

CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ALTA TEMPERATURA: SÍNTESE DE MANGANITO DE LANTÂNIO

F. S. Campos; E. S. M. Seo; N. B. de Lima

Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares
Comissão Nacional de Energia Nuclear
C.P. 11049, Pinheiros, CEP 05499-970, São Paulo, S.P.
E-mail: esmiyseo@net.ipen.br

RESUMO

A necessidade de desenvolvimento de processo de geração e distribuição de energia a partir de tecnologia menos poluidora tem se tornado alvo de grande interesse nos principais centros de pesquisas de todos os países industrializados. Dentre as várias tecnologias que estão sendo exploradas, destaca-se, no âmbito de geração de energia elétrica, as células a combustível. Neste contexto, o manganito de lantânio apresenta grande potencial em sua utilização como catodo de células a combustível de óxidos sólidos (SOFC). Tal fato deve-se a sua elevada estabilidade elétrica, estabilidade química e térmica, boa aderência na superfície do eletrólito. Este trabalho visa uma contribuição ao estudo de síntese de manganito de lantânio dopado com estrôncio ($La_{1-x}Sr_xMnO_3$), pela técnica de mistura de pós. Os pós obtidos foram caracterizados por meio de distribuição de tamanho de partículas, difração de raios X, área de superfície específica, morfologia, análises térmica e química.

Palavras-chaves: células a combustível, catodo, $LaMnO_3$, cerâmica.

INTRODUÇÃO

Com o grande desenvolvimento na área de materiais nos últimos 15 anos, o desenvolvimento da tecnologia de células a combustível associado à crescente exigência de baixo impacto ambiental, tornou-se bastante promissor no cenário mundial de energia. Insere-se neste contexto as células a combustível de alta temperatura (SOFC).

As células a combustível são dispositivos que convertem diretamente a energia de ligações químicas presentes nos combustíveis em água e em energias elétrica e térmica. Esses tipos de células são constituídos por três componentes, o anodo, catodo e o eletrólito.

As vantagens das células a combustível de alta temperatura (SOFC) em relação a outros dispositivos conversores de energia são a elevada eficiência de conversão, possibilidade de construção modular, baixa emissão de poluentes, baixo nível de ruídos, produção simultânea de energia elétrica e térmica e baixa restrição quanto à localização^(1,2,3).

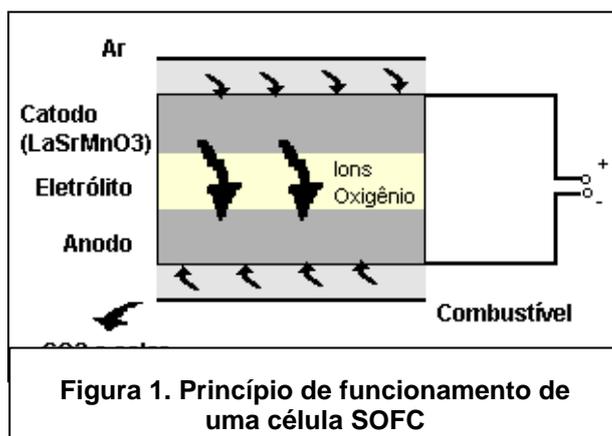
Atualmente, estes dispositivos representam uma opção real para a geração de energia elétrica em diversos segmentos de mercado. Como fontes estacionárias, integram plantas de geração e distribuição de energia de pequeno e grande porte, incluindo sistema de cogeração eletricidade/calor⁽⁴⁾. Demonstrações significativas têm atestado a viabilidade da aplicação das células tipo SOFC em unidades estacionárias na faixa de dezenas de megawatts de potência^(1,2,5,6).

As células a combustível de alta temperatura apresentam algumas características como o uso de metais não preciosos, ausência de problemas de corrosão de materiais e de gerenciamento de eletrólitos, promovem uma rápida cinética de reação e permitem reforma interna de hidrocarbonetos a serem usados como combustíveis, gerando também, como subproduto, calor que pode ser aproveitado^(1,2).

Os componentes das SOFCs mais comuns são a zircônia - ítria estabilizada (YSZ) como eletrólito, manganito de lantânio como catodo e zircônia - ítria- níquel como anodo.

