



ESTUDO DA SÍNTESE DE MANGANITO DE LANTÂNIO UTILIZANDO A TÉCNICA DOS CITRATOS

A.F.G. Penariol; N.B. de Lima; E.S.M. Seo
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN
Travessa R, número 400. São Paulo, S.P.
Tel.: 38169364 Cep: 05508-900
E-mail: esmiyseo@net.ipen.br

RESUMO

O material catódico de células combustíveis de óxidos sólidos (SOFC), em temperaturas de operação na faixa de 1000 °C, deve atender requisitos como elevada estabilidade elétrica, estabilidade química e térmica, compatibilidade com o eletrólito sólido, porosidade adequada, e boa aderência na superfície do eletrólito. As perovskitas baseadas no sistema de manganito de lantânio (LaMnO_3) exibem melhor estabilidade e coeficientes de expansão térmica razoavelmente similares ao do eletrólito ($\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$). A dopagem do LaMnO_3 com estrôncio incrementa a condutividade elétrica do material, sendo o $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ um dos materiais que apresentam maior potencial para utilização como cátodo em células a combustível tipo SOFC. O presente trabalho propõe estudar a síntese de composições de manganito de lantânio dopado com estrôncio, utilizando-se do método dos citratos e suas caracterizações. Os pós foram analisados por meio de distribuição de tamanho de partículas, difratometria de raios X, morfologia, análises químicas e térmicas.

Palavras-chaves: células a combustível, SOFC, catodo, manganito de lantânio, citratos.



INTRODUÇÃO

A crescente demanda de novas tecnologias de baixo impacto ambiental na área de geração de energia e as freqüentes crises do petróleo estimularam o desenvolvimento de fontes de energia alternativas. Nesse sentido, vêm sendo realizados estudos em relação às células combustíveis — geradores eletroquímicos de conversão direta de energia química, presente em combustíveis como hidrogênio, em energia elétrica e calor, com baixa emissão de poluentes associada a uma alta eficiência ^{(1), (2)}.

As células combustíveis são constituídas basicamente por dois eletrodos, separados por um eletrólito íon-condutor. Os eletrodos são conectados por meio de um circuito externo metálico, por onde há a passagem de corrente elétrica.

A literatura técnica apresenta que para níveis de produção de energia de 1 MW de potência ⁽³⁾, as células mais indicadas são as células a combustível fabricadas a partir de eletrólitos de óxidos sólidos (SOFC) que operam em altas temperaturas (~1000 °C). Esta concepção de célula foi apresentada pela primeira vez por BAUR e PREIS, em 1937 ⁽⁴⁾; e somente começou a despertar interesse como fonte de energia elétrica após a crise energética da década de 70.

Entre os materiais candidatos como eletrodo catódico, o manganito de lantânio é um dos compostos que apresenta elevada estabilidade elétrica estabilidade química e térmica, compatibilidade com o eletrólito sólido, porosidade adequada e boa aderência na superfície ^{(5), (6), (7), (8)}.

Existem várias rotas para obtenção de LaMnO₃, entre elas, as mais conhecidas são: síntese a partir de mistura de óxidos ⁽⁹⁾ e o método Pechini ⁽¹⁰⁾. No presente estudo adotou-se a técnica dos citratos ou de mistura líquida, derivado do método Pechini de preparação de cerâmicas dielétricas.

Este trabalho objetiva apresentar uma contribuição ao estudo da síntese de composição de manganito de lantânio dopado com estrôncio, bem como a caracterização dos pós obtidos após a etapa de calcinação.



METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Matérias primas de partida

Realizou-se experimentos de obtenção do manganito de lantânio via técnica de citratos empregando-se as seguintes matérias primas de partida:

- nitrato de lantânio hexahidratado, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (Aldrich) com 99,99 % de pureza;
- nitrato de estrôncio, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, (Aldrich) com 99,93 % de pureza;
- nitrato de manganês tetra hidratado, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (Aldrich) com 99,99 % de pureza;
- dietileno glicol, $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH})$;
- ácido cítrico, $(\text{H}_2\text{CCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})$.

O teor de pureza dos nitratos foi determinado por análise química de Fluorescência de raios X.

Método – Preparação das amostras

A metodologia adotada para preparação de pós de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (Amostra CI-02) pelo método dos citratos, engloba as etapas apresentadas no fluxograma da Figura 1. Para a produção de LaMnO_3 (Amostra CI-01), segue-se o mesmo procedimento sem adicionar o nitrato de estrôncio.

