SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE La_{1-X}Sr_xMnO₃ E La_{1-X}Sr_xCo_{1-Y}Fe_YO₃ UTILIZADOS COMO CATODO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

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

Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária (USP) CEP 05508-000 - São Paulo - SP - Brasil - ravargas@ipen.br

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

RESUMO

Na síntese de materiais cerâmicos, novos desafios estão relacionados com suas propriedades intrínsecas, levando os pesquisadores a buscarem materiais que possuam características adequadas para funcionarem como componentes em Células a Combustível de Óxido Sólido (CaCOS). Atualmente, os materiais mais estudados e empregados como componentes catódicos são: La_{1-x}Sr_xMnO₃ (LSM) e La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃ (LSCF). Neste trabalho, utilizaram-se como precursores, os nitratos dos respectivos elementos químicos dos compostos de LSM e de LSCF. O objetivo deste trabalho é apresentar as características físicas, químicas e microestruturais desses materiais, obtidos pela da técnica dos citratos. Verificou-se que, esta técnica, possibilita a síntese destes materiais, e que estes compostos, possuem composições químicas bastante próximas aos valores calculados estequiometricamente. As propriedades físicas, químicas e microestruturais des com a literatura, possuindo uma homogeneidade adequada das partículas. Observou-se que os compostos sintetizados possibilitam a preparação de suspensões de filmes finos no substrato do eletrólito sólido.

Palavras chaves: Célula a Combustível de Óxido Sólido, Catodo, Técnica dos Citratos, La_{1-x}Sr_xMnO₃, La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃.

1. INTRODUÇÃO

A Célula a Combustível (CaC) é um dispositivo eletroquímico que converte diretamente a energia química fornecida por um combustível e por um oxidante (geralmente o oxigênio do ar) em energia elétrica e vapor de água. Este vapor de água, pode nos fornecer energia térmica (calor) para diversas finalidades, inclusive para gerar mais energia elétrica, através do processo de cogeração. As CaC's possuem a eficiência termodinâmica não limitada pelo "Ciclo de Carnot" e são sistemas extremamente silenciosos e sem aparente agressão ao meio ambiente, se comparados com os processos convencionais de geração de energia elétrica. Essa vantagem depende, entretanto, de como os combustíveis que serão utilizados podem ser reformados para produzir hidrogênio (H₂) e dióxido de carbono (CO₂) ⁽¹⁾.

Cada célula unitária de uma CaC é constituída com três componentes básicos: o eletrólito, o eletrodo catódico e o eletrodo anódico ⁽¹⁾. Estes componentes podem ser fabricados com diversos materiais, tais como: cerâmicos, metálicos, poliméricos e compósitos. Neste cenário, os materiais cerâmicos têm sido amplamente estudados durante várias décadas para utilização em CaC's principalmente na Célula a Combustível de Óxido Sólido (CaCOS) ⁽²⁾.

Atualmente, a CaCOS apresenta duas concepções em função da sua temperatura de operação: a Célula a Combustível de Óxido Sólido de Temperatura Alta (CaCOS-TA) que opera entre 800 °C e 1000 °C; e a Célula a Combustível de Óxido Sólido de Temperatura Intermediária (CaCOS-TI) que opera entre 500 °C e 800 °C ⁽⁴⁾. Esta classificação, se deve principalmente, aos desafios encontrados nas propriedades físicas, químicas, térmicas, elétricas e microestruturais dos componentes constituintes das CaC's às altas temperaturas de operação das mesmas. Neste sentido, continuam diversos trabalhos de pesquisa e de desenvolvimento em busca de materiais compatíveis para operacionalizar dispositivos em altas temperaturas, bem como na busca de materiais, que possuam características adequadas ao uso em temperaturas intermediárias ^(3, 4).

Os materiais cerâmicos utilizados nas CaCOS, possuem estruturas similares às estruturas conhecidas como peroviskitas (ABO₃), mas que devem ser chamadas de pseudo-peroviskitas, pois é a denominação utilizada para representar a estrutura peroviskita em uma forma distorcida ^(5, 6).

