

APLICAÇÃO DO MÉTODO DE RIETVELD EM PÓS DE MANGANITO DE LANTÂNIO DOPADO COM ESTRÔNCIO CALCINADOS EM DIFERENTES TEMPERATURAS

R. Chiba, R. A. Vargas, L. G. Martinez, 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-CNEN/SP)
Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM)

RESUMO

O manganito de lantânio dopado com estrôncio (LSM) é um material cerâmico utilizado como catodo em dispositivos chamados Células a Combustível de Óxido Sólido de Temperatura Alta. Neste trabalho, o LSM foi sintetizado pela técnica dos citratos com o objetivo de obter pós sem a formação de fases secundárias, tais como o óxido de lantânio e o hidróxido de lantânio, prejudiciais para o desempenho funcional do dispositivo. As temperaturas de calcinação utilizadas foram 700, 900 e 1100 °C, devido à decomposição dos precursores poliméricos apresentarem uma estabilização a partir de 480 °C. A análise por difração de raios X dos pós calcinados em diferentes temperaturas mostra a formação apenas da fase LSM de estrutura cristalina hexagonal, tipo pseudo-perovskita. Utilizando o refinamento de Rietveld foram determinados os parâmetros e volumes de celas unitárias, posições e ocupações atômicas. Estes resultados confirmam que as composições químicas obtidas são similares às nominais.

Palavras-chave: *método de Rietveld, manganito de lantânio dopado com estrôncio, catodo, célula a combustível de óxido sólido de temperatura alta, calcinação.*

INTRODUÇÃO

O manganito de lantânio dopado com estrôncio (LSM) é um material cerâmico tecnológico utilizado como catodo em dispositivos eletroquímico geradores de

energia elétrica, denominados Células a Combustível de Óxido Sólido de Temperatura Alta (CaCOSTA). O componente catódico em contato com o material eletrólito zircônia estabilizada com ítria (YSZ) e o gás oxigênio são responsáveis pela reação de redução do oxigênio (RRO) à temperatura de operação elevada na faixa de 800 °C a 1000 °C. A RRO é considerada uma etapa importante para o bom funcionamento, desempenho e vida útil da CaCOSTA ^(1,2).

O LSM utilizado neste trabalho foi sintetizado pela técnica dos citratos com a obtenção de pós de LSM sem a formação de fases secundárias tais como o óxido de lantânio e o hidróxido de lantânio, prejudiciais para a operação do dispositivo eletroquímico ^(2,3).

Os pós de LSM obtidos pela técnica dos citratos foram calcinados a temperaturas de 700, 900 e 1100 °C. Estas temperaturas foram escolhidas a partir da análise termogravimétrica (ATG), onde se determinou a estabilização do material em aproximadamente 480 °C. Estes pós foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX) e os dados de difração foram refinados pelo método de Rietveld. Os diâmetros médios equivalentes de aglomerados foram obtidos por espalhamento de feixe de laser (GEL) e as morfologias por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A aplicação do método de Rietveld foi realizada para uma maior confiabilidade na identificação de fase única dos pós de LSM, para uma melhor definição dos parâmetros e volumes das celas unitárias da fase cristalina e para determinação das posições e fatores de ocupação atômica. O método de Rietveld é uma técnica de refinamento que consiste em realizar o ajuste de um modelo estrutural a um padrão de difração da amostra obtido em uma medida de varredura passo a passo. O refinamento é feito por um procedimento iterativo que busca ajustar o modelo estrutural à medida experimental, levando em conta os fatores instrumentais. As variáveis e parâmetros do modelo estrutural (ou calculado) são alterados a cada ciclo do refinamento de modo a minimizar a diferença entre o padrão calculado e o padrão medido. Assim, quanto melhor a convergência entre o padrão calculado e o padrão medido, melhor é a fidelidade do modelo estrutural à real estrutura do material em estudo ^(4,5).

