

CONFORMAÇÃO DE FILMES CERÂMICOS DE LSM E LSM/YSZ OBTIDOS PELAS TÉCNICAS CITRATOS E MISTURA DE SÓLIDOS

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 - SP - rchiba@ipen.br

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP
Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais, CCTM e
Centro de Células a Combustível e Hidrogênio, CCCH
Laboratório de SOFC - Insumos e Componentes

RESUMO

Neste trabalho, os filmes cerâmicos de LSM/YSZ (manganito de lantânio dopado com estrôncio/zircônia estabilizada com ítria) e LSM utilizados como catodos das células a combustível de óxido sólido (CaCOS), são conformados pela técnica pulverização de pó úmido. O catodo LSM foi obtido pela técnica dos citratos e o catodo compósito LSM/YSZ pela técnica de mistura de sólidos. Para a formação dos filmes de LSM e LSM/YSZ foi necessário o preparo de suspensões cerâmicas dispersas para a deposição em substratos de YSZ, utilizado como eletrólito das CaCOS. Estes pós foram conformados utilizando um aerógrafo para a formação dos filmes finos de LSM e LSM/YSZ de aproximadamente 40 microns. As meia células foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), identificando-se as fases LSM de estrutura cristalina hexagonal e YSZ, cúbica. E por microscopia eletrônica de varredura (MEV), observou-se a aderência e porosidade dos filmes de acordo com as características do catodo.

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

INTRODUÇÃO

A célula a combustível de óxido sólido (CaCOS) é um dispositivo de geração de energia alternativa, que por meio da energia das reações químicas do

combustível hidrogênio e do oxidante oxigênio é convertida em água e energias elétrica e térmica ⁽¹⁾.

Tradicionalmente, na fabricação de uma célula unitária da CaCOS são necessários três componentes: a zircônia estabilizada com ítria ($\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ - YSZ) como eletrólito, o manganito de lantânio dopado com estrôncio ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ - LSM) como catodo e o *cermet* de zircônia - ítria - níquel ($\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ - YSZ/Ni) como anodo ^(2,3).

Para o bom funcionamento da CaCOS é importante avaliar principalmente, a compatibilidade química, estabilidade térmica, porosidade e condutividades eletrônica e iônica dos componentes. Além disso, a formação das fases secundárias das reações entre o LSM e a YSZ é prejudicial ao bom funcionamento da CaCOS.

Para melhorar o desempenho da CaCOS, muitos pesquisadores vêm estudando a região chamada *Triple Phase Boundary* (TPB), a região de contato entre catodo, eletrólito e gás oxidante oxigênio (O_2), afim de aumentar tanto a condutividade iônica como a eletrônica e bem como elevar a atividade catalítica da reação de redução do O_2 . Para tal, uma camada funcional de catodo compósito constituídas de LSM e YSZ é conformada entre o filme de catodo e o substrato de eletrólito ^(4, 5).

O catodo LSM e o catodo compósito LSM/YSZ devem possuir as seguintes características, como porosidade suficiente para o transporte de gases, elevada condutividades eletrônica e iônica, estabilidade em atmosferas oxidantes, compatibilidade com o eletrólito e elevada atividade catalítica para redução do oxigênio. O eletrólito YSZ, por sua vez, deve apresentar elevada condutividade iônica de oxigênio e excelente estabilidade em ambientes oxidantes e redutores ^(1, 2, 6).

Dentre várias rotas de síntese de pós para catodo ⁽⁷⁻¹³⁾, em particular para o LSM, a técnica dos citratos vem sendo empregada e para o catodo compósito LSM/YSZ, a técnica cerâmica convencional mistura de sólidos.

A conformação de filmes cerâmicos é etapa importante para a fabricação da CaCOS, pois as características dos mesmos devem ser adequadas para o maior desempenho da célula. Os filmes cerâmicos de LSM e LSM/YSZ depositados em substrato de YSZ, conferem uma configuração da meia-célula denominada auto-suporte, na qual o eletrólito é um componente estrutural do módulo ^(14, 15).

A técnica de conformação de filmes cerâmicos de LSM e LSM/YSZ que vem sendo empregada é a pulverização de pó úmido (*wet powder spraying*) ⁽¹⁶⁾. Esta técnica é de uso fácil e de custo baixo, que consiste no preparo de suspensão de particulados, solventes e aditivos, e pulverização através do bocal do aerógrafo, permitindo uma flexibilidade de obter camadas com espessuras variadas e filmes relativamente homogêneos.

