



COMPORTAMENTO DAS SUSPENSÕES AQUOSAS DE MANGANITO DE LANTÂNIO DOPADO COM ESTRÔNCIO

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

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 - Cidade Universitária (USP) - São Paulo - SP
Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) e
Centro de Células a Combustível e Hidrogênio (CCCH)
Laboratório de Insumos e Componentes - SOFC
e-mail: rchiba@ipen.br

RESUMO

O manganito de lantânio dopado com estrôncio (LSM) é um material utilizado como catodo em Células a Combustível de Óxido Sólido de Temperatura Alta. Os pós de LSM foram obtidos pela técnica dos citratos a diferentes temperaturas de calcinação e caracterizados utilizando técnicas químicas, físicas e microestruturais. Posteriormente foi realizado um estudo em suspensões constituídas de LSM, eletrólito e água, visando a deposição em substratos de zircônia estabilizada com ítria (YSZ). Neste sentido, este trabalho é uma contribuição ao estudo do comportamento das suspensões aquosas de LSM. Verificou-se que as suspensões com altos valores de potencial zeta são obtidos em uma faixa de pH entre 10 e 12, estáveis para preparação de filmes finos.

Palavras-chave: célula a combustível de óxido sólido, catodo, manganito de lantânio dopado com estrôncio, técnica dos citratos, suspensões aquosas.

INTRODUÇÃO

A célula a combustível de óxido sólido (SOFC) é um dispositivo eletroquímico para geração de energia elétrica, que vem sendo estudado e desenvolvido tanto no âmbito nacional como internacionalmente. Este equipamento energético possui diferentes configurações geométricas, sendo que a concepção planar é a mais desenvolvida atualmente; devido a baixos custos de fabricação e densidades de potências por unidade de volume elevado ⁽¹⁾.

Nesta concepção, o manganito de lantânio dopado com estrôncio (LSM) é utilizado para fabricação de catodo de uma SOFC, por apresentar propriedades como, boa condutividade eletrônica e compatibilidade química com outros componentes da célula, tais como o eletrólito e o interconector ^(2, 3). Nesta particular concepção, a suspensão constituída de pós de LSM é depositada sob a forma de filmes finos sobre o substrato de eletrólito; que é normalmente, a zircônia estabilizada com ítria (YSZ).

Neste contexto, no processamento cerâmico, a conformação é uma das etapas importantes, que dependem das características dos pós, sua concentração nas suspensões e da forma final do produto desejado ⁽⁴⁾. A literatura técnica descreve que a conformação de filmes cerâmicos de LSM pode ser realizada empregando diferentes técnicas, entre as quais destacam a impressão sobre a tela (*screen printing*) ⁽⁵⁾ e pulverização de pó úmido (*wet powder spraying*) ⁽⁶⁾.

De acordo com KAKADE *et. al.* ⁽⁷⁾ e HOUIVET *et. al.* ⁽⁸⁾, as condições ótimas para dispersão de suspensões são obtidas a partir dos estudos de variação do potencial *zeta* com pH e de viscosidade das suspensões contendo sólidos. Segundo BOTELLA ⁽⁹⁾, a reologia de suspensões está diretamente relacionada com sua estabilidade coloidal; sendo assim, no ponto de potencial *zeta* igual a zero (ponto isoelétrico), as cargas eletrostáticas são nulas, as partículas tendem a unir entre si por meio das forças atrativas de *van der Waals*. Consequentemente, as partículas se aglomeram, conduzindo a um aumento da viscosidade das suspensões.

A aglomeração entre as partículas é reduzida, se as partículas são adicionadas em um meio líquido, formando suspensões que possibilitem a dispersão e homogeneização das partículas; dessa maneira, atenuando os efeitos prejudiciais das forças atrativas de *van der Waals* durante o processamento. A estabilidade das suspensões cerâmicas pode ser avaliada a partir da mobilidade iônica das espécies, quando são submetidas a uma diferença de potencial ⁽⁴⁾.

Em face destas considerações, para o processamento das suspensões contendo LSM, a técnica que vem sendo estudada no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP) é pulverização de pó úmido. Experimentos preliminares foram realizados para o entendimento do comportamento reológico das suspensões contendo partículas de LSM sintetizados pela técnica dos citratos. Neste sentido, o presente trabalho tem por objetivo contribuir no estudo do comportamento das suspensões aquosas de LSM, por meio do potencial *zeta* e pH.