O presente trabalho dá ênfase à aplicação do método de Rietveld aos dados de difração de raios X dos pós de LSM calcinados em diferentes temperaturas, visando à confirmação da composição química nominal e formação da estrutura cristalina hexagonal, tipo pseudo-perovskita.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os pós de manganito de lantânio dopado com 15% mol de estrôncio ($\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ - LSM) foram sintetizados pela técnica dos citratos, que consiste na imobilização dos íons metálicos em uma rede polimérica. A síntese ocorre com a solução de nitratos de lantânio, estrôncio e manganês em outra solução de ácido cítrico e etileno glicol com controle no aquecimento e agitação. O nitrato é inicialmente evaporado, ocorrendo uma poliesterificação, fixando e distribuindo os cátions ao longo da cadeia orgânica e obtendo-se uma resina de cor marrom ⁽³⁾.

A etapa seguinte consistiu na evaporação do nitrato residual e a transformação da resina em pó de LSM por pré-calcinação do material resinoso. Posteriormente os pós de LSM foram desaglomerados, homogeneizados e calcinados nas temperaturas de 700, 900 e 1100 °C ao ar por 4 horas para uma síntese completa da reação. As amostras calcinadas nestas temperaturas foram denominadas de LSM 700, LSM 900 e LSM 1100, respectivamente ⁽³⁾.

Os pós de LSM foram caracterizados utilizando técnicas de análise termogravimétrica - ATG (*Setaram Instrumentation*, modelo *Labsys S60/51935*), granulometria por espalhamento de feixe de laser - GEL, utilizando o *software ZetaPlus Particle Sizing (Brookhaven Instruments Corporation - BIC*, modelo *ZetaPALS - Phase Analysis Light Scattering*), microscopia eletrônica de varredura - MEV (*Philips*, modelo XL 30) e difratometria de raios X - DRX (*Rigaku*, modelo *Multiflex*) com refinamento pelo método de Rietveld, utilizando o programa GSAS (*General Structure Analysis System*) ⁽⁶⁾ sob a plataforma gráfica EXPGUI (*Graphical User Interface*) ⁽⁷⁾ e para a identificação das fases presentes e suas respectivas estruturas foram utilizados os bancos de dados PDF2-2003 (*Powder Diffraction File*) ⁽⁸⁾ e ICSD-2005 (*Inorganic Crystal Structure Database*) ⁽⁹⁾.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a análise termogravimétrica (ATG), utilizou-se a resina da síntese do LSM previamente seca a 90 °C. Na análise, a temperatura utilizada foi até 1200 °C e o resultado obtido pode ser observado na Figura 1. Na curva da ATG, verifica-se que na faixa de temperatura de ~ 25 a ~ 212 °C, há uma perda acentuada de 51,7% de massa, constituída de água livre e o início da liberação de íons NO_2^- . Na faixa de temperatura de ~ 212 a ~ 480 °C, há uma perda de massa 25,2 % em massa,

resultante da liberação de íons NO_2^- e de carbono na forma de CO_2 . A partir de 480 °C o composto mostrou-se estável. As perdas de massas totalizam em torno de 76,9% em massa na faixa de ~ 25 a ~ 480 °C, o que corresponde, essencialmente, da perda de materiais orgânicos e de íons NO_2^- . Segundo PARK *et al*⁽¹⁰⁾, a liberação da água residual ocorre à temperatura de aproximadamente 127 °C e que as maiores perdas de massa ocorrem a 216 °C, devido ao início da reação de combustão e, seqüencialmente, nas temperaturas de 297 e 524 °C, relacionadas à queima do excesso de etilenoglicol e de outros precursores orgânicos.

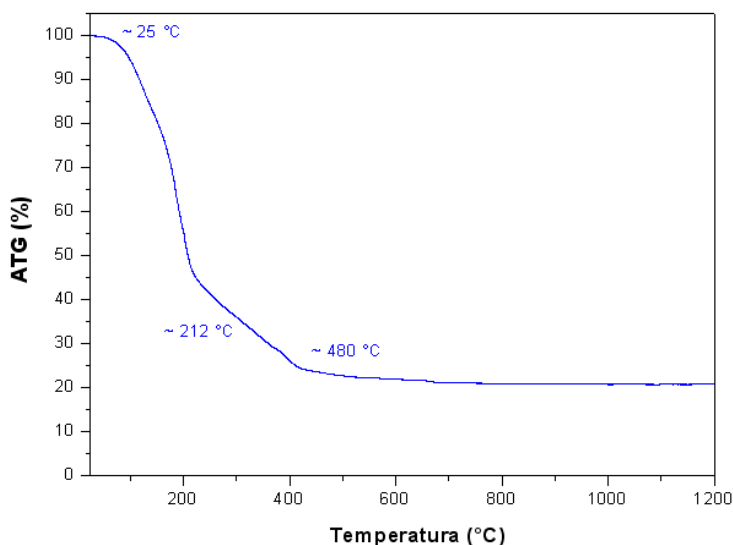


Figura 1 - Curva da ATG da resina de LSM.

Para a determinação do tamanho de partículas, realizou-se a análise granulométrica por espalhamento de feixe de laser (GEL). Os diâmetros médios das partículas dos pós de LSM 700, LSM 900 e LSM 1100 são $0,339 \pm 0,005 \mu\text{m}$, $0,407 \pm 0,006 \mu\text{m}$ e $0,463 \pm 0,007 \mu\text{m}$, respectivamente. Os resultados obtidos mostram um aumento no diâmetro médio das partículas, conforme há um aumento na temperatura de calcinação nos compostos de LSM. Todos os valores de diâmetros médios dos LSM estão no intervalo de 0,3 a 0,6 μm , cuja faixa de diâmetros médios é a mesma dos materiais comercializados no mercado internacional e nacional para fabricação de catodo das CaCOS, obtida pela empresa *Fuel Cell Materials*⁽¹¹⁾.

Na análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) podem ser observadas as morfologias das partículas dos pós LSM 700, LSM 900 e LSM 1100. Na Figura 2 são apresentadas as micrografias dos pós de LSM calcinados em diferentes temperaturas.

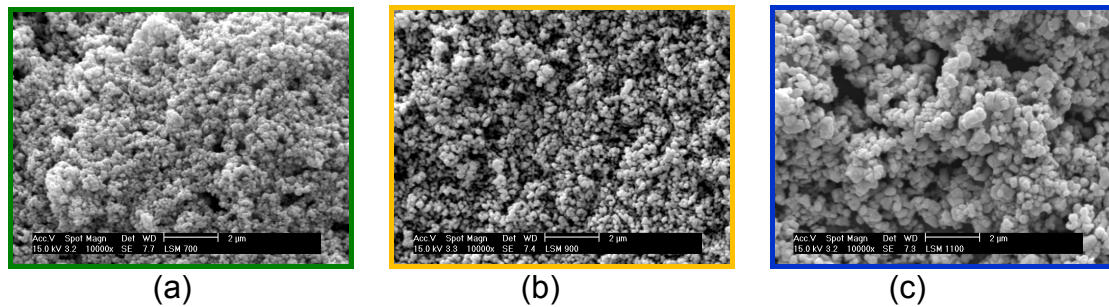


Figura 2 - Micrografias dos pós LSM 700 (a), LSM 900 (b) e LSM 1100 (c).

Para os compostos LSM 700 e LSM 900, observou-se que as partículas apresentam morfologias mais homogêneas do que para o composto LSM 1100, pois nesta última, as partículas apresentaram-se aglomeradas e pré-sinterizadas. As morfologias dos pós observadas nestas micrografias são semelhantes à dos compostos de LSM obtidas pela técnica de combustão por KAKADE *et al* ⁽¹²⁾.

A partir de dados obtidos por difratometria de raios X (DRX) foi identificada a presença de única fase com os picos característicos dos compostos LSM (ficha PDF N° 89-8093 e ficha ICSD N° 88407). Os ajustes de Rietveld aos dados de difração de raios X, com o refinamento pelo método de Rietveld, para os pós de LSM 700 (a), LSM 900 (b) e LSM 1100 (c), que podem ser vistos na Figura 3, mostram que houve a formação da fase completa.

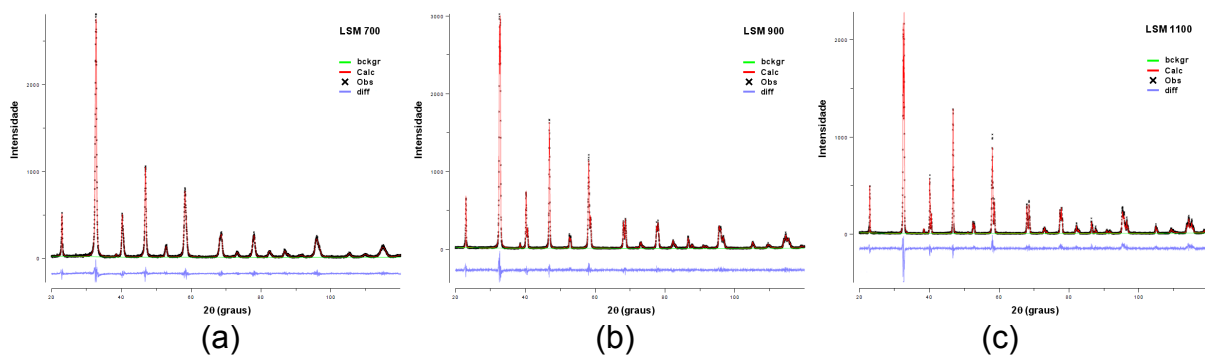


Figura 3 - Gráficos dos ajustes de Rietveld aos dados de difração de raios X dos pós de LSM 700 (a), LSM 900 (b) e LSM 1100 (c).

O refinamento pelo método de Rietveld foi possível determinar, para cada amostra, a composição química da fase, densidade cristalográfica, estrutura cristalina e grupo espacial, parâmetros de rede, volume da célula unitária, coordenadas e ocupações atômicas, e indicadores estatísticos da qualidade do ajuste, conforme pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1 - Resultados dos refinamentos pelo método de Rietveld das amostras LSM 700, LSM 900 e LSM 1100.

	LSM 700	LSM 900	LSM 1100
Composição química	La _{0,82} Sr _{0,18} MnO ₃	La _{0,82} Sr _{0,18} MnO ₃	La _{0,83} Sr _{0,17} MnO ₃
Densidade cristalográfica	6,501 g/cm ³	6,450 g/cm ³	6,349 g/cm ³
Estrutura cristalina	hexagonal	hexagonal	hexagonal
Grupo espacial	R-3cH	R-3cH	R-3cH
Parâmetros de rede	a = 5,5033(1) Å b = 5,5033(1) Å c = 13,3590(5) Å	a = 5,5125(1) Å b = 5,5125(1) Å c = 13,3512(3) Å	a = 5,5212(1) Å b = 5,5212(1) Å c = 13,3633(3) Å
Volume da cela unitária	350,39(2) Å ³	351,36(1) Å ³	352,79(1) Å ³
Coordenadas atômicas (x y z) e ocupações atômicas	La: (0 0 ¼) 0,82 Sr: (0 0 ¼) 0,18 Mn: (0 0 0) 1 O: (0,544 0 ¼) 1	La: (0 0 ¼) 0,82 Sr: (0 0 ¼) 0,18 Mn: (0 0 0) 1 O: (0,546 0 ¼) 1	La: (0 0 ¼) 0,83 Sr: (0 0 ¼) 0,17 Mn: (0 0 0) 1 O: (0,550 0 ¼) 1
Resíduos do refinamento	$\chi^2 = 1,380$ R(F ²) = 0,0404	$\chi^2 = 1,482$ R(F ²) = 0,0416	$\chi^2 = 1,677$ R(F ²) = 0,1200

Os indicadores estatísticos da qualidade do ajuste de Rietveld (χ^2), com valores entre 1,3 e 1,7 estão dentro da faixa de valores aceitáveis (valores próximos de 1,0). O fator estatístico da qualidade dos refinamentos de estrutura cristalina R(F²) apresentou valores baixos, na faixa de 0,04 a 0,12, mostrando um refinamento de boa qualidade ^(4,5).

CONCLUSÕES

Os pós de LSM sintetizados pela técnica dos citratos apresentaram a formação de fase única de estrutura cristalina hexagonal, com composições químicas obtidas próximas às nominais. Pode se afirmar que os pós de LSM calcinados a 700, 900 e 1100 °C são estáveis para serem utilizados como componente catódico nas CaCOSTA.