Neste contexto, o presente trabalho enfatiza a conformação das suspensões de LSM e LSM/YSZ, cujos pós foram sintetizados pelas técnicas dos citratos e de mistura de sólidos. A conformação foi realizada pela técnica pulverização de pó úmido para preparação da camada funcional de catodo das células unitárias das CaCOS.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os pós de manganito de lantânio dopado com 15% mol de estrôncio ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ - LSM) foram sintetizados por meio da técnica dos citratos, que consiste na imobilização dos íons metálicos em uma rede polimérica ⁽¹⁷⁾. O material resinoso foi calcinado à temperatura de 300 °C por 4 horas e posteriormente a 1100 °C por 4 horas ao ar, para uma síntese completa da reação. A Figura 1 apresenta o fluxograma da metodologia para a síntese de pós de LSM.

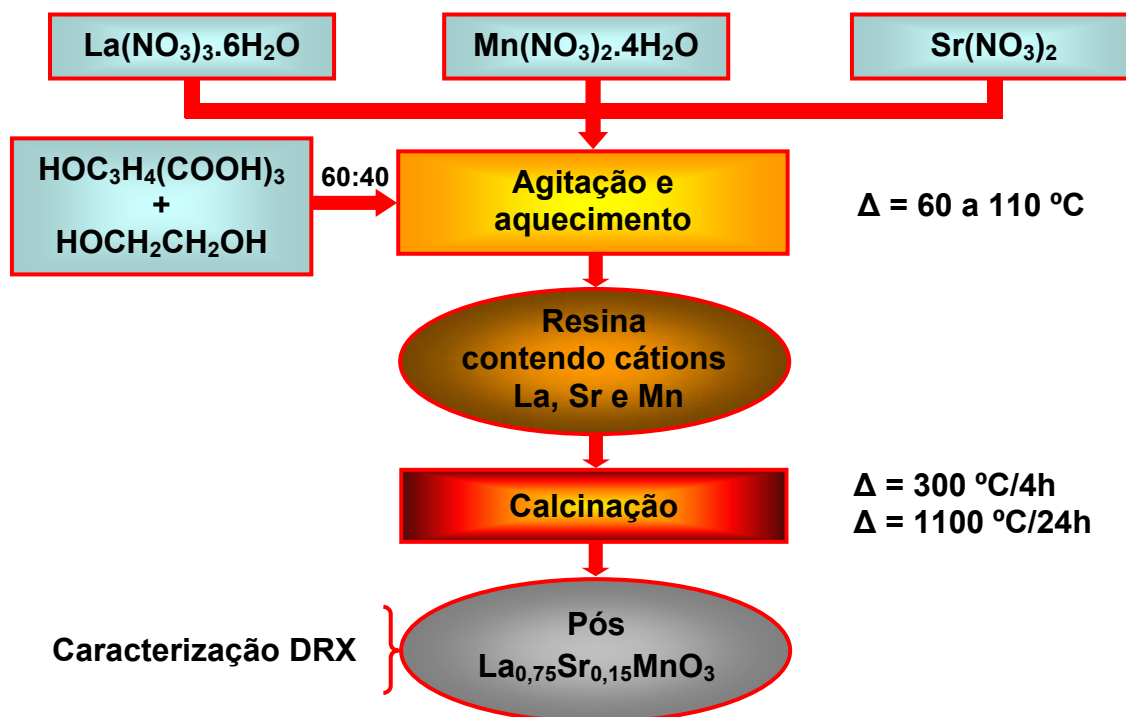


Figura 1 - Fluxograma da metodologia para síntese de pós de LSM.

Os pós de $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (LSM/YSZ) foram sintetizados pela técnica de mistura de sólidos, que consiste na reação no estado sólido entre os óxidos constituintes ⁽¹⁸⁾, obtidos pela mistura dos pós de LSM com pós de zircônia estabilizada com 8% mol de ítria comercial - YSZ (*Tosoh Corporation, Tokyo, Japan*). A mistura dos pós cerâmicos ocorreu em um moinho atritor por 4 horas em meio orgânico (álcool isopropílico) nas seguintes proporções mássicas de 50% LSM e 50% YSZ e posterior secagem. A Figura 2 apresenta o fluxograma da metodologia para a síntese de pós de LSM/YSZ.

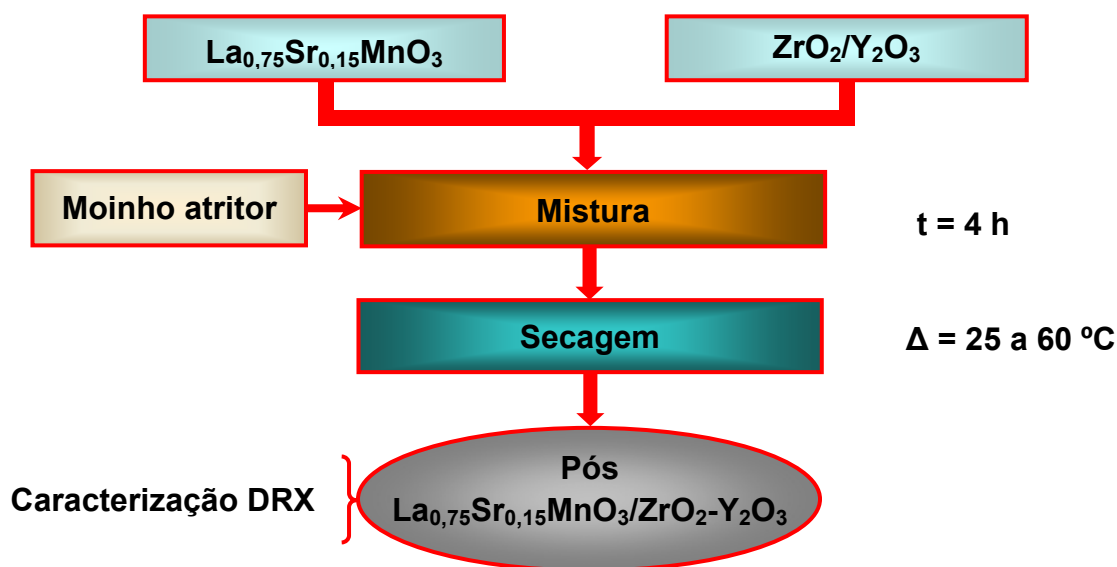


Figura 2 - Fluxograma da metodologia para síntese de pós de LSM/YSZ.

Os pós de LSM e LSM/YSZ foram caracterizados por difratometria de raios X - DRX (*Rigaku*, modelo *Multiflex*) para verificação dos picos característicos das fases presentes formadas.

O preparo do substrato eletrólito sólido denso de YSZ, foram utilizados pós de YSZ comercial (*Tosoh Corporation, Tokyo, Japan*), conformada em pastilha cilíndrica utilizando uma prensa hidráulica uniaxial, e sinterizada à temperatura de 1500 °C por 1 hora. A superfície da pastilha cilíndrica sinterizada foi lixada para uma melhor aderência dos filmes cerâmicos.

As suspensões de LSM e LSM/YSZ para deposição no substrato de YSZ sinterizado e lixado, foram preparadas com seus respectivos pós sintetizados, álcool como solvente e etilcelulose como ligante ⁽¹⁹⁾.

As suspensões preparadas foram pulverizadas por um aerógrafo manual (Lince, modelo AL3), utilizando ar comprimido. A primeira suspensão a ser depositada foi o LSM/YSZ, seguida da suspensão de LSM, ambas com etapas de secagem e sinterização a 1200 °C por 2 horas. Estes filmes cerâmicos foram caracterizados por difratometria de raios X - DRX (*Rigaku*, modelo *Multiflex*) e microscopia eletrônica de varredura - MEV (*Philips*, modelo *XL 30*). As etapas envolvidas no processamento cerâmico estão apresentadas na Figura 3.

