

Comportamento de sinterização do LaCrO_3 dopado com Sr e Co

(Sintering behavior of Sr and Co doped LaCrO_3)

L. F. G. Setz^{1,2}, H. P. S. Corrêa³, S. R. H. Mello-Castanho¹

¹Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Av. Prof. Lineu Prestes 2242, S. Paulo, SP 05508-000

²Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de S. Carlos, Rod. Washington Luiz, km 235, S. Carlos, SP 13565-905

³Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Cidade Universitária, C.P. 549, Campo Grande, MS 79070-900

lfsetz@yahoo.com.br, hpsoares@terra.com.br, srmello@ipen.br

Resumo

O cromito de lantânio (LaCrO_3), para ser utilizado como interconector, é fundamental que além da condutividade elétrica adequada, apresente alta densidade, contribuindo deste modo para estanqueidade tanto do hidrogênio presente no ânodo como do oxigênio presente no cátodo das células a combustível de óxido sólido. Utilizando-se LaCrO_3 dopado com Sr e Co sintetizado pela rota de síntese por combustão, estudou-se o comportamento de densificação em função do tempo, da temperatura e da concentração dos aditivos. Os pós de cromito de lantânio obtidos foram caracterizados por meio de difração de raios X e método de Rietveld na determinação de parâmetros estruturais e quantificação de fases presentes, microscopia eletrônica de varredura, determinação de área de superfície específica e distribuição de tamanhos de partículas. As peças sinterizadas tiveram suas densidades determinadas pelo método de Arquimedes, análise por microscopia eletrônica de varredura para verificação das microestruturas formadas e de dilatométrica na avaliação do coeficiente de expansão térmica. Os resultados mostram que o aumento da temperatura de sinterização tem maior influência no comportamento de densificação do LaCrO_3 do que o tempo de tratamento, e o aumento na concentração de dopantes contribui acentuadamente nos processos de sinterização e densificação do material.

Palavras-chave: sinterização, cromito de lantânio, interconector, SOFC.

Abstract

Lanthanum chromite (LaCrO_3) is one of the most adequate materials for use as interconnector in solid oxide fuel cell applications, due to its intrinsic properties, namely its good electrical conductivity and resistance to environment conditions in fuel cell operations. Due to difficulties in sintering, additives are usually added to help in the densification process. In this work, the influence of added cobalt and strontium, time and temperature in the sintering of LaCrO_3 obtained by combustion synthesis, was studied. The LaCrO_3 powders were characterized by X-ray diffraction, Rietveld refinement method, scanning electronic microscopy, specific surface area and particle size determination. The sintered LaCrO_3 samples were characterized by Archimedes method, scanning electronic microscopy, and dilatometric measurements. The results show that sintering temperatures is more effective than sintering times and the increase of dopants concentration contributes strongly in the sintering processes and densification. The results show that sintering temperatures is more effective than sintering times and by increasing the strontium and cobalt concentrations it is possible to reduce the temperature of sintering. Using both additives, the sintering processes took place in lesser times than normally used for this material, as well as greater values of density were attained.

Keywords: sintering, lanthanum chromite, interconnector, SOFC.

INTRODUÇÃO

O cromito de lantânio (LaCrO_3) é um material cerâmico sintético que apresenta como principais características condutividade elétrica do tipo p em altas temperaturas (> 800 °C), estabilidade química e física em atmosferas oxidantes e redutoras, e significativa atividade catalítica quando na forma de pó. Sendo por isso, adequado para aplicações como interconector em células a combustível de óxido sólido (*solid oxide fuel cell* - SOFC) [1-5],

geradores magnetos hidrodinâmicos (*magnetohydrodynamic generator* - MHD) [6-8], catalisadores para queima de combustíveis [9-11] sensores de NO_x em alta temperatura [12] e, resistências para fornos [13, 14]. Ainda na geração de energia pode ser utilizado como ânodo para células de óxido sólido de temperatura intermediária (*intermediate temperature solid oxide fuel cell* - ITSOFC) [15-21]. Nas SOFCs o interconector é utilizado para promover a conexão elétrica entre o ânodo de uma célula unitária e o cátodo da célula adjacente e, atuar como uma barreira física para

os gases envolvidos, evitando desta forma, a mistura do combustível (hidrogênio) do ânodo, com o ar (oxigênio) do cátodo, devendo, portanto, ser denso. Em células a combustível de geometria plana, o interconector também pode atuar como suporte para dar estabilidade mecânica ao empilhamento (*stack*) [5, 22, 23]. O LaCrO_3 é atualmente o material mais estudado como interconector nas SOFCs e, quando dopado, cumpre a maioria de seus requisitos, que são: apresentar estabilidade nos ambientes redutor (ânodo) e oxidante (cátodo) [3, 24-26], possuir condutividade elétrica tipo p de no mínimo 1 S.cm^{-1} [22], e ter valor de coeficiente de expansão térmica (CET) bastante próximo aos dos outros componentes da SOFC ($9,5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) na temperatura de operação ($> 800 \text{ }^\circ\text{C}$) [3, 4, 22, 24, 26-28].

Apesar de ser adequado para utilização como interconector de SOFC, LaCrO_3 puro é um material muito estável, difícil de ser sinterizado ao ar ou sob atmosfera oxidante [29]. A baixa densificação ao ar do LaCrO_3 puro é uma de suas características mais marcantes quando se pensa em aplicá-lo como interconector. Este fato constitui um dos obstáculos para a sua utilização na forma pura. Devido à volatilização do cromo, o mecanismo predominante na sinterização é evaporação-condensação, onde as espécies de cromo voláteis ($\text{CrO}_3(\text{g})$) saem dos grãos e depositam-se nos pontos de contato entre partículas (pescoços) formando uma fina camada de $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ durante o primeiro estágio da sinterização, o qual inibe o transporte de massa via estado sólido paralisando, desta forma, a sinterização neste estágio [30]. O mecanismo de sinterização pelo processo evaporação-condensação não promove densificação [31-33]. Para sinterizar o LaCrO_3 puro a altos valores de densidade faz-se necessário então submetê-lo à sinterização em atmosferas com baixa pressão parcial de oxigênio e temperaturas acima de $1600 \text{ }^\circ\text{C}$, uma vez que à medida que a pressão parcial de oxigênio é reduzida, a pressão de vapor da espécie CrO_3 diminui significativamente [34]. Desta maneira, o uso de pressão assistida ou a adição de aditivos/dopantes que promovam outros mecanismos de sinterização tem recebido especial atenção nos últimos anos [4, 22, 35-42]. A seleção dos possíveis aditivos auxiliares da sinterização passa por critérios, tais como promover ou não interferir nas propriedades elétricas, na integridade estrutural e nas características térmicas do cromo de lantânio sinterizado [23, 43-46]. E assim, o objetivo deste trabalho foi verificar a influência do tempo, da temperatura e da concentração dos aditivos de sinterização, Sr e Co, no comportamento de densificação do LaCrO_3 . Além de favorecerem a sinterização do material, a adição do Sr melhora as propriedades elétricas

e a adição de Co sabe-se que é o mais efetivo método de se aumentar o coeficiente de expansão térmica [22, 23, 47-49].

