

INFLUÊNCIA DAS CONCENTRAÇÕES DO DOPANTE ESTRÔNCIO NA SÍNTESE DE MANGANITO DE LANTÂNIO

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)
Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM)
Laboratório de SOFC - Insumos e Componentes

RESUMO

Tradicionalmente o material cerâmico, manganito de lantânio dopado com estrôncio (LSM), é utilizado como eletrodo catódico em Células a Combustível de Óxido Sólido (CaCOS). A obtenção do catodo como componente das CaCOS, tem sido estudada por diversas rotas de síntese. Neste trabalho, o LSM foi sintetizado pela técnica dos citratos em concentrações molares de 0,15 e 0,50 % de estrôncio. O dopante estrôncio presente no manganito de lantânio favorece no aumento da condutividade elétrica, na alta atividade catalítica na reação de redução do oxigênio e na compatibilidade térmica com o eletrólito sólido. Neste sentido, procurou-se analisar as concentrações do dopante estrôncio na identificação das composições químicas, morfologia e estrutura cristalina dos pós e das cerâmicas obtidas por esta rota. Observou-se a formação de fases secundárias de La_2O_3 e $La(OH)_3$, que foram tratadas por dissolução ácida, obtendo-se composições químicas de fases únicas, adequadas para o material atuar como catodo nas CaCOS.

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

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, as pesquisas voltadas em novas tecnologias, como as células a combustível (CaC), vêm sendo desenvolvidas para a geração de energia elétrica mais sustentável e com baixo impacto ambiental ⁽¹⁾.

As CaC são dispositivos que convertem diretamente e continuamente a energia das reações químicas em energia elétrica e térmica. Esta conversão ocorre por meio de reações eletroquímicas do combustível (hidrogênio) e oxidante (oxigênio) ⁽²⁾.

Dentre as classificações das CaC, destacam-se as células a combustível de óxido sólido (CaCOS), que operam em altas temperaturas (800 a 1000 °C), que apresentam elevada eficiência de conversão e cogeração de eletricidade e calor; e ainda, possibilita a reforma interna dos combustíveis na célula ^(3,4,5).

O estado da arte dos componentes de uma CaCOS de alta temperatura são: *cermet* de zircônia - ítria - níquel ($ZrO_2/Y_2O_3/Ni$ - YSZ/Ni) como anodo, zircônia estabilizada com ítria (ZrO_2/Y_2O_3 - YSZ) como eletrólito, manganito de lantânio dopado com estrôncio ($La_{1-x}Sr_xMnO_3$ - LSM) como catodo e cromito de lantânio dopado ($LaCrO_3$ - LC) como interconector ^(6,7).

Neste contexto, o material cerâmico, manganito de lantânio dopado com estrôncio tem mostrado interesse pelos pesquisadores nos últimos anos, devido principalmente às suas características tais como: boa estabilidade química e térmica, alta atividade catalítica na redução do oxigênio, coeficiente de expansão térmica razoavelmente similar ao eletrólito sólido (YSZ) e alta condutividade elétrica ^(8,9). Segundo MINH ⁽⁸⁾, o estrôncio (Sr) é o elemento preferencialmente escolhido como dopante do material catódico das CaCOS por permitir a maior condutividade eletrônica, que é obtida do aumento de formação de cátions Mn^{4+} e pela substituição de cátions La^{3+} por cátions Sr^{2+} .

Em face destas considerações, no presente trabalho tem como ênfase à síntese do material catódico, $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, com 15 e 50 % em mol de Sr, utilizando a técnica dos citratos (ou de mistura líquida), derivada do método *Pechini* ⁽¹⁰⁾. Desta forma, pretende-se colaborar para o avanço do conhecimento no que se refere ao processo de obtenção de um material cerâmico com características adequadas para uso como catodo nas CaCOS, principalmente em suas propriedades químicas (composição química), físicas (estrutura cristalina, densidade, porosidade) e microestruturais (morfologia).

MATERIAIS E MÉTODOS

As matérias-primas utilizadas para a obtenção do LSM a partir da técnica dos citratos são: nitrato de lantânio hexahidratado, $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, com 99,99 % de pureza (Aldrich); nitrato de estrôncio, $Sr(NO_3)_2$, com 99,93 % de pureza (Aldrich);

nitrato de manganês tetra hidratado, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, com 99,99 % de pureza (Aldrich); ácido cítrico, $\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3$, P. A. (Merck); e etileno glicol, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, P. A. (Merck).

