

## CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MICROESTRUTURAL DE CERÂMICAS CONSTITUÍDAS DE $\text{La}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{Co}_{0,20}\text{Fe}_{0,80}\text{O}_{3-\delta}$ E $\text{Ba}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{Co}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{3-\delta}$

E. Bonturim; R. A. Vargas; M. Andreoli; R. Chiba; 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-mails: ebonturim@ipen.br ou ravargas@usp.br

### RESUMO

Os óxidos  $\text{La}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{Co}_{0,20}\text{Fe}_{0,80}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF) e  $\text{Ba}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{Co}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) são estudados como cátodos nas Células a Combustível de Óxidos Sólidos. O objetivo deste trabalho é caracterizar física e microestruturalmente esses materiais. O LSCF foi sintetizado pela técnica dos citratos e o BSCF por citratos-EDTA, sendo processados nas mesmas condições. As caracterizações das cerâmicas foram realizadas por difratometria de raios X, dilatometria, microscopia eletrônica de varredura e densidade aparente, pelo princípio de Arquimedes. Por difração, confirmaram-se as presenças de fases únicas para o LSCF a 800°C e BSCF a 900°C, com estruturas ortorrômbica e cúbica, respectivamente. Por dilatometria, determinaram-se as temperaturas de sinterização, próximas de 1050°C para o BSCF e 1100°C para o LSCF. As micrografias dos sinterizados a 1000, 1050 e 1100°C por 2 horas evidenciaram a homogeneidade da microestrutura, com porosidade e, das atacadas termicamente, uma distribuição homogênea de grãos. Por densidade aparente, estimou-se a porosidade entre 20 e 30%.

Palavras-chave: Células a Combustível, óxido sólido, cátodo, citratos, EDTA.

### INTRODUÇÃO

A sociedade moderna tornou-se extremamente dependente da energia elétrica, evoluindo para uma demanda muito grande, o que exige da tecnologia um avanço na capacidade de geração elétrica, sobretudo de forma sustentável <sup>(1)</sup>.

Estudos voltados para produção de energia elétrica, de forma renovável e limpa, apontam as Células a Combustível (CaC), como dispositivos promissores para compor a matriz energética da sociedade atual. Assim, torna-se importante o desenvolvimento desta tecnologia para a melhoria e o progresso do desenvolvimento sustentável <sup>(2)</sup>. Dentro desse contexto, insere-se a questão tecnológica, fortemente ligada ao desenvolvimento de processos, em particular o estudo de componentes cerâmicos que constituem as CaC <sup>(3)</sup>.

As CaC que operam em temperaturas classificadas como intermediárias e que são 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 entre 600 e 800°C, tendo como principal foco de estudos a diminuição da faixa de temperatura de operação e, desta forma, fornecendo aos seus componentes maior estabilidade térmica e química, além da compatibilidade com materiais de menor custo, sem que sua eficiência de conversão seja prejudicada <sup>(4)</sup>.

Na busca por materiais cerâmicos que atendam às características necessárias, diferentes pesquisas trouxeram uma gama de possibilidades, que vão desde as cerâmicas constituídas de terras-raras até óxidos mistos de metais alcalinos terrosos e/ou de transição, sendo os mais comumente estudados para a *ITSOFC*: NSM ( $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ), PSM ( $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ), LSCF e BSCF <sup>(5-7)</sup>.

Com o objetivo de contribuir para os estudos destes materiais, o presente trabalho tem por finalidade a caracterização física e microestrutural dos óxidos mistos LSCF e BSCF, usados como cátodos para a *ITSOFC*.

## MATERIAIS E MÉTODOS

O material particulado constituído de LSCF foi sintetizado de acordo com o Método Pechinni <sup>(8)</sup>. Os reagentes utilizados foram: nitrato de lantânio hexahidratado -  $\text{La}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; nitrato de estrôncio -  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ; nitrato de cobalto hexahidratado -  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; nitrato de ferro nonahidratado -  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , sendo todos com grau de pureza P.A. (99,98%); além de etilenoglicol -  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$  e ácido cítrico -  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ . A solução foi aquecida gradualmente até se tornar viscosa devido à liberação de água e substâncias voláteis. Em seguida, em mufla, ocorreu a etapa de poliesterificação até 300°C, por 4 horas, e calcinação à 800°C por 4 horas <sup>(9)</sup>.

