

# PROCESSAMENTO DAS SUSPENSÕES DE MANGANITO DE LANTÂNIO DOPADO COM ESTRÔNCIO PARA FABRICAÇÃO DO CATODO DA CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

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

Av. Prof. Lineu Prestes, 2.242 - Cidade Universitária (USP)  
CEP 05508-000 - São Paulo - S.P. - Brasil - rchiba@ipen.br

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP)  
Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM)  
Laboratório de SOFC - Insumos e Componentes

## RESUMO

*O material cerâmico, manganito de lantânio dopado com estrôncio ( $La_{0,85}Sr_{0,15}MnO_3$  - LSM) é utilizado como catodo em Células a Combustível de Óxido Sólido (CaCOS). A obtenção do catodo como componente das CaCOS, tem sido estudada por diversas técnicas de síntese e conformação de filmes finos em eletrólito de zircônia estabilizada com ítria ( $ZrO_2/Y_2O_3$  - YSZ). Neste trabalho, o LSM foi sintetizado pela técnica dos citratos e depositado em substrato de YSZ utilizando a técnica de conformação pulverização de pó úmido. Foram realizados estudos reológicos das suspensões e caracterizações químicas, físicas e microestruturais dos pós de LSM, visando à deposição para formação de filmes finos de até 50  $\mu m$ . As meia células unitárias LSM/YSZ sinterizadas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, para verificação da porosidade e aderência. Neste sentido, este trabalho contribui para a fabricação de catodo poroso utilizando a técnica de conformação pulverização de pó úmido nas CaCOS.*

**Palavras-chave:** *manganito de lantânio dopado com estrôncio, catodo, célula a combustível de óxido sólido, pulverização de pó úmido, filmes finos.*

## INTRODUÇÃO

As células a combustível de óxido sólido (CaCOS) são dispositivos eletroquímicos que operam em altas temperaturas (800 a 1000 °C), convertendo diretamente e continuamente a energia das reações químicas em energia elétrica e térmica. A conversão ocorre por meio de reações eletroquímicas do combustível (hidrogênio) e oxidante (oxigênio) <sup>(1,2,3)</sup>.

As CaCOS podem ser fabricadas em diferentes configurações geométricas como monolítica, células em série segmentada, planar, tubular e circular <sup>(4,5)</sup>. Devido ao baixo custo de fabricação e elevada densidade de corrente por unidade de volume, a configuração geométrica planar é a mais estudada atualmente <sup>(6)</sup>.

As configurações das CaCOS diferem apenas na geometria, pois consistem das seguintes partes comuns: anodo, eletrólito, catodo e interconector, para formar uma célula unitária. As configurações da célula unitária são muitas vezes classificadas como configuração auto-suporte, onde o catodo, o eletrólito, ou o anodo é um componente estrutural do módulo; ou configuração suporte externo, onde camadas finas de catodo, eletrólito e anodo são suportados sobre o interconector ou um substrato poroso <sup>(7,8)</sup>.

O material cerâmico comumente utilizado como catodo das CaCOS é o manganito de lantânio dopado com estrôncio ( $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$  - LSM), no qual apresenta propriedades como boa condutividade eletrônica e compatibilidade química com outros componentes da célula (tais como o eletrólito e o interconector), e coeficiente de expansão térmica similar ao eletrólito, a zircônia estabilizada com ítria ( $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$  - YSZ) <sup>(4,5,9)</sup>.

Em particular, a deposição do catodo LSM na forma de filmes finos sobre o substrato eletrólito YSZ (eletrólito suporte) é necessário conhecer a técnica de conformação adequada no processamento cerâmico <sup>(10)</sup>. As técnicas mais utilizadas para conformação de filmes cerâmicos de LSM são impressão sobre a tela (*screen printing*) <sup>(11)</sup> e pulverização de pó úmido (*wet powder spraying*) <sup>(12)</sup>.

