

## **OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE $Ba_xSr_{1-x}Co_yFe_{1-y}O_{3\pm\delta}$ PARA PREPARAÇÃO DE CAMADA FUNCIONAL DO ELETRODO CATÓDICO DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO IT-SOFC**

M. Lima, E. Bonturim, M. Andreoli, N.B. Lima, E.S.M. Seo.  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais - CCTM Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 - São Paulo – SP;  
CEP: 05508-000 e-mails: marih.lima@hotmail.com ou esmiyseo@ipen.br

### **RESUMO**

*A demanda mundial por energia elétrica é uma tendência crescente, desta maneira há necessidade de diversificar e buscar por novas matrizes energéticas. Insere-se neste contexto, as células a combustível de Óxido Sólido de Temperatura Intermediária (Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells - IT-SOFC), que converte diretamente a energia de reações químicas em água e em energia elétrica e também em energia térmica (calor). As células a combustível do tipo IT-SOFC por utilizarem materiais cerâmicos em sua concepção, são capazes de suportarem temperaturas até 800°C e sem perderem suas propriedades físicas, químicas, elétricas e microestruturais. O presente trabalho tem como objetivo a síntese e a caracterização do material particulado de  $Ba_xSr_{1-x}Co_yFe_{1-y}O_{3\pm\delta}$  – BSCF (variando os valores de x iguais a 0,4; 0,6 e 0,5), visando sua utilização para fabricação de componente catódico de IT-SOFC. O particulado de BSCF foi obtido por meio do método de complexação por EDTA – Citratos, que consiste nas reações de estado sólido e reações em fase líquida. A reação em fase líquida consiste no processo de complexação em que os agentes quelantes atraem os íons metálicos presentes na solução precursora. A caracterização do material particulado BSCF foi realizada por difração de raios X (DRX), Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS), Análise Química por Fluorescência de raios X (identificação dos elementos constituintes na composição), Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV (observação de morfologia e do tipo de aglomeração das partículas), e Picnometria por Gás Hélio (medidas de densidade real) e BET. Os resultados da caracterização dos particulados para a confecção do material catódico do BSCF apresentaram adequados para fabricação de componente catódico de IT-SOFC.*

Palavras chaves: Células a combustível, Cerâmico, BSCF, IT-SOFC, Energia.

## INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da tecnologia de células a combustível (CaC) vem crescendo nos últimos 40 anos, devido ao desenvolvimento na área de novos materiais e principalmente a crescente demanda por fontes de energias limpas, eficientes e descentralizadas (LINARDI, 2010). Segundo Sigh (2004), as vantagens da CaC são a possibilidade de construção modular, o baixo nível de ruídos, produção simultânea de energia elétrica e térmica, baixa restrição quanto à localização e elevada eficiência de conversão, dependendo do tipo de CaC.

A CaC que operam em temperaturas classificadas como intermediárias e, 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*), devido à sua temperatura de operação que ocorre entre 500 a 800°C, traz vantagens como a flexibilidade de utilização de materiais em sua fabricação, assim baixando o custo de fabricação (SIGH, 2004; SHAO, 2012).

Segundo Teraoka *et. al* (1984) o BSCF provém de um material que dá base para essa composição, o composto de estrutura cristalina do tipo perovskita conhecido como  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ . Há muitos compostos ternários de fórmula  $\text{ABO}_3$ , cujos cátions A e B diferem consideravelmente no tamanho, cristalizam-se em uma estrutura de arranjo cristalino do tipo perovskita, assim essa estrutura cristalina pode ser considerada uma estrutura derivada da estrutura cúbica de face centrada (CFC), onde o cátion A, maior, de valência +2 e o oxigênio, íon de valência -2, formam juntos um reticulado do tipo CFC. Já o cátion B, menor, de valência +4, ocupa os locais octaédricos na disposição do retículo CFC e tem somente átomos de oxigênio como seus vizinhos mais próximos.

