

CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MICROESTRUTURAL DE CERÂMICAS COMO CÁTODO, CÁTODO COMPÓSITO E ELÉTRÓLITO PARA *ITSOFC*

R. A. Vargas; E. Bonturim; M. Andreoli; R. Chiba; E. S. M. Seo
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 - Universidade de São Paulo (USP) - São Paulo - SP
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP
Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM)
e-mail: ravargas@ipen.br

RESUMO

O óxido $La_{0,60}Sr_{0,40}Co_{0,20}Fe_{0,80}O_{3-\delta}$ (LSCF), e a mistura com $Ce_{0,90}Gd_{0,10}O_{1,95}$ (CGO), são utilizados como cátodo e cátodo compósito (LSCFCGO) da Célula a Combustível de Óxido Sólido de Temperaturas Intermediárias (ITSOFC). Neste sentido, o trabalho contribui para o estudo da síntese e conformação destes materiais. O LSCF foi obtido pela técnica do citratos, o compósito por mistura mecânica, e as cerâmicas por prensagem uniaxial e sinterizadas entre 1100 e 1200°C, para o compósito e o cátodo, e 1500°C para o eletrólito. As cerâmicas foram caracterizadas por difratometria de raios X, densidade aparente e microscopia eletrônica de varredura. De acordo com os difratogramas, o LSCF possui estrutura cristalina ortorrômbica e o CGO estrutura cristalina cúbica. As micrografias confirmam que o CGO possui densidade superior a 92% da teórica, sendo suficiente como eletrólito, e as cerâmicas de LSCF e LSCFCGO possuem porosidades (>30%) e espessuras adequadas para aplicações nas células unitárias da ITSOFC.

Palavras-chave: células a combustível, óxido sólido, cátodo, compósito, eletrólito.

INTRODUÇÃO

Recentemente, existem esforços significativos para o desenvolvimento das Células a Combustível de Óxido Sólido de Temperaturas Intermediárias (do inglês: *Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells - ITSOFC*). Quando se operam estes dispositivos em temperaturas consideradas intermediárias (entre 500 e 700°C), reduz-se a degradação dos componentes constituintes e se prolonga a vida útil do sistema, além de aumentar a quantidade de materiais que podem ser utilizados^(1,2).

Para este tipo de célula a combustível, podem ser utilizados materiais mais baratos como o aço inoxidável. No entanto, a diminuição da temperatura de operação reduz a condutividade iônica no eletrólito e a cinética de transportes dos gases e elétrons nos eletrodos, influenciando o desempenho final do dispositivo. Para reduzir a resistência no eletrólito, uma prática comum é diminuir sua espessura⁽²⁾ ou introduzir uma fonte de condução iônica elevada, tais como os óxidos de cério dopado com gadolínio ($\text{Ce}_{0,90}\text{Gd}_{0,10}\text{O}_{1,95}$ - CGO) ou samário ($\text{Ce}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{O}_{1,95}$ - CSO)^(3,4). Além disso, para desenvolver um dispositivo *ITSOFC* com alto desempenho eletroquímico, é desejável diminuir resistências às polarizações^(2,3).

A *ITSOFC* é um dispositivo eletroquímico de geração de energia elétrica alternativa, que por meio da energia química entre as reações do hidrogênio e do oxigênio, produz energia elétrica, térmica e vapor de água⁽¹⁾.

A célula unitária deste dispositivo é composta por três materiais cerâmicos nomeados de cátodo, eletrólito e ânodo. O material normalmente utilizado como cátodo é o óxido misto $\text{La}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{Co}_{0,20}\text{Fe}_{0,80}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF), que possui a função de reduzir o oxigênio e gerar elétrons para o circuito externo. O eletrólito utilizado é o CGO, com a função de transportar os íons de oxigênio até o ânodo. Por fim, o ânodo utilizado é um compósito de CGO, com a função de oxidar o hidrogênio, gerando corrente elétrica, energia térmica e vapor de água^(2,3). O LSCF tem sido utilizado como cátodo devido à elevada condutividade mista (eletrônica e iônica), bem como adequada atividade catalítica para a reação de redução do oxigênio (RRO)⁽³⁻⁶⁾.

