



## ESTUDO DE CATODOS A BASE DE PEROVSKITAS PELO MÉTODO PECHINI MODIFICADO

Anderson Moreira Sá<sup>1</sup>; Flávia Medeiros de Aquino<sup>2</sup>; Gabriela Oliveira Galvão<sup>3</sup>

*Universidade Federal da Paraíba – UFPB, Centro de Energias Renováveis (CEAR)*

<sup>1,2</sup> *Programa de Pós-graduação em Energias Renováveis – PPGER*

<sup>3</sup> *Graduação em Engenharia de Energias Renováveis*

### RESUMO

Óxidos de cobalto e ferro com estrutura perovskita ( $ABO_3$ ) são candidatos promissores para catodos em células a combustível de óxido sólido (IT-SOFC) operados entre 500 e 800 °C, com bons desempenhos quanto a condutividade elétrica e comportamento catalítico. Vários métodos de preparação têm sido estudados para se obter óxidos de nanocristalinos e, recentemente, a gelatina tem sido utilizada com sucesso para produzir pó com tamanho de partícula pequeno e elevada porosidade. No presente estudo, foram sintetizados  $SrCoO_3$  e  $SrFeO_3$  usando gelatina como pó precursor e os respectivos nitratos dos metais em estudo. As propriedades estruturais e morfológicas dos pós catódicos foram caracterizadas pelas técnicas de difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados mostraram que a fase perovskita estava completamente formada após o tratamento térmico a 800 e 1000 °C durante 4 h e que os pós produzidos pelo método da gelatina obtiveram estrutura cristalina e bastante porosidade, o que confere características primordiais para aplicação como cátodos.

**Palavras-chave:** Cátodos, Perovskitas, Células de Óxidos Sólidos, Gelatina.

### 1. INTRODUÇÃO

As células a combustível têm se destacado por se apresentarem como forma de produção de energias com índices baixíssimos de liberação de poluentes. As células a combustível transformam energia eletroquímica (reações oxi-redução) em energia elétrica com eficiência termodinâmica não limitada pelo ciclo de Carnot (MINH, 1993; AM, 1993) (KINOSHITA e CAIRNS, 1994). Ou seja, baterias na qual os dois eletrodos não são consumidos durante a descarga, mas agem simplesmente como locais para a reação entre combustível e oxidante (ATKINSON et al. 1993).

As células a combustível possuem diversas finalidades, tais como: em aplicações móveis (automóveis, ônibus, caminhões) em equipamentos eletroportáteis (telefones celulares, note

books, câmeras digitais), como também em sistemas estacionários de geração de energia. (hospitais, escolas, bancos e residências de modo geral), (LINARDI, 2002; RODRIGUES, 2007).

O combustível mais eficiente para as células a combustível é o hidrogênio ( $H_{2(g)}$ ) que atua como vetor energético, atuando como agente redutor. Já o Oxigênio ( $O_{2(g)}$ ) presentes no ar poderá atuar como agente oxidante, através de uma reação de oxirredução.

Os óxidos mistos do tipo Perovskitas, com fórmula geral  $ABO_3$ , são tópicos importantes no estudo de catodos de células a combustível de óxidos sólidos (SOFC) e produção de tecnologias de “energias limpas” futuras, sendo assim, importantes nos estudos de geração de energias por meio de conversões eletroquímicas, com alta eficiência e baixa contaminação.



A perovskitas foi uma estrutura mineral descoberta em 1830, pelo geólogo Gustav Rosa, que a nomeou em homenagem ao mineralogista Count Lev Alekseivich Von Perovsk. No passado, as aplicações das Perovskitas como catalisadores foram muito limitadas, devido a obtenção de áreas superficiais muito pequenas, geralmente menor que 5 m<sup>2</sup>/g. A principal razão da baixa área obtida deve-se ao fato que a perovskitas são essencialmente fases de óxidos obtidos a temperaturas elevadas (SILVA, 2004).

Os minerais pertencentes à família das perovskitas apresentam uma estrutura cristalina que possibilita as propriedades de transporte iônico e eletrônico em um amplo intervalo de temperatura (VIDAL et al. 2006). Os átomos dos sítios A e B são metálicos, onde o átomo localizado no sítio A possui um raio atômico grande (ex.: terras-raras e alcalinos terrosos). O átomo do sítio B é formado por elementos de raio atômico menor (ex.: metais de transição externa).

