

PEROVISKITAS LaSrNiO_3 COMO CÁTODO PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)

K. S. M. G. Sousa¹; A. N. C. S Oliveira²,

¹*Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal da Paraíba, karlasilvana@ct.ufpb.br*

²*Graduanda em Engenharia Química, Universidade Federal da Paraíba, carvalhoanallyne@hotmail.com*

RESUMO:

Devido a alta temperatura de operação da Célula a Combustível de Óxido Sólido (SOFC), somente os metais nobres ou o óxido condutor eletrônico podem ser usados como materiais do cátodo. A escolha do material do eletrodo depende da aplicação alvo, do material cerâmico específico do eletrólito, da faixa de temperatura de operação desejada, do projeto eletroquímico da célula e dos métodos cerâmicos específicos de fabricação. O objetivo desse trabalho é apresentar uma revisão bibliográfica sobre o material utilizado para compor uma Célula a Combustível de Óxido Sólido (SOFC) e o funcionamento dela.

Palavras – chave: SOFC, material, funcionamento.

ABSTRACT: Due to high operating temperature of the fuel cell Solid Oxide (SOFC), only the noble metal or oxide electronic conductor can be used as the cathode material. The choice of electrode material depends on the target application, the specific ceramic electrolyte, the temperature range of desired operation, the electrochemical cell design and specific methods of ceramic manufacture. The aim of this paper is to present a literature review on the material used to compose a Fuel Cell Solid Oxide (SOFC) and operating it.

Key - words: SOFC, material, operating.

1. INTRODUÇÃO

Nos próximos anos, uma nova tecnologia de geração limpa de energia elétrica deve ganhar espaço para uso em veículos e estações geradoras de energia em residências, hospitais e pequenas indústrias. É a tecnologia das células a combustível.

Os principais componentes de uma célula a combustível são um íon com função de eletrólito,

um cátodo e um ânodo, como mostrado esquematicamente na figura 1. No exemplo mais simples, um combustível, como o hidrogênio é trazido para dentro do compartimento do ânodo e um oxidante, o oxigênio normalmente, dentro do compartimento de cátodo. O oxigênio e o hidrogênio reagem produzindo água. Desse modo a reação química de combustão direta é evitada pelo eletrólito, que separa o combustível do

oxidante. O eletrólito serve como uma barreira para a difusão de gás, mas deixa íons migrar através dela. Assim, metade das reações celulares ocorre no ânodo e a outra metade no cátodo, produzindo íons que podem atravessar o eletrólito. Por exemplo, se o eletrólito conduz íons óxido, o oxigênio será reduzido no cátodo para a produção de O^{2-} e consumo de elétrons, enquanto que os íons óxido, após migrar através do eletrólito, vão reagir no cátodo com o hidrogênio.

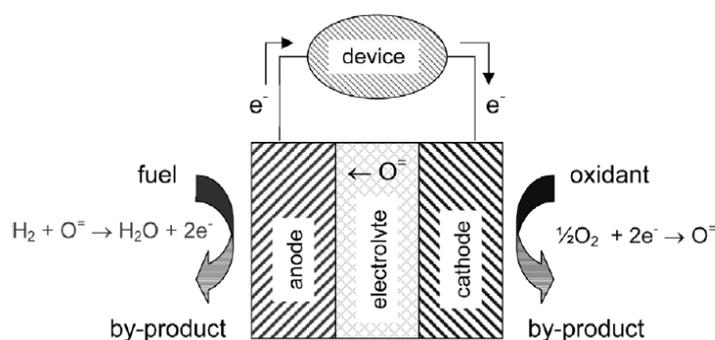


Fig. 1. Esquemática de uma célula de combustível, composto de um eletrólito, um ânodo e um catodo.

A reação química global é $H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$. As reações dadas no anodo e no catodo são apropriados apenas para a realização de eletrólitos.

De maneira a responder aos diversos desafios técnicos apresentados pelos sistemas elétricos convencionais, foram desenvolvidos diferentes tipos de células a combustível.