O fluxograma da Figura 1 apresenta a seqüência experimental para preparação e caracterização dos pós e das cerâmicas de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

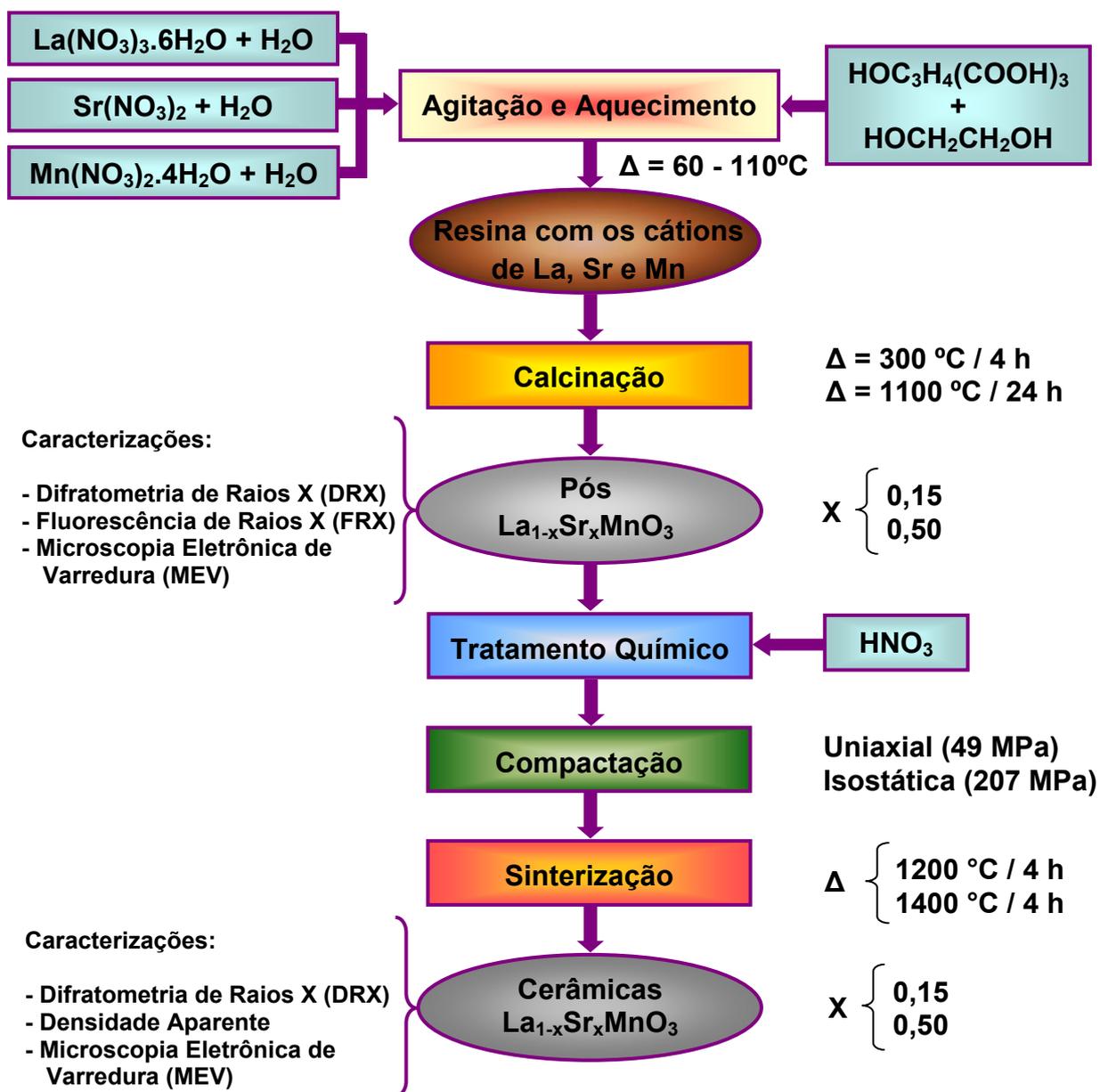


Figura 1 - Seqüência experimental para preparação e caracterização de pós e cerâmicas de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

Os nitratos de estrôncio, manganês e de lantânio, nas proporções requeridas, são dissolvidos, individualmente em água destilada, e o ácido cítrico mais etileno glicol na proporção 60:40 ⁽¹¹⁾ em peso, são misturados em um béquer. A solução de

nitratos e a solução de ácido cítrico e etileno glicol são mantidos sob agitação e aquecimento. A água e os nitratos são evaporados até a obtenção de um líquido viscoso, ocorrendo uma poliesterificação, fixando e distribuindo os cátions ao longo da cadeia orgânica e, obtendo-se uma resina de cor marrom. A etapa seguinte consiste na evaporação do nitrato residual e a de transformação da resina em pó de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, calcinando o material resinoso à temperatura de 300 °C por 4 horas e posteriormente a 1100 °C ao ar por 24 horas para uma síntese completa da reação e eliminação do carbono residual ⁽¹²⁾.