No caso, as partículas de LSM em suspensão em água, estarão submetidas a forças de atração e de repulsão superficial devido à interação de suas superfícies com o meio. Nesse sistema, se a força de atração predominar, há ocorrência da aglomeração das partículas, comprometendo a estabilidade e homogeneidade entre os sólidos e o meio líquido; e conseqüentemente, podendo obter defeitos nos filmes cerâmicos; como por exemplo, o empenamento. A interação repulsiva entre as partículas em meio aquoso é resultante da formação da dupla camada elétrica ao redor das mesmas, que depende do pH do meio, da concentração de íons adsorvidos e da resistência iônica da suspensão. Por fim, as suspensões são estáveis com o aumento de carga na superfície das partículas e a eficiência da estabilização eletrostática pode ser avaliada pelos valores de potencial zeta em função do pH ^(4, 9).

MATERIAIS E MÉTODOS

O material de partida foram pós de manganito de lantânio dopado com estrôncio (LSM) com 15 % mol do dopante estrôncio obtido pela técnica dos citratos ⁽¹⁰⁾. O material sintetizado foi calcinado em três temperaturas, sendo a 700, 900 e 1100 °C por 4 horas, identificados como LSM 700, LSM 900 e LSM 1100, respectivamente. Este composto calcinado a diferentes temperaturas foram caracterizados utilizando técnicas de fluorescência de raios X por energia dispersiva, cromatografia de absorção gasosa, granulometria por espalhamento de feixe de laser, adsorção gasosa - BET, picnometria por gás hélio, microscopia eletrônica de varredura e difratometria de raios X.

O estudo da estabilidade das suspensões aquosas de LSM foi realizado a partir da mobilidade eletroforética das partículas em suspensão, utilizando um analisador de potencial zeta (zetâmetro), modelo *ZetaPALS (Phase Analysis Light Scattering)*. Para a determinação do potencial zeta em função de pH, preparou-se uma suspensão de LSM com concentração de sólidos de 0,01% em volume, eletrólito de KNO₃ (10⁻³ M) em água deionizada e dispersas por meio de ultra-som e agitador mecânico. Variaram-se os valores de pH entre 2 e 12, e assim obtidos os valores calculados de potencial zeta para o LSM em meio aquoso. O ajuste do pH das suspensões de LSM foi realizado com adições de KOH e HCl em diferentes concentrações.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a determinação da composição química dos pós de LSM obtida pela técnica dos citratos, utilizou-se a técnica de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX-EDS). Os resultados desta técnica apresentam teores dos elementos do material em percentagem massa, sendo possível calcular em percentagem molar para o composto estequiométrico $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ (LSM). Na Tabela 1 são apresentados os valores obtidos pela análise de FRX-EDS determinados qualitativamente e quantitativamente os elementos presentes no material, e o composto formado após cálculos, apresentando sua composição real.

Tabela 1 - Valores obtidos dos elementos pela análise de FRX-EDS.

Composto Estequiométrico	Elementos (% massa)	Composto Real
$\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ (LSM)	La = $43,30 \pm 0,08$ Sr = $7,58 \pm 0,01$ MnO ₃ = $49,12 \pm 0,09$	$\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$

Realizou-se a análise do teor de carbono pela técnica de cromatografia de absorção gasosa devido aos compostos orgânicos presentes no ácido cítrico e etileno glicol, utilizados como reagentes na síntese dos pós de LSM. Na Tabela 2 estão apresentadas as percentagens de carbono residual nas amostras LSM 700, LSM 900 e LSM 1100.

Tabela 2 - Carbono residual presente nas amostras LSM.

Amostras	Carbono (%)
LSM 700	$0,1440 \pm 0,0001$
LSM 900	$0,0102 \pm 0,0001$
LSM 1100	$0,0094 \pm 0,0001$

Os resultados de carbono apresentados nesta análise, mostram que quanto maior a temperatura de calcinação, menor é a quantidade de carbono. Nas amostras LSM 900 e LSM 1100 não houve uma grande diferença na quantidade de carbono residual.