2426

Dentro deste contexto, o material "manganito de lantânio dopado com estrôncio" ($La_{1-X}Sr_XMnO_3 - LSM$), possui estrutura do tipo pseudo-peroviskita, onde A e B são terras raras (La) e metal de transição (Mn), respectivamente. O LSM é um condutor com alta condutividade dos íons negativos de oxigênio (O^{2-}) e com boa propriedade eletrônica, operando em temperaturas altas ⁽⁶⁻⁸⁾.

Analogamente ao LSM, o composto "cobaltito férrico de lantânio dopado com estrôncio" (La_{1-X}Sr_XCo_{1-Y}Fe_YO₃ - LSCF), também é um material de estrutura do tipo pseudo-peroviskita e seu grande interesse deve-se principalmente à sua propriedade mista de condutividade iônica e eletrônica ⁽⁶⁾. O LSCF tem sido um excelente candidato como condutor da CaCOS-TI. O LSCF requer como material catódico, uma microestrutura com porosidade controlada para permeação do gás oxidante, homogênea distribuição granulométrica entre as partículas, além de boas compatibilidades química e térmica com os demais componentes da célula ^(9, 10).

Dentre as diferentes rotas de obtenção encontradas na literatura para os compostos de LSM e LSCF, destaca-se a técnica dos citratos, derivada do método *PECHINI* ⁽¹¹⁾, e que vem sendo amplamente adotada na obtenção de precursores poliméricos para posterior deposição em substratos ^(8, 12). Neste trabalho, utilizou-se esta técnica para obtenção de pós de LSM e LSCF. Neste sentido, a principal contribuição deste artigo é apresentar as principais características das composições $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ com x = 0,50; e $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$, com x = 0,40 e y = 0,80.

Em face destas considerações, o objetivo principal é, portanto, a preparação e a caracterização de pós de $La_{0,50}Sr_{0,50}MnO_3$ (LSM), comumente utilizado na CaCOS-TA e o $La_{0,60}Sr_{0,40}Co_{0,20}Fe_{0,80}O_3$ (LSCF), crescentemente utilizado na CaCOS-TI.

Dentro de todo o contexto apresentado, pretende-se que as informações deste trabalho contribuam na literatura técnica relativa a estes materiais, pois são poucos os trabalhos divulgados e publicados para estes compostos no Brasil, especificamente sobre as características químicas, físicas e microestruturais desses materiais na forma de pós.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os compostos LSM e LSCF foram obtidos a partir de soluções que foram preparadas de acordo com a técnica dos citratos. Para o LSM, a técnica dos citratos consiste inicialmente na mistura dos nitratos de lantânio, estrôncio e manganês, nas

proporções requeridas, sendo dissolvidos individualmente em água destilada. O ácido cítrico e o etileno glicol na proporção 60:40 ⁽¹²⁾, em peso, são misturados e mantidos sob agitação e aquecimento a 60 °C. As soluções individuais de cada precursor são adicionadas à solução de ácido cítrico mais etileno glicol sob agitação e aquecimento à temperatura entre 80 °C e 110 °C. Nesta fase, a água é evaporada até a obtenção de um líquido viscoso. O nitrato na forma de NO_2^- é inicialmente evaporado, ocorrendo a poliesterificação e distribuindo os cátions ao longo da cadeia orgânica. A etapa seguinte, consiste na evaporação do nitrato residual e transformação da resina em pós de La_{1-x}Sr_xMnO₃, calcinando o material resinoso à temperatura de cerca de 300 °C por 4 horas e posteriormente a 1100 °C por 24 horas para uma síntese completa e eliminação do carbono residual.