Para um melhor desempenho da *ITSOFC* são necessários estudos com as células unitárias, principalmente a metade constituída entre o cátodo e o eletrólito, devido principalmente à região de contato entre o eletrólito, o cátodo e o oxigênio (*triple phase boundary* - *TPB*), responsável pela RRO. Para aumentar a condutividade iônica e eletrônica, e melhorar a atividade catalítica na região onde ocorre a RRO, uma camada funcional composta da mistura entre LSCF e CGO (LSCFCGO) é conformada entre os materiais do eletrólito e do cátodo⁽³⁻⁵⁾.

O compósito LSCFCGO auxilia na aderência entre o cátodo e eletrólito e melhora o desempenho do LSCF como cátodo principal⁽⁵⁻⁸⁾. O LSCF possui características tais como porosidade para o transporte de gases, condutividades iônica e eletrônica, estabilidade em atmosferas oxidantes e compatibilidade com o eletrólito. O eletrólito CGO deve ser denso o suficiente, possuir elevada condutividade iônica e estabilidade em atmosfera oxidante^(1,5).

Neste trabalho, os particulados de LSCF foram preparados pela técnica dos citratos e o material compósito LSCFCGO por mistura mecânica, utilizando o LSCF sintetizado com o CGO comercial. A cerâmica composta pelas camadas do cátodo, cátodo compósito e eletrólito foi caracterizada por difração de raios X (DRX), densidade aparente pelo princípio de *Arquimedes* e microscopia eletrônica de varredura (MEV) com uso de energia dispersiva (EDS).

MATERIAIS E MÉTODOS

Os substratos de CGO comercial (eletrólito) foram conformados na forma de pastilhas cilíndricas com 15 mm de diâmetro e 0,50 mm de espessura, com prensa hidráulica uniaxial e isostática. As pastilhas foram sinterizadas a 1500°C por 1 hora.

Os materiais de partida utilizados na síntese do LSCF (cátodo) foram os seguintes reagentes: $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, com purezas de 99,99% (*Aldrich*), além de ácido cítrico e etileno glicol, PA (*Merck*). Os particulados de LSCF foram sintetizados com x igual a 40% em mol de estrôncio pela técnica dos citratos, que consistiu inicialmente na mistura dos nitratos de cada elemento nas proporções requeridas com água destilada. O ácido cítrico e o etileno glicol, na razão de 60:40 em peso, foram misturados sob agitação e aquecimento a 60°C. As soluções individuais de cada precursor foram adicionadas à solução de ácido cítrico de etileno glicol sob agitação e aquecimento até 80°C. Nesta etapa, a água foi evaporada até a obtenção de um líquido viscoso. O nitrato, sob a forma de NO_x foi evaporado, ocorrendo o processo de poliesterificação, fixação e distribuição de cátions de cadeia longa e orgânica, obtendo-se uma resina. A etapa seguinte consistiu na evaporação do nitrato residual e transformação da resina durante a calcinação a 900°C por 4 horas no particulado de LSCF.

Os compósitos LSCFCGO foram preparados por mistura mecânica envolvendo os particulados de LSCF e CGO. A mistura foi moída em moinho do tipo atritor durante 4 horas e em seguida calcinada com uma taxa de 5°C/min até 500°C durante 2 horas, e depois até 900°C por 10 horas. Foram fabricadas três diferentes proporções (% em peso): 75% de LSCF com 25% de CGO (LSCFCGO31), 50% de cada (LSCFCGO11) e 25% de LSCF com 75% de CGO (LSCFCGO13). Para as deposições dos compósitos, utilizou-se a formação em gradiente, iniciando com o eletrólito de CGO, LSCFCGO13, LSCFCGO11, LSCFCGO31 e terminando com o filme composto somente de LSCF.

Os filmes do cátodo e cátodo compósito foram preparados por *wet powder spraying* sobre o substrato do eletrólito. As suspensões foram preparadas em etanol, com ligante e dispersante orgânicos, para a estabilização dos particulados de LSCF ou LSCFCGO. Foram utilizados 69% (em peso) de LSCF ou LSCFCGO em etanol, com 4% (em peso) de polietilenoimina (PEI) como dispersante e 27% (em peso) de etilcelulose como ligante. O cátodo e o cátodo compósito foram aplicados na superfície do eletrólito usando um aerógrafo com diâmetro do bocal de 2 mm e distância até o substrato de aproximadamente 200 mm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As cerâmicas individuais sinterizadas foram caracterizadas por densidade aparente (princípio de *Arquimedes*) e DRX. O substrato CGO sinterizado, além dos filmes micrométricos de LSCFCGO e LSCF e obtidos por *wet powder spraying*, compondo a meia-célula cátodo/eletrólito foram caracterizadas por MEV e EDS.