A reação em fase líquida adotada para sintetizar o BSCF envolve processos de complexação em que agentes quelantes atraem os íons metálicos presentes na solução precursora, processo conhecido como Método Citrados-EDTA <sup>(10)</sup>. 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 -  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , sendo todos com grau de pureza P.A. (99,98%); além de ácido etilendiamino tetra-acético (EDTA) -  $C_{10}H_{16}N_2O_8$ ; ácido cítrico -  $C_6H_8O_7$  e hidróxido de amônio -  $NH_4OH$ . A solução foi aquecida a aproximadamente  $100^\circ C$  e agitada constantemente até a liberação de vapor de água e  $NO_x$ , deixando a mistura mais viscosa e promovendo a formação de um gel. O produto foi colocado em mufla até  $200^\circ C$ , por 5 horas, e posterior calcinação a  $900^\circ C$ , por 5 horas.

Os materiais cerâmicos foram analisados, quanto a sua cristalinidade e formação de fases, em um equipamento de Difração de raios X (DRX), marca RIGAKU<sup>®</sup>, modelo *MULTIFLEX*, utilizando radiação  $K\alpha Cu$  ( $1,54178 \text{ \AA}$ ), na faixa angular ( $2\theta$ ) de  $10$  a  $90^\circ$ , com passo de  $0,02^\circ/\text{min}$ . A morfologia dos sinterizados foi observada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com dispositivo de emissão de efeito de campo (MEV-FEG), marca PHILIPS<sup>®</sup>, modelo XL30, com o objetivo de observar a morfologia das superfícies fraturadas.

A Figura 1 representa as etapas de processamento cerâmico do LSCF e BSCF.

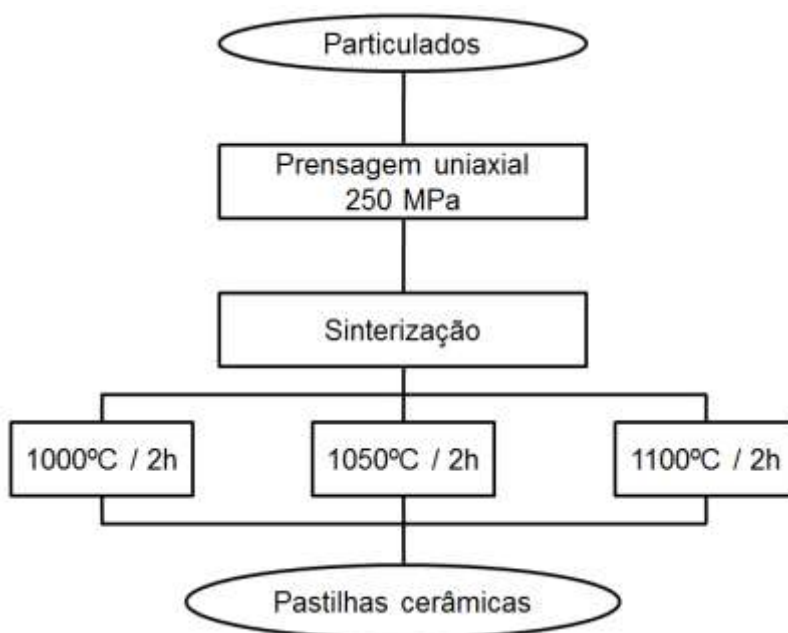


Figura 1 - Fluxograma representativo para o processamento cerâmico das amostras de LSCF e BSCF.

As pastilhas foram caracterizadas por análise dilatométrica, para verificação da retração e determinação da temperatura de sinterização mais adequada, analisadas quanto à sua cristalinidade e presença de fases secundárias por DRX. As amostras sinterizadas foram avaliadas quanto a sua densidade aparente e porosidade pelo método de imersão em água (Método de Arquimedes) e, as amostras fraturadas, foram analisadas por MEV para observação do tamanho e distribuição dos poros.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas (Figura 2) obtidos DRX apresentaram picos correspondentes à estrutura cristalina ortorrômbica do tipo pseudo-perovskita para o LSCF calcinado a 800°C por 4 horas, e estrutura cristalina cúbica do tipo perovskita para o BSCF calcinado a 900°C por 5 horas, ambas com fase única correspondente a cada óxido.