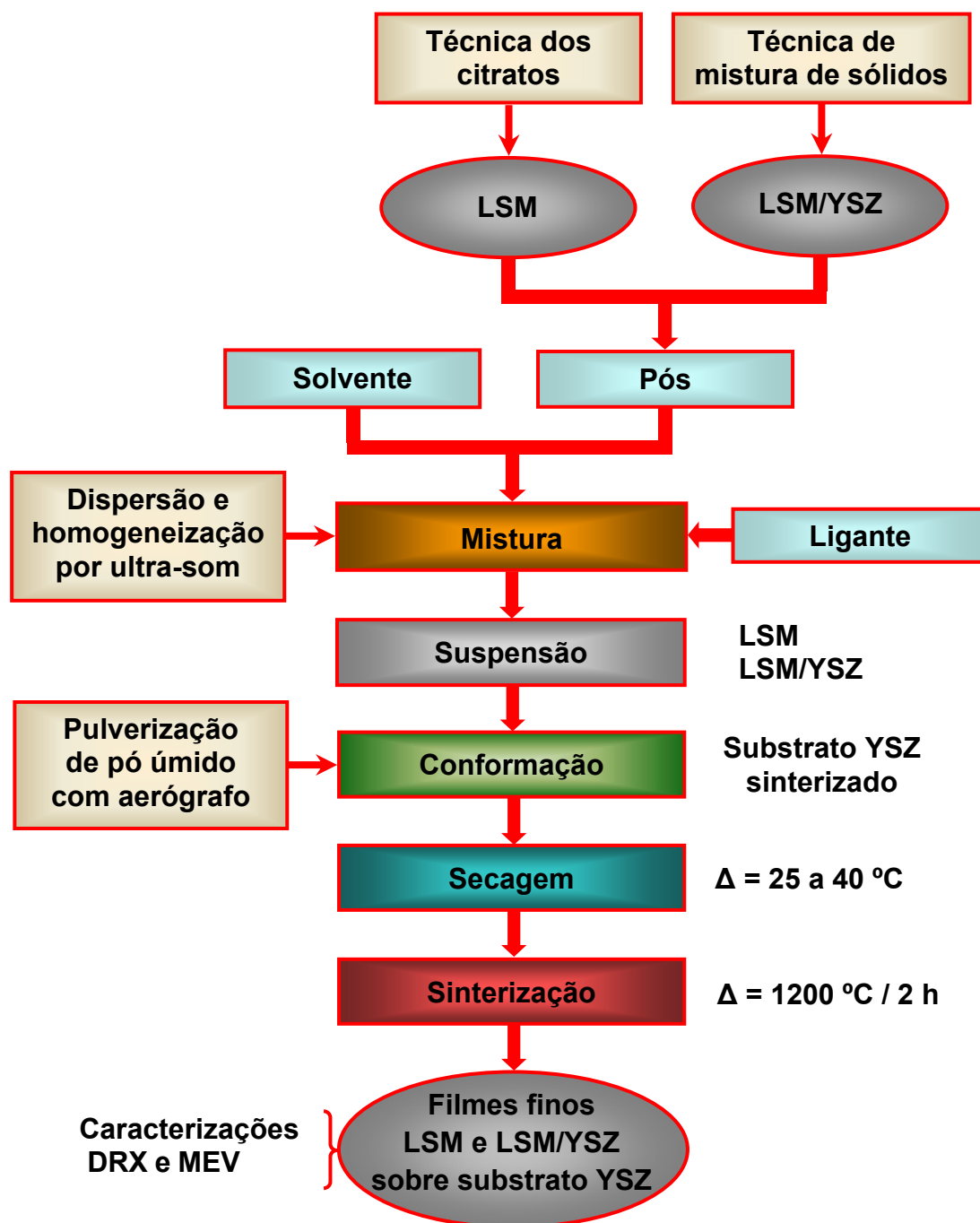


Figura 3 - Etapas envolvidas no processamento cerâmico.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os pós de LSM sintetizados pela técnica dos citratos e os pós de LSM/YSZ sintetizados pela técnica de mistura de sólidos foram caracterizados por DRX. Os difratogramas de raios X dos pós de LSM e LSM/YSZ estão apresentados na Figura 4.

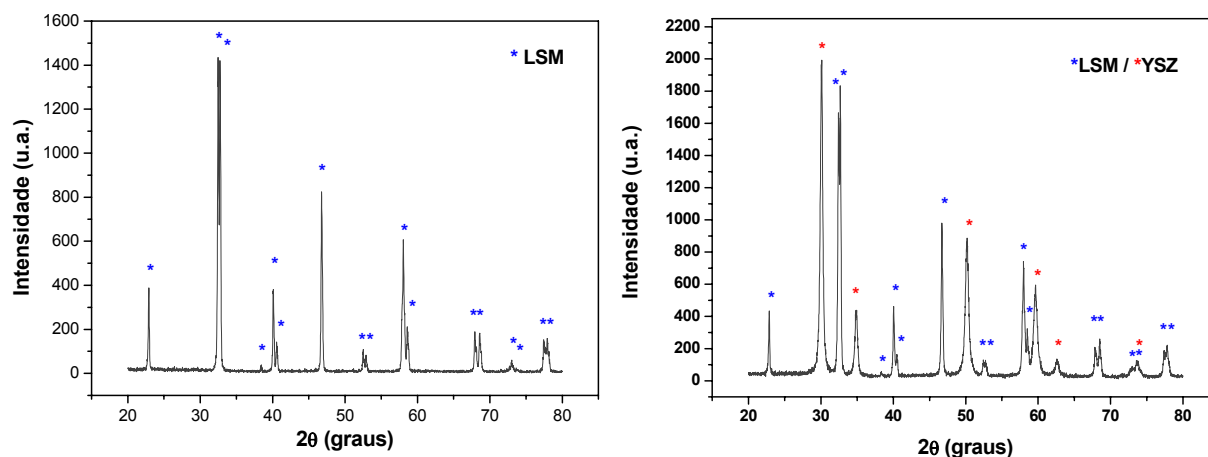


Figura 4 - Difratogramas dos pós LSM e LSM/YSZ, obtidas por DRX.

Nos difratogramas de raios X foi verificada a presença de única fase identificada de LSM e a presença de duas fases para o compósito LSM/YSZ com os picos característicos das fases LSM e YSZ. As informações obtidas foram comparadas aos dados dos bancos *JCPDS* para a ficha N°89-648, que confirma a presença da fase LSM de estrutura cristalina hexagonal e para a ficha N° 81-1551, a fase YSZ de estrutura cristalina cúbica.

