

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Cobaltita de lantânio dopada com Sr e Fe como catodo para célula a combustível de óxido sólido

AUTORES:

GARCIA, L. M. P.; SOUZA, G. L.; MACEDO, D. A.; PASKOCIMAS, C. A.; NASCIMENTO, R. M.

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 6ºPDPETRO.

COBALTITA DE LANTÂNIO DOPADA COM SR E FE COMO CATODO PARA CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

Abstract

Powders of nominal composition $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ (LSCF) powders were obtained via conventional hydrothermal synthesis at 150 °C by using crystallization time between 3 and 7 h. Effects of crystallization time and calcining temperature on powder structure and morphology were evaluated by XRD and scanning electron microscopy (SEM). Rietveld refinement of diffraction data indicated the presence of up to 87 wt.% of LSCF phase with rhombohedral symmetry (spatial group $R\bar{3}c$) and crystallite size of 54 nm after calcination at 900 °C for 4 h. The presence of secondary phases, shows strongly relation with the crystallization time.

Introdução

A célula a combustível é um dispositivo eletroquímico que converte diretamente a energia química fornecida por um combustível (hidrogênio é o vetor energético ideal) e por um oxidante (geralmente o oxigênio do ar) em energia elétrica e vapor de água. O vapor de água produzido fornece energia térmica (calor) para diversas finalidades, inclusive a geração de mais energia elétrica por meio do processo de co-geração [VARGAS, R. A. et al, 2008].

A grande variedade das células a combustível existentes na atualidade está em diferentes estágios de desenvolvimento. Dentre os vários tipos de células, a classificação mais comum é dada em função do tipo de material do eletrólito utilizado e inclui a célula a combustível de eletrólito polimérico (PEFC), a célula de combustível alcalina (AFC), a célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC), célula a combustível de carbonato fundido (MCFC) e a célula a combustível de óxido sólido (SOFC, do inglês Solid Oxide Fuel Cell) [FUEL CELL HANDBOOK, 2004]. Dentre todos estes tipos de células, a célula cerâmica ou de óxido sólido (SOFC) tem despertado especial interesse, devido à sua alta flexibilidade de combustíveis (podendo ser usado o próprio gás natural produzido nas plataformas), resistência a contaminantes, alta eficiência e possibilidade de projeto em ampla faixa de potências (desde miliwatts a megawatts). Devido às altas temperaturas de operação, o combustível pode ser reformado diretamente no anodo, não sendo necessária a utilização de uma unidade de reforma externa. Além disso, a SOFC oferece a possibilidade de co-geração com sistema de turbina a gás, alcançando eficiências acima de 70% [SILVA, W. J. et al, 2007].

Entre os materiais utilizados como catodo de SOFC, a cobaltita de lantânio dopada com Sr e Fe, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF), exibindo estrutura do tipo perovskita, tem se destacado em virtude de sua elevada condutividade elétrica mista, iônica e eletrônica. Embora este material já tenha sido extensivamente preparado por uma grande variedade de rotas químicas [LIU, S. et al. 2007 e ZHOU, W. et al. 2008], a sua síntese por rota hidrotermal convencional ainda é uma lacuna a ser preenchida na literatura científica especializada. Desta forma, o presente trabalho é uma contribuição no que diz respeito à preparação de pós de LSCF para aplicação como catodo de SOFC utilizando-se de uma rota química com excelente relação custo-benefício, por envolver um sistema fechado (sem problemas ambientais) e de alta eficiência energética [LEE, J. et al. 2001]. Os efeitos do tempo de cristalização e da temperatura de calcinação na estrutura e na morfologia de pós de composição nominal $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ foram estudados e discutidos com base em resultados de difratometria de raios-X e microscopia eletrônica de varredura.