As percentagens de carbono nestas temperaturas de calcinação estudadas estão abaixo da temperatura de 1200 °C por 4 horas, utilizado por BAYTHOUN e SALE ⁽¹¹⁾, que é de 0,20 % em massa. Segundo estes autores, temperaturas superiores a 1000 °C são necessárias para remover carbono do produto, pois em temperaturas mais baixas de calcinação, observa-se a presença de carbono na forma de carbonatos ou carbono livre resultante da decomposição do citrato.

Para a determinação do tamanho de partículas, realizou-se a análise granulométrica por espalhamento de feixe de laser, utilizando o *software ZetaPlus Particle Sizing* no zetâmetro. Os diâmetros médios das partículas obtidos estão apresentados na Tabela 3. Os resultados obtidos mostram um aumento no diâmetro médio das partículas, conforme há um aumento na temperatura de calcinação nas amostras de LSM.

Tabela 3 - Diâmetros médios das partículas das amostras LSM.

Amostras	Diâmetros Médios (μm)
LSM 700	0,339 \pm 0,005
LSM 900	0,407 \pm 0,006
LSM 1100	0,463 \pm 0,007

Os valores das áreas superficiais específicas obtidos pela técnica de adsorção gasosa - *BET*, das amostras de LSM estão apresentados na Tabela 4. Nota-se que o tamanho da área superficial específica é maior para a amostra calcinada a 700 °C; e este tamanho, diminui conforme o aumento da temperatura de calcinação. Estes resultados podem ser comprovados pelos diâmetros médios das partículas, pois quanto maior o tamanho de partícula, menor é a área superficial específica.

Tabela 4 - Áreas superficiais específicas das amostras LSM.

Amostras	Áreas Superficiais Específicas (m^2/g)
LSM 700	14,4727 \pm 0,1107
LSM 900	6,6494 \pm 0,0553
LSM 1100	1,3553 \pm 0,0150

Na análise de picnometria por gás hélio, foram obtidas as densidades reais das amostras LSM 700, LSM 900 e LSM 1100, apresentados na Tabela 5. As diferenças entre os valores das densidades reais entre as três amostras de LSM não são significativas, verificando um menor valor para a amostra LSM 700, devido à presença de maior quantidade de carbono comprovado pela análise de cromatografia de absorção gasosa em relação às amostras LSM 900 e LSM 1100.

Tabela 5 - Densidades reais das amostras LSM.

Amostras	Densidades Reais (g/cm ³)
LSM 700	6,420 ± 0,006
LSM 900	6,490 ± 0,005
LSM 1100	6,480 ± 0,006

Na análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) são observadas a morfologia das partículas dos pós LSM 700, LSM 900 e LSM 1100. A Figura 1 apresenta as micrografias dos pós calcinados a diferentes temperaturas.

