

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DE PÓS DE MANGANITA DE LANTÂNIO PURA E DOPADA COM ESTRÔNCIO

E. S. Chaves, L. S. Barreto, V. B. Santos
Núcleo de Ciências e Engenharia de Materiais
Universidade Federal de Sergipe - UFS
Av. Marechal Rondon s/n, Rosa Elze, 49100-000, São Cristóvão - SE
zvaldeci@bol.com.br

RESUMO

Células a combustível de óxido sólido (SOFC - solid oxide fuel cell) são uma tecnologia promissora para produzir energia elétrica a partir de fontes renováveis. Cerâmicas de manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM_x - La_{1-x}Sr_xMnO₃) têm sido amplamente utilizadas como material catódico em SOFC. Neste trabalho, propõe-se contribuir para a caracterização de pós LaMnO₃ (LM) e La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃ (LSM03). As amostras foram preparadas através do método Pechini, e caracterizadas por difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho (IR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Pós-calcinados a 900°C/4h, exibiram formação de fase cristalina perovskita com tamanho de cristalito de 20 nm (LM) e 24 nm (LSM03). Banda de absorção referente à ligação metal-oxigênio em torno de 600 cm⁻¹ foi indicada por análise de IR. As amostras apresentaram morfologia com partículas < 1µm e em aglomerados.

Palavras-chave: SOFC, cátodo, LaMnO₃, La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃, método Pechini.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, pesquisas vêm sendo desenvolvidas na busca por fontes alternativas para geração de energia elétrica, que tenham maior eficiência e menor impacto ambiental. Desse modo, células a combustível de óxidos sólidos (SOFC - solid oxide fuel cell) são apresentadas como uma das fontes alternativas promissora

para a produção de energia elétrica com alta eficiência (40-60%) e com baixa emissão de poluentes ^(1,2).

Os materiais catódicos com estrutura cristalina do tipo perovskita (ABO_3) são os mais indicados para uso em SOFC. Recentemente, a Manganita de lantânio dopado com estrôncio ($LSM_x - La_{1-x}Sr_xMnO_3$) é um dos mais promissores como materiais catódicos empregados em SOFC ⁽¹⁻⁸⁾. A dopagem com Sr apresenta excelente estabilidade química e térmica, alta atividade catalítica na redução do oxigênio, coeficiente de expansão térmica razoavelmente similar ao eletrólito sólido de zircônia estabilizada com ítria e alta condutividade elétrica, conseguida com o aumento de formação de cátions Mn^{4+} e pela substituição de cátions La^{3+} por cátions Sr^{2+} ^(2,4). O alto desempenho no cátodo é altamente sensível ao pó de partida e a rota de síntese. Desse modo, métodos de soluções químicas têm permitido sintetizar pós de alta qualidade, homogêneos e em escala nanométrica ⁽²⁻⁷⁾.

Neste presente trabalho, pós $LaMnO_3$ e $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ foram produzidos através do método Pechini. Propriedades estruturais e morfológicas foram estudadas, com o intuito de contribuir para a evolução do desenvolvimento tecnológico do processamento do cátodo em SOFC, bem como para a literatura técnica.

MATERIAIS E MÉTODOS

Pós de manganita de lantânio pura e dopada com Sr foram preparados a partir do método dos precursores poliméricos (Pechini) ⁽⁹⁾, utilizando os seguintes materiais precursores (proveniente da *Sigma-Aldrich* ou *Alfa Aesar*): $Mn(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ (99,98%), $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99,9%), $Sr(NO_3)_2$ (99%), $C_6H_8O_7$ ($\geq 99,5\%$) e $C_2H_6O_2$ ($\geq 99\%$). Os compostos foram preparados de acordo a composição nominal $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LSM_x , $x = 0$ e $0,3$ mol de Sr) e denominadas de LM ($LaMnO_3$) e LSM03 ($La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$). Os pós foram obtidos usando relação molar 1:3 (metal:ácido cítrico), a fim de promover a quelação dos cátions na solução. Etilenoglicol (EG) na proporção 60:40 (ácido cítrico/EG) ⁽¹⁰⁾ em peso, foi utilizado para a formação do ester. Os pós precursores foram calcinados a $900^\circ C/4h$, em fluxo de ar sintético.