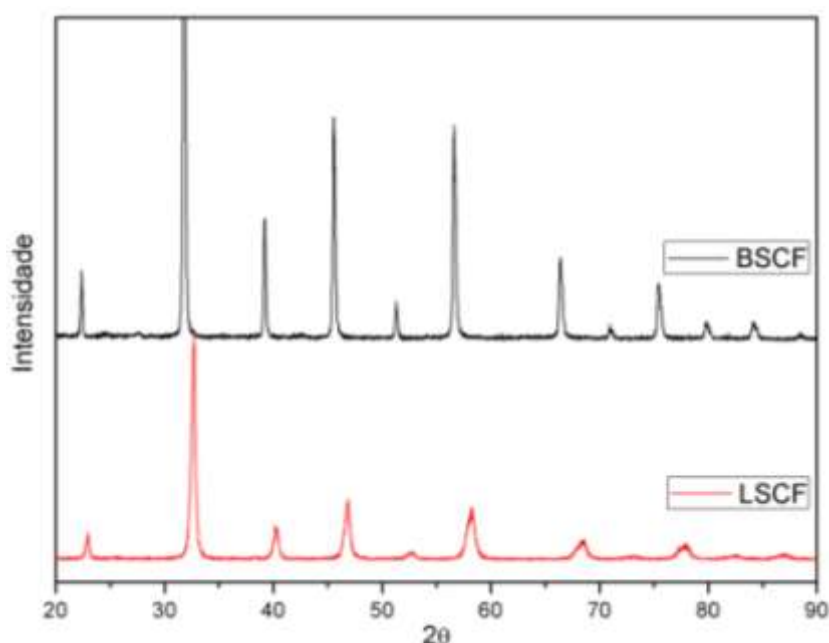


Figura 2 - Difratogramas de raios X das amostras calcinadas de LSCF a 800°C por 4h e BSCF a 900°C por 5h.

Os resultados de difração de raios X obtidos para as amostras calcinadas evidenciam a presença de fase única e cristalina dos dois óxidos mistos (Figura 2). Os resultados comprovam que após a sinterização (Figura 3), as amostras permaneceram com estrutura cristalina correspondente a cada material e sem a presença de fases secundárias.

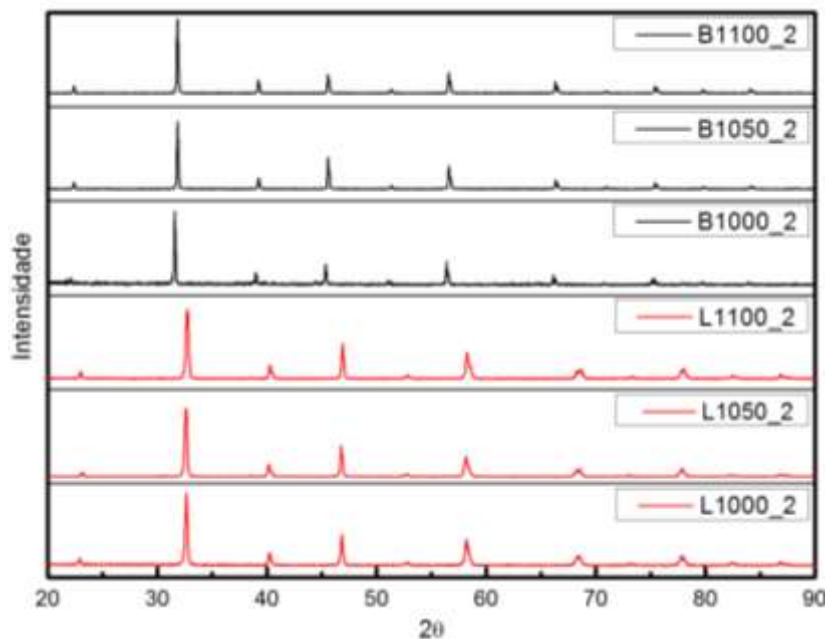


Figura 3 - Difratomogramas de raios X das amostras de LSCF (L) e BSCF (B) sinterizadas a 1000°C (L1000\_2 / B1000\_2), 1050°C (L1050\_2 / B1050\_2) e 1100°C (L1100\_2 / B1100\_2) por 2 horas.