Para o LSCF, o experimento consistiu no uso dos precursores de nitratos de lantânio, estrôncio, cobalto e ferro, dissolvidos em água destilada a 100 °C, sob agitação. Depois da completa dissolução dos sais, as quantidades acima citadas de ácido cítrico e etileno glicol foram utilizados como complexantes. O pH da solução foi ajustado com a adição de ácido nítrico. A solução foi aquecida a 200 °C tornando-a viscosa devido à liberação de água e componentes voláteis. Seguiu-se a etapa de poliesterificação e calcinação à temperatura de 800 °C por 4 horas e posteriormente a 1000 °C por 4 horas para eliminação do carbono residual.

Os pós foram caracterizados empregando-se diversas técnicas, com o objetivo de analisar as propriedades físicas, químicas e microestruturais.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Análises térmicas

Tanto para o LSM, como para o LSCF, foram realizadas Análise Termogravimétrica (ATG) e Calorimetria Diferencial de Varredura (CDV). Partiu-se da amostra La_{0,50}Sr_{0,50}MnO₃ constituída de resina seca a 90 °C. Os resultados apresentados na Figura 1(a), mostram o processo de decomposição em duas regiões distintas para temperaturas de até 1000 °C:

De 25 °C a 190 °C, não há variação considerável de perda de massa. Tal resultado pode está relacionado com a calibração do instrumento de medida. Entretanto, nesta faixa de temperatura, observou-se uma ligeira perda de massa de vapor de água e início da liberação de íons NO₂⁻;

- De 190 °C a 510 °C, ocorreu uma perda de 62,7 % em massa, constituída da liberação de íons NO₂⁻ e de carbono na forma de CO₂. Nessa fase há formação de resina polimérica composta de elementos La, Sr, Mn, C, H e O;
- De 510 °C a 630 °C, ocorreu uma perda de 2,2 % em massa, resultante da quebra do polímero e liberação do carbono residual na forma de CO₂;
- A partir de 630 °C o composto mostrou-se praticamente estável.

A análise de CDV para o LSM, Figura 1(b), foi conduzida sob atmosfera de argônio. Os dois picos endotérmicos entre 300 °C e 400 °C, estão associados com a liberação de moléculas de água e de traços de íons nitrato, com a decomposição da resina polimérica.



Figura 1 - Resultados da ATG (a) e CDV (b) para a amostra de LSM.

Para a amostra de LSCF, também foram realizadas análises do comportamento térmico do gel preparado à temperatura entre 80 °C e 100 °C. A curva ATG, apresentada na Figura 2(a) e a curva CDV apresentada na Figura 2(b), da amostra de LSCF permitem diferenciar quatro etapas distintas de decomposição. Partindo-se de uma massa inicial de 11,280 mg do composto, a curva termogravimétrica revela as seguintes etapas de decomposição:

- Entre 25 °C e 150 °C, existe uma relativa perda de massa equivalente a 1,5 mg, devido à liberação de moléculas de água e traços de íons nitrato;
- Entre 150 °C e 380 °C, ocorre a liberação de excesso de água e de íons nitrato com uma perda de 3,5 mg. Nesta fase, ocorre a formação da resina polimérica de coloração "marrom avermelhada" composta de La, Co, Fe e C;

- Entre 380 °C e 480 °C, ocorre uma pequena perda de massa de aproximadamente 1,3 mg, resultante da decomposição do composto SrCO₃. Segundo *JIN. et.al.* ⁽¹³⁾, a perda de massa existente nesta faixa de temperatura é devido à decomposição do SrCO₃;
- Entre 480 °C e 850 °C, ocorre uma perda de massa da decomposição total do polímero com a liberação do carbono residual em aproximadamente 1,0 mg.

A análise de CDV, Figura 2(b), foi conduzida sob atmosfera de argônio. Os dois picos endotérmicos entre 100 °C e 125 °C, estão associados com a liberação de moléculas de água e de traços de íons nitrato. Um pico endotérmico menos acentuado, a cerca de 150 °C está relacionado com a liberação do excesso de água e de íons nitrato. A 275 °C, a endotermia é observada devido à decomposição da resina polimérica e a 360 °C, conforme os resultados da ATG, a reação é endotérmica devido à decomposição do SrCO₃.



