

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PARTICULADOS DE $Ba_{0,50}Sr_{0,50}Co_{0,80}Fe_{0,20}O_3$ OBTIDOS PELA TÉCNICA DOS CITRATOS-EDTA

E. Bonturim, R. A. Vargas, M. Andreoli, E. S. M. Seo

Av. Professor Lineu Prestes, 2.242 – Cidade Universitária (USP)
CEP 05508-000 – São Paulo/SP – Brasil – ebonturim@ipen.br

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP
Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais – CCTM

RESUMO

O $Ba_{(1-x)}Sr_{(x)}Co_{(1-y)}Fe_{(y)}O_{(3)}$ (BSCF) vem sendo estudado como material catódico para Células a Combustível de Óxido Sólido de Temperatura Intermediária, devido as suas melhores condições de condução iônica e eletrônica. O presente trabalho objetiva contribuir para o estudo da síntese do composto obtido a partir da técnica dos citratos-EDTA. A análise termogravimétrica indicou a formação do composto acima de 800°C. Os materiais calcinados a temperaturas de 700, 800 e 900°C por 5h apresentaram estrutura cúbica pseudo-perovskita, de acordo com a literatura técnica. Pela análise de fluorescência de raios X, obtiveram-se pós, com composição química nominal, na faixa de temperatura estudada. As micrografias obtidas por MEV e a análise de distribuição granulométrica evidenciaram a formação de aglomerados com diâmetros médios inferiores a 1 microm.

Palavras-chave: BSCF, óxido misto, técnica dos Citratos-EDTA, cátodo, células a combustível de óxido sólido.

INTRODUÇÃO

Atualmente a sociedade vem se preocupando cada vez mais com os problemas ambientais causados pelas ações antrópicas e, nos vemos diante de um cenário de inúmeras discussões sobre o consumo desenfreado de combustíveis

fósseis, considerados não renováveis e poluidores. Tais discussões evidenciam que para muitos pode parecer motivo de discórdia, para os mais sábios é motivo de preocupação quanto à possibilidade de mudarmos nossos hábitos e passarmos a utilizar energias limpas e renováveis.

Todo esse tema nos remete ao foco da tecnologia de desenvolvimento de Células a Combustível (CaC), um sistema de geração de energia elétrica, com baixa emissão de poluentes associada a uma alta eficiência⁽¹⁾.

As Células a Combustível (CaC), tecnologia descoberta por sir William Robert Grove, no século XIX, consiste num sistema de pilha galvânica no qual, por meio de reações eletroquímicas espontâneas entre o elemento combustível, geralmente gás hidrogênio, e um elemento oxidante, no caso, o oxigênio, há geração de elétrons livres, que percorrem um circuito externo produzindo trabalho na forma de corrente elétrica.⁽²⁾

As Células a Combustível de Óxido Sólido, (*Solid Oxide Fuel Cell* – SOFC), são confeccionadas de componentes cerâmicos, os quais constituem o ânodo, eletrólito e cátodo; e, em particular o cátodo é produzido a partir dos óxidos de metais, principalmente de terras-raras, incluindo os mais conhecidos, tais como: o LSCF (Cobaltito Férrico de Lantânio dopado com Estrôncio); o LCF (Cobaltito Férrico de Lantânio), NSM (Manganito de Neodímio dopado com Estrôncio) e o BSCF (Cobaltito Férrico de Bário dopado com Estrôncio)^(3,4).

Dentre os materiais citados, de acordo com os trabalhos de Shao e Haile⁽⁵⁾, o material cerâmico de Cobaltito Férrico de Bário dopado com Estrôncio (BSCF) utilizado em CaCs do tipo *ITSOFC*, depende da sua composição química e da microestrutura (porosidade, espessura e distribuição do tamanho de grãos) para sua funcionabilidade como material catódico.

Baseando-se nas considerações acima mencionadas, o presente trabalho tem por objetivo contribuir apresentando a síntese e caracterização do material catódico $Ba_{(1-x)}Sr_{(x)}Co_{(1-y)}Fe_{(y)}O_{(3)}$ (BSCF) com estequiometria fixa de $x=0,50$ e $y=0,20$, utilizando a técnica dos Citratos-EDTA

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a síntese do BSCF utilizaram-se os reagentes: Nitrato de Bário $Ba(NO_3)_2$; Nitrato de Estrôncio $Sr(NO_3)_2$; Nitrato de Cobalto hexahidratado $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; Nitrato

de Ferro nonahidratado $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; Ácido Etilenodiamino tetra-acético (EDTA) $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$; Ácido Cítrico $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$; Hidróxido de Amônio NH_4OH , todos da marca Aldrich, com grau de pureza PA, e água destilada .