A conformação no processamento cerâmico é realizada a partir de sistemas particulados (pós), na qual, o produto final é obtido através da movimentação e organização espacial dessas partículas <sup>(13)</sup>. A conformação dos filmes de LSM por técnicas anteriormente citadas empregam-se sob forma de suspensões, que possibilitam a dispersão e homogeneização das partículas, cuja reologia destas

suspensões depende do comportamento de fluidos homogêneos e está diretamente relacionada com sua estabilidade coloidal <sup>(10,13,14)</sup>. A constante de proporcionalidade entre a taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ) e a tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) é conhecida como a viscosidade do fluido ( $\eta$ ), que pode ser considerada como principal propriedade reológica, pois indica sua facilidade de escoar continuamente sob a ação de uma tensão de cisalhamento externa <sup>(13)</sup>.

Em face destas considerações, o presente trabalho dá ênfase ao processamento das suspensões contendo partículas de LSM (sintetizadas pela técnica dos citratos), utilizando a técnica de conformação de filmes finos, pulverização de pó úmido, para fabricação de catodos porosos nas CaCOS.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

### **Preparação do substrato eletrólito YSZ**

Para a preparação do substrato eletrólito sólido, foi utilizado pó de zircônia estabilizada com 8% mol de ítria comercial (*Tosoh Corporation, Tokyo, Japan*). Estes pós de YSZ foram conformados em pastilhas de aproximadamente 15 mm de diâmetro e 1 mm de espessura, usando prensa hidráulica uniaxial. As pastilhas foram sinterizadas a 1500 °C por 1 hora, obtendo-se pastilhas densas, sólidas e mecanicamente resistentes.

### **Preparação e caracterização dos pós e das suspensões de LSM**

Os pós de manganito de lantânio dopado com 15% mol de estrôncio (LSM) foram obtidos pela técnica dos citratos <sup>(15)</sup>, calcinados a 1100 °C por 4 horas e caracterizados utilizando técnicas de fluorescência de raios X por energia dispersiva - FRX-EDS (*Shimadzu, modelo EDX 900HS*), granulometria por espalhamento de feixe de laser - GEL utilizando o *software ZetaPlus Particle Sizing (Brookhaven Instruments Corporation - BIC, modelo ZetaPALS - Phase Analysis Light Scattering)*, adsorção gasosa - BET (*Micromeritics, modelo ASAP 2010*), picnometria por gás hélio - PGH (*Micromeritics, modelo 1330*), microscopia eletrônica de varredura - MEV (*Philips, modelo XL 30*) e difratometria de raios X - DRX (*Rigaku, modelo Multiflex*).

As suspensões contendo pós <sup>(16)</sup> de LSM, etanol <sup>(17)</sup> como solvente e polietilenoimina (PEI) <sup>(17)</sup> como dispersante foram caracterizados utilizando um analisador de potencial zeta (zetâmetro), (BIC, modelo *ZetaPALS*) para avaliar a estabilidade das partículas e concentrações de dispersante utilizadas nas suspensões para uma adequada conformação dos filmes finos de LSM. Para o estudo da viscosidade foram preparadas suspensões com concentração de dispersante definida nos experimentos anteriores e a concentração de sólidos variando com 5% e 10% em massa, utilizando o equipamento reômetro (*Thermo Haake*, modelo *RheoStress 600*).

### **Processamento cerâmico dos componentes YSZ e LSM**

As pastilhas de YSZ após sinterização, apresentaram uma dimensão de aproximadamente 11 mm de diâmetro e 0,7 mm de espessura. As superfícies destas pastilhas foram lixadas, utilizando lixa de granulometria 320, para uma melhor aderência das camadas de LSM depositadas para formação dos filmes finos. Foram preparadas duas suspensões variando a concentração de sólidos, a primeira composta por 5% em massa de pós de LSM; 0,04% em massa de PEI como dispersante; 0,5% em massa de etilcelulose <sup>(17)</sup> como ligante e 94,46% em massa de etanol como solvente. E a segunda suspensão composta por 10% em massa de pós de LSM; 0,08% em massa de PEI; 1% em massa de etilcelulose e 88,92% em massa de etanol.

As suspensões preparadas foram depositadas nos substratos de YSZ, utilizando um aerógrafo manual (Lince, modelo AL3), com abertura do bocal de 2 mm de diâmetro, com distância do substrato de 200 mm e pressão do ar comprimido de 100.000 Pa.

Os filmes finos de LSM sobre os substratos de YSZ foram sinterizados a 1200 °C por 2 horas, e caracterizados por microscopia eletrônica de varredura. As etapas envolvidas no processamento cerâmico são mostradas na Figura 1.

