



INFLUÊNCIA DAS VARÁVEIS DE PROCESSO NAS CARACTERÍSTICAS DOS PÓS DE LaCrO_3 DOPADO COM Sr E Co OBTIDOS POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO

L.F.G, Setz⁽¹⁾; S.S, Lima⁽¹⁾; R.R, Oliveira⁽¹⁾; S.R, Mello Castanho⁽¹⁾
Travessa R, 400 – Cidade Universitária – CEP 05508-900 – São Paulo – SP.-
srmello@ipen.br

(1) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN)

RESUMO

A síntese do LaCrO_3 pela rota de reação por combustão apresenta particular atrativo por ser um método simples, rápido e, relativamente econômico que, permite a obtenção de pós finos e com boa homogeneidade química. Entretanto os pós resultantes deste processo apresentam, em geral, uma certa resistência à densificação nos processos usuais de sinterização. Ainda que os mecanismos pelos quais ocorrem as reações de síntese não sejam totalmente esclarecidos, se faz necessário a realização de estudos que tenham como meta aumentar a reatividade de tais materiais. Neste trabalho estuda-se a influência de variáveis tais como a concentração de uréia e de tratamentos térmicos posteriores sobre área de superfície específica dos pós obtidos, com e sem a utilização de dopantes. Verifica-se que estas variáveis influenciam na área de superfície específica (BET) e na morfologia dos pós obtidos.

Palavras-Chave: cromito de lantânio, reação por combustão, interconector, SOFC

INTRODUÇÃO

A Reação de Combustão utilizada para a síntese de pós é um método que traz como principal vantagem a possibilidade de se obter pós cerâmicos com tamanho de partículas da ordem de nanômetros e com boa homogeneidade de composição. É considerado um processo rápido, simples e econômico⁽¹⁾. Ele parte de uma mistura de reagentes facilmente oxidáveis (nitratos, sulfatos, carbonatos, entre outros) e um combustível orgânico (uréia, carboidrazina, hidrazina maleica, etc.), que age como reagente redutor. A solução é aquecida até a ebulição seguida de auto-ignição, ocorrendo uma reação rápida e auto-sustentável. Durante a reação, uma grande quantidade de produtos gasosos é liberada, com formação de chamas e atingindo



temperaturas da ordem de 1000°C. As reações a partir de misturas de nitratos metálicos com uréia, usualmente, não são explosivas. A uréia apresenta baixo custo e produz temperaturas mais altas, tornando-se atrativa ao processo de síntese ⁽²⁾.

A base da técnica de síntese de pós pela reação de combustão deriva de conceitos termodinâmicos usados no campo de propelentes e explosivos. De modo a facilitar este cálculo, Jain e colaboradores⁽³⁾ propôs um método simples de cálculo do caráter oxidante ou redutor de uma mistura que, quando extrapolado, para uma forma mais simplificada permite a utilização para materiais cerâmicos. Manoharan e colaboradores⁽⁴⁾ em seus estudos observaram a influência da uréia em algumas características dos pós produzidos. A utilização de uréia neste estudo proporcionou após a reação, uma menor porosidade, pois este combustível produz menor quantidade de gás por mol de combustível (1 mol de uréia = 4 mol de gases). A porosidade está diretamente relacionada à quantidade de gases que escapam durante a reação de combustão, esses gases dissipam calor impedindo a sinterização dos pós. Desse modo, as misturas contendo uréia apresentam uma maior tendência a sinterização simultânea ao processo de síntese dos pós ⁽¹⁾.

Os nitratos metálicos são os sais mais usados para a síntese pela rota de reação por combustão por serem solúveis na água, e por apresentarem em geral, baixas temperaturas de decomposição, garantindo uma boa homogeneidade da solução. Estudos mostram que, apesar de ser um método rápido e simples de síntese, durante a reação de combustão propriamente dita ocorre a formação de uma série de compostos intermediários complexos difícil de serem representados por uma única reação química ⁽⁵⁾.