Os pós de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ foram sintetizados para diferentes concentrações de estrôncio. Os experimentos foram direcionados para obtenção de compostos para x iguais a 15 e 50 % em mol de Sr, sendo nomeados de LSM 15 e LSM 50, respectivamente.

Na seqüência metodológica, seguem-se as etapas de tratamento químico, compactação e sinterização, de acordo com as condições descritas na Figura 1.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os pós de LSM foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Por DRX verificou-se a formação das estruturas cristalinas e fases presentes das amostras. A Figura 2 apresenta os difratogramas dos pós de LSM 15 e LSM 50.

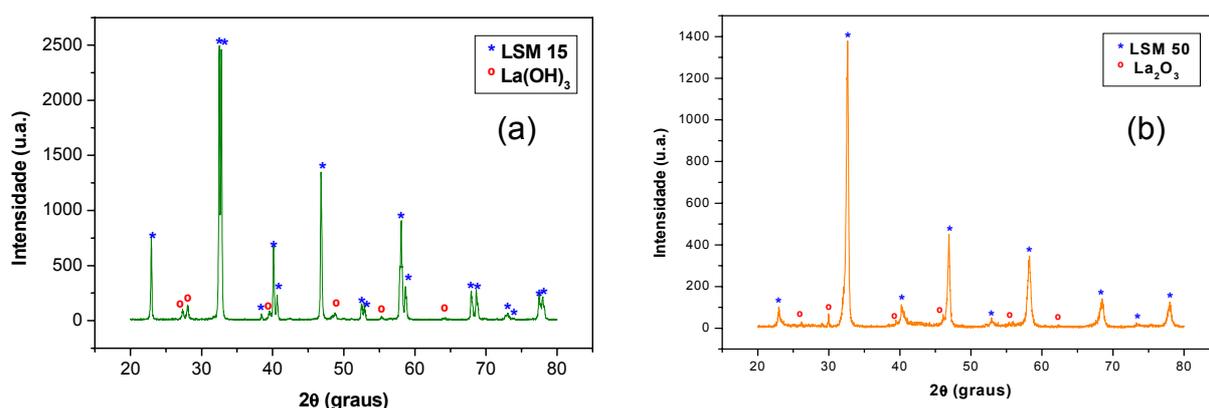


Figura 2 - Difratogramas obtidos por DRX dos pós LSM 15 (a) e LSM 50 (b).

Os difratogramas de raios X referentes aos pós de LSM mostram a formação da estrutura cristalina hexagonal com parâmetros de rede $a = b = 5,5156 \pm 0,0015 \text{ \AA}$ e $c = 13,3211 \pm 0,0003 \text{ \AA}$ para LSM 15; e tetragonal com parâmetros de rede $a = b = 5,4883 \pm 0,0070 \text{ \AA}$ e $c = 7,7393 \pm 0,0002 \text{ \AA}$ para LSM 50. Estas mesmas

estruturas cristalinas foram identificadas para as amostras $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3,06}$ e $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{MnO}_3$ estudadas por ROMARK e colaboradores ⁽¹³⁾.

Os cálculos de parâmetros de rede foram realizados utilizando os programas *Crystallographica Search Match (CSM)* e *Celref*, e as microfichas *JCPDS* encontradas de suas respectivas estruturas cristalinas e grupos espaciais.

Nestas amostras, LSM 15 e LSM 50, a presença de uma pequena quantidade de La_2O_3 e $\text{La}(\text{OH})_3$ foram também identificados, proveniente da não total polimerização com os íons La^{3+} . Os resultados similares das estruturas cristalinas e a presença de La_2O_3 foram encontrados por GAUDON e colaboradores ⁽¹⁴⁾.

A presença de La^{3+} na forma de La_2O_3 é influenciada pelo raio iônico do cristalito. O íon La^{3+} possui o raio iônico de 1,46 Å enquanto que do íon Sr^{2+} é de 1,54 Å; e este último por possuir o raio maior limita a substituição do La^{3+} pelo Sr^{2+} na estrutura tipo perovskita de LaMnO_3 ⁽¹⁵⁾. A presença de $\text{La}(\text{OH})_3$ é devido o La_2O_3 apresentar característica higroscópica. Com o excesso de La^{3+} , há a formação de fases secundárias de La_2O_3 , que tende a se hidratar na forma de $\text{La}(\text{OH})_3$ ^(8,16).