As micrografias dos pós LSM 700 e LSM 900 mostram que as partículas estão na forma de aglomerados e para os pós LSM 1100 estão aglomeradas e pré-sinterizadas, com os tamanhos inferiores a 1 µm. Tais resultados foram confirmados com as medidas dos diâmetros médios das partículas.

A aplicação do refinamento pelo método de Rietveld aos dados de difração de raios X para os pós calcinados em diferentes temperaturas, mostrou ser um método confiável para a obtenção de informações química, física e estrutural do material LSM.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e a FAPESP pelo apoio financeiro, aos amigos Celso V. de Moraes, Glauson A. Machado, Nildemar A. M. Ferreira, Rene R. Oliveira e Walter K. Yoshito do CCTM-IPEN pelo auxílio e colaboração na obtenção de dados contidos neste trabalho.

REFERÊNCIAS

- (1) SINGHAL, S.C.; KENDALL, K. **High temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications**. Oxford: Elsevier, 2003.
- (2) MINH, N.Q. Ceramic Fuel Cells. **Journal of the American Ceramic Society**, v.76, n.3, p.563-588, 1993.
- (3) CHIBA, R. **Síntese, processamento e caracterização das meia-células de óxido sólido catodo/eletrólito de manganito de lantânio dopado com estrôncio/zircônia estabilizada com ítria**. Tese (Doutorado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear - Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN-SP, São Paulo, 2010.
- (4) MARTINEZ, L.G. **Estudo da estrutura cristalina do composto supercondutor $Hg_{1-x}Re_xBa_2Ca_2Cu_3O_{8+d}$ - (Hg,Re)-1223**. Tese (Doutorado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear - Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN-SP, São Paulo, 2005.
- (5) CORRÊA, H.P.S. **Análise do $LaCrO_3$ dopados com Sr e Co, preparado via reação de combustão, utilizando difração de raios X com aplicação do método de Rietveld**. Tese (Doutorado em Química). Universidade Estadual Paulista - UNESP, Araraquara, 2007.
- (6) LARSON, A.C.; VON DREELE, R.B. **General Structure Analysis System (GSAS)**, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, 1994.
- (7) TOBY, B.H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS, **Journal of Applied Crystallography**, v.34, p.210-213, 2001.
- (8) **Powder Diffraction File (PDF2)**. International Centre for Diffraction Data (ICDD), edição 2003.

- (9) **Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)**. FIZ Karlsruhe and the National Institute of Standards and Technology (NIST), edição 2005/1.
- (10) PARK, H.B.; HONG, Y.S.; KIM, S.J. Sintering of $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ powders prepared by combustion of polymeric precursor. *Journal of Materials Science Letters*, v.16, p.1782-1785, 1997.
- (11) **Fuel Cell Materials**. Disponível em: <<http://www.fuelcellmaterials.com>>. Acesso em: 12 ago. 2010.
- (12) 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.

**APPLICATION OF THE RIETVELD METHOD IN POWDERS
OF STRONTIUM-DOPED LANTHANUM MANGANITE
CALCINED IN DIFFERENT TEMPERATURES**

ABSTRACT

The strontium-doped lanthanum manganite (LSM) is a ceramic material used as cathode in device called High Temperature Solid Oxide Fuel Cell. In this work, the LSM was synthesized by the citrate technique with the objective to get powders without the formation of secondary phases, such as lanthanum oxide and the lanthanum hydroxide, harmful for the functional performance of the device. The definitive calcination temperatures had been 700, 900 and 1100 °C, due the decomposition of the polymeric precursors to present stabilization from 480 °C. The analysis by X-ray diffraction of the calcined powders in different temperatures shows the formation only of phase LSM of hexagonal crystalline structure, type pseudo-perovskite. Using the refinement of Rietveld was determined the parameters and volumes of unity cells, atomic positions and occupations. These results confirm that the chemical compositions obtained are similar to the nominal.

Keywords: Rietveld method, strontium-doped lanthanum manganite, cathode, high temperature solid oxide fuel cell, calcination.