

# SÍNTESE DE PEROVSKITAS À BASE DE CROMO PELO MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS

Marcela de Paula Ramos e Fabio Coral Fonseca

*Instituto de Pesquisas Energética e Nucleares / Programa Célula a Combustível*

## INTRODUÇÃO

Óxidos com estrutura do tipo perovskita, de fórmula geral  $ABO_3$ , exibem diversas propriedades importantes e podem ser utilizados em diferentes aplicações. Estas cerâmicas por exemplo, podem ser utilizadas como componentes de célula a combustível de óxidos sólidos (SOFC) [1]. Uma SOFC é um dispositivo que converte eletroquimicamente a energia química em eletricidade, com alta eficiência e baixo impacto ambiental [1].

Nas SOFC, já é estabelecida a utilização de perovskitas em catodos (ex:  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ), e interconectores à base de  $LaCrO_3$  [1,2]. Mais recentemente, perovskitas têm sido estudadas como potenciais candidatos para a substituição dos compósitos cerâmica-metal (cermet) à base de  $ZrO_2:Y_2O_3/Ni$ , que é o material mais usado como anodo da SOFC [1,2]. Apesar de ter ótima atividade catalítica e boa condutividade elétrica, o cermet apresenta algumas limitações [1,3]. Entre essas, destacam-se a baixa resistência a ciclos de oxidação-redução e a formação de depósitos de carbono na superfície do Ni [2,3].

Neste cenário, foram apontados óxidos do tipo  $La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$  como materiais alternativos para anodo de SOFC [3]. Estas cerâmicas são estáveis em atmosfera redutora, apresentaram boas propriedades elétricas e catalíticas. Entretanto, ainda se pesquisam composições e microestruturas mais adequadas, pois os materiais desenvolvidos não têm apresentado valores suficientemente altos de condutividade eletrônica, a qual é necessária para uma SOFC de alto desempenho [3].

O método dos precursores poliméricos, ou método dos citratos, consiste na preparação de material cerâmico através da calcinação de resinas obtidas por polimerização de citratos metálicos com etileno glicol. Esse método permite a obtenção de pós finos com uma distribuição homogênea de cátions em nível atômico e, conseqüentemente, amostras com alta qualidade fabricadas em temperaturas

relativamente mais baixas, quando comparadas com o procedimento tradicional de mistura de óxidos no estado sólido[4].

## OBJETIVO

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de cerâmicas com estrutura do tipo perovskita de composição geral  $La_{1-x}Sr_xMn_{1-y}Cr_yO_3$ , com fase única e microestrutura controlada, pelo método dos precursores poliméricos.

## METODOLOGIA

Inicialmente, foi feita uma pesquisa bibliográfica sobre o método dos precursores poliméricos. Em seguida, foram realizados os cálculos estequiométricos para relacionar a quantidade necessária dos materiais de partida: nitratos dos cátions metálicos, ácido cítrico (AC) e etileno glicol (EG).

Paralelamente a esta etapa, e como parte do treinamento de iniciação científica, foram produzidos cadinhos e navículas de alumina pelo método de colagem de barbotina que são usados nos tratamentos térmicos de calcinação e sinterização das amostras preparadas.

Foram preparadas, pelo método dos precursores poliméricos, resinas para duas composições do composto de interesse: resina 1 de composição  $La_{0,5}Sr_{0,5}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$  e a resina 2 ( $La_{0,5}Sr_{0,5})_{0,95}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$ .