São elas, as células a combustível de Polímero Sólido ou Membrana de Intercambio Protônico (PEM), Ácido Fosfórico (PAFCs), Carbonatos Fundido (MCFCs), Alcalinas e por fim as Células a Combustível de Óxido Sólido (SOFC), que é o objetivo dessa revisão bibliográfica.

2. CARACTERÍSTICAS GERAIS DE UMA SOFC

Estudos recentes foram publicados por Ormerod e por Singhal sobre demonstração de SOFCs utilizando zircônia estabilizada com ítria (YSZ), contendo tipicamente 8 mol% Y, como eletrólito, um composto Ni + composto de YSZ como o ânodo e $La_{1-x} Sr_x MnO_{3-y}$, (lantânio estrôncio manganita ou LSM) como cátodo.

Células a combustível de óxido sólido têm mostrado grande confiabilidade quando operado de forma contínua. Por exemplo, um sistema de 100 kW fabricado pela Siemens-Westinghouse conseguiu produzir energia por mais de 20.000 horas sem qualquer degradação mensurável no desempenho. Além disso, células a combustível oferecem flexibilidade de combustíveis, permitindo que uma variedade de hidrocarbonetos possam ser utilizados.

No entanto, SOFCs ainda são muito caras para ampla comercialização e as possibilidades de utilização direta de hidrocarbonetos combustíveis quase não foram exploradas. Muitos dos desafios que impedem a tecnologia SOFC são uma consequência das altas temperaturas exigidas para o seu funcionamento. Altas temperaturas impedem o uso de metais, que normalmente têm menores custos de fabricação que as cerâmica, para qualquer um dos componentes não-eletroquímicos da célula a combustível e também aumentar a probabilidade de desenvolvimento de rachaduras em ciclos térmicos.

Em reconhecimento destes desafios, há atualmente grandes esforços de pesquisas em andamento para reduzir a temperatura de operação de SOFC a 500-600 ° C (embora ainda 800 ° C é muitas vezes referida como temperatura reduzida de operação).

3. MATERIAL PARA SOFC

A alta temperatura de operação da SOFC de cerca de 1000 ° C é essencialmente ditada pela lenta taxa de transferência de oxigênio através do eletrólito em baixas temperaturas. Isto combinado com os multicomponentes da natureza da célula a combustível e necessária expectativa de vida de vários anos restringe severamente a escolha de materiais para componentes das células.

A exigência comum de todos os componentes celulares são:

- a) A estabilidade química no ambiente de utilização da célula a combustível ($p_{O_2} > 20\text{KPa}$ no lado do cátodo e $< 10^{-7}$ no lado do ânodo) como também, compatibilidade com outros componentes da célula a combustível;
- b) Estabilidade microestrutural;
- c) Incompatibilidade de expansão térmica mínima entre os componentes de células diferentes (estrutura laminada);
- d) Para os componentes estruturais, razoável força e resistência na temperatura de operação da célula, bem como razoável resistência térmica ao choque;

- e) baixa pressão de vapor para evitar a perda do material;

3.1. *Eletrólito*

Células de combustível de alta eficiência exigem eletrólitos que, além das propriedades gerais descritas acima, deve desenvolver a condutividade de íon de oxigênio-suficiente ($> 0,05\text{ cm-S i}$) na temperatura de operação.

Os eletrodos porosos proporcionam sítios de reações eletroquímicas para a oxidação e redução dos gases, permitindo que subprodutos sejam removidos dos sítios da superfície, proporcionando caminhos para que os elétrons sejam transportados dos sítios de reação eletrólito/eletrodo para os interconectores. O interconector é um componente para interligar o ânodo de uma célula com o cátodo de outra permitindo que a tensão de saída possa ser aumentada para aplicações práticas.

Os mais utilizados são a base de LaCrO_3 dopado com Sr e Mg, tanto para as configurações de células tubulares como planares, mas também se utilizam ligas metálicas e cermetos. Estudos desenvolvidos apontam que materiais dopados com zircônia oferecem a melhor escolha possível esta fase. Dopantes são selecionados a partir de um grande número de bivalentes, trivalente e óxidos metálicos (Y_2O_3 , Yb_2O_3 , Sc_2O_3 , CaO , MgO , etc), que estabilizam a alta temperatura.