O cromito de lantânio (LaCrO_3) é um dos materiais que têm recebido particular atenção para aplicações como interconector em células a combustível de eletrólitos sólidos (SOFC), por apresentar propriedades únicas, tais como boa compatibilidade química com outros componentes, boa condutividade elétrica (tipo-p) e estabilidade no ambiente das células a combustível⁽⁶⁾. Entretanto, o cromito de lantânio é difícil de ser sinterizado até elevados valores de densidade devido a sua alta estabilidade química sendo necessário a adição de elementos dopantes/aditivos que favoreçam esse



processo. Por outro lado, a presença destes aditivos na estrutura do cromito de lantânio, pode influenciar as propriedades intrínsecas, deste material, tais como, seu coeficiente de dilatação térmica, sua condutividade elétrica entre outras.

Este trabalho apresenta os resultados preliminares sobre um estudo da influência de algumas variáveis do processo de síntese por reação de combustão na morfologia do pó de cromito de lantânio tais como a concentração de uréia, concentração de aditivos e temperatura de tratamento após síntese.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a síntese de cromito de lantânio e cromito de lantânio dopado com estrôncio e com cobalto utilizou-se como materiais de partida o nitrato de cromo (III), nitrato de lantânio, nitrato de estrôncio e nitrato de cobalto (II), todos de alta pureza (Aldrich). Os reagentes foram misturados em proporções estequiométricas, visando obter cromito de lantânio puro (LaCrO_3). Com o objetivo de se estudar a influência dos aditivos Sr e Co, nos pós de cromito de lantânio após a síntese, preparou-se composições com estrôncio ($\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{CrO}_3$), com cobalto ($\text{LaCo}_{0,10}\text{Cr}_{0,90}\text{O}_3$) e uma composição composta com os dois dopantes simultaneamente ($\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{Co}_{0,90}\text{Cr}_{0,10}\text{O}_3$). Para cada composição estudada, os reagentes foram homogeneizados em meio aquoso, com simultânea adição de uréia (Nuclear, PA), como combustível da reação. A influência da concentração de uréia foi estudada utilizando-se a relação estequiométrica molar La/uréia = 1:4 e excesso de uréia até a relação 1:7. As soluções com os reagentes e a uréia foram aquecidas lentamente acompanhadas de evaporação até o início da reação. As sínteses foram realizadas em cuba “pirex” envolta em manta térmica com controle de temperatura. A possível formação de novas fases foi verificada utilizando-se a técnica de difratometria de raios X (DRX). O aspecto das esponjas resultantes foi observado utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV) (Philips mod. XL30) e as densidades foram determinadas utilizando-se picnômetro a gás (Micromeritic, modelo 1330). Os pós obtidos a partir das distintas composições foram submetidos a tratamentos térmicos



posteriores afim de se estudar a influência da temperatura de tratamento no estado de agregação das partículas. Pois em estudos anteriores⁽⁷⁾, tem se observado a formação de uma fina película na superfície das partículas que pode estar relacionada com a reação incompleta ou início de sinterização. Neste estudo as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos posteriores à síntese com o objetivo de se verificar possíveis alterações na superfície ou estado de agregação dos pós com o aumento da temperatura de tratamento. Este comportamento foi cuidadosamente analisado acompanhando-se as variações da área de superfície específica (BET), com a temperatura para cada composição preparada. As temperaturas utilizadas variaram de 500 e 900°C (em forno tipo mufla), mantendo-se o tempo constante igual a 1 hora para cada temperatura de tratamento. As análises de BET foram realizadas utilizando-se o equipamento Quanta Chrome mod. Nova1000 Degasser.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 mostra os resultados da variação da área de superfície específica em função da concentração de uréia utilizada para a reação. Iniciando-se a reação com a composição estequiométrica e, aumentando-se para concentrações maiores observa-se que a área de superfície específica determinada para a amostra de pó usando os valores estequiometricamente calculados foram menores do que os encontrados quando excesso de uréia foi utilizado. Entretanto observa-se que há um intervalo ótimo e que para adições maiores de combustível, os valores de área de superfície específica tende a diminuir. Nas condições ensaiadas os melhores valores de área de superfície específica foram encontrados quando se utilizou um excesso de 1:4 a 1:5 de uréia.

