

Copyright 2005, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

MANGANITA DE LANTÂNIO DOPADA COM ESTRÔNCIO

A. A. Rabelo¹, D. M. A. Melo², R. M. Nascimento¹,
M. C. Macedo¹, D. A. Macedo¹, A. E. Martinelli¹

¹ Departamento de Engenharia Mecânica - Laboratório de Engenharia de Materiais

² Departamento de Química - Laboratório de Química Inorgânica,
UFRN, C.P. 1524, 59072-970, Natal/RN - adriano@dem.ufrn.br, marfran@materiais.ufrn.br

Resumo – O método de síntese empregado, o grau de pureza, e o processamento subsequente dos pós em etapas de desaglomeração, conformação e sinterização, irão determinar a morfologia do pó e a microestrutura final dos componentes à base de óxidos mistos e de diversos produtos cerâmicos. A microestrutura dos cátodos LaSrMnO_3 e sua interface com o eletrólito afetam o processo de redução e condução do oxigênio nas células a combustível de óxidos sólidos, assim como determinam a polarização e cinética de reação do cátodo nas condições de operação. Neste trabalho foram sintetizados pós do cátodo $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ pelo método dos precursores poliméricos verificando-se a influência do dopante Sr^{+2} . Os pós foram caracterizados por técnicas de distribuição de tamanho de partículas, tamanho médio de poros, área superficial específica, difração de raios-X, análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura. Obteve-se $103,6 \text{ m}^2/\text{g}$ para o $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$ calcinado a 450°C durante 4 horas.

Palavras-Chave: cátodo, dopagem, manganatos, condutores mistos, porosidade.

Abstract – The method of synthesis used, the pureness degree and the subsequent powders processing in stages of deagglomeration, forming and sintering, will determine adjusted morphology of powders and the final microstructure of the components based in mixed oxides and diverse ceramic products. The LaSrMnO_3 cathodes microstructure and its interface with the electrolyte affects the process of oxygen reduction and conduction in the solid oxide fuel cells, as well as they determine the polarization and kinetic of reaction in the operational conditions of the cathode. In this work it was synthesized by polymeric precursors method powders of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ cathode verifying the influence of Sr^{+2} doping. The powders was characterized by techniques of particles size distribution, pores average size, specific surface area, X-rays diffraction, thermogravimetric analysis and scanning electronic microscopy. Was obtained $103,6 \text{ m}^2/\text{g}$ for the $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ calcined in 450°C during 4 hours.

Keywords: cathode, doping, manganates, mixing conductors, porosity.

1. Introdução

As células a combustível de óxidos sólidos são dispositivos para geração de energia elétrica com alta eficiência termodinâmica a partir de uma reação eletroquímica entre um gás combustível e um oxidante de forma limpa e silenciosa. Permitem a geração móvel ou estacionária de energia em pequena e média escala (até alguns MW) e o fornecimento de energia para estações remotas ou de difícil acesso. Um exemplo pertinente é o suprimento de energia para uma plataforma de petróleo com a utilização do gás natural como combustível da célula. O desenvolvimento de materiais para células a combustível envolve considerações microestruturais e relações dinâmicas entre as propriedades das interfaces eletrólito/eletrodos e dos processos eletroquímicos de redução do oxigênio no cátodo e oxidação do combustível no ânodo. A polarização e a cinética de reação na temperatura de operação, tipicamente de 800 a 1000°C e demais condições de operação são determinadas por estes fatores ^(1,2).

O material do cátodo das células a combustível devem apresentar coeficiente de expansão térmica compatível com os demais componentes adjacentes, apresentar estabilidade microestrutural e química durante a fabricação e por tempos prolongados de operação, permeabilidade ao gás oxidante até a interface do eletrólito sólido e condutividade mista eletrônica e iônica para as reações eletrocatalíticas e o transporte de carga ⁽¹⁻⁴⁾. O cátodo de manganita de lantânio dopado com estrôncio de fórmula geral $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) de estrutura cúbica do grupo perovskita ABO_3 e com dopagem variando de $0 < x < 1$ são os mais utilizados como cátodos, uma vez que podem apresentar condutividade mista e boa atividade eletrocatalítica próximo à interface. No cátodo LSM os íons Mn^{+3} ou Mn^{+4} são os formadores de rede nos sítios octaédricos B e estão associados à atividade de redução do oxigênio, enquanto o íon La^{+3} parcialmente substituídos nos sítios A do centro da perovskita estão associados às propriedades de condução mista. Os cátodos LSM com sítios-A não estequiométricos apresentam menor resistência à sinterização e ao crescimento de grão do que os estequiométricos, e sob polarização catódica a criação de vacâncias nos sítios-A tende a aumentar a resistência à sinterização ⁽⁵⁾. A condutividade pode ser afetada pela temperatura de operação, tamanho de cristalito e área superficial específica. A reação global para a redução do oxigênio no cátodo de uma célula a combustível, segundo a notação de Kröger e Vink ⁽⁶⁾, é $\text{O}_2 + 2 \text{V}_\text{O}'' + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{O}_\text{O}^\times$.