Na síntese de manganito de lantânio dopado com estrôncio, os nitratos de estrôncio, manganês e de lantânio, nas proporções requeridas, são dissolvidos, individualmente, em 10 mL de água destilada. O ácido cítrico e dietilenoglicol na proporção 60:40 em peso são misturados em um béquer e mantidos sob agitação e aquecimento a 60 °C. As soluções individuais de cada precursor são adicionadas à solução de ácido cítrico + dietilenoglicol sob agitação e aquecimento à temperatura entre 80 °C e 110 °C, ocorrendo uma reação de condensação formando um éster e liberando água. Nesta fase, a água é evaporada até a obtenção de um líquido viscoso. Com a elevação de temperatura para 150 a 250 °C, o excesso de nitrato na forma de NO_2^- é evaporado, ocorrendo uma poliesterificação, fixando e distribuindo os cátions ao longo da cadeia orgânica e, obtendo-se uma resina de cor marrom com alta viscosidade.

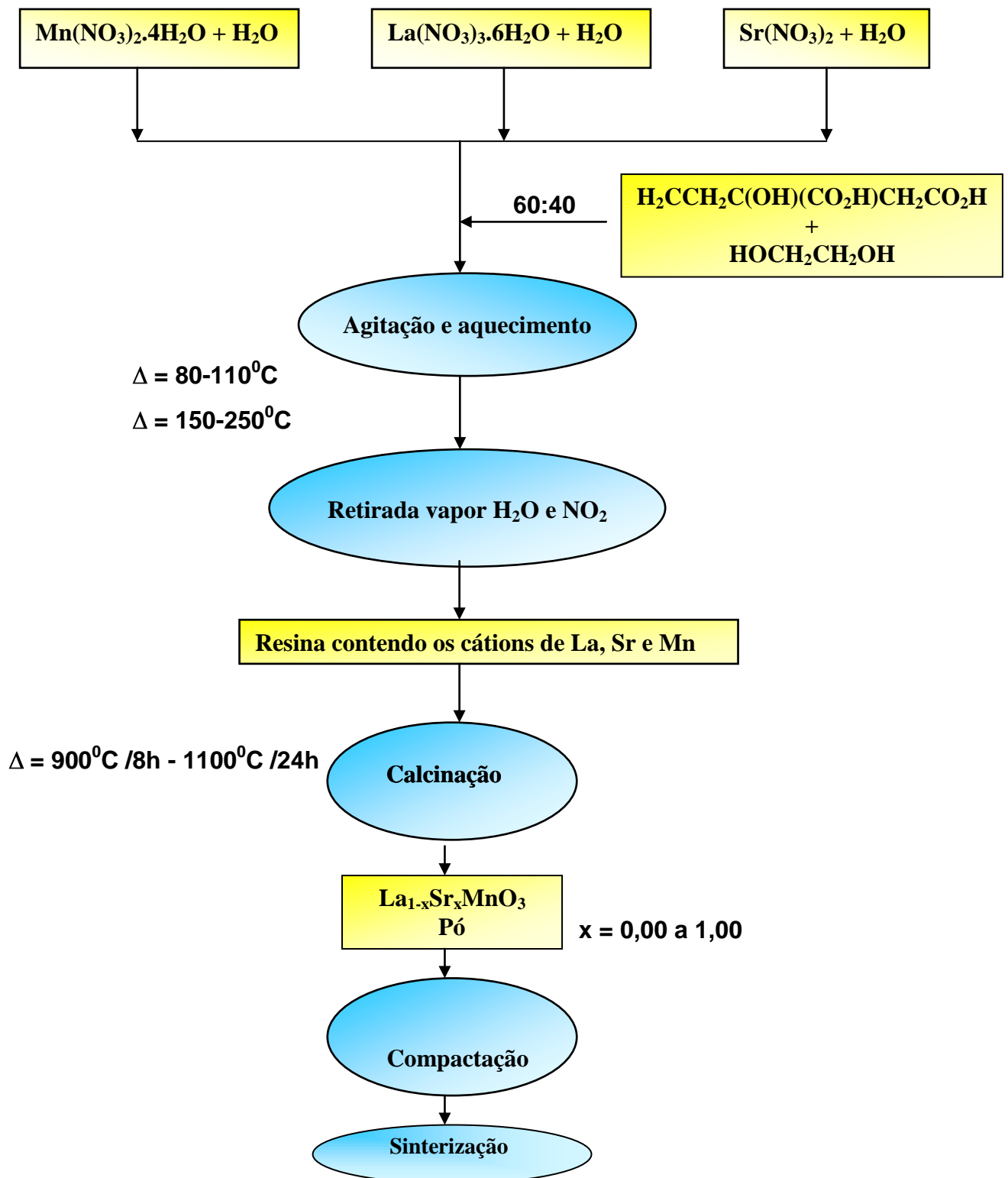


Figura 1. Sequência experimental para preparação de pós de manganito de lantânio.



A etapa seguinte é a de transformação da resina em pó de LaMnO_3 e de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, calcinando o material resinoso à temperatura de $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 8 horas e posteriormente a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ao ar por 24 horas para eliminação do carbono residual.

As composições das soluções iniciais estão mostradas na Tabela I.

Tabela I – Composições das soluções iniciais utilizadas no processo citrato

| Precursor De | Soluções Iniciais | | | | | |
|--|--|------------------------------|--|------------------------------|----------------------------|------------------------------|
| | $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | | $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | | $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ | |
| | Massa (g) | H_2O (ml) | Massa (g) | H_2O (ml) | Massa (g) | H_2O (ml) |
| LaMnO_3 | 2,5112 | 10 | 4,3302 | 10 | 1,0581 | 10 |
| $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ | 2,5112 | 10 | 2,1651 | 10 | 2,1163 | 10 |