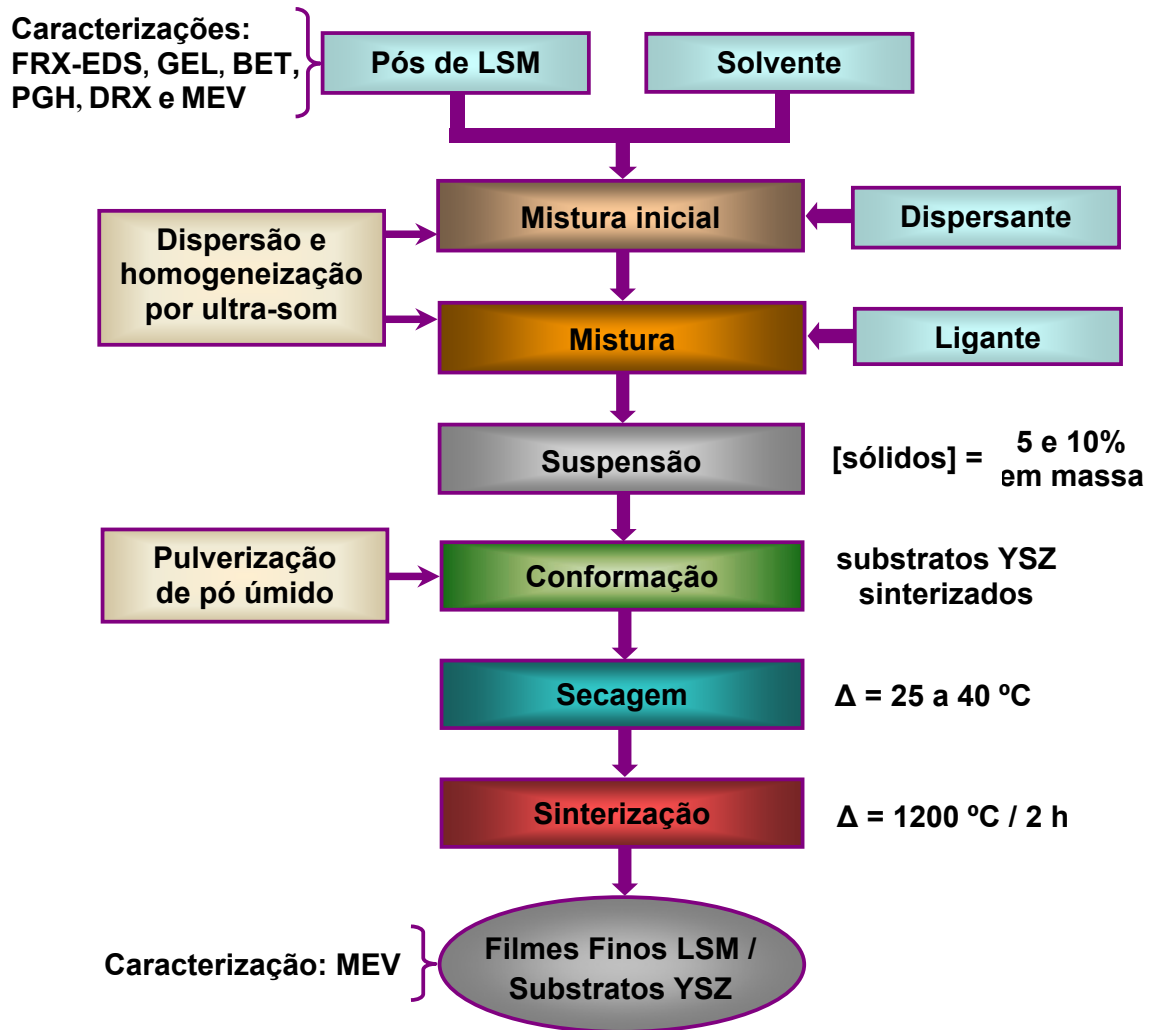


Figura 1 - Etapas envolvidas no processamento cerâmico.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os pós de LSM sintetizados pela técnica dos citratos foram caracterizados pelas seguintes técnicas químicas, físicas e microestruturais: fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX-EDS), granulometria por espalhamento de feixe de laser (GEL), adsorção gasosa (BET), picnometria por gás hélio (PGH), cujos resultados estão apresentados na Tabela 1. Os resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difratometria de raios X (DRX) estão apresentados na Figura 2.