Em face destes resultados, fez-se um tratamento químico com relação aos compostos de La_2O_3 e $\text{La}(\text{OH})_3$. Realizou-se uma dissolução nítrica com HNO_3 ⁽¹⁷⁾ e lavagem com água destilada nas amostras LSM 15 e LSM 50, posterior secagem e calcinação a 800 °C durante 1 hora. As amostras tratadas foram denominadas como LSM 15 REC e LSM 50 REC.

A Figura 3 mostra os difratogramas das amostras LSM 15 REC e LSM 50 REC e observa-se que não existe a presença dos compostos $\text{La}(\text{OH})_3$ e La_2O_3 , apenas dos compostos LSM, verificando que o tratamento químico foi eficiente.

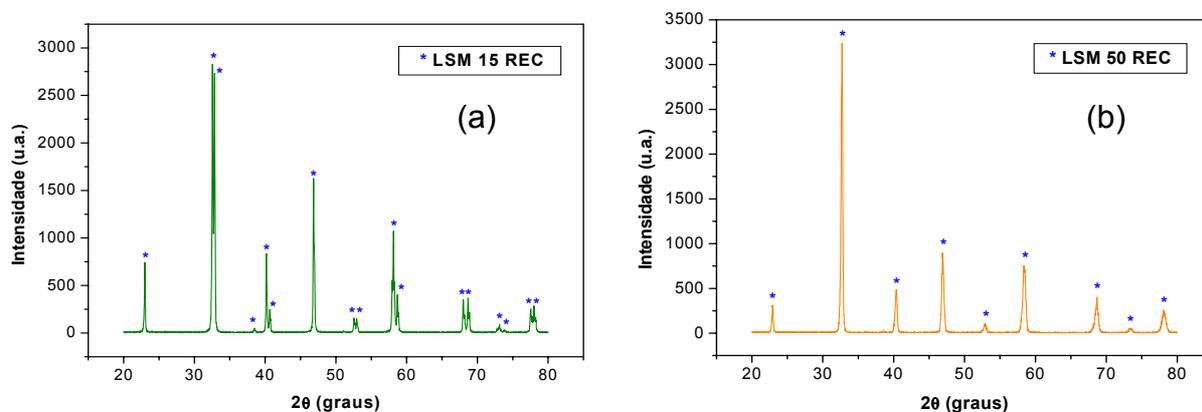


Figure 3 - Difratogramas dos pós LSM 15 REC (a) e LSM 50 REC (b).

As amostras tratadas, LSM 15 REC e LSM 50 REC, apresentaram estrutura cristalina hexagonal e tetragonal, e os parâmetros de rede calculados da estrutura cristalina foram $a = b = 5,5096 \pm 0,0021 \text{ \AA}$ e $c = 13,3218 \pm 0,0002 \text{ \AA}$, e $a = b = 5,4673 \pm 0,0064 \text{ \AA}$ e $c = 7,7373 \pm 0,0004 \text{ \AA}$, respectivamente.

A partir dos resultados da análise de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), calcularam-se os valores molares dos elementos constituintes das amostras LSM 15, LSM 15 REC, LSM 50 e LSM 50 REC, como mostra a Tabela 1.

Tabela 1 - Composição química das amostras antes e depois do tratamento químico.

COMPOSIÇÃO INICIAL	COMPOSIÇÃO SINTETIZADA	COMPOSIÇÃO APÓS TRATAMENTO
$\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0,81}\text{Sr}_{0,19}\text{MnO}_3$ (LSM 15)	$\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ (LSM 15 REC)
$\text{La}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0,45}\text{Sr}_{0,55}\text{MnO}_3$ (LSM50)	$\text{La}_{0,44}\text{Sr}_{0,56}\text{MnO}_3$ (LSM 50 REC)

Os valores das concentrações dos elementos constituintes da composição inicial (estequiométricos), estão próximos com os da composição sintetizada obtidos por esta análise.

Os resultados apresentados para a composição após tratamento químico mostram uma ligeira redução da concentração de lantânio, decorrente da ausência das fases secundárias do La_2O_3 e do $\text{La}(\text{OH})_3$. Desta forma, houve a mudança nos valores das concentrações molares nas composições, embora a diferença destes valores seja pequena.

Na análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) é observada a morfologia das partículas dos pós LSM 15 REC e LSM 50 REC (Figura 4).

