

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA SÍNTESE DO CROMITO DE LANTÂNIO

Ricardo V. Fornari; Solange Silva; Sonia R. H. Mello Castanho

Travessa R, 400 – Cidade Universitária – São Paulo – SP – CEP: 05508-840

Email: srmello@net.ipen.br

IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

CNEN – Comissão Nacional de Energia Nuclear

RESUMO

O cromito de lantânio (LaCrO_3) é um dos materiais que apresentam grande potencial para utilização em interconectores de células a combustível de óxidos sólidos (SOFC), devido às suas propriedades tais como boa compatibilidade química com outros componentes e boa condutividade elétrica. Este trabalho apresenta os estudos realizados na síntese do cromito de lantânio segundo duas rotas distintas: (i) a partir da mistura de óxidos de lantânio e de cromo, utilizando-se o concentrado de terras raras obtido no IPEN e, (ii) a partir de reações por combustão em presença de uréia, com e sem a adição de cobalto. Os pós obtidos foram caracterizados analisando-se a morfologia (MEV), as fases formadas (DRX) e comportamento de retração do pó compactado com a temperatura (Dilatometria). Os resultados preliminares obtidos mostram que os dois métodos são adequados para a síntese de cromito de lantânio com tamanho de partículas submicrônicas e com bom comportamento de sinterização.

Palavras-chaves: LaCrO_3 , síntese de pós, reação por combustão, SOFC, interconector.

INTRODUÇÃO

Células a combustível são sistemas conversores de energia química em energia elétrica e térmica, através de reações eletroquímicas. Dentre as principais vantagens oferecidas por essa tecnologia, destacam-se o baixo impacto ambiental, a alta eficiência de conversão e a durabilidade^[1]. A expectativa é de que em alguns anos essa tecnologia, que é capaz de alcançar emissão zero de poluentes, esteja presente em automóveis, residências e indústrias^[2].

As células a combustível 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 passagem de corrente elétrica. Diversas células são interligadas por um interconector, aumentando a capacidade de geração do sistema.

As células a combustível de óxido sólido (SOFC), também denominadas por células a combustível de altas temperaturas (HTFC), são consideradas bastante promissoras para aplicações de alta potência, incluindo por exemplo estações de geração de energia de grande escala industrial^[3]. As SOFC utilizam um óxido sólido como eletrólito, usualmente a zirconia-ítria estabilizada, devido à sua boa condutividade iônica a temperaturas da ordem de 1000°C.

O Cromito de Lantânio (LaCrO_3) é um candidato promissor para material interconector neste sistema, devido à sua alta estabilidade química em ambos ambientes oxidante e redutor, boa condutividade elétrica (tipo-p) e coeficiente de expansão térmica semelhante ao dos demais componentes^[4].

Devido à sua alta estabilidade, a densificação do LaCrO_3 dificilmente ocorre sem o auxílio de pressão assistida e atmosfera redutora. Torna-se necessário então o uso de aditivos de sinterização auxiliares no processo de densificação. Entretanto, a presença de aditivos pode vir a interferir nas propriedades elétricas do LaCrO_3 . Os aditivos devem, então, viabilizar a sinterização do material sem interferir nas propriedades elétricas deste.

Neste trabalho são estudadas duas rotas distintas para a obtenção do LaCrO_3 e a influência da adição de cobalto no comportamento de sinterização do composto. Na literatura o cobalto é indicado como aditivo de sinterização por auxiliar a densificação

do LaCrO_3 em temperaturas menores. Em função da concentração de Co utilizada, este aditivo poderá contribuir para a formação de solução sólida com o LaCrO_3 ou possibilitar a formação do LaCoO_3 , de estrutura cristalina similar ao anterior^{[4],[5]}.

As rotas de síntese estudadas foram mistura de óxidos e reação por combustão. São reportadas comparações entre os pós obtidos quanto a caracterizações morfológicas e microestruturais.

MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo da síntese de cromito de lantânio foi realizado seguindo duas rotas distintas: - síntese a partir da mistura de óxidos (Rota I) e, - síntese a partir de reações por combustão (Rota II).

Na Rota I utilizou-se como material de partida o óxido de cromo (Cr_2O_3) da Vetec, Brasil; óxido de cobalto (CoO), da Aldrich, EUA, e um concentrado de terras raras obtido no IPEN, com 85% de La_2O_3 e outros óxidos de terras raras como componentes minoritários.