Tabela 1- Valores dos resultados das técnicas de caracterização dos pós de LSM.

TÉCNICAS	RESULTADOS
FRX-EDS	$\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$
GEL	$0,463 \pm 0,007 \mu\text{m}$
BET	$1,3553 \pm 0,0150 \text{ m}^2/\text{g}$
PGH	$6,480 \pm 0,006 \text{ g}/\text{cm}^3$

Pela análise FRX-EDS determinou-se a composição química dos pós de LSM, apresentando a composição real, próxima ao calculado estequiometricamente. Na análise GEL determinou-se o tamanho (diâmetro) médio de partículas no equipamento zetâmetro, utilizando o software *ZetaPlus Particle Sizing*, mostrando estar na faixa encontrada comercialmente, que é da ordem de 0,3 a 0,5  $\mu\text{m}$ . Na análise BET determinou-se a área superficial específica, mostrando ser um valor abaixo ao encontrado comercialmente (4 a 8  $\text{m}^2/\text{g}$ ), devido às partículas apresentarem na forma de aglomerados. E na análise PGH determinou-se a densidade real, apresentando um valor próxima da densidade teórica, que é de 6,59  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

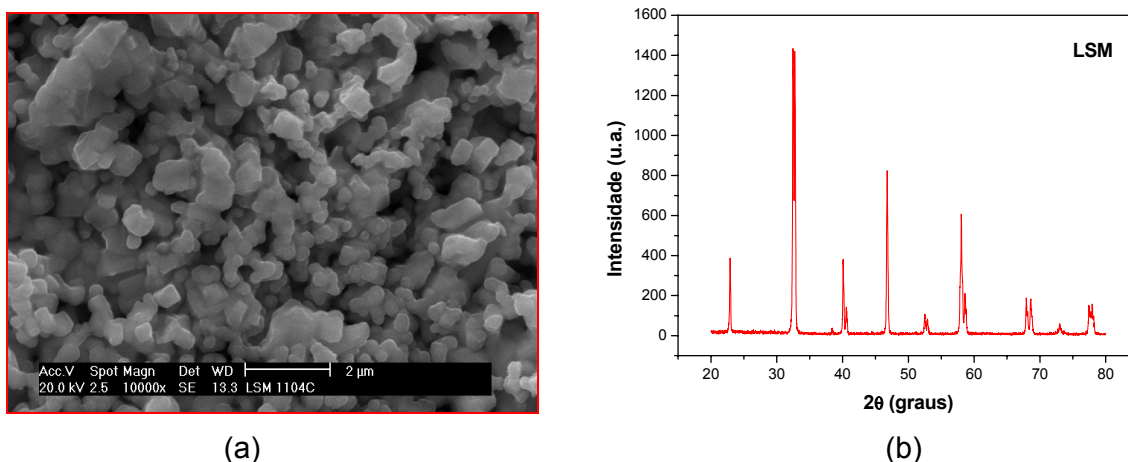


Figura 2 - Micrografia obtida por MEV (a) e difratograma obtida por DRX (b) dos pós de LSM.

Na análise MEV é observada a morfologia das partículas dos pós de LSM, apresentando partículas pré sinterizadas, aglomeradas e com tamanhos inferiores a 1  $\mu\text{m}$ . A morfologia dos pós de LSM nas micrografias são semelhantes aos

observados por GAUDON *et al* <sup>(18)</sup> obtidos pela técnica sol-gel e KAKADE *et al*. <sup>(19)</sup> obtidos por combustão.

Na análise DRX é verificada a presença de única fase com os picos característicos do LSM em comparação as informações obtidas nos bancos de dados para a ficha JCPDS N° N°89-648. Segundo os trabalhos apresentados por GAUDON *et al* <sup>(18)</sup>, ZHANG *et al* <sup>(20)</sup> e GHOSH *et al* <sup>(21)</sup>, a única fase de LSM foram obtidas para os compostos  $\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$  pela síntese por sol-gel a temperatura acima de 600 °C; o composto  $(\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20})_{0,9}\text{MnO}_3$  por gel-casting a 850 °C e o composto  $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$  por co-precipitação a 1000 °C, respectivamente.