Resultados similares foram obtidos pelos autores ZHANG *et al*⁽¹²⁾ e GHOSH *et al*⁽¹³⁾, a única fase de LSM foi obtida para os compostos $(La_{0,80}Sr_{0,20})_{0,9}MnO_3$ por *gel-casting* a 850 °C e $La_{0,85}Sr_{0,15}MnO_3$ por co-precipitação a 1000 °C, respectivamente. E a fase LSM/YSZ foram confirmadas por RODRIGUES *et al*⁽²⁰⁾ para os compostos $La_{0,60}Sr_{0,40}MnO_3/ZrO_2-Y_2O_3$ e $La_{0,70}Sr_{0,30}MnO_3/ZrO_2-Y_2O_3$ com proporções mássicas de 50 % LSM e 50 % YSZ, sintetizados pela técnica de mistura de sólidos.

O substrato de YSZ conformado por prensa uniaxial e os filmes cerâmicos de LSM/YSZ (meia-célula YSZ - LSM/YSZ) e LSM (meia-célula YSZ - LSM/YSZ - LSM), conformados pela técnica de pulverização de pó úmido foram caracterizados por DRX e MEV. Na Figura 5 são apresentados os difratogramas de raios X do substrato YSZ e dos filmes finos de LSM/YSZ e LSM.

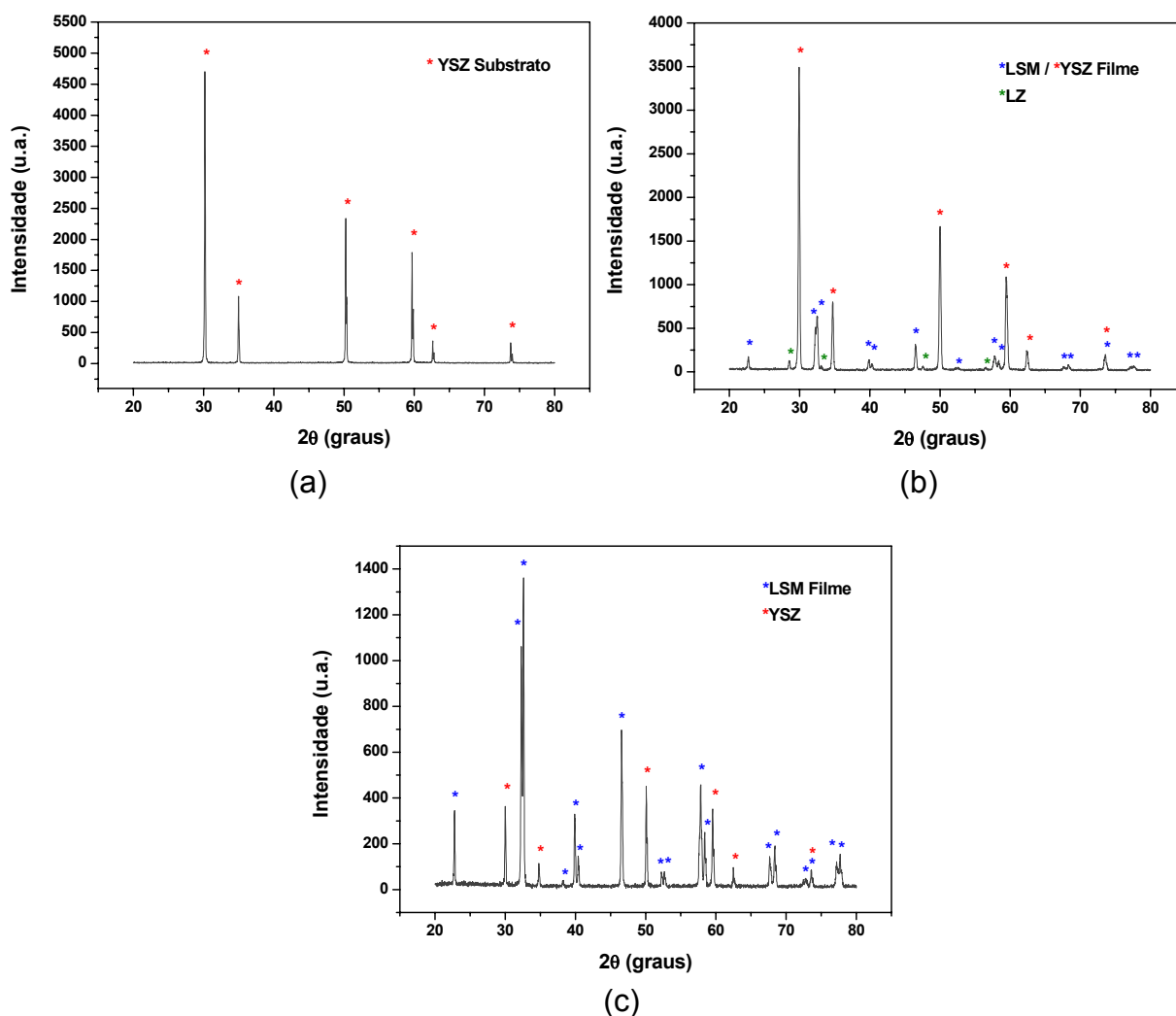


Figura 5 - Difrátogramas do substrato YSZ (a) e das meia-células YSZ - LSM/YSZ (b) e YSZ - LSM/YSZ - LSM (c).