EXPERIMENTAL

Para a obtenção dos pós de LaCrO_3 puro e dopado com Sr e Co, utilizou-se a rota de síntese por reação de combustão, empregando-se como elementos oxidantes os nitratos dos respectivos metais: nitrato de cromo ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Aldrich), nitrato de lantânio ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich), nitrato de estrôncio ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, Vetec), nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Vetec) e uréia ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, Nuclear) como combustível, todos com grau de pureza P.A. A proporção de uréia utilizada na produção de todas as composições foi estequiométrica [42, 50, 51]. Os materiais como obtidos apresentaram aspecto de esponja e para caracterização e processamento foram desagregados em gral de ágata.

As composições preparadas foram LaCrO_3 (LC) e $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$, com $x = 0,1$ e $0,2$ e com $y = 0,05, 0,08$ e $0,1$, cujos símbolos são apresentados na Tabela I.

As análises de difração de raios X dos pós obtidos foram realizadas para se identificar os compostos formados após cada síntese, utilizando-se padrões (JCPDS). Para obter os difratogramas, utilizou-se um difratômetro Rigaku RINT2000 com ânodo rotatório de cobre e um difratômetro Rigaku DMAX com ânodo de cromo, nos quais as medidas foram realizadas de 10° a 120° , com $\Delta 2\theta$ $0,02^\circ$ e 6 s cada passo.

O refinamento estrutural e análise quantitativa de fases das amostras dopadas com Sr e Co sintetizadas foram feitos pelo método de Rietveld dos padrões de difração de raios X das amostras dos pós. Para identificação das fases secundárias utilizou-se o banco de dados PDF-2 2000 e como programa para o refinamento o GSAS.

Os valores das áreas de superfície específica (BET) foram obtidos com equipamento Micromeritics ASAP 2000 com N_2 . O valor do tamanho médio das partículas foi determinado por meio das medidas de BET pela equação A, que admite forma esférica para as partículas [52].

$$d_{BET} = 6 / Sw \cdot \rho \quad (\text{A})$$

na qual d_{BET} é o diâmetro médio do pó (μm), Sw é a área de superfície específica do pó ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) e ρ é a densidade ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$). As distribuições de tamanhos de partículas foram determinadas em um analisador de difração de laser (Mastersizer S, Malvern).

A morfologia das composições obtidas e desagregadas

Tabela I - Composições estudadas e símbolos.
[Table I - Studied compositions and symbols.]

Símbolo	Composição	Símbolo	Composição
LS10CCo5	$\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{Cr}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_3$	LS20CCo5	$\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{Cr}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_3$
LS10CCo8	$\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{Cr}_{0,92}\text{Co}_{0,08}\text{O}_3$	LS20CCo8	$\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{Cr}_{0,92}\text{Co}_{0,08}\text{O}_3$
LS10CCo10	$\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{Cr}_{0,90}\text{Co}_{0,10}\text{O}_3$	LS20CCo10	$\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{Cr}_{0,90}\text{Co}_{0,10}\text{O}_3$

foi observada em um microscópio eletrônico de varredura Philips XL30.

Pastilhas cilíndricas com diâmetro 10 mm dos pós de cromito de lantânio foram conformadas em prensa hidráulica a 90 MPa. Após a compactação, determinou-se a densidade geométrica a verde das pastilhas.

Os tratamentos de sinterização foram executados em forno Lindberg-Blue M, em navículas de Al_2O_3 nas temperaturas de 1500 e 1600 °C com taxa de aquecimento $10^\circ C \cdot min^{-1}$ e tempo de sinterização variando entre 2 e 10 h. Após a sinterização, os valores de densidade foram determinados pelo método de Arquimedes. As microestruturas das amostras sinterizadas foram analisadas a partir de superfícies polidas e termicamente atacadas em um microscópio eletrônico de varredura Philips XL30. O coeficiente de expansão térmica foi avaliado em amostras cilíndricas sinterizadas (\varnothing 6 mm x 20 mm) em um dilatômetro Netzsch DIL 402C entre 100 e 1000 °C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises por difração de raios X, Fig. 1, em amostras dos pós obtidos por reação de combustão com distintas concentrações de dopantes revelaram a predominância da fase cromito de lantânio em todas as composições. Além

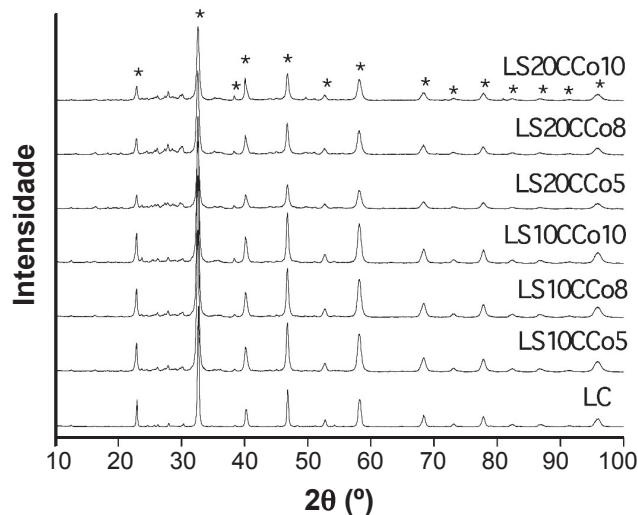


Figura 1: Difratomogramas dos pós de cromito de lantânio puro e dopados, obtidos por reação de combustão.