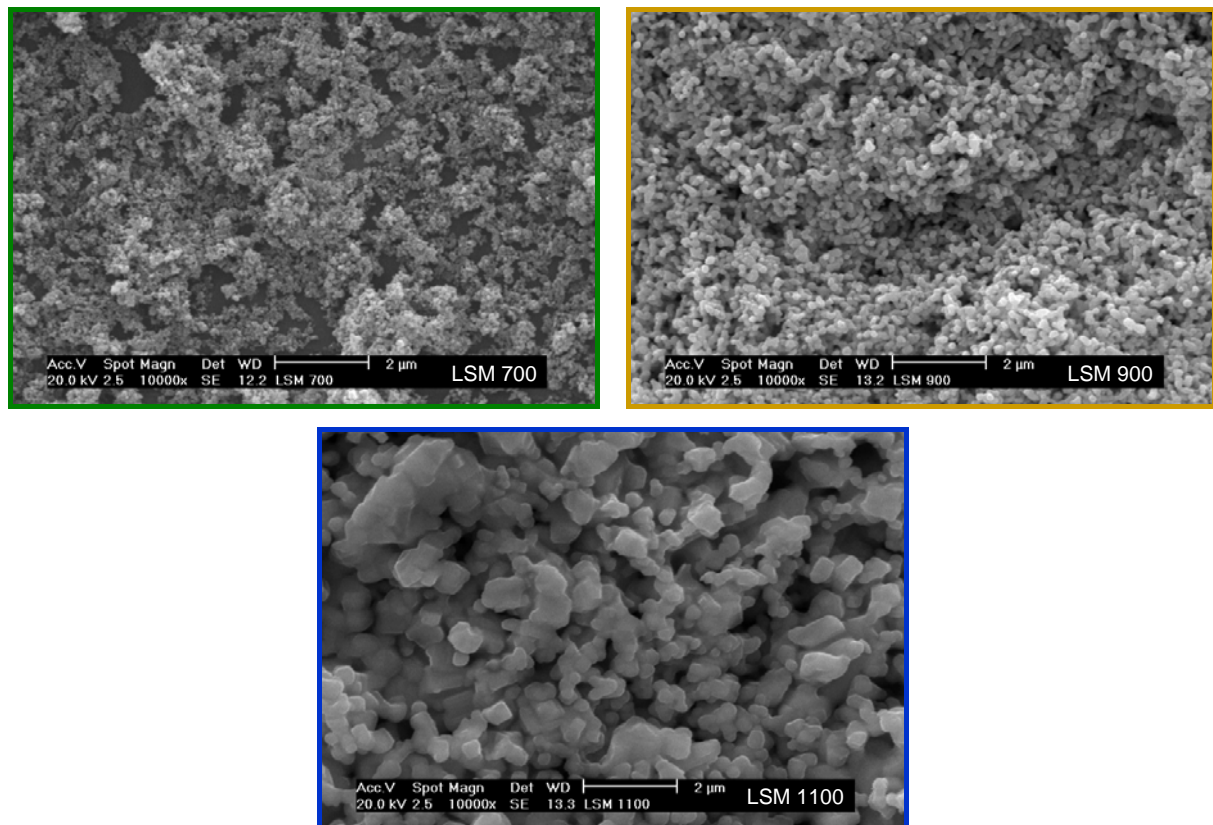


Figura 1 - Micrografias dos pós LSM 700, LSM 900 e LSM 1100, obtidas por MEV.

Para as amostras LSM 700 e LSM 900, observou-se que os tamanhos das partículas estão com formas mais homogêneas do que para a amostra LSM 1100, pois nesta última, as partículas apresentaram-se aglomeradas pré sinterizadas.

Nas micrografias do composto LSM a diferentes temperaturas de calcinação, pode-se observar que os pós se encontram na forma de aglomerados e os tamanhos das partículas são inferiores a 1 μm . Esses resultados estão de acordo com os resultados de tamanho médio de partículas e área superficial específica. As morfologias dos pós observadas nas micrografias são semelhantes às obtidas nos trabalhos de GAUDON *et al* ⁽¹²⁾ e KAKADE *et al.* ⁽⁷⁾, que sintetizaram LSM pelas técnicas sol-gel e combustão, respectivamente.

Por difratometria de raios X (DRX) verificaram a presença de única fase com os picos característicos nas amostras LSM (JCPDS N° N°89-648), de estrutura cristalina pseudo perovskita ou perovskita distorcida. A Figura 2 apresenta os difratogramas dos pós LSM 700, LSM 900 e LSM 1100.

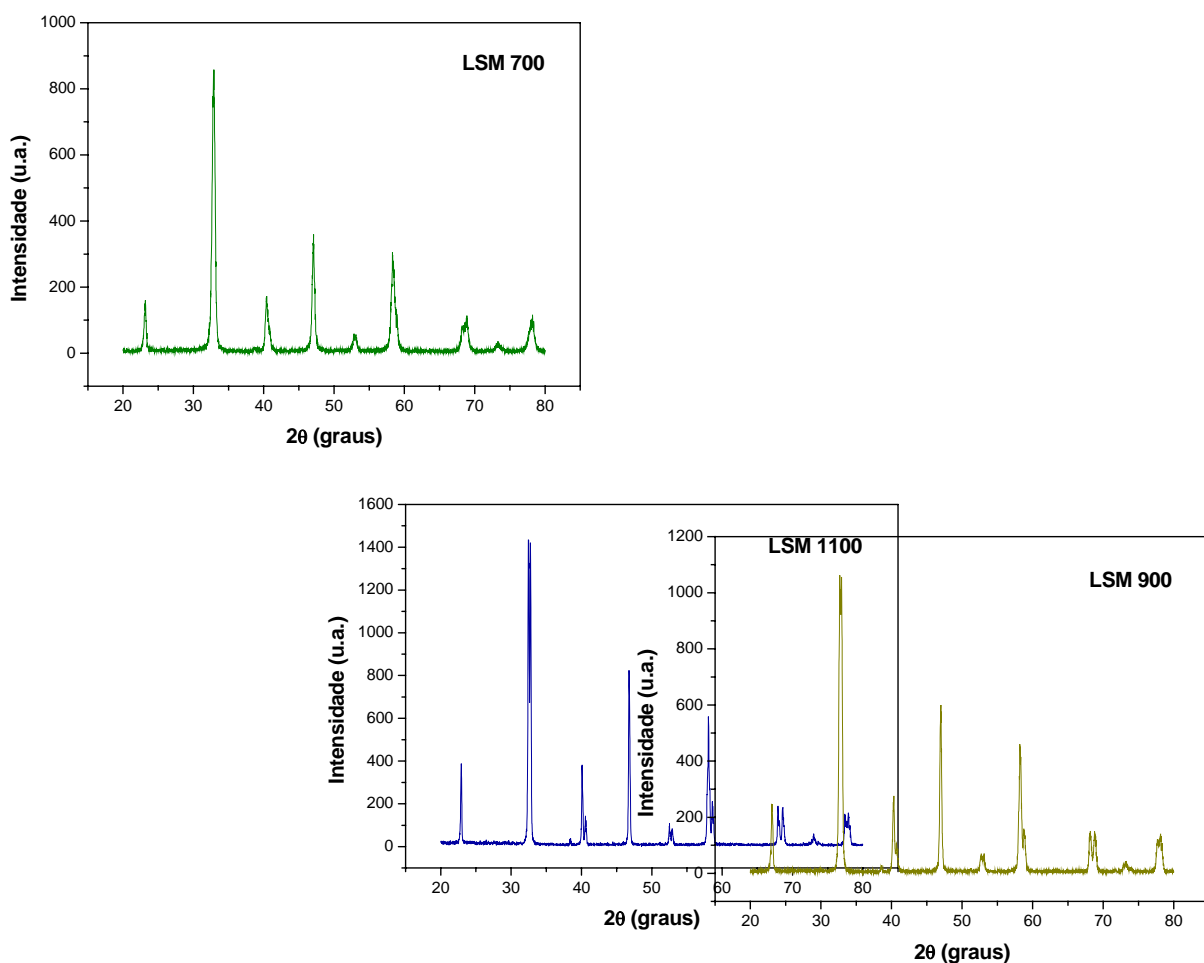


Figura 2 - Difratogramas dos pós LSM 700, LSM 900 e LSM 1100, obtidas por DRX.

Os difratogramas de raios X referentes às amostras LSM mostraram que houve a formação de fase completa. Segundo GAUDON *et al* ⁽¹²⁾, os compostos $\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$ pela síntese por sol-gel, comprovaram a presença dessa única fase em temperaturas acima de 600 °C; enquanto que pela síntese por co-precipitação no trabalho de GHOSH *et al* ⁽¹³⁾, esta única fase para os compostos $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$, se formou na temperatura de 1000 °C, pois abaixo desta temperatura, verificou a presença da fase secundária $\text{La}(\text{OH})_3$.

Para o estudo da estabilização das amostras LSM em um solvente polar, foram preparadas suspensões aquosas de LSM, realizados no zetâmetro utilizando a técnica *PALS*. A Figura 3 apresenta curvas de potencial zeta em função do pH para as amostras LSM 700, LSM 900 e LSM 1100.

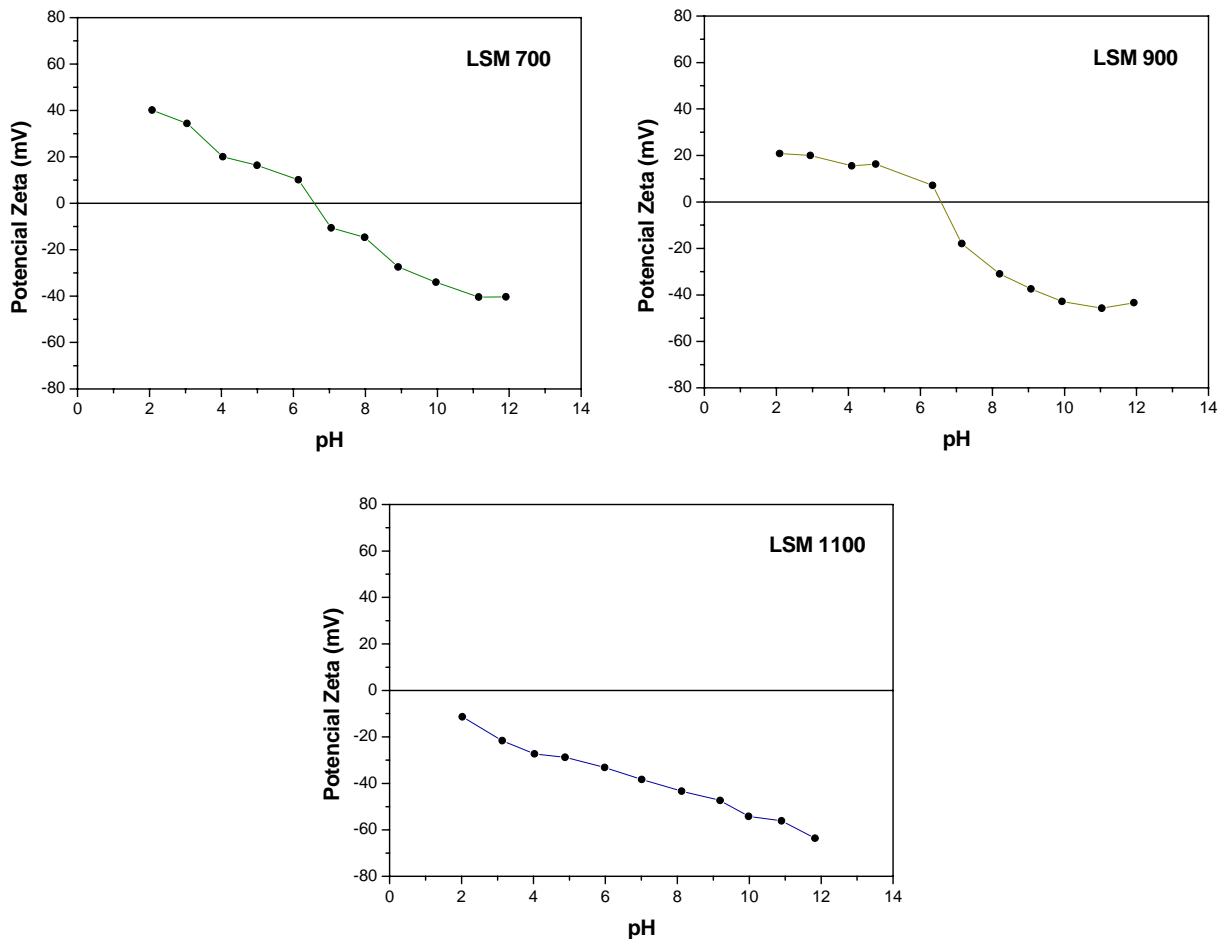


Figura 3 - Curvas de potencial zeta em função do pH para as amostras LSM 700, LSM 900 e LSM 1100, obtidas no zetâmetro.

Os resultados apresentados nesta análise mostram variações dos valores de potencial *zeta* em função do pH para as amostras de LSM, indicando que altos valores de potencial *zeta* estão relacionados com a estabilidade das suspensões ^(9,14).

Para as suspensões LSM 700 e LSM 900, verificaram a presença do ponto isoelétrico, indicado pelo valor de potencial *zeta* igual a zero e considerado um ponto em que é mínima a estabilização das partículas. O valor de pH do ponto isoelétrico encontrado para ambas as suspensões é em torno de 6,5. Para a suspensão LSM 1100, o ponto isoelétrico não foi atingido e a estabilidade das partículas na solução aquosa e em presença do eletrólito KNO₃ é verificada em uma grande faixa da escala de pH.

Pode-se observar também que conforme o aumento dos diâmetros médios de partículas de LSM (amostras LSM 700 para LSM 1100) há alteração no comportamento da estabilidade das partículas dessas amostras em suspensões. Verifica-se diminuição dos valores de potencial *zeta* (em módulo) no pH = 2 e aumento no pH = 12.

Analisando os gráficos das suspensões LSM, em que são encontrados maiores valores em módulo de potencial *zeta*, ou seja, uma maior estabilização das partículas em suspensões e uma melhor preparação dessas suspensões para conformação de filmes cerâmicos de LSM, estão no meio básico, na faixa de pH entre 10 e 12, para a faixa de valores de potencial *zeta* entre -34 e -64 mV. Segundo KAKADE *et al* ⁽⁷⁾, suspensão aquosa preparada com pós de La_{0,84}Sr_{0,16}MnO₃ calcinados a 1100 °C, apresentaram um pH de máxima carga igual a 11, com valor de potencial *zeta* igual a -35 mV.