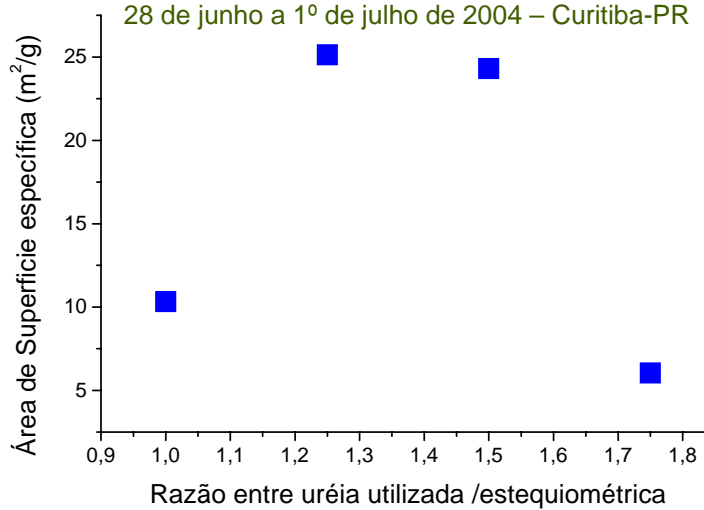


Figura 1. Área superficial específica em função da variação molar La/uréia em relação à estequiométrica.

Na figura 2 são apresentados os valores de distribuição de tamanho de partículas determinados a partir de amostras preparadas com as distintas concentrações de combustível. Como se observa ocorreu duas classes de distribuição de tamanho. Os menores valores foram identificados quando se utilizou relações de 1:4 e 1:5 de La/uréia mol. Para este estudo estabeleceu-se a relação La/uréia 1:4 molar.

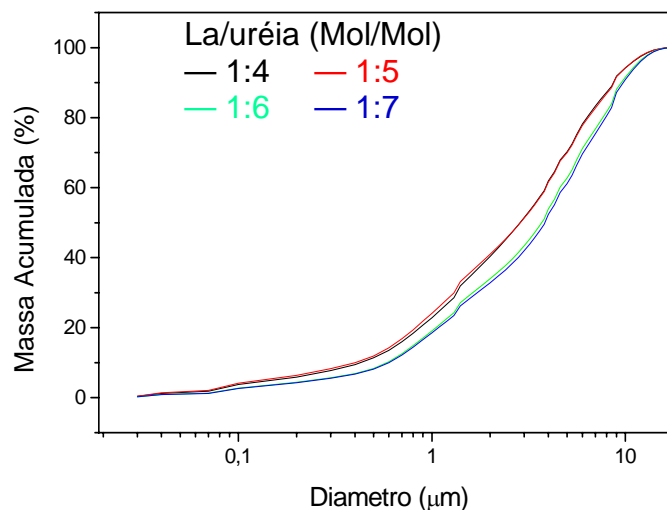


Figura 2. Curvas de distribuição granulométrica obtidas para as amostras de cromito de lantânio sintetizado a partir das relações molares La/uréia de 1:4, 1:5, 1:6, 1:7.

A influência dos aditivos/dopantes na densidade e área de superfície específica dos pós foi analisada para as composições apresentadas na Tabela I, onde o LC aparece também, sem dopagem, para fins comparativos. Nesta

tabela, também são apresentados, os valores de densidade determinados utilizando-se picnometria a gás. Observa-se que estes valores diminuem à medida que as espécies Cr e La são substituídas por Co e Sr gerando provavelmente, unidades estruturais com maior volume (Co) ou como menor peso molecular (Sr).

Tabela I. Densidade dos pós após sínteses (picnometria a gás).

Símbolo	Composição	Densidade dos pós (g/cm ³)
LC	LaCrO ₃	6,14±0,01
LCCo10	LaCr _{0,90} Co _{0,10} O ₃	5,92±0,01
LCSr 20	La _{0,95} Sr _{0,20} CrO ₃	5,03±0,01
LS20CCo10	La _{0,80} Sr _{0,20} Cr _{0,90} Co _{0,10} O ₃	4,97±0,01

A figura 3 apresenta os difratogramas de todas as composições obtidas. Nestes espectros observa-se a presença apenas de cromito de lantânio (LaCrO₃). Não foi observado pico relativo às outras fases cristalinas. Entretanto, percebe-se que a intensidade dos picos para a amostra LS20CCo10 é menor quando comparada com as demais, indicando provavelmente que o grau de cristalização para esta amostra é menor do que o das outras composições estudadas.