Os pós de LaMnO_3 e de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ obtidos por método dos citratos foram caracterizados empregando-se as seguintes técnicas: análise termogravimétrica, análise química por fluorescência de raios X, análise de microscopia eletrônica de varredura, análise de difração de raios X e análise granulométrica por sedigrafia de raios X.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas termogravimétricas apresentadas nas Figuras 2 e 3 das amostras LaMnO_3 (CI-01) e $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (CI-02) permitem diferenciar três regiões bem distintas de decomposição. Para esta análise, utilizou-se o equipamento da Shimadzu TGA-50H e amostras de resinas poliméricas sintetizadas à temperatura entre $150\text{ }^\circ\text{C}$ e $250\text{ }^\circ\text{C}$.

As três regiões bem distintas são:

↳ Para CI-01:

- De 25° a $135\text{ }^\circ\text{C}$, a perda de massa equivalente a 6,8 % é ocasionada devido à liberação de água e de íons NO^+ ;
- De 135° a $375\text{ }^\circ\text{C}$, uma perda de massa acentuada de 61,7 % constituída de excesso de água e de íons NO_2^- . Nessa fase há formação de resina polimérica composta de (La, Mn), C, H e O;
- De 378° a $\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$, correspondente a perda de 25,3 % em massa resultante da quebra de polímero, ligeira liberação do carbono residual.



↪ Para CI-02:

- De 25° a ~130 °C, a perda de massa equivalente a 6,2 % é ocasionada devido à liberação de água e de íons NO_2^- ;
- De ~130° a ~360 °C, uma perda de massa acentuada de 59,2 % constituída de excesso de água e de íons NO_2^- . Nessa fase há formação de resina polimérica composta de $\text{M}=(\text{La}, \text{Mn})$, C, H e O;
- De ~365° a ~400 °C, correspondente a perda de 28,8 % em massa resultante da quebra de polímero, ligeira liberação do carbono residual.

Verificou-se portanto que, em ambas as amostras, a perda de massa é mais intensa na faixa de 150 a ~400 °C, onde altas taxas de perda de massa ocorrem aproximadamente à 250 a ~400 °C.

Considerando os resultados anteriormente apresentados, verificou-se que as condições de reação adotadas neste trabalho ($T_{\text{formação de resina}} = 150 \text{ °C}$ a 250 °C ; calcinação = $900 \text{ °C}/8 \text{ horas}$) é bastante provável a transformação dos nitratos correspondentes em LaMnO_3 e $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, pois em ambas as amostras houve perda de massa total em torno de 94% em peso na faixa de 25 °C a 400 °C.

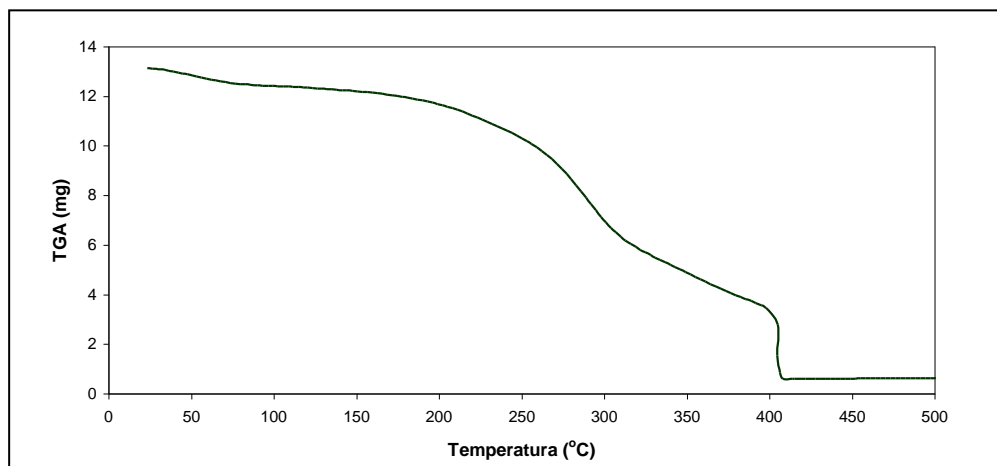


Figura 2. Curvas termogravimétricas dos pós de LaMnO_3

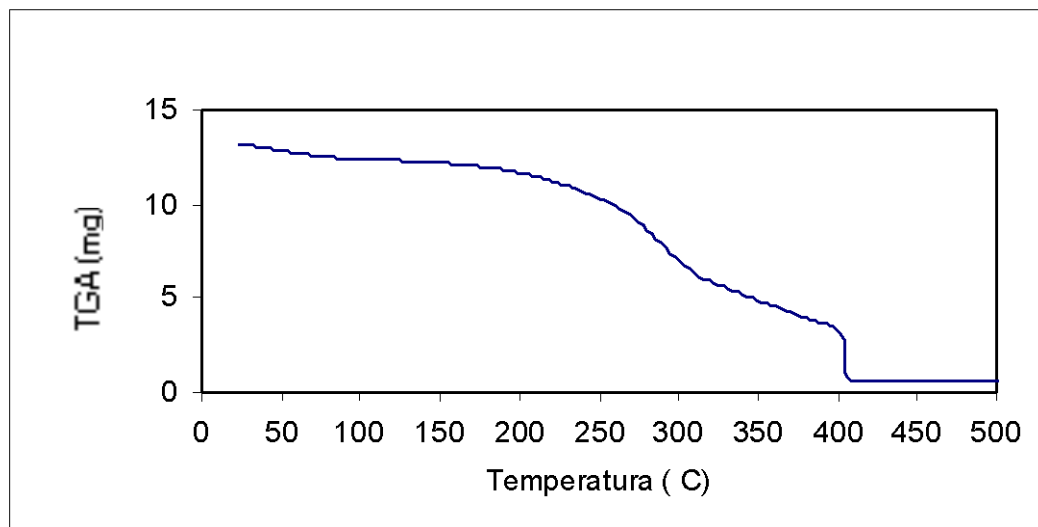


Figura 3. Curvas termogravimétricas dos pós de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

Tendo em vista a adição de ácido cítrico e dietilenoglicol, como reagentes da reação, foram realizadas análises de determinação de carbono residual pela técnica de cromatografia gasosa.

A Tabela II apresenta os valores (em porcentagem) das quantidades de carbono residuais contidas nos pós de LaMnO_3 e $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, após a calcinação a $900\text{ }^\circ\text{C}/8\text{ h}$ e após uma segunda calcinação a $1100\text{ }^\circ\text{C}/24\text{ h}$.

Tabela II – Resultados de medida de teor de carbono residual das amostras de LaMnO_3 (CI-01) e $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (CI-02), após calcinação a $900\text{ }^\circ\text{C}/8\text{ h}$ e $1100\text{ }^\circ\text{C}/24\text{ h}$.

| Amostra | %C após a 1ª calcinação | %C após 2ª calcinação |
|---------|-------------------------|-----------------------|
| CI-01 | 0,032 | 0,009 |
| CI-02 | 0,100 | 0,050 |

Os resultados da calcinação a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 8 horas, apresentaram valores elevados de teor de carbono residual, entretanto os níveis de carbono diminuíram consideravelmente após calcinação a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ por um período longo, 24 horas. Foram também constatadas experimentalmente que para as amostras calcinadas a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por um período de 24 horas não houve remoção considerável de carbono. As análises revelaram valores bastante próximos da calcinação a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 8 horas. Tais resultados evidenciam que a remoção de carbono residual é fortemente



influenciada pela temperatura e em menor extensão pelo tempo de calcinação. Segundo BAYTHOUN e SALE ⁽¹¹⁾, temperaturas superiores a 1000 °C são necessárias para remover carbono do produto, pois em temperaturas mais baixas de calcinação, observa-se a presença de carbono na forma de carbonatos ou carbono livre resultante da decomposição do citrato.

Para a determinação da composição de managanito de lantânio dopado com o estrôncio foi utilizada a técnica de difração de raios X e o resultado está mostrado na Figura 4.

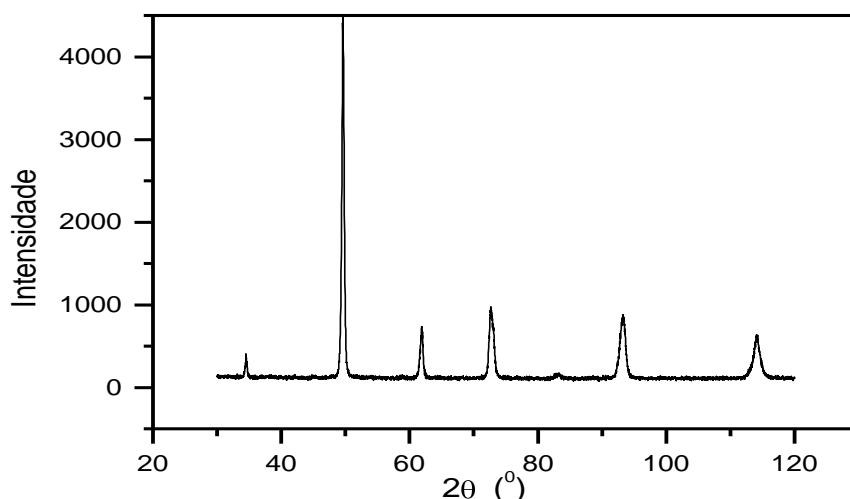


Figura 4. Difratoograma de raios X dos pós de $\text{La}_{(0,50-0,60)}\text{Sr}_{(0,50-0,40)}\text{MnO}_3$.

A partir do resultado obtido por difração de raios X, acima apresentado, e baseando-se no trabalho de GHARBAGE e colaboradores ⁽¹⁰⁾, determinou-se que as concentrações de La^{3+} podem variar de 0,50 a 0,60, a de Sr^{2+} na faixa de 0,50 a 0,40, com possível formação do composto $\text{La}_{(0,50-0,60)}\text{Sr}_{(0,50-0,40)}\text{MnO}_3$.

A determinação da distribuição de tamanho médio de aglomerados foi realizada por sedigrafia de raios X e os resultados de tamanho médio equivalente são apresentados graficamente em termos de massa acumulada em função do diâmetro médio equivalente (μm), conforme Figura 5. Os resultados obtidos por sedigrafia mostram que os valores de diâmetro médio equivalente são de aglomerados, pois não foi obtida uma dispersão do material. Os valores encontrados foram 2,2 μm e



6,0 μm para as amostras LaMnO_3 (CI-01) e $\text{La}_{(0,50-0,60)}\text{Sr}_{(0,50-0,40)}\text{MnO}_3$ (CI-02), respectivamente.

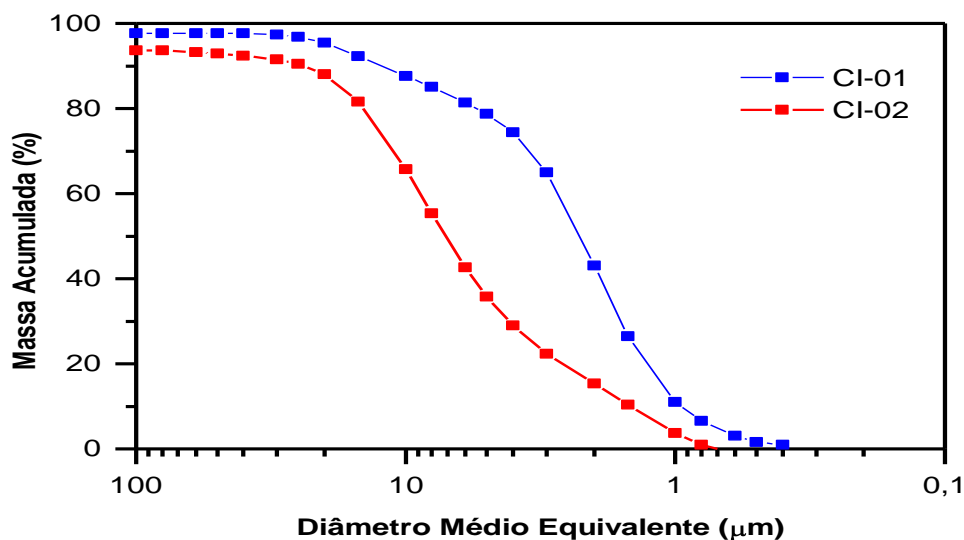
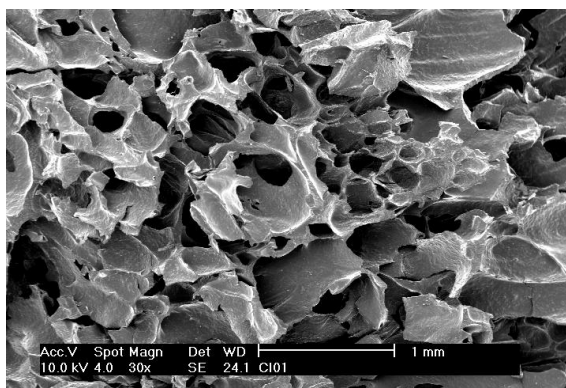


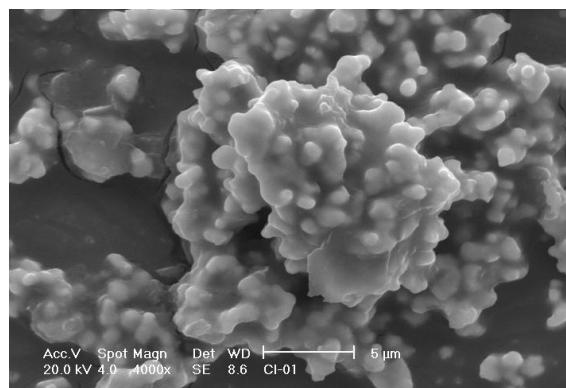
Figura 5. Valores de massa acumulada (%) versus diâmetro médio equivalente (μm) obtidos para as composições de manganito de lantânio.

As micrografias dos pós de LaMnO_3 e de $\text{La}_{(0,50-0,60)}\text{Sr}_{(0,50-0,40)}\text{MnO}_3$ obtidos via técnica de citratos às temperaturas de 400 $^{\circ}\text{C}$ e 1100 $^{\circ}\text{C}$ são mostradas na Figura 6. Tais resultados mostram a influência da temperatura na morfologia da amostra, pois para as temperaturas elevadas (1100 $^{\circ}\text{C}$), os tamanhos das partículas diminuíram bastante, sendo de ordem inferior a 1 μm e, para as temperaturas mais baixas (400 $^{\circ}\text{C}$), as composições apresentam uma aparência amorfa e esponjosa característica de uma resina. Observa-se uma diminuição nos tamanhos de partículas para amostra que contém o estrôncio (Fig. 6.d), devido à influência da adição deste, como dopante. Resultados semelhantes foram obtidos na literatura⁽¹²⁾.

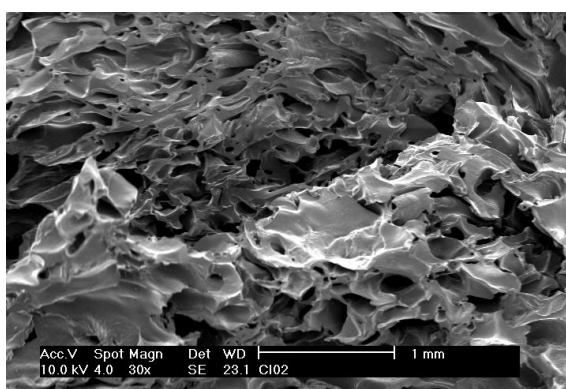
A morfologia apresentada por esses pós mostra nitidamente a reação de nucleação das partículas confirmando a ocorrência da reação de síntese ocorrida na temperatura de 1100 $^{\circ}\text{C}$, em ambiente de gás argônio.



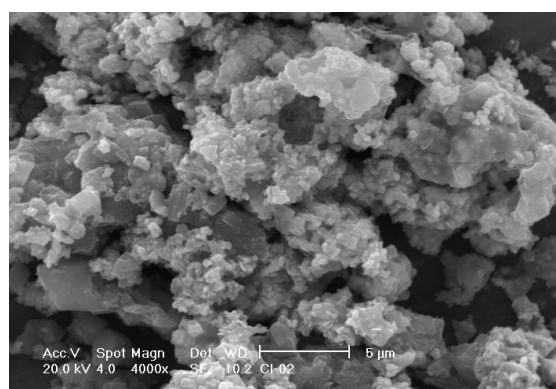
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 6. Microscopia eletrônica de varredura do LaMnO_3 : (a) 400 °C e (b) 1100°C e do $\text{La}_{(0,50-0,60)}\text{Sr}_{(0,50-0,40)}\text{MnO}_3$: (c) 400 °C e (d) 1100 °C.

CONCLUSÕES

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

- i. A rota de mistura líquida (citratos) é adequada para obtenção de manganito de lantânio dopado com estrôncio;
- ii. A adição de dopante tal como estrôncio, permite diminuir o tamanho de partícula dos pós obtidos;
- iii. As temperaturas de formação de resina 150 – 250 °C e de calcinação 900 °C por 8 horas são viáveis para transformação dos nitratos correspondentes em LaMnO_3 (CI-01) e $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (CI-02);



iv. As condições de calcinação adotadas para o material sinterizado pelo processo citrato (1100 °C por 24 horas) são adequadas para remoção do carbono residual.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. T.F. Fuller, The Electrochem. Soc. Interface. (1997) pp. 26 – 32.
2. D. Hart; A. Bauen, Financial Times Busines Limited, Julho de 1998.
3. M. Hrovat, et allü, J. Mat. Sci. Let., 16 (1997), pp. 143-146.
4. M. Hrovat, et allü, J. Mat. Sci. Let., 14 (1995), pp. 1684-1687.
5. O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda, Solid State Ionics, Vol. 22, (1987), pp. 241-246.
6. L.G.J. de Haart, K.J. de Vries, Mat. Res. Bull., Vol. 26, (1991), pp. 507-517.
7. J.H. Kuo, H.U. Anderson, D.M. Sparlin, J. Solid State Chem, Vol. 83, (1989), pp. 52-60.
8. M. Kertesz, I. Riess, D.S. Tanhauser, J. Solid State Chem, Vol. 42, (1982), pp.125-129.
9. A. Hammouche, E. Siebert, A. Hammou, Mat. Res. Bull, Vol. 24, (1989), pp. 367-380.
10. Gharbage, M. Henaultet, T. Pagnier, A. Hammou, Mat. Res.Bull, Vol. 26, (1991), pp. 1001.
11. M.S.G. Baythoun, F.R. Sale, J. Mat. Sci, Vol. 17, (1982), pp. 2757-2769.
12. K. Katayama, T. Ishihara, H. Ohta, S. Takeuchi, Y. Esaki, E. Inukai, J. Ceram. Soc. of Japan, 11 (1989) 1327.



CONTRIBUTION TO THE STUDY OF SYNTHESIS OF LANTHANUM MANGANITE DOPED WITH STRONTIUM BY CITRATE TECHNIQUE

ABSTRACT

The cathode material of solid oxide fuel cell (SOFC), in operation temperatures about 1000 °C, should assist requirements as high electric stability, chemical and thermal stability, compatibility with the solid electrolyte, appropriate porosity, and good adherence in the surface of the electrolyte. The perovskites based on the system of lanthanum manganite (LaMnO_3) they exhibit better stability and coefficients of thermal expansion reasonably similar to the electrolyte ($\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$). The lanthanum manganite doped with strontium increases the electric conductivity of the material, being the $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ one of the potential materials for use as cathode in SOFC. The present work study the synthesis of compositions of lanthanum manganite doped with strontium by the amorphous citrate process and its characterizations. The powders were analyzed by measures of distribution of particle size, X ray diffraction, morphology, thermal and chemical analysis.

Key-words: Fuel Cell, SOFC, lanthanum manganite, cathode, citrate.