A rota de síntese adotada neste trabalho foi o Método Citratos-EDTA⁽⁵⁾, ilustrada no fluxograma da figura 1. As caracterizações térmicas, químicas, estruturais e microestruturais realizadas nos particulados de BSCF estão listadas na Fig. 1.

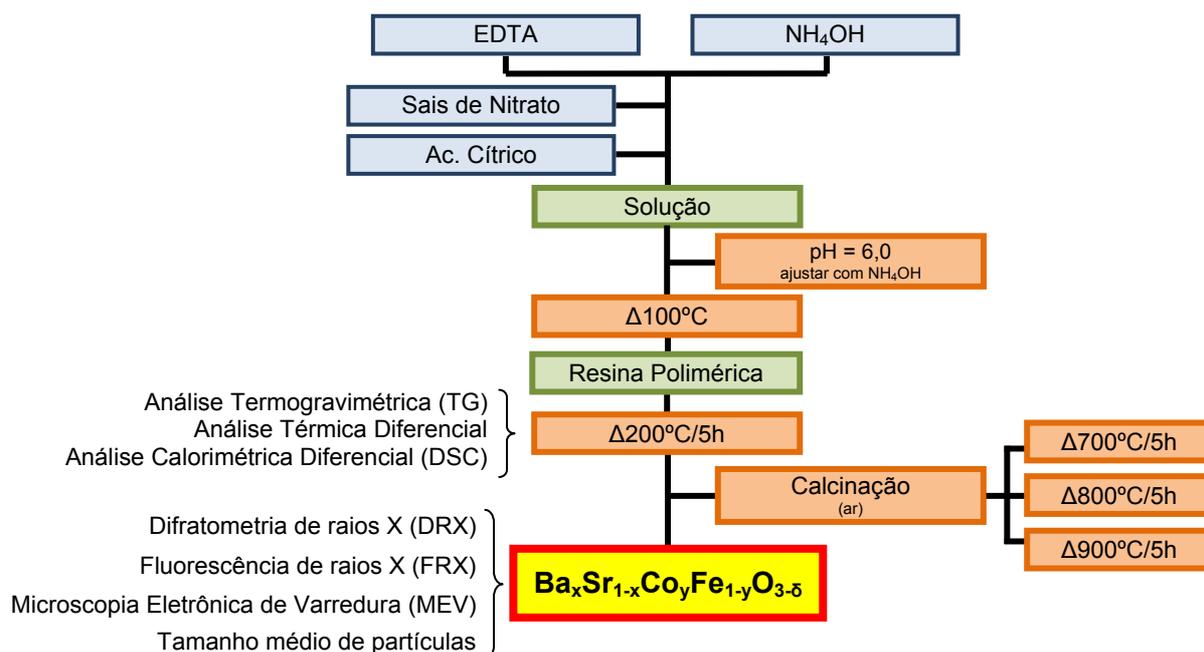


Figura 1 – Sequência experimental para preparação e caracterização de pós de BSCF.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise termogravimétrica (TG) da esponja polimérica de BSCF, apresentada na Fig. 2(a), evidencia a perda de massa ocasionada pelas reações de decomposição⁽⁶⁾ do material, em diferentes faixas de temperatura, sendo:

De 25°C a 150°C, há uma pequena variação de perda de massa de aproximadamente 0,25 mg, decorrente da evaporação de água residual e umidade presente na amostra.

De 150°C a 250°C, ocorreu perda de massa de aproximadamente 0,125 mg, devido à decomposição do ácido cítrico utilizado como precursor na síntese realizada, com eliminação de CO e CO₂.

De 250°C a 300°C, ocorreu perda de massa de aproximadamente 0,125 mg, devido a liberação de NO₂ e, de CO₂. A esta faixa de temperatura inicia-se a reação de decomposição do EDTA.

De 300°C a 375°C, ocorreu perda de massa de aproximadamente 1,70 mg, devido a eliminação de NO₂ proveniente dos nitratos, até então presentes no material, e da decomposição do EDTA na forma de CO₂.