A presença da única fase YSZ de estrutura cristalina cúbica foi confirmada no substrato YSZ, conforme observada na Figura 5(a).

As fases LSM, YSZ e LZ ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ - zirconato de lantânio) foram confirmadas por DRX efetuada na meia-célula constituída de eletrólito e catodo composto (YSZ - LSM/YSZ) como mostra a Figura 5(b).

Na Figura 5(b) são identificados os picos da fase YSZ com intensidade maior, evidenciando que a análise foi efetuada para toda a meia-célula constituída de YSZ - LSM/YSZ. A fase secundária LZ, embora seja de intensidade menor, também foi identificada por NAIR *et al* ⁽²¹⁾, no estudo de sinterização do zirconato de lantânio.

Na Figura 5(c), o difratograma mostra a formação de duas fases, uma fase LSM de interesse e outra de YSZ. A presença de YSZ se deve ao fato da análise de

DRX ser realizada na meia-célula constituída de eletrólito, catodo composto e catodo coletor.

As estruturas cristalinas dos filmes de fase LSM é hexagonal e para a fase YSZ é cúbica, conforme o banco de dados *JCPDS* N°89-648 e *JCPDS* N°81-1551, respectivamente.

A micrografia observada por MEV é apresentada na Figura 6, mostra a seção transversal da pastilha sinterizada e fraturada dos filmes finos de LSM e LSM/YSZ sobre substrato de YSZ.

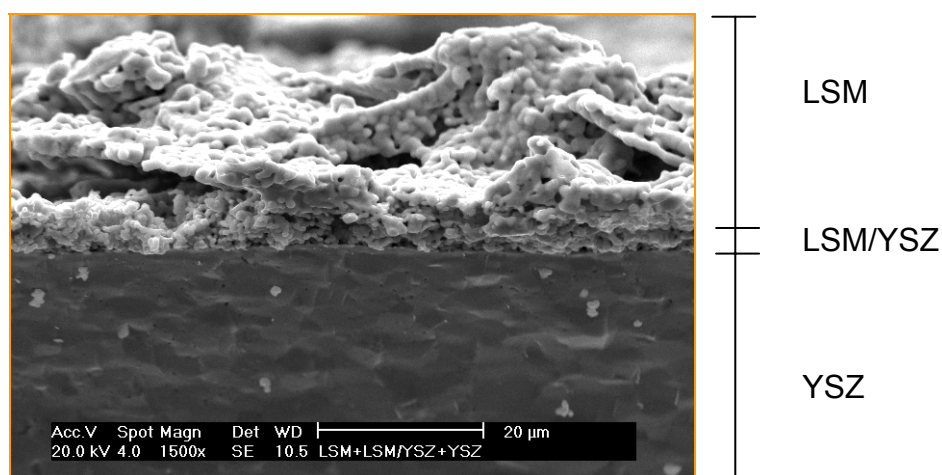


Figura 6 - Micrografia da seção transversal dos filmes de LSM e LSM/YSZ sobre o substrato de YSZ obtida por MEV.

Uma análise qualitativa da meia-célula permite verificar que o substrato YSZ observado por MEV é denso, suficiente para ser utilizado como eletrólito sólido, e os filmes finos de LSM e LSM/YSZ apresentaram-se porosos com boa aderência entre o catodo e o eletrólito. A morfologia dos filmes cerâmicos de LSM e LSM/YSZ é semelhante aquela observada por PIAO *et al* ⁽²²⁾, cujos filmes foram conformados pela técnica impressão sobre tela.

Os filmes cerâmicos LSM e LSM/YSZ apresentaram uma espessura de aproximadamente 40 µm. Para o filme cerâmico de LSM/YSZ foram depositadas 2 camadas para formação do filme fino, enquanto que para o filme LSM foram depositadas 15 camadas. Cada camada foi conformada realizando a deposição em 4 direções diferentes (horizontal, vertical, diagonais direita e esquerda) com etapas intermediárias de secagem, afim de obter a espessura desejada.

Os grãos do filme de LSM/YSZ apresentam tamanho de grãos menores, se comparado com o tamanho de grãos do filme de LSM.

Na Figura 7 são apresentadas as micrografias observadas por MEV das superfícies tratadas termicamente.

