

Síntese de Manganita de Lantânio com Substituição Parcial do La por Sr pelo Método Citrato

Walquíria Joseane da Silva¹, Dulce Maria de Araújo Melo², Sibelle Feitosa da Cunha X. Soares³,
Patrícia Mendonça Pimentel⁴, Rubens Maribondo do Nascimento⁵, Antonio Eduardo Martinelli⁶,
Adriano Alves Rabelo⁷

Labmat -Laboratório de Análise Térmica e Materiais /UFRN
Av. Sen. Salgado Filho, s/n – Campus Universitário, Lagoa Nova, Natal - RN
wjoseane@yahoo.com.br¹, dmelo@interjato.com.br², sibelle.cunha@gmail.com³,
pimentelmp@yahoo.com⁴, rubens@dem.ufrn.br⁵, aemart@uol.com.br⁶, adriano@dem.ufrn.br⁷.

RESUMO

As Manganitas de Lantânio são óxidos cerâmicos semicondutores intrínsecos do tipo p com estrutura perovskita. A dopagem adequada nos sítios A, nesse material, aumenta a condutividade elétrica tornando-o apropriado para ser utilizado na produção de células a combustível de óxido sólido (solid oxide fuel cell - SOFC), operando em temperaturas próximas de 1000 °C. Em geral, a propriedades dos materiais variam com a composição e com o método de síntese. Nesse trabalho, foi sintetizado o composto $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,20-0,22$) via método citrato, visando investigar o efeito do teor de dopante na formação da fase perovskita. O método citrato foi utilizado, uma vez que permite a obtenção de pós homogêneos e fases cristalinas a temperaturas mais baixas que os métodos tradicionais de síntese. Os pós-sintetizados foram caracterizados por difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TG), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise de área superficial específica pelo método BET. Os pós sintetizados com substituição de 22% de lantânio apresentaram melhores resultados em relação a obtenção da fase perovskita.

Palavras chaves: Manganitas de lantânio, células a combustível, perovskita.

Synthesis of Lanthanum Manganites with Partial Substitution La by Sr Using Citrate Method

ABSTRACT

Lanthanum manganite is a type p intrinsic semiconductor ceramic oxide with perovskite structure. The partial substitution in A-site of that material increases its electrical conductivity, becoming appropriate to be used in production of solid oxide fuel cells (SOFC) component for working at temperatures around at 1000 °C. In general, the properties of materials change with composition and synthesis method. In the present work, the synthesis of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,20-0,22$) has been carried out by citrate method, aiming at to investigate the percentage effect of the dopant in the formation of the perovskite phase. This method allows to obtain homogenous powders and crystalline phase in lower temperatures than traditional methods of synthesis. The sample was characterized by X-ray diffraction (XRD), thermal gravimetric analyses (TGA), scanning electron microscopy (SEM) and analysis by specific surface area by BET method. The powders synthesized with 22% partial substitution of strontium showed better results relative to obtain perovskite phase.

Keywords: Lanthanum manganites, fuel cell, perovskite.

1 INTRODUÇÃO

As perovskitas são óxidos cerâmicos mistos com estrutura química do tipo ABO_3 , onde os cátions com raios iônicos maiores têm número de coordenação 12 e ocupam o sítio A, e os cátions com raios menores apresentam número de coordenação 6 e localizam-se no sítio B, conforme a Figura 1. O oxigênio finaliza o empacotamento da estrutura cúbica, formando também um octaedro no qual um átomo do sítio B ocupa o centro [7]. O sítio A é ocupado por um metal de terras raras ou metal alcalino e o B, por um metal de transição [4]. Esses materiais possuem uma estrutura bem definida, sendo que a perovskita com $t=1$ (fator

de tolerância) é do tipo cúbica, entretanto, essas estruturas aparecem freqüentemente distorcidas, principalmente para as simetrias ortorrômbicas e romboédricas [6].