Em busca por materiais cerâmicos que contribuam e atendam às características necessárias, o BSCF é um dos materiais considerado mais adequado para o funcionamento do cátodo da IT-SOFC, se sintetizada com composição química, microestrutura, atividade catalítica, condutividade iônica e eletrônica e coeficientes de expansão térmica, fundamentais para o bom desempenho da CaC de acordo com TAI *et al.* (1995); SHAO *et al.* (2014).

Com o objetivo de contribuir para os estudos destes materiais, o presente trabalho tem por finalidade a síntese e caracterização química, física e microestrutural do material particulado  $Ba_xSr_{1-x}Co_yFe_{1-y}O_{3\pm\delta}$  – BSCF (variando os valores de x iguais a 0,4; 0,6 e 0,5), afim de compara-los.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Para preparação dos particulados ( $Ba_xSr_{1-x}Co_yFe_{1-y}O_{3\pm\delta}$ ) foi utilizando Método de Complexação dos Citratos - EDTA. Para melhor entendimento é apresentado um esquema simplificado constituído de síntese e caracterização de particulados (Figura 1).

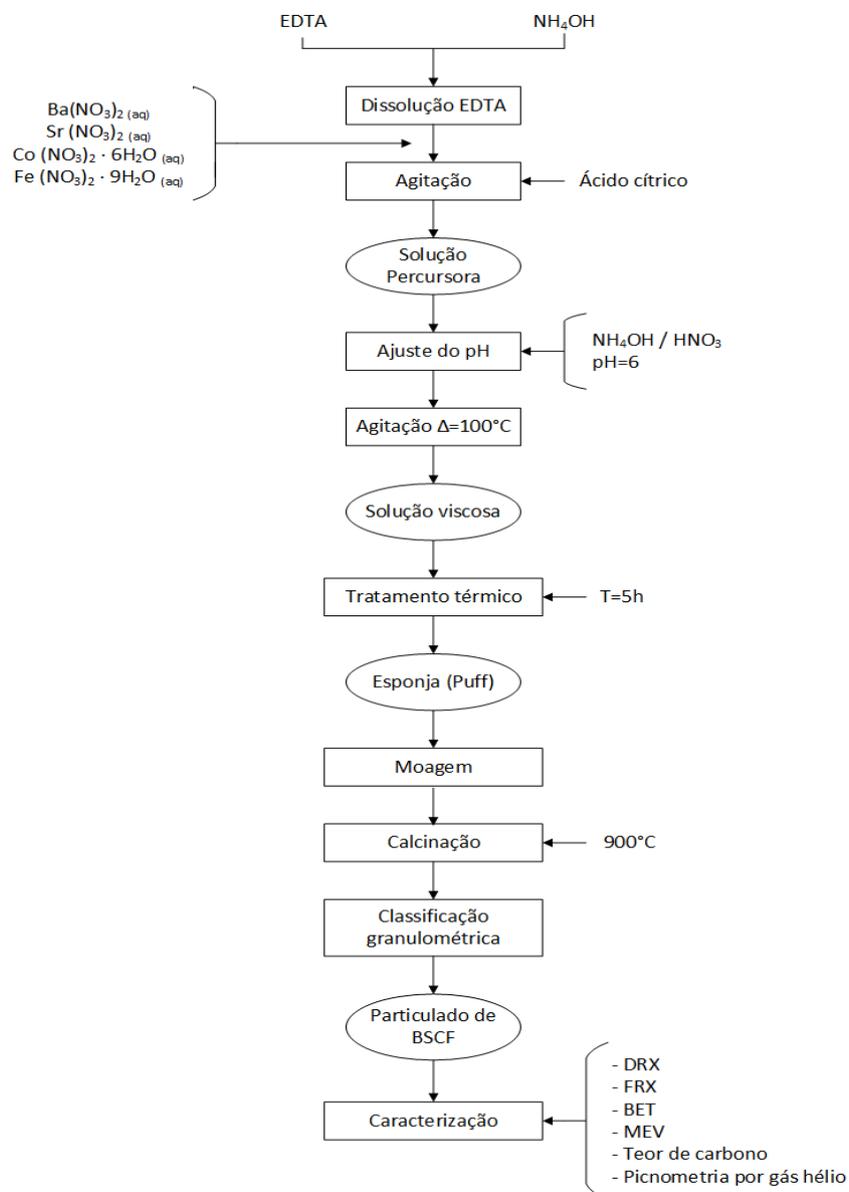


Figura 1 – Fluxograma processo de síntese via método citratos – EDTA para obtenção de particulado de BSCF