A partir dos valores das densidades aparentes (Tab. 1) para as amostras de LSCF, compósitos LSCFCGO e CGO, foram calculadas as porosidades (em %) correspondentes de cada material nas diferentes temperaturas de sinterização.

De acordo com a Tab. 1, verificou-se que os valores de porosidades estão de acordo com a literatura ⁽⁵⁻⁸⁾. As amostras cerâmicas de LSCF necessitam de porosidade entre 35 e 40% para exercer com eficiência a função de cátodo da *ITSOFC*. De acordo com os resultados, é possível obter porosidade de aproximadamente 39% com uma sinterização a 1050°C por 1 hora e de quase 33% com uma sinterização de 1100°C também por 1 hora.

Tabela 1. Porosidades (%) das cerâmicas sinterizadas em diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	LSCF	LSCFCGO31	LSCFCGO11	LSCGCGO13	CGO
1000	43,09	-	-	-	-
1050	39,43	-	-	-	-
1100	32,94	31,49	28,07	14,95	30,47
1200	19,47	-	-	-	19,67
1300	-	-	-	-	13,30
1400	-	-	-	-	9,83
1500	-	-	-	-	5,26

As amostras dos compósitos apresentaram porosidades menores a medida que foi aumentando a quantidade de CGO em sua composição. A amostra de CGO pode ser sinterizada entre 1400 e 1500°C, para possuir uma porosidade abaixo de 10% e exercer a função de eletrólito ^(3,4).

A Fig. 1 contém os difratogramas de raios-X do filme LSCF e cerâmica CGO (A) e filmes dos compósitos LSCFCGO compósitos (B, C e D). As presenças das fases de CGO e LSCF foram confirmadas pelos difratogramas da Fig. 1 (A). Na Fig. 1 (B, C e D), confirmou-se a presença de LSCF com picos intensos de CGO. A estrutura cristalina é do tipo ortorrômbica para o LSCF e do tipo cúbica para o CGO, de acordo com a base de dados *JCPDS* N° 89-1268 e N° 75-16, respectivamente. Os padrões de DRX confirmam a relação de cada uma das fases constituintes nas diferentes composições dos compósitos LSCFCGO. Com base nestes resultados, verifica-se um gradual aumento nas intensidades dos picos correspondentes ao CGO quando comparados ao LSCF.

