

Influência da atmosfera na sinterização do cromito de lantânio dopado

(Influence of the sintering atmosphere in doped lanthanum chromite)

L. F. G. Setz¹, S. R. H. Mello-Castanho¹, I. Santacruz², R. Moreno³, M. T. Colomer³

¹Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Av. Prof. Lineu Prestes 2242, Cidade Universitária, 05508-900, S. Paulo, SP, Brasil

²Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos s/n, 29071 Málaga, Espanha

³Instituto de Cerámica y Vidrio, Consejo Superior de Investigaciones Científicas-CSIC, C/Kelsen, 5, Madrid E-28049, Espanha

lfsetz@yahoo.com.br, srmello@ipen.br, isantacruz@uma.es, rmoreno@icv.csic.es, tcolomer@icv.csic.es

Resumo

O cromito de lantânio (LaCrO₃) para ser utilizado como interconector em células a combustível de óxido sólido, ademais de possuir condutividade elétrica adequada, deve apresentar alta densidade, contribuindo com a estanqueidade dos gases utilizados. Utilizando LaCrO₃ dopado com Sr e Co sintetizado por combustão, estudou-se o efeito das atmosferas inerte (argônio) e oxidante (ar) no comportamento de sinterização e densificação. As peças foram sinterizadas em dilatômetro, caracterizadas com difração de raios X e as densidades foram determinadas pelo método de Arquimedes. Na observação das microestruturas formadas utilizou-se microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostram que as duas atmosferas favorecem a densificação do cromito de lantânio dopado; porém, ciclos térmicos em meios oxidantes podem prejudicar o desempenho do material quando em utilização como interconector.

Palavras-chave: sinterização, cromito de lantânio, células a combustível de óxido sólido.

Abstract

Lanthanum chromite to be used as interconnector in high temperature solid oxide fuel cells (HTSOFCs) must have adequate electrical conductivity and high density to avoid the mixture of employed gases. Sr and Co doped-LaCrO₃ synthesized by combustion reaction was used to study the effect of the sintering atmospheres, inert (Ar) and oxidant (air) on the sintering/densification behavior. The pellets were sintered in a dilatometer and characterized by X-ray diffraction. The sintered densities were determined by Archimedes method, and Scanning Electronic Microscopic was used for microstructure observation. The results shown that inert and oxidant atmospheres promote densification but after thermal cycles, in oxidant media, the HTSOFCs performance may be impaired.

Keywords: sintering, lanthanum chromite, HTSOFCs.

INTRODUÇÃO

O cromito de lantânio (LaCrO₃) 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 também redutoras e, significativa atividade catalítica quando na forma de pó. Desta maneira, é adequado para aplicações como interconector de células a combustível de óxido sólido (*high temperature solid oxide fuel cells - HTSOFCs*) [1-5], geradores magneto-hidrodinâmicos (*magneto-hydrodynamic generator - MHD*) [6-8], catalisadores para queima de combustíveis [9-11], sensores de NO_x em alta temperatura [12] e resistências de fornos [13, 14]. Ainda no campo da geração de energia, pode ser utilizado como ânodo de células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária (*intermediate temperature solid oxide fuel cells - ITSOFCs*) [15-18]. Nas HTSOFCs o interconector é utilizado para promover a conexão elétrica entre o ânodo

de uma célula unitária e o cátodo da célula adjacente, atuando como uma barreira física para os gases, evitando desta maneira a mistura do combustível (hidrogênio) do ânodo, com o ar (oxigênio) do cátodo, devendo, portanto, ser denso. Nas células a combustível planas, o interconector pode também ser o suporte que dá a estabilidade mecânica ao *stack* [3, 19, 20].

O LaCrO₃ é o material mais estudado como interconector nas HTSOFCs e quando dopado, cumpre a maioria dos requisitos, que são: estabilidade nos meios redutor (ânodo) e oxidante (cátodo) [4, 21-23], condutividade elétrica tipo-p de pelo menos 1 S.cm⁻¹ [19] e valor de coeficiente de expansão térmica (CET) muito próximo ao dos outros componentes da célula (9,5x10⁻⁶ °C⁻¹) na temperatura de operação (>800 °C) [1, 4, 19, 23-25]. Mesmo adequado para utilização como interconector de HTSOFCs, o LaCrO₃ puro é um material muito estável, difícil de ser sinterizado ao ar ou atmosfera oxidante [26]. A baixa densificação do LaCrO₃ puro ao ar é uma das características mais importantes quando se pensa

na utilização como interconector. Para que seja sinterizado até altos valores de densidade, se faz necessário o uso de pressão assistida ou a adição de dopantes, que modifiquem os mecanismos de sinterização [1, 5, 19, 27-31]. A seleção dos possíveis aditivos auxiliares da sinterização passa por critérios como: promover ou não interferir nas propriedades elétricas, na integridade estrutural e nas características térmicas do cromito de lantânio sinterizado [20, 32]. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi verificar a influência das atmosferas de sinterização (inerte e oxidante) nas mudanças de composição do material (oxidação e volatilização) e nos mecanismos de sinterização e densificação. Permitindo desenvolver os processos para se obter produtos íntegros e livres de defeitos.

EXPERIMENTAL

A obtenção dos pós de cromito de lantânio dopado com estrôncio e cobalto foi por meio da rota de síntese de reação por combustão, utilizando 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, Alemanha); nitrato de lantânio ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, Alemanha); nitrato de estrôncio ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, Vetec, Brasil); nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Vetec, Brasil) e uréia ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, Nuclear, Brasil) como combustível, todos com grau de pureza PA. A proporção de uréia utilizada foi estequiométrica [33, 34].

Baseando-se em estudos anteriores [33, 35] utilizou-se a composição $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Cr}_{0,92}\text{Co}_{0,08}\text{O}_3$. Após a síntese, as esponjas obtidas foram desagregadas em moinho atritor por 2 h em etanol (PA absoluto, Casa Americana, Brasil) e esferas de nitreto de silício como elementos de moagem.

Pastilhas cilíndricas com diâmetro de 10 mm dos pós de cromito de lantânio obtidos foram conformadas em prensa hidráulica a 90 MPa. Após a compactação determinou-se a densidade a verde das pastilhas pelo método de Arquimedes, com mercúrio como meio de imersão.

A análises de dilatometria foram em dilatômetro (Netzsch 407/E, Alemanha), com termopar de Pt/Rh e taxa de aquecimento $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até $1600\text{ }^\circ\text{C}$, sendo as amostras mantidas nesta temperatura por 2 h e resfriadas a $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura ambiente. As análises foram ao ar e em atmosfera de gás argônio. O fluxo de argônio durante a análise foi de $1,0\text{ cm}^3/\text{min}$. O coeficiente de dilatação térmica foi calculado a partir da variação dimensional pela temperatura a uma velocidade constante, durante o resfriamento. A opção pela atmosfera inerte durante este estudo, preterida em relação a uma atmosfera redutora, fez-se por motivo de comparação, pela busca da compreensão dos efeitos envolvidos na sinterização do cromito de lantânio dopado em atmosfera oxidante, que conhecidamente tem grande interferência no processo de sinterização e densificação deste material, enquanto em atmosfera inerte nenhuma ocorrência é esperada.

As fases foram determinadas por difração de raios X em difratômetros de potência Rigaku - RINT2000 e Rigaku - DMAX (Japão), operando a 50 kV e 30 mