

# SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA PEROVSQUITA $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ PARA UTILIZAÇÃO COMO CATODO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

P. H. L. Blanco, R. Muccillo, E.N.S. Muccillo  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - CCTM  
Rua do Matão, Trav. R, 400, Cidade Universitária, S. Paulo, 05508-000, SP  
e-mail: [enavarro@usp.br](mailto:enavarro@usp.br)

## RESUMO

*Células a combustível de óxido sólido são constituídas basicamente por um eletrólito sólido e por dois eletrodos também contendo materiais cerâmicos. Diversas cerâmicas perovsquitas têm sido propostas como material para catodo devido suas propriedades físicas e químicas compatíveis com o eletrólito sólido. Neste trabalho foi sintetizado o composto  $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$  que tem aplicação potencial como catodo em células a combustível de temperatura intermediária (~ 500 a ~ 750 °C), onde o eletrólito sólido é a solução sólida formada entre céria e gadolínia ou samária. O método de síntese foi o da complexação de cátions utilizando o ácido cítrico como agente complexante. A decomposição térmica do material precursor ocorre em diversas etapas até 600 °C. Após calcinação a 700 °C o material apresenta a fase perovsquita característica do  $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ . A microestrutura do material termicamente decomposto consiste de aglomerados porosos. O método de síntese permitiu obter fase única a temperaturas relativamente baixas.*

Palavras-chave: síntese de pós, óxido misto, complexação de cátions, catodo.

## INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com o esgotamento do petróleo (principal fonte de energia da atualidade) e com o meio ambiente ampliou, nas últimas décadas, em muito os estudos relacionados com fontes de energia renováveis e não poluentes. O sucesso no desenvolvimento das chamadas células a combustível, dispositivos que

têm o poder de gerar eletricidade através de reações químicas em certos combustíveis com alta eficiência, se deu em grande parte pela descoberta de materiais mais adequados, e pela otimização de certas propriedades dos mesmos. Assim, os estudos na área de materiais são de grande importância para o desenvolvimento de dispositivos de custo menor, maior eficiência, maior segurança e menor tamanho <sup>(1, 2)</sup>.

As células a combustível de óxido sólido trabalham em temperaturas altas, tipicamente entre 700 e 1000 °C, e são compostas por um eletrólito sólido (que deve ter alta condutividade iônica para conduzir íons  $O^{2-}$  do catodo para o anodo), catodo, anodo, selante e material de interconexão <sup>(3)</sup>.

Muitos estudos têm sido realizados com soluções sólidas compostas por  $CeO_2$  e terras raras, para uso como eletrólito sólido de células a combustível com o objetivo de reduzir a temperatura de operação evitando, assim, problemas decorrentes das altas temperaturas e tempos prolongados. Isto requer que novos materiais para catodo e anodo sejam sintetizados e testados <sup>(4)</sup>.

As propriedades das cerâmicas são fortemente influenciadas pelas características dos pós tais como tamanho das partículas, morfologia, pureza e composição química, e tais características variam com a técnica escolhida para a síntese.

Dentre as diversas técnicas de solução empregadas para a obtenção de pós cerâmicos, a técnica de complexação de cátions <sup>(5)</sup> permite sintetizar materiais com elevado controle estequiométrico sendo este fator de grande importância quando o objetivo é preparar óxidos mistos com composições definidas de cada cátion. Outras vantagens desta técnica são o relativamente baixo custo do processo e o elevado rendimento.

Esta técnica consiste em formar uma solução contendo os cátions de interesse e adicionar uma segunda solução contendo um reagente orgânico complexante. A solução resultante permanece sob agitação e aquecimento para desidratação até a formação de um gel transparente. A continuação do aquecimento permite desidratar completamente o gel formando uma estrutura amorfa que, após decomposição térmica, resulta no produto desejado <sup>(6)</sup>. Para muitos dos cátions de interesse o ácido cítrico atua como forte agente complexante. O ácido cítrico possui em sua estrutura três grupos carboxila e um grupo hidroxila e, assim, pode formar complexos cíclicos altamente estáveis doando para o cátion seus pares de elétrons não compartilhados.

A figura 1 mostra, a título de exemplo, a estrutura de um complexo formado entre o ácido cítrico e um cátion metálico divalente <sup>(7)</sup>

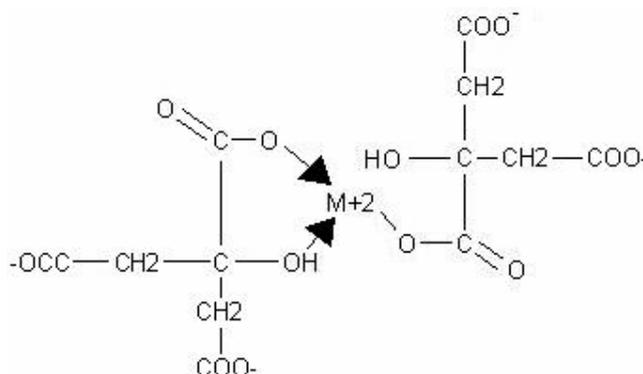


Figura 1: Estrutura formada de um complexo de ácido cítrico e um íon metálico divalente.

Dependendo do pH do meio reacional o ácido cítrico pode existir em três formas diferentes, dependendo do número de prótons dissociados dos grupos carboxila. Somente as formas totalmente dissociadas formam complexos estáveis com os cátions em solução.

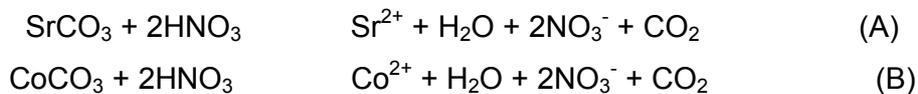
Este trabalho teve como objetivo principal a síntese e a caracterização de algumas propriedades de pós de  $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$  sintetizado pela técnica de complexação utilizando o ácido cítrico como complexante. Este material é um candidato para uso como catodo em células a combustível de óxido sólido que operam em temperaturas intermediárias.

## EXPERIMENTAL

Foram utilizados como materiais de partida carbonato de estrôncio (99%, Carlo Erba), carbonato de cobalto (99%, Alfa Aesar) e nitrato de samário (99,99%, Aldrich).

Soluções de nitrato de estrôncio e nitrato de cobalto foram preparadas adicionando ácido nítrico concentrado (65%) a uma suspensão dos respectivos carbonatos de cobalto e de estrôncio, até a total dissolução dos mesmos. Foi observado que com a adição do ácido houve liberação de gás e conseqüentemente

solubilização dos cátions na forma de nitrato. Isto se deveu à reação entre ácido nítrico e carbonato metálico, com liberação de dióxido de carbono, de acordo com as seguintes equações:



À solução contendo os dois cátions foi adicionada uma solução previamente titulada de nitrato de samário (0,355 M). O conjunto foi mantido sob agitação por 20 min. a 60 °C para homogeneização. Após a homogeneização foi adicionado ácido cítrico anidro (99,5%, Synth), foi feito ajuste do pH, e a solução transparente foi mantida sob aquecimento e agitação para eliminação do solvente. Após evaporação de grande parte do solvente houve formação do gel, o qual foi transferido para uma estufa a 70 °C e mantido por 24 h. O gel seco foi pré-calcinado em mufla a 250 °C, desaglomerado em almofariz de ágata e calcinado a 700 °C para eliminação completa de carbono e NO<sub>x</sub>, e formação da fase cristalina desejada. A figura 2 mostra o fluxograma da seqüência experimental.

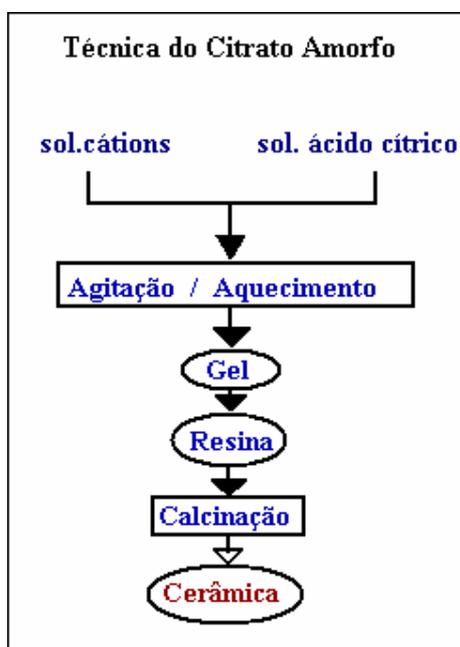


Figura 2: fluxograma das etapas de síntese.