3.2. *Interconectores*

No conceito tubular, interligações dentro da célula são feitas com camadas de $\text{La}_{1-x}(\text{Sr}$,

$\text{Mg})_x\text{CrO}_3$, essas camadas e as células são conectadas com níquel de feltro. Camadas de interconectores cerâmicos ($\text{La}_{1-x}(\text{Sr}, \text{Mg})_x\text{CrO}_3$) também são usados em pilhas monolíticas. No conceito de projeto planar, há três opções de interconexão: cerâmica, metálicos (ligas de alta temperatura) e cermento. Os metais tem as vantagens de alta condutividade elétrica e térmica que minimizam gradientes de temperatura em pilhas e é mais fácil de fabricar, mas requerem camadas resistentes à corrosão e incompatibilidade de expansão térmica.

3.3. Ânodo

Do lado do ânodo a atmosfera é reduzida e os metais estão sendo usados como eletrodos (Ni, Co, Ru, Pt). a escolha preferida é o Ni, devido ao seu baixo custo e resistência aceitável, mas há a desvantagem quanto o crescimento de grãos e de sinterização. Ru tem melhor desempenho e estabilidade, mas é caro e muito tóxico. Ni / ítria-zircônia é o melhor material do ânodo nesta fase para conversão direta do metano na célula a combustível.

3.4. Cátodo

Por causa da alta temperatura de operação da SOFC, somente os metais nobres ou o óxido condutor eletrônico podem ser usados como materiais do cátodo. Os metais nobres são inconvenientes para aplicações práticas por causa de seu custo proibitivo e insuficiente estabilidade em longos períodos. A escolha do material do eletrodo depende da aplicação alvo, do material

cerâmico específico do eletrólito, da faixa de temperatura de operação desejada, do projeto eletroquímico da célula e dos métodos cerâmicos específicos de fabricação. Superadas as dificuldades iniciais de obtenção de pós nanométricos, que oferecem maior área para a adsorção e dessorção das espécies gasosas para as SOFCs, peculiaridades deletérias para o processamento cerâmico destes pós nanométricos provém da elevada área superficial específica e acentuado aumento do efeito das tensões superficiais.

As aplicações mais comuns para estes materiais são como materiais do cátodo para células combustíveis de óxido sólido e como materiais do eletrodo para sistemas da geração do oxigênio. Perovskitas de niquelato de lantânio dopado com estrôncio, LaSrNiO_3 (LSN) e niquelato de lantânio dopado com cálcio, LaCaNiO_3 (LCN) podem oferecer excelente compatibilidade da expansão térmica com os eletrólitos de zircônia e proporcionar bom desempenho em temperaturas de operação convencionais de células SOFCs, acima de 800°C , devendo também ser avaliadas como materiais alternativos para temperaturas inferiores a 800°C .

Similar ao ânodo onde ocorre a oxidação do gás combustível (hidrogênio ou outros gases), o cátodo é uma estrutura porosa (~30% do volume) onde ocorre a redução do oxigênio, portanto deve permitir o transporte rápido do ar ou do O_2 molecular e dos produtos gasosos (H_2O , íons oxigênio e eventuais impurezas). Para um melhor desempenho do cátodo uma alternativa é a

de materiais compostos dos pós do eletrólito misturados com materiais do eletrodo de estrutura perovskita (LSN). A incorporação do material do eletrólito ao material do cátodo tem mostrado uma melhoria de desempenho do eletrodo em temperaturas mais baixas pelo aumento de volume dos sítios ativos disponíveis para as reações eletroquímicas.

4. PROCESSAMENTO DE PÓS-NANOMÉTRICOS

O principal interesse no desenvolvimento de nanocompósitos de matriz cerâmica esta associado à possibilidade de melhoria nas propriedades mecânicas e de desgastes.

Vários métodos alternativos a mistura de óxidos são viáveis para a fabricação de pós nanométricos para eletrodos e eletrólitos cerâmicos, tais como: método de combustão, o processo sol-gel e a síntese química polimérica, entre outros.

