

ANÁLISE COMPARATIVA DA SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{O}_3$ VIA SOL-GEL E VIA REAÇÃO POR COMBUSTÃO

D.P. Tarragó, G.S. Haeser, C.F. Malfatti, V.C. Sousa

Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais, Minas e Metalúrgica (PPGE3M), Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Av. Bento Gonçalves, 9500, Setor IV, Prédio 74, Sala 125, CEP 91501-970, Bairro Agronomia, Porto Alegre/RS.

RESUMO

A manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM) é um material com potencial para aplicação em células a combustível de óxido sólido (SOFC) por suas propriedades e compatibilidade com a zircônia estabilizada com ítria (YSZ). Neste trabalho compara-se um LSM obtido por sol-gel com outros previamente obtidos por reação de combustão utilizando uréia ou sacarose como combustível. Para obtenção do LSM os nitratos de lantânio, estrôncio e manganês foram dissolvidos em ácido cítrico e etileno glicol, formando o gel que foi calcinado a 800°C. Ambos os métodos permitiram a síntese de um pó monofásico, conforme os padrões de difração de raios-X. Por adsorção de gás, obteve-se uma área superficial específica de 17m²/g, um valor intermediário entre as sínteses por combustão. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelou aglomerados mais compactos no LSM obtido por sol-gel, no entanto, por microscopia eletrônica de transmissão (MET), puderam-se averiguar partículas menores e mais uniformes.

Palavras-chave: manganita de lantânio, sol-gel, SOFC, perovskita.

INTRODUÇÃO

As células a combustível de óxido sólido (SOFC) são consideradas uma potencial fonte de energia limpa e eficiente de geração estacionária. Características como alta taxa de conversão, baixa taxa de emissão e possibilidade de emprego de co-geração diferenciam elas de outras fontes energéticas empregadas atualmente^(1, 2, 3). Sua alta temperatura de operação é fator determinante na sua alta eficiência, mas também contribui para a limitada escolha de materiais a serem empregados. Além de resistirem a altas temperaturas, existe a necessidade de que os componentes da célula possuam uma compatibilidade química e física entre si⁽⁴⁾. O LSM é um material com potencial de aplicação como cátodo para SOFC de alta temperatura graças à sua compatibilidade com os eletrólitos de YSZ, sua estabilidade química e térmica, condutividade elétrica e atividade catalítica na temperatura de operação das células⁽⁵⁾. Dentre os métodos utilizados para síntese do LSM destacam-se o sol-gel e a reação de combustão, pois permitem a obtenção de pós de alta pureza^(6, 7). Além disso, a manipulação destes métodos influencia nos aspectos morfológicos dos pós obtidos que, posteriormente, podem otimizar o desempenho do material em aplicação⁽⁸⁾. Neste trabalho, o objetivo foi sintetizar o pó de LSM através do método de sol-gel e compará-lo com pós de LSM previamente obtidos através da síntese por combustão com uréia ou sacarose^(9, 10), com relação à formação da fase e seus aspectos morfológicos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a preparação do LSM via sol-gel, os nitratos de lantânio ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), de manganês ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e de estrôncio ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) foram dissolvidos em água destilada na proporção estequiométrica. O etileno glicol foi usado como agente de polimerização e o ácido cítrico como complexante, misturando a solução resultante com a de nitratos, numa proporção de 3:1. A solução resultante foi aquecida em uma placa a 100 °C com agitação constante até a polimerização, formando uma solução viscosa de coloração marrom. Posteriormente, o gel resultante foi submetido a um

tratamento térmico a 400°C por 2h seguido de calcinação a 800°C por 2h sob uma taxa de 10°C/min., resultando em um pó escuro.

Após ser peneirado em mesh #325, o pó foi analisado em um difratômetro de raios-x (DRX) Siemens D500. Utilizou-se passo de 0,02° e captação de 2 segundos com filamento de Cu. O pó foi submetido à análise de adsorção de gás de Brunauer-Emmet-Teller (BET) utilizando-se N₂ em um equipamento Quantachrome Nova 1000. Através do BET também foi calculado o diâmetro médio de grão, de acordo com a equação (A), onde ρ_t é a densidade teórica do LSM (g/cm³) e S_{BET} a área superficial específica (m²/g) obtida, considerando as partículas esféricas e com mesmo diâmetro. Para análise da morfologia dos aglomerados e tamanho das partículas foram utilizados os microscópios eletrônicos e de varredura JEOL JSM-5800 e de transmissão JEOL JEM-1200 EX II, respectivamente.

$$D_{BET} = \frac{6}{\rho_t \cdot S_{BET}} \quad (A)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O padrão de difração de raios-x, mostrado na Figura 1, indica a existência de uma fase homogênea, com picos bem definidos da perovskita de LSM (ICDD 01-089-0648), para o pó produzido pela rota sol-gel. Um padrão semelhante foi observado para os pós obtidos por combustão, logo as três rotas de síntese levaram à obtenção de pós monofásicos.