[Figure 1: XRD patterns of pure and doped lanthanum chromite powders prepared by the combustion synthesis.]

dos picos característicos do $LaCrO_3$ (arquivo ICDD 71-1231) nestes difratogramas, observam-se alguns picos com menor intensidade referentes às fases $LaCrO_4$ (ICDD 49-1710) e $SrCrO_4$ (ICDD 35-743), que são consideradas transitórias durante o processo de síntese e sinterização do cromito de lantânio [53-55]. O $LaCrO_4$ transforma-se com muita facilidade em $LaCrO_3$ devido à perda de oxigênio em temperaturas próximas a 600 °C [54], enquanto o $SrCrO_4$ forma uma fase líquida em temperaturas relativamente baixas (1050 °C ao ar) [56], favorecendo os mecanismos de sinterização via fase líquida em temperaturas inferiores às usuais utilizadas para o cromito de lantânio [55] e, após a sinterização, estes cromatos não aparecem na estrutura [57]. A identificação das fases secundárias é mostrada de forma detalhada na Fig. 2 para a composição LS20CCo8.

Na Tabela II são apresentados os resultados das fases quantificadas presentes em todas as amostras, calculadas pelo método de Rietveld. A presença da fase desejada ($LaCrO_3$) é sempre majoritária e as fases secundárias dos cromatos de lantânio e estrôncio foram observadas em todas as composições. A quantidade destas fases é maior para maiores concentrações de dopantes, e a ausência da fase cromato de estrôncio na composição LC deve-se à inexistência do elemento Sr na composição.

Em todas as composições estudadas não são observadas possíveis fases secundárias contendo o elemento Co. O cobalto forma solução sólida com o cromito de lantânio, substituindo integralmente o cromo da estrutura até obtenção

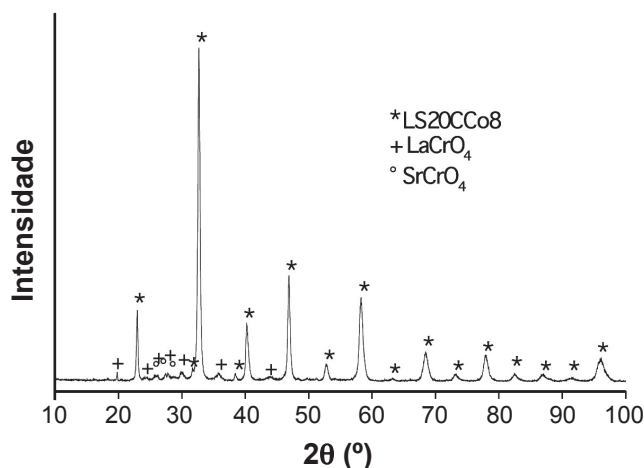


Figura 2: Difratomogramas dos pós da composição LS20CCo8, como obtidos.

[Figure 2: XRD patterns of the as-prepared LS20CCo8 composition.]

Tabela II - Teor das fases presentes, quantificadas por DRX utilizando refinamento pelo método de Rietveld.

[Table II - Phase contents, quantified by XRD using the Rietveld refinement method.]

Fases (%)	LC	LS10CCo5	LS10CCo8	LS10CCo10	LS20CCo5	LS20CCo8	LS20CCo10
$LaCrO_3$	91,93	85,03	83,03	82,10	73,92	71,24	74,82
$LaCrO_4$	8,07	7,74	6,82	5,63	11,64	15,69	14,15
$SrCrO_4$	-	7,23	10,15	12,27	14,44	13,07	11,03

do LaCoO_3 . Esta estrutura possui ponto de fusão 1450°C , bem inferior ao ponto de fusão do cromito de lantânio (2500°C) e assim, quanto maior for a quantidade de Co, mais próxima a estrutura estará da condição LaCoO_3 e, portanto, menores temperaturas de sinterização são necessárias [58]. Trabalhos demonstram que é possível se obter peças densas utilizando-se composições contendo cobalto ($\text{LaCr}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$) em temperaturas bem inferiores às normalmente utilizadas, que são 1600 e 1700°C [59]. A restrição à quantidade de cobalto adicionada ao LaCrO_3 deve-se ao fato de que este elemento incrementa muito o coeficiente de expansão térmica do material, tornando-o inadequado para utilização como interconector de SOFC [27].

Na Tabela III são apresentados os parâmetros cristalinos calculados pelo método de Rietveld. Conforme observado, a presença dos dopantes nas condições estudadas tende a reduzir o volume e, portanto, os parâmetros das células unitárias na medida em que suas concentrações aumentam. De maneira geral, os valores das densidades determinadas para as composições dopadas, diminuem em relação à célula do composto LC. Entretanto, observa-se nesta tabela que à medida que a concentração de Co aumenta, para uma mesma concentração de Sr, os valores de densidade aumentam e, quando a quantidade de Sr aumenta, mantendo-se a concentração de Co constante, os valores das densidades são menores. Este comportamento deve-se à diferença entre as massas atômicas dos constituintes da estrutura básica (La e Cr) e dos elementos dopantes (Sr e Co). O sistema cristalino para todas as composições, nas condições estudadas, permaneceu constante no sistema ortorrômbico. A mudança de sistema cristalino do cromito de lantânio, em função da adição de dopantes, ocorre somente a partir de adições de 30% em mol de um mesmo elemento, e neste caso há uma transição ortorrômbica-romboédrica [51].

As estruturas cristalinas refinadas por método de Rietveld tiveram como estrutura de partida a do LaCrO_3 puro (LC), com a substituição do Sr na posição do La e o Co na posição do Cr. As ocupações consideradas foram baseadas nas estequiometrias dos reagentes de partida, e durante o refinamento manteve-se os seus valores nominais. Em todos os refinamentos, os resíduos obtidos ficaram dentro dos valores tipicamente aceitos com *goodness of fit* abaixo de 1,7.

Os valores de área de superfície específica determinados e dos tamanhos médios de distribuição de partículas (D_{50}) para os pós de cromito de lantânio puro e dopados com estrôncio e cobalto simultaneamente são apresentados na Tabela IV. Quanto maior a concentração de dopantes, maiores os valores de BET. Em comparação a amostra LC, todas as composições apresentaram significativo aumento nos valores de BET, ou seja, possuem menores tamanho de partículas, e portanto maior reatividade dos pós. Entretanto, apesar dos valores de BET aumentarem com o aumento das concentrações dos dopantes, os valores dos tamanhos médios calculados permanecem constantes em todas as composições contendo Sr e Co (70 nm). Os tamanhos médios medidos (D_{50}) apresentaram-se grandes em relação aos tamanhos calculados a partir dos valores de área de superfície específica. Este fato indica que os valores medidos se referem aos aglomerados, uma vez que a técnica de BET ainda que para os cálculos, aproxime a morfologia das partículas para esferas perfeitas, ao realizar medidas utilizando-se monocamada de gás sobre a superfície do material, faz com que o preenchimento dos espaços interpartículas por este gás, aumente a precisão dos cálculos. Na Fig. 3 são apresentadas as micrografias de amostras de algumas composições. Observa-se que se compõem de partículas nanométricas, entretanto aglomeradas. Nas composições contendo Sr pode-se observar estruturas com aspecto acicular, identificadas como SrCrO_4 , conforme apresentado na Fig. 3c.