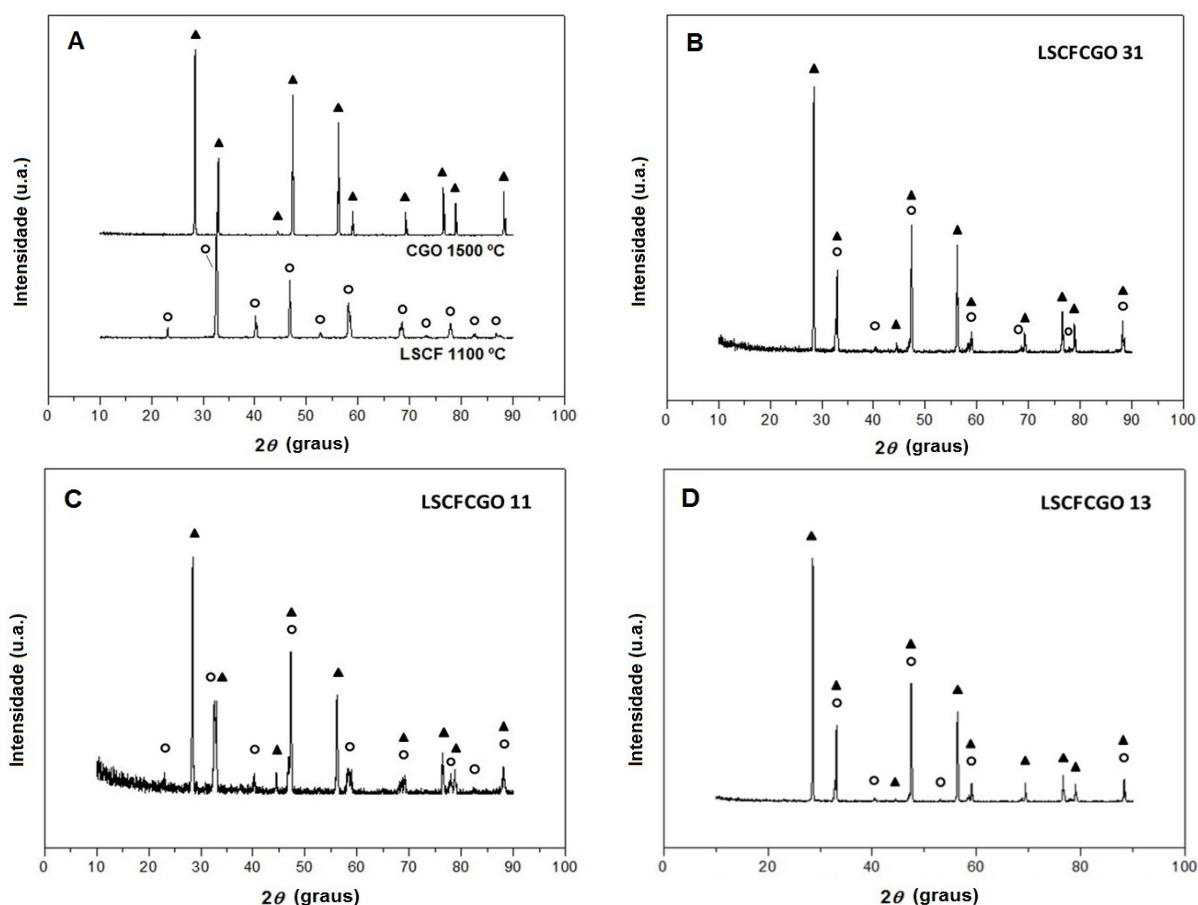


Figura 1. Difratogramas da cerâmica CGO e filmes LSCF (A), LSCFCGO31 (B), LSCFCGO11 (C) e LSCFCGO13 (D) obtidos por DRX.

As micrografias obtidas por MEV-EDS (Fig. 2 e Fig. 3) revelam às seções transversais dos corpos sinterizados e fraturados constituídos de LSCF / LSCFCGO (em gradiente) /CGO, com os seus respectivos picos característicos dos elementos químicos que constituem cada filme e do substrato.

Uma análise qualitativa permite verificar que o substrato de CGO é denso o suficiente para ser utilizado como eletrólito sólido, e os filmes de LSCF e LSCFCGO apresentam porosidade adequada e boa aderência com o eletrólito. As morfologias dos filmes constituídos de LSCF e LSCFCGO são similares à morfologia observada por Leng *et al* ⁽¹⁾, onde os filmes foram fabricados por serigrafia.

Os picos característicos dos filmes de LSCF, filmes de LSCFCGO ou substrato de CGO, obtidos por EDS, confirmam às presenças dos elementos químicos constituintes com espessura total dos filmes de aproximadamente 5 μm para o filme de LSCFCGO (Fig 2.) constituído dos três materiais compósitos e de 35 μm para os filmes de LSCF e LSCFCGO (Fig. 3). Para o filme de LSCFCGO, foram depositadas três camadas para cada compósito, enquanto que para o filme de LSCF foram depositadas um total de 12 camadas. Cada camada foi fabricada com etapas de deposições e períodos de secagem ao ar, para a obtenção da espessura requerida como cátodo para a montagem da célula unitária da *ITSOFC*.

