



## OBTENÇÃO DO MATERIAL CATÓDICO DAS CÉLULAS COMBUSTÍVEIS SOFC PELA TÉCNICA DE MISTURA DE PÓS

A. C. Köhler; N. B. de Lima; E. S. M. Seo  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN  
Travessa R, nº 400. São Paulo/SP  
Tel.: 38169364 Cep: 05508-900  
E-mail: esmiyseo@net.ipen.br

### RESUMO

*O estudo da síntese de composições de manganito de lantânio dopado com estrôncio ( $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ) em desenvolvimento no IPEN, visa sua utilização como material catódico em células combustíveis estacionárias (SOFC). Este material é de grande atratividade como catodo devido a sua excelente performance eletroquímica, estabilidade química e térmica e boa compatibilidade com o eletrólito. No presente estudo avaliou-se a influência das concentrações dos elementos na composição química utilizando óxido de lantânio puro (99,99 %), concentrado de óxido de lantânio (71,8 %), utilizando estrôncio como dopante. A composição  $La_{(0,60-0,70)}Sr_{(0,40-0,30)}MnO_3$  foi determinada por difratometria de raios X e o tamanho de grão dos pós analisado apresentou em todas as amostras uma diminuição com a adição do dopante.*

Palavras-chaves: Síntese, manganito de lantânio, células a combustível, SOFC, catodo.

## INTRODUÇÃO

A necessidade de desenvolvimento de processos de geração e distribuição de energia a partir de tecnologias menos poluidoras constitui-se numa tendência mundial. Dentre a ampla gama de tecnologias candidatas que vêm sendo exploradas, destacam-se, no âmbito da geração de energia elétrica, as células de combustível ou células a combustível - dispositivos de conversão de energia eletroquímica com baixa emissão de poluentes associada a uma alta eficiência.<sup>(1), (2)</sup>

Historicamente, a primeira célula de combustível foi construída em 1839 por William Grove. A intensificação dos interesses nas células de combustível, considerando-as como geradores de energia viáveis, somente foram observados a partir dos anos 60, quando de sua escolha pelo programa espacial dos EUA para abastecer os veículos espaciais de eletricidade e água.<sup>(1), (3)</sup>

Os principais componentes de uma célula de combustível são o ânodo onde o combustível é oxidado, o catodo onde o oxidante ( $O_2$  proveniente do ar ou puro) é reduzido, e o eletrólito. Este pode ser líquido ou sólido e tem como função impedir a combustão química direta, pois mantém separados o combustível e o oxigênio, formando uma ponte iônica entre os eletrodos, como mostra a Figura 1.<sup>(1), (4)</sup>

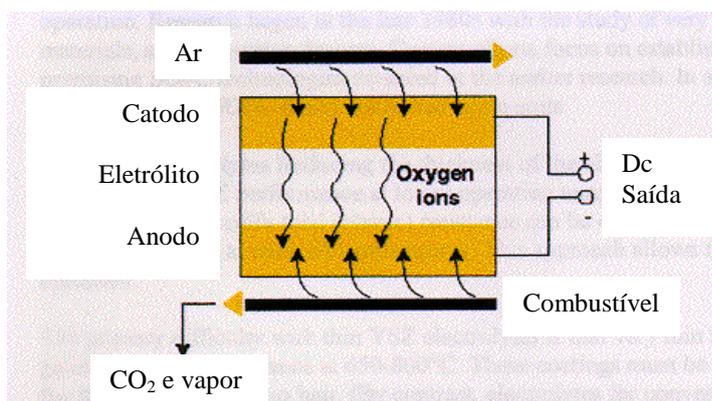


Figura 1. Princípio de funcionamento de uma célula combustível de óxido sólido (SOFC).

O desenvolvimento da tecnologia de células de combustível observado nos últimos 10-20 anos tem resultado na ampliação da viabilidade de suas aplicações, anteriormente restritas ao abastecimento de energia em veículos espaciais durante a década de 60. Atualmente, estes dispositivos representam uma opção real para geração de energia elétrica em diversos segmentos de mercado. Como fontes móveis de energia, verifica-se sua aplicabilidade na substituição de motores de combustão interna de vários meios de transporte terrestres e marítimos; como unidades estacionárias, integram plantas de geração e distribuição de energia de pequeno a grande porte, incluindo sistemas de cogeração eletricidade/calor.<sup>(1), (5), (6)</sup>