A caracterização do material sintetizado foi feita utilizando as técnicas de análises térmicas, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X. As análises termogravimétrica e térmica diferencial foram feitas simultaneamente numa termobalança (STA 409, Netzsch) desde a temperatura ambiente até 700 °C com taxa de aquecimento igual a 10 °C/min em atmosfera de ar sintético. A observação da morfologia do gel obtido e do material após calcinação foi feita em microscópio eletrônico de varredura (XL 30, Philips) utilizando elétrons secundários. A análise estrutural do material calcinado a 700 °C foi feita em um difratômetro de raios X (D8 Advance, Bruker-AXS) na faixa angular ( $2\theta$ ) entre 20 e 80°.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 3 mostra as curvas TG e DTA do precursor seco. A perda total de massa é de 84% até a temperatura de 600 °C. Observa-se uma perda de massa relativamente pequena desde a temperatura ambiente até ~ 140 °C, relacionada com um pico endotérmico na curva DTA, devido à perda de água residual.

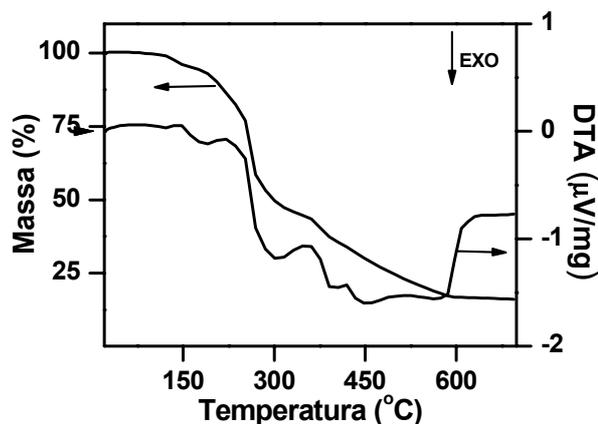


Fig. 3: Curvas TG e DTA do precursor seco.

Entre ~140 e ~ 300 °C há uma perda de massa (~50%) considerável, associada com outro pico endotérmico. Estes eventos são devidos à decomposição térmica do citrato metálico complexo. A perda de massa restante ocorre gradualmente sendo acompanhada de eventos endotérmico, devido à combustão e completa eliminação dos resíduos orgânicos. De forma similar ao que foi observado em outros trabalhos que utilizaram esta técnica, a cristalização do óxido misto ocorre

simultaneamente à liberação dos produtos orgânicos. Assim, dificilmente este processo é observado nestas curvas.

A figura 4 mostra micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura do gel seco (a) e do material decomposto termicamente (b).

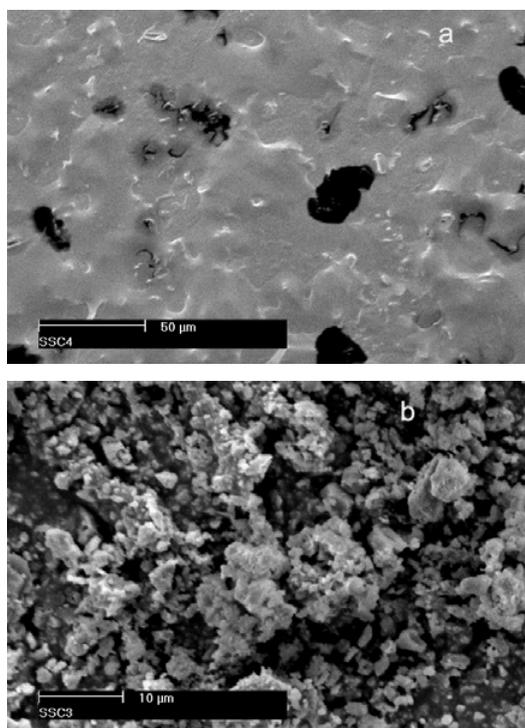


Figura 4: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura do gel seco (a) e do material decomposto termicamente a 700 °C (b).