Na síntese dos precursores poliméricos, o princípio da rota é a obtenção de uma resina polimérica com cadeias ramificadas onde os cátions ficam uniformemente distribuídos. As principais variáveis são a razão entre cátions metálicos e ácido cítrico e a razão ácido cítrico e etileno glicol. O controle das etapas de processamento antes da sinterização dos componentes da célula, tais como utilização de moagem de alta energia dos pós, estabilidade das dispersões para deposição, adição de formadores de poros, método de conformação, irão determinar a microestrutura final. Conseqüentemente, a aderência da interface eletrodo/eletrólito, estabilidade dimensional e química dos materiais do eletrodo nas condições de operação. O presente estudo teve o objetivo de sintetizar e caracterizar cátodos de manganita de lantânio com diferentes teores do dopante Sr^{+2} , utilizando-se o método dos precursores poliméricos.

2. Materiais e Métodos

Os pós foram sintetizados separadamente seguindo o método dos precursores poliméricos ⁽⁷⁾. Os materiais de partida para o $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ onde $x = 0,15; 0,22$ e $0,30$ % em mol, foram: nitrato de lantânio (> 99,0 %), nitrato de estrôncio (> 99,0 %), nitrato de manganês (> 97,0 %), ácido cítrico (> 99,0 %), água destilada e etilenoglicol (> 99,5 %). Preparou-se soluções de citrato de manganês a partir do $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ e ácido cítrico com relação molar 1:3 (metal/ácido cítrico) sob agitação a 70 °C por 2 h. As demais soluções foram adicionadas em intervalos de 2 h. A mistura dos citratos metálicos foi submetida à agitação mecânica a 90 °C, adicionando-se etilenoglicol na proporção em massa de 60:40 (ácido cítrico/etilenoglicol). A solução foi mantida sob agitação e aquecimento a 90 °C/2 h para formação da resina polimérica e calcinada a 300 °C por 2 h. Este produto foi então desaglomerado por 2 h em moinho planetário, Pulverisete 2000, e calcinado nas temperaturas de 450 e 950 °C durante 4 h. Os pós foram novamente desaglomerados em moinho planetário, secados com jato de ar e peneirados em malha ABNT 200. As análises termogravimétricas das amostras calcinadas a 300 °C/2 h foram obtidas num equipamento Shimadzu/TGA-50H utilizando fluxo de ar e taxa de aquecimento de 10 °C/min até 900 °C. As fases presentes foram determinadas por difração de raios-X em equipamento Shimadzu/XRD-6000. A distribuição de tamanho de partículas dos pós (não apresentado) foi verificada em granulômetro a laser Cilas/1064. O tamanho médio de poros e área superficial específica foram obtidos através da equação BET num equipamento Quanta-Chrome/Nova 2000. A morfologia dos pós foi verificada por microscopia eletrônica de varredura em equipamento Phillips/XL-30. As amostras prensadas uniaxialmente a 37 MPa foram sinterizadas a 1350 °C/4 h ao ar num forno Jung/2314.

3. Resultados e Discussão

A análise TG/DTG da fase $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ é apresentada na Figura 1. A perda total de massa foi de 24 % e é associada à decomposição da matéria orgânica (citratos, carbonatos e nitratos). A primeira perda é atribuída à água de hidratação. A decomposição de matéria orgânica ocorre em duas etapas intermediárias de 300 °C a 900 °C, e em paralelo ocorre à formação da fase óxida de manganita de lantânio.