A formação dos óxidos do tipo perovskitas só ocorre quando a relação entre os raios dos íons metálicos envolvidos obedece ao fator de tolerância  $t$ . Este fator define a estabilidade da perovskitas e deve estar entre 0,75 -1,0 (TANABE e ASSAF, 2009). Esses materiais possuem uma estrutura bem definida, sendo que a perovskitas com  $t = 1$  (fator de tolerância) é do tipo cúbica, entretanto, essas estruturas aparecem frequentemente distorcidas, principalmente para as simetrias ortorrômbicas e romboédricas (SILVA, 2004).

Parte das perovskitas apresenta distorções na estrutura cúbica ideal, formando redes romboédricas, ortorrômbicas e tetragonais, tendo como causas básicas o efeito Jahn-Teller e/ou inclusão de íons com diferentes raios iônicos no sítio A e pelo deslocamento dos íons nos sítios B. este efeito por sua vez podem aparecer combinados ou

separadamente. (NASCIMENTO, 2007). A sintetização dos pós-cerâmicos de perovskitas pode se fazer opção por diferentes métodos, a fim de obter de óxidos metálicos, o presente trabalho obteve os pós-precursos fazendo aplicação do método Pechini modificado, Magio Pechini patenteou em julho de 1997, uma técnica de sintetização de pós-precursos. Tal técnica foi popularizada por H. Anderson ao sintetizar pós de perovskitas. A técnica de síntese basicamente consiste na formação de quelatos entre os cátions e aplicação de um poliálcool para esterificação, resultando assim em uma polimerização. A síntese segue os seguintes processos, inicialmente os nitratos são adicionados ao ácido cítrico (agente quelante) formando assim um citrato metálico sob agitação constante e aquecimento de até 90°C em seguida adiciona-se o etileno glicol (agente polimerizante) e por afim, passa por tratamento térmico obtendo assim o pó desejado (LESSING; 1989).

No método Pechini modificado ocorre à substituição do etileno glicol e do ácido cítrico pelo uso de gelatina comercial em pó. A gelatina é um polímero natural de alta massa molecular e pode ser destacada pelo seu baixo custo e facilidade de aquisição. Tornando assim, o processo de síntese é viável e interessante. Com a escolha do método Pechini modificado o processo de síntese tem um tempo reduzido e um custo menor comparado ao Pechini tradicional (AQUINO, 2012).

Esse projeto visa a preparação de novos catodos à base de perovskitas, estrôncio e cobalto (SrCoO<sub>3</sub>) e estrôncio e ferro (SrFeO<sub>3</sub>). As sínteses desses materiais foram realizadas pelos métodos dos precursos poliméricos modificado para obtenção de óxidos cerâmicos.

## 2. METODOLOGIA

Segue abaixo a Tabela 1 referente aos reagentes utilizados para a síntese dos óxidos cerâmicos.



Tabela 1 lista de reagentes

REAGENTES	ORIGEM	PUREZA
Nitrato de Cobalto hexa-hidratado	Aldrich Chem	99%
Nitrato de Estrôncio	Aldrich Chem	99%
Nitrato de Ferro III nona-hidratado	Aldrich Chem	99%
Gelatina	Comercial	-

Na preparação das soluções precursoras, o preparo se iniciou por meio da adição da gelatina comercial aquecida a 70 °C por 5 min, em seguida, acrescentam-se os nitratos com os elementos catiônicos presentes no sítio A (ex.: Sr). Após, 10 min sob agitação constante adicionou-se os nitratos com os elementos catiônicos que ocuparam o sítio B (ex.: Fe e Co), agitando em sequência por 90 °C por 1 h a afim de eliminar o excesso de água e formar a resina polimérica. Foi então realizado o primeiro tratamento térmico com a temperatura de 350 °C por um tempo de 2 h a 5 °C.min<sup>-1</sup>, com o objetivo de eliminar a matéria orgânica e uma possível quantidade de água residual. Após isso, o material obtido passa por um processo de maceração com a proposta de obter partículas mais reduzidas, para assim ser queimado a 800 e 1000 °C por um período de 4 h a 5 °C.min<sup>-1</sup>, obtendo assim o pó cerâmico (Fig.1).



Fig. 01 fluxograma do método Pechini modificado.

Fonte: Elaborado pelo autor

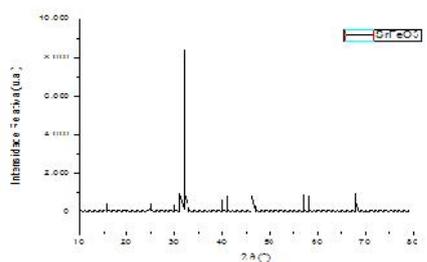
A difração de raios-X (DRX) refere-se a uma das principais técnicas de caracterização da microestrutura dos materiais cristalinos. No processo de caracterização foi aplicada radiação K do cobre (1,54 Å), obtida por tensão de 30 kV, corrente de 30 mA, velocidade de varredura de 2 °.min<sup>-1</sup> e passo de 0,02 °. Os ângulos de difração (2θ) foram escaneados numa faixa que varia entre 10 e 80 °. Foi utilizado o programa X'pert HighScore Plus.

A Microscopia eletrônica de varredura (MEV) fornecerá uma observação microestrutural, por meio de imagens de micrografias.

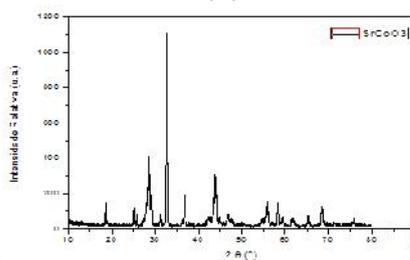
### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 1 Difratoograma de raio-X

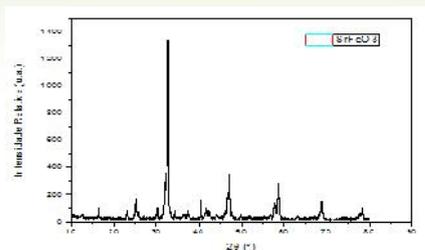
Observa-se a obtenção da fase cristalina para os compostos de ferrita de estrôncio (SrFeO<sub>3</sub>) e cobaltita de estrôncio (SrCoO<sub>3</sub>), a 800 e 1000 °C, por um período de 4 h. Para os materiais de SrCoO<sub>3</sub> e SrFeO<sub>3</sub> foram usadas as seguintes cartas padrão, respectivamente, 01-086-0614 e 01-084-0995 (fig. 02).



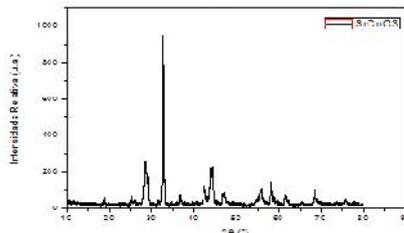
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 02. (a) SrFeO<sub>3</sub> a 800 °C/4h , (b) SrCoO<sub>3</sub> a 800 °C/4h, (c) SrFeO<sub>3</sub> a 1000 °C/4h, (d) SrCoO<sub>3</sub> a 1000 °C/4h

## 2 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia para os materiais de ferrita de estrôncio (SrFeO<sub>3</sub>) e cobaltita de estrôncio (SrCoO<sub>3</sub>) a 800 e 1000 °C, conforme apresentado nas Figuras 3 a 6. As micrografias obtidas no MEV comprovam um alto grau de porosidade, porém, foi observada a existência de aglomerados ao desejado para se trabalhar com filmes finos para pós-catódicos, o que torna necessário a etapa da moagem para tal aplicação.