Os valores de densidade a verde apresentados pelas amostras com as distintas composições, após a compactação, foram em torno de 35% da densidade teórica (Dt) determinadas por difração de raios X por meio do método de Rietveld [51]. Estes valores refletem o estado de agregação dos pós em decorrência do processo de síntese utilizado e estão de acordo com trabalhos reportados [60].

A Fig. 4 apresenta os resultados obtidos das densidades das amostras após sinterização em função do tempo. A partir de 4 h de tratamento térmico já é possível atingir valores de densidades aceitáveis (> 0% Dt) para utilização do cromito de lantânio como interconector/separador entre as unidades de células a combustível, como observado para a composição LS20CCo10. Convém destacar que os tempos

Tabela III - Parâmetros cristalinos da fase LaCrO_3 das composições estudadas.
[Table III - LaCrO_3 crystalline phase parameters of the compositions.]

Composição	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume da célula (Å ³)	Densidade calculada (g.cm ⁻³)	Sistema cristalino
LC	5,4806	7,7622	5,5198	234,82	6,757	ortorrômbico
LS10CCo5	5,4754	7,7600	5,5180	234,45	6,632	ortorrômbico
LS10CCo8	5,4761	7,7582	5,5163	234,37	6,641	ortorrômbico
LS10CCo10	5,4767	7,7571	5,5152	234,31	6,646	ortorrômbico
LS20CCo5	5,4770	7,7623	5,5148	234,45	6,487	ortorrômbico
LS20CCo8	5,4779	7,7618	5,5123	234,37	6,495	ortorrômbico
LS20CCo10	5,4782	7,7614	5,5107	234,32	6,500	ortorrômbico

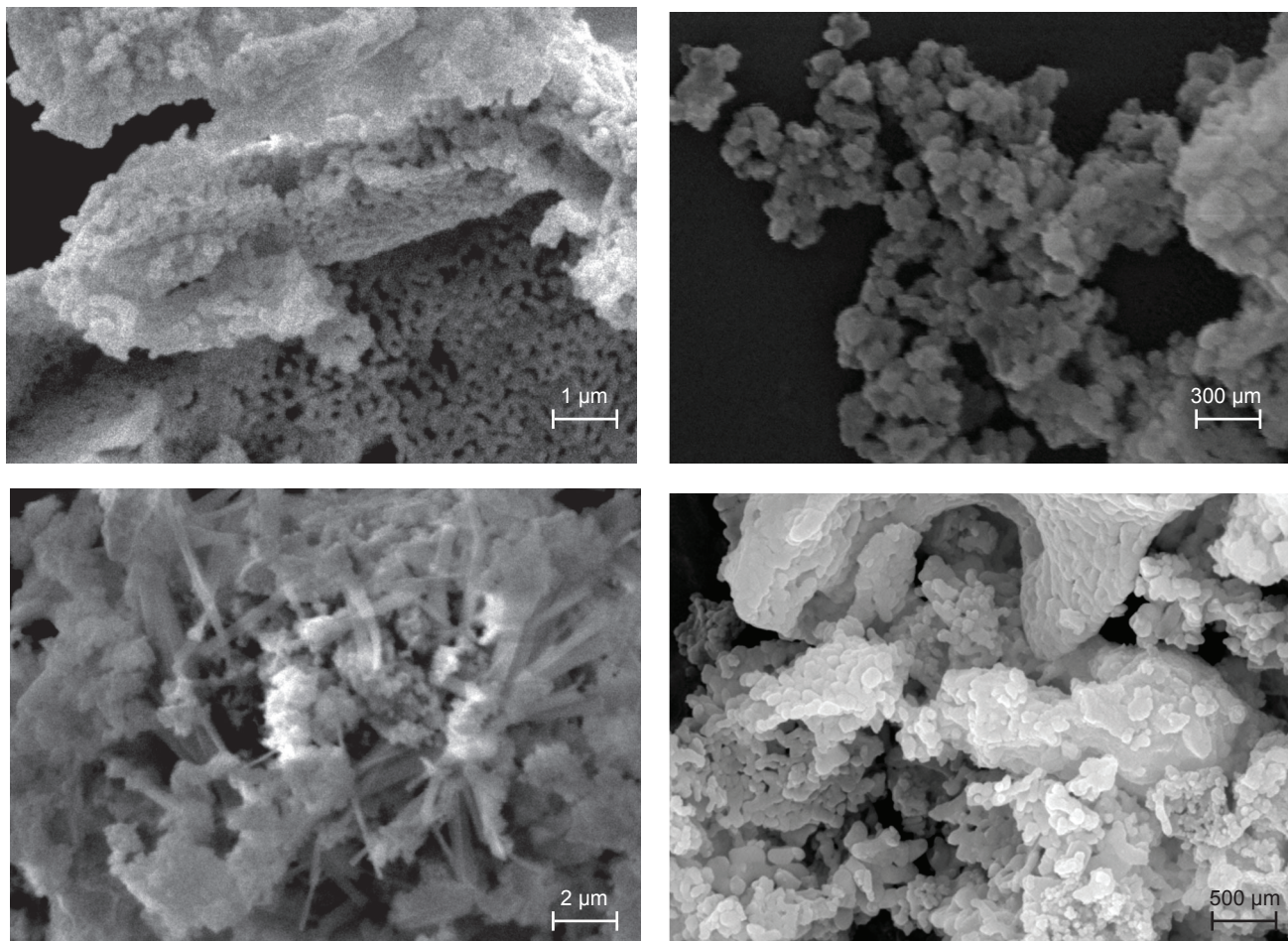


Figura 3: Micrografias (MEV) dos pós produzidos por reação de combustão: (a) LaCrO_3 , (b) $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{Cr}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_3$, (c) $\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{Cr}_{0,90}\text{Co}_{0,10}\text{O}_3$ e (d) $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{Cr}_{0,92}\text{Co}_{0,08}\text{O}_3$.