O precursor seco tem a aparência de uma massa lisa e uniforme, mas porosa. O material decomposto termicamente a 700 °C, por outro lado, consiste de aglomerados finos ( $< 1 \mu\text{m}$ ) de partículas submicrométricas. Observa-se também que já está ocorrendo a soldagem (sinterização) das partículas devido à temperatura de decomposição utilizada.

Após calcinação a 700 °C foi realizada a análise estrutural por difração de raios X e o difratograma resultante é mostrado na figura 5. O padrão de difração de raios X é característico da fase perovskita do  $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ . Este resultado mostra que a fase desejada foi obtida pode ser obtida à baixas temperaturas por este método de síntese.

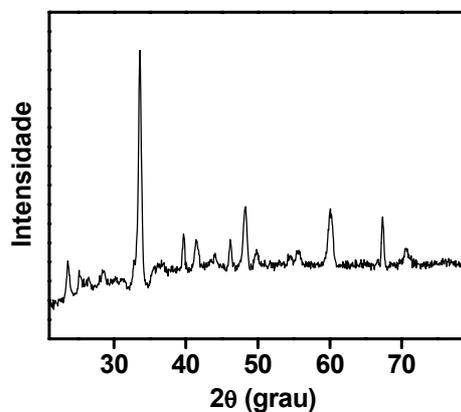


Figura 5: Difratoograma de raios X do gel calcinado a 700 °C.

## CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados pode-se concluir que a técnica de complexação de cátions mostrou ser eficiente para a obtenção do óxido misto  $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$  a baixas temperaturas com fase única. A decomposição térmica do gel precursor é relativamente simples ocorrendo continuamente até 600 °C. As partículas do material calcinado a 700 °C têm tamanho relativamente pequeno (< 1  $\mu\text{m}$ ) e formam aglomerados porosos.

## AGRADECIMENTOS

Ao E. C. C. Souza pelo auxílio na realização dos experimentos.

## REFERÊNCIAS

1. LASHTABEG, A.; SKINNER, S.J. Solid oxide fuel cells – a challenge for material chemistry. *J. Mater. Chem.* v. 16, 3161-3170, 2006.
2. FUKUNAGA, H.; KOYAMA, M.; TAKAHASHI, N.; WEN, C.; YAMADA, K. Reaction model of dense  $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$  as SOFC cathode. *Solid State Ionics* v. 132, 279-285, 2000.

3. XIA, C.; RAUCH, W; CHEN, F; Liu, M.  $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$  cathodes for low temperature SOFCs. ***Solid State Ionics*** v. 149, 2002, 11-19.
4. KOYAMA, M.; WEN, C.-J.; MASUYAMA, T.; OTOMO, J.; FUKUNAGA, H.; YAMADA, K.; EGUCHI, K.; TAKAHASHI, H. The mechanism of porous cathodes of  $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$  used in SOFC. ***J. Electrochem. Soc.*** V. 148, 2001, A795-A801.
5. COUTY, P. H.; DELMON, B.; MARCILLY, C. Patente francesa nº. 1.604.707, 1968.
6. ROCHA, R. A. Obtenção e caracterização de eletrólitos sólidos de céria-gadolínia, Tese de Doutorado, IPEN/USP, 2001.
7. KRAGTEN, J. Atlas of metal ligand equilibria in aqueous solution, John Wiley & Sons, 1978.

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THE PEROVSKITE  $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$   
FOR USING AS CATHODE IN SOLID OXIDE FUEL CELLS**

*Solid oxide fuel cells are basically constituted by ceramic materials, a solid electrolyte sandwiched between two electrodes. A number of ceramic materials with perovskite structure have been proposed to act as electrode material due to the combination of their physical and chemical properties along with compatibility with the solid electrolyte. In this work the mixed oxide  $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$  was synthesized by the cation complexation technique. This perovskite oxide has been proposed as cathode in solid oxide fuel cells that operates in the intermediate temperature range (~ 500 to ~ 700 °C). Citric acid was used as complexant agent. The thermal decomposition of the precursor material occurs in several stages up to 600 °C. After calcinations at 700 °C the mixed oxide exhibits the characteristic perovskite phase of  $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ . the microstructure of the thermally decomposed material consists of porous agglomerates. This technique allowed for obtaining a single phase material at a relatively lower temperature.*

*Keywords: powder synthesis, mixed oxide, cation complexation, cathode.*