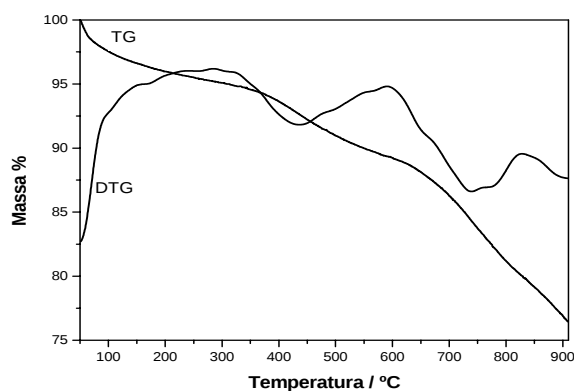


Figura 1: Análise termogravimétrica e termogravimétrica diferencial do pó precursor da fase $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$.

A Figura 2 apresenta a análise termogravimétrica TG/DTG para a fase manganita de lantânio com estequiometria do dopante estrôncio igual a 0,22 % em mol. Neste caso a perda total de massa foi de 11 % com a ocorrência de oxidação do material formando óxido de lantânio em temperaturas superiores a 820 °C e respectivo ganho de massa. O processo de decomposição da matéria orgânica é mais acentuado entre 400 e 700 °C onde ocorre a decomposição da resina polimérica. A perda de massa anterior a 400 °C é relativa a desidratação do material.

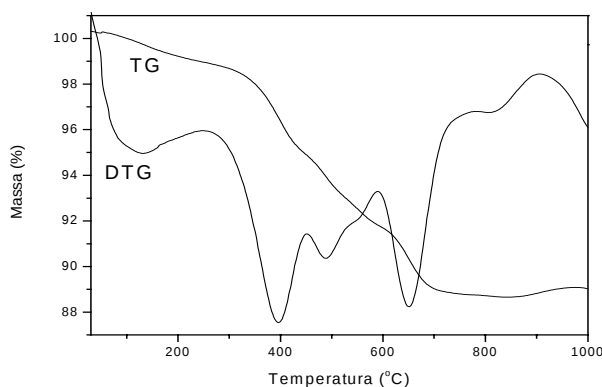


Figura 2: Análise termogravimétrica e termogravimétrica diferencial do pó precursor da fase $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$.

Para a fase $\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$ o processo de decomposição térmica ocorreu em cinco etapas, conforme ilustra a Figura 3. A perda total de massa de 36 % ocorre entre 30°C e 900°C, associada à decomposição de matéria orgânica. A primeira perda para a amostra também é atribuída à saída de água associada à matéria orgânica remanescente. O processo de decomposição desta matéria orgânica ocorreu em duas etapas intermediárias de 300 °C a 900 °C, com a formação da fase manganita de lantânio. A maior perda de massa neste caso está associada a maior quantidade do teor de estrôncio que é adicionado ao sistema sob a forma de nitrato.

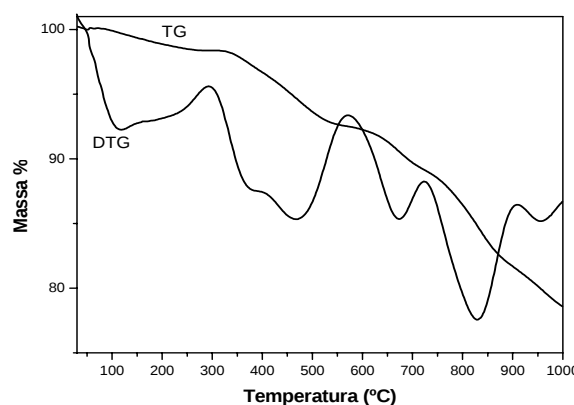


Figura 3: Análise termogravimétrica e termogravimétrica diferencial do pó precursor da fase $\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$.

A evolução das fases cristalinas da manganita de lantânio foi acompanhada por difração de raios-X no módulo de câmara quente, Figuras 4 a 6. Os difratogramas indicam que na temperatura de 400 °C inicia-se a formação da estrutura perovskita para o LaSrMnO_3 , tornando-se mais evidente a 700 °C. É importante destacar que o cátodo deve ser poroso (20 – 40 %) de forma a maximizar a permeabilidade do gás e pontos triplos de reação gás/eletrólito/cátodo. Nos perfis de raios-X da composição $\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$ observa-se a ocorrência de fases secundárias ($2\theta \approx 32^\circ$ e $\sim 56^\circ$), mais evidentes nas temperaturas de 900 e 1000 °C, como ilustrado na Figura 5. Estes picos podem ser atribuídos a fase La_2O_3 , que surgiu em decorrência da deficiência do ácido cítrico em relação à quantidade de metais presentes em solução, portanto, insuficiente para a complexação dos cátions.

