fator determinante na sua alta eficiência, mas também contribui para a limitada escolha de materiais a serem empregados. Além de resistirem a altas temperaturas e possuírem propriedades eletroquímicas apropriadas, existe a necessidade de que os componentes da célula possuam uma compatibilidade química e física entre si [4]. O CMC é um material com potencial de aplicação como cátodo para SOFC de alta temperatura graças à sua compatibilidade com os eletrólitos de YSZ, sua estabilidade química e térmica, condutividade elétrica e atividade catalítica na temperatura de operação das células [5]. Dentre os métodos utilizados para síntese do CMC destaca-se a reação de combustão, pois é de simples execução e permite a obtenção de pós de alta pureza. Além disso, a manipulação deste método influencia nos aspectos morfológicos dos pós obtidos que, posteriormente, podem otimizar o desempenho do material em aplicação [6]. Neste trabalho, o objetivo foi sintetizar o pó de CMC através da síntese por combustão com glicina e sacarose separadamente, e comparar os pós obtidos com relação à formação da fase e seus aspectos morfológicos.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os pós de CMC foram sintetizados a partir dos nitratos de cobalto ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), de manganês ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e de cobre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) em fração dopante de 25% de cobre, visando a composição  $\text{Cu}_{0,5}\text{MnCo}_{1,5}\text{O}_4$ . Os nitratos foram dissolvidos em água destilada, de acordo com cálculos estequiométricos [7], na proporção de 200% de excesso de combustível. Foram utilizadas duas rotas, conforme mostra a Figura 1. Em uma o combustível usado foi glicina ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ ) e na outra foi sacarose ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ), sendo os pós resultantes denominados de CMC2G e CMC2S, respectivamente. Após a dissolução completa dos reagentes as soluções resultantes foram aquecidas em uma manta térmica a  $150^\circ\text{C}$  até a complexação dos íons, levando a formação de um gel viscoso de coloração marrom. Em seguida, a temperatura foi elevada aos  $315^\circ\text{C}$ , promovendo a ignição da chama da reação de combustão. Posteriormente, os pós obtidos foram calcinados a  $1000^\circ\text{C}$  por 3h sob uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , resultando em um pó escuro.

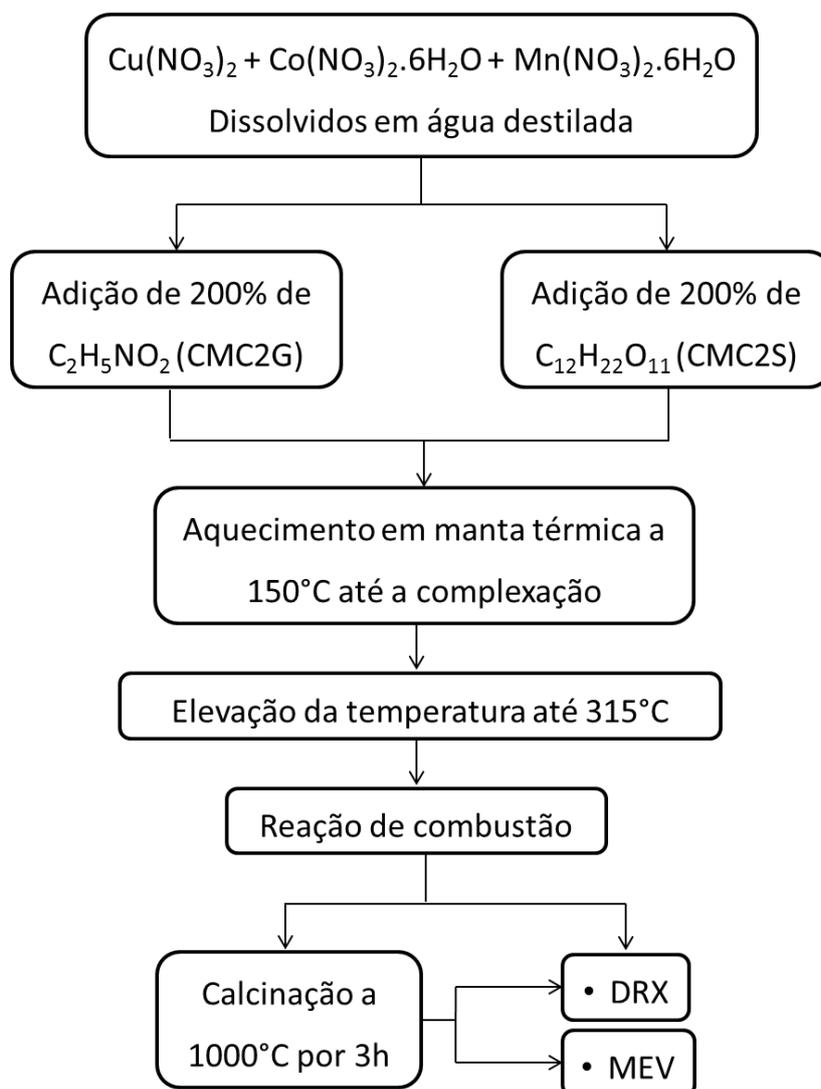


Figura 1: Fluxograma de execução das sínteses.