A estrutura cristalina destes pós-calcinados foi caracterizada por difração de raios X (Shimadzu, XRD-6000), com radiação $\lambda_{Cu} = 1,5406\text{Å}$, e identificada com o

auxílio do banco de dados JCPDS e ICSD. Tamanho de cristalito foi calculado através dos dados de DRX usando equação de Scherrer ⁽¹¹⁾. Além disto, espectroscopia de infravermelho das amostras foi realizada em Spectrum BX (Perkin Elmer), entre 400-4000 cm^{-1} . Microscopia eletrônica de varredura (JEOL JCM 5700) foi utilizada para estudar a morfologia dos pós-calcinados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os DRX das amostras calcinadas *LSMx*. Para a composição $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (LSM03), ocorre a formação somente da fase cristalina romboédrica (ICSD 473817). Para a amostra LaMnO_3 (LM), além da fase cristalina romboédrica majoritária, contém também pequena quantidade de fase secundária La_2O_3 (JCPDS 05-602). A mesma também foi observada por Gaudon et al ⁽²⁾, como consequência da não total polimerização com os íons de La. Os dados do DRX foram também usados para calcular o tamanho de cristalito no pico posicionado em $2\theta = 32,7^\circ$. Os valores estimados foram de 20 nm (LM) e 24 nm (LSM03). Conforme o observado, os pós obtidos pelo método Pechini são nanométricos.

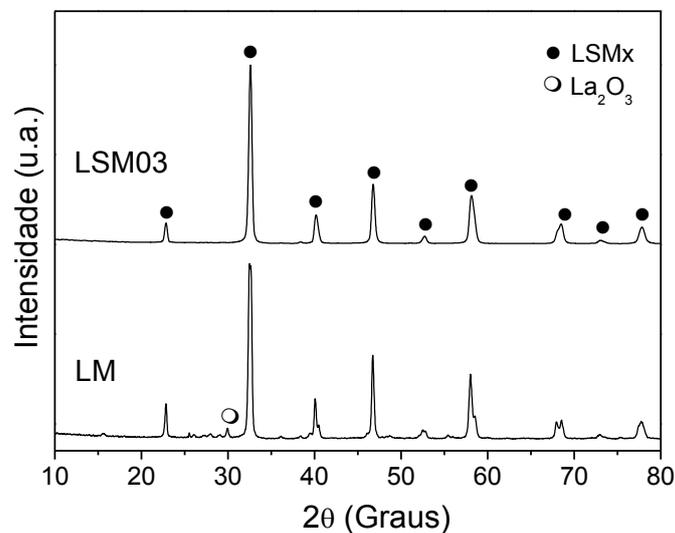


Figura 1 – Difratogramas de raios X do pós *LSMx*.

Os espectros de Infravermelho (IR) dos pós *LSMx* calcinados são mostrados na Figura 2. É possível observar uma única banda de absorção referente à ligação metal-oxigênio ^(8,12,13) em torno de 600 cm^{-1} , sugerindo a formação da estrutura perovskita, em boa concordância com os resultados de DRX (ver Fig. 1). A

intensidade destas bandas diminui com a introdução do estrôncio. O pico na região de 2360 cm^{-1} é característico do CO_2 adsorvido da atmosfera ^(7,8).

