



República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102013019738-6 A2

(22) Data do Depósito: 02/08/2013

(43) Data da Publicação: 29/03/2016

(RPI 2360)



(54) **Título:** OBTENÇÃO DE MATERIAIS DO TIPO PEROVSKITA PARA A ELABORAÇÃO DE UM CÁTODO A PARTIR DE FILMES FINOS SOBRE AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO PELO PROCESSO DE SPRAY PIRÓLISE

(51) **Int. Cl.:** H01M 8/1246; H01M 8/124

(73) **Titular(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, COMPANHIA ESTADUAL DE DISTRIBUIÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA -CEEE-D

(72) **Inventor(es):** CÉLIA DE FRAGA Malfatti, ANNElISE KOPP ALVES, CARLOS PEREZ BERGMANN, MATIAS DE ANGELIS KORB, LEONARDO MARASCA ANTONINI, MARCELO REGATTIERI SAMPAIO

(57) **Resumo:** OBTENÇÃO DE MATERIAIS DO TIPO PEROVSKITA PARA A ELABORAÇÃO DE UM CATODO A Partir DE FILMES FINOS SOBRE AÇO InOXIDÁVEL FERRÍTICO PELO PROcEssO DE SPRAY PIRÓLISE A presente invenção descreve um processo para Obtenção de perovskitas para aplicação como cátodo em celula a combustível do tipo Óxido sólido de temperatura intermediária (ITSOFC -- Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell). A principal vantagem do invento é que esse utiliza como suporte O interconector metálico de aço inoxidável ferrítico, e, que permite que a quantidade de material empregada seja reduzida.

OBTENÇÃO DE MATERIAIS DO TIPO PEROVSKITA PARA A ELABORAÇÃO DE UM CÁTODO  
A PARTIR DE FILMES FINOS SOBRE AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO PELO PROCESSO DE  
*SPRAY PIRÓLISE*

**Campo de Aplicação**

5           A presente invenção descreve um processo para obtenção de perovskitas para aplicação como cátodo em célula a combustível do tipo óxido sólido de temperatura intermediária (*ITSOFC – Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell*). A principal vantagem do invento é que esse utiliza como suporte o interconector metálico de aço inoxidável ferrítico, e, que permite que  
10 a quantidade de material empregada seja reduzida. Além disso, a técnica utilizada no presente invento, *spray pirólise*, apresenta vantagens, como, simplicidade, ou seja, equipamentos de baixa complexidade técnica (aspensor e uma placa com aquecimento).

15           **Antecedentes da Invenção**

A obtenção dos cátodos como filmes sobre interconectores metálicos de aço inoxidável permite a redução de custo de fabricação do catodo, e a diminuição da quantidade de material utilizada para sua obtenção. Dessa forma o custo da fabricação da célula a combustível do ITSOFC também será  
20 reduzido, bem como o desempenho será melhorado, aumentando o potencial para aplicação industrial desse dispositivo (ITSOFC). A obtenção do eletrodo sobre o suporte metálico apresenta como vantagens técnicas, por exemplo, a diminuição da polarização por queda ôhmica, ou seja, melhorando o desempenho do dispositivo, e a redução da temperatura de operação de 1000  
25 °C para uma faixa entre 600 °C e 800 °C.

Atualmente, quando o cátodo é obtido como filme o mesmo é aplicado sobre o eletrólito da célula a combustível por diferentes métodos de deposição (screen printing, silkscreen printing, electrical spinning, síntese por combustão, sol-gel).

30           A técnica de *spray pirólise* apresenta facilidade para transferência tecnológica industrial, devido a simplicidade de infraestrutura, pois emprega

basicamente sistema de ar comprimido para a produção do *spray* e aquecimento (por forno), e simplicidade de controle de parâmetros de processo (temperatura e pressão do ar comprimido).

O desenvolvimento de materiais para células a combustível de temperatura intermediária (ITSOFC) tem atraído a atenção de empresas e instituições de pesquisa nos últimos anos. O método proposto de obtenção do catodo tem como vantagem técnica o melhor desempenho do componente e do dispositivo ao todo.

A ordem das etapas dos processos bem como, a compatibilidade entre os mesmos é determinante para a obtenção do sistema Anodo/eletrólito/Catodo, e influenciam diretamente no desempenho da célula.