As suspensões orgânicas preparadas foram caracterizadas quanto à estabilidade e viscosidade. As curvas de potencial zeta em função da variação da concentração de PEI e em função do pH são observadas na Figura 3. As curvas de viscosidades e de fluxos para as duas concentrações de sólidos (5 e 10%) são observadas na Figura 4.

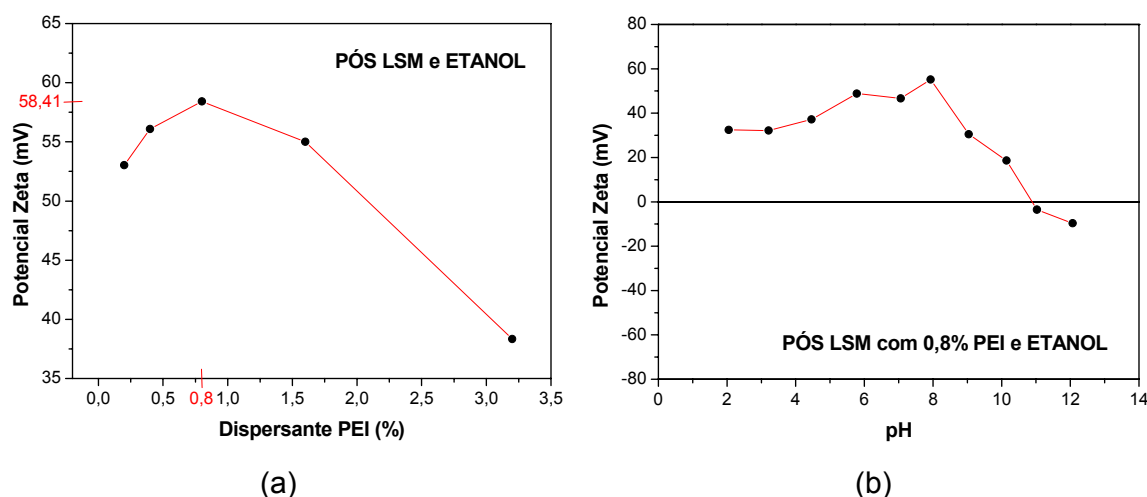


Figura 3 - Curvas de potencial zeta em função da variação de concentração do dispersante PEI (a) e em função do pH (b).

O potencial zeta em função da variação de concentração do dispersante PEI (Figura 3a), para as suspensões orgânicas contendo pós de LSM, PEI e etanol, apresentou o valor de 58,41 mV (em módulo), sendo o maior valor de potencial zeta, cuja concentração do dispersante PEI é de 0,8% em massa nesta condição. Tal resultado, indica que para altos valores de potencial zeta, existe uma relação com a estabilidade das suspensões <sup>(16,22)</sup>.

Com esta condição de estabilidade atingida, analisou-se o potencial zeta em função do pH para suspensões contendo pós de LSM, etanol e dispersante PEI a 0,8% em massa como mostra a Figura 3b. Valores elevados de potencial zeta, foram obtidos na faixa de pH entre 5,0 e 8,5, evidenciando uma maior estabilização das partículas em suspensões e uma melhor preparação para conformação de filmes cerâmicos de LSM para esta faixa de pH.