Após ser peneirado em mesh #325, os pós como obtidos e calcinados foram analisados em um difratômetro de raios-x (DRX) Siemens D500 e para a análise da morfologia dos aglomerados dos pós calcinados foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL JSM-5800.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os padrões de DRX gerados pelos pós antes da calcinação são mostrados na Figura 2. Pelos picos pouco definidos e bastante alargados, pode-se constatar a baixa cristalinidade de ambos os materiais, sendo que o pó CMC2G aparenta ser

ligeiramente mais cristalino. Apesar disso, já é possível observar a formação da fase desejada nos dois casos.

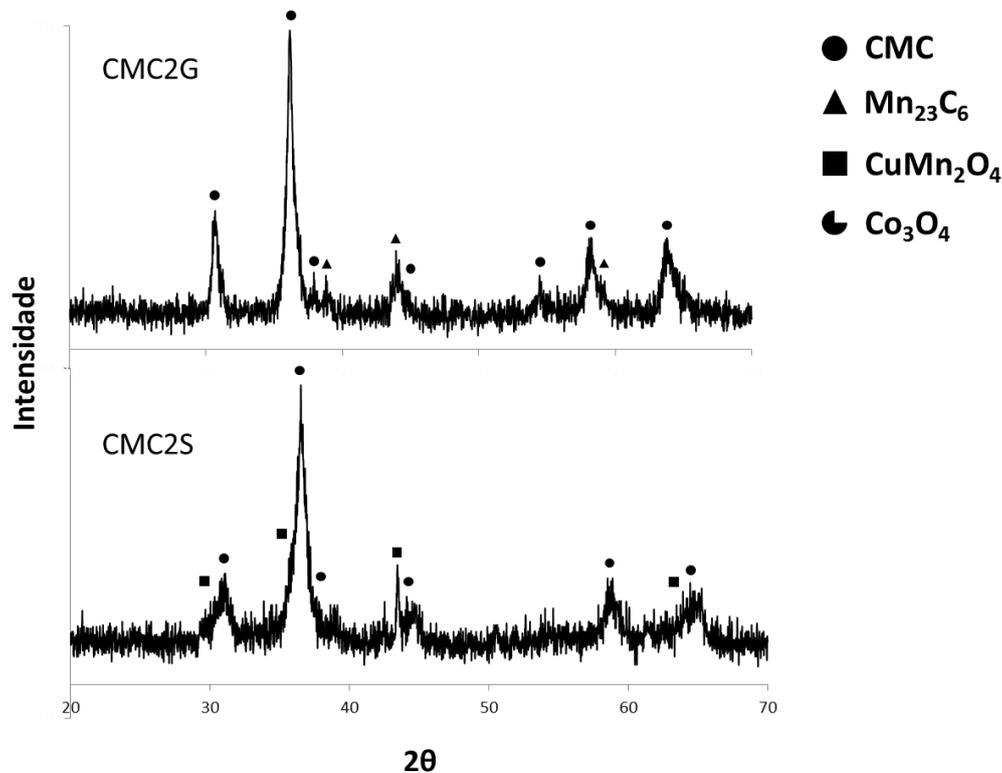


Figura 2: Padrões de DRX obtidos antes da calcinação.

Está presente nos pós o CMC juntamente com outras fases indesejadas. Na amostra CMC2G foram atribuídos picos para carbeto de manganês. Já no pó CMC2S, junto com picos do espinélio, observam-se picos do óxido de cobalto e também do óxido de cobre-manganês.

Na Figura 3 são mostrados os padrões de DRX gerados após a calcinação, onde os picos definidos do difratograma indicam a boa cristalinidade dos pós. No caso do CMC2S, o tratamento térmico promoveu a eliminação das fases indesejadas do material, tornando o pó monofásico com a presença apenas da fase CMC. Na amostra CMC2G permaneceu presente o pico mais intenso do carbeto de manganês, indicando que a fase não degradou-se completamente.