Figura 2 - Resultados da ATG (a) e CDV (b) para a amostra de LSCF.

3.2. Densidades

Na análise de picnometria por gás hélio (Tabela 1), foi determinada a medida da Densidade Real para as amostras de LSM e LSCF. Os valores obtidos estão próximos aos da literatura para as mesmas condições de síntese ⁽¹⁴⁾.

Amostras	Densidade Teórica (g/cm³)	Densidade Real (g/cm³)				
LSM	6,08	6,02 ± 0,01				
LSCF	6,36	5,12 ± 0,01				

Tabela 1 - Densidade real das amostras LSM e LSCF.

3.3. Fluorescência de raios X

Na análise de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), foi determinada a estequiometria real dos elementos constituintes em sua composição (Tabela 2). Para o LSM foi encontrada a estequiometria $La_{0,44}Sr_{0,56}MnO_3$; muito próxima à estequiometria calculada teoricamente ($La_{0,50}Sr_{0,50}MnO_3$), e para o LSCF, à estequiometria $La_{0,45}Sr_{0,45}Co_{0,30}Fe_{0,70}O_3$; também muito próxima à calculada teoricamente ($La_{0,60}Sr_{0,40}Co_{0,20}Fe_{0,80}O_3$).

	Amostras	Elementos (% em Massa)	Composição Sintetizada				
		La = 30,2 ± 0,1					
L	LSM	Sr = 23,70 ± 0,05	$La_{0,44}Sr_{0,56}MnO_3$				
		MnO = 46,1 ± 0,1					
		La = 12,030 ± 0,05					
		Sr = 6,440 ± 0,01					
	LSCF	Co = 2,895 ± 0,01	$La_{0,55}Sr_{0,45}Co_{0,30}Fe_{0,70}O_{3}$				
		Fe = 6,340 ± 0,02					
		O = 72,290 ± 0,008					

Tabela 2 - Valores obtidos pela análise de FRX.

3.4. Carbono residual

Para realizar a análise do carbono residual nas amostras proveniente da adição de ácido cítrico e etileno glicol, utilizou-se a técnica de cromatografia de absorção gasosa e um analisador LECO. Os resultados são mostrados na Tabela 3, em percentagem das quantidades de carbono residuais contidas nas amostras LSM e LSCF, após as etapas de calcinação.

Tabela 3 - Quantidade de carbono presente nas amostras LSM e LSCF.

Amostras	Carbono após calcinação (%)
LSM	$0,0593 \pm 0,0001$
LSCF	$0,00250\pm0,0001$

Segundo *BAYTHOUN* e *SALE* ⁽¹²⁾, temperaturas superiores a 1000 °C são necessárias para remover o carbono, pois em temperaturas mais baixas de calcinação, observa-se à presença de carbono na forma de carbonatos ou carbono

livre resultante da decomposição dos citratos. As condições adotadas no trabalho são adequadas para síntese desses materiais com baixo teor de carbono.

3.5. Distribuição granulométrica

Na análise granulométrica por espalhamento de feixe de laser, é determinado o diâmetro médio equivalente por massa acumulada, como mostra a Figura 3. Os resultados obtidos mostram que para a amostra LSM, o diâmetro médio é da ordem de 0,88 μ m; e para o LSCF é da ordem de 0,95 μ m. Tais granulometrias, são adequadas, de acordo com a literatura, ao processamento cerâmico desses materiais para aplicação em CaC's ⁽¹⁾.



Figura 3 - Curva de distribuição granulométrica dos pós de LSM e de LSCF.

3.6. Adsorção gasosa

Na análise de adsorção gasosa (*BET*), determinaram-se os valores da área superficial específica (S) das amostras. Os pós de LSM e de LSCF submetidos para esta análise foram calcinados e moídos por 4 horas. O diâmetro médio de partículas ($D_{médio}$) foi calculado utilizando os valores da área superficial específica (S) e da densidade teórica (ρ) do material. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.

