



CARACTERÍSTICAS DOS PÓS DA MISTURA DE MANGANITO DE LANTÂNIO DOPADO COM ESTRÔNCIO E ZIRCÔNIA ESTABILIZADA COM ÍTRIA NA FORMAÇÃO DO COMPÓSITO LSM-YSZ

R. A. Rodrigues, R. Chiba, R. A. Vargas, M. Andreoli, E. S. M. Seo*,
D. R. R. Lazar, W. K. Yoshito, N. B. de Lima, V. Ussui

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN - CNEN/SP
Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais - CCTM
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária (USP),
CEP 05508-000 - São Paulo, Brasil
*e-mail: esmiyseo@ipen.br

RESUMO

O manganito de lantânio dopado com estrôncio (LSM) e a zircônia estabilizada com ítria (YSZ) são candidatos promissores como catodo e eletrólito das células a combustível de óxido sólido (SOFCs). Já o eletrodo composto constituído de LSM/YSZ pode ter melhor performance do que o constituído somente de LSM. O presente trabalho apresenta uma contribuição sobre as principais características do pó de LSM sintetizado pela técnica de mistura de pós, e do pó de YSZ obtido por coprecipitação e bem como da mistura destes pós, que são utilizados para preparação do compósito. A mistura foi preparada nas proporções mássicas de 75, 50 e 25% de LSM e 25, 50 e 75% de YSZ, respectivamente. Os pós individuais e a mistura foram caracterizados por meio de distribuição de tamanho de partículas, difratometria de raios X, morfologia e análises químicas. Os resultados são contribuições aos estudos da formação do compósito LSM/YSZ.

Palavras-chave: manganito de lantânio dopado com estrôncio, zircônia estabilizada com ítria, catodo, compósito, célula a combustível de óxido sólido.

INTRODUÇÃO

A constante busca por alternativas energéticas nos últimos anos, trouxeram inovações tecnológicas fantásticas. A prova disto são as pesquisas sobre as células a combustível (CaC's), que são dispositivos que convertem a energia de reações químicas em energia elétrica e térmica tendo como subproduto a água.

Esta tecnologia surge como uma excelente alternativa energética sem agredir o meio ambiente, com alta eficiência na conversão da energia química em energia elétrica, possibilidade de construção modular, mínimas restrições quanto a sua localização, operação silenciosa e entre outras vantagens⁽¹⁾.



As células a combustível de óxido sólido (SOFC's) apresentam vantagens, como alta eficiência (cinética favorável) e a reforma interna na célula, justificando desta forma, sua utilização em unidades estacionárias e em coogeração de eletricidade/calor^(2,4).

Os quatro componentes de uma CaC de alta temperatura SOFC, são 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, cermet de zircônia - ítria - níquel ($ZrO_2/Y_2O_3/Ni$ - YSZ/Ni) como anodo e cromito de lantânio ($LaCrO_3$) como interconector⁽⁵⁾.

O material mais freqüentemente utilizado no catodo, manganito de lantânio dopado com estrôncio - LSM, exibe melhor estabilidade e coeficiente de expansão razoavelmente similar ao do eletrólito zirconia estabilizada com itria -YSZ⁽³⁾.

De acordo com o JORGENSEN *et. al.*⁽⁶⁾, os eletrodos catódicos constituídos por compósitos de LSM e YSZ podem ter melhor performance do que os eletrodos catódicos consistindo somente de LSM, devido à presença maior da tripla fase reacional (TRIPLE PHASE BOUNDARY = TPB), onde o gás oxigênio, o catodo e o eletrólito estão em contato. Esta região é onde a reação de redução do oxigênio ocorre no catodo da SOFC (Figura 1⁽⁷⁾).

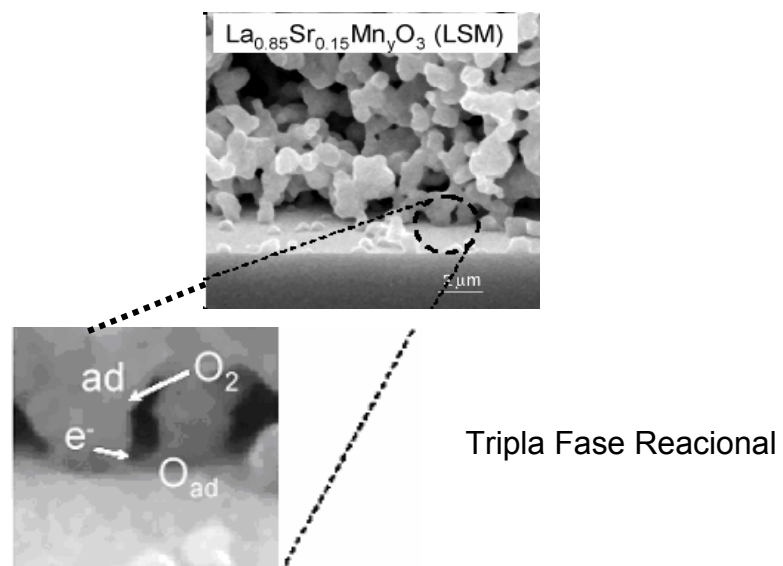


Figura 1 - Detalhe da TPB⁽⁷⁾.