## **Materiais**

Para síntese e caracterização do  $Ba_xSr_{1-x}Co_yFe_{1-y}O_{3\pm\delta}$  foram utilizadas técnicas descritas acima, e utilizando as seguintes matérias primas:

- Água Destilada.
- Ácido Etilenodiamino tetra-acético (EDTA) –  $C_{10}H_{16}N_2O_8$  – com pureza de 99,998 % (Aldrich);
- Ácido Cítrico –  $C_6H_8O_7$  – P.A. (Merck);
- Nitrato de Bário -  $Ba(NO_3)_2$  - com pureza maior que 99,9 % (Aldrich);
- Nitrato de Estrôncio -  $Sr(NO_3)_2$  - com pureza maior que 99,9 % (Aldrich);
- Nitrato de Cobalto hexahidratado -  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  - com pureza maior que 99,9 % (Aldrich);
- Nitrato de Ferro nonahidratado –  $Fe(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$  – com pureza maior que 99,9 % (Aldrich).

## **Procedimento Experimental**

O método de síntese do particulado de BSCF adotada no presente trabalho é baseado nas reações de estado sólido e reações em fase líquida (Figura 1). A reação em fase líquida consiste no processo de complexação em que os agentes quelantes atraem os íons metálicos presentes na solução precursora, portanto o método é conhecido como método de complexação por EDTA-citrados.

De acordo com a Figura 1, primeiramente faz-se a medição mássica dos reagentes de interesse, no caso, os sais de nitrato dos respectivos cátions Ba ( $NO_3$ ); Sr ( $NO_3$ )<sub>2</sub>; Co ( $NO_3$ )<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O; Fe ( $NO_3$ )<sub>2</sub> 9H<sub>2</sub>O. As relações estequiométricas para síntese de  $Ba_{(x)}Sr_{(1-x)}Co_{0,80}Fe_{0,20}O_{3\pm\delta}$  – BSCF foram calculadas para os valores x igual a 0,4; 0,6 e 0,5. Na sequência, a medição dos agentes complexantes EDTA e ácido cítrico, na proporção 40:60 em massa e quantidade de NH<sub>4</sub>OH e NH<sub>3</sub> suficiente para ajuste do pH.

Em um béquer, o EDTA foi dissolvido com o Hidróxido de amônio - NH<sub>4</sub>OH e a adição desta base foi realizada até que atinja a completa dissolução do EDTA. Em seguida, EDTA dissolvido em NH<sub>4</sub>OH foram adicionados aos sais de nitratos solubilizados em água destilada, sob agitação. Posteriormente foi adicionada a quantidade de solução de ácido cítrico para completa mistura dos reagentes obtendo-se assim a solução precursora.

Na sequência, ocorreu o ajuste de pH da solução, de acordo com o valor de  $\text{pH} = 6$ , escolhido como padrão para a reação. De acordo com Shao *et al.*, (2012) e Patra *et al.*, (2011) a necessidade de controle de pH da solução é fundamental, pois influencia no processo de síntese, devido a variações nas propriedades de complexação dos agentes utilizados.

Após a correção de pH a solução foi aquecida a  $(100^\circ\text{C})$ , sob agitação afim de eliminar água presente na solução e posterior formação de solução viscosa (gel). Novamente a solução viscosa foi submetida ao tratamento térmico a  $200^\circ\text{C}$  por 5h em uma mufla, assim obtendo-se a esponja de BSCF. A esponja (puff) é desaglomerado, foi feita a classificação granulométrica e levado para a etapa de calcinação a temperatura a  $900^\circ\text{C}$  e por tempo de calcinação de 5h, obtendo-se o particulado de BSCF.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras foram separadas em decorrência das suas concentrações o particulado de  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3\pm\delta}$  – BSCF, nas quais ocorre a variação do X, que é igual a 0,4; 0,6 e 0,5 ou A, B e C respectivamente.