Os óxidos foram misturados em concentrações estequiométricas, em um almofariz de ágata, utilizando-se álcool isopropílico, e tomando-se o cuidado de se realizar várias misturas e secagens consecutivas (mínimo 3 vezes), para assegurar maior homogeneidade. A secagem final desta mistura foi realizada na temperatura de 80°C por 24 horas, seguida de classificação em peneira (<35 μm). Para a síntese do cromito de lantânio utilizou-se a temperatura de 800°C^[5], variando-se o tempo nesta temperatura em 4 e 6 horas.

Na Rota II foram utilizados os reagentes da Aldrich, EUA: nitrato de lantânio ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99,99%); nitrato de cromo ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 98%) e nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%). Como combustível para a reação, utilizou-se uréia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), da Nuclear Química, Brasil. A proporção da mistura inicial foi calculada de acordo com as valências dos elementos reativos de modo a fornecer a relação [oxidante (O) / combustível (F)] = 1^{[6],[7]}. Após a mistura dos reagentes com a formação de um líquido viscoso, esta solução foi submetida ao aquecimento em uma manta aquecedora (temperatura máxima 600°C). O acompanhamento da temperatura foi realizado com termômetro até a temperatura de 300°C, onde se observou o início de escape de gases. Como a reação de combustão é extremamente exotérmica e, depende da

quantidade de combustível que se adiciona ao sistema, estudou-se a influência da variação da concentração de uréia em função dos produtos de reação.

As adições de cobalto foram realizadas tendo como base de cálculo a reação (1), com $X = 0,15$ e $X = 0,30$. As amostras assim obtidas receberam o nome de LC15 e LC30, respectivamente.



Os produtos obtidos em ambos métodos foram analisados utilizando-se difratometria de raios-X (DRX) para identificação das fases formadas; microscopia eletrônica de varredura (MEV) para análise morfológica dos pós obtidos e dilatometria, para estudo do comportamento de retração do composto formado com as diversas concentrações do aditivo.

Para o ensaio de dilatometria, as amostras dos pós sintetizados após a desaglomeração e secagem prévia, foram conformadas pastilhas cilíndricas com 7,0mm de diâmetro e altura entre 10,0 e 12,0mm. Os ensaios de dilatometria foram realizados aquecendo-se as amostras com velocidade de aquecimento de 10 °C/min., até a temperatura de 1500°C, seguido de resfriamento até a temperatura ambiente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os produtos de reação obtidos pela Rota I, onde se utilizou tempos distintos de síntese, apresentaram predominantemente a formação de LaCrO_3 , como mostram os difratogramas da Figura 1. Como se observa, o LaCrO_3 é formado a 800°C já num tempo de tratamento de 4 horas. Entretanto, observa-se também, que um tempo maior de reação (6 horas) favorece a sua formação.

A Figura 2 apresenta as micrografias referentes aos pós obtidos pela Rota I utilizando-se tempos de reação de 4 horas (Figura 2 a) e 6 horas (Figura 2 b). Comparando-se as Figuras 2a e 2b, observa-se que não ocorreram diferenças significativas tanto na morfologia como no tamanho de partículas. Interessante destacar que as demais terras raras presentes no concentrado de lantânio utilizado neste estudo, não formaram fases secundárias que poderiam concorrer com a síntese do

LaCrO₃. Provavelmente, estas terras raras podem interferir no comportamento elétrico de cromito de lantânio, como será futuramente estudado.