CONCLUSÕES

A técnica dos citratos pode ser adotada para a síntese de pós de LSM com características adequadas para preparação de suspensões.

As diferentes temperaturas de calcinação adotadas (700, 900, e 1100 °C) foram adequadas para remoção do carbono residual.

As micrografias dos pós LSM 700, LSM 900 e LSM 1100 mostram que as partículas estão na forma de aglomerados e com os tamanhos inferiores a 1 µm.

Tais resultados foram confirmados com os obtidos para os diâmetros médios das partículas e áreas superficiais específicas.

Os difratogramas do composto LSM calcinado a diferentes temperaturas apresentam a formação da única fase de LSM de estrutura pseudo perovskita.

Para as suspensões das amostras de LSM 700, LSM 900 e LSM 1100, a estabilização das partículas em meio aquoso ocorre no meio básico, com valores de pH entre 10 e 12, concordantes com a literatura. Essas condições de suspensões são adequadas para preparação de filmes finos de catodo das células a combustível de óxido sólido.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

- (1) MORI, M.; HIEI, Y. Thermal expansion behavior of titanium-doped La(Sr)CrO₃ Solid Oxide Fuel Cell Interconnects. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.84, n.11, p.2573-2578, 2001.
- (2) MINH, N.Q. Ceramic fuel cell. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.76, n.3, p.563-588, 1993.
- (3) SEO, E.S.M.; COUTO, A.A.; LIMA, N.B; KOHLER, A.C.; SOARES, E.P. Properties of Sr doped lanthanum manganites for SOFC. **Advanced Powder Technology III**, v.416, n.4, p.354-358, 2003.
- (4) REED, J.S. **Principles of Ceramics Processing**. New York: John Wiley & Sons, 2 ed., 1995.
- (5) 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. **J. Power Sources**, v.175, n.1, p.288-295, 2008.

- (6) OISHI, N.; YOO, Y.; DAVIDSON, I. Fabrication of gas electrodes by wet powder spraying of binder-free particle suspensions using a pulse injection process. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 90, n.5, p.1365-1369, 2007.
- (7) 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.
- (8) HOUIVET, D.; FALLAH, J.E.; HAUSSONNE, J.M. Dispersion and Grinding of Oxide Powders an Aqueous Slurry. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.85, n.2, p.321-328, 2002.
- (9) BOTELLA, R.M. **Reologia de suspensiones cerámicas**. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2005.
- (10) 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.
- (11) BAYTHON, M.S.G.; SALE, F.R. Production of strontium-substituted lanthanum manganite perovskite powder by the amorphous citrate process. **J. Mater. Sci.**, v.17, p. 2757-2769, 1982.
- (12) GAUDON, M.; LABERTY-ROBERT, C.; ANSART, F. Preparation and characterization of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.6$) powder by sol-gel processing. **Solid State Sci.**, v.4, n.1, p.125-133, 2002.
- (13) 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.
- (14) GOUVÊA, D.; MURAD, B.B.S. Influência das características ácido-básicas da superfície dos óxidos na estabilidade de suspensões cerâmicas de Al_2O_3 ou SnO_2 com dispersantes comerciais. **Cerâmica**. v.47, n.301, p.51-56, 2001.

BEHAVIOR OF THE AQUEOUS SUSPENSIONS OF STRONTIUM-DOPED LANTHANUM MANGANITE

ABSTRACT

The strontium-doped lanthanum manganite (LSM) is a material used as cathode in High Temperature Solid Oxide Fuel Cells. The LSM powders had been gotten by the citrate technique and submitted at different temperatures. The powders were characterized using chemical, physical and microstructural techniques. Later it was carried through a study about suspensions consisting of LSM, electrolyte and water, aiming at the deposition in yttria-stabilized zirconia (YSZ) substrates. In this direction, this work is a contribution to the study of the behavior of the LSM aqueous suspensions. It was verified that the suspensions with high values of zeta potential are gotten in a band of pH between 10 and 12, steady for preparation of thin films.

Key-words: solid oxide fuel cell, cathode, strontium-doped lanthanum manganite, citrate technique, aqueous suspensions.