Na região de contato entre os grãos, o LSM e o YSZ podem reagir formando zirconatos de lantânio ($La_2Zr_2O_7$ = LZO) e zirconatos de estrôncio ($SrZrO_3$ = SZO) na faixa de temperaturas superiores a 1100 °C. Neste sentido, as formações destas fases podem influenciar no bom funcionamento da CaC do tipo SOFC, interferindo



de forma negativa na boa condução do íon O^{2-} formados no catodo, conseqüentemente na vida útil da célula ^(6,8,9).

A literatura técnica apresenta uma série de investigações realizadas sobre as reações químicas entre YSZ e LSM, que têm como produtos de reação, a formação destas fases secundárias citadas acima, que são dependentes da concentração do dopante estrôncio na composição do LSM e bem como da temperatura de sinterização^(2,10). Como exemplo, cita-se o WIJK *et. al.* ⁽¹¹⁾, que identificaram a formação de LZO e SZO entre temperaturas de 1200°C e 1350°C e verificando menor quantidade de formação destas fases para 30 mol% de Sr no LSM. Desta forma, um dos parâmetros mais importantes para o desempenho das SOFC's é a estabilidade química entre o LSM e YSZ ⁽¹⁵⁾.

Diante deste quadro, o presente trabalho é uma contribuição de resultados obtidos na etapa inicial dos experimentos realizados sobre a formação de compósitos LSM/YSZ, ou seja, a formação das fases secundárias como LZO e SZO. Neste sentido, apresenta-se as principais características dos pós de LSM, YSZ e bem como os pós constituídos da mistura destes dois.

MATERIAIS E METODOS

Para a preparação dos pós de LSM foi utilizada a técnica de misturas de pós e YSZ foi sintetizada por coprecipitação.

Com relação à composição do LSM obtido neste trabalho, foram para concentrações molares de 30 e 40 mol% de Sr; e para YSZ 10 mol% de ítria.

Preparação de pós de zircônia estabilizada com ítria - YSZ

Dentre as várias rotas de síntese de pós de zircônia estabilizada com ítria (10% mol Y_2O_3) foi adotada, para este trabalho, a técnica de coprecipitação.

A seqüência dos procedimentos para a obtenção pode ser verificada conforme o fluxograma apresentado na Figura 2 ⁽¹²⁾.

Preparação de pós de manganito de lantânio dopado com estrôncio - LSM

Dentre as várias rotas de obtenção de LSM, foi adotada neste trabalho a rota convencional de mistura de pós, que utiliza como matérias primas de partida:- La_2O_3 (Aldrich) com 99,999 % de pureza, diâmetro médio de aglomerado do pó de 1,9 μm , densidade de 6,51 g/cm^3 e área de superfície específica de 28,87 m^2/g ;



- SrCO₃ (Aldrich) com 99,995 % de pureza, diâmetro médio de aglomerado do pó de 2,2 µm, densidade de 3,70 g/cm³ e área de superfície específica de 30,48 m²/g;
- MnCO₃ (Aldrich) com 99,9 % de pureza, diâmetro médio de aglomerado do pó de 0,5µm, densidade de 3,12 g/cm³ e área de superfície específica de 5,18 m²/g.