Metodologia

A síntese hidrotermal convencional foi utilizada na preparação de pós de cobaltita de lantânio dopada com Sr e Fe de composição nominal $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$. A fim de avaliar o efeito do método

de síntese na estrutura e morfologia dos pós, o tempo de cristalização à temperatura de 150 °C variou entre 3 e 7 h. Os materiais de partida utilizados foram nitratos e carbonatos dos elementos La, Sr, Co e Fe e KOH como agente mineralizador. A fim de preparar as três séries de pós com diferentes tempos de cristalização, quantidades estequiométricas de cobalto de lantânio foram dispersas em 20 mL de água destilada sob agitação magnética constante por 30 minutos. Em seguida, foram adicionados carbonato de estrôncio e nitratos de cobalto e ferro, em intervalos de 30 minutos. Na sequência, adicionou-se hidróxido de potássio e manteve-se a agitação por 1 h. A solução final foi transferida para o reator hidrotermal que foi acondicionado em um forno tipo mufla previamente aquecido a 150 °C, onde permaneceu por 3, 5 ou 7 h. Após tratamento hidrotermal a diferentes tempos de cristalização, os pós como obtidos foram submetidos a lixiviação ácida em centrífuga (3000 rpm por 10 minutos), lavados, secos e então calcinados a 800 e 900 °C por 4 h com taxa de aquecimento de 3 °C/min. Os pós calcinados foram caracterizados por difratometria de raios X, em um equipamento Shimadzu/XRD-6000, radiação $\text{CuK}\alpha$, com 40 kV e 40 mA; e por microscopia eletrônica de varredura (Philips XL-30). A análise quantitativa de fases, o cálculo do tamanho médio de cristalito e os parâmetros de rede da fase LSCF foram determinados por refinamento Rietveld dos dados de difração de raios X utilizando o software MAUD.

Resultados e Discussão

Os difratogramas de raios-X dos pós de LSCF obtidos com tempo de cristalização de 3 h e após calcinação a 800 e 900 °C são ilustrados na Figura 1. As Figuras 2 e 3 apresentam o efeito do tempo de cristalização e da temperatura de calcinação na composição de fases da cobaltita de lantânio em estudo. De acordo com a Figura 1, um tempo de cristalização tão curto quanto 3 h já é suficiente para a obtenção dos picos característicos do LSCF com estrutura perovskita exibindo simetria romboédrica (grupo espacial $R\bar{3}c$).

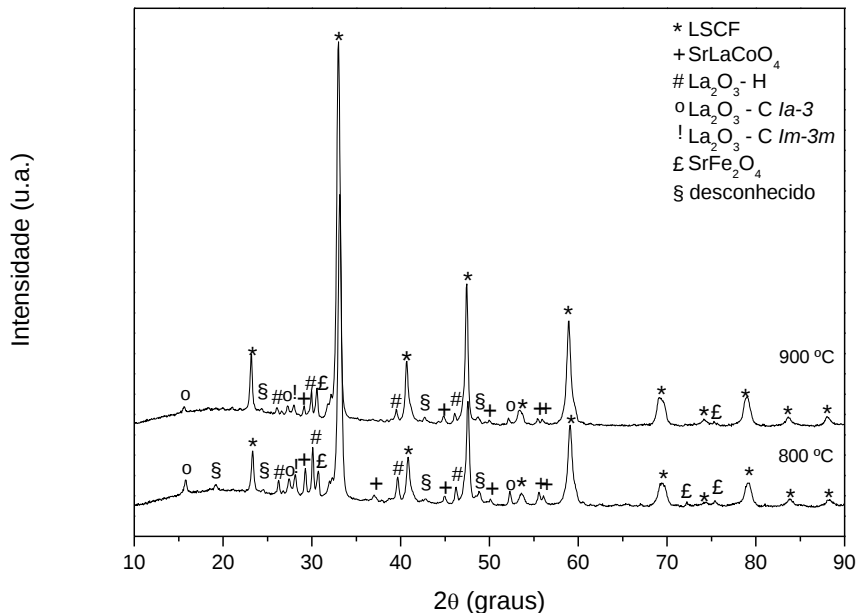


Figura 1. Difratogramas de raios-X de pós de LSCF obtidos com tempo de cristalização de 3 h.