Os resultados de retração linear das pastilhas a verde de LSCF e BSCF, conformadas por prensagem uniaxial, podem ser observados na Figura 4.

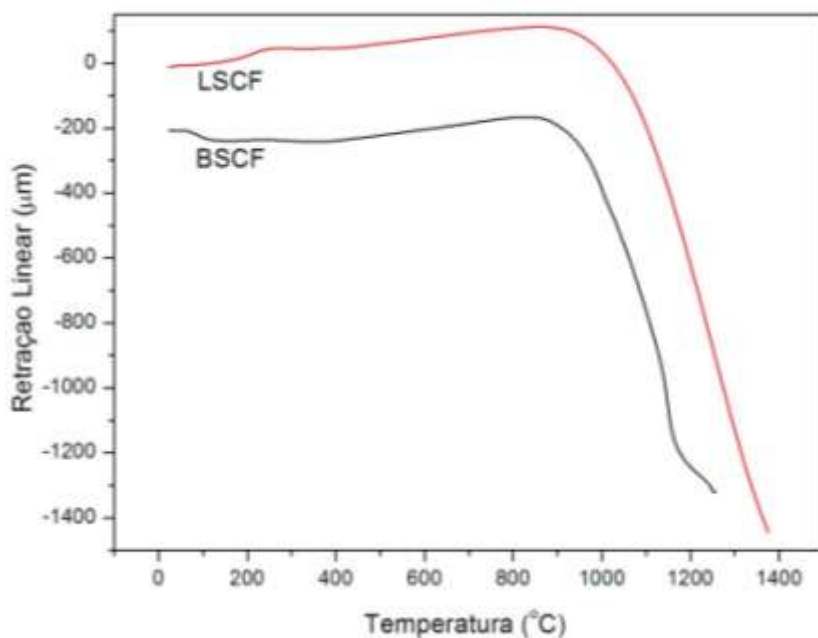


Figura 4 - Curvas de retração linear para o LSCF e BSCF.

De acordo com a Figura 4, a retração linear do LSCF se inicia em aproximadamente 900°C e a do BSCF em 850°C. Estes resultados evidenciam o início dos processos de sinterização de cada um dos materiais.

Durante a sinterização, é necessário obter corpos de prova com porosidade adequada (entre 30 e 40%) para aplicação como cátodo na *ITSOFC*. Neste sentido, de acordo com o comportamento de retração, as amostras foram sinterizadas a 1000, 1050 e 1100°C, controlando assim a velocidade dos processos difusivos de sinterização, visando manter determinada faixa de porosidade no corpo sinterizado.

Os resultados de densidade aparente, obtidos pelo Método de *Arquimedes*, além dos resultados de porosidade, calculados pelas análises de densidade, foram mostradas na Tabela 1. As densidades teóricas dos particulados, obtidas pelo banco de dados padrão *PDF2 (Powder Diffraction File)* de difração de raios X, são de 6,01 e 5,75 g.cm<sup>-3</sup> para o LSCF e BSCF, respectivamente.

Tabela 1 - Densidade aparente e porosidade das amostras de LSCF e BSCF sinterizadas a 1000, 1050 e 1100°C por 2h.

Amostra	Temperatura de Sinterização (°C)	Densidade Aparente (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidade (%)
LSCF	1000	3,42 ± 0,01	43,09
	1050	3,64 ± 0,01	39,43
	1100	4,03 ± 0,01	32,94
BSCF	1000	4,65 ± 0,01	17,37
	1050	4,90 ± 0,01	13,00
	1100	4,99 ± 0,01	11,44

Os valores obtidos de densidade aparente (pelo princípio de *Arquimedes*) e porosidade (porosidade conhecida como aberta e contendo poros interconectados) indicam diferenças significativas entre o LSCF e BSCF para as mesmas condições de sinterização utilizadas. Os resultados de densidade aparente indicam maior densificação dos corpos de prova para maiores temperaturas de sinterização, o que corrobora para a evolução dos fenômenos durante toda a sinterização. Os resultados de porosidade calculados mostram a formação de maior volume de poros nas amostras sinterizadas a 1000°C em ambas as amostras (LSCF e BSCF).