No estado da técnica foram encontrados alguns documentos que tratam de materiais do tipo perovskita e elaboração de catodo. Estão descritos a seguir:

O documento US 2012/0094218 A1 – 19/04/2012, “Ni modified ceramic anodes for direct-methane solid oxide fuel cells”, refere-se à fabricação de um material do tipo perovskita ( $\text{Ni-Sr}_2\text{Fe}_{1,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_6$  - SFMo) para aplicação como anodo da célula a combustível do tipo óxido sólido. Este material é depositado sobre o eletrólito ( $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,13}\text{Mg}_{0,17}\text{O}_3$ ) pela técnica screen printing. Assim como o anodo, o material do catodo ( $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ ) foi depositado sobre o outro lado do eletrólito pela mesma técnica de deposição. O invento proposto utiliza o mesmo material para o catodo, contudo o material utilizado como suporte é o interconector metálico de aço inoxidável ferrítico e a técnica de deposição é a *spray* pirólise.

O documento US 2011/0183221 A1– 28/07/2011, “Catalytic layer for oxygen activation on ionic solid electrolytes at high temperature”, diz respeito à fabricação de uma camada porosa com melhor atividade catalítica para a ativação do oxigênio. Foi feita uma combinação simultânea de 3 ou mais metais com raio iônico grande (Ba, La, Pr, Ce, Sm, Er, Gd, Tb e Yb) para a obtenção da estrutura do tipo perovskita. Este material foi depositado sobre o eletrólito através da técnica silkscreen printing. A patente que está sendo

proposta utiliza como suporte para o catodo o interconector metálico de aço inoxidável ferrítico e a técnica de deposição de sua estrutura do tipo perovskita é a spray pirólise.

Documento KR20110041787(A) – 22/04/2011, “FUEL ELECTRODE MATERIAL AND SOLID OXIDE FUEL CELLS USING COMPOSITE”. Essa patente diz respeito à fabricação do eletrodo por onde entra o combustível, ou seja, o anodo da célula a combustível. A proposta da patente apresentada busca a elaboração de eletrodos por onde entra o oxigênio, ou seja, o catodo da célula a combustível.

CN101950808(A) – 19/01/2011, “Preparation method of solid oxide fuel cell cathode by utilizing electrical spinning method”. Esse documento diz respeito à elaboração do catodo com estrutura do tipo perovskita utilizando como técnica de deposição electrical spinning. A proposta de patente apresentada busca a elaboração de catodos com estrutura do tipo perovskita utilizando como técnica de deposição spray pirólise e como substrato o interconector metálico de aço inoxidável ferrítico.

A Patente JP2010186645 (A) – 26/08/2010, “INTERCONNECTOR FOR SOLID-OXIDE FUEL CELL AND USE THEREOF”, trata da elaboração de interconector de material do tipo perovskita para célula a combustível do tipo óxido sólido. A proposta de patente apresentada busca a elaboração de catodos de material do tipo perovskita utilizando como suporte o interconector metálico.

US2010028746 (A1) – 04/02/2010, “Ba-Sr-Co-Fe-O BASED PEROVSKITE MIXED CONDUCTING MATERIALS AS CATHODE MATERIALS FOR INTERMEDIATE TEMPERATURE SOLID OXIDE FUEL CELLS BOTH IN DUAL CHAMBER AND SINGLE CHAMBER CONFIGURATION”. Esse documento faz referência à elaboração de catodos de material do tipo perovskita à base de Ba-Sr-Co-Fe-O. A proposta de patente apresentada busca a elaboração de catodos de material do tipo perovskita à base de La-Sr-Co-Fe-O utilizando a técnica de spray pirólise para a sua obtenção.

Neste documento, PI0703296- 0 A2 – 19/07/2007, “Catalisadores para a produção de hidrogênio para células a combustível de baixa temperatura a partir da reforma a vapor e da reforma autotérmica de álcoois”, foram elaborados catalisadores para a produção de hidrogênio a fim de utilizar em  
5 células a combustível de baixa temperatura. A proposta da presente invenção é a elaboração de eletrodos com estrutura do tipo perovskita para atuar como catodo em células a combustível do tipo óxido sólido de temperatura intermediária (600 – 800 °C), a fim de realizar a reação de redução do oxigênio.