Figure 3: Micrographs (SEM) of powders prepared by the combustion synthesis: (a) LaCrO_3 , (b) $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{Cr}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_3$, (c) $\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{Cr}_{0,90}\text{Co}_{0,10}\text{O}_3$ and (d) $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{Cr}_{0,92}\text{Co}_{0,08}\text{O}_3$.

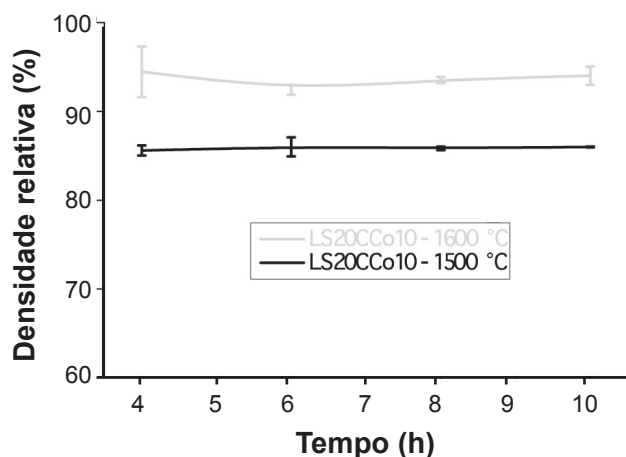


Figura 4: Densidade relativa das composições contendo 10 mol% Co, sinterizadas a 1500 e 1600 °C em função do tempo de sinterização.

[Figure 4: Relative density of Co-doped compositions (10 mol%) sintered at 1500 and 1600 °C versus sintering time.]

usuais utilizados para sinterização deste material são iguais ou superiores a 10 h de tratamento térmico em temperaturas próximas de 1600 °C [35, 61]. A composição LaCrO_3 não

Tabela IV - Área de superfície específica (BET), tamanho médio calculado e distribuição de tamanhos de partículas (D_{50}). [Table IV - Specific surface area, calculated average size and particle size distribution (D_{50}).]

Amostra	BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Tamanho médio calculado (μm)	Tamanho médio D_{50} (μm)
LC	$6,06 \pm 0,05$	0,15	6,69
LS10CCo5	$12,76 \pm 0,06$	0,07	4,18
LS10CCo8	$13,08 \pm 0,05$	0,07	4,36
LS10CCo10	$12,93 \pm 0,04$	0,07	4,22
LS20CCo5	$13,25 \pm 0,06$	0,07	5,15
LS20CCo8	$13,34 \pm 0,05$	0,07	4,95
LS20CCo10	$13,98 \pm 0,05$	0,07	4,91

sinterizou mesmo quando mantida por 10 h a 1600 °C ao ar. Este resultado era esperado e está de acordo com os trabalhos reportados [29]. Para efeitos comparativos e mantendo-

se a concentração de cobalto constante e igual a 10% em mol, estudou-se as composições contendo 10 e 20% em mol de Sr. Na Fig. 5 é possível observar que aumentando a concentração de estrôncio, os valores de densidade, após sinterização, em uma mesma temperatura (1600 °C) aumentam, e mantendo-se uma mesma concentração de Sr (20%), incrementos nos valores finais de densidade também são obtidos ao aumentar-se a temperatura de sinterização. O aumento nos valores de densidade das amostras sinterizadas contendo maior quantidade de estrôncio está relacionado à maior concentração da fase SrCrO_4 presente (Tabela II). A fase cromato de estrôncio em ~ 1050 °C torna-se líquida e, por capilaridade, promove o molhamento das partículas favorecendo a densificação via fase líquida pelos processos de dissolução-difusão-deposição [35]. Apesar do SrCrO_4 puro possuir temperatura de fusão de ~ 1250 °C, em função da reação entre o Sr e o La presente na composição base, sua temperatura de fusão é reduzida em mais de 100 °C [40, 61], favorecendo os mecanismos de sinterização após aproximadamente 10 min de formação da fase líquida [35]. Entretanto, é possível perceber que quando tempos de sinterização superiores a 4 h são utilizados, os valores de densidade tendem a diminuir um pouco, possivelmente devido à volatilização dos aditivos, em particular Co. Ainda nesta figura é interessante observar que embora o cobalto seja comprovadamente um grande auxiliar na densificação, o estrôncio também contribui para o mesmo fenômeno. Os valores de densidade após a sinterização em uma mesma temperatura e com mesma concentração de Co aumentam com o aumento da concentração de Sr. A influência das adições de cobalto no comportamento de sinterização do cromito de lantânio dopado foi avaliada a partir de amostras preparadas com concentração de cobalto entre 5 a 10% em mol mantendo-se a concentração de estrôncio constante (20% mol). As amostras sinterizadas utilizando-se 5% em mol de Co apresentaram valores de densidade

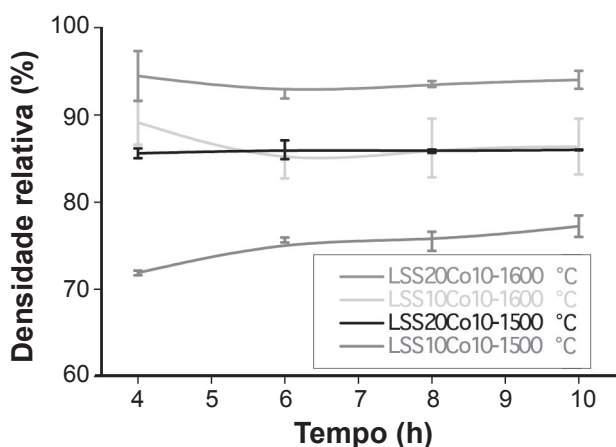


Figura 5: Valores de densidade relativa de composições contendo 10 mol% Co sinterizadas a 1500 e 1600°C em função do tempo de tratamento térmico.

[Figure 5: Relative density values of compositions with 10 mol% Co sintered at 1500 and 1600 °C as a function of the time of thermal treatment.]

relativa da ordem de 78% Dt sendo, portanto, inadequadas para utilização como interconectores em células a combustível. A Fig. 6 apresenta a variação da densidade em função do tempo de sinterização a 1600 °C para amostras contendo 8 e 10% mol de cobalto. Em todos os tempos de sinterização estudados, os valores de densidade relativa são maiores nas composições contendo 10% de Co. Na Fig. 6 é possível inferir também que para patamares de sinterização inferiores a 4 h não se consegue o grau de sinterização desejado para aplicação como interconector. As composições contendo 10 mol% de Sr e 5 e 8 mol% de Co apresentaram valores de densidade relativa menor que 75% e, por serem estes valores baixos para uso em SOFC [3], as curvas correspondentes não são apresentadas.