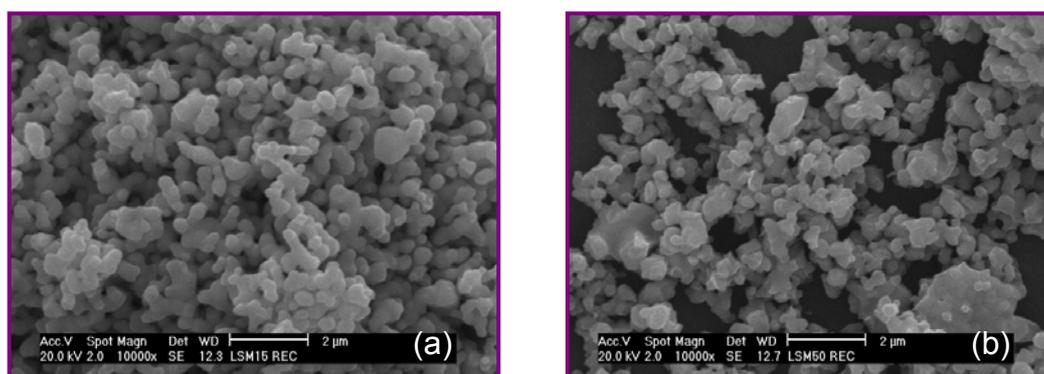


Figura 4 - Micrografias obtidas por MEV dos pós LSM 15 REC (a) e LSM 50 REC (b).

Os pós observados na Figura 4 se encontram na forma de aglomerados e os tamanhos das partículas são inferiores a 1 μm . Para amostra LSM 15 REC, as partículas são mais homogêneas, que para as amostras LSM 50 REC.

As cerâmicas de LSM foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), densidade aparente e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Os difratogramas de raios X das amostras de LSM 15 REC e LSM 50 REC, sinterizadas a 1200 e 1400 °C por 4 horas, são observados na Figura 5. Estas amostras cerâmicas foram denominadas como LSM 1512 REC (LSM 15 REC a 1200 °C), LSM 1514 REC (LSM 15 REC a 1400 °C), LSM 5012 REC (LSM 50 REC a 1200 °C) e LSM 5014 REC (LSM 50 REC a 1400 °C).