De acordo com os resultados da Tabela 1, as amostras de LSCF podem ser sinterizadas entre 1000 e 1100°C, possuindo porosidade entre 30 e 45%, sendo desse modo, adequada para aplicação como cátodo em *ITSOFC*. Entretanto, os

resultados confirmam que as amostras de BSCF, sinterizadas nas condições mencionadas, possuem uma porosidade entre 10 e 20%, não sendo adequadas como cátodo para a mesma finalidade. Com este resultado, para aumentar a porosidade do BSCF, será necessário trabalhar com temperaturas de sinterização abaixo de 1000°C e/ou tempo inferior a 2 horas.

As morfologias das superfícies fraturadas, para as amostras sinterizadas de LSCF e BSCF, podem ser observadas na Figura 5.

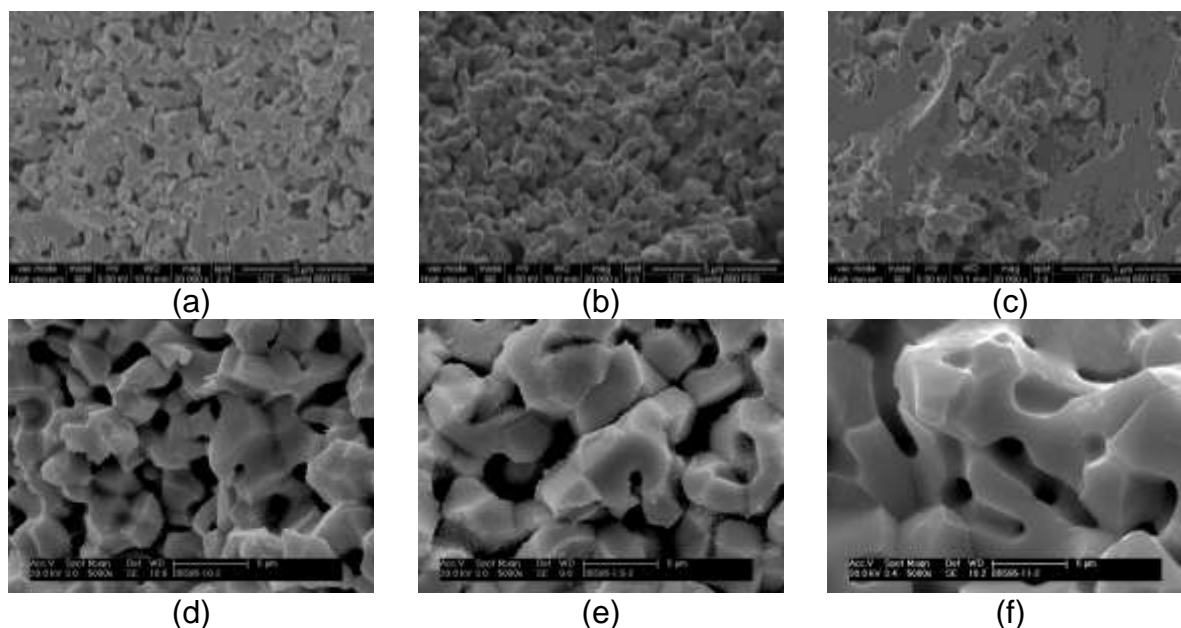


Figura 5 - Micrografias das amostras de LSCF sinterizadas a 1000 (a), 1050 (b) e 1100°C (c) e de BSCF sinterizadas a 1000 (d), 1050 (e) e 1100°C (f) por 2h.

As micrografias apresentam a morfologia de fraturas, indicando a formação de poros nos materiais e confirmando a redução da porosidade nas amostras sinterizadas em maiores temperaturas, de acordo com os resultados da Tabela 1.

## CONCLUSÕES

Os difratogramas obtidos por DRX apresentaram picos correspondentes à estrutura cristalina ortorrômbica do tipo pseudo-perovskita para o LSCF calcinado a 800°C por 4 horas, e estrutura cristalina cúbica do tipo perovskita para o BSCF, calcinado a 900°C por 5 horas, ambas com fase única correspondente a cada óxido. Os resultados comprovam que após a sinterização as amostras permaneceram com estrutura cristalina correspondente a cada material e sem a formação de fases secundárias.