A preparação das resinas seguiu o seguinte processo. Primeiramente, foram pesadas as quantidades calculadas de cada sal para a obtenção de 4g do composto, a quantidade de AC a ser consumido no processo e o volume calculado de EG, na proporção 60:40 (AC:EG) em massa. Foi aquecido a 60 °C em um béquer, 150 ml de  $H_2O$  deionizada e, sob agitação, foram adicionados os sais na seguinte ordem: cloreto de manganês tetra hidratado ( $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ), nitrato de cromo nona hidratado ( $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ), nitrato de estrôncio ( $Sr(NO_3)_2$ ), e nitrato de lantânio hexa hidratado ( $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ), sendo que

cada sal foi adicionado somente após a dissolução total do anterior. Após cerca de 5 min, foi adicionado à solução o AC sob agitação constante a 60 °C. Após ~1 h, foi acrescentada ao béquer uma solução homogênea de EG e um excesso de 50% em mol de AC, que foi previamente aquecida a 60 °C e mantida sob agitação por ~20 min. Em seguida, a temperatura do sistema foi aumentada para ~100 °C sob agitação por ~40 min até a obtenção de uma resina viscosa. A resina foi transferida para um cadinho de alumina. As resinas obtidas foram analisadas por meio de análise termogravimétrica (TG) em balança termogravimétrica da marca Shimadzu até 800 °C com razão de aquecimento de 10 °C/min ao ar.

## RESULTADOS

A FIG.1 mostra uma imagem dos cadinhos de alumina, fabricados pela técnica de colagem de barbotina, contendo as resinas obtidas pelo método dos precursores poliméricos.

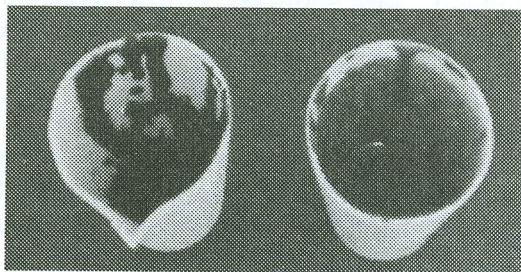


FIGURA 1 - Cadinhos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  preparados pela técnica de colagem de barbotina contendo as resinas poliméricas precursoras do composto  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ .

A FIG.2 mostra a curva de TG da resina 2. Os dados obtidos mostram que a perda de massa da resina precursora ocorre em várias etapas relacionadas a eliminação de água em baixas temperaturas (até ~200 °C) e de orgânicos. A perda de massa mais significativa (~68%) ocorre até ~600 °C. A perda de massa total até 800 °C é de ~75%. Ambas as resinas 1 e 2 apresentaram comportamento similar das curvas de TG.

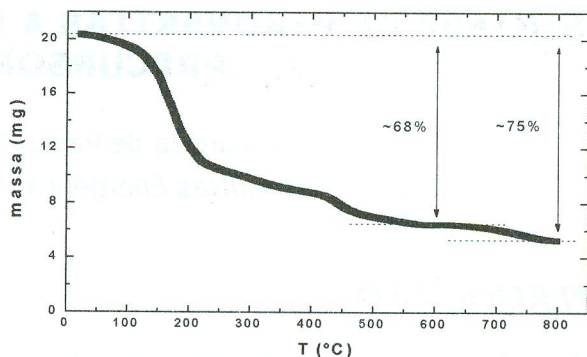


FIGURA 2 - Curva TG da resina 2 precursora do composto  $(\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})_{0,95}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ .

## CONCLUSÕES

Durante esta etapa do trabalho, de abril a setembro de 2005, foram realizadas a pesquisa bibliográfica, a fabricação de cadinhos de alumina e a preparação de resinas do composto  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$  pelo método dos precursores poliméricos. Os cadinhos e navículas de alumina apresentaram boa resistência mecânica após sinterização, e foram usados na calcinação das resinas precursoras. As análises termogravimétricas permitiram avaliar a faixa de temperatura para a calcinação das resinas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Minh, N.Q., J. Am. Ceram. Soc., 76, 563-88, 1993.
- [2] de Florio, D.Z., Fonseca, F.C., Muccillo, E.N.S., Muccillo, R., Cerâmica, 50, 275-290, 2004.
- [3] Tao, S., Irvine, J.T.S., Nature Materials 2, 320-322, 2003.
- [4] Muccillo, R., Muccillo, E.N.S., Cosentino, I. C.; Fonseca, F.C.; Vidoto, Y., Mater. Sci. Forum, 299, 80-90, 1999.

## APOIO FINANCEIRO AO PROJETO

CNEN/PROBIC e FAPESP