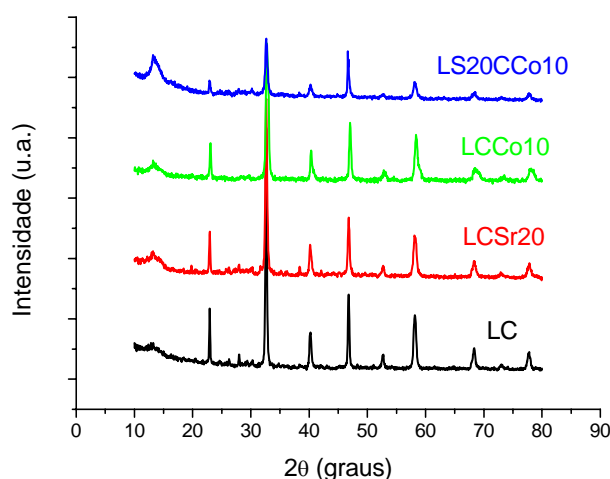


Figura 3. Espectros de difração de raios X (DRX) obtidos a partir das composições LC, LCSr20, LCCo10, LS20CC010 como obtidos.



Os resultados de BET determinados após os tratamentos térmicos são apresentados na Tabela II. Como se observa, os valores mostram que em geral, a área de superfície específica diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Para a amostra LC ocorre um ligeiro aumento na área de superfície específica, após tratamento a 500°C, que pode estar relacionado à contribuição da temperatura para facilitar o estado de desagregação das partículas. Para o cromito dopado, ou seja, para as composições LCSr20, LCCo10, LS20CCo10, ocorreu uma redução nos valores de BET com o aumento da temperatura de tratamento. Esta redução pode ser atribuída a mecanismos de formação de contato (pescoços) entre as partículas que já podem estar atuando nestes níveis de temperatura para partículas submicrônicas. Observa-se que, para as mesmas condições de ensaio (tempo e temperatura), as variações nos resultados de BET para as composições LCCo10 e LCSr20 se somam quando o Sr e o Co são adicionados, simultaneamente, como na amostra LS20CCo10. As amostras preparadas com dopantes apresentam maiores valores de BET e também maior taxa da redução da área de superfície específica com o aumento da temperatura de tratamento.

Tabela II. Área de superfície específica (m²/g) determinada após tratamentos térmicos a 500, 700 e 900°C.

Temperatura (°C)	LC	LCCo10	LCSr20	LS20CCo10
Como obtido	5,28 ±0,03	11,81 ±0,04	12,31 ±0,054	13,98 ±0,05
500	5,51 ±0,05	11,51 ±0,03	10,32 ±0,04	13,51 ±0,05
700	4,93 ±0,03	10,50 ±0,04	8,32 ±0,04	9,83 ±0,04
900	2,98 ±0,03	4,57 ±0,03	4,06 ±0,04	4,02 ±0,01

A figura 4 mostra a variação do BET dos pós estudados quando submetidos a diferentes temperaturas de tratamento térmico. Observa-se nesta figura que a composição contendo simultaneamente Sr e Co apresentou maior área superficial entre todas as amostras obtidas. E também que a presença de dopantes aumenta o valor da área superficial. Todas as

composições tendem a redução de seu valor quando se aumenta a temperatura, indicando uma tendência a sinterização.