De 375°C a 500°C, ocorreu perda de massa de aproximadamente 0,65 mg, decorrente da decomposição de nitratos à NO₂ e, devido a decomposição parcial da estrutura polimérica formada pelo EDTA.

De 500°C a 800°C, ocorreu perda de massa de aproximadamente 0,90 mg, devido a decomposição total da estrutura polimérica formada pelo EDTA com liberação de carbono residual na forma de CO₂, além da volatilização de traços de nitrato na forma de NO₂.

Observou-se, também, um evento de grande absorção de energia (pico endotérmico) entre 350 e 400°C, decorrente da decomposição dos nitratos e demais orgânicos provenientes do ácido cítrico e do EDTA, conforme os resultados obtidos pela análise calorimétrica diferencial, apresentados na Fig. 2(b).

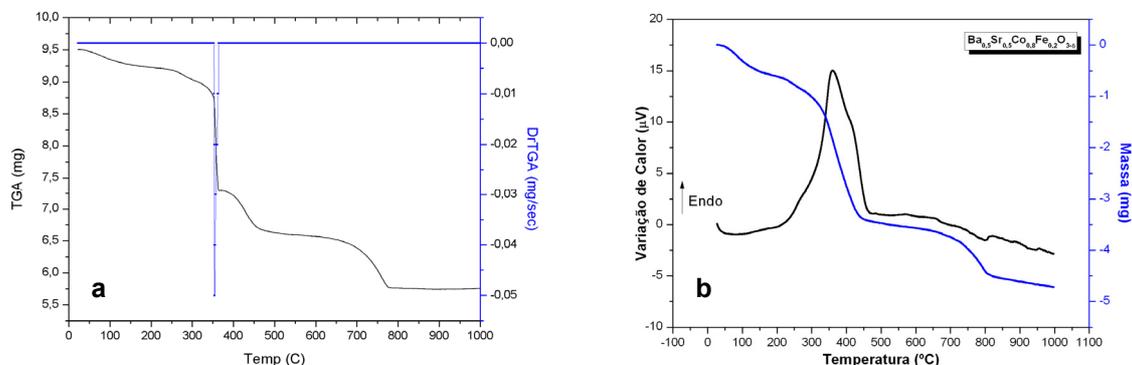


Figura 2 – Análises Térmicas da esponja polimérica de BSCF: (a) Análise Termogravimétrica (TG); (b) Análise Calorimétrica Diferencial (DSC).

Os resultados obtidos pela TG indicam que a calcinação do BSCF às temperaturas inferiores à 800°C poderiam provavelmente conter quantidades de carbonos residuais dos orgânicos presentes, dificultando a formação do composto com a estequiometria desejada.

Além disso, para os particulados de BSCF obtidos às temperaturas abaixo de 800 °C observou-se a formação fases secundárias do referido material de acordo com os resultados obtidos por difração de raios X (DRX) e apresentados nas Fig.

3(a) e 3(b). A presença de tais fases secundárias não foi evidenciada para amostra de BSCF calcinada a 900°C, conforme o difratograma da Fig. 3(c). Para as três amostras calcinadas a temperaturas de 700, 800 e 900°C por 5h, os resultados da figura 3 mostram picos referentes à fase perovskita, característica do BSCF.

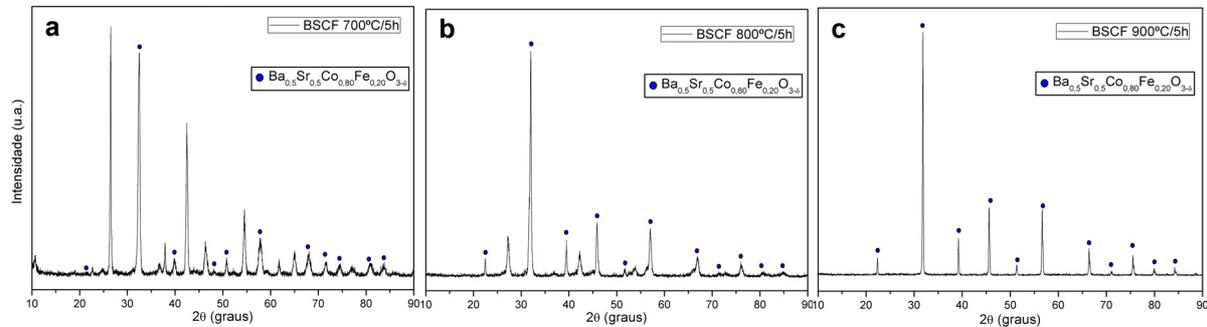


Figura 3 – Difratogramas dos pós de BSCF: (a) BSCF calcinado à 700°C; (b) BSCF calcinado à 800°C; (c) BSCF calcinado à 900°C.