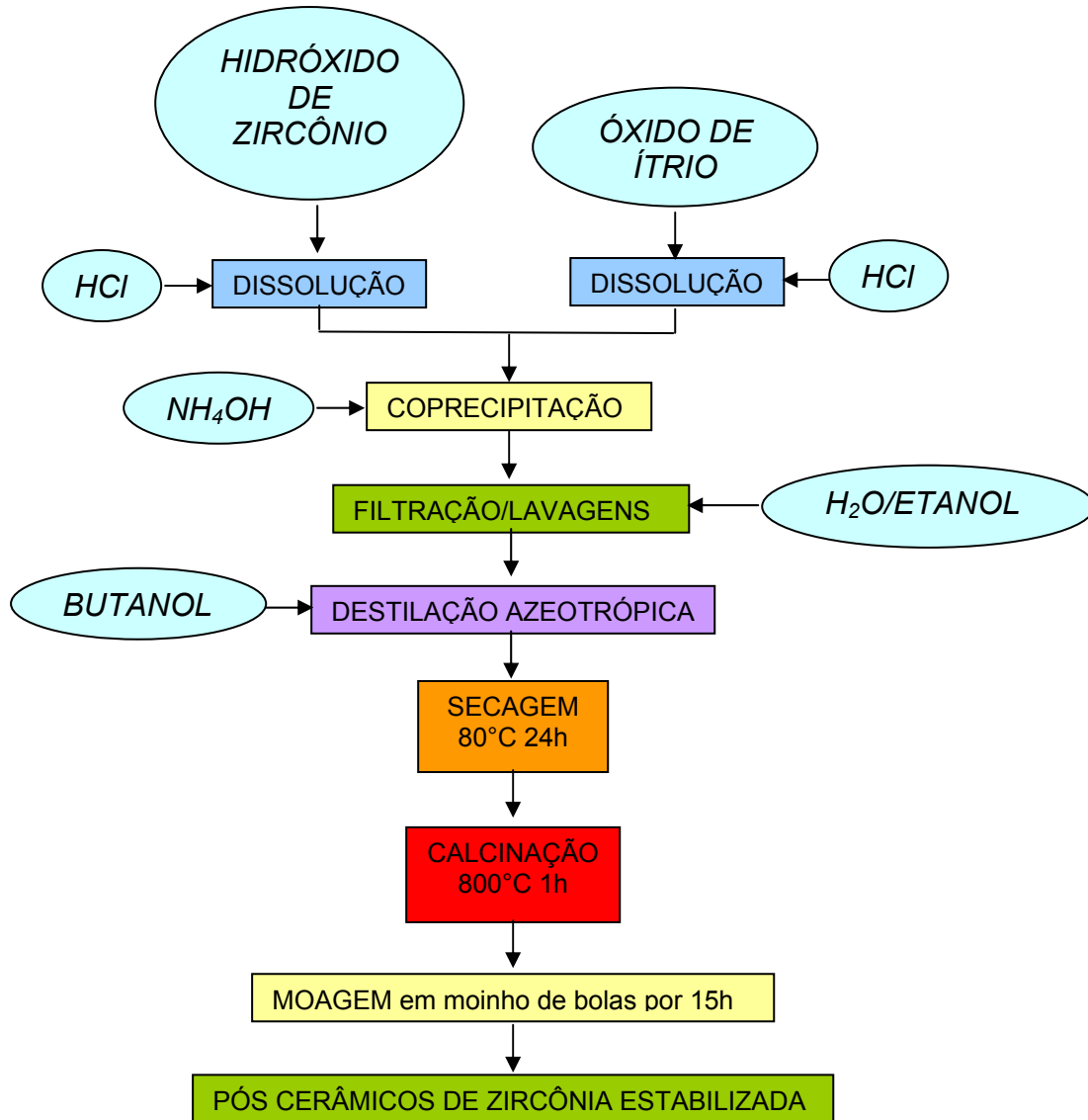


Figura 2 - Fluxograma esquemático da metodologia para síntese de pós de zircônia estabilizada com ítria⁽¹²⁾.

O procedimento experimental consiste na mistura dos reagentes em um moinho atritor em meio de álcool isopropílico por uma hora em proporções estequiométricas de acordo com as reações a seguir mencionadas.





Por esta rota foram sintetizadas duas composições de LSM, conforme as reações (1) e (2). Neste trabalho, escolheu estas duas composições, pois segundo OSTERGARD *et. al.*⁽¹³⁾ descreve que, para baixas concentrações de Sr ($x < 0,20$) mesmo que o coeficiente de expansão térmica (TEC) do LSM seja bastante próximo do YSZ, a condutividade iônica do LSM é desprezível na condição de operação da CaC a 1000°C e pressão parcial de oxigênio igual a 0,21 atm.

O pó sintetizado foi então seco a 80°C por 24h em uma estufa e em seguida foi calcinado à 1200°C por 18h, conforme apresentada por SEO *et. al.*⁽¹⁴⁾. O pó de LSM calcinado foi desagregado em um moinho atritor por 4h e classificado abaixo de 400 Mesh.

Preparação da mistura LSM/YSZ

Os pós sintetizados de LSM e YSZ foram misturados em um moinho atritor por 4 h nas seguintes proporções mássicas: 50 % em massa de LSM e 50 % em massa de YSZ (proporção mássica de 1:1), 25 % de LSM e 75 % em massa de YSZ (proporção mássica de 1:3) e 75 % de LSM e 25 % em massa de YSZ (proporção mássica de 3:1). As composições utilizadas para LSM foram para os valores de x ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$) iguais a 0,40 e 0,30, discriminadas como LSM6 e LSM7, respectivamente; e para YSZ, a concentração foi de 10 mol % de ítria.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As composições químicas dos pós de $\text{La}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{MnO}_3$ – LSM6, $\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$ – LSM7 e YSZ, 10 mol % de Y_2O_3 – YSZ, analisadas pela técnica de fluorescência de raios X e são apresentadas nas Tabelas 1 e 2, as quais os valores de concentrações dos constituintes, são calculados em termos de percentagens de massa obtidas na análise e das concentrações molares estequiométricas.

A partir destes resultados verificou-se que os valores das concentrações molares dos elementos constituintes dos pós sintetizados estão próximos dos valores considerados estequiométricos tanto para o composto de zircônia estabilizada com ítria (Tabela 1), como para os dois compostos de manganito de lantânio dopado com estrôncio (Tabela 2).

A Figura 3 mostra as micrografias dos pós LSM6, LSM7 e YSZ sintetizados. Os pós LSM6 e LSM7 observados em microscópio eletrônico de varredura – MEV



(Philips modelo XL30) apresentam-se na forma de aglomerados e os tamanhos das partículas são uniformes e inferiores a 2 μm . Para os pós de YSZ, as partículas são mais esféricas e os tamanhos não são regulares comparados com as amostras LSM.

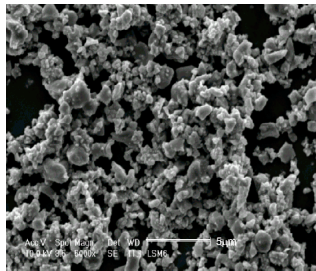
Tabela 1 - Composição química do YSZ (10 mol % de Y_2O_3).

CONSTITUINTES	TEOR (%)
ZrO ₂	84
Y ₂ O ₃	11,10
HfO ₂	1,60
Dy ₂ O ₃	1,40
Er ₂ O ₃	0,49
SO ₃	0,45
Ho ₂ O ₃	0,23
Yb ₂ O ₃	0,16
Tb ₄ O ₇	0,15
SiO ₂	0,13
Gd ₂ O ₃	0,09
CaO	0,07
Cl	0,06
Fe ₂ O ₃	0,05
Bi ₂ O ₃	0,02
Composto obtido	YSZ (10 mol%de Y ₂ O ₃)

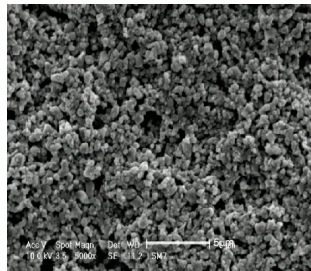
Tabela 2 - Composição química dos compostos de La_{0,60}Sr_{0,40}MnO₃ (LSM6) e de La_{0,70}Sr_{0,30}MnO₃ (LSM7).

CONSTITUINTES	La _{0,60} Sr _{0,40} MnO ₃ (LSM6)	La _{0,70} Sr _{0,30} MnO ₃ (LSM7)
	TEOR (%)	TEOR (%)
MnO ₃	46,2	42,70
La	36	42,10
Sr	13,8	12,30
Zn	3,9	2,70
Mg	0,06	0,05
Fe	0,04	0,04
Si	*	0,02
Ca	*	0,02
Composto obtido	La _{0,6211} Sr _{0,3787} MnO ₃	La _{0,6833} Sr _{0,3165} MnO ₃

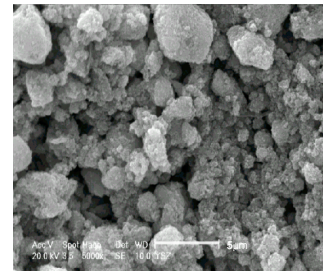
* = não detectado



(a)



(b)



(c)

Figura 3 - Micrografias dos pós LSM6 (a), LSM7 (b) e YSZ (c) após etapa de calcinação e moagem por 18h (a,b) e 15h (c).

A Tabela 3 apresenta os valores de área de superfície específica obtidos pela técnica de adsorção gasosa - BET (Micromeritics modelo ASAP 2010) e de massa específica obtida via picnometria de gás hélio dos pós de LSM6, LSM7 e YSZ.

Tabela 3 - Área de superfície específica, massa específica de LSM6, LSM7 e YSZ.

PÓS	ÁREA DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA (m ² /g)	MASSA ESPECÍFICA (g/cm ³)
La _{0,60} Sr _{0,40} MnO ₃ (LSM6)	4,97 ± 0,02	5,80 ± 0,02
La _{0,70} Sr _{0,30} MnO ₃ (LSM7)	4,32 ± 0,01	6,11 ± 0,09
YSZ (10 mol % de Y ₂ O ₃)	55,25 ± 0,05	5,80 ± 0,11

Os valores obtidos de área de superfície específica para as amostras LSM6 e LSM7 estão de acordo com a literatura, pois conforme GAUDON *et. al.*⁽¹⁶⁾, obtiveram os valores variando de 2,00 e 6,00 m².g⁻¹ e verificaram ainda que a concentração do dopante Sr influencia na área de superfície específica. No presente trabalho, o valor de área de superfície específica da amostra LSM6 é ligeiramente maior do que para a amostra LSM7, ou seja, o acréscimo do teor de estrôncio acarretou em uma diminuição da área de superfície específica, embora este decréscimo seja bem pequeno. Para a amostra YSZ, o valor de área de superfície específica obtido está bastante próximo com aquele apresentado por RICCI⁽¹²⁾. Conforme os resultados da Tabela 3, verificou-se que as concentrações do dopante estrôncio nas amostras LSM6 e LSM7 não afeta significativamente nas densidades dos pós sintetizados a massa específica dos pós de YSZ é bastante próxima dos outros pós, LSM6 e LSM7.



Na análise granulométrica por espalhamento laser (CILAS modelo 1064) foi utilizada para o pós de YSZ e análise granulométrica por sedigraph de raios X para os pós de LSM6 e LSM7. O diâmetro médio equivalente por massa acumulada é apresentado na Figura 4. Para as amostras LSM6 LSM7 foram identificados os diâmetros médios equivalentes de 1,28 μm e 1,31 μm , respectivamente. Conforme a literatura⁽¹⁷⁾, tais diâmetros das partículas aglomeradas são adequados para o processamento cerâmico dos pós. Para o diâmetro médio das partículas de YSZ está dentro do esperado, que de acordo com RICCI⁽¹²⁾ o diâmetro médio para zircônia estabilizada com 10 mol% ítria é em torno de $3,8 \pm 1,8 \mu\text{m}$.

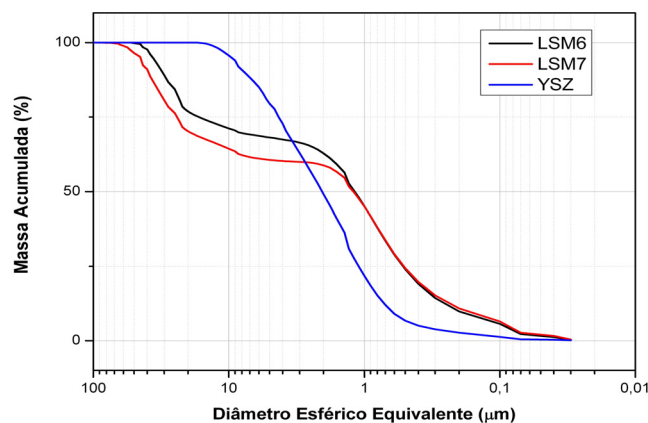


Figura 4 - Curvas de distribuição granulométrica dos pós LSM6, LSM7 e YSZ.

A Tabela 4 apresenta os valores de área de superfície específica obtidos pela técnica de adsorção gasosa - BET (Micromeritics modelo ASAP 2010) e de massa específica obtida via picnometria de gás hélio das misturas de LSM6-YSZ e LSM7-YSZ.

Tabela 4 - Área de superfície específica e massa específica das misturas LSM6-YSZ e LSM7-YSZ.

MISTURA	PROPORÇÃO MÁSSICA	ÁREA DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA (m^2/g)	MASSA ESPECÍFICA (g/cm^3)
LSM6-YSZ	1 : 3	$34,86 \pm 0,02$	$5,82 \pm 0,02$
	1 : 1	$24,20 \pm 0,02$	$5,83 \pm 0,02$
	3 : 1	$10,16 \pm 0,02$	$5,81 \pm 0,02$
LSM7-YSZ	1 : 3	$33,81 \pm 0,02$	$5,97 \pm 0,02$
	1 : 1	$34,09 \pm 0,02$	$5,95 \pm 0,02$
	3 : 1	$9,57 \pm 0,02$	$5,94 \pm 0,02$



Os resultados apresentados na Tabela 4 mostram que a mistura realizada em um moinho atritor por 4 h alteraram as áreas de superfície específica dos pós para as duas misturas LSM6-YSZ e LSM7-YSZ. O uso do moinho atritor acarretou na moagem das partículas, principalmente de YSZ.