As análises das microestruturas resultantes das amostras sinterizadas (1600 °C/4 h), polidas e termicamente atacadas são apresentadas nas Figs. 7a, 7b e 7c para as composições LS10CCo10, LS20CCo8 e LS20CCo10, respectivamente. Estas micrografias revelam aspectos microestruturais homogêneos com grãos equiaxiais, porosidade localizada principalmente nos contornos de grãos e, de uma maneira geral, mostrando superfícies densas, compatíveis com os valores de densidade determinados para todas as composições estudadas. Nas micrografias apresentadas, como esperado, não são observadas fases secundárias remanescentes porque o Co forma solução sólida no LaCrO_3 e o Sr, conforme indicado [57], após a formação da fase líquida transiente é incorporado completamente na estrutura. Considerando-se todos os resultados de sinterização até aqui apresentados, a composição contendo 10 mol% Co e 20 mol% Sr, sinterizada a 1600 °C/4 h mostrou-se a mais adequada para utilização como interconector em SOFC.

O aumento da concentração de Co no LaCrO_3 promove um aumento na densidade durante a sinterização (Fig. 6). Por outro lado, o aumento da concentração de cobalto também contribui para o aumento do coeficiente de

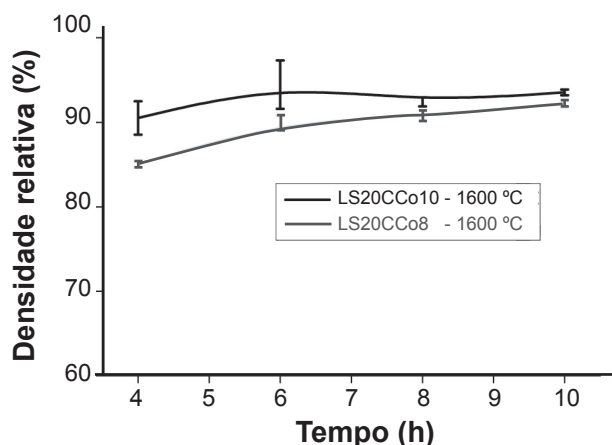


Figura 6: Densidade relativa das composições LS20CCo8 e LS20CCo10 sinterizadas a 1600°C por 2, 4, 6 e 8 h.

[Figure 6: Relative density of LS20CCo8 e LS20CCo10 compositions sintered at 1600°C for 2, 4, 6 and 8 h.]

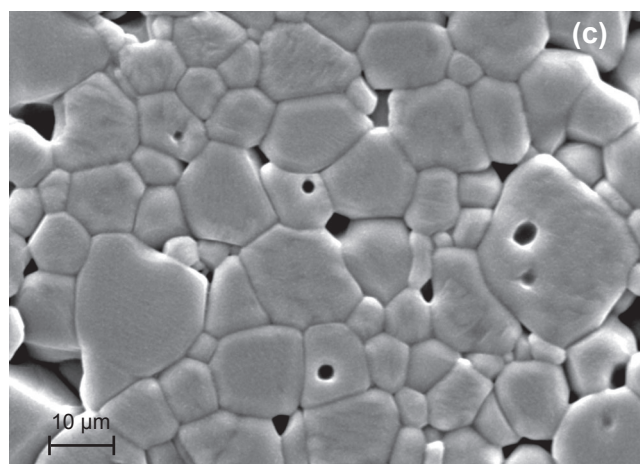
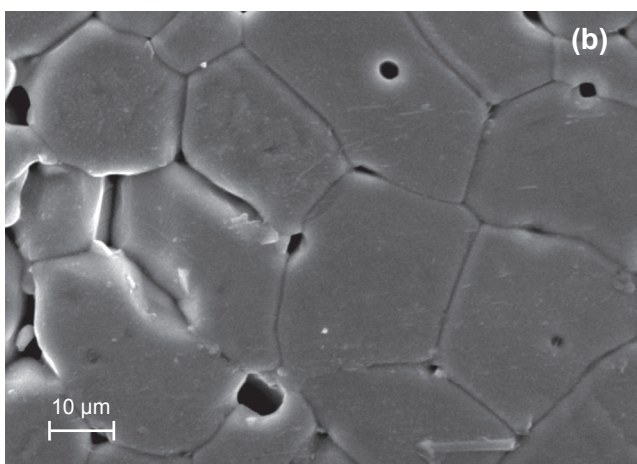
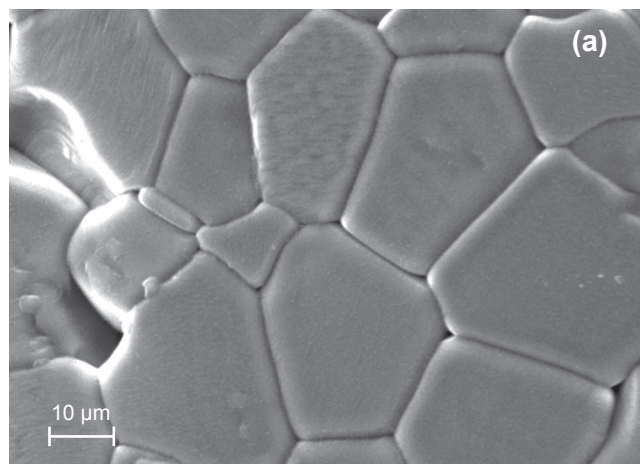


Figura 7: Micrografias (MEV) das composições polidas e termicamente atacadas (a) LS10CCo10, (b) LS20CCo8 e (c) LS20CCo10.