Os resultados de análises termogravimétricas - ATG e análise térmica diferencial - ADT, representados na figura 2 é referente ao material particulado obtido nas amostras BSCF 46 (A), BSCF 64 (B), BSCF 55(C). Esses gráficos apresentam a perda de massa decorrentes de reações de decomposição do material, em diferentes faixas de temperatura, o gráfico A e B são muito similares e o C apresenta algumas diferenças em relação as temperaturas diferentes em que ocorrem as reações, sendo assim observado nos gráficos:

De  $25^\circ\text{C}$  a  $150^\circ\text{C}$ , há uma pequena variação de perda de massa segundo a literatura decorrente da evaporação de água residual e umidade presente na amostra. De  $150^\circ\text{C}$  a  $250^\circ\text{C}$ , ocorreu perda de massa é menor que segundo a literatura é devido à decomposição do ácido cítrico utilizado como precursor na síntese realizada, com possível eliminação de CO e  $\text{CO}_2$ . Já no intervalo de  $250^\circ\text{C}$  a  $450^\circ\text{C}$ , ocorreu perda de massa muito acentuada (pico exotérmico), devido a diversos fatores como a liberação e eliminação de  $\text{NO}_2$  proveniente dos grupos de nitratos e de  $\text{CO}_2$ . A esta faixa de temperatura inicia-se a reação de decomposição dos complexos de EDTA. De  $450^\circ\text{C}$  a  $750^\circ\text{C}$ , ocorreu perda de massa de aproximadamente 0,65 mg, decorrente

da decomposição de nitratos à  $\text{NO}_2$  e, devido a decomposição parcial da estrutura polimérica formada pelo EDTA. De  $750^\circ\text{C}$  a  $820^\circ\text{C}$ , ocorreu outra perda de massa acentuada devido a decomposição total da estrutura polimérica formada pelo EDTA com liberação de carbono residual na forma de  $\text{CO}_2$ , além da volatilização de traços de nitrato na forma de  $\text{NO}_2$ .

A partir de  $820^\circ\text{C}$  a amostra se mostra estável sem perdas de massa.

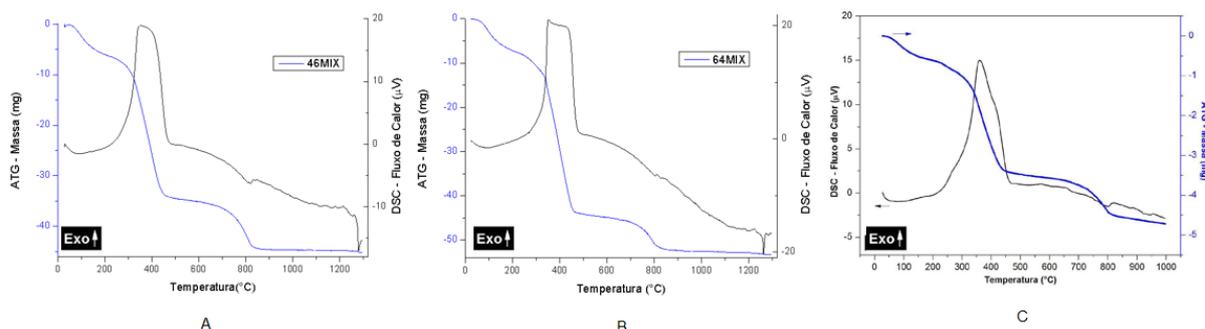


Figura 2 - Análise termogravimétrica (ATG) curva azul e Análise Térmica Diferencial – ATD curva preto. Das amostras BSCF 46 (A), BSCF 64 (B), BSCF 55(C).