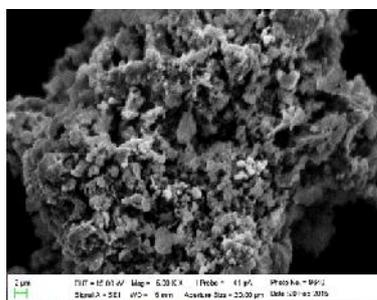


Fig. 03 SrFeO<sub>3</sub> a 800 °C/4h

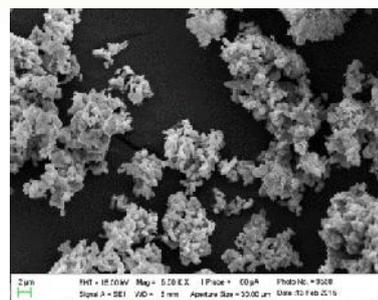


Fig. 04 SrCoO<sub>3</sub> a 800°C/4h

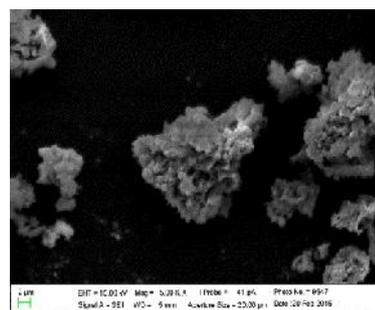


Fig. 05 SrFeO<sub>3</sub> a 1000 °C/4h

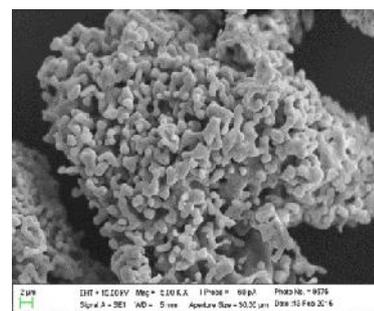


Fig. 06 SrCoO<sub>3</sub> a 1000°C/4h

## 4. CONCLUSÕES

O material sintetizado por meio do método Pechini modificado para elaboração de cátodos de células a combustível de óxidos sólidos (SOFC), foi obtido com sucesso na obtenção de ferrita de estrôncio (SrFeO<sub>3</sub>) e cobaltita de estrôncio (SrCoO<sub>3</sub>) onde apresentaram picos característicos de perovskitas. Nas micrografias observa-se a formação de grãos acima do desejado, o que torna necessário a aplicação de moagem de alta energia para assim ocorrer à confecção de filmes finos na granulometria adequada.



## 5. AGRADECIMENTOS

A Capes pelo apoio financeiro a pesquisa. A Universidade Federal da Paraíba (UFPB) e Pós-graduação em Energias Renováveis (PPGER) pelo incentivo a pesquisa. Aos laboratórios do departamento de engenharia de materiais por disponibilizar meios para pesquisa.

## 6. REFERÊNCIAS

- AQUINO, F. M. **Preparação e caracterização de filmes cerâmicos para cátodos de células a combustível de óxido sólido**. 2012. 106 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. Natal-RN.
- ATKINSON, A. BARNETT, S. GORTE, R. J.. IRVINE, J. T. S MCEVOY, A. J. MOGENSEN, M. SINGHAL, S. C. VOHOS, J. **Nature Mater.** 3 (2004) 17. IN: N.Q. Minh, J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993) 563.
- GOLDEMBERG, J; LUCON, O. **Energia e meio ambiente no Brasil**. Estudos Avançados, v. 21, n. 59, p. 7-20, 2007.
- KINOSHITA, E. J. CAIRNS. **Encyclopedia Chem. Technol.** 11 (1994) 1098.
- LESSING, P. A. **Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors**. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 68, n. 5, p. 1002-1007, 1989.
- LINARDI, M.; ARICO, E. **Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias**. *Química Nova*, V. 25, n. 3, p. 470-476, 2002.
- MINH, N.Q. AM, J. **Ceram. Soc.** 76 (1993) 563.
- NASCIMENTO, M. R. **Síntese e caracterização catalítica do sistema Sr1-xNixSnO3**. 2007. Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa-PB.
- RODRIGUES, R. A. **Estudo da formação de fases secundárias no composto LSM/YSZ**. 2007. 92 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo.
- SILVA, P. R. N. Emprego de óxidos tipo perovskita nas oxidações do propano e CO. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 35-45. 2004.
- TANABLE. E. Y; ASSAF. E. M. Óxidos do tipo perovskita para reação de redução de NO com CO. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 1129-1133. 2009.
- VIDAL, K; MARTINEZ-AMESTI, A; LARRANAGA, A; RODRIGUEZ-MARTINEZ, L. M; NO, M. L; ROJO, T; CARESGOITI, A; ARRIORTUA, M.I. **Estudio de la interfase cátodo (tipo perovskita)-electrolito (tipo fluorita) en Pilas SOFC**. *Macla*, v.6, p. 493-496. 2006.