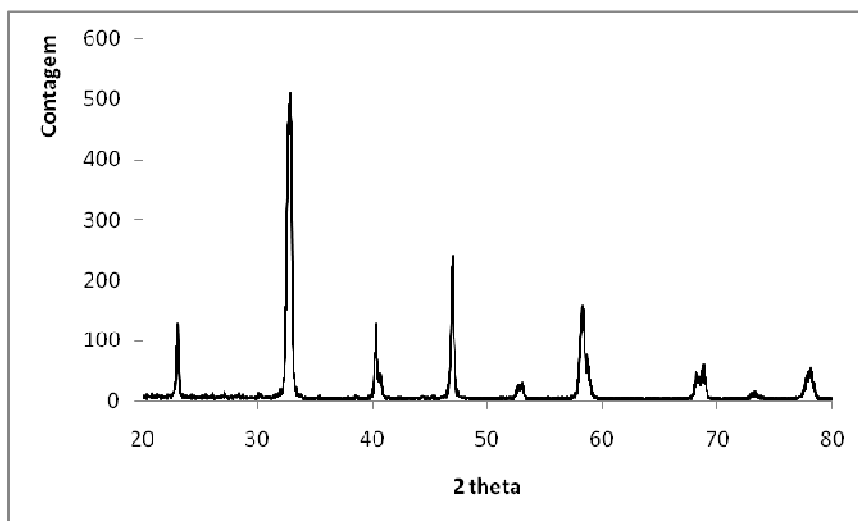


Figura 1: Padrão de difração de raios-x gerado pelo LSM obtido por sol-gel.

Os resultados do ensaio de adsorção de N₂ (BET) podem ser vistos na Tabela 1. Nota-se que a área superficial específica resultante do sol-gel possui um valor intermediário entre o LSM obtido por combustão com uréia e por combustão com sacarose. A temperatura de calcinação de 800°C foi determinante para obtenção de uma área superficial específica maior, quando comparada com temperaturas mais altas⁽⁶⁾.

Tabela 1: Valores de área superficial específica e diâmetro médio obtidos por BET.

Rota de síntese	Área superficial específica (m ² /g)	D _{BET} (nm)
Sol-gel	17,5	53
Combustão com uréia	6,1	153
Combustão com sacarose	34,9	27

De acordo com o resultado de BET foram calculados os diâmetros das partículas, onde na síntese por combustão com uréia as partículas obtidas alcançaram o maior

diâmetro. O método de sol-gel promoveu a obtenção de partículas nanométricas, assim como a combustão com sacarose, sendo estas ligeiramente menores.

Na Figura 2 observam-se as micrografias obtidas no MEV, onde é possível avaliar a morfologias dos aglomerados. Observa-se que, pelo método de sol-gel, os aglomerados tendem a ser mais densos do que os obtidos por combustão, sendo necessário um aumento de aproximadamente 15.000 vezes para se observar alguma porosidade. Por outro lado, os pós obtidos por combustão apresentam um aspecto esponjoso de alta porosidade nos aglomerados.