O documento US2005106447 (A1)– 19/05/2005, “Iron-based perovskite  
10 cathodes for solid oxide fuel cells”, diz respeito à elaboração de catodos de material do tipo perovskita à base de  $\text{Fe}((\text{A}_{1-x}\text{A}'_x)_{1-y}\text{FeO}_3)$ , em que A pode ser um ou combinação dos elementos terras raras e A' pode ser Sr, Ca ou a combinação entre eles. A proposta de patente apresentada busca a elaboração de catodos de material do tipo perovskita à base de Fe, contudo com a  
15 estrutura  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  (LSCF – ferrita cobaltita de lantânio dopada com estrôncio), utilizando a técnica de spray pirólise para a sua obtenção.

WO2004047207 (A2) – 03/06/2004, “COPPER-SUBSTITUTED  
PEROVSKITE COMPOSITIONS FOR SOLID OXIDE FUEL CELL CATHODES  
AND OXYGEN REDUCTION ELECTROCHEMICAL DEVICES”. Essa patente  
20 diz respeito à elaboração de catodos de material do tipo perovskita à base de Fe, utilizando o elemento cobre em sua estrutura. A proposta de patente apresentada busca a elaboração de catodos de material do tipo perovskita à base de Fe, contudo com a estrutura  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  (LSCF).

## 25 Sumário da Invenção

O presente invento utiliza como suporte o interconector metálico de aço inoxidável ferrítico, o que permite que a quantidade de material empregada seja reduzida. Além disso, a técnica utilizada no presente invento, *spray pirólise*, apresenta vantagens, como, simplicidade (baixa complexidade técnica) em  
30 relação às outras técnicas, principalmente em relação ao equipamento utilizado.

É, portanto, um objeto da invenção processo para obtenção do cátodo de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  (LSCF) como filme fino sobre interconector metálico de aço inoxidável ferrítico empregando-se para isso a técnica de spray pirólise.

Em uma realização preferencial para a obtenção do cátodo de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  (LSCF) são utilizadas as seguintes etapas:

- a) preparação do substrato de aço inoxidável ferrítico (interconector metálico);
- b) preparação dos filmes.

É ainda, um objeto da invenção a obtenção de cátodos para célula de combustível á temperatura intermediária (ITSOFC – *Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell*).

### **Descrição Detalhada da Invenção**

O processo proposto permite obter cátodos para combustível de temperatura intermediária (ITSOFC) diretamente sobre o interconector metálico, empregando-se menor quantidade de material e um processo de fácil operação (baixa complexidade técnica) para implementação. O equipamento utilizado para a deposição dos filmes pela técnica de spray pirólise é composto por:

- i) atomizador (aerógrafo);
- ii) placa de aquecimento;
- iii) ar comprimido (gás de arraste);
- iv) recipiente contendo a solução precursora.

O procedimento para a obtenção de materiais do tipo perovskita  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  (LSCF), para a elaboração do catodo, envolve as seguintes etapas:

- a) preparação do substrato de aço inoxidável ferrítico (interconector metálico)
- b) preparação dos filmes

### **Preparação do substrato de aço inoxidável ferrítico (interconector metálico)**

O aço inoxidável ferrítico AISI 430 é preferencialmente utilizado como o substrato metálico, porém não limitante. O aparato utilizado para a deposição dos filmes pela técnica de spray pirólise é composto pelos seguintes

equipamentos: atomizador (aerógrafo), chapa de aquecimento, ar comprimido (gás de arraste) e um recipiente contendo a solução precursora. Esta técnica consiste em aspirar a solução precursora, contida dentro do recipiente, e projetá-la com o uso de um aerógrafo sobre a superfície aquecida do substrato.

- 5 O spray da solução é produzido através de um jato de ar (ar comprimido), e quando entra em contato com o substrato ocorre a vaporização dos solventes e consequentemente a decomposição térmica, formando o filme.

### Preparação dos filmes

- 10 Os filmes à base de La, Sr, Co e Fe são preparados a partir de uma solução precursora contendo nitrato de lantânio hexaidratado ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), nitrato de estrôncio ( $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ), nitrato de cobalto hexaidratado ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e nitrato de ferro nonaidratado ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ). Estes sais são dissolvidos em água deionizada e em propilenoglicol (proporção de 1:4) conforme a estequiometria desejada  $\text{La}:\text{Sr}:\text{Co}:\text{Fe} = 0,6:0,4:0,2:0,8$ .