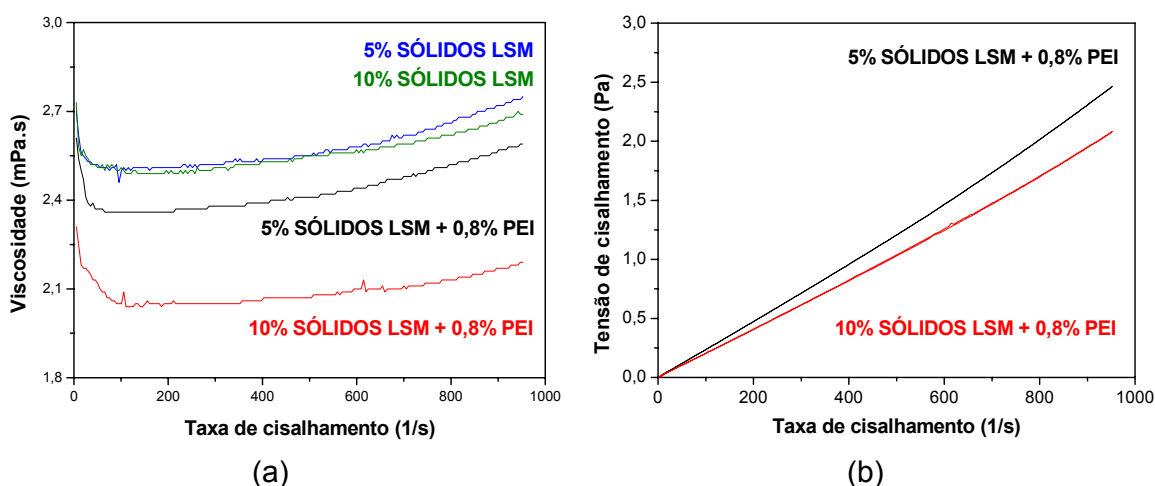


Figura 4 - Curvas de viscosidades (a) e curvas de fluxos (b) para concentração a 5 e 10% de sólidos de LSM.

A Figura 4a mostram curvas de viscosidades para suspensões contendo concentração a 5 e 10% de sólidos e etanol sem dispersante PEI e com 0,8% dispersante PEI. As suspensões orgânicas a 5 e 10 % de sólidos sem dispersante não apresentam uma diferença entre as curvas de viscosidades, não alterando significativamente os valores das viscosidades nestas suspensões. Com a adição do dispersante PEI verificou-se uma variação nos valores de viscosidade para ambas as concentrações de sólidos, que é devido à presença do dispersante nas suspensões. A suspensão orgânica com 5% de sólidos com dispersante PEI apresenta uma viscosidade maior em relação à suspensão orgânica com 10% de sólidos com dispersante PEI.

A Figura 4b mostram curvas de fluxos para suspensões contendo concentração a 5 e 10% de sólidos com 0,8% PEI e etanol. Estas curvas apresentam um comportamento reológico dilatante, pois é caracterizado por um aumento da viscosidade do fluido à medida que se eleva a taxa e/ou da tensão de cisalhamento aplicada <sup>(15)</sup>.



As duas suspensões preparadas com diferentes concentrações de sólidos com dispersante PEI mostram adequadas para serem utilizadas com aerógrafo pela técnica de pulverização de pó úmido, pois é aconselhável utilizar viscosidade menor que 10 mPas, indicado para materiais cerâmicos utilizado por esta técnica <sup>(17)</sup>.

Após o preparo das suspensões, mediu-se o valor de pH = 8,2, confirmando que este valor de pH, a suspensão é estável, conforme os resultados apresentados na Figura 3b.

Na Figura 5 são apresentadas as micrografias observadas por MEV das seções transversais das pastilhas sinterizadas e fraturadas dos filmes finos de LSM sobre os substratos de YSZ.