A análise granulométrica por espalhamento laser (CILAS modelo 1064) para as misturas de LSM6-YSZ e LSM7-YSZ é apresentada na Figura 5. Para as misturas de LSM6-YSZ nas proporções de 1:3, 1:1 e 3:1, os diâmetros médios equivalentes são 1,96 μm , 1,45 μm e 1,13 μm , respectivamente. Para as misturas de LSM7-YSZ nas proporções de 1:3, 1:1 e 3:1, os diâmetros médios equivalentes são 1,75 μm , 1,31 μm , 0,97 μm , respectivamente. Tais resultados reforçam os resultados obtidos na Tabela 4, pois acarretou na diminuição do diâmetro médio das partículas de YSZ. Segundo ARUNA *et. al.*⁽¹⁷⁾, as granulometrias dos pós obtidas das duas misturas são adequadas para preparação de suspensões de filmes finos.

As Figuras 6 e 7 mostram as micrografias dos pós das misturas de LSM6-YSZ e de LSM7-YSZ, respectivamente, nas proporções de 1:3, 1:1 e 3:1.

Nas proporções mássicas de 3:1 para as misturas de LSM6-YSZ e de LSM7-YSZ observa-se o aparecimento de uma maior quantidade de partículas de LSM sobre a superfície das partículas de YSZ, o que possibilitaria uma maior formação de grãos de LSM, se sinterizados às temperaturas superiores a 1200 °C; cuja temperatura, conforme Minh⁽³⁾, ocorre a sinterização de LSM.

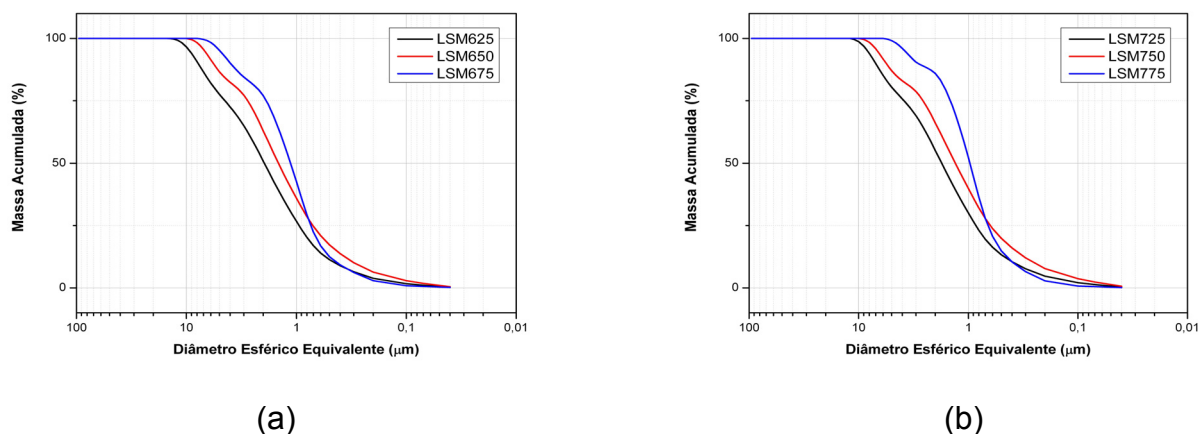


Figura 5 - Curvas de distribuição granulométrica de LSM6-YSZ(a) e LSM7-YSZ(b).

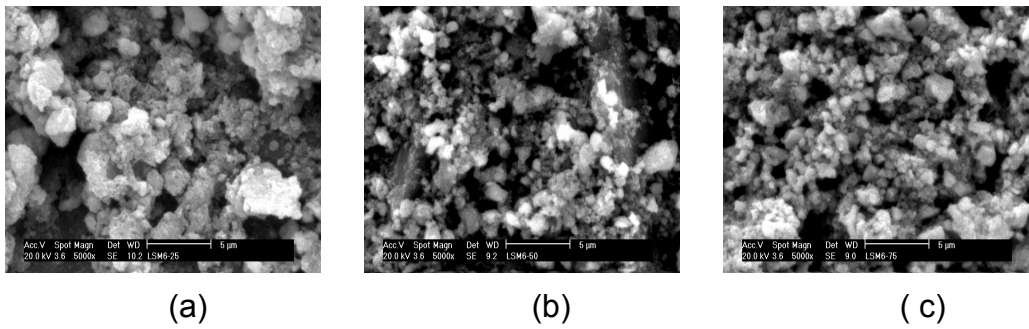


Figura 6 - Micrografias dos pós dos compostos LSM6-YSZ nas proporções de 1:3 (a), 1:1 (b) e 3:1 (c).