- 15 Os parâmetros preferenciais utilizados para a deposição dos filmes estão listados na Tabela 1:

Tabela1: Parâmetros utilizados no processo de deposição

Temperatura do substrato	550 °C ± 20°C
Pressão do gás de arraste	3 kgf/cm <sup>2</sup>
Tempo de deposição	30 min
Distância entre o bico atomizador e o substrato	20 cm

20

- Para a elaboração dos filmes podem ser realizados diversos ajustes de parâmetros para a utilização da técnica de deposição por spray pirólise, por exemplo: a temperatura do substrato (entre 350 °C e 570 °C), a pressão do gás de arraste (entre 1,5 kgf/cm<sup>2</sup> e 3,5 kgf/cm<sup>2</sup>), a distância entre o substrato e o aerógrafo (entre 20 cm e 30 cm) e o tempo de deposição. Após diversos ensaios com diferentes combinações desses parâmetros operacionais, foi encontrado uma faixa ideal para a obtenção dos filmes com propriedades adequadas para a aplicação requerida, ou seja, um filme poroso.
- 25

Os valores preferenciais estão citados na Tabela 1, e foram: temperatura do substrato de 550 °C, pressão de arraste de 3 kgf/cm<sup>2</sup>, tempo de deposição 30 min e distância entre o bico atomizador e o substrato de 20 cm.



### Reivindicações

- 1) OBTENÇÃO DE MATERIAIS DO TIPO PEROVSKITA PARA A ELABORAÇÃO DE UM CÁTODO A PARTIR DE FILMES FINOS OBTIDOS PELO PROCESSO DE *SPRAY PIRÓLISE*, **caracterizado** pelos catódos compreenderem um material com fórmula química  $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$  como filme fino sobre interconector metálico de aço inoxidável ferrítico.
- 2) OBTENÇÃO DE MATERIAIS DO TIPO PEROVSKITA PARA A ELABORAÇÃO DE UM CÁTODO A PARTIR DE FILMES FINOS OBTIDOS PELO PROCESSO DE *SPRAY PIRÓLISE* de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelas seguintes etapas (LSCF – ferrita cobaltita de lantânio dopada com estrôncio):
- preparação do substrato de aço inoxidável ferrítico (interconector metálico);
  - preparação dos filmes.
- 3) OBTENÇÃO DE MATERIAIS DO TIPO PEROVSKITA PARA A ELABORAÇÃO DE UM CÁTODO A PARTIR DE FILMES FINOS OBTIDOS PELO PROCESSO DE *SPRAY PIRÓLISE* de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por compreender o uso dos seguintes materiais (ITSOFC – *Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell*)
- atomizador (aerógrafo);
  - placa de aquecimento;
  - ar comprimido (gás de arraste);
  - recipiente contendo a solução precursora.
- 4) OBTENÇÃO DE MATERIAIS DO TIPO PEROVSKITA PARA A ELABORAÇÃO DE UM CÁTODO A PARTIR DE FILMES FINOS OBTIDOS PELO PROCESSO DE *SPRAY PIRÓLISE*, de acordo com as reivindicações 1-3, **caracterizado** pelos parâmetros utilizados na técnica de spray pirólise consistir de:
- temperatura do substrato entre 350 °C e 570 °C;
  - a pressão do gás de arraste entre 1,5 kgf/cm<sup>2</sup> e 3,5 kgf/cm<sup>2</sup>;
  - distância entre o substrato e o aerógrafo entre 20 cm e 30 cm;
  - taxa de deposição de cerca de 0,33 mL/min.

### Resumo

OBTENÇÃO DE MATERIAIS DO TIPO PEROVSKITA PARA A ELABORAÇÃO DE UM CÁTODO  
A PARTIR DE FILMES FINOS SOBRE AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO PELO PROCESSO DE  
*SPRAY PIRÓLISE*

- 5           A presente invenção descreve um processo para obtenção de perovskitas para aplicação como cátodo em célula a combustível do tipo óxido sólido de temperatura intermediária (*ITSOFC – Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell*). A principal vantagem do invento é que esse utiliza como suporte o interconector metálico de aço inoxidável ferrítico, e, que permite que
- 10   a quantidade de material empregada seja reduzida.