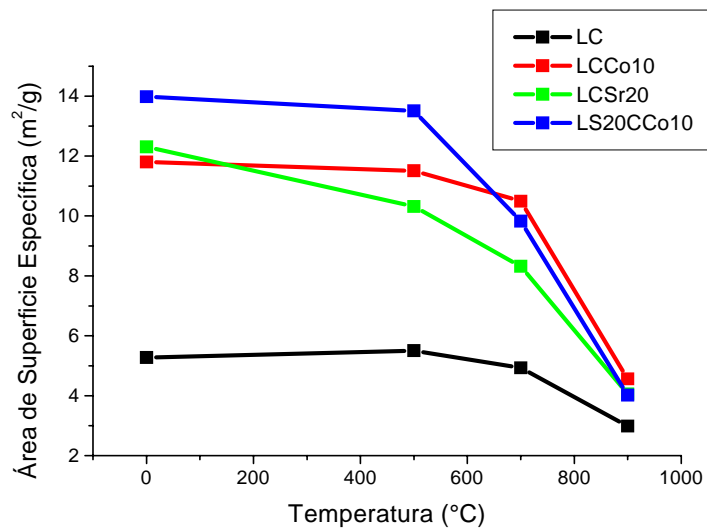
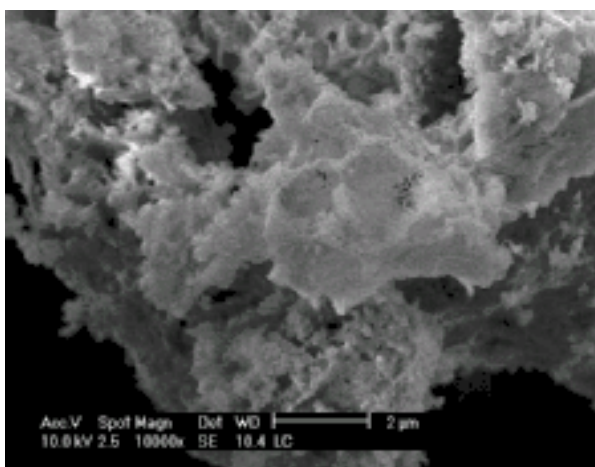
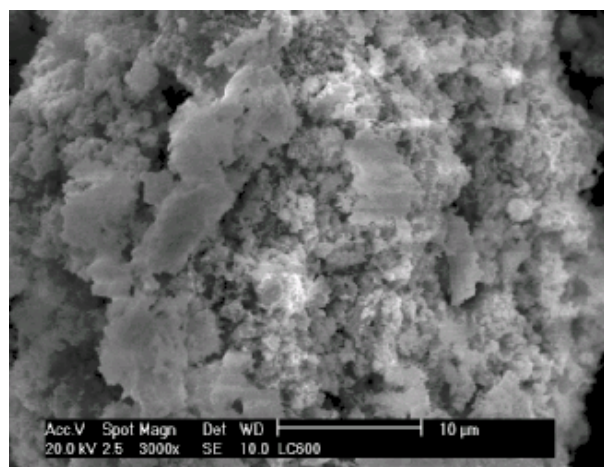


Figura 4. Variação da área de superfície específica dos pós obtidos em função da temperatura de tratamento térmico.

A figura 5 apresenta as micrografias, onde se observa o aspecto das esponjas como obtidas, com tamanho reduzido de partículas. As figuras 5a e 5b correspondem as amostras LC sem tratamento térmico e tratada a 600°C, respectivamente. Comparando-se as micrografias antes e após os tratamentos térmicos, não se observa diferença significativa nos agregados analisados. Por outro lado, as partículas continuam bastante finas não apresentando crescimento significativo. A variação de BET neste caso pode ser atribuída a um aumento do estado de agregação entre elas.



(a)



(b)

Figura 5. Aspecto das esponjas de Cromito de Lantânio (LC) sem tratamento térmico (a) e submetida a 600°C(b).

Comparando-se a micrografia apresentada na figura 5a com a figura 6 que se refere à amostra LS20CCo10, tratada nas mesmas condições, observa-se que neste caso, os agregados apresentam-se mais dispersos. O mesmo comportamento foi observado nos valores de BET apresentados na Tabela II.