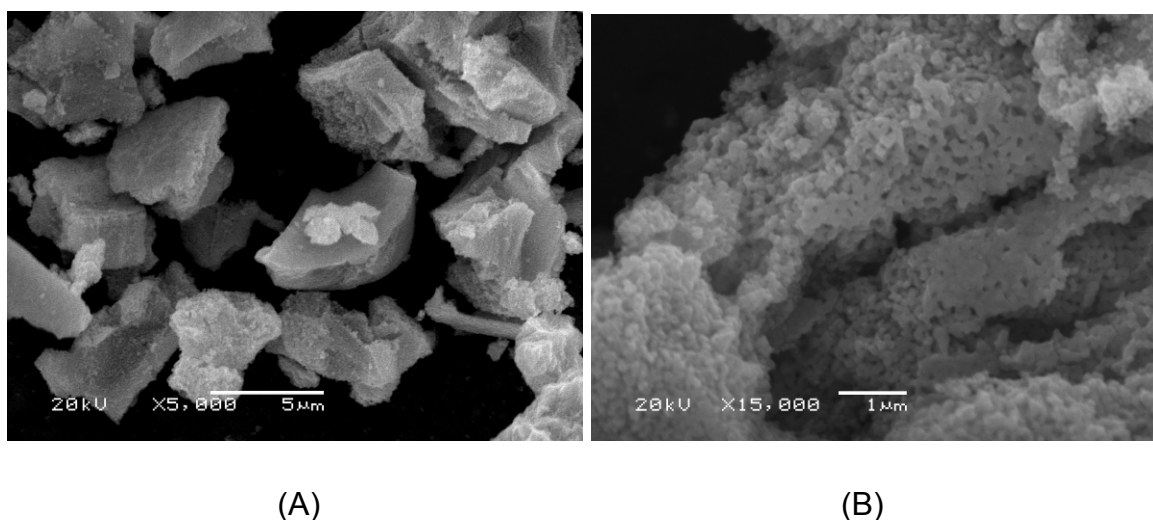


Fig. 2: Micrografias dos aglomerados obtidas por MEV (A) com aumento de 5.000 vezes e (B) com aumento de 15.000 vezes.

As micrografias obtidas por MET, mostradas na Figura 3, revelam o aspecto nanométrico das partículas de LSM obtidas por sol-gel, conforme o diâmetro médio previsto por BET. A maior parte das partículas observadas está na faixa de 50 nm, no entanto, também foram observadas algumas partículas que superam os 100 nm.

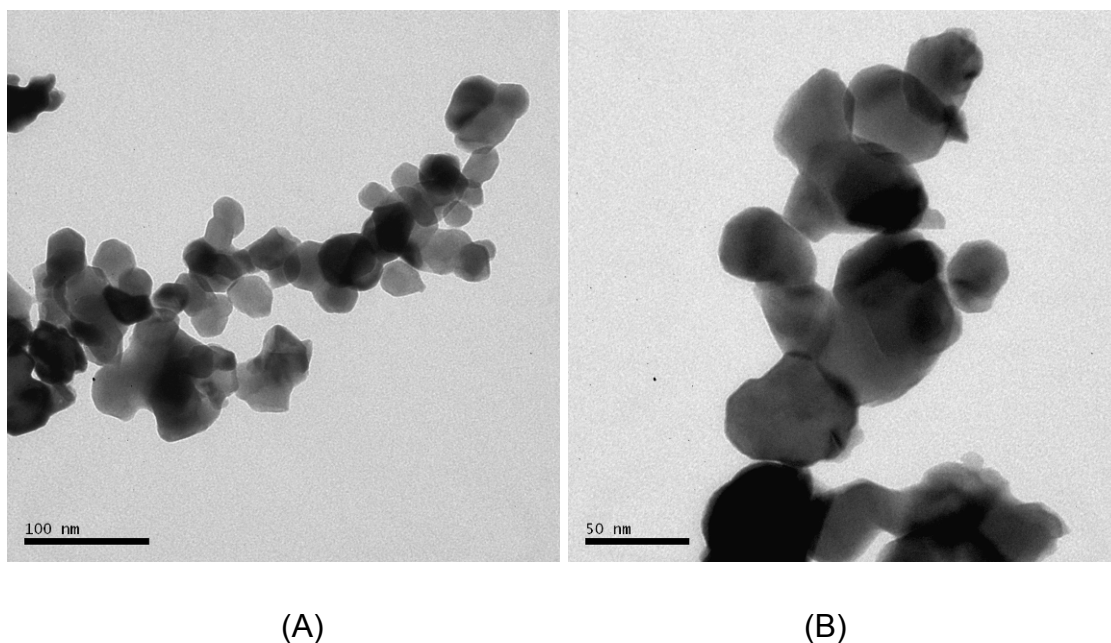
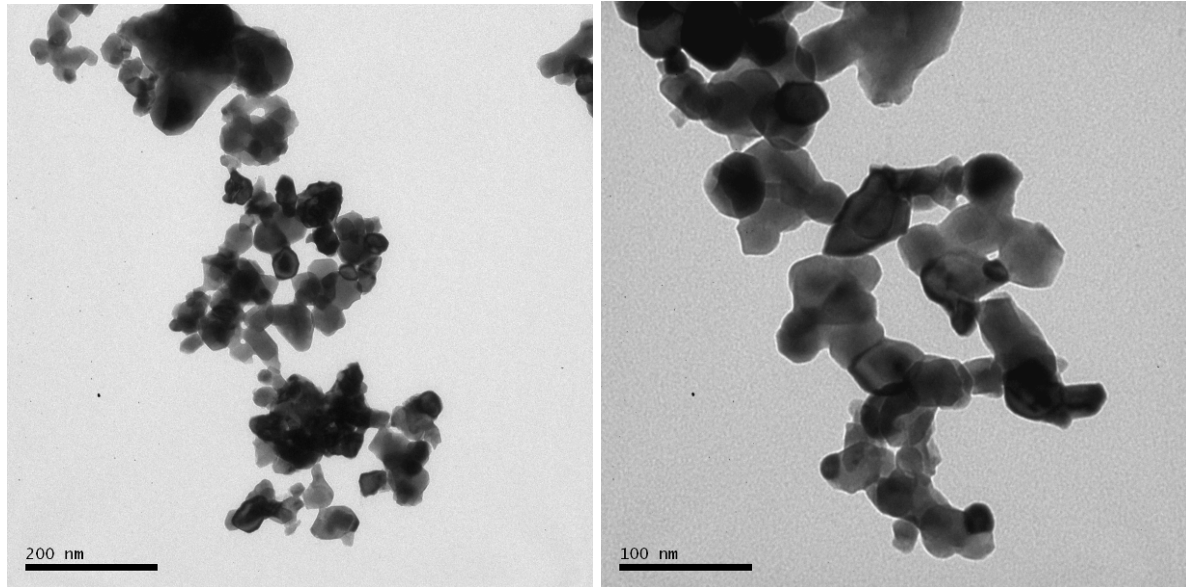