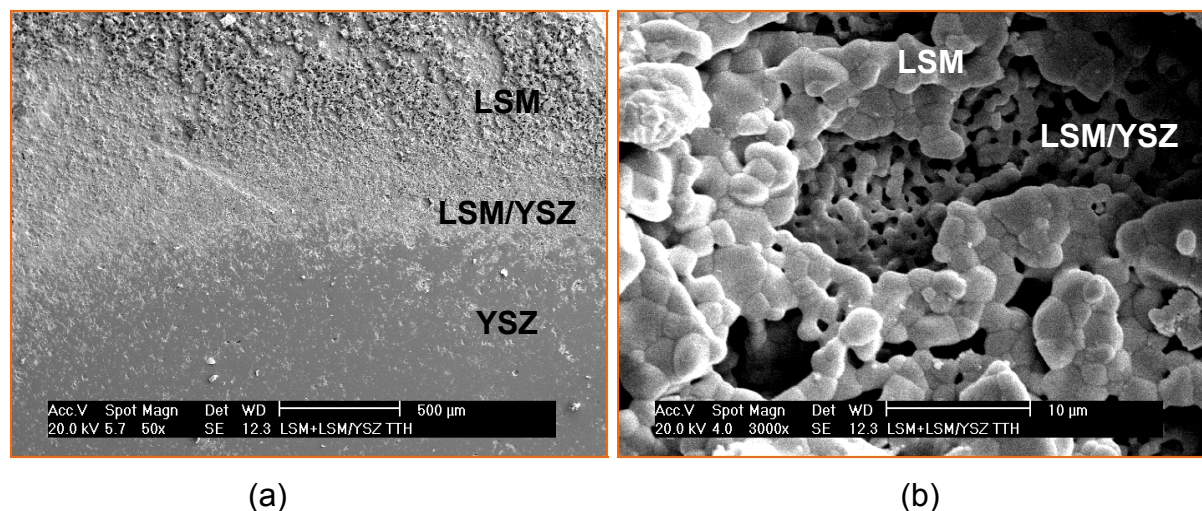


Figura 7 - Micrografias das superfícies tratadas termicamente obtida por MEV.

A micrografia da Figura 7(a) mostra a porosidade da meia-célula evidenciando um gradiente de menos poroso para mais poroso, ou seja, do eletrólito YSZ para o catodo coletor LSM. O uso do aerógrafo é adequado para conformação de filmes finos de catodo e de catodo compósito, pois mostra efetiva aderência dos mesmos no eletrólito, como mostra a Figura 7(a). Esta meia-célula foi preparada de forma em que a partir da superfície do filme LSM, fosse possível a observação das camadas inferiores a ela, ou seja, o filme LSM/YSZ e o substrato YSZ. Esta micrografia confirma os diferentes aspectos morfológicos do substrato denso e dos filmes porosos. Na Figura 7(b) é observada a superfície tratada termicamente dos filmes de LSM e LSM/YSZ, confirmando a presença de porosidade e a diferença de tamanho de grãos.

CONCLUSÕES

Os pós de LSM podem ser sintetizados pela técnica dos citratos e os pós de LSM/YSZ pela técnica de mistura de sólidos, com a formação de única fase.

O preparo das suspensões de LSM e LSM/YSZ foi adequado para conformação de filmes finos pela técnica de pulverização de pó úmido.

A conformação por pulverização de pó úmido é uma técnica que permite a fabricação de camadas com espessuras variadas a baixo custo. Esta técnica de conformação possibilitou a fabricação de filmes finos porosos de LSM e LSM/YSZ aderentes sobre substrato denso de YSZ.

Os difratogramas dos filmes de LSM e LSM/YSZ, e do substrato YSZ confirmam a presença das fases formadas de estrutura cristalina hexagonal (LSM) e cúbica (YSZ). E com a formação de uma pequena quantidade da fase secundária LZ nos filmes de LSM/YSZ.

As micrografias apresentadas confirmam aos filmes LSM e LSM/YSZ, e o substrato YSZ, microestruturas porosa e densa, respectivamente.

As técnicas de síntese e de conformação são contribuições para o estudo da meia-célula unitária catodo/eletrólito na fabricação das CaCOS.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CNPq pelo apoio financeiro, aos amigos e colegas, Celso, Luis Gallego, Nelson, Nildemar, Rene e Walter Kenji (CCTM-IPEN) pelo auxílio e colaboração na obtenção de dados contidos neste trabalho.

REFERÊNCIAS

- (1) MINH, N.Q. Ceramic Fuel Cells. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.76, n.3, p.563-588, 1993.
- (2) IVERS-TIFFÉE, E.; WEBER, A. HERBSTTRITT, D. Materials and technologies for SOFC-components. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v.21, p.1805-1811, 2001.
- (3) YAMAMOTO, O. Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects. **Electrochim. Acta**, v.45 (15-16), p.2423 - 2435, 2000.
- (4) JIANG, S.P. A comparison of O₂ reduction reactions on porous (La,Sr)MnO₃ and (La,Sr)(Co,Fe)MnO₃ electrodes. **Solid State Ion.**, v.146, p.1-22, 2002.
- (5) BACKHAUS-RICOULT, M. Interface chemistry in LSM-YSZ composite SOFC cathodes. **Solid State Ion.**, v.177, p.2195-2200, 2006.
- (6) SINGHAL, S.C. Advances in solid fuel cell technology. **Solid State Ion.**, v.135, p.305-313, 2000.
- (7) LENG, Y.J.; CHAN, S.H.; KHOR,K.A.; JIANG, S.P. Development of LSM/YSZ composite cathode for anode-supported solid oxide fuel cells. **J. Appl. Electrochem.**, v.34, p.409-415, 2004.