A Figura 1 ilustra o funcionamento de uma célula a combustível de óxido sólido (SOFC), onde o combustível utilizado é um hidrocarboneto. No catodo ocorre a

redução do oxigênio (O_2) para íons O^{2-} , os quais, através do eletrólito, são conduzidos ao anodo. No anodo ocorre a reação destes íons com hidrogênio e monóxido de carbono para produzir água e dióxido de carbono, liberando elétrons para um circuito externo. O fluxo de elétrons do anodo para o catodo é responsável pela produção de eletricidade sob forma de corrente elétrica contínua e de baixa tensão. A voltagem desenvolvida entre os dois eletrodos não passa de 1V, resultado da diferença de potencial químico do oxigênio entre o oxidante e o combustível. ⁽¹⁾



Atualmente, o estudo das peroviskitas baseadas no sistema $LaMnO_3$ (manganito de lantânio) tem mostrado que estas substâncias são bastante viáveis para serem utilizadas como material catódico, pois exibem boa estabilidade, alta atividade catalítica na redução do oxigênio, e coeficiente de expansão térmica razoavelmente similar ao do eletrólito sólido, feito de zircônia - ítria estabilizada. A dopagem do $LaMnO_3$ com estrôncio aumenta a condutividade elétrica do material, pois ocorre o aumento de cátions Mn^{4+} , através da substituição de cátions La^{3+} por cátions Sr^{2+} ^(1,3,7). Isso torna o $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ um dos sistemas preferencialmente utilizados como material catódico para as células de óxidos sólidos^(1,3,4,5,8).

Nesse contexto, apresenta-se no presente trabalho uma contribuição ao estudo de síntese de manganito de lantânio dopado com estrôncio ($La_{1-x}Sr_xMnO_3$) pela técnica de mistura de pós. Os pós obtidos foram caracterizados quanto ao comportamento de decomposição térmica, estrutura cristalina, distribuição granulométrica, morfologia e composição química.

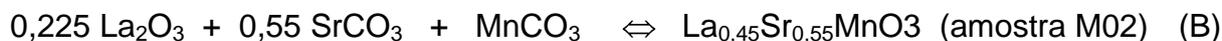
METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Reagentes

Os estudos de obtenção do Manganito de lantânio dopado e não dopado com estrôncio têm sido realizados empregando-se como matéria-prima: La₂O₃ (Aldrich) com 99.999% de pureza, diâmetro médio de partícula do pó de 1,9µm, densidade de 6,510g/cm³ e superfície específica de 28,87m²/g; SrCO₃ (Aldrich) com 99.995% de pureza, diâmetro médio de partícula do pó de 2,2µm, densidade de 3,7g/cm³ e superfície específica de 30,48m²/g; MnCO₃ (Aldrich) com 99.9% de pureza, diâmetro médio de partícula do pó de 0,5µm, densidade de 3,120g/cm³ e superfície específica de 5,18m²/g.

Método – Preparação das amostras

O procedimento utilizado para a preparação das amostras foi o método cerâmico convencional (mistura de pós). Neste procedimento, os reagentes foram misturados em almofariz de ágata em meio de álcool isopropílico por 1 hora em proporções estequiométricas de acordo com as reações abaixo mencionadas:



As amostras M01 e M02 foram secas a 80°C por 24h em uma estufa e em seguida foram calcinadas em atmosfera de argônio, utilizando um cadinho de alumina, a 1440°C por 18h.

Após a calcinação, as amostras foram moídas em almofariz de ágata, e classificadas abaixo de 400Mesh, para que os pós fossem desaglomerados.

Os pós calcinados foram caracterizados por análises de microscopia eletrônica de varredura, termogravimétricas, difração de raios X, químicas e determinação de tamanho médio das partículas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas termogravimétricas apresentadas na Figura 2, das amostras de LaMnO₃ (MO1) e La_{0,45}Sr_{0,55}MnO₃ (MO2), permitem diferenciar três etapas distintas de decomposição. Essas mudanças distintas referem-se:

- Até 200°C as misturas MO1 e MO2 são estáveis;

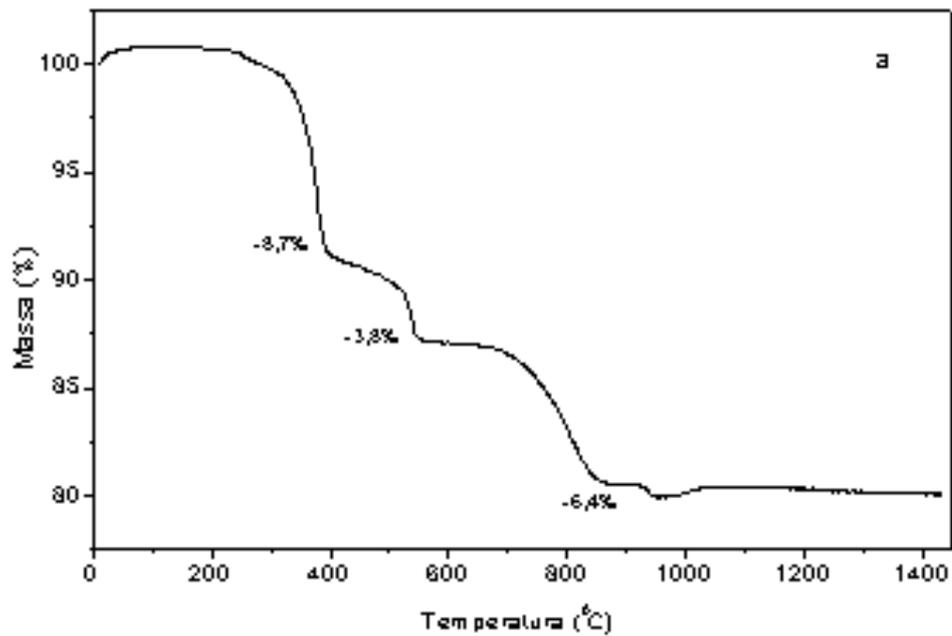
- De ~200^oC até ~400^oC: perda de massa correspondente à perda de água de hidratação, de aproximadamente 8,7% para MO1 e 5,5% para MO2;
- De ~400^oC até ~550^oC: perda de massa devido à liberação de dióxido de carbono, conseqüentemente com a formação de carbonatos intermediários. A perda em torno de 3,8% para amostra MO1 e 8,25% para MO2.
- De ~550^oC até ~1010^oC: Decomposição dos carbonatos intermediários a produto final estável LaMnO₃ e La_{0,45}Sr_{0,55}MnO₃. As porcentagens de massa perdidas são 6,4% e 10% para MO1 e MO2, respectivamente.

Considerando esses resultados, a etapa de calcinação das misturas desses pós foi realizada com acréscimos graduais de temperatura de 20 em 20^oC, a partir de 0 a 840^oC por 7h, aumento gradual de 10 em 10^oC, na faixa de 840 a 1080^oC, durante 4h, aumento gradual de 20 em 20^oC na faixa na faixa de 1080 a 1440^oC, durante 3h e à temperatura de 1440^oC permanecendo por 4 horas a fim de obter os compostos de LaMnO₃ e La_{0,45}Sr_{0,55}MnO₃ estáveis. Portanto, o tempo utilizado para uma completa síntese de manganito de lantânio com e sem dopagem com estrôncio foi aproximadamente de 18h.

Os resultados das análise química, apresentados na Tabela I, mostram que as amostras MO1 e MO2 apresentam em suas composições La e Mn e La Sr e Mn, respectivamente, em maiores concentrações, evidenciando a possibilidade de formação de compostos LaMnO₃ e de La_{0,45}Sr_{0,55}MnO₃. Tais resultados são comprovados na Figura 3, onde por difratometria de raios X pode-se identificar a formação dos compostos de LaMnO₃ e de La_{0,45}Sr_{0,55}MnO₃ obtidos por mistura de pós. Esses pós sintetizados apresentaram valores de densidade iguais a 7,16g/cm³ (M01) e 6,67g/cm³ (M02).

Tabela I. Composição Química dos pós de LaMnO_3 e $\text{La}_{0,45}\text{Sr}_{0,55}\text{MnO}_3$

ELEMENTO	LaMnO_3 (M01)	$\text{La}_{0,45}\text{Sr}_{0,55}\text{MnO}_3$ (M02)
	TEOR (PPM)	TEOR (PPM)
Ca	100	-----
Cr	< 100	<100
Cu	< 100	100
Fe	1000	300
La	493000	212000
MnO_3	503000	459000
Ni	600	300
P	200	-----
S	800	800
Si	1000	500
Sr	-----	327000
V	100	300
Zn	100	<100



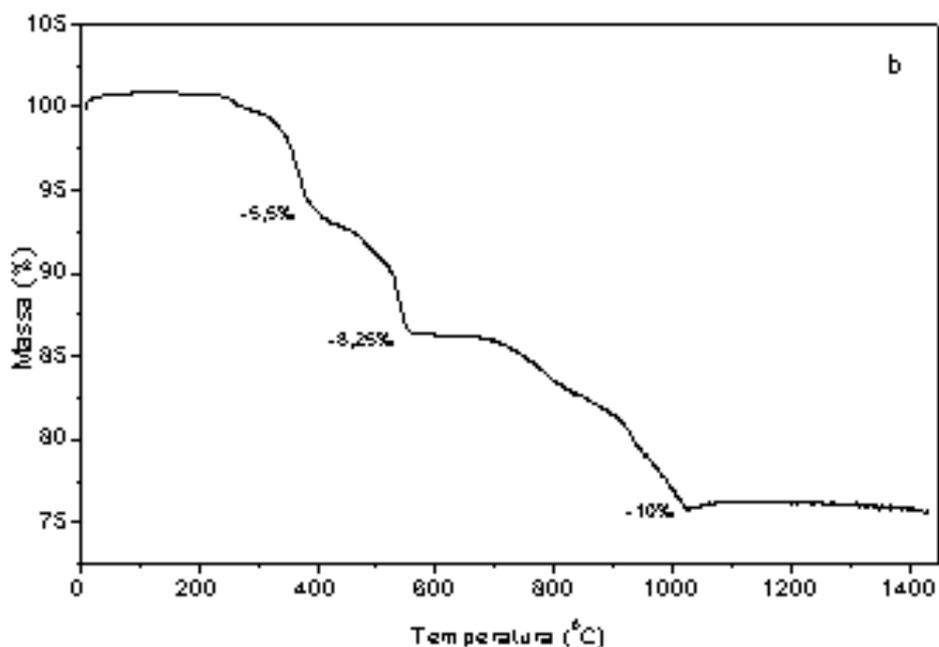


Figura 2. Curvas Termogravimétricas dos pós de LaMnO_3 (a) e $\text{La}_{0,45}\text{Sr}_{0,55}\text{MnO}_3$ (b) preparados por mistura de pós.

Os difratogramas de raios X dos compostos de LaMnO_3 e $\text{La}_{0,45}\text{Sr}_{0,55}\text{MnO}_3$ são mostrados na Figura 3. Para o LaMnO_3 , o difratograma 3a se apresenta conforme a ficha JCPDS-ICDD n° 35-1353, comprovando a formação do composto.

A caracterização do composto $\text{La}_{0,45}\text{Sr}_{0,55}\text{MnO}_3$ foi baseada no trabalho de GHARBAGE, B. et al. ⁽⁹⁾. Para essas concentrações de La e de Sr; e esperado obter uma estrutura ortorrômbica com parâmetros de rede $a=0,5454\text{nm}$, $b=0,5446\text{nm}$ e $c=0,773\text{nm}$. Os resultados obtidos utilizando o difratograma 3b foram de $a=(0,543\pm 0,02)\text{nm}$, $b=(0,546\pm 0,02)\text{nm}$ e $c=(0,771\pm 0,06)\text{nm}$, comprovando a formação de $\text{La}_{0,45}\text{Sr}_{0,55}\text{MnO}_3$.

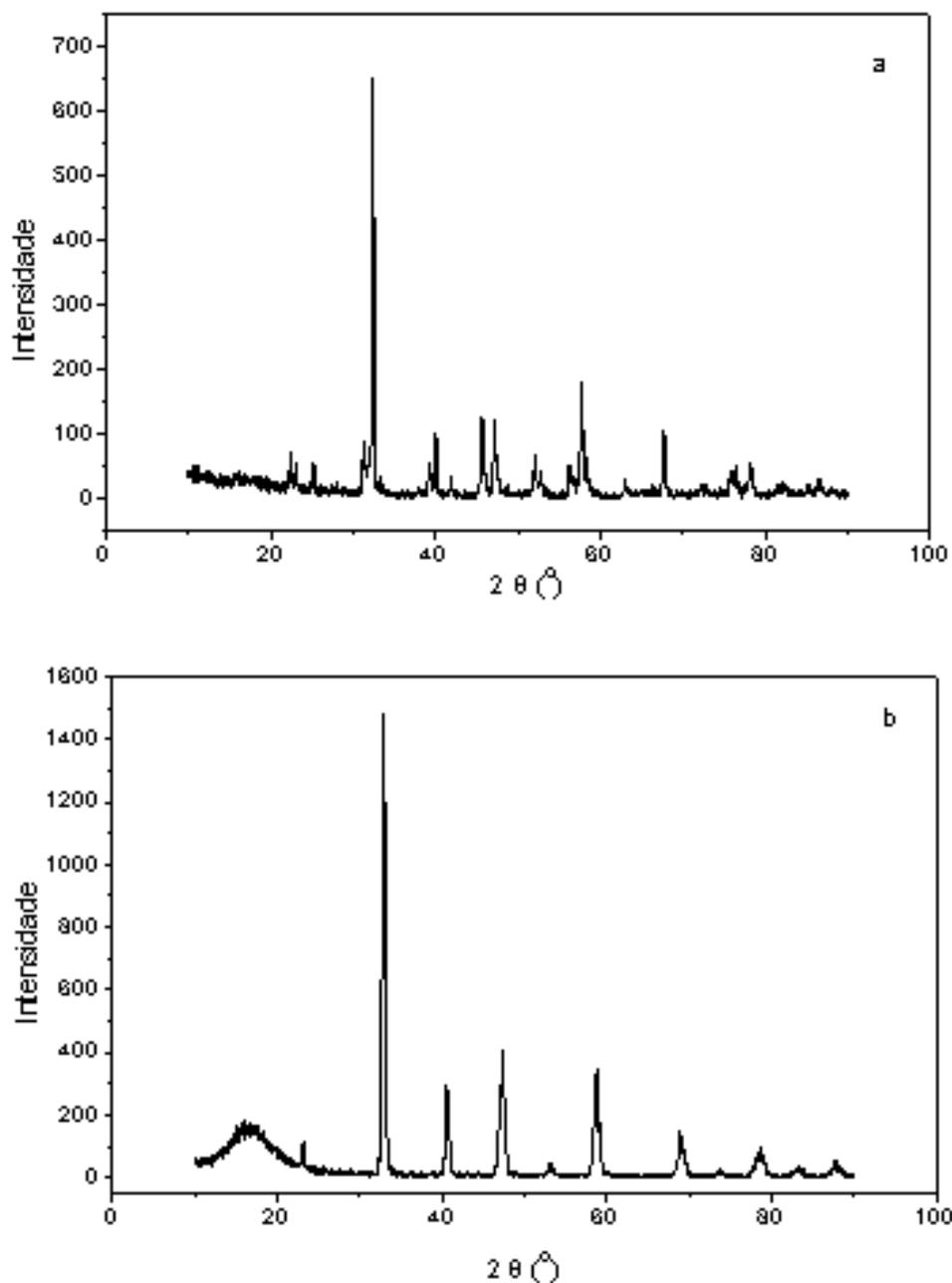


Figura 3. Difratomogramas de raios X dos compostos (a) LaMnO_3 ; (b) $\text{La}_{0,45}\text{Sr}_{0,55}\text{MnO}_3$.

Um outro aspecto observado nos resultados das características do pó obtido refere-se à distribuição granulométrica, apresentados na Figura 4, mostram que todos os pós obtidos apresentam tamanho médio na faixa de 4 a $5\mu\text{m}$. Os pesquisadores SINGANAHALLY e colaboradores⁽¹⁰⁾ obtiveram os valores de diâmetro médio dos pós na faixa de $5,4$ a $8,0\mu\text{m}$, após a calcinação à temperatura de 1350°C para as amostras de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,00, 0,10, 0,16, 0,20$ e $0,30$). Embora as amostras MO1 e MO2 apresentem os diâmetros médios bastante próximos, observa-se nas microestruturas apresentadas na Figura 5 que o tamanho

médio de grãos diminui com a adição de estrôncio, ou seja, com o aumento dos valores de x de 0,00 a 0,55. Nos estudos realizados por Katayama e colaboradores⁽¹¹⁾, para a variação de x entre 0,00 e 0,40, os resultados foram obtidos similares. A forma das partículas apresentada por esses pós mostra nitidamente que a reação de nucleação das partículas ocorreu durante a síntese na temperatura de 1440 °C, em ambiente de gás argônio.

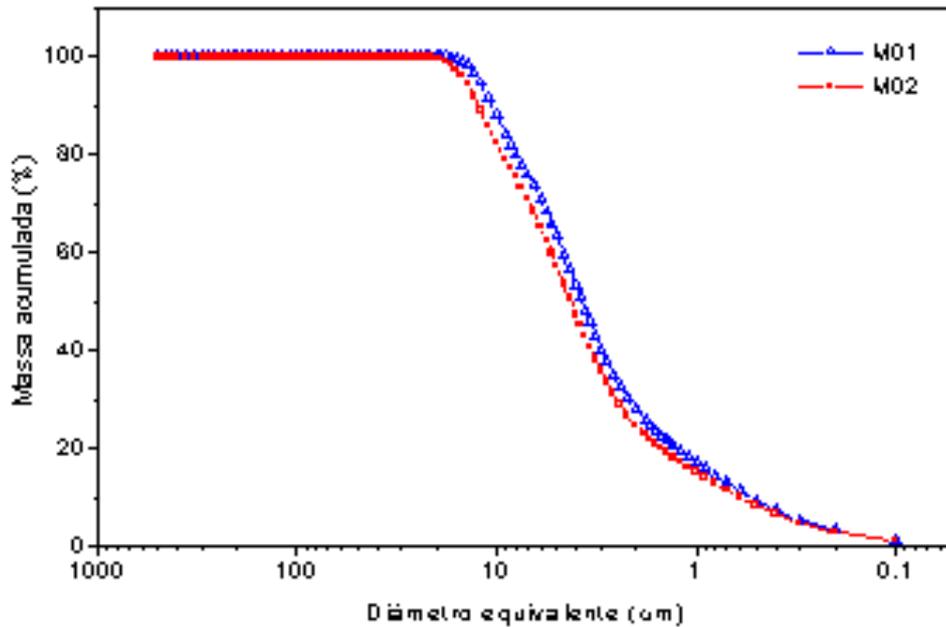
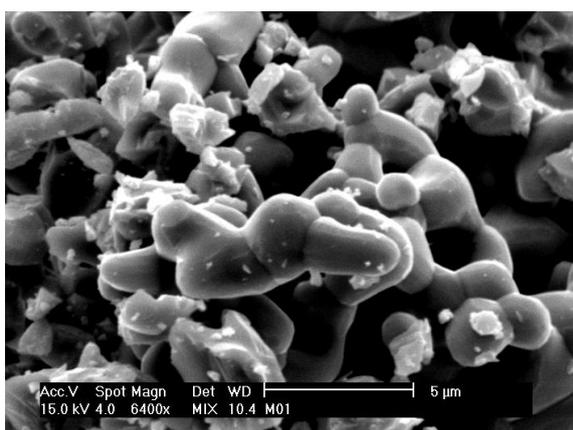
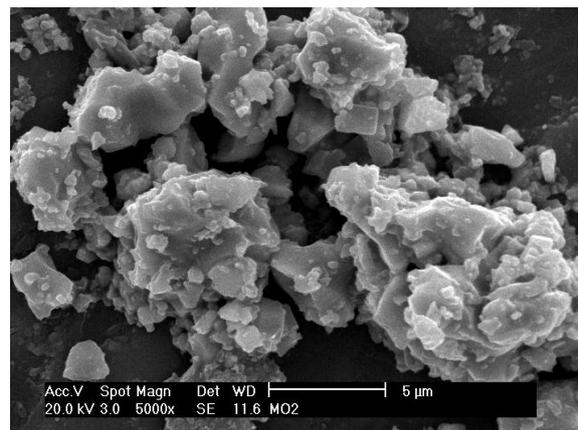


Figura 4. Curvas de distribuição granulométrica dos pós de LaMnO_3 (M01) e de $\text{La}_{0,45}\text{Sr}_{0,55}\text{MnO}_3$ (M02) obtidos pela calcinação a 1440°C.



(a)



(b)

Figura 5. Micrografias obtidas por MEV de LaMnO_3 (a) e de $\text{La}_{0,45}\text{Sr}_{0,55}\text{MnO}_3$ (b).

CONCLUSÕES

Os resultados das análises termogravimétricas permitiram observar que a formação dos compostos LaMnO_3 e $\text{La}_{0,45}\text{Sr}_{0,55}\text{MnO}_3$ estáveis se inicia à temperaturas acima de 1100°C .

Os dados de caracterização do manganito de lantânio obtido pela rota de mistura de pós mostraram que é possível a obtenção de compostos de LaMnO_3 e $\text{La}_{0,45}\text{Sr}_{0,55}\text{MnO}_3$ à temperatura de 1440°C , por 18 horas.

Verificou-se que o tamanho médio de grãos dos pós de LaMnO_3 e $\text{La}_{0,45}\text{Sr}_{0,55}\text{MnO}_3$ diminui com a adição de estrôncio.

Dando continuidade a esse trabalho, será estudada a sinterização desses pós, avaliando-se quanto ao resultado de distribuição de partículas, que possivelmente influenciará nas etapas de prensagem uniaxial e isostática dos pós.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Daniela M.A'vila, Celso V.de Moraes, Yone V.França e Solange Lima pelo auxílio nas análises de caracterização das amostras. Agradecemos também a FAPESP pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. N.Q. MINH, J.Am. Ceram. Soc.76, n3 (1993) 569.
2. T.F.FULLER, Electrochem. Soc. Interface 6, 3 (1997) 26.
3. Hydrogen as an Alternative Automotive Fuel. Fuel Cell Engines for Vehicle. Cleaner Cars. *Automotive Eng. Review*. Out.1994, Fev 1997, Jun. 1997.
4. Endereço Internet: <http://www.ttcop.cop.com/nha/thl/index.html>.
5. M. HROVAT, J. Mat Sci. Let 14, (1995) 1689.
6. H. Wendt, B. Rohland, Kerntechnik 56, 3 (1991) 161.
7. T. H. AHN, J. Mat. Sci. Let (1997) 1782.
8. I. Yasuda, M. Hishinuma, J. Solid State Chem. 123, 91996) 382.
9. B. Gharbage, M. Henaultet, T. Pagnier, A. Hammou. Mat. Res. Bull. 26, (1991) 1001.

10. T. A. Singnahally, M. Meiyappan, C. P. Kasninarh, J. Mat. Chem. 7, 12 (1997) 2499.
11. K. Katayama, T. Ishihara, H. Ohta, S. Takeuchi, Y. Esaki, E. Inukai, J. Ceram. Soc. of Japan, 11 (1989) 1327.

HIGH-TEMPERATURE FUEL CELL: SYNTHESIS OF LANTHANUM MANGANITE

ABSTRACT

The needs for development of generation process and distribution of electricity starting from pollution-free technology have been objective of interest in the main centers of research. In this wide range of technologies candidates that come being explored, fuel cell stand out the generation of electric energy. In this context, the lanthanum manganite present great potential in its high electric stability, chemical stability, thermal stability and good adherence in the surface of the electrolyte. This work presents a contribution to the study of synthesis of lanthanum manganite doped with strontium (LaSrMnO₃), using a technique of mixture of powders. The powders were characterized by distribution of particle size, X ray diffraction, specific surface, morphology, thermal and chemical analysis.

Key words: LaMnO₃, ceramic, fuel cell, cathode.