Uma grande quantidade de fases deletérias, sobretudo SrLaCoO_4 e La_2O_3 foi identificada em ambas as temperaturas de calcinação, com indícios de redução a 900 °C. Nos pós obtidos com 5 ou 7 h (Figuras 2 e 3), o aumento do tempo de cristalização contribuiu para decompor a fase LSCF na fase secundária SrLaCoO_4 (JCPDS 34-1296). De acordo com Zhou et al. 2008, a presença desta fase em pós de LSCF não contribui para reduzir o seu desempenho eletroquímico como material de catodo em

células a combustível de óxido sólido. A fase La_2O_3 , encontrada nas simetrias cúbica e hexagonal, está associada à decomposição do carbonato de lantânio La_2CO_3 , que pode ser remanescente do processo de lixiviação ácida e/ou proveniente da não total dispersão dos íons La^{3+} na etapa de preparação da solução precursora. Os resultados das tentativas preliminares de obtenção de nanopós de LSCF por síntese hidrotermal convencional mostram que o ajuste das condições de síntese, desde a preparação da solução precursora, permitindo dispersar melhor os cátions metálicos; aliado à otimização das condições de cristalização e calcinação, são procedimentos simples que possibilitam a redução e/ou eliminação de fases secundárias.

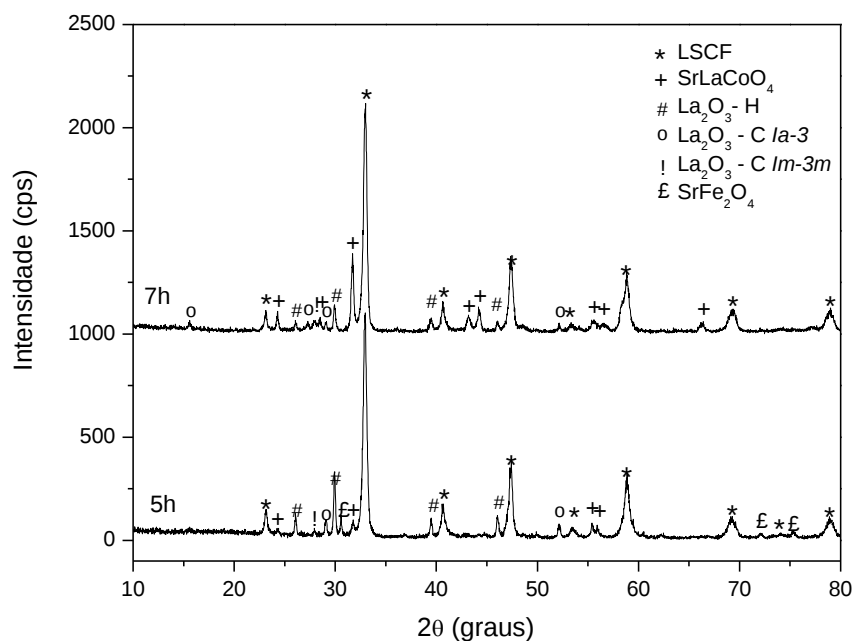


Figura 2. Difratomogramas de raios-X de pós obtidos em diferentes tempos de cristalização (5 e 7h) e após calcinação a 800 °C por 4 h.

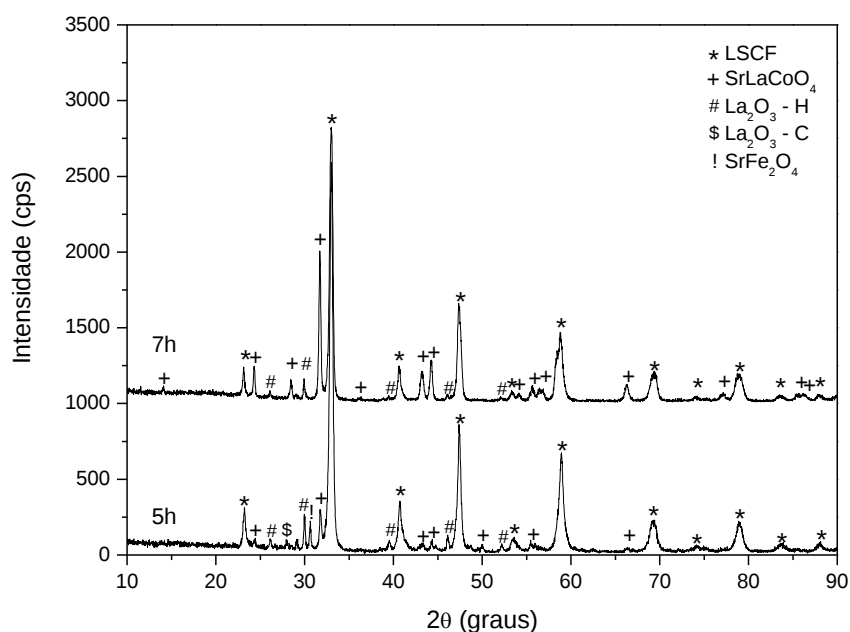


Figura 3. Difratomogramas de raios-X de pós obtidos em diferentes tempos de cristalização e após calcinação a 900 °C por 4 h.

Embora todos os pós obtidos neste trabalho contenham fases secundárias, a caracterização estrutural por difratometria de raios-X indica o tempo de cristalização de 5 h e temperaturas de calcinação de 800 ou 900 °C como sendo as condições mais próximas para a obtenção do LSCF monofásico. Trabalhos futuros focarão na otimização da temperatura de síntese hidrotermal.

A análise quantitativa de fases e a determinação dos parâmetros de rede para a fase LSCF obtida com 5 h de tratamento e após calcinação a 900 °C são apresentados na Tabela 1. A análise quantitativa de fases indica a obtenção de 87% em massa do LSCF. Como mencionado anteriormente, a decomposição do LSCF proporciona a formação de aproximadamente 40% da fase SrLaCoO_4 no pó obtido a 7 h e 900 °C. De acordo com a Tabela 1, os parâmetros de rede calculados para a fase LSCF obtida a 900 °C estão em bom acordo com os encontrados na carta JCPDS 48-0124 ($a = b = 5,445 \text{ \AA}$; $c = 13,255 \text{ \AA}$) para a estrutura perovskita exibindo simetria romboédrica (grupo espacial $R\bar{3}c$).

Tabela 1. Parâmetros de rede, microdeformação, tamanho de cristalito e índices de refinamento para a fase LSCF obtido com 5 h de tratamento hidrotermal, após calcinação a 900 °C por 4h.

Tratamento Hidrotermal	% de LSCF	Parâmetros de rede (Å)	Microdeformação (%)	Tamanho de Cristalito (nm)	Índices do Refinamento
5h	87,33 ± 0,93	$a = 5,43$	0,24	54,18	$R_{wp} = 21,07$
		$b = 5,43$			$R_{exp} = 11,09$
		$c = 13,21$			$S = 1,9$

O tamanho médio de cristalito para o LSCF (54 nm), está em bom acordo com aqueles reportados por Zhou et al. e Natile et al. utilizando diferentes métodos de síntese. O baixo valor do índice de confiabilidade indica que os dados foram satisfatoriamente refinados. A caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura (Figura 4) confirma o reduzido tamanho de partícula (< 100 nm) para os pós obtidos com tratamento hidrotermal de 3 e 5 h.