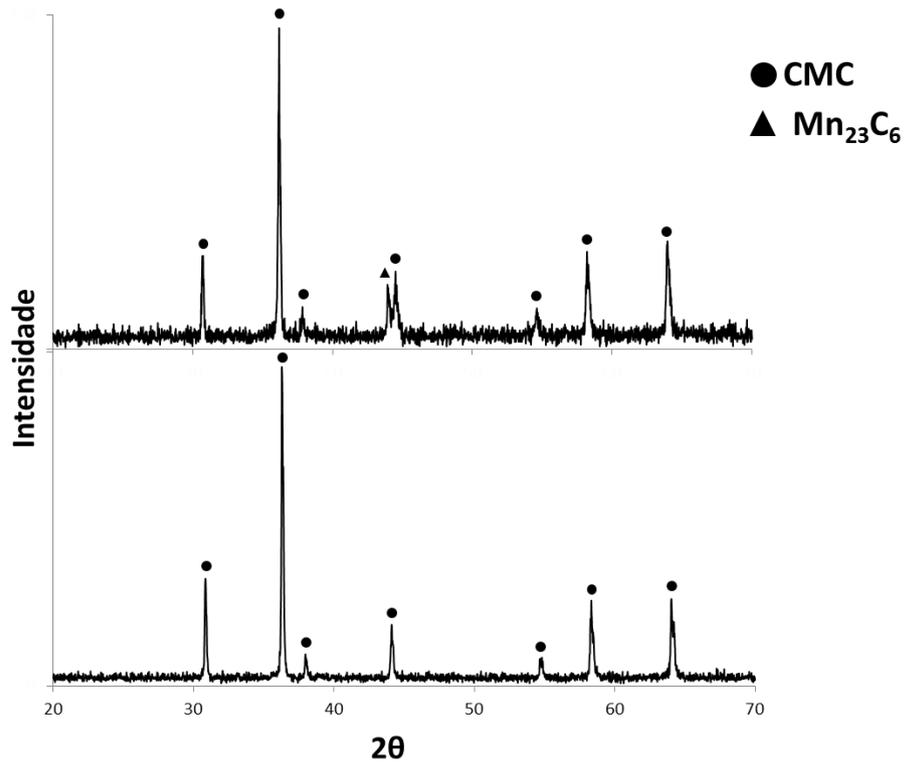


Figura 3: Padrões de DRX obtidos após a calcinação.

Através das imagens obtidas no MEV, mostradas na Figura 4, é possível observar o aspecto morfológico microestrutural dos aglomerados. Observa-se que nas duas amostras os aglomerados possuem um aspecto esponjoso com espaços vazios na microestrutura devido à formação de gases durante a reação de combustão.

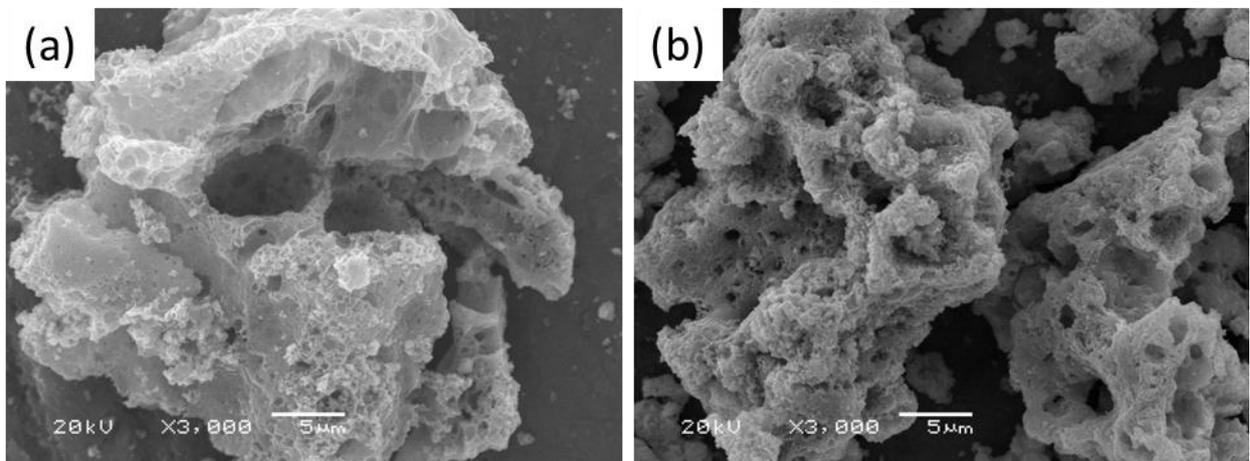


Figura 4: Micrografias de MEV dos pós (a) CMC2G e (b) CMC2S.

Na Figura 5 são mostradas micrografias de MEV com maior magnificação. Nessas imagens nota-se que os aglomerados da amostra CMC2S são mais refinados do que na amostra CMC2G. Há também uma maior quantidade de espaços vazios na estrutura dos aglomerados do pó CMC2S.