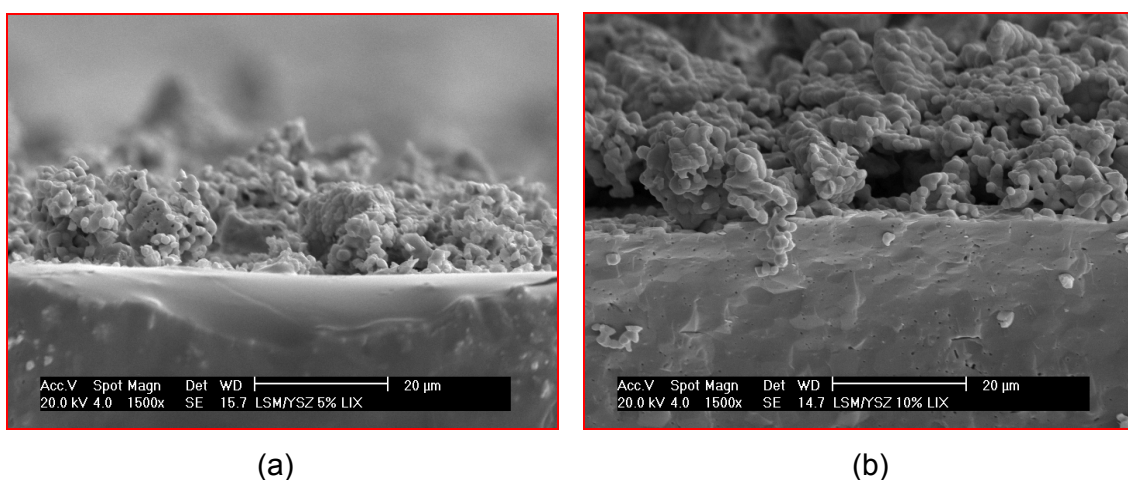


Figura 5 - Micrografias das seções transversais obtidas por MEV (a) e curvas de viscosidades (b) para concentração a 5 e 10% de sólidos de LSM.

Na Figura 5a é observada a pastilha com filme de LSM contendo 5% de sólidos, apresentando um filme de aproximadamente 18 µm de espessura. Na Figura 5b é observada a pastilha com filme de LSM contendo 10% de sólidos, apresentando um filme de aproximadamente 26 µm de espessura. Ambas as pastilhas foram depositadas com 11 camadas, onde cada camada é formada por depósitos do material LSM em 4 direções diferentes, com etapas intermediárias de secagem. Os filmes de LSM apresentaram boa aderência sobre o substrato denso de YSZ e porosidade para permeabilidades do gás oxidante, característico do componente catodo nas CaCOS.

## CONCLUSÕES

A técnica dos citratos possibilitou a obtenção do composto LSM com a formação de única fase de estrutura pseudo perovskita, sem a presença de fases secundárias prejudiciais para o funcionamento das CaCOS.

As condições experimentais, via técnica dos citratos, pode ser adotada para a síntese de pós de LSM com características adequadas para preparação de suspensões.

A variação do potencial zeta em função do pH, mostrou que a dispersão dos pós de LSM é estável na faixa de pH entre 5,0 e 8,5.

As suspensões contendo pós de LSM com concentrações a 5 e 10% de sólidos, apresentaram comportamento reológico dilatante e adequado para a técnica de conformação por pulverização de pó úmido.

A conformação por pulverização de pó úmido é uma técnica de baixo custo de fabricação e mostra flexibilidade em obter camadas com espessuras variadas. Esta técnica mostrou ser possível, a fabricação de filmes finos porosos de LSM aderentes sobre substratos densos de YSZ.

As características dos pós, das suspensões e dos filmes finos sinterizados de manganito de lantânio dopado com estrôncio, são contribuições para o estudo do componente catodo na fabricação de células unitárias nas CaCOS.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CNPq pelo apoio financeiro, aos amigos e colegas, Celso, Dileusa, Felipe, Glauson, Ivana, Jorge, Luiz Fernando, Martinelli, Nelson, Nildemar, Rene, Sonia e Walter Kenji do CCTM-IPEN; e Vera do CQMA-IPEN pelo auxílio e colaboração na obtenção de dados contidos neste trabalho.

## REFERÊNCIAS

- (1) FULLER, T. F. Is a fuel cell in your future? *The Electrochemical Society Interface*, New Jersey, USA, v.6, n.3, p.26-32, 1997.
- (2) SINGHAL, S. C.; KENDALL, K. *High temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications*. Oxford: Elsevier, 2003.
- (3) KORDESCH, K.; SIMADER, G. *Fuel cells and their applications*. Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo: VCH, 1996.