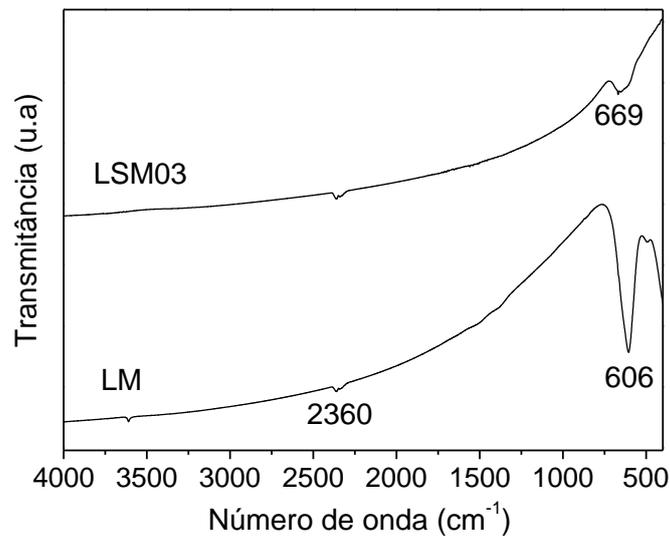


Figura 2 – Espectro de Infravermelho dos pós *LSMx*.

As micrografias obtidas por MEV das amostras calcinadas são mostradas na Figura 3. Os pós se apresentam com partículas inferior a $1\mu\text{m}$, grande consistência de aglomerados e de diferentes tamanhos, poros, além de aspecto esponjoso. Resultados semelhantes foram observados por outros autores ^(2,3). Formação de poros no cátodo facilita a permeabilidade do gás nos contorno de fase tripla (poros preenchidos pelo gás\cátodo\eletrólito) ⁽⁷⁾.

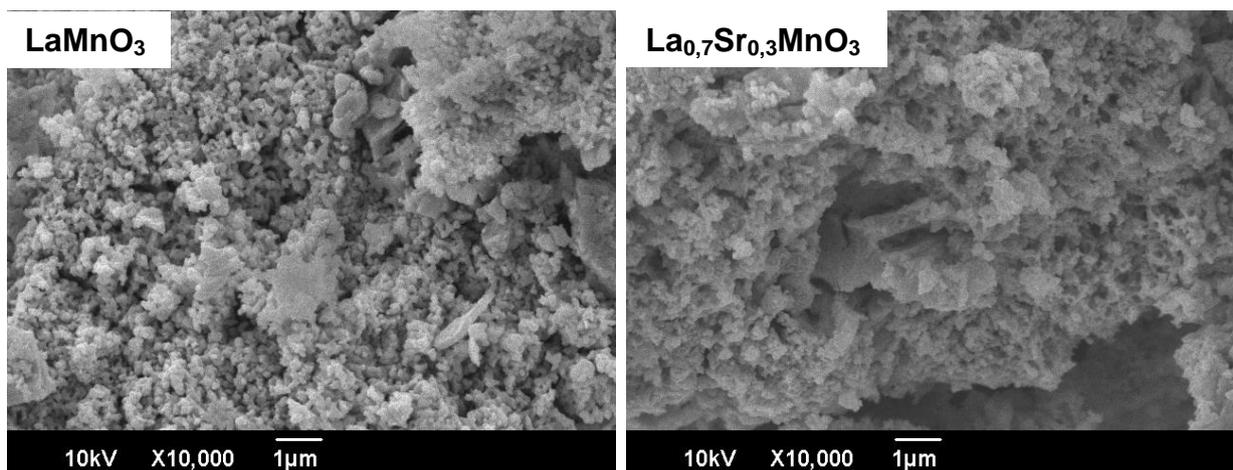


Figura 3 – Micrografias por MEV dos pós de manganita de lantânio pura e dopada.

CONCLUSÕES

Nanopós de LaMnO_3 (LM) e $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (LSM03) para aplicação em SOFC como um material catódico foram sintetizados pelo método Pechini, e calcinados a 900°C . Difratoformas de DRX das amostras calcinadas confirmam a formação da fase simples perovskita para LSM03 e LM. Pequena quantidade de fase secundária La_2O_3 , como consequência da não total polimerização com os íons de La, foi observada na amostra LM. Os tamanhos de cristalitos foram de 20 nm (LM) e 24 nm (LSM03). Análise dos espectros de IR revela a existência da ligação metal-oxigênio em torno de 600 cm^{-1} , sugerindo a formação da fase perovskita. As partículas são inferiores a $1\mu\text{m}$, de forma aglomerada e porosa, estando em de acordo com método de síntese empregado. Os tamanhos de partículas e de cristalitos obtidos pelo método Pechini confirmam pós nanométricos e adequados para SOFC.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, FAPITEC pelo suporte financeiro, Genelane Cruz Santana pela realização de medidas de infravermelho.