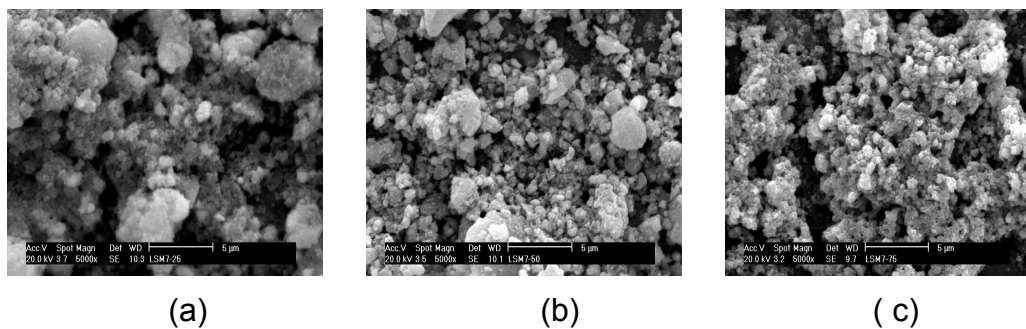


Figura 7 - Micrografias dos pós dos compostos LSM7-YSZ nas proporções de 1:3 (a), 1:1 (b) e 3:1 (c).

Os difratogramas de raios X (DRX - Rigaku modelo Multiflex) das misturas dos pós sintetizados LSM6-YSZ e LSM7-YSZ para as proporções de 1:3, 1:1 e 3:1 são apresentados nas Figuras 8(a) e 8(b). A identificação da fase pseudo perovskita de LSM (LSM6 e LSM7) foi baseada na ficha JCPDS nº 49-0595 e a estrutura cristalina formada é monoclinica e a fase YSZ foi verificada na ficha JCPDS nº 81-1551, apresentando a estrutura cúbica.

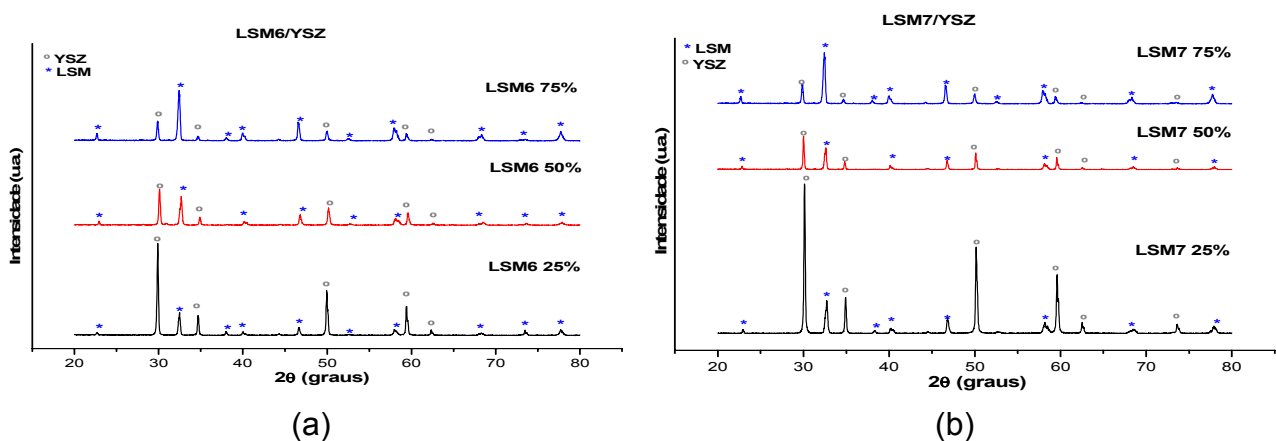


Figura 8 - Difratogramas de raios X das misturas dos pós de LSM6-YSZ (a) e LSM7-YSZ (b).