Em comparação aos processos convencionais de geração de energia, tem-se, além da significativa redução da emissão de poluentes, outras importantes vantagens, como, possibilidade de construção modular, baixo ruído de operação, e mínima restrição de espaço. Genericamente, os maiores desafios para a imediata utilização das células de combustível são os altos investimentos iniciais, além das elevadas taxas de corrosão e problemas de compatibilidade de materiais.<sup>(1), (4), (6)</sup>

A célula de combustível tipo SOFC, objeto do presente estudo, opera a temperaturas de 850 °C a 1000 °C, e apresenta um excepcional potencial para geração de energia devido à simplicidade do arranjo do sistema e a disponibilidade de utilização da energia térmica gerada como subproduto do processo. Demonstrações significativas têm atestado a viabilidade da aplicação das células tipo SOFC em unidades estacionárias na faixa de até dezenas de megawatts de potência.

O presente trabalho tem por objetivo apresentar o estudo da síntese do material catódico ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ), o qual constitui como um dos eletrodos da célula a combustível tipo SOFC.

O material catódico, em estudo, deve atender requisitos como elevada estabilidade elétrica, estabilidade química e térmica, compatibilidade com o eletrólito sólido, porosidade adequada, e boa aderência na superfície do eletrólito. As perovskitas baseadas no composto  $\text{LaMnO}_3$  (manganito de lantânio) exibem melhor estabilidade e coeficientes de expansão térmica razoavelmente similares ao do eletrólito ( $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ ). A dopagem do  $\text{LaMnO}_3$  com estrôncio incrementa a condutividade elétrica do material, sendo o  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  um dos sistemas preferencialmente utilizados como material catódico em células de combustível tipo SOFC.<sup>(7), (8)</sup>

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Matérias primas de partida

Para preparação dos pós de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  foram utilizadas as seguintes matérias primas de partida:

- Óxido de lantânio (Aldrich) com 99,99 % de pureza, diâmetro médio de partícula de pó de 1,9  $\mu\text{m}$ , densidade de 6,51  $\text{g/cm}^3$  e superfície específica de 28,87  $\text{m}^2/\text{g}$ .
- Óxido de lantânio (nacional) com 71,8 % de pureza, diâmetro médio de partícula de pó de 1,2  $\mu\text{m}$ , densidade de 4,98  $\text{g/cm}^3$  e superfície específica de 24,82  $\text{m}^2/\text{g}$ .
- Carbonato de estrôncio (Aldrich) com 99,99 % de pureza, diâmetro médio de partícula de pó de 2,2  $\mu\text{m}$ , densidade de 3,7  $\text{g/cm}^3$  e superfície específica de 30,48  $\text{m}^2/\text{g}$ .
- Carbonato de manganês (Aldrich) com 99,99 % de pureza, diâmetro médio de partícula de pó de 0,5  $\mu\text{m}$ , densidade de 3,12  $\text{g/cm}^3$  e superfície específica de 5,18  $\text{m}^2/\text{g}$ .

### Procedimento



Para síntese de pós de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  adotou-se o método convencional de mistura de pós.

Neste procedimento, os reagentes  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  e  $\text{MnCO}_3$  foram misturados em um moinho atritor na presença de álcool isopropílico por 12 horas segundo a reação estequiométrica:



Na seqüência, as misturas A e B foram secas a 80 °C por 24 horas em uma estufa e em seguida foram calcinadas em atmosfera de argônio, utilizando um cadinho de alumina, a 1200 °C por 12 horas. Esta temperatura de calcinação foi adotada nestes experimentos pois em temperaturas superiores a 1010 °C ocorre praticamente toda a decomposição dos carbonatos intermediários à produtos finais estáveis, conforme os resultados apresentados no trabalho de SONNA CAMPOS, LIMA e SEO.<sup>(9)</sup>

Após a calcinação, as amostras foram novamente submetidas à moagem em um moinho atritor por 12 horas.

Os pós de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  obtidos por mistura de pós foram caracterizados empregando-se as seguintes técnicas: análise de microscopia eletrônica de varredura, análise de difração de raios X, análise granulométrica por sedigrafia de raios X.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Segundo os dados de literatura e os resultados obtidos da análise de difratometria de raios X, mostrados na Figura 2, determinou-se para amostras A e B, que os valores de x variam entre 0,6 e 0,7 para  $\text{La}^{+3}$  e 0,4 e 0,3 para  $\text{Sr}^{+2}$ , resultando a formação do composto  $\text{La}_{(0,60-0,70)}\text{Sr}_{(0,40-0,30)}\text{MnO}_3$  para ambas as amostras. Verificou-se também a inexistência de raios referentes aos carbonatos de manganês e de estrôncio e óxido de lantânio.

Comparando os resultados obtidos no trabalho de SONNA CAMPOS, LIMA e SEO<sup>(9)</sup>, observou-se que tanto o tipo de equipamento utilizado para a etapa de mistura (almofariz de ágata ou moinho atritor) como a temperatura de calcinação (1400 °C ou 1200 °C) podem influenciar na composição final do composto.

Nas condições adotadas de síntese não houve formação de uma segunda fase contendo  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Este é um bom resultado, pois o  $\text{La}_2\text{O}_3$  pode sofrer hidratação ao ar com a formação de um hidróxido de lantânio. Essa hidratação é indesejável para aplicações em célula combustível (SOFC), pois pode causar desintegração da estrutura sinterizada de manganito de lantânio.<sup>(8)</sup>

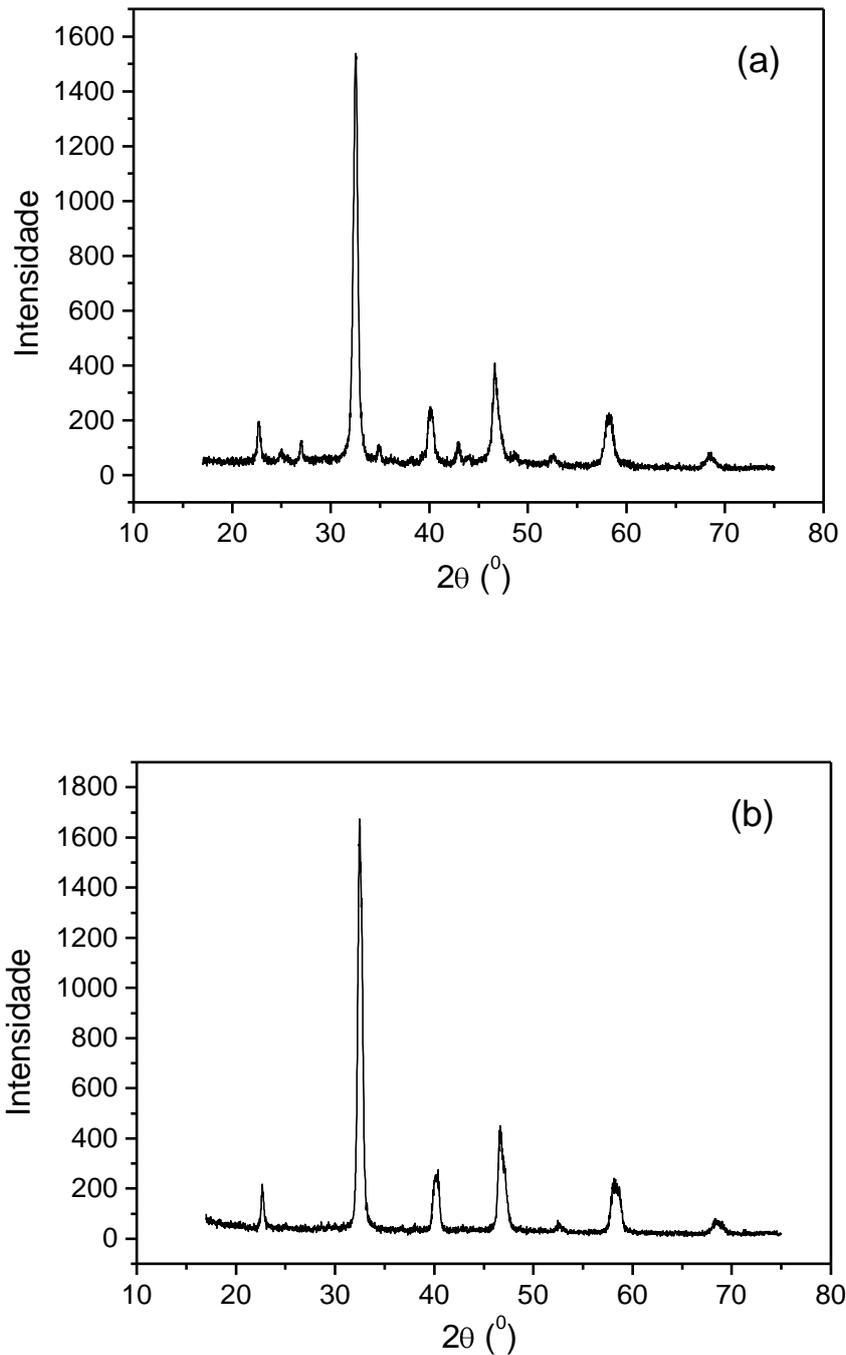


Figura 2. Difratogramas de raios X do composto  $\text{La}_{(0,60-0,70)}\text{Sr}_{(0,40-0,30)}\text{MnO}_3$ :  
(a)  $\text{La}_2\text{O}_3$  puro, (b)  $\text{La}_2\text{O}_3$  concentrado.

Quanto a determinação da distribuição de tamanho médio foi realizada por sedigrafia de raios X, cujos resultados estão apresentados na Figura 3.



Os pós obtidos apresentaram tamanho médio de 0,85  $\mu\text{m}$  (amostra A) e 1  $\mu\text{m}$  (amostra B), após a calcinação a 1200  $^{\circ}\text{C}$  e desagregação em um moinho atritor.

Comparando os dados apresentados por KAMATA e colaboradores<sup>(10)</sup> (diâmetro médio 3  $\mu\text{m}$  para eletrodo e 0,3  $\mu\text{m}$  para eletrólito), estes últimos resultados podem ser considerados ideais para utilização destes pós para a mistura com o eletrólito (por exemplo YSZ) de granulometria mais fina, para preparação de uma pasta de eletrodo e, posteriormente, conformados com o eletrólito via processo de "tape-casting".

Relacionando estes resultados com àqueles apresentados por SONNA CAMPOS, LIMA e SEO<sup>(9)</sup>, os pós desagregados em almofariz de ágata apresentaram distribuições em uma ampla faixa de tamanho (0,1  $\mu\text{m}$  a 20  $\mu\text{m}$ ). A moagem em moinho atritor, a distribuição de tamanho torna-se mais estreita (0,2  $\mu\text{m}$  a 5  $\mu\text{m}$ ).

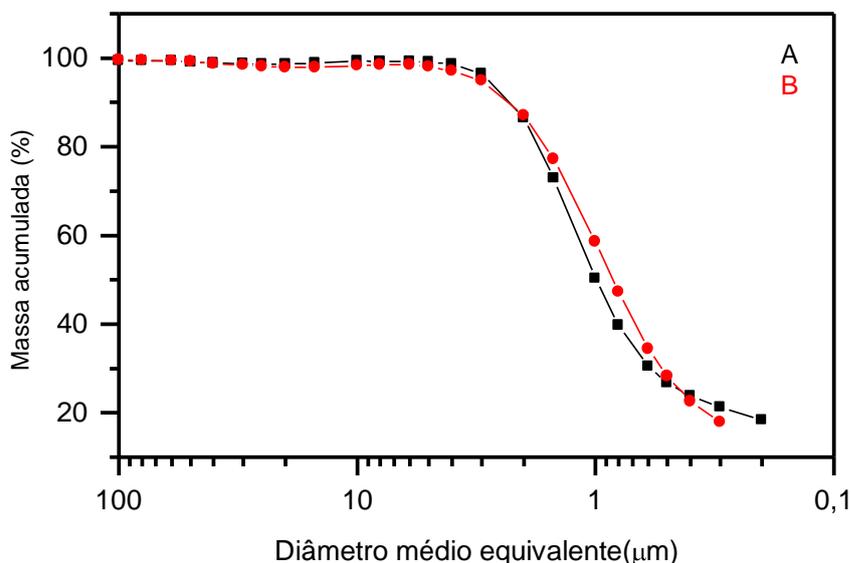
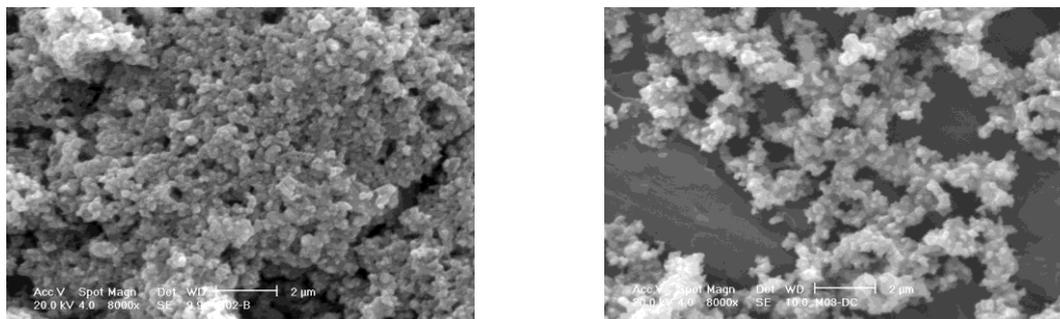


Figura 3. Curvas de distribuição granulométrica dos pós de  $\text{La}_{(0,60-0,70)}\text{Sr}_{(0,40-0,30)}\text{MnO}_3$  das amostras A e B, obtidos pela calcinação a 1200  $^{\circ}\text{C}$ .

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica apresentados na Figura 4 mostram que os aglomerados são constituídos por partículas de tamanho inferior a 1  $\mu\text{m}$ . É possível identificar a nucleação das partículas, confirmando a ocorrência da realização de síntese à temperatura de 1200  $^{\circ}\text{C}$ , em ambiente de gás argônio.



(a)

(b)

Figura 4. Micrografias obtidas por MEV partindo de  $\text{La}_2\text{O}_3$  puro (a) e concentrado nacional de  $\text{La}_2\text{O}_3$  (b).

## CONCLUSÕES

Os resultados apresentados no presente estudo permitiram estabelecer as seguintes conclusões:

- i. A calcinação à temperatura de 1200 °C permite a obtenção do composto  $\text{La}_{(0,60-0,70)}\text{Sr}_{(0,40-0,30)}\text{MnO}_3$ .
- ii. A temperatura de calcinação e o tipo de equipamento utilizado para a mistura dos reagentes influenciam na composição final do pó.
- iii. Os difratogramas mostraram a ausência de formação de  $\text{La}_2\text{O}_3$  residual após a reação de síntese, o que diminui a tendência de formação de hidróxido de lantânio.
- iv. Os diâmetros médios dos pós obtidos por esta rota contribui na etapa de processamento.
- v. As micrografias apresentadas permitiram identificar a nucleação das partículas confirmando a ocorrência de reação de síntese à temperatura de 1200 °C, em ambiente de gás argônio.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fapesp, pelo apoio financeiro concedido.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. T. Fuller, The Electrochem. Soc. Interface, (1997), pp. 26-32.
2. D.A.Hart, Financial Times Busines Limited, Julho de 1998.
3. <http://www.fuelcells.org/fuel/fctypes.shtml>.



4. N. Q. Minh, J. Am. Cer. Soc. 76, 3, (1993), pp. 565-588.
5. A. U. Dufour, J. of Power Source. 71, 1-2, (1998), pp. 19-25.
6. T. Alston, K. Kendall, M. Palin, M. Prica, P. Windibank, J. of Power Sources, 71, 1-2, (1998), pp. 271-274.
7. O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda, Solid State Ionics, 22, (1987), pp. 241-246.
8. M. Kertesz, I. Riess, D.S. Tanahuser, J. of Solid State Chem. 42, (1982), pp. 125-129.
9. F. Sonna Campos, N. de Lima, E. S. M. Seo, Anais do 44º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Águas de S. Pedro, SP., Junho de 2000, CD-ROM.
10. H. Kamata, A. Hosaka, H. Kamata, A. Hosaka, J. Mizusaki e H. Tagawa. Solid State Ionics . 106 (1998), pp.237-245.

## **SYNTHESIS CATHODE MATERIAL OF SOLID OXIDE FUEL CELL (SOFC) USING MIXTURE OF POWDERS TECHNIQUE**

### **ABSTRACT**

The study of the synthesis of lanthanum manganite doped with strontium ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ) is being developed in IPEN. The use as cathode material in fuel cells stationary is due to its excellent performance electrochemistry, chemical stability and thermal and good compatibility with electrolyte. In the present study the influence of the concentrations of the elements was evaluated in the chemical composition using pure oxide lanthanum (99,99 %), concentrated oxide lanthanum (71,8%), doped with strontium. The composition  $\text{La}_{(0,60-0,70)}\text{Sr}_{(0,40-0,30)}\text{MnO}_3$  were determined by X ray diffraction and the size of grain of the analyzed powders presented in all the samples a decrease with the addition of the strontium .

Key-words: Synthesis, Lanthanum Manganite, Fuel Cells, SOFC, Cathode.