Dos diversos métodos de síntese química existente o método Pechini se destaca, por ser uma síntese que possibilita utilizar diferentes temperatura, diferentes proporções de ácido cítrico e cátions metálicos, permitir um controle na estequiometria, morfologia das partículas e/ou aglomerados, produtos monofásico e nanométricos.

O método Pechini se trata de um processo simples, que se origina de materiais com alta pureza, e leva a obtenção de pós com alta homogeneidade química e alta área de superfície.

Esse método baseia-se na formação de quelatos entre cátions metálicos, em solução aquosa com um ácido hidrocarboxílico. Após a síntese da solução de citrato, é adicionado um poliálcool, para promover a polimerização entre o citrato do íon metálico e o etileno glicol. O aquecimento até temperaturas moderadas (100 °C), sob atmosfera de ar, causa à reação de esterificação. Durante o aquecimento nessa temperatura ocorre a poliesterificação resultando numa resina polimérica altamente viscosa. O polímero formado apresenta grande homogeneidade na dispersão dos cátions metálicos e um tratamento térmico adequado é realizado para a eliminação da parte orgânica e obtenção da fase desejada.

Na síntese dos *precursores poliméricos*, os pós obtidos podem ser processados por *moagem de alta energia*, que é uma técnica de processamento de pós que permite a produção de materiais homogêneos partindo da mistura de pós elementares.

Desenvolvida a partir da década de 1960, é utilizada para obter materiais nanoestruturados, reações no estado sólido, materiais amorfos, ligas metaestáveis e soluções sólidas supersaturadas.

4.1. Preparação dos filmes finos

Como já foi dito, no método dos precursores poliméricos ocorre a formação de uma resina polimérica produzida por intermédio de uma poliesterificação entre os complexos do metal quelado usando ácidos alfa-hidroxicarbólicos (ácido cítrico) e um polihidroxi-álcool (etileno glicol). Neste processo o ácido cítrico é o agente

quelante e o etileno glicol o agente polimerizante. As reações no processo ocorrem em meio aquoso, normalmente sem necessidade de atmosfera especial ou vácuo. O princípio da rota é a obtenção de uma resina polimérica precursora distribuída aleatoriamente num polímero com

cadeias ramificadas onde os cátions são uniformemente distribuídos.

As reações envolvidas no método dos precursores poliméricos podem ser visualizadas na Figura 2.