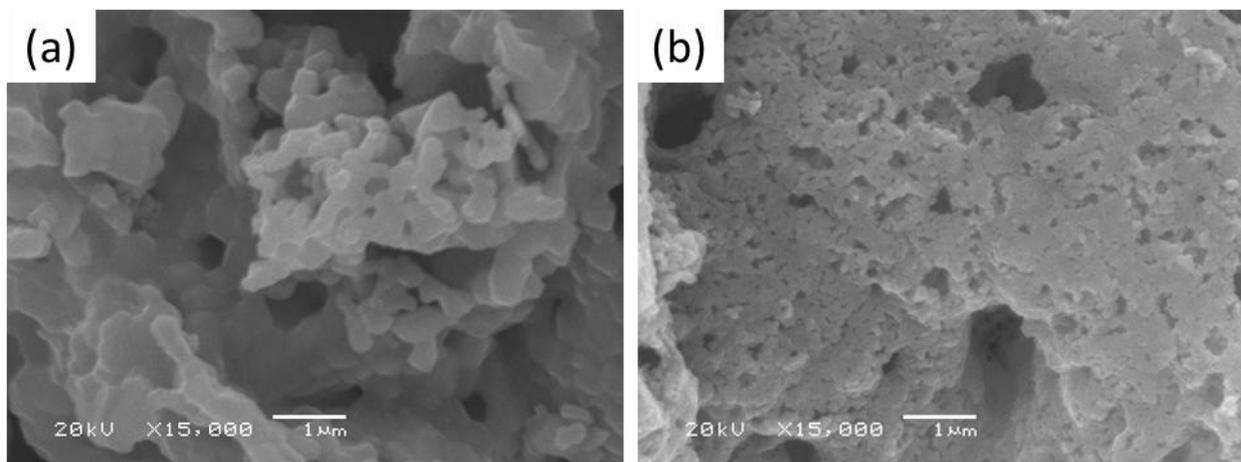


Figura 5: Micrografias de MEV dos pós (a) CMC2G e (b) CMC2S obtidas com maior magnificação.

O uso da sacarose possivelmente aumentou a viscosidade do gel antes da reação causando a retenção dos gases que evoluem da reação de combustão, tornando mais aberta a estrutura dos aglomerados da amostra CMC2S. Esse fenômeno também pode ter colaborado com um resfriamento mais rápido do pó, visto que os gases roubam calor da reação exotérmica [8]. Na amostra CMC2G os aglomerados apresentaram-se de forma mais compacta.

## CONCLUSÕES

O espínlio CMC foi obtido pelo método de reação de combustão, porém é preciso fazer a escolha correta do combustível e também submeter o material à calcinação a 1000°C. Neste estudo, apenas a sacarose (CMC2S) levou à formação de pó monofásico. Este combustível também promoveu a obtenção de aglomerados de estrutura mais aberta e fina.

## AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio do CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – Brasil.

## REFERÊNCIAS

- [1] STAMBOULI, A.B.; TRAVERSA, E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v.6, p. 433-455, 2002.
- [2] HOOGERS, G. *Fuel Cell Technology Handbook*. New York, CRC Press, 2003.
- [3] DOES, T. Fuel cell Co-generation: the future of co-generation. *Journal of Power Sources*. v.61, p. 49-51, 1996.
- [4] EG&G Technical Services. *Fuel Cell Handbook*. Morgantown, US Dept. of Energy, 2002.
- [5] LIU, H.; ZHU, X.; CHENG, M.; CONG, Y.; YANG, W. Novel Mn<sub>1.5</sub>Co<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> spinel cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Chem. Commun.* V.47, p.2378, 2011.
- [6] HOTZA, D.; COSTA, J.C.D. Fuel cells development and hydrogen production from renewable sources in Brazil. *International Journal of Hydrogen Energy*. v.33, p. 4915-4935, 2008.
- [7] JAIN, S.R.; ADIGA, K.C.; PAI VERNEKER, V.R. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. *Combustion and Flame*, v.40, p.71, 1981.
- [8] ROSE, J.W.; COOPER, J.R. *Technical Data of Fuels*, c.5. British National Committee, ed.7, Londres, 1977.

## **COMBUSTION SYNTHESIS OF COPPER DOPED COBALT-MANGANESE SPINEL**

### ABSTRACT

*Cobalt-manganese spinels have been proposed as cathodes for intermediate temperature fuel cells due to their electrochemical properties and compatibility with yttria stabilized zirconia electrolytes. Through combustion synthesis it is possible to obtain powders with high purity, varying chemical composition with effective doping, and complex structures such as spinel. In this work, copper doped cobalt-manganese spinel was synthesized by the combustion reaction, varying the type of*

*the fuel used. The powders were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. Preliminary results showed that sucrose and glycine led to the formation of the desired phase and that calcination is an important step for the obtaining of single phase powders. The spongy morphology of the agglomerates was observed and a more widely open and thinner structure was formed when sucrose was used as fuel.*

Key-words: copper-manganese-cobalt spinel, combustion synthesis, SOFC.