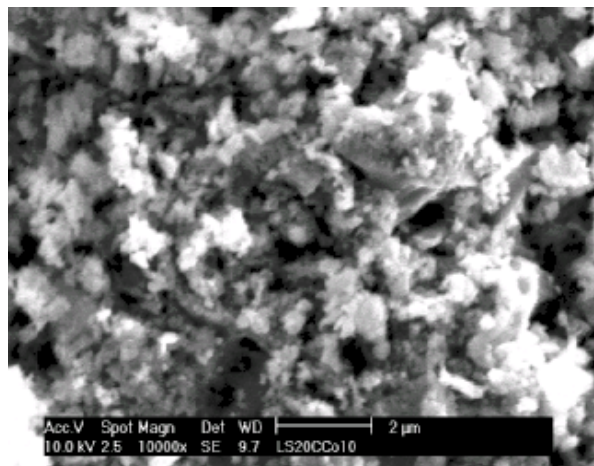


Figura 3. Micrografia obtida a partir da composição LS20CCo10 (MEV).

CONCLUSÃO

Nas condições estudadas a relação molar uréia:lantânio igual a 1:4 foi a que resultou no maior valor de área de superfície específica da ordem de 25 m²/g e tamanho médio de partículas inferior a um micrometro.

A utilização de uma etapa posterior de tratamento térmico para o aumento do estado de desagregação das partículas visando aumentar a reatividade dos pós foi observada somente para o cromito de lantânio puro e para temperatura de tratamento de 500°C. Para as composições dopadas este comportamento não foi observado para nenhuma temperatura de tratamento. Provavelmente esta contribuição ocorra em temperaturas mais baixas uma vez que estes pós com dopagem apresentaram uma maior reatividade quanto ao engrossamento dos agregados (esponjas) resultantes da síntese do



cromito de lantânio. Todas as composições dopadas apresentaram uma redução nos valores de BET com o aumento da temperatura de tratamento. Esta redução foi mais acentuada com a adição simultânea dos dois dopantes.

AGRADECIMENTOS

À CAPES pela concessão da bolsa de mestrado ao aluno Luiz Fernando Grespan Setz. À FAPESP pelos projetos 96/09604-9 e 00/02483-9.

REFERÊNCIAS

1. SOUSA, V. C; Síntese de pós por reação da combustão para a obtenção de varistores de ZnO, Tese de Doutorado; São Carlos; Ufscar, 2000.
2. FERREIRA, H.S., processamento de pós de Al_2TiO_5 Obtidos por reação de combustão, com e sem aditivos, Tese de Doutorado; São Carlos; Ufscar, 2002.
3. JAIN, S.R; ADIGA, K.C; VERNEHER, R.P, A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixture; *Combustion and Flame*, **40**: (1981) 71-79.
4. MANOHARAN, S.S; PATIL, K.C; Combustion synthesis of metal chromite powders; *J. Am. Ceram. Soc.* 75(4)(1992): 1012-1015.
5. BIAMINO, S; BADINI, C; Combustion synthesis of lanthanum chromite starting from water solutions: Investigation of process mechanism by DTA–TGA–MS; *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24** (2004) 3021-3034.
6. MINH, N. O. Ceramic fuel cells. *J. Am. Ceram. Soc.* v. **76** (3) (1993) p. 563-588.
7. FORNARI, R. V; SILVA, S; MELLO CASTANHO S. R. H., Contribuição ao estudo da síntese de cromito de lantânio, Anais do 44º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Pedro, S.P. (Junho de 2000). ref. N. 130-03.



INFLUENCE OF THE PROCESS VARIABLES IN THE CHARACTERISTICS OF THE DOPED LaCrO_3 WITH SR. AND CO OBTAINED FOR COMBUSTION SYNTHESIS

ABSTRACT

The synthesis of the LaCrO_3 for the combustion synthesis route presents particular attractive because is a simple, fast and relatively economic method that, allows the attainment fine powders and with good chemical homogeneity. However the resultants powders of this process they present, in general, a certain resistance to the densification in the usual processes of sintering. Still that the mechanisms for which occur the synthesis reactions total are not clarified, if makes necessary the accomplishment of studies that have as goal to increase the reactivity of such materials. In this work it is studied influence of variables such as the concentration of urea and posterior thermal treatments in the area of specific surface of the obtained powders with and without the use of additives. It is verified that these variables influence in the area of specific surface (BET) and in the morphology of the obtained powders.

Key-words: Lanthanum Chromite, combustion synthesis, interconnector, SOFC.