Em relação as medidas de densidade apresentada na Tabela 1 as três amostras estão com os valores muito aproximado da densidade calculada por difração de raios X e pela ficha cristalográfica (PDF) do BSCF puro que é de  $D_x = 5,75$ , e o valor mais próximo é o do BSCF 55.

Tabela 1 - Resultados de densidade, área superficial específica e diâmetro médio das partículas de BSCF 46, BSCF 64 e BSCF 55, calcinados a  $900^\circ\text{C}$ .

Amostras	Densidade $\text{g.cm}^{-3}$	Área de superfície específica $\text{m}^2. \text{g}^{-1}$	Diâmetro médio da partícula $\mu\text{m}$
BSCF 46	5,33 $\pm 0,01$	20,1 $\pm 0,05$	0,051
BSCF 64	5,42 $\pm 0,01$	14,6 $\pm 0,05$	0,071
BSCF 55	5,63 $\pm 0,01$	2,91 $\pm 0,01$	0,358

A amostra do material particulado BSCF 46 é o que apresenta melhor resultado em relação a área de superfície específica, já que é o que tem a maior área superficial de  $20,1 \text{ m}^2/\text{g}$ . As três amostras foram moídas em moinho de alta energia por 4h, assim aumentando sua área superficial. De acordo com Vargas (2007) também é possível

calcular através do BET o diâmetro médio da partícula utilizando a equação (A) mostra a relação entre a área de superfície específica e o tamanho das partículas:

$$D = 6 / (\rho_t S) \quad (A)$$

Onde:

D = diâmetro médio da partícula ( $\mu\text{m}$ )

$\rho_t$  = densidade teórica do material ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

S = área de superfície específica do material ( $\text{m}^2/\text{g}$ )

As amostras BSCF 46, 64 e 55 apresentam diâmetro médio de 0,051  $\mu\text{m}$ , 0,071  $\mu\text{m}$  e 0,35  $\mu\text{m}$  respectivamente, sendo compatível com o tamanho esperado.

As amostras de BSCF foram caracterizadas utilizando a análise por fluorescência de raios X - FRX. Os resultados da sua composição elementar são apresentados em porcentagem em massa (%massa), tomando como base a massa atômica dos elementos metálicos de interesse Ba, Sr, Co e Fe, das amostras de BSCF calcinadas 900°C por 5 h, de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2 – Composição química de BSCF.

	BSCF 46 (%)		BSCF 64 (%)		BSCF 55 (%)	
	Real	Teórico	Real	Teórico	Real	Teórico
Ba	34,883	33,129	48,1221	46,882	40,20	40,21
Sr	29,084	31,703	18,832	19,940	25,66	25,65
Co	29,394	28,430	26,720	26,822	27,77	27,7
Fe	6,637	6,736	6,318	6,355	6,36	6,54

A análise química é de extrema importância, pois, podem ocorrer perdas de massa durante o processo de síntese, pré tratamento térmico e calcinação, os quais as amostras são submetidas, assim podendo influenciar nas características do material, como na formação de fase cristalina.

Os resultados da FRX reais das amostras estão muito próximos aos valores teóricos que foram calculados previamente, no qual o BSCF 55 foi o que apresentou a maior proximidade com o valor teóricos, fazendo com que essa pouca variação da porcentagem em massa garanta a formação da fase desejada do particulado.

As medidas de difração de Raios X apresentadas na figura 3, foram feitas no difratômetro marca RIGAKU®, MULTIFLEX, utilizando radiação  $K\alpha Cu$  (1,54178 Å) com identificação de fase: na faixa angular ( $2\theta$ ) de  $10^\circ$  a  $90^\circ$ , com passo de  $0,02^\circ/\text{min}$ . Os difratogramas referentes as amostras BSCF 46, BSCF 64 e BSCF 55, ficaram muito semelhantes, com picos nos mesmos pontos.

As fichas cristalográficas de números 75-426, referente a BSCF 46 e BSCF 64 e de número 01-075-6980 para BSCF 55, podemos afirmar que são estrutura cristalina cúbica do tipo Perovskita, mostrando a obtenção de composto BSCF de fase cristalina pura.