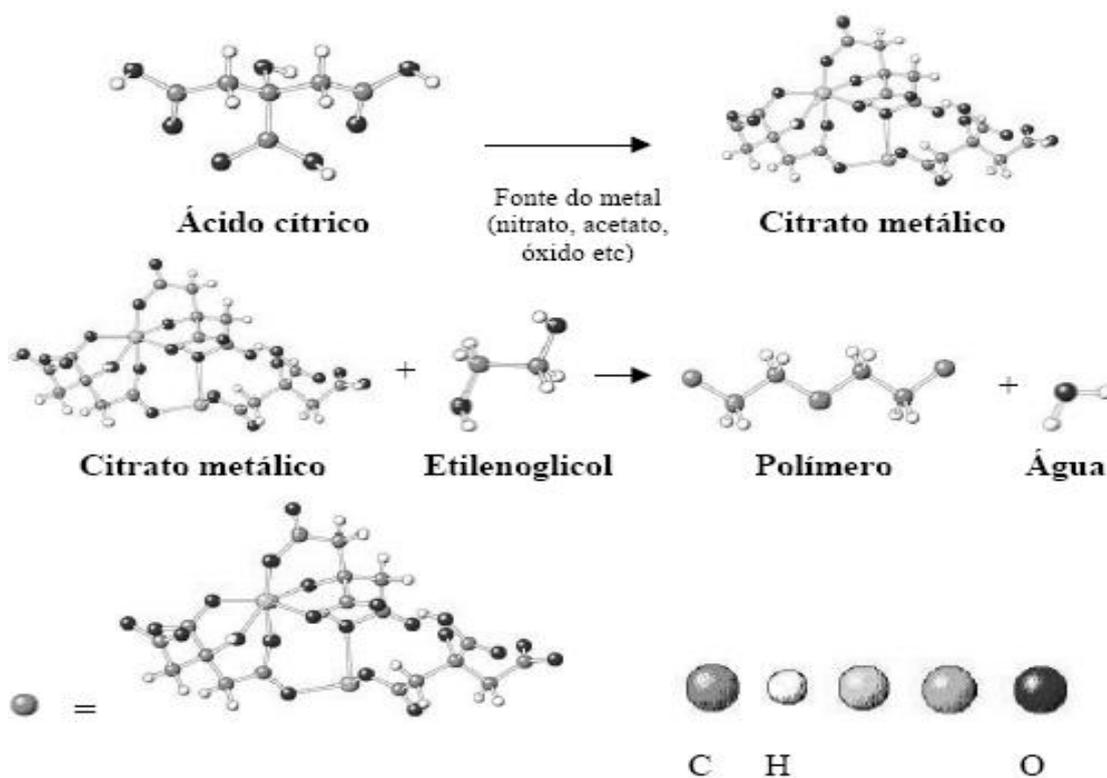


Figura 2. Modelo molecular proposto para o processo de formação do citrato metálico e o precursor polimérico.

5. APLICAÇÕES

- Geração Distribuída: Contínua e fonte alternativa em subestações de transmissão e distribuição, comunicação e indústria.
- Geração: Fonte alternativa para residências, escritórios, restaurantes, hotéis, etc. Fonte Remota - Fonte primária, ou emergencial, para vilas rurais e remotas e comunidades onde os custos de transmissão e distribuição de energia são elevados (ex. Brasil e Malásia).

- Qualidade - Fonte ininterrupta e intermitente (computação e veicular).
- Uso Militar - Fonte primária e secundária.

6. CONCLUSÕES

As células a combustível são sistemas de conversão de energia química em energia elétrica que podem contribuir de maneira muito significativa com a geração de energia. Tais células tem vantagens comparadas a outros dispositivos de geração de energia porque são mais eficientes e porque os produtos gerados pelo funcionamento das células que operam com

hidrogênio são água e calor, dispositivos não contaminantes. Além disso, proporcionam flexibilidade e diversas opções para inúmeras aplicações estacionárias, para a propulsão de veículos e para aplicações portáteis.

As SOFCs (células a combustível de óxidos sólidos) apresentam vantagens como operar com variedade de combustíveis, incluindo combustíveis baseados em carbono, eficiência elétrica de cerca de 60% para os ciclos de única e até 85% de eficiência para sistemas total, poder de cerca de 1 MW/m³ e valores tão altos como 3 MW/m³ são possíveis para projetos monolíticos, excelente capacidade de carga, capacidade de cogeração de energia elétrica e de calor com o equilíbrio em favor da energia elétrica. Diante dessas vantagens os esforços atuais de pesquisa em SOFC são destinadas em reduzir a temperatura de operação para 500-800° C para permitir o uso de ligas de baixo custo para ferrítico o componente de interconexão da pilha de combustível e permitindo a utilização direta de hidrocarbonetos combustíveis.

Alcançar essas metas requer o desenvolvimento de materiais de cátodo altamente ativo e de materiais de ânodo altamente seletivo que não catalisam a deposição de carbono

7. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro.

REFERENCIAS

- [1] Andrade I. M., Rodrigues M. K. C., Oliveira J.F., Pessoa R. C., Nasar M.C., Nasar R. S.; **Zircônia Estabilizada com a Adição de Cério Via Método Pechini**; 17° CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.
- [2] Badwal S. P. S. & Foger K; **Solid Oxide Electrolyte Fuel Cell Review**. Elsevier Science Limited and Techna S.r.l. Ceramics International 22 (1996).
- [3] Costa F. A. da, Melchioris G., Gomes U. U., Silva A. G. P. da, Silva A. S.; **Efeito da moagem de alta energia e da pressão de compactação na densificação de um pó compósito Nb-20%Cu**; 19° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat, 21 a 25 de novembro de 2010, Campos do Jordão, SP, Brasil.
- [4] Farias E. D. de, Costa M. A. S., Santos C. dos, Ramos A. S.; **Moagem de Alta Energia de Pós Al₂O₃-5%molY₂O₃**; 17° CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.
- [5] George R, Casanova AC, Veyo S. **Status of Siemens Westinghouse SOFC Program**. Extended Abstracts of the 2002 Fuel Cell Seminar. Washington (DC): Courtesy Associates, Inc., 2002.
- [6] Hotza D, Costa J. C. D; **Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brazil**. International