Por dilatométrica, confirma-se que a retração linear do LSCF se inicia, em 900°C e a do BSCF em 850°C. Estes resultados evidenciam o início dos processos de sinterização de cada material. De acordo com o comportamento de retração, as amostras devem ser sinterizadas entre 1000 e 1100°C.

Os valores obtidos de densidade aparente indicam diferenças significativas entre o LSCF e BSCF para as mesmas condições de sinterização utilizadas. De acordo com os resultados, as amostras de LSCF podem ser sinterizadas entre 1000 e 1100°C, possuindo porosidade entre 30 e 45%, sendo deste modo adequadas para aplicação como cátodo em *ITSOFC*. Entretanto, os resultados confirmam que as amostras de BSCF possuem porosidade entre 10 e 20%, não sendo adequadas como cátodo para a mesma finalidade.

As micrografias revelaram a formação de porosidades em ambos os materiais, confirmando a redução da porosidade nas amostras sinterizadas em maiores temperaturas, sendo mais acentuada nas amostras de LSCF.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a todos os profissionais 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), do IPEN-CNEN/SP, pelas análises realizadas em seus laboratórios. Ao CNPq (Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

- (1). Dincer I. Renewable energy and sustainable development: A crucial review. *Renewable & sustainable energy reviews.*, v.42, n.2; p.157-175, 2000.
- (2). EG&G Technical Services, Parsons, Inc. *Science Applications Corporation Fuel cell handbook*. Washington: U.S. Department of Energy, 2004.
- (3). NESARAJ, A. S. Recent developments in solid oxide fuel cell technology - A review. *J. Sci. Indust. Res.*, v.69, n.3, p.169-176, 2010.
- (4). LEE, S. *et al.* Interlayer-free nanostructured  $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  cathode on scandium stabilized zirconia electrolyte for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *J. Power Sources*, v.187, n.1, p.74-79, 2009.
- (5). VARGAS, R. A. *et al.* Síntese e caracterização dos pós de  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  e  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ . Rio de Janeiro: *Matéria (UFRJ)*. v.12, p.8-21, 2007.



- (6). PARK, Y. *et al.* In situ sinterable cathode with nanocrystalline  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  for solid oxide fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energ.*, v.36, n.9, p.5617-5623, 2011.
- (7). Lee S. *et al.*  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) and  $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  (LBCF) cathodes prepared by combined citrate-EDTA method for IT-SOFCs. *J. Power Sources*, v.157, n.2, p.848-854, 2006.
- (8). PECHINI, M. P. *Method of preparing lead and alkaline-earth titanates and niobates and coating method using the same to form capacitors.* United States Patent Office nº 3.330.697, Massachusetts, USA, 1967.
- (9). LESSING, P. A. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v.68, n.5, p.1002-1007, 1989.
- (10). PATRA H. *et al.* Effect of process parameters on combined EDTA-citrate synthesis of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite. *Powder Technology.*, v.209, n.1-3, p.98-104, 2011.

## PHYSICAL AND MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF $\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{Co}_{0.20}\text{Fe}_{0.80}\text{O}_{3-\delta}$ OR $\text{Ba}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{Co}_{0.80}\text{Fe}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$ CERAMICS

### ABSTRACT

The  $\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{Co}_{0.20}\text{Fe}_{0.80}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF) and  $\text{Ba}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{Co}_{0.80}\text{Fe}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) oxides are studied as cathodes in Solid Oxide Fuel Cell. The objective of this study is to characterize physically and microstructurally these materials. The LSCF was synthesized by citrate technique and BSCF for citrates-EDTA, processed under the same conditions. The characterizations of ceramics were performed by X-ray diffraction, dilatometry, scanning electron microscopy and apparent density for Archimedes principle. According to the diffraction technique, confirmed the presence of single phases for LSCF to 800°C and BSCF to 900°C, with orthorhombic and cubic structures, respectively. For dilatometry were determined the sintering temperatures, near of 1050°C to BSCF and 1100°C to LSCF. The sintered micrographs at 1000, 1050 and 1100°C for 2 hours showed homogeneity microstructure, containing porosity and, attacked thermally, a homogeneous distribution of grains. Finally by bulk density, was estimated porosity between 20 and 30%.

Key-words: Fuel Cells, solid oxide, cathode, citrates technique, EDTA.