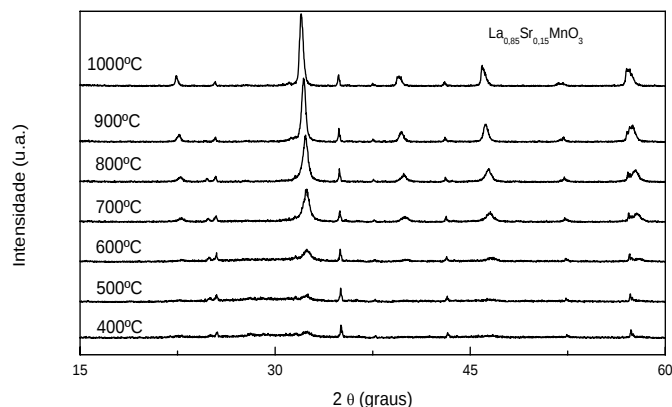


Figura 4: DRX de alta temperatura do composto $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$.

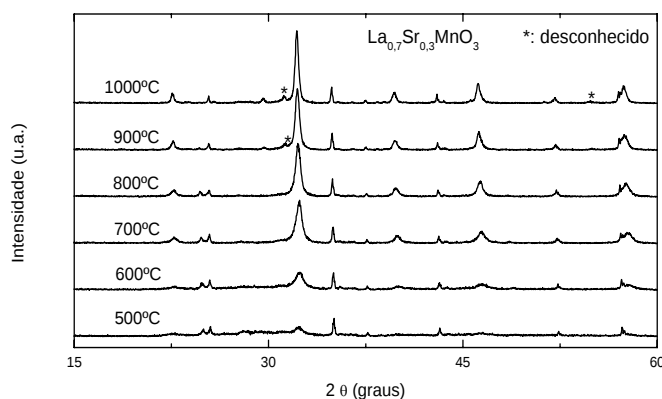


Figura 5: DRX de alta temperatura do composto $\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$.

A Figura 6 apresenta a difração de raios-X para o cátodo com estequiometria intermediária $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$ calcinados a 700, 800, 900 e 1000 °C durante 4 h. Pode-se verificar a ocorrência de uma fase secundária nas temperaturas de 900 e 1000 °C. Esta fase foi atribuída à oxidação do lantânio, como indica o ganho de massa a partir de aproximadamente 820 °C na análise termogravimétrica, entretanto, novas proporções entre os cátions metálicos e ácido cítrico deverão ser avaliadas para tentar evitar a formação eventos semelhantes.

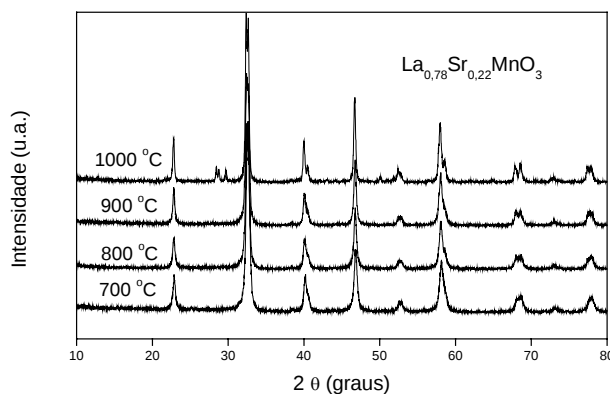


Figura 6: DRX para $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$ calcinados a 700, 800, 900 e 1000 °C/4 h.

A análise morfológica dos pós calcinados apresenta a formação de aglomerados. As Figuras 7 e 8 ilustram este fato para duas amostras calcinadas a 450 °C por 4 h. A formação de aglomerados pode ser reduzida adotando-se temperaturas inferiores para a calcinação uma vez que outros tratamentos térmicos deverão ser utilizados para a união dos componentes adjacentes ao cátodo e proporcionando a formação de porosidade adequada, ou ainda eliminada através de processos de moagem antes da calcinação, tornando-a mais efetiva, e após a calcinação, o que deve melhorar a homogeneidade das amostras sinterizadas.