REFERÊNCIAS

1. JIANG, S. P. Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells. A review. *J. Mater. Sci.*, v.43, p.6799–6833, 2008.
2. GAUDON, M.; LABERTY-ROBERT, C.; ET AL. 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 Sciences*, v.4, p.125–133, 2002.
3. CONCEIÇÃO, L.; SILVA, C. R. B.; RIBEIRO, N. F. P.; ET AL. Influence of the synthesis method on the porosity, microstructure and electrical properties of $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ cathode materials. *Materials Characterization*, v.60, p.1417-1423, 2009.
4. LI, G.-J.; SUN, Z.-R.; ZHAO, H.; ET AL. Effect of temperature on the porosity, microstructure, and properties of porous $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ cathode materials. *Ceramics International*, v.33, p.1503–1507, 2007.
5. BELL, R. J.; MILLAR, G.J.; DRENNAN, J. Influence of synthesis route on the catalytic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. *Solid State Ionics*, v.131, p.211–220, 2000.

6. GHOSH, A.; SAHU, A. K.; GULNAR, A. K.; SURI, A. K. Synthesis and characterization of lanthanum strontium manganite. *Scripta Materialia*, v.52, p.1305–1309, 2005.
7. CAPISTRANO, B.J.S. Síntese e caracterização de componentes nanoestruturados de células a combustível de óxidos sólidos. 2008, 104p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, Rio Grande do Norte.
8. YANG, W.-D.; CHANG, Y.-H.; HUANG, S.-H. Influence of molar ratio of citric acid to metal ions on preparation of $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ materials via polymerizable complex process. *Journal of the European Ceramic Society*, v.25, p.3611–3618, 2005.
9. PECHINI, M. Method of preparing lead and alkaline-earth titanates and niobates and coatings using the same to form a capacitor. US Patent N 3.330.697, July 11, 1967.
10. LESSING, P. A. Mixed-cation oxido powders via polymeric precursors. *Ceramic Bulletin*, v.68, n.5, p.1002-1007, 1989.
11. CULLITY, B. D. *Elements of X-ray diffraction*. New Jersey: Prentice Hall, 2001.
12. LI, Y.; YAO, S.; XUE, L.; YAN, Y. Sol-gel combustion synthesis of nanocrystalline LaMnO_3 powders and photocatalytic properties. *J. Mater. Sci.*, v.44, n.16, p.4455–4459, 2009.
13. RABELO, A. A.; MACEDO, M.C.; MELO, D.M.A; PASKOCIMAS, C.A; MARTINELLI, A.E; NASCIMENTO, R.M. Synthesis and characterization of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ powders obtained by the polymeric precursor route. *Materials Research*, v.14, n.1, p.91-96, 2011.

STRUCTURAL AND MORPHOLOGICAL CHARACTERIZATION OF POWDERS OF PURE AND STRONTIUM-DOPED LANTHANUM MANGANITE

ABSTRACT

Solid oxide fuel cells (SOFC) are a promising technology to produce electricity from renewable sources. Strontium-doped lanthanum manganite ($\text{LSM}_x - \text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$)

ceramics have been widely used as cathodic material in SOFC. In this work, proposed to contribute to characterization of powders LaMnO_3 (LM) e $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSM03). The samples were synthesized by Pechini method, and characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR) and scanning electron microscopy (SEM). Powders calcined at $900^\circ\text{C}/4\text{h}$ exhibited a crystalline perovskite phase with crystallite size of 20 nm (LM) e 24 nm (LSM03). Absorption band relating to bonding metal-oxygen around 600 cm^{-1} was indicated by IR analysis. Samples showed morphology with particles $<1\mu\text{m}$ and in agglomerates.

Key-words: SOFC, cathode, LaMnO_3 , $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, Pechini method.