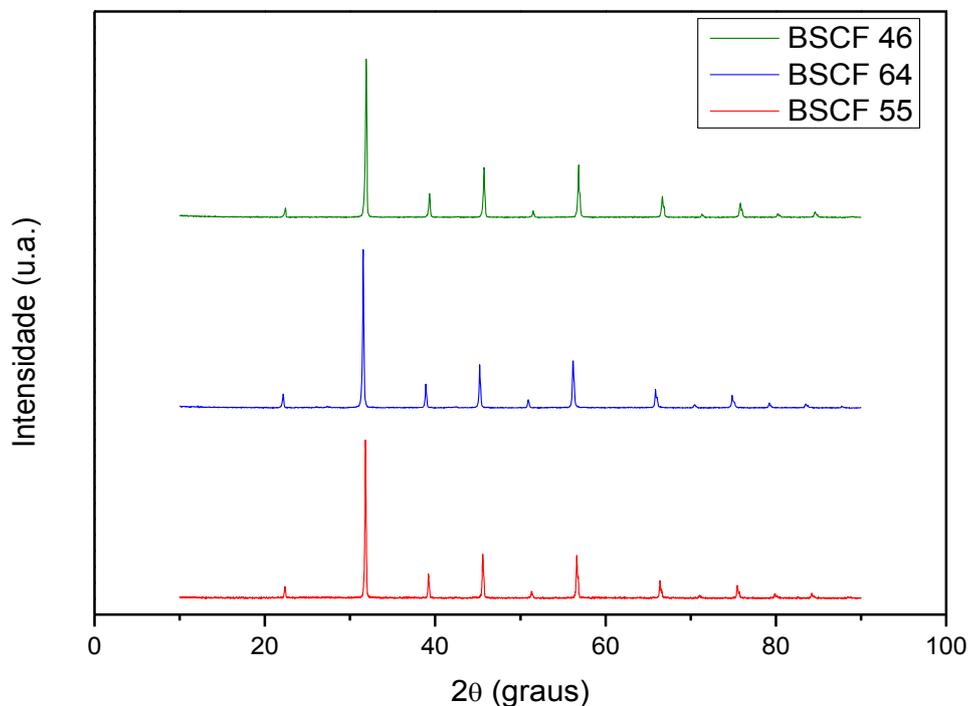


Figura 3 - Difratogramas de raios X dos particulados de BSCF46, BSCF 64 e BSCF 55, calcinados a  $900^\circ\text{C}$ .

A maior parte do carbono residual são provenientes do processo de síntese do BSCF que utiliza reagente orgânicos da reação de complexação, mas grande parte são eliminadas no processo de pré tratamento térmico e calcinação que chega a temperatura de  $900^\circ\text{C}$ . Assim os valores apresentando na tabela 3, referente as amostras representam menos de 0,20% para o BSCF 46, e 0,15% para o BSCF 65 e BSCF 55, considerada porcentagens pouco expressivas. Embora essa porcentagem

pequena possa influenciar na formação de fases secundárias como carbonatos  $\text{CO}_3^{2-}$ , termodinamicamente favoráveis na presença de íons livres de bário.

Tabela 3 – Teor de carbono residual das amostras BSCF 46, BSCF 64 e BSCF 55, calcinadas a 900 °C por 5h

Amostras	Carbono (%)
BSCF 46	0,20 ± 0,01
BSCF 64	0,15 ± 0,01
BSCF 55	0,15 ± 0,01

Nas imagens apresentadas na figura 4, vemos a morfologia dos particulados de BSCF 46 e BSCF 64 foram avaliadas por imagem no tabletop microscope TM300 Hitach, e a amostra de BSCF 55 foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As amostras BSCF 46 (a, b) e BSCF 64 (c, d) apresentam tamanhos dos particulados bastante heterogêneos com média de 2,90  $\mu\text{m}$  e 1,86  $\mu\text{m}$  respectivamente, havendo a necessidade de maior tempo de moagem das amostras. Apresentam particulados aglomerado e densos. Na amostra BSCF 55 (e, f) sua morfologia apresenta uma formação característica de particulados em início de processo de sinterização, onde há presença de pescoços (ligações) entre partículas. Também vemos característica de partes de aglomerados densos e quebrados.