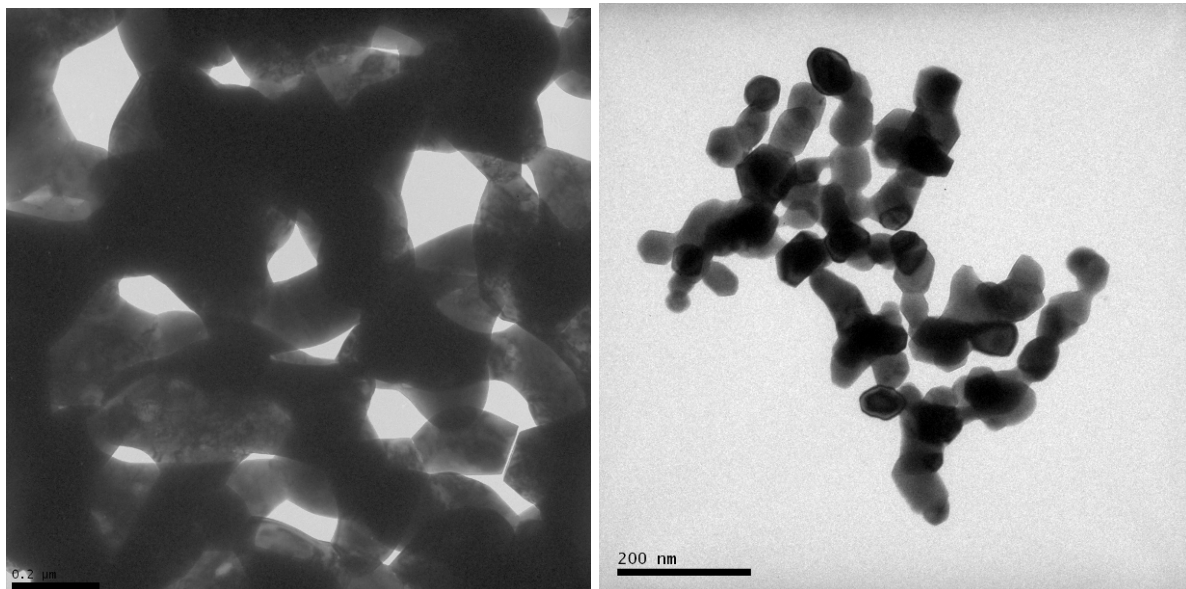
Fig. 3: Micrografias de MET do LSM por sol-gel com (A) aumento de 300.000 vezes e (B) com aumento de 500.000 vezes.