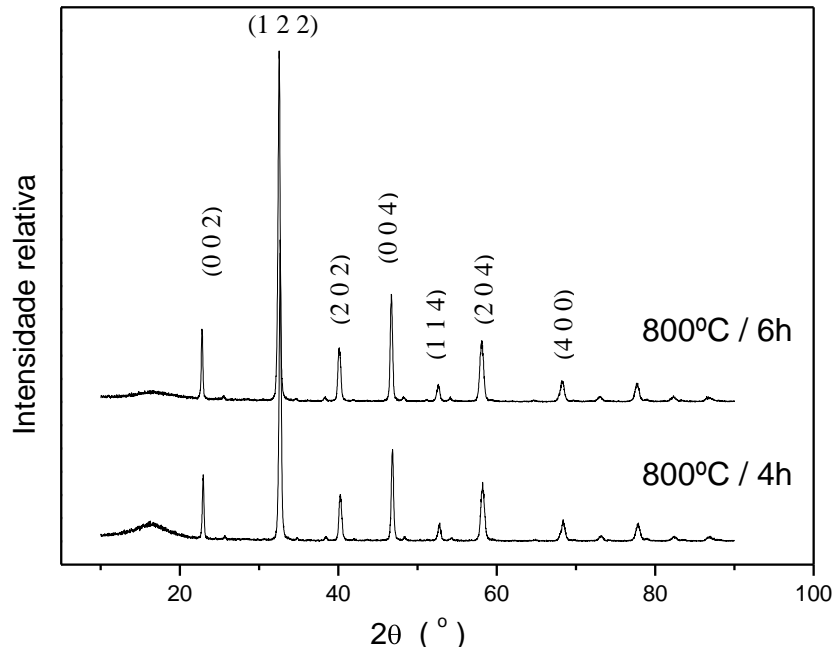
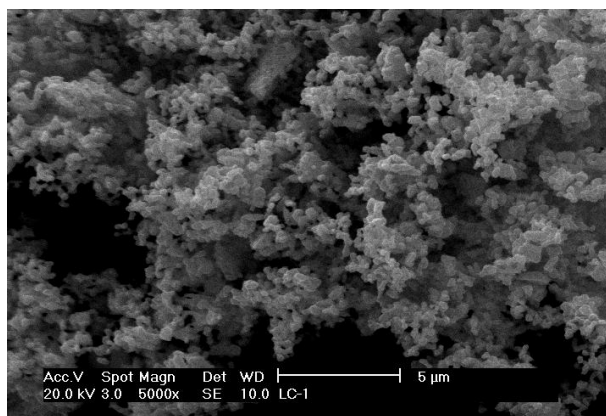
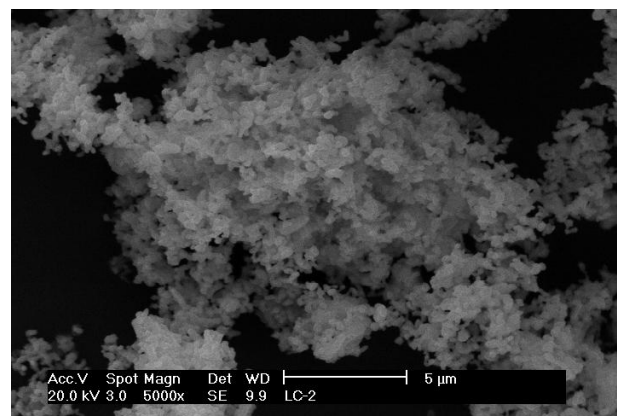


Figura 1: Difratogramas dos pós obtidos a partir de amostras sintetizadas pela Rota I, apresentando os picos indexados como LaCrO₃



(a)



(b)

Figura 2: Micrografias de amostras obtidas pela Rota 1, sintetizadas na temperatura de 800°C, por (a) 4h; (b) 6h.

Na Rota II, ou seja, obtenção de cromito de lantânio pela reação de combustão, observou-se durante o aquecimento que a mistura reagente entra em ebulição na temperatura de 300°C. Em seguida, com o aumento da liberação de gases nitrosos, tem início a reação exotérmica que ocorre com alta incandescência e presença de chamas^[8]. A esponja resultante é frágil, de cor cinza esverdeada.

Os ensaios realizados com as concentrações de uréia 6:1 (50% em excesso) e 8:1 moles (100% em excesso), em relação ao $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, mostraram que a concentração deste combustível influencia no produto final. Na Figura 3 são apresentados os difratogramas resultantes de amostras sintetizadas segundo este método, utilizando-se as relações 8:1 (Figura 3a) e 6:1 (Figura 3b). Observa-se que a formação de cromito de lantânio ocorreu apenas quando foi utilizado um excesso de 100% sobre a composição calculada para a reação. Mantendo-se as mesmas condições de reação, reduzindo a concentração de uréia para um excesso de 50%, a síntese de cromito não ocorreu, porém de acordo com o difratograma apresentado, observa-se uma tendência à formação de compostos tais como La_2CrO_6 .

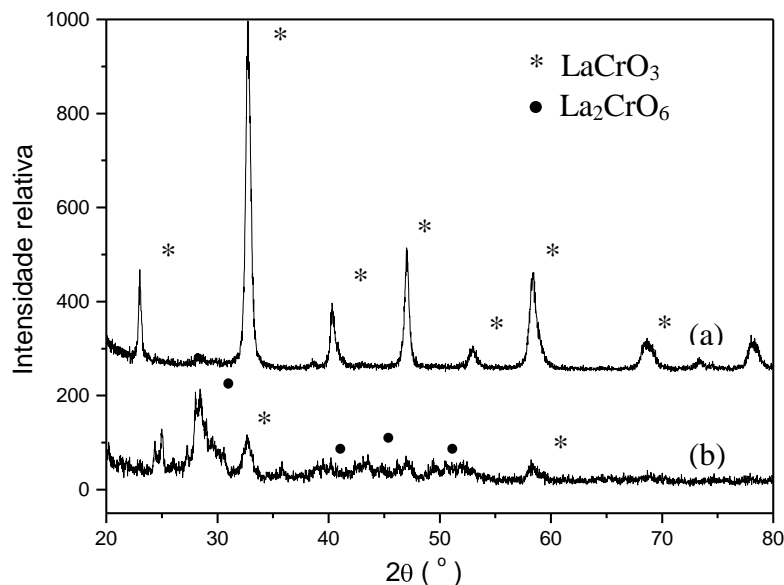


Figura 3: Difratogramas obtidos a partir de amostras sintetizadas pela Rota II, utilizando-se as seguintes relações de uréia: $\text{La}(\text{NO}_3)_3$: 8 : 1 (a); 6 : 1 (b).