Amostras	S (m²/g)	ρ (g/cm³)	D _{médio} (µm)		
LSM	$3,32 \pm 0,02$	6,08	0,30		
LSCF	4,43 ± 0,02	6,36	0,21		

Tabela 4 - Área superficial específica das amostras LSM e LSCF

3.7. Difração de raios X

Por difratometria de raios X (DRX) verificou-se a formação da estrutura cristalina. A Figura 4 apresenta os difratogramas para LSM e LSCF.



Figura 4 - Difratogramas de raios X das amostras de LSM (a) e LSCF (b).

O difratograma de raios X da amostra de LSM, Figura 4(a), mostra a formação da estrutura cristalina tetragonal e o difratograma da amostra de LSCF, Figura 4(b), mostra a formação da estrutura cristalina ortorrômbica, de acordo com as microfichas *JCPDS*.

3.8. Microscopia eletrônica de varredura

Na análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) é observada a morfologia das partículas dos pós de LSM e LSCF obtidos após a etapa de calcinação. As Figuras 5(a) e 5(b) apresentam as micrografias dos pós de LSM e LSCF, respectivamente.



Figura 5 - Micrografias obtidas por MEV, dos pós de LSM (a) e de LSCF (b).

Pode-se observar que os pós se encontram na forma de aglomerados e os tamanhos das partículas são inferiores a 1 μm.

4. CONCLUSÕES

Para a obtenção dos pós de LSM e de LSCF, os resultados deste trabalho demonstram que a técnica dos citratos é adequada para síntese desses materiais, destacando alguns aspectos relevantes:

- É possível a obtenção de pós de LSM e de LSCF com composições aproximadas aos valores de concentrações estequiométricas;
- As condições de calcinação adotadas para as amostras foram adequadas para remoção do carbono residual. Com uma calcinação em torno de 1100 °C para LSM e 1000 °C para LSCF, com precursores à base de nitrato, forma-se a estrutura tetragonal para o LSM e ortorrômbica para o LSCF;
- A presença de carbono é baixa nas amostras de LSM e LSCF, permitindo seus usos em CaCOS-TA e CaCOS-TI, respectivamente;
- Os resultados obtidos na análise granulométrica por espalhamento de feixe de laser comprovam que os tamanhos de partículas são inferiores a 1 μm;
- As características físicas, químicas e microestruturais dos pós obtidos para as amostras LSM e LSCF são importantes contribuições para o estudo do material catódico para fabricação de células unitárias para CaCOS.

Portanto, verificou-se que a homogeneidade das partículas dos pós de LSM e LSCF é adequada para a preparação de suspensões que podem ser aplicadas no eletrólito sólido em CaCOS-TA e CaCOS-TI, respectivamente.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a todos os profissionais e amigos do CCTM e do CQMA pertencentes ao IPEN pelas análises realizadas em seus laboratórios. Os autores agradecem ao CNPq (Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento Científico e Tecnológico), ao CTENERG (Fundo Setorial de Energia), a Rede PaCOS (Rede de Pilhas a Combustível de Óxido Sólido) pelo apoio financeiro.

6. REFERÊNCIAS

1. KORDESCH, K.; SIMADER, G. *Fuel Cells and Their Applications*, 1 ed. New York: Cambridge, 1996.

2. MINH, N.Q. Solid oxide fuel cell technology - features and applications. *Solid State lonics,* Torrance, USA, v. 174, n. 1-4, p. 271-277, 2004.

3. SINGHAL, S.C. Advances in solid oxide fuel cell technology. *Solid State lonics*, Pittsburgh, USA, v. 135, n. 1-4, p. 305-313, 2000.

4. CHOY, K.; BAI, W.; CHAROJROCHKUL, S.; STEELE, B.C.H. The development of intermediate-temperature solid oxide fuel cells for the next millennium. *Journal of Power Sources*, London, UK, v. 71, n. 1-2, p. 361-369, 1998.