CONCLUSÕES

Os resultados apresentados no presente estudo permitiram estabelecer as seguintes conclusões:

- As análises por fluorescência de raios X mostraram que as rotas adotadas para síntese de pós foram eficazes na obtenção das composições LSM6, LSM7 e YSZ (10 mol % de ítria), com valores próximos aos estequiométricos;
- As partículas dos pós LSM6, LSM7 apresentam-se na forma de aglomerados e para YSZ os pós são aglomerados mais esféricos;
- A estrutura cristalina dos pós sintetizados de LSM6 e LSM7 é monoclinica e para YSZ obteve-se a estrutura cúbica.
- O moinho atritor utilizado na etapa de mistura de pós por 4 horas influenciou na área de superfície específica e conseqüentemente, no diâmetro médio das partículas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) CGEE - Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. Programa Brasileiro de Células a Combustível. 2002.
- (2) M. Linardi, E. M. Aricó. *Química nova*, 25, 3, p. 470 - 476, 2002.
- (3) N. Q. Minh. *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 3, p. 569, 1993.
- (4) Hydrogen as an Alternative Automotive Fuel. *Fuel Cell Engines for Vehicle. Cleaner Cars. Automotive Eng. Review*. Out.1994, Fev 1997, Jun. 1997.
- (5) E. I. Tifféé, A. Weber, D. Herbstritt. *Journal of the European Ceramic Society*, 21, p. 1806, 2001.
- (6) M.J. Jorgensen, S. Primdahl, C. Bagger, M. Mogensen. *Solid State Ionics*, v.139, pp.1-11, Nov. 2001.
- (7) L. J. Gauckler. Nonmetallic Inorganic Materials. Switzerland Department of Materials, ETH Zürich, disponível em < <http://ceramics.ethz.ch/> > acesso em 20 de abril de 2004.
- (8) S. P. Jiang, J. Zhang, K. Foger. *J. Euro. Ceram. Soc.*, v.23, pp. 1865-1873, Nov. 2003.
- (9) H. Mitsuyasu, K. Eguchi, H. Arai. *Solid State Ionics*, v.100, pp.11-15, Abr. 1997.
- (10) J. A. M. Roosmalen, E. H. P. Cordfunke. *Solid State Ionics*, v.52, pp.302-312, Mar. 1992.
- (11) K. Wiik, C. R. Schmidt, S. Faaland, S. Shamsili, M. Einarsrud, T. Grande. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.82, n.3, pp. 721-728, Jul. 1999.
- (12) D. Ricci Lazar. Avaliação da Influência de Elementos de Terras Raras Pesadas na Microestrutura e nas Propriedades Mecânicas e Elétricas de Cerâmicas de



- Zircônia-Ítria Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Tese de doutorado, (2002).
- (13) M. J. L. Ostergard, C. Clausen, C. Bagger, M. Mogensen. *Electrochimica Acta*, v. 40(12), 1995, pp. 1971-1981.
- (14) E. S. M. Seo, A. C. Kohler, N. B. DE Lima. Obtenção do material catódico das células a combustível SOFC pela técnica de mistura de pós. Anais do 45^o Congresso Brasileiro de Cerâmica. 30 de maio a 02 de junho de 2001. Florianópolis, Santa Catarina.
- (15) K. Kleveland. *Journal of the American Ceramic Society*. V. 82, p. 729 - March 1999.
- (16) M. Gaudon, C. Laberty-Robert, F. Ansart. *Solid State Sciences*, v. 4, p. 125 - 133, 2002.
- (17) S. T. Aruna, M. Muthuraman, P. C. Kashinarh. *J. Mater. Chem.*, v. 7, n. 12, p. 2499-2503, 1997.

CHARACTERISTICS OF STRONTIUM-DOPED LANTHANUM MANGANITE AND YTTRIA STABILIZED ZIRCONIA POWDERS MIXTURE IN THE FORMATION OF LSM-YSZ COMPOSITE

ABSTRACT

The strontium-doped lanthanum manganite (LSM) and the yttria stabilized zirconia (YSZ) are promising candidates as cathode and electrolyte of the solid oxide fuel cells (SOFCs). The electrode composite of LSM/YSZ can have better performance than constituted it only of LSM. The present work presents a contribution about main characteristics of the LSM powder synthesized by powders mixture technique, and of the YSZ powder obtained by coprecipitation and as well as of the mixture of these powders, that are used for preparation of the composite. The mixture was prepared in the proportions massics of 75, 50 and 25% of LSM and 25, 50 and 75% of YSZ, respectively. The individual powders and the mixture were characterized through particles size distribution, X-ray diffractometry, morphology and chemical analysis. The results are contributions to the studies in the formation of LSM/YSZ composite.

Key words: strontium-doped lanthanum manganite, yttria stabilized zirconia, cathode, composite, solid oxide fuel cells.