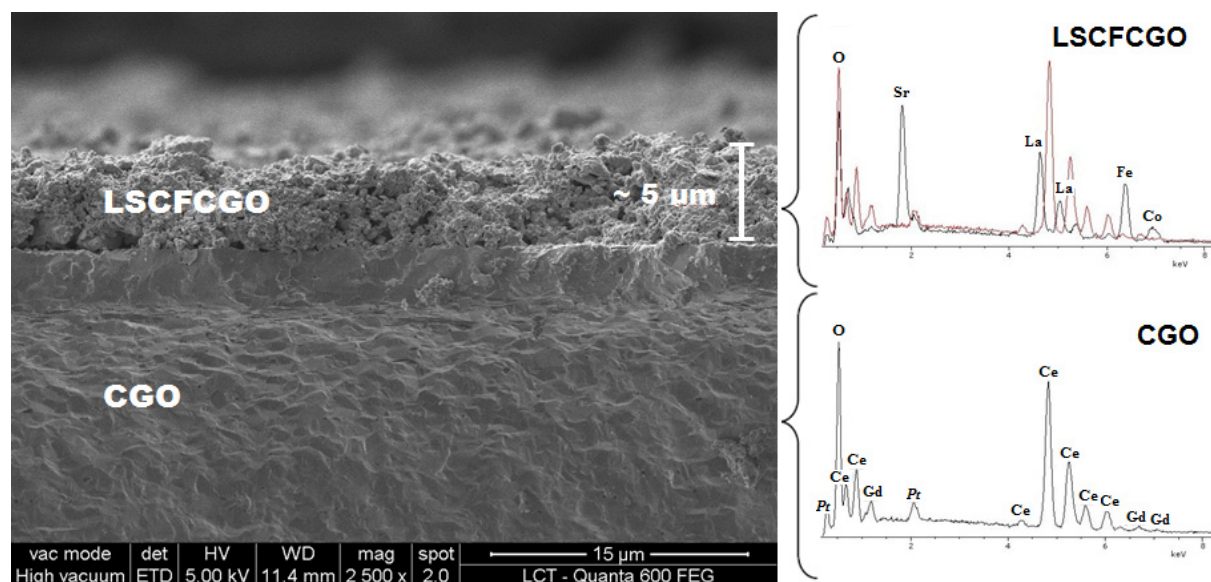


Figura 2. Micrografia da seção transversal do filme LSCFCGO sobre o substrato CGO, obtida por MEV-EDS.

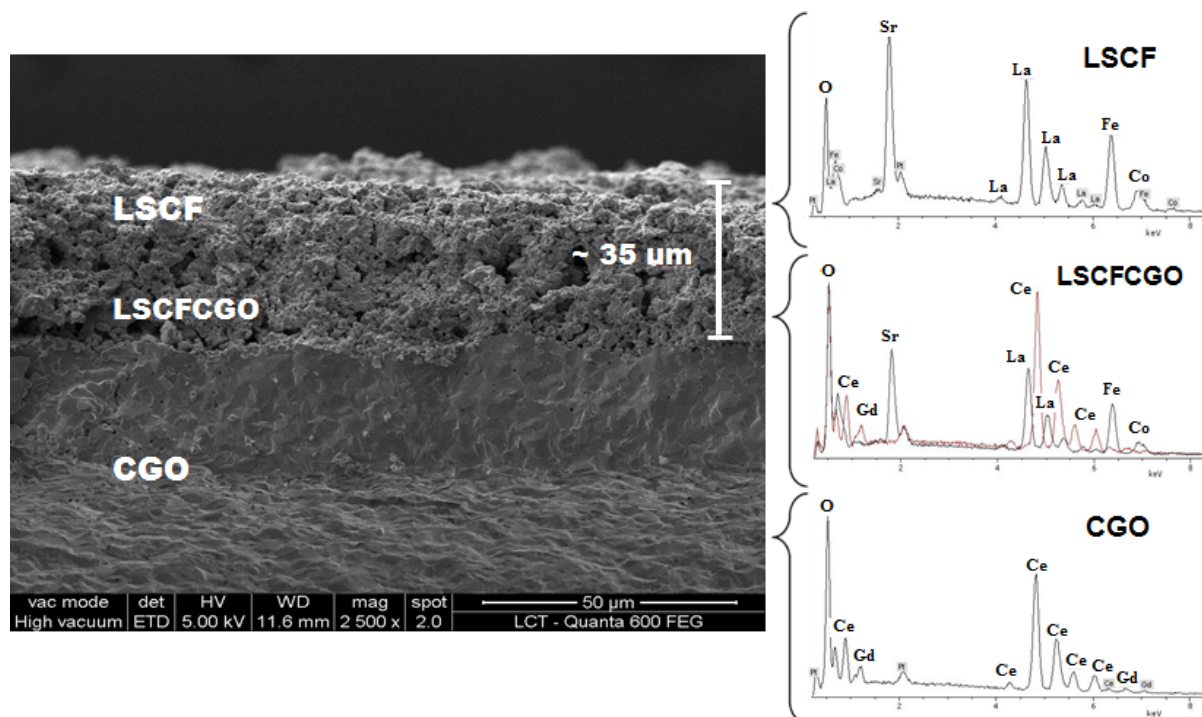


Figura 3. Micrografia da seção transversal do filme constituído de LSCF e LSCFCGO sobre o substrato CGO, obtida por MEV-EDS.