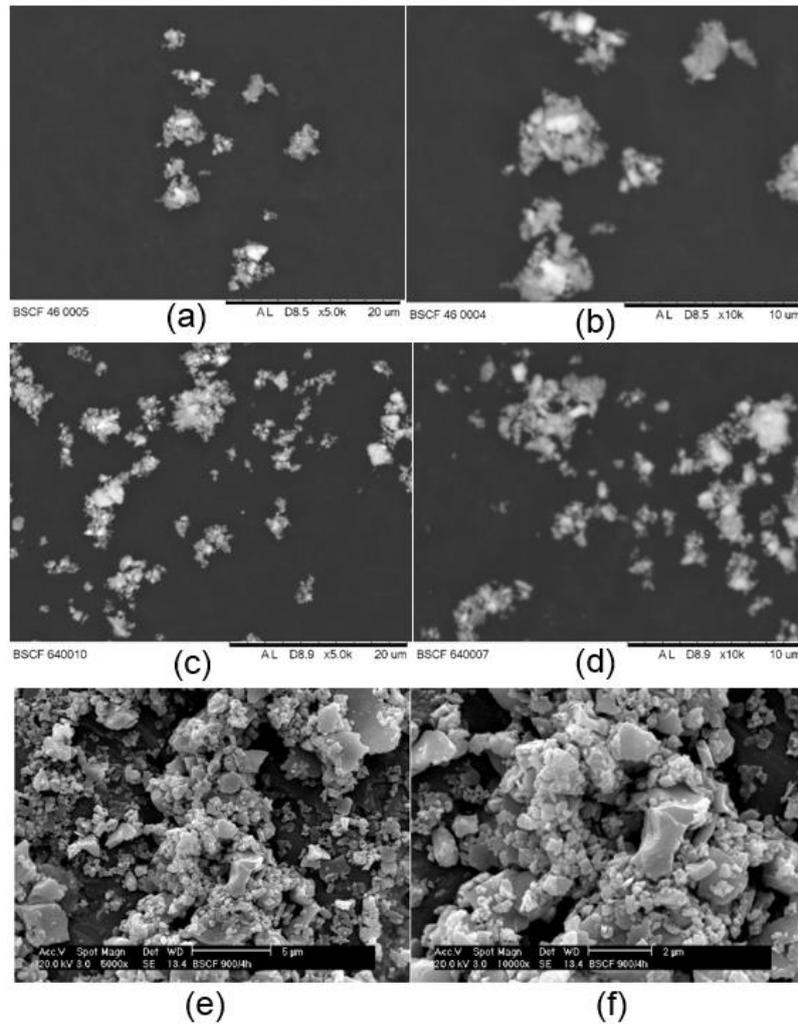


Figura 4 - Micrografias dos particulados de BSCF 46 (a,b), BSCF 64 (c,d) e BSCF 55 (e, f) calcinados a 900°C por 5h com moagem e peneirado. Magnificação de 5000x e 10000x, respectivamente.

## CONCLUSÕES

A rota de síntese baseada no método de Complexação dos Citratos – EDTA, tem se mostrado bastante viável, e as temperaturas e os tempos de calcinação estudados são adequados para formar a estrutura cristalina perovskita cubica desejada.

As características das composições de BSF estão dentro das propriedades adequadas para preparação de componentes catódicos de *ITSOFC*.

Há necessidade de maior tempo de moagem para que as amostras BSCF 46 e BSCF 65 fiquem do tamanho de grão desejado, menor que 1μm, e morfologia adequada.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo apoio financeiro e aos profissionais dos laboratórios do CCTM (Centro de Ciência e tecnologia de Materiais) e CQMA (Centro de Química e Meio Ambiente) do IPEN pelas análises.