[Figure 7: SEM micrographs of polished and thermally etched sintered compositions (a) LS10CCo10, (b) LS20CCo8 and (c) LS20CCo10.]

expansão térmica do cromito de lantânio a valores superiores aos recomendados para uso como interconector [23, 37]. Por este motivo, procurou-se limitar a concentração de Co, de forma a contemplar alta densidade e coeficiente de expansão

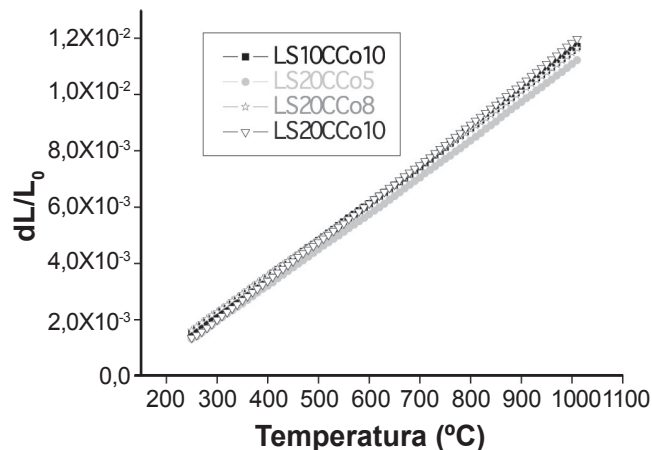


Figura 8: Comprimento (dL/L_0) em função da temperatura entre 250 e 1000 °C.

[Figure 8: Length variation (dL/L_0) versus temperature between 250 and 1000 °C.]

Tabela V - Valores do coeficiente de expansão térmica entre 250 e 1000 °C ao ar.

[Table V - Thermal expansion coefficient values between 250 and 1000 °C in air.]

Amostras	Valores de CET 250 – 1000 °C ($10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)
LS10CCo10	13,4
LS20CCo5	13,0
LS20CCo8	13,1
LS20CCo10	14,0

térmica compatível com as especificações para uso em SOFC.

O comportamento térmico do cromito de lantânio dopado com estrôncio e cobalto até 1000 °C (temperatura próxima à de operação da SOFC) sob atmosfera de ar normal é mostrado na Fig. 8. Neste gráfico é possível observar o comportamento de expansão térmica para algumas composições estudadas, sinterizadas a 1600 °C/4 h. Calculando-se o coeficiente de expansão térmica para cada composição no intervalo de temperatura estudado, observa-se que este aumenta com o aumento da concentração de Co, como ilustra a Tabela V.

Considerando-se os valores de densidade relativa, após o estudo de sinterização, e os coeficientes de expansão térmica medidos para as composições estudadas, para o LaCrO_3 dopado obtido por reação de combustão, a composição LS20CCo8 correspondeu melhor aos resultados esperados, pois atingiu um valor de densidade relativa de 90% quando sinterizada a 1600 °C/4 h, e seu coeficiente de expansão térmica foi inferior aos demais, para um mesmo grau de sinterização. Entretanto, comparando-se estes resultados com os especificados para aplicações em SOFC ($\text{YSZ} - 10,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), verifica-se que ainda são necessários ajustes na concentração destes dopantes.

CONCLUSÕES

O cromito de lantânio dopado com estrôncio e cobalto sintetizado por reação de combustão apresentou-se adequado para aplicações como interconectores para SOFC. A adição do elemento Co em substituição ao Cr da estrutura auxiliou na sinterização resultando em materiais com alta densidade. Entretanto, a sua presença promove um aumento no coeficiente de expansão térmica, que pode tornar incompatível para aplicações em SOFC. A substituição do La por Sr contribuiu aos processos de sinterização reduzindo os tempos necessários para a densificação devido a presença da fase secundária SrCrO₄, que modifica os mecanismos de sinterização em relação ao cromito de lantânio puro. O Sr exerce menor influência no comportamento de expansão térmica quando comparado com Co. O tratamento de sinterização a 1600 °C / 4 h permitiu a obtenção de amostras com densidades superiores a 90% das densidades teóricas calculadas para composições contendo concentrações de Sr de 20 mol% e Co superior a de 8 mol%. O maior valor de densidade obtido foi de 94,9% da densidade teórica, determinado para a composição La_{0,80}Sr_{0,20}Cr_{0,90}Co_{0,10}O₃. O menor valor do coeficiente de expansão térmica foi 13,0x10⁻⁶ °C⁻¹ obtido para a composição La_{0,80}Sr_{0,20}Cr_{0,95}Co_{0,05}O₃. Entretanto, apresentou grau de sinterização inferior a 90% da densidade teórica.

AGRADECIMENTOS

Ao MCT/Finep/CNPq (Proc. 142855/2005-7) e à CAPES (Proc. 4710-06-1) pelas bolsas de doutorado e doutorado sanduíche e à FAPESP (Proc. 2009/54851-6) pela bolsa de Pós-Doutorado (L. F. G. Setz).