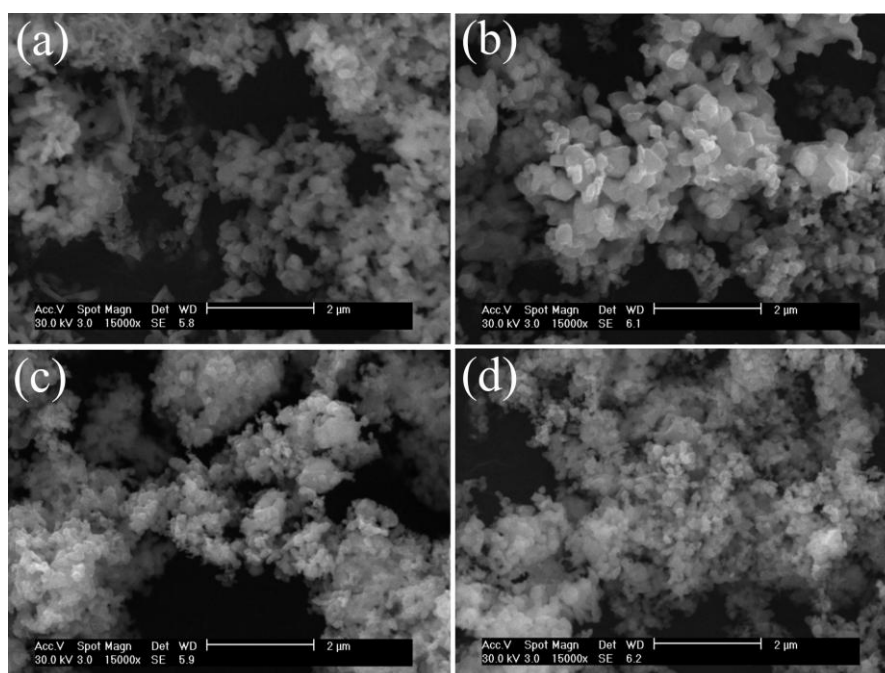


Figura 4. Micrografias de pós de LSCF: (a) e (b) 3 h de tratamento e calcinação a 800 e 900 °C, respectivamente; (c) e (d) 5 h de tratamento e calcinação a 800 e 900 °C, respectivamente.

Conclusões

O método hidrotermal convencional mostrou-se uma rota química atraente para a obtenção de pós de cobaltitas de lantânio dopada. A ocorrência de fases secundárias como SrLaCoO_4 e La_2O_3 apresentou forte relação com o tempo de cristalização e a temperatura de calcinação, com indícios de desaparecimento para 5 h de tratamento hidrotermal. Pós com até 87% em massa da fase LSCF e tamanho de cristalito de 54 nm foram obtidos após calcinação a 900 °C por 4 h. Os resultados preliminares indicam que o método de síntese em estudo, até então inédito para a obtenção de LSCF, é propício para a produção de materiais particulados com características estruturais e morfológicas adequadas para aplicação como catodo de SOFC.

Agradecimentos

Agradecemos ao suporte financeiro dado pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) para a realização deste trabalho.

Referências Bibliográficas

Fuel Cell Handbook, By EG&G Technical Services, Inc. Seventh Edition, 1-7, 2004.

LIU, S.; QIAN, X.; XIAO, J. **Synthesis and characterization of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ nanopowders by microwave assisted sol-gel route.** Journal Sol-Gel Science Technology., Vol. 44, No. 3, 187-193, 2007.

LEE, J.; KIM, C. K.; KATOH, S.; MURAKAMI, R. **Microwave-hydrothermal versus conventional hydrothermal preparation of Ni- and Zn-ferrite powders.** Journal of Alloys and Compounds, Vol. 325, No.1-2, 276-280, 2001.

NATILE, M. M. et al. **$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ perovskites: influence of the Co/Fe atomic ratio on properties and catalytic activity toward alcohol steam-reforming.** Chemistry of Materials. Vol. 20, No.6, p.2314-2327, 2008.

SILVA, W. J.; MELO, D. M. A.; SOARES, S. F. C. **Síntese de Manganita de Lantânio com Substituição Parcial do La por Sr pelo Método Citrato.** Revista Matéria, Rio de Janeiro, Vol.12, No.1, 65-71, 2007.

VARGAS, R. A.; CHIBA, R.; ANDREOLI, M.; SEO, E. S. M. **Síntese e caracterização de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ e $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ utilizados como catodo em células a combustível de óxido sólido.** Cerâmica. Vol. 54, 366-372, 2008.

ZHOU, W.; SHAO, Z. P.; RAN, R.; GU, H. X.; JIN, W.; XU, N. **LSCF Nanopowder from Cellulose-Glycine-Nitrate Process and its Application in Intermediate-Temperature Solid-Oxide Fuel Cells.** Journal of the American Ceramic Society, Vol. 91, No.4, 1155-1162, 2008.