A identificação dos picos correspondentes ao BSCF na estequiometria estudada foi realizada mediante a comparação com os dados publicados no periódico *Materials Chemistry and Physics*⁽⁷⁾ e os resultados de DRX foram analisados no software *Crystallographica Search Math (CSM)*. Desta forma, o material calcinado a temperatura de 900°C por 5h apresentou estrutura cúbica pseudo-perovskita e sem a presença de formação de compostos indesejáveis.

A partir dos resultados da análise de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), calcularam-se os valores molares dos elementos constituintes das amostras BSCF sintetizadas a 700°C, 800°C e 900°C, como mostra a tabela 1.

Tabela 1 – Composição química das amostras de BSCF calcinadas a 700, 800 e 900°C.

Temperatura/Tempo de Calцинаção	Composição Estequiométrica Nominal	Composição Estequiométrica Real
700°C/5h	$Ba_{0,50}Sr_{0,50}Co_{0,80}Fe_{0,20}O_{3-\delta}$	$Ba_{0,50}Sr_{0,50}Co_{0,81}Fe_{0,19}O_{3-\delta}$
800°C/5h		$Ba_{0,49}Sr_{0,51}Co_{0,81}Fe_{0,19}O_{3-\delta}$
900°C/5h		$Ba_{0,49}Sr_{0,51}Co_{0,80}Fe_{0,20}O_{3-\delta}$

De acordo com os resultados obtidos pela FRX, pode-se observar que os valores estequiométricos reais estão muito próximos dos valores estequiométricos nominais, calculados teoricamente.

A análise morfológica realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos particulados de BSCF calcinados a diferentes temperaturas é apresentada na Fig. 4.

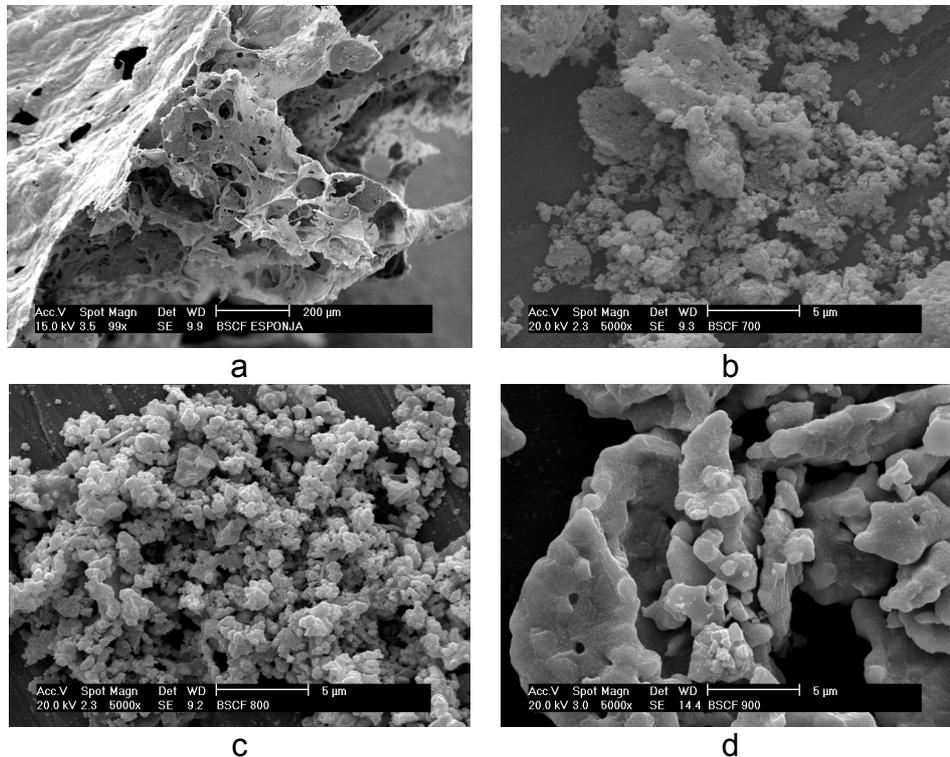


Figura 4 – Micrografias dos particulados de BSCF: (a) esponja polimérica depois do pré-tratamento térmico; (b) BSCF calcinado a 700°C; (c) BSCF calcinado à 800°C; (d) BSCF calcinado à 900°C.