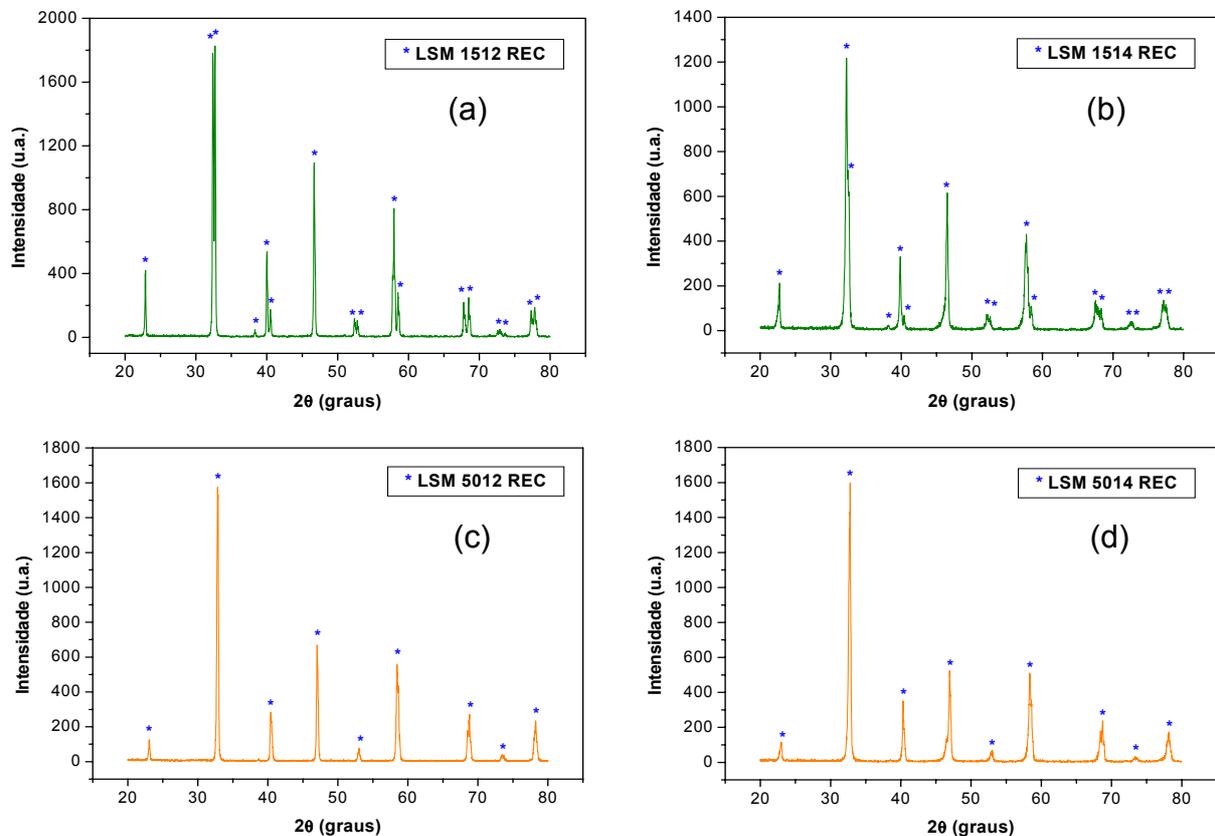


Figura 5 - Difratogramas obtidos por DRX das amostras LSM 1512 REC (a), LSM 1514 REC (b), LSM 5012 REC (c) e LSM 5014 REC (d).

Os difratogramas obtidos das amostras sinterizadas LSM 1512 REC, LSM 1514 REC, LSM 5012 REC e LSM 5014 REC apresentam a fase LSM. O tratamento químico nos pós de LSM foi suficiente para a eliminação das fases secundárias presentes nestas amostras, que são indesejáveis no desempenho das CaCOS e mostraram-se estáveis para diferentes temperaturas de sinterização.

Na Tabela 2, estão apresentadas as estruturas cristalinas e os parâmetros de rede calculados das amostras sinterizadas a diferentes temperaturas. Para os cálculos de parâmetros de rede foram utilizados os programas *CSM* e *Celref*, juntamente com as microfichas *JCPDS*.

Tabela 2 - Estruturas cristalinas e parâmetros de rede calculados das amostras sinterizadas.

AMOSTRAS SINTERIZADAS	ESTRUTURAS CRISTALINAS	PARÂMETROS DE REDE (Å)	
		a = b	c
LSM 1512 REC	hexagonal	5,5244 ± 0,0007	13,3499 ± 0,0001
LSM 1514 REC	hexagonal	5,5347 ± 0,0037	13,3950 ± 0,0008
LSM 5012 REC	tetragonal	5,4565 ± 0,0034	7,7376 ± 0,0014
LSM 5014 REC	tetragonal	5,4633 ± 0,0052	7,7418 ± 0,0005

Os valores de porosidade das amostras LSM 15 REC e LSM 50 REC a 1200 e 1400 °C, foram calculados através da relação entre a densidade aparente (hidrostática - DH) e a densidade teórica (DT), apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Valores das porosidades calculadas.

AMOSTRAS	DT (g/cm ³)	DH (g/cm ³)		POROSIDADE (%)	
		1200 °C	1400 °C	1200 °C	1400 °C
LSM 15 REC	6,59	4,18	6,44	36,48	2,28
LSM 50 REC	6,08	4,62	5,95	24,04	2,14

Verificou-se que os valores de porosidade determinados para as amostras LSM 1512 REC e LSM 5012 REC estão próximos com a literatura ⁽¹⁸⁾, que é da ordem de 30 %. As porosidades das amostras LSM 1514 REC e LSM 5014 REC apresentam valores baixos devido à maior presença de poros fechados.

As amostras sinterizadas LSM 1512 REC, LSM 1514 REC, LSM 5012 REC e LSM 5014 REC foram fraturadas e as suas superfícies de fratura observadas em um microscópio eletrônico de varredura. Na Figura 6 são apresentadas às micrografias das superfícies de fratura das amostras sinterizadas a 1200 e 1400 °C por 4 horas.

As superfícies de fratura das amostras LSM 1512 REC e LSM 5012 REC mostram maior quantidade de poros formados e distribuídos homoganeamente. Para as superfícies de fratura das amostras LSM 1514 REC e LSM 5014 REC

observou-se a menor formação de poros. Tais resultados estão de acordo com os valores calculados para as porosidades das amostras LSM 1514 REC e LSM 5014 REC que são bastante baixos, comparados com os calculados para LSM 1512 REC e LSM 5012 REC.