5. HUIJSMANS, J.P.P.; VAN BERKEL, F.P.F.; CHRISTIE, G.M. Intermediate temperature SOFC - a promise for the 21st century, *Journal of Power Sources*, Petten, Netherlands, v. 71, n. 1-2, p. 107-110, 1998.

6. 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.

7. GHARBAGE, B.; HENAULT, M.; PAGNIER, T.; HAMMOU, A. Preparation of La_{1-x}Sr_xMnO₃ thin films by a pyrosol derived method. *Materilas Research Bulletin*, Saint Martin d'Hères, France, Printed in the USA, v. 26, n. 10, p. 1001-1007, 1991.

8. TANASESCU, S.; TOTIR, N.D.; MARCHIDAN, D.I.; TURCANU, A. The influence of compositional variables on the thermodynamic properties of lanthanum strontium ferrite manganites and lanthanum strontium manganites. *Materials Research Bulletin*, Bucharest, Romania, Printed in the USA, v. 32, n. 7, p. 915-923, 1997.

9. WANG, S.; KATSUKI, M.; DOKIYA, M.; TASHIMOTO, T. High temperature properties of $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ phase structure and electrical conductivity. *Solid State Ionics*, Tokyo and Yokohama, Japan, v. 159, n. 1-2, p. 71-78, 2003.

10. QIU, L.; ICHIKAWA, T.; HIRANO, A.; IMANISHI, N.; TAKEDA, Y. $Ln_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (Ln=Pr, Nd, Gd; *x*=0.2, 0.3) for the electrodes of solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, Tsu, Japan, v. 158, n. 1-2, p. 55-65, 2003.

11. PECHINI, M.P. Method of preparing lead and alkaline-earth titanates and niobates and coating method using the same to form capacitors, *US Patent n*^o *3330697*, Massachusetts, USA, 1967.

12. BAYTHOUN, M.S.G.; SALE, F.R. Production of strontium-substituted lanthanum manganite perovskite powder by the amorphous citrate process. *Journal of Materials Science*, Manchaster, United Kingdom, v. 17, p. 2757-2769, 1982.

13. JIN, W.; LI, S.; HUANG, P.; XU, N.; SHI, J. Fabrication of $La_{0.2}Sr_{0.8}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ mesoporous membranes on porous supports from polymeric precursors. *Journal of Membrane Science*, Nanjing, China, v. 170, n. 1, p. 9-17, 2000.

14. LESSING, P.A. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. *Ceramic Bulletin*, Socorro, USA, v. 68, n. 5, p. 1002-1007, 1989.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF La_{1-X}Sr_xMnO₃ AND La_{1-x}Sr_xCo_{1-Y}Fe_YO₃ USED AS CATHODE IN SOLID OXIDE FUEL CELL

ABSTRACT

In the synthesis of ceramic materials, new challenges are related with the intrinsic properties, taking the researchers to search materials that possess adjusted characteristics to function as component in Solid Oxide Fuel Cells (SOFC). Currently, cathodic the studied and used materials more as component are: $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LSM) and $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$ (LSCF). In this work, they were used as precursory, nitrates of the respective chemical elements for the powders synthesis of LSM and LSCF. The objective of this work is to present the physical, chemical and microstructural characteristics of these materials, gotten by the citrate technique. It was verified that, this technique, makes possible the synthesis of these materials, and that these composites, possess chemical compositions sufficiently next to the stoichiometric calculated values. The physical, chemical and microstructural properties are compatible with literature, possessing an adequate homogeneity of particles. It was observed that the synthesized composites make possible the preparation of suspensions of thin films in the substrate of the solid electrolyte.

Key-words: Solid Oxide Fuel Cell, Cathode, Citrate Technique, $La_{1-X}Sr_XMnO_3$, $La_{1-X}Sr_XCo_{1-Y}Fe_YO_3$.