Uma vez determinada a concentração de uréia necessária para a reação, realizou-se as adições de Co na forma de CoNO_3 de acordo com as composições

calculadas no procedimento experimental. As amostras denominadas LC15 e LC30. Observou-se que a adição de Co nas proporções estudadas não alterou o comportamento da reação de síntese. Os difratogramas de raios-X obtidos para ambas composições não apresentaram diferenças significativas. O mesmo comportamento foi observado na morfologia dos pós resultantes. Para ambas composições, as amostras analisadas por MEV apresentaram tamanho de partículas muito finos, da ordem de nanômetros e, praticamente com a mesma morfologia (Figuras 4a e 4b). Estes resultados mostram que o Co nas concentrações estudadas não influencia nas características finais do pó de cromito obtido.

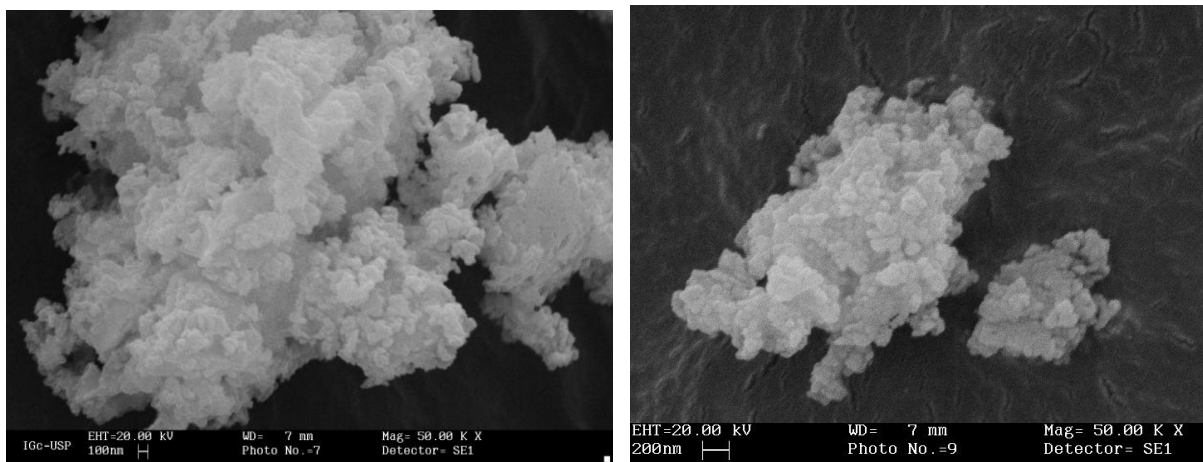


Figura 4: Micrografias das amostras referentes às composições LC-15 (a) e LC-30 (b), obtidas a partir da Rota II.

Entretanto, comparando-se os difratogramas obtidos para o LaCrO_3 puro e para a composição LC30 (Figura 5), observa-se que ocorre um deslocamento dos picos resultantes na composição LC30 em relação ao cromito de lantânio puro, indicando que o Co provavelmente está participando da formação de uma solução sólida com o cromito de lantânio.

Nos ensaios de dilatométrica observou-se que o início da retração ocorre em torno da temperatura de 1000 °C. Os resultados de retração obtidos para as composições LC15 e LC30 após os ensaios de dilatométrica foram de 16,68% e de 17,06%, respectivamente. Mesmo sem patamar de sinterização, observou-se neste ensaio que maiores adições de cobalto conduzem a uma maior retração e, conseqüentemente, favorecem uma maior densificação.