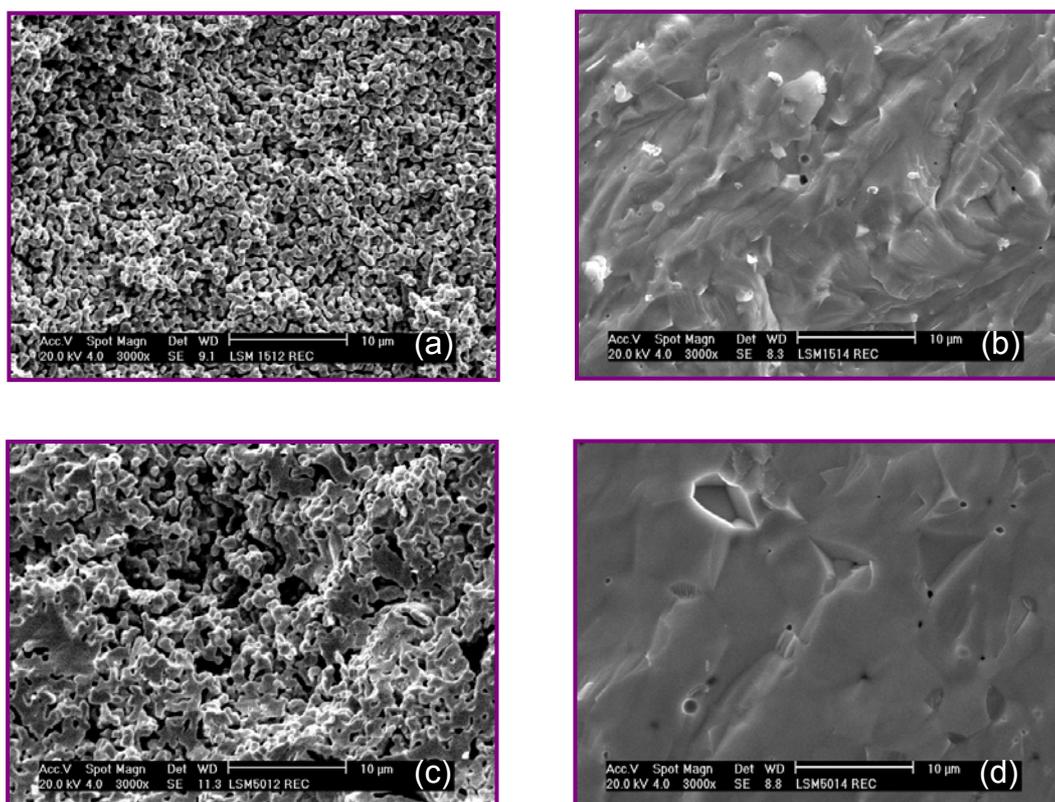


Figura 6 - Micrografias das superfícies de fratura das amostras sinterizadas LSM 1512 REC (a), LSM 1514 REC (b), LSM 5012 REC (c), LSM 5014 REC (d).

Ainda, como pode ser observada na Figura 6, a fratura ocorre predominantemente por mecanismo intergranular para amostra LSM 1512 REC e LSM 5012 REC, e fratura intragranular para LSM 1514 REC e LSM 5014 REC.

CONCLUSÕES

De acordo com as condições experimentais adotadas via técnica dos citratos, identificou-se a presença das fases de La_2O_3 e $\text{La}(\text{OH})_3$, além da fase pseudo-perovskita, típica do manganito de lantânio dopado com estrôncio.

Os resultados obtidos por dissolução nítrica foram satisfatórios para eliminação destas fases secundárias nas amostras LSM 15 e LSM 50, comprovados por DRX e por FRX. Portanto, é possível a eliminação de fases secundárias presentes nas amostras de LSM através de um processo químico.

As estruturas cristalinas observadas nos difratogramas de raios X são hexagonal para LSM 15, LSM 15 REC, LSM 1512 REC e LSM 1514 REC; e tetragonal para LSM 50, LSM 50 REC, LSM 5012 REC e LSM 5014 REC. Existe estabilidade da estrutura cristalina do LSM nas temperaturas estudadas entre os pós e as cerâmicas.

Os tamanhos de partículas são inferiores a 1 µm para as amostras LSM 15 REC e LSM 50 REC, adequadas na etapa de processamento destes pós. A homogeneidade dos aglomerados dos pós das amostras LSM 15 REC e LSM 50 REC, favorece na formação de poros homogêneos quando submetidos à temperatura de sinterização de 1200 °C.

As amostras sinterizadas, LSM 1512 REC e LSM 5012 REC apresentaram maior quantidade de poros em relação às amostras LSM 1514 REC e LSM 5014 REC, demonstrando que as amostras sinterizadas a 1200 °C favorece a permeabilidade do gás oxidante na matriz da célula unitária de uma CaCOS.