- Journal of Hydrogen Energy 33 (2008), p. 4915 – 4935.
- [7] Jannuzzi, G. M., **Programa brasileiro de células a combustível**, Rio de Janeiro: CGEE, 2002.
- [8] Kubaski, E.T.; Cintho, O.M; Capocchi, J.D.T; **Synthesis of NiAl intermetallic using high-energy milling in attritor mill**; *Tecnol. Metal. Mater.*, São Paulo, v. 5, n. 3, p. 173-178, jan.-mar. 2009
- [9] Lia, W., Hasinskab, K., Seabaughb, M., Swartzb, S., Lannuttia, J., **Curvature in solid oxide fuel cells**, *J. Pow. Sour.* (2004).
- [10] Lima, U. R.; Bezerra, M. J. O. S.; Pessoa, R. C.; Nasar, M. C.; Nasar, R. S.; Resende, M. C. **Síntese da Ferrita de Níquel Zinco pelo método dos Citratos Precusores**. 17 ° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006, Foz do Iguaçu-PR.
- [11] Ormerod RM. *Chem Soc Rev* 2003;32:17.
- [12] Ribeiro P. C.; Costa A. C. F. M.; Kiminami R. H. G. A.; Sasaki J. M.; Lira H. L.; **Caracterização estrutural e morfológica de nanocristais de TiO₂ pelo método pechini**; *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.5.3 (2010) 58-64 ISSN 1809-8797.
- [13] Santos, S.A.S; **Sinterização do SiC aditivado com pós nanométricos de Al₂O₃ - Y₂O₃** / Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2011. 131 p. il., graf., tab.
- [14] Sheila B. Galvão, Flavio Jr. J. Timoteo, Tércio G. Machado, Késia K.O. Souto, Neide T. Floreto, Carlos A. Paskocimas; **Obtenção de Nanopartículas de Hexaferrita de Bário Pelo Método Pechini**.
- [15] Singhal SC. *Solid State Ionics* 2002;405:152–153.
- [16] Simões A. N.; Vieira D. A.; Silva M. C.; Gama L.; Costa A. C. F. M.; Kiminami R. H. G. A.; **Obtenção de Ferritas Ni-Zn por reação de combustão e método Pechini**; *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.4.2 (2009)26-31 ISSN 1809-8797.
- [17] Sossina M. Haile; **Fuel cell materials and components**. *Acta Materialia* 51 (2003), p. 5981–6000.
- [18] Stambouli, A. B., Traversa, E., **Fuel cells, an alternative to standard sources of energy**, *Ren. Suit. En. Rev.*, 6 (2002) 297-306.
- [19] Stambouli, A. B., Traversa, E., **Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy**, *Ren. Suit. En. Rev.*, 6 (2002) 433–455.
- [20] Tadokoro, S. K.; Muccillo, E. N. S.. Zircônia tetragonal policristalina. Parte I: síntese e caracterização. **Cerâmica**, São Paulo, v. 46, n. 300, Dec. 2000 . Available from <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132000000400011&lng=en&nrm=iso>. access on 23 July 2011. doi: 10.1590/S0366-69132000000400011.
- [21] Villullas H. M., Ticianelli E. A, González E. R; **Células a combustível: Energia Limpa a partir de Fontes Renováveis**. *Revista Atualidades em Química*, (2002).

- [22] Zilnyk K.; Cintho O.M; **Influência da Moagem de Alta Energia na porosidade de produtos da metalurgia do pó**; 4º Encontro de Engenharia e Tecnologia dos Campos Gerais.