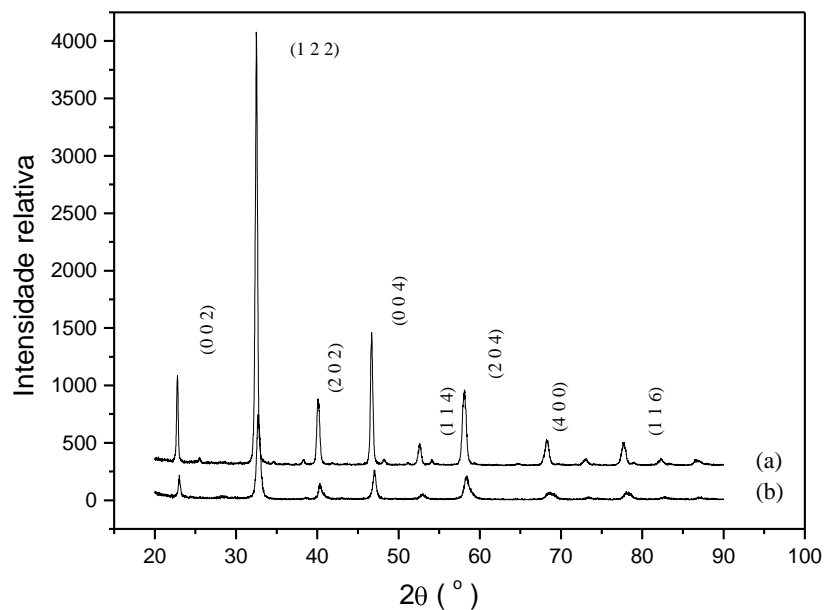


Figura 5: Difratomogramas obtidos a partir de amostras sintetizadas pela Rota I (a) e pela Rota II (b), apresentando os picos indexados de LaCrO₃.

CONCLUSÕES

O estudo das distintas Rotas permite concluir que o LaCrO₃ pode ser obtido tanto pela mistura de óxidos como pela reação por combustão. Na mistura de óxidos o cromito de lantânio foi obtido após 6 horas de tratamento térmico na temperatura de 800°C. O concentrado de terras-raras obtido no IPEN a partir de matéria prima nacional revelou-se adequado para ser utilizado na síntese do LaCrO₃. Segundo a Rota de reação por combustão o LaCrO₃ foi obtido após a utilização de uréia com um excesso de 100% em relação ao valor calculado para a mistura. Os pós obtidos pelas duas Rotas estudadas apresentaram tamanho de partículas submicrônicas e homogêneas, refletindo em um bom desempenho nos ensaios de retração linear, quando se adiciona o Co. A adição de cobalto para X = 0,30 demonstrou um melhor comportamento de densificação, não apresentando a formação de fases secundárias.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESP, ao CNPq/PIBIC pela bolsa de iniciação científica, e aos laboratórios de raios-X, microscopia eletrônica e de análises térmicas do IPEN.

REFERÊNCIAS

1. N. Q. Minh. Ceramic Fuel Cell, J. Am. Ceram. Soc., V. 76, 3, p.563 – 588, 1993.
2. A. J. Appleby; A. C. Lloyd; C. K. Dyer; Scientific American, Julho, 1999.
3. Fuel Cells 2000 – <http://www.fuelcell.org>
4. M. R. Morelli, B. Derby, Liquid Phase Sintering of Perovskite, D. Phil Thesis, University of Oxford, United Kingdom, 1995.
5. M. R. Morelli, B. Derby, Combustion Synthesis of LaCrO₃ Powders, Cerâmica, 42 (276), p. 435.
6. M. R. Morelli, B. Derby, Anais do 12º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Águas de Lindóia, S.P., Dezembro de 1996, p.418.
7. S. S. Manoharan, K. C. Patil. Combustion Synthesis of Metal Chromite Powders, J. Am. Ceram. Soc., 75 [4] 1012-15 (1992).
8. V. C. Souza, R. H. Kiminami, M. R. Morelli, Anais do 41º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo, S.P., Junho de 1997, Vol. 2, p. 873.
9. M. R. Morelli, B. Derby, Anais do 12º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Águas de Lindóia, S.P., Dezembro de 1996, p.414.



CONTRIBUTION TO THE STUDY OF LANTHANUM CHROMITE SYNTHESIS

ABSTRACT

The lanthanum chromite (LaCrO_3) is one of the materials that presents a great potential for use in solid oxide fuel cells (SOFC) interconnectors due to its properties such as good chemical compatibility with other components and good electric conductivity. This work presents the study of the synthesis of the lanthanum chromite according to two different routes: starting from the mixture of lanthanum and chromium oxides, using the concentrate of rare earths obtained in IPEN, and starting from the combustion reaction in the urea presence urea, with and without the cobalt additions. The obtained powders were characterized for morphology analysis (SEM), the formed phases (XRD) and linear retraction (dilatometry) determinations. The preliminary results obtained show that the two methods are appropriate for the synthesis of LaCrO_3 , with submicrons particles size and good sintering behavior.