As características dos pós e das cerâmicas obtidas para as amostras de manganito de lantânio dopado com estrôncio, são contribuições para o estudo do material catódico na fabricação de células unitárias nas CaCOS.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro, aos amigos e colegas, Nelson B. de Lima, Rene R. Oliveira, Celso V. de Moraes e Nildemar A. M. Ferreira (CCTM-IPEN); Vera L. R. Salvador (CQMA-IPEN); e Hamilton P. S. Corrêa (IQ-UNESP) 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. Brazil, 2002.
2. 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.
3. SINGHAL, S. C.; KENDALL, K. **High temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications**. Oxford: Elsevier, 2003.
4. JORGENSEN, M. J. **Lanthanum manganate based cathodes for solid oxide fuel cell**. Materials Research Department. Riso National Laboratory. (Riso-R-1242), Denmark, 2001.

5. KORDESCH, K.; SIMADER, G. **Fuel cells and their applications**. Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo: VCH, 1996.
6. MINH, N. Q. Solid oxide fuel cell technology - features and applications. **Solid State Ionics**, California, USA, v. 174, p. 271-277, 2004.
7. TIFFÉE, E. I.; WEBER, A., HERBSTTRITT, D. Materials and technologies for SOFC-components. **Journal of the European Ceramic Society**, Karlsruhe, Germany, v. 21, p. 1805-1811, 2001.
8. MINH, N. Q. Ceramic fuel cells. **Journal of the American Ceramic Society**, California, USA, v. 76, n. 3, p. 563-588, 1993.
9. SINGHAL, S. C. Advances in solid oxide fuel cell technology. **Solid State Ionics**, Pennsylvania, USA, v. 135, p. 306-308, 2000.
10. PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline-earth titanates and niobates and coating method using the same to form capacitors**. US Patent nº 3.330.697, Massachusetts, USA, 1967.
11. LESSING, P. A. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. **Ceramic Bulletin**, New Mexico, USA, v. 68, n. 5, p. 1002-1007, 1989.
12. CHIBA, R. **Obtenção e caracterização de manganito de lantânio dopado com estrôncio para aplicação em células a combustível de óxido sólido**. 2005, 67p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP, São Paulo.
13. ROMARK, L.; WIİK, K.; STOLEN, S.; GRANDE, T. Oxygen stoichiometry and structural properties of $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ (A = Ca or Sr and $0 \leq x \leq 1$). **Journal of Materials Chemistry**, Trondheim and Oslo, Norway, v. 12, p. 1058-1067, 2002.
14. GAUDON, M.; LABERTY-ROBERT, C.; ANSART, F.; STEVENS, P.; ROUSSET, A. 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 Sciences**, Toulouse and Moret-sur-Loing, France, v. 4, p. 125-133, 2002.
15. HAMMOUCHE, A.; SIEBERT, E.; HAMMOU, A. Crystallographic, thermal and electrochemical properties of the system $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ for high temperature solid electrolyte fuel cells. **Material Research Bulletin**, Saint Martin d'Hères, France, v. 24, p. 367-380, 1989.
16. ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras raras**. Série Tecnologia Mineral Nº 66. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994.
17. WALLER, D.; LANE, J. A.; KILNER, J. A.; STEELE, B. C. H. The effect of thermal treatment on the resistance of LSCF electrodes on gadolinia doped ceria electrolytes. **Solid State Ionics**, United Kingdom, v. 86-88, p. 767-772, 1996.

18. BLOMEN, J. M. J.; MUGERWA, M. N. *Fuel cell systems*. New York: Plenum Press, 1993.

INFLUENCE OF THE STRONTIUM DOPANT CONCENTRATIONS IN THE SYNTHESIS OF LANTHANUM MANGANITE

ABSTRACT

Traditionally the ceramic material, strontium doped lanthanum manganite (LSM), is used as cathodic electrode in Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs). The cathode attainment as component of the SOFCs has been studied for diverse routes of synthesis. In this work, the LSM was synthesized by the citrate technique in concentrations of 0.15 and 0.50 mol % of strontium. The strontium dopant present in the lanthanum manganite favors in the increase of the electric conductivity, in the high catalytic activity in the reduction reaction of the oxygen and in the thermal compatibility with the solid electrolyte. In this direction, it was looked to analyze the strontium dopant concentrations in the identification of the chemical compositions, morphology and crystalline structure of the powders and ceramics gotten for this route. It was observed formation of secondary phases of La_2O_3 and $\text{La}(\text{OH})_3$, that were treated by acid dissolution, getting chemical compositions of only phases, adequate for the material to act as cathode in the SOFCs.

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