- (8) BAYTHON, M.S.G.; SALE, F.R. Production of strontium-substituted lanthanum manganite perovskite powder by the amorphous citrate process. **J. Mater. Sci.**, v.17, p. 2757-2769, 1982.
- (9) LESSING, P.A. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. **Ceram. Bull.**, v. 68, n. 5, p. 1002-1007, 1989.
- (10) 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 Sci.**, v. 4, p. 125-133, 2002.
- (11) ARUNA, S.T.; MUTHURAMAN, M.; KASHINARH, P.C. Combustion synthesis and properties of strontium substituted lanthanum manganites $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$). **J. Mater. Chem.**, v.7, n.12, p.2499-2503, 1997.
- (12) ZHANG, L.; ZHANG, Y.; ZHEN, Y. D.; JIANG, S. P. Lanthanum strontium manganite powders synthesized by gel-casting for solid oxide fuel cell cathode materials. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.90, n.5, p.1406-1411, 2007.
- (13) GHOSH, A.; SAHU, A. K.; GULNAR, A. K.; SURI, A. K. Synthesis and characterization of lanthanum strontium manganite. **Scripta Mater.**, v.52, p.1305-1309, 2005.
- (14) MINH, N.Q. Solid oxide fuel cell technology - features and applications. **Solid State Ion.**, v. 174, p. 271-277, 2004.
- (15) BADWAL, S.P.S.; FOGER, K. Materials for solid oxide fuel cells. **Mater. Forum**, v. 21, p. 187-224, 1997.
- (16) OISHI, N.; YOO, Y.; DAVIDSON, I. Fabrication of gas electrodes by wet powder spraying of binder-free particle suspensions using a pulse injection process. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 90, n.5, p.1365-1369, 2007.
- (17) CHIBA, R.; VARGAS, R.A.; ANDREOLI, M.; SEO, E.S.M. Catodo para célula a combustível de óxido sólido: Síntese e caracterização de manganito de lantânio dopado com estrôncio. **Revista Matéria**, v.12, n.3, p.428-437, 2007.
- (18) VARGAS, R.A. **Síntese e caracterização de manganito de neodímio dopado com estrôncio utilizado como catodo em células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária**. 2007, 110p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo.
- (19) SCHULLER, E.; VABEN, R.; STOVER, D. Thin electrolyte for SOFC via wet powder spraying (WPS). **Ad. Eng. Mater.**, v.4, n.9, 2002.

- (20) RODRIGUES, R.A. ***Estudo da formação de fases secundárias no composto LSM/YSZ***. 2007, 78p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo.
- (21) NAIR, J.; NAIR, P.; DOESBURG, G.B.M.; VAN OMMEN, J.G.; ROSS, J.R.; BURGGRAAF, A.J.; MIZUKAMI, F. Sintering of lanthanum zirconate. ***J. Am. Ceram. Soc.***, v.82, n.8, p.2066-2072, 1999.
- (22) PIAO, J.; SUN, K.; ZHANG, N.; XU, S. A study of process parameters of LSM and LSM-YSZ composite cathode films prepared by screen-printing. ***J. Power Sources***, v.175, n.1, p.288-295, 2008.

CONFORMATION OF LSM/YSZ AND LSM CERAMIC FILMS OBTAINED BY THE CITRATE AND SOLID MIXTURE TECHNIQUES

ABSTRACT

In this work, the ceramic films of LSM/YSZ (strontium-doped lanthanum manganite/yttria-stabilized zirconia) and LSM used as cathodes of the solid oxide fuel cells (SOFC) are conformed by the wet powder spraying technique. The composite LSM/YSZ was obtained by the solid mixture technique and LSM by the citrate technique. For the formation of the LSM/YSZ and LSM ceramic films was necessary the preparation of dispersed ceramic suspensions for the deposition in YSZ substrate, used as electrolyte of the CaCOS. These powders were conformed using an aerograph for the deposition of the LSM/YSZ and LSM thin films of approximately 40 microns. The half-cells had been characterized by X-ray diffractometry (XRD), identifying the phases hexagonal (LSM) and cubica (YSZ). And electronic scanning electron microscopy (SEM) was used to evaluate the adherence and porosity of the ceramic films according to the characteristics of the cathode.

Key-words: solid oxide fuel cell, cathode, strontium-doped lanthanum manganite, yttria-stabilized zirconia, ceramic films.