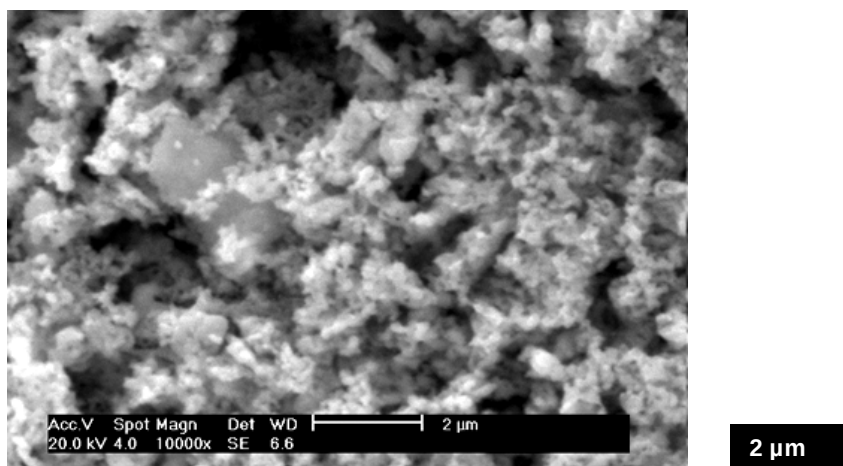


Figura 7: Micrografia do pó de $\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$ calcinado a 450 °C por 4 h.

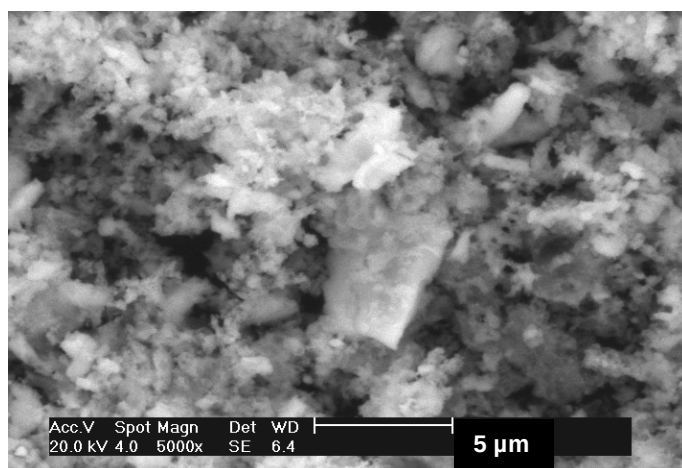


Figura 8: Micrografia do pó de $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ calcinado a 450 °C por 4 h.

O tamanho de cristalito foi obtido para as temperaturas de 700, 800, 900 e 1000 °C através da equação de Scherrer. Verificou-se que o tamanho de cristalito aumenta com o acréscimo do teor de dopante, o que deverá alterar as propriedades de condução iônica e eletrônica deste material de cátodo entre outras propriedades de interesse durante a fabricação e condições de operação da célula a combustível. A Tabela 1 apresenta estes valores.

Tabela 1: Tamanho de cristalito (nm) de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x = 0,15; 0,22$ e $0,30$ %) em diferentes temperaturas.

amostra/temperatura	700°C	800°C	900°C	1000°C
$\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$	20,1	23,4	24,7	31,2
$\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$	16,8	18,4	19,8	23,4
$\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$	22,9	24,0	25,0	34,8

Através das medidas de distribuição de tamanho de partículas e respectivos histogramas (não apresentados neste trabalho) dos pós com as diferentes dopagens de estrôncio e calcinados a 450 °C e 950 °C, verificou-se a presença de distribuições bimodais. Este fato pode ser considerado como um indicador da presença de aglomerados remanescentes da moagem separados entre as partículas na região de grossas, o que exige processos complementares de moagem no moinho planetário para sua eliminação, assim como um excesso das partículas finas. Este excesso de

distribuição na região de finos pode ter influência na estabilidade das suspensões e resultar em aglomeração das partículas primárias, no caso da deposição de filmes finos, se não forem dispersas apropriadamente.