REFERÊNCIAS

- [1] S. P. Jiang, S. Zhang, Y. D. Zhen, Mater. Sci. Eng. B, Solid-State Mater. Adv. Technol. **119** (2005) 80.
- [2] H. Kleinschmager, A. Reich, Z. Naturforsch. A **27** (1972) 363.
- [3] A. J. Appleby, F. R. Foulkes, Fuel Cell Handbook, Van Nostrand Reinhold, New York, EUA (1989).
- [4] J. W. Fergus, Solid State Ionics **171** (2004) 1.
- [5] S. P. S. Badwal, Solid State Ionics **143** (2001) 39.
- [6] D. B. Meadowcroft, J. Phys. D: Appl. Phys. **2** (1969) 1225.
- [7] N. Sakai, S. Stølen, J. Chem. Thermodynamics **27** (1995) 493.
- [8] D. B. Meadowcroft, Energy Conversion **8** (1968) 185.
- [9] N. Russo, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, J. Catalysis **229** (2005) 459.
- [10] S. Ifrah, A. Kaddouri, P. Gelin, G. Bergeret, Catalysis Comm. **8** (2007) 2257.
- [11] D. Fino, N. Russo, G. Saracco, V. Specchia, J. Catalysis **217** (2003) 367.
- [12] D. L. West, F. C. Montgomery, T. R. Armstrong, Sens. Act. B - Chemical **106** (2005) 758.
- [13] S. A. Suvorov, A. P. Shevchik, Refract. Ind. Ceram. **45** (2004) 196.
- [14] M. A. Andrianov, V. L. Balkevich, V. E. Sotnikov, Refract. Ind. Ceram. **21** (1980) 592.
- [15] G. Saracco, G. Scibilia, A. Iannibello, G. Baldi, Appl. Catalysis B: Environmental **8** (1996) 229.
- [16] A. L. Sauvet, J. T. S. Irvine, Solid State Ionics **167** (2004) 1.
- [17] J. Sfeir, J. Power Sources **118** (2003) 276.
- [18] J. Sfeir, P. A. Buffat, P. Möckli, N. Xanthopoulos, R. Vasquez, H. Joerg Mathieu, J. Van herle, K. Ravindranathan Thampi, J. Catalysis **202** (2001) 229.
- [19] J. Sfeir, J. Van Herle, A. J. McEvoy, J. Eur. Ceram. Soc. **19** (1999) 897.
- [20] P. Vernoux, Ionics **3** (1997) 270.
- [21] A. L. Sauvet, J. Fouletier, F. Gaillard, M. Primet, J. Catalysis **209** (2002) 25.
- [22] N. Q. Minh, J. Am. Ceram. Soc. **76** (1993) 563.
- [23] W. Z. Zhu, S. C. Deevi, Mater. Sci. Eng. A **348** (2003) 227.
- [24] C. E. Hatchwell, N. M. Sammes, G. A. Tompsett, I. W. M. Brown, J. Eur. Ceram. Soc. **19** (1999) 1697.
- [25] T. Yamamoto, H. Itoh, M. Mori, N. Mori, T. Watanabe, N. Imanishi, Y. Takeda, O. Yamamoto, J. Power Sources **61** (1996) 219.
- [26] H. Kamata, A. Hosaka, J. Mizusaki, H. Tagawa, Mater. Res. Bull. **30** (1995) 679.
- [27] N. Sakai, H. Yokokawa, T. Horita, K. Yamaji, Int. J. Appl. Ceram. Technol. **1** (2004) 23.
- [28] X. L. Zhou, J. J. Ma, F. J. Deng, G. Y. Meng, X. Q. Liu, Solid State Ionics **177** (2007) 3461.
- [29] V. L. Balkevich, A. V. Satanovskii, Y. M. Mosin, V. E. Sotnikov, M. A. Andrianov, Glass Ceramics **38** (1981) 634.
- [30] J. L. Bates, L. A. Chick, W. J. Weber, Solid State Ionics **52** (1992) 235.
- [31] J. S. Reed, *Principles of ceramics processing*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, EUA (1995).
- [32] D. W. Richerson, *Modern ceramic engineering: properties, processing, and use in design*, 2nd Ed., Marcel Dekker, New York, EUA (1992).
- [33] S. L. Kang, *Sintering: densification, grain growth and microstructure*, 1st Ed., Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford, UK (2005).
- [34] L. Group, H. U. Anderson, J. Am. Ceram. Soc. **59** (1976) 449.
- [35] N. M. Sammes, R. Ratnaraj, M. G. Fee, J. Mater. Sci. **29** (1994) 4319.
- [36] S. Hayashi, K. Fukaya, H. Saito, J. Mater. Sci. Lett. **7** (1988) 457.
- [37] R. Koc, H. U. Anderson, J. Eur. Ceram. Soc. **9** (1992) 285.
- [38] F. Jin, T. Endo, H. Takizawa, M. Shimada, J. Solid State Chem. **113** (1994) 138.
- [39] J. D. Carter, M. M. Nasrallah, H. U. Anderson, J. Mater. Sci. **31** (1996) 157.
- [40] S. Simner, J. Hardy, J. Stevenson, T. Armstrong, J. Mater. Sci. Lett. **19** (2000) 863.

- [41] M. Mori, T. Yamamoto, T. Ichikawa, Y. Takeda, *Solid State Ionics* **148** (2002) 93.
- [42] L. F. G. Setz, H. P. S. Corrêa, C. Yamagata, S. R. H. Mello-Castanho, *Advances in Solid Oxide Fuel Cells III: Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 1st Ed., John Wiley & Sons, Westerville, OH, EUA (2007) 239.
- [43] Y. Hamano, S. Kose, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **48** (1969) 804.
- [44] P. S. Shifflett, *Bull. Am. Phys. Soc.* **26** (1981) 284.
- [45] W. J. Weber, C. W. Griffin, J. L. Bates, *J. Am. Ceram. Soc.* **70** (1987) 265.
- [46] H. Nishiyama, M. Aizawa, H. Yokokawa, T. Horita, N. Sakai, M. Dokiya, T. Kawada, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 2332.
- [47] L. F. G. Setz, H. P. S. Corrêa, C. O. Paiva-Santos, S. R. H. Mello-Castanho, *Mater. Sci. Forum* **530-531** (2006) 671.
- [48] N. M. Sammes, R. Ratnaraj, *J. Mater. Sci.* **30** (1995) 4523.
- [49] M. Mori, Y. Hiei, T. Yamamoto, *J. Am. Ceram. Soc.* **84** (2001) 781.
- [50] L. F. G. Setz, S. R. H. Mello-Castanho, R. Moreno, M. T. Colomer, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **6** (2009) 626.
- [51] H. P. S. Corrêa, C. O. Paiva-Santos, L. F. Setz, L. G. Martinez, S. R. H. Mello-Castanho, M. T. D. Orlando, *Powder Diffraction* **23** (2008) S18.
- [52] D. R. Ricci, F. Ambrózio F., *Cerâmica* **30** (1984) 337.
- [53] J. D. Carter, H. U. Anderson, M. G. Shumsky, *J. Mater. Sci.* **31** (1996) 551.
- [54] A. E. Gobichon, J. P. Auffrédic, D. Louër, *Powder Diffraction* **15** (2000) 23.
- [55] N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa, M. Dokiya, I. Kojima, *J. Am. Ceram. Soc.* **76** (1993) 609.
- [56] M. Mori, Y. Hiei, N. M. Sammes, *Solid State Ionics* **123** (1999) 103.
- [57] A. Chakraborty, R. N. Basu, H. S. Maiti, *Mater. Lett.* **45** (2000) 162.
- [58] M. R. Morelli, B. Derby, R. J. Brook, *Cerâmica* **277** (1996) 603.
- [59] E. S. M. Seo, W. K. Yoshito, V. Ussui, D. R. R. Lazar, S. R. H. Mello Castanho, J. O. A. Paschoal, *Mater. Res.* **7** (2004) 215.
- [60] M. R. Morelli, B. Derby, R. J. Brook, *Cerâmica* **276** (1996) 435.
- [61] S. Simner, J. Hardy, J. Stevenson, T. Armstrong, *J. Mater. Sci.* **34** (1999) 5721.
- (*Rec. 13/04/2010, Rev. 15/07/2010, Ac. 30/07/2010*)