CONCLUSÕES

Os difratogramas dos filmes micrométricos de LSCF e LSCFCGO e do substrato CGO confirmaram a formação da estrutura cristalina do tipo perovskita distorcida ortorrômbica (para o LSCF) e cúbica (para o CGO).

As micrografias dos filmes confirmaram microestruturas porosas tanto para o filme LSCF (>30%) quanto para LSCFCGO, e densa o suficiente (<10%), para o substrato CGO. As presenças dos elementos químicos foram confirmadas por EDS e os filmes apresentaram espessuras de 35 μm (LSCF) e 5 μm (LSCFCGO).

A técnica conhecida como *wet powder spraying* mostrou ser adequada para a formação de filmes micrométricos e aderentes ao eletrólito, pulverizando particulados dispersos sobre a superfície limpa do eletrólito, bem como adequada para a montagem de células unitárias constituídas de cátodo/eletrólito/ânodo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro; ao Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) do IPEN-CNEN/SP e ao Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP).

REFERÊNCIAS

1. SINGHAL, S. C. Advances in solid oxide fuel cell technology. ***Solid State Ionics***, v. 135, n.1-4, p.305-313, 2000.
2. GHOUSE, M. *et al.* Preparation of $\text{La}_{(0.6)}\text{Sr}_{(0.4)}\text{Co}_{(0.2)}\text{Fe}_{(0.8)}\text{O}_{(3)}$ nanoceramic cathode powders for solid oxide fuel cell (SOFC) application. ***International Journal of Hydrogen Energy***, v.35, n.17, p.9411-9419, 2010.
3. WANG, S. *et al.* Performance of a $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3\text{-Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}\text{-Ag}$ cathode for ceria electrolyte SOFC. ***Solid State Ionics***, v.146, n.4, p.203-210, 2002.
4. LEE, S. *et al.* LSCF-SDC core-shell high-performance durable composite cathode. ***Jornal of Power Sources***, v.195, n.1, p.118-123, 2010.
5. LENG, Y.; CHAN, S. H.; LIU, Q. Development of LSCF-GDC composite cathodes for low-temperature solid oxide fuel cells with thin film GDC electrolyte. ***International Journal of Hydrogen Energy***, v.33, n.14, p.3808-3817, 2008.
6. GONG, Y. *et al.* Low temperature deposited $(\text{Ce,Gd})\text{O}_{(2-x)}$ interlayer for $\text{La}_{(0.6)}\text{Sr}_{(0.4)}\text{Co}_{(0.2)}\text{Fe}_{(0.8)}\text{O}_{(3)}$ cathode based solid oxide fuel cell. ***Journal of Power Sources***, v.196, n.5, p.2768-2772, 2011.

PHYSICAL AND MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF CATHODE, COMPOSITE CATHODE AND ELECTROLYTE CERAMICS TO ITSOFC

ABSTRACT

The $\text{La}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{Co}_{0,20}\text{Fe}_{0,80}\text{O}_{3-5}$ (LSCF), $\text{Ce}_{0,90}\text{Gd}_{0,10}\text{O}_{1,95}$ (CGO) composites and LSCF were deposited by wet powder spraying deposition method for the purpose of investigating their potential use in Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells. The interlayers are necessary between CGO electrolytes and LSCF cathodes in order to improve the performance of these materials. LSCF particles synthesized by citrate technique were calcined at 900 °C for 4 h and, their LSCFCGO composites and LSCF suspensions deposited on CGO substrate and, sintered in 1100 °C for 1 h, were formed pseudo-perovskite. The ceramics materials were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and chemical composition of different half-cells layers by scanning electron microscope with energy dispersive (SEM-EDS). The results are in agreement with the literature and indicate that route studied is adequate for crystal structures formation compatible with films the 35 μm thick total for study of conductivity between the cathode and the electrolyte.

Key-words: fuel cells, solid oxide, cathode, composite, electrolyte.