Os resultados obtidos para as amostras calcinadas a 700 e 800°C mostraram-se morfológicamente homogêneas e com tamanho médio de aglomerados inferiores a 1 µm e a amostra calcinada a 900°C, Fig. 4(d), apesar de apresentar melhores resultados cristalográficos e térmicos, encontra-se com aglomerados fortes e maiores do que 1 µm, sugerindo processamento por moagem de alta energia para obtenção de tamanhos de particulados adequados para preparação de suspensões cerâmicas.

CONCLUSÕES

Segundo os resultados apresentados, as seguintes conclusões foram estabelecidas:

- De acordo com as condições experimentais adotadas é possível sintetizar o BSCF pelo Método dos Citratos-EDTA com composição química nominal bastante próxima da estequiométrica;

- Se a síntese for realizada às temperaturas abaixo de 800°C por este método, há possibilidade ter a presença de nitratos e carbono residual do EDTA e dos citratos, que não sofreram a decomposição completa;

- Há formação de fases secundárias nas amostras calcinadas as temperaturas de 700 e 800°C, em contrapartida, a amostra calcinada a 900°C apresentou-se com estrutura cúbica pseudo-perovskita, característica do BSCF, e formação do composto BSCF sem a presença de fases secundárias;

- Há necessidade de moagem de material calcinado a 900°C por apresentar morfologia dos particulados como aglomerados maiores do que 1 µm;

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro, aos amigos e colegas Nelson B. de Lima, Rene R. Oliveira, Celso V. de Moraes (CCTM-IPEN); Vera L. R. Salvador (CQMA-IPEN) pelas análises e discussões realizadas neste trabalho.

REFERÊNCIAS

1. CGEE – Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. **Programa Brasileiro de Células a Combustível**. Ministério da Ciência e Tecnologia. Brasil, 2002.
2. VILLULAS, H.M. et al. Células a Combustível: Energia Limpa a Partir de Fontes Renováveis. **Quím. Nova Esc.**, n. 15, p. 28-34, 2002.
3. NASCIMENTO, A.C.; MOHALLEM, N.D.S. Materiais usados na constituição dos principais componentes de células a combustível de óxido sólido. **Cerâmica**, n. 55, p. 46-52, 2009.
4. MAGUIRE, E. et al. Cathode materials for intermediate temperature SOFCs. **Solid State Ionics**, n. 127, p. 329-335, 2000.
5. SHAO, Z.; HAILE, M. A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells. **Nature**, v. 431, p. 170-173, 2004.
6. VARGAS, R.A.; CHIBA, R. et al. Síntese e caracterização de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ utilizados como catodo em Células a Combustível de Óxido Sólido. In: 17ºCBECiMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz

do Iguçu, PR, 2006. **Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2006, p. 2425-2436.

7. CHEN, C.H. et al. Electrochemical and microstructure characteristics os $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-d}$ (BSCF) cathodes prepared by citrate precursor method for SOFCs. **Materials Chemistry and Physics**, Taiwan, v. 115, p. 478-482, 2009.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION PARTICLES OF $Ba_{0,50}Sr_{0,50}Co_{0,80}Fe_{0,20}O_3$ OBTAINED BY THE CITRATE-EDTA TECHNIQUE

ABSTRACT

The $Ba_{(1-x)}Sr_{(x)}Co_{(1-y)}Fe_{(y)}O_{(3)}$ (BSCF) has been studied as a cathode material for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell, due to its better ion and electron conduction. This work aims to study the synthesis of the compound obtained from the citrate-EDTA technique. Thermogravimetric analysis indicated the formation of the compound above 800 ° C. The materials calcined at temperatures of 700, 800 and 900 ° C for 5h showed cubic pseudo-perovskite structure, according to the literature. By analysis of X-ray fluorescence were obtained powders with nominal chemical composition in the temperature range studied. The micrographs obtained by SEM and particle size distribution analysis showed the formation of particle with diameters below 1 micron.

Key words: BSCF, mixed oxide, citrates-EDTA technique, cathode, solid oxide fuel cell.