## REFERÊNCIAS

LINARD, M. **Introdução à Ciência e tecnologia de células a combustíveis**. 1 ed. São Paulo: ARTLIBER Editora, 2010.

LINDEN, D. **Handbook of Batteries and Fuel Cells**. New York, N.Y.: McGraw-Hill Book Company, 1984.

PATRA, H. et al. Effect of process parameters on combined EDTA-Citrate synthesis of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-d</sub> perovskite. **Powder Technol.**, v. 209, p. 98-104, 2011.

SHAO, Z. P. et al. **Advanced synthesis of materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells**. Progress in Materials Science, v. 57. P 804-874, 2014.

SIGH, P. ; MINH, N. Q. **Solid oxide fuel cells. Technology status**. Int. J. Appl. Ceram. Tec ., v.1., n. 1,p.5-15,2004.

SUN, C. ; RUI, R. ; ROLLER, J. **Cathode materials for solid oxide fuel cell: a review** . Solid state Electrochem. Doi 10.1007/s10008-009-0932-0, v,14 p 1125-114,2009. Disponível em: < <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10008-009-0932-0#page-1>> . Acesso em: 15 de Ago. 2014.

TAI, L. W. et al. Structure and electrical properties of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>FeyO<sub>3</sub>. Part 1: The system La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Co<sub>1-y</sub>FeyO<sub>3</sub>. **Solid State Ionics**, v. 76, p. 259-271, 1995.

TERAOKA, Y. et al. Oxygen-sorptive properties and defect structure of perovskite-type oxides. **Chem. Lett.**, p. 893-896, 1984.

UNDESA. **World Population Prospects: the 2008 revision; executive summary**. New York: United Nations Department of Economic and Social Affairs (UNDESA), 2009.

VARGAS, R. A. **Síntese e caracterização de manganito de neodímio dopado com estrôncio utilizado como catodo em Células a Combustível de Óxido Sólido de Temperatura Intermediária**. 2007. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

WENDT, H. ; GÖTZ, M. ; LINARDI, M. **Tecnologia de células a combustível**. Institut für Chemische Technologie - Technische Universität Darmstadt - Petersenstraße 20 - 64287 Darmstadt – Alemanha. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN/CNEN-SP - Cidade Universitária - Rua R, 400 - 05422-970 - São Paulo – SP. Química Nova, 23(4). 2000.

**OBTAINING AND CHARACTERIZATION OF  $Ba_xSr_{1-x}Co_yFe_{1-y}O_{3\pm\delta}$  FOR PREPARATION LAYER FUNCTIONAL ELECTRODE CATHODIC CELL FUEL IT-SOFC TYPE**

**ABSTRACT**

The global demand for energy it is a growing and irreversible tendency. Therefore, there is a need to diversify and search for new energetic matrixes. Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells - IT-SOFC are part of this context, which converts chemical energy directly in water, electric energy and thermal energy (heat) . IT-SOFC fuel cells type uses ceramic materials in their design, and due this fact they are able to operate in temperatures up to 1073K (800°C) without losing their physical, chemical, electrical and microstructural properties. This present work aims the synthesis and characterization of  $Ba_xSr_{1-x}Co_yFe_{1-y}O_{3\pm\delta}$  – BSCF particulate matter ( $x= 0.4; 0.6$  and  $0,5$ ), aiming their use for manufacturing IT-SOFC cathode components. The BSCF particulate have been obtained by the complexation method with EDTA - citrates, which consists of solid and liquid state reactions The liquid phase reaction consists in complexing process wherein chelating agents attracts metal ions present in the precursor solution. The characterization of the BSFC particulate have been given by X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence chemical analysis (identification of the components in the composition), Secondary Electron Microscopy - SEM (observation of morphology and type of agglomeration of the particles) and gas helium picnometry (real density measurements). The results of the characterization of particulates used in the produtcion of BSCF cathodes are appropriate for manufacing IT-SOFC components.

Key words: fuel cells, ceramic, BSCF, IT-SOFC, energy.