- (4) MINH, N. Q. Ceramic Fuel Cells. **Journal of the American Ceramic Society**, v.76, n.3, p.563-588, 1993.
- (5) YAMAMOTO, O. Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects. **Electrochimica Acta**. v.45 (15-16), p.2423-2435, 2000.
- (6) MORI, M.; HIEI, Y. Thermal expansion behavior of titanium-doped La(Sr)CrO<sub>3</sub> Solid Oxide Fuel Cell Interconnects. **Journal of the American Ceramic Society**, v.84, n.11, p.2573-2578, 2001.
- (7) BADWAL, S. P. S.; FOGER, K. Materials for solid oxide fuel cells. **Materials Forum**, v.21, p.187-224, 1997.
- (8) MINH, N. Q. Solid oxide fuel cell technology - features and applications. **Solid State Ionics**, v.174, p.271-277, 2004.
- (9) TIFFEÉ, E. I.; WEBER, A.; HERBSTTRITT, D. Materials and Technologies for SOFC - components. **Journal of the European Ceramic Society**, v.21, p.1806, 2001.
- (10) REED, J. S. **Principles of Ceramics Processing**. New York: John Wiley & Sons, 2 ed., 1995.
- (11) PIAO, J.; SUN, K.; ZHANG, N.; XU, S. A study of process parameters of LSM and LSM-YSZ composite cathode films prepared by screen-printing. **Journal of Power Sources**, v.175, n.1, p.288-295, 2008.
- (12) OISHI, N.; YOO, Y.; DAVIDSON, I. Fabrication of gas electrodes by wet powder spraying of binder-free particle suspensions using a pulse injection process. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n.5, p.1365-1369, 2007.
- (13) OLIVEIRA, I. R.; STURDAT, A. R.; PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C. **Dispersão e Empacotamento de partículas: princípios e aplicações em processamento cerâmico**. Fazenda Arte Editorial, 2000.
- (14) BOTELLA, R. M. **Reología de suspensiones cerámicas**. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2005.
- (15) CHIBA, R.; VARGAS, R.A.; ANDREOLI, M.; SEO, E.S.M. Catodo para célula a combustível de óxido sólido: Síntese e caracterização de manganito de lantânio dopado com estrôncio. **Revista Matéria**, v.12, n.3, p.428-437, 2007.
- (16) Brookhaven Instruments Corporation (BIC). **Instruction Manual for ZetaPlus - Zeta Potential Analyzer**. New York: BIC, 1997.
- (17) SCHULLER, E.; VABEN, R.; STOVER, D. Thin electrolyte for SOFC via wet powder spraying (WPS). **Advanced Engineering Materials**, v.4, n.9, 2002.
- (18) GAUDON, M.; LABERTY-ROBERT, C.; ANSART, F. Preparation and characterization of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3+δ</sub> (0 ≤ x ≤ 0.6) powder by sol-gel processing. **Solid State Sciences**, v.4, n.1, p.125-133, 2002.

- (19) KAKADE, M. B.; RAMANATHAN, S.; DE, P. K. Combustion synthesis, powder treatment, dispersion and tape casting of lanthanum strontium manganite. *British Ceramic Transactions*, v.102, n.5, p.211-215, 2003.
- (20) ZHANG, L.; ZHANG, Y.; ZHEN, Y. D.; JIANG, S. P. Lanthanum strontium manganite powders synthesized by gel-casting for solid oxide fuel cell cathode materials. *Journal of the American Ceramic Society*, v.90, n.5, p.1406-1411, 2007.
- (21) GOSH, A.; SAHU, A. K.; GULNAR, A. K.; SURI, A. K. Synthesis and characterization of lanthanum strontium manganite. *Scripta Materialia*, v.52, p.1305-1309, 2005.
- (22) GOUVÊA, D.; MURAD, B. B. S. Influência das características ácido-básicas da superfície dos óxidos na estabilidade de suspensões cerâmicas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{SnO}_2$  com dispersantes comerciais. *Cerâmica*. v.47, n.301, p.51-56, 2001.

**PROCESSING**  
**OF STRONTIUM-DOPED LANTHANUM MANGANITE SUSPENSIONS FOR**  
**CATHODE PRODUCTION OF THE SOLID OXIDE FUEL CELL**

**ABSTRACT**

The ceramic material, strontium-doped lanthanum manganite ( $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$  - LSM), has been used as cathode in Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs). The cathode attainment as component of the SOFCs has been studied for diverse routes of synthesis and thin films forming in yttria-stabilized zirconia ( $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$  - YSZ) electrolyte. In this work, the LSM was synthesized by the citrate technique and deposited in YSZ substrate using the forming technique wet powder spraying. Rheological studies of suspensions and chemical, physical and microstructural characterizations of LSM powders were made, aiming at the deposition for thin films formation until 50  $\mu\text{m}$ . The half unit cells LSM/YSZ sintered were characterized by scanning electron microscopy, for verification of porosity and adherence. In this sense, this work is a contribution for production of porous cathode using the forming technique wet powder spraying in the SOFCs.

**Keywords:** strontium-doped lanthanum manganite, cathode, solid oxide fuel cell, wet powder spraying, thin films.