Tabela 2: Área superficial específica, tamanho médio de partículas (d_{50}) e diâmetro médio de poros do $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x = 0,15; 0,22$ e $0,30$ %) calcinados a 450 e 950 °C e densidade final aparente após sinterização a 1350 °C/4 h.

amostra	temperatura de calcinação (°C)	área superficial específica (m^2/g)	tamanho médio de partícula (μm)	tamanho médio de poro ($\text{\AA}$)	densidade aparente (%)
$\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$	450	30,62	1,36	54,49	75,9
$\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$	450	103,6	1,00	44,57	-
$\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$	450	25,96	2,30	51,30	79,5
$\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$	950	19,61	4,40	39,89	77,2
$\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$	950	34,3	0,68	42,54	-
$\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$	950	13,96	2,31	41,22	83,9

Na Tabela 2 estão os valores obtidos de área superficial específica, diâmetro médio de poros e tamanho médio de partículas (d_{50}), determinados para o sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ nas temperaturas de calcinações de 450 °C e 950 °C, assim como os valores de densidade aparente após sinterização a 1350 °C durante 4 h ao ar. Os valores de área superficial específica não foram lineares com o teor de adicionado. A variação relativa entre os valores obtidos para a composição 0,22 % em mol de estrôncio foi 72% maior do que para a composição 0,15 % e 77% em relação a composição 0,30 % quando calcinado a 450 °C. Para a temperatura de 950 °C esta mesma relação foi de 14 % e 20 %, respectivamente. Esse fato pode estar relacionado com a oxidação do lantânio. Foi reportado ⁽⁸⁾ o valor de 20,2 m^2/g para o $\text{LaMnO}_{3-\delta}$ preparado pelo mesmo método quando calcinado a 700 °C durante 6 h, valor este superior à outros métodos, tais como reações do estado sólido, síntese por gelificação de ácidos poliacrilatos, citratos amorfo ou coprecipitação.

4. CONCLUSÕES

A síntese pela técnica dos precursores poliméricos de cátodos $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ com estrutura perovskita formada a partir 700°C mostrou ser viável, como mostram os valores de tamanho de cristalito, obtendo-se pós nanométricos (≤ 150 nm), embora o tamanho médio de partículas demonstre a presença de aglomerados. Pode-se utilizar temperaturas de calcinação inferiores a formação da perovskita, uma vez que outros tratamentos térmicos deverão ser utilizados para a união dos componentes adjacentes ao cátodo, proporcionando porosidade adequada e a diminuição dos aglomerados. As composições com teores de estrôncio de 0,22 e 0,30, apresentaram a formação de fase secundária para temperaturas superiores a 900°C, provavelmente devido à deficiência do ácido cítrico em relação à quantidade de metais presentes em solução.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte da ANP e FAPERN - CNPq para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – HAILE S. M., “Fuel cell materials and components”, *Acta Materialia*, **51** (2003) 5981–6000.
- 2 – JIANG, S. P., “Issues on development of (La,Sr)MnO₃ cathode for solid oxide fuel cells”, *Journal of Power Sources*, **124** (2003) 390–402.
- 3 – ULLMANN, H., TROFIMENKO, N., TIETZ, F., STOVER, D., AHMAD-KHANLOU, A., “Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes”, *Solid State Ionics*, **138** (2000) 79–90.
- 4 – MORI, M., “Effect of B-site doing on thermal cycle shrinkage for $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3+\delta}$ perovskites (M=Mg, Al, Ti, Mn, Fe, Co, Ni; $0 \leq x \leq 0,1$)”, *Solid State Ionics*, **174** (2004) 1–8.
- 5 – JIANG, S. P., WANG, W., “Sintering and grain growth of (La,Sr)MnO₃ electrodes of solid oxide fuel cells under polarization”, *Solid State Ionics*, (2005). Artigo em impressão. Disponível em: <<http://www.elsevier.com/locate/ssi>>. Acesso em 8 abr. 2004.
- 6 – MINH, N.Q., *Journal of American Ceramic Society*, **76** (1993) 563.
- 7 – PECHINI, M., “Method of preparing lead and alkaline-earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor”, U. S. Pat. N° 3.330.697 (1967).
- 8 – KAKIHANA, M., ARIMA, M., YOSHIMURA, M., IKEDA, N., SUGITANI, Y., “Synthesis of high surface area $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ by a polymerizable complex method”, *Journal of Alloys and Compounds*, **283** (1999) 102–105.