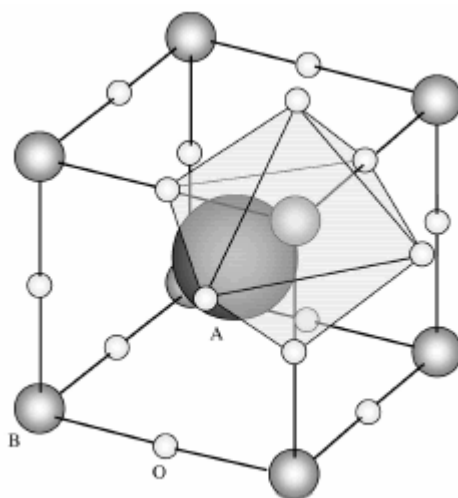


Figura 1: Estrutura de uma perovskita (ABO_3) ● sítio A; ● sítio B; ● Oxigênio

Um dos aspectos interessantes da estrutura perovskita é a possibilidade de modificações na rede cristalina, que de forma geral são feitas pela dopagem nos sítios da estrutura, assumindo então a fórmula estrutural $A_xA'_{1-x}B_yB'_{1-y}O_3$.

Os óxidos tipo perovskitas podem apresentar propriedades elétricas, magnéticas, ópticas e catalíticas que incentivam cada vez mais a síntese destes materiais. Estudos de perovskita à base de manganita de lantânio ($LaMnO_3$) para utilização como cátodo em células a combustível de óxido sólido, vem sendo realizados [3]. Estes materiais são estáveis em atmosferas oxidantes, requisito importante para sua utilização como cátodo de célula a combustível de óxido sólido (SOFC) na temperatura de operação normal da célula (950 – 1000 °C) [2].

As propriedades elétricas dos compostos $La_xSr_{1-x}MnO_{3-\delta}$ (LSM) são determinadas pela estrutura cristalina e pela composição química. Em geral, as manganitas de lantânio, com substituição parcial do lantânio por estrôncio são romboédricas à temperatura ambiente, enquanto que a estrutura cristalina do $LaMnO_3$ é ortorrômbica. Entretanto, a transição da estrutura romboédrica para a estrutura tetragonal e até mesmo cúbica pode ocorrer, dependendo das quantidades substituídas nos sítios A e da temperatura (quanto maior a concentração de Sr, menor a temperatura de transição).

Basicamente, a substituição nos sítios A e/ou B modifica várias propriedades dos LSM simultaneamente, e nem todas essas modificações são benéficas para o desempenho do cátodo. Por exemplo, o aumento da quantidade de Sr nos sítios A aumenta a condutividade eletrônica devido a uma mudança na razão Mn^{3+}/Mn^{4+} , no entanto, um aumento na quantidade de dopantes nos sítios A, provoca um aumento no coeficiente de expansão térmica, incompatibilizando seu uso com os eletrólitos utilizados em célula a combustível de óxido sólido.

Uma das vantagens da SOFC é a possibilidade de reforma interna diretamente de hidrocarbonetos sem um reformador externo, além de não emitir componentes agressivos ao meio ambiente e a possibilidade de aproveitamento do calor do vapor de água para coeração de energia.

Neste trabalho foram obtidas manganitas tipo perovskita, visando estudar a influência da quantidade de dopante (Sr) na estrutura desse material. Foi utilizado o método do íon citrato, uma vez que, de acordo com a literatura, permite a obtenção de materiais com alta pureza, homogeneidade e baixa temperatura de cristalização [5].

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As manganitas de lantânio substituídas parcialmente com estrôncio foram sintetizadas pelo método de complexação com citrato. Como materiais de partida foram utilizados nitrato de manganês tetra hidratado, $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, nitrato de lantânio hexa hidratado, $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, e nitrato de estrôncio tetra hidratado, $Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$. As substituições foram feitas em 20 e 22% de Sr na estrutura $LaMnO_3$, aqui denominadas LSM20 e LSM22 para as estruturas de $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ e $La_{0,8}Sr_{0,22}MnO_3$, respectivamente.

Ácido cítrico, numa relação molar 1:3 (metal / ácido cítrico), foi adicionado a uma solução aquosa de nitrato de manganês, sob agitação magnética e aquecimento em temperaturas em torno de 45 e 75 °C. Uma vez formado o citrato de manganês, a este foi adicionado nitrato de lantânio e a temperatura foi elevada a 90 °C. O sistema foi mantido nesta condição por 1h. Em seguida, o dopante (Sr) foi introduzido na solução sob a forma de nitrato, nas mesmas condições quando da adição do nitrato de lantânio. Após 1 hora de agitação, obteve-se o complexo de citratos dos metais presentes.

O complexo formado foi pré-calcinado a 350 °C para eliminação da matéria orgânica e em seguida foi calcinado às temperaturas de 600, 900 e 1350 °C para obtenção das fases perovsquitas.

3 CARACTERIZAÇÃO

Os pós calcinados a diferentes temperaturas foram caracterizados pelas técnicas usuais. Análise Termogravimétrica (TG) foi conduzida em uma termo-balança TGA-7 Perkin-Elmer a razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹ e em fluxo de ar de 50 ml.min⁻¹. Difrátogramas de raios X foram obtidos usando um difratômetro Shimadzu, modelo XRD-6000, com radiação monocromática de CuK α ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$) em um intervalo de variação angular 2θ de 10° a 70°. As medidas de área superficial específica foram obtidas utilizando o método de BET através de um equipamento Quanta Chrome modelo Nova-2000. A Microestrutura dos pós foi observada usando um microscópio eletrônico (XL30-ESEM). As amostras foram colocadas sobre uma fita de carbono e em seguida, submetidas a um banho de ouro para se tornarem condutivas e melhorar a definição das imagens.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A curva termogravimétrica das amostras pré-calcinadas a 350°C são mostradas nas Figuras 2 e 3. No intervalo de 30°C a 300°C tanto a Figura 2 como a Figura 3 apresentam uma perda de massa relativa à água de hidratação, ainda nesse intervalo e no seguinte de 300°C até 600°C observa-se a decomposição dos citratos, com subsequente formação de carbonatos, os quais são decompostos no intervalo de temperatura entre 610°C a 850°C. A partir de 850°C verifica-se que ambas as curvas apresentam um ganho de massa, o qual é relativo à oxidação do Manganês. A formação de carbonatos com subsequente decomposição é observada a partir das reações de decomposição dos citratos metálicos.

As perdas de massa em torno de 850°C correspondem a aproximadamente a 15% e 23% para o LSM20 e LSM22, respectivamente.

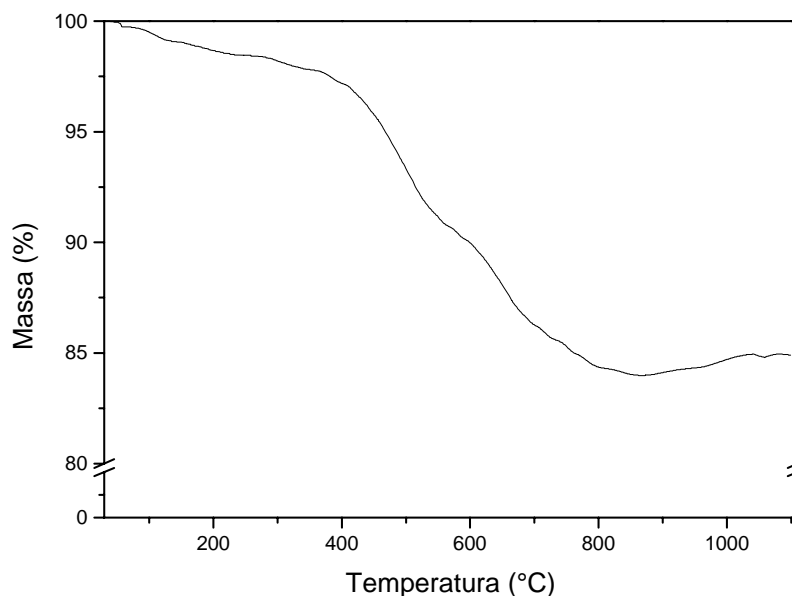


Figura 2: Curva termogravimétrica da amostra LSM20, com substituição de 20% de La por Sr. (Pré-calcinada a 350 °C).

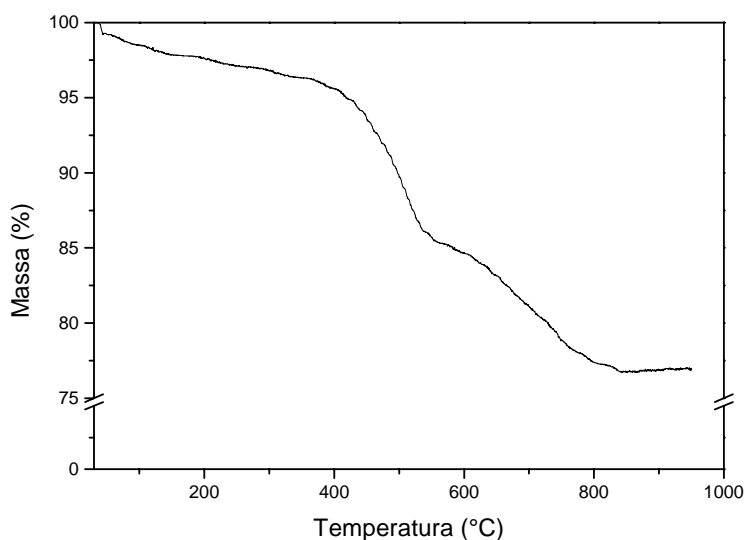


Figura 3: Curva termogravimétrica da amostra LSM22, com substituição de 22% de La por Sr. (Pré-calcinada a 350 °C).

Os difratogramas dos pós calcinados a várias temperaturas para as amostras LSM20 e LSM22 são mostrados nas Figuras 4 e 5, respectivamente. Os pós pré-calcinados a 350 °C apresentam características amorfas, porém com tendência a formação de fases cristalinas. Na temperatura de 600°C, para ambas amostras, observa-se formação de picos com variação angular que já indicam a existência fases secundárias. No entanto, o LSM-20 apresentou fases secundárias nas demais temperaturas de calcinação, que podem ser associadas à presença de hidróxido de lantânio (# 6-0585) e óxido de lantânio (#73-2141) a 1350°C, conforme análise comparativa (#53-0058). A presença da fase La_2O_3 pode ter sido resultante da calcinação do seu respectivo hidróxido, apesar da temperatura ser um pouco elevada para a fase $\text{La}(\text{OH})_3$ estar presente, GHOSH, *et al.*, 2005 [3] em seu trabalho apresenta o DRX de uma manganita de lantânio com fase hidróxido a 980°C. Ainda há a possibilidade de um excedente de lantânio na preparação da amostra LSM20, que após a calcinação formou o respectivo óxido, porém após o resfriamento e em contato com a umidade do ar formou-se o hidróxido de lantânio.

Segundo o difratograma visualizado na Figura 5, a amostra LSM22 a partir de 950°C é cristalina e, praticamente, monofásica.

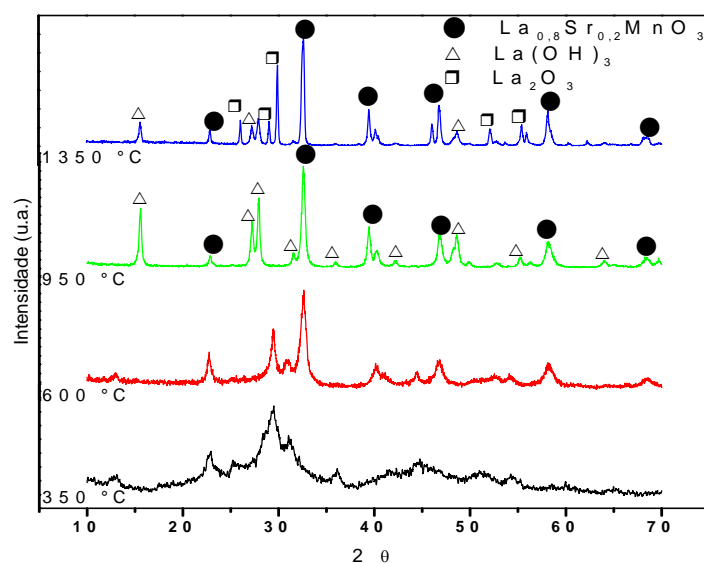


Figura 4: Difratograma - $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$.

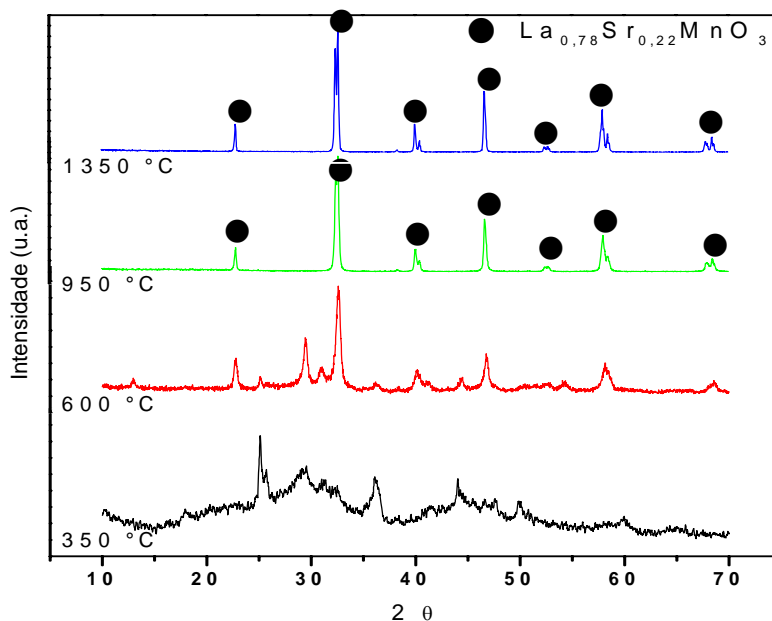


Figura 5: Difratoograma - $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$.

Os valores de área superficial específica para os pós calcinados são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Valores de área superficial específica para as amostras LSM20 e LSM22 em função da temperatura de calcinação.

Temperatura (°C)	Área superficial específica ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	
	LSM20	LSM22
350	13,6	40,6
1350	0,21	5,8

As reações em eletrodos são tipicamente reações heterogêneas nas quais acontece a transferência de carga entre o reagente e o substrato. Portanto é importante utilizar um eletrocatalisador com área superficial relativamente elevada, pois esta área está associada aos sítios ativos na superfície do catalisador e isso obviamente implica no aumento da velocidade da reação. Em geral a área de superfície específica de perovskitas reportadas na literatura quando se utiliza métodos químicos varia em torno de $40 \text{ m}^2/\text{g}$ [6]. Conforme pode ser observado na Tabela 1, à medida que a temperatura aumenta a área diminui, em consequência da sinterização entre as partículas.

Micrografias eletrônicas de varredura para as amostras calcinadas a 950°C são mostradas nas Figuras 6 e 7, respectivamente. Os pós se apresentaram na forma de aglomerados (visível em ambas amostras) em consequência do método de síntese utilizado, pois uma das vantagens deste método de síntese é a obtenção de partículas nanométricas [1], que os torna adequados para o processo eletrocatalítico. Partículas uniformes são obtidas tanto na amostra LSM20 quanto LSM22.

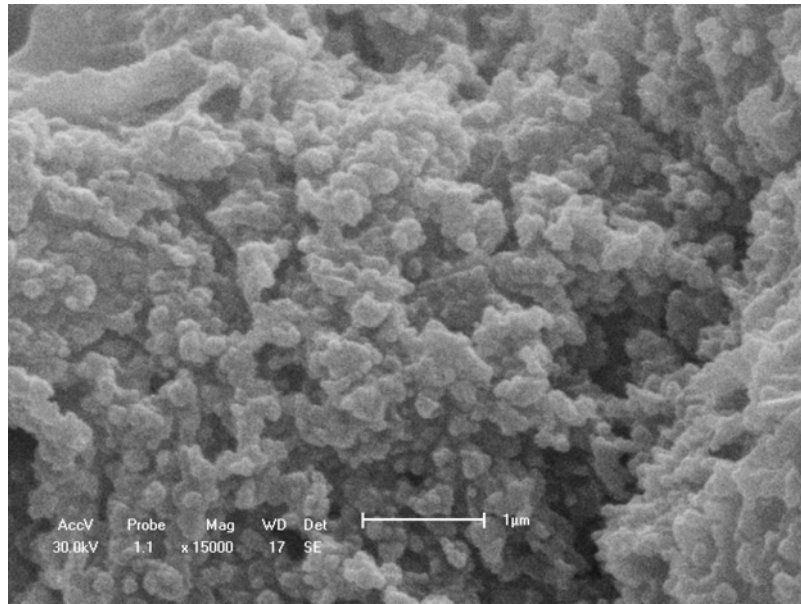


Figura 6: Imagem MEV da amostra LSM20 calcinada a 950°C.

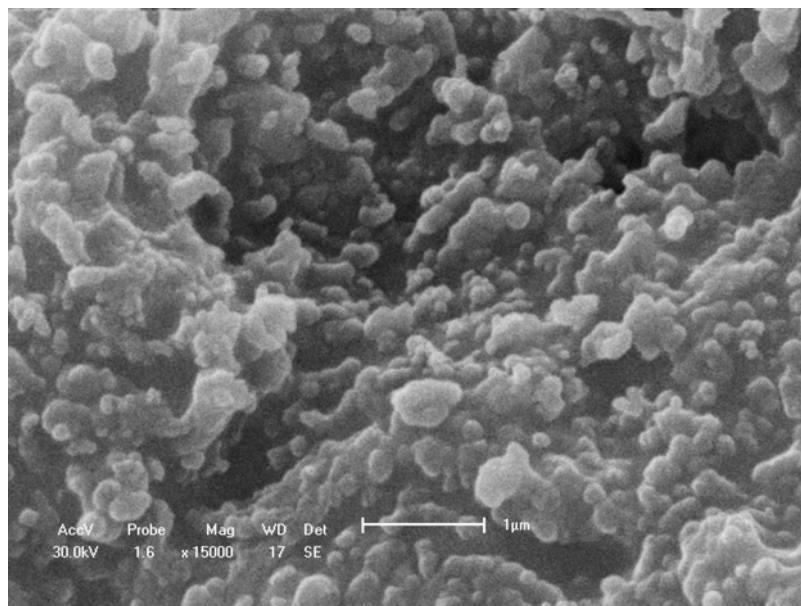


Figura 7: Imagem MEV da amostra LSM22 calcinada a 950°C.

5 CONCLUSÕES

A obtenção dos compostos tipo perovskita foi influenciada pelo percentual de Sr presente na estrutura LaMnO_3 . A amostra com substituição de 22% de La por Sr (LSM22), por apresentar menor teor de voláteis, ou seja, menor perda de massa associada à eliminação de compostos intermediários, obtenção da fase a menor temperatura e área de superfície específica maior, quando comparado com o LSM20 (substituição de 22% de La por Sr), torna-o mais interessante para sua utilização como cátodo, uma vez que o processo eletrocatalítico presente nas células a combustíveis de óxido sólido é fortemente dependente das características superficiais e fases atuantes durante o funcionamento da mesma. O método de síntese, também se mostrou eficaz para a obtenção da fase perovskita, conforme observado nos difratogramas, principalmente para a amostra LSM22 que foi monofásica.

6 BIBLIOGRAFIA

- [1] CERDA, L.A.G., MONTEMAYOR, S.M., “Synthesis of CoFe_2O_4 Nanoparticles Embedded in a Silica Matrix by the Citrate Precursor Technique”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 294, pp. 43-46, 2005.
- [2] FLORIO, D.Z., FONSECA, F.C., MUCCILLO, E.N.S., MUCCILLO, R., “Materiais Cerâmicos para Cellars a Combustível”, *Cerâmica*, v. 50, pp. 275-290, 2004
- [3] GHOSH, A., SAHU, A.K., GULNAR, A.K., SURI, A.K., “Synthesis and Characterization of Lanthanum Strontium Manganite”, *Scripta Materialia*, v. 52, pp. 1303-1309, Feb. 2005
- [4] GOLDWASSER, M.R., RIVAS, M.E., PIETRI, E., PÉREZ-ZURITA, M.J., CUBEIRO, M.L., GRIVOBAL-CONSTANT, A., LECLERCQ, G., “Perovskites as Catalysts Precursors: Synthesis and Characterization”, *Journal of Molecular Catalysis*, v. 228, pp. 325-331, Nov. 2005.
- [5] LIU, Z., LÜ, Z., HUANG, X., XU, D., SUI, Y., MIAO, J., HE, T., DONG, D., ZHU, R., LIU, Y., SU, W., “Formation and Characterization of $\text{PrGa}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ Synthesized by a Citric Acid Method”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 393, pp. 274-278, Nov. 2005.
- [6] SILVA, P.R.N., “Emprego de Óxidos tipo Perovskita nas Oxidações do Propano e CO”, *Química Nova*, v. 27, n. 1, pp. 35-41, Sep. 2004
- [7] TANAKA, H., MISONO, M., “Advances in Designing Perovskite Catalysts”, *Solid State & Materials Science*, v. 5, pp. 381-387, 2001.