Comparativamente com os pós obtidos por combustão, nota-se que a utilização de uréia na síntese promove maior formação de agregados, além de formar partículas maiores, o que eleva a área superficial específica, também constatado no BET. A reação com sacarose resultou em uma morfologia similar a dos pós obtidos por sol-gel com partículas mais finas e menos agregadas, conforme mostra a Figura 4.



(A)

(B)



(C)

(D)

Figura 4: Micrografias obtidas por MET dos pós sintetizados por (A) e (B) sol-gel, (C) combustão com uréia e (D) combustão com sacarose.

CONCLUSÕES

A técnica de sol-gel possui potencial para síntese de cátodos para SOFC, pois viabilizou a obtenção de um pó monofásico com picos bem definidos da perovskita

LSM romboédrica. Além disso, esta síntese promoveu a formação de partículas nanométricas, alcançando uma boa área superficial específica. Esta técnica possui a vantagem de produzir um particulado com tamanho mais fino e homogêneo quando comparada com a síntese por combustão com uréia. No entanto, a morfologia dos aglomerados, que pode refletir na microestrutura final do cátodo, apresentou-se de forma densa e compacta, sendo, nesse sentido, a síntese por combustão com sacarose mais promissora.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao CNPq pelos incentivos e a cooperação do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

REFERÊNCIAS

1. STAMBOULI, A.B.; TRAVERSA, E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v.6, p. 433-455, 2002.
2. HOOGERS, G. **Fuel Cell Technology Handbook**. New York, CRC Press, 2003.
3. DOES, T. Fuel cell Co-generation: the future of co-generation. **Journal of Power Sources**. v.61, p. 49-51, 1996.
4. EG&G Technical Services. **Fuel Cell Handbook**. Morgantown, US Dept. of Energy, 2002.
5. SAHU, A.K.; GHOSH, A.; SURI, A.K. Characterization of porous LSM and development of YSZ coating. **Ceramics International**. v.35, p.2943-2497, 2009.
6. GAUDON, M.; LABERTY-ROBERT, C.; ANSART, F., STEVENS, P.; ROUSSET, A. Preparation and characterization of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_{3+d}$ ($0 < x < 0,6$) powder by sol-gel process. **Solid State Ionics**. v.4, p.125-133, 2002.
7. CONCEIÇÃO, L.; RIBEIRO, N.F.P.; FURTADO, J.G.M.; SOUZA, M.M.V.M. Effect of propellant on the combustion synthesized Sr-doped LaMnO_3 powders. v.35, p.1683-1687, 2009.
8. HOTZA, D.; COSTA, J.C.D. Fuel cells development and hydrogen production from renewable sources in Brazil. **International Journal of Hydrogen Energy**. v.33, p. 4915-4935, 2008.

9. TARRAGÓ, D.P. ***Síntese e caracterização de materiais cerâmicos para aplicação como cátodos em células a combustível de óxido sólido.*** 2009, 69p. Trabalho de Diplomação (Graduação em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre.
10. TARRAGÓ, D.P.; MALFATTI, C.F; SOUSA, V.C. Síntese e caracterização de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_3$ ($x=0,1$) visando sua aplicação como cátodo em células a combustível de óxido sólido. In: 19º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, Campos do Jordão, SP, 2010. **Anais.**

ABSTRACT

Strontium doped lanthanum manganites (LSM) are potential materials for cathode application in solid oxide fuel cells (SOFC) due to their properties and compatibility with yttria stabilized zirconia. In this work a LSM powder obtained by the sol-gel process is compared others previously obtained combustion synthesis using urea or sucrose as fuel. For the synthesis of LSM the nitrates of lanthanum, strontium and manganese were dissolved in citric acid and ethylene glycol forming a gel that was calcinated at 800°C. Both methods allowed the synthesis of a single phase powder, according to the X-ray diffraction patterns. Through gas adsorption it was found a specific surface area of 17m²/g, an intermediary value among the combustion synthesized powders. Scanning electron microscopy (SEM) revealed more compact agglomerates in the sol-gel powder, however, the transmission electron microscope (TEM) showed smaller and more uniform particles in this powder.

Key-words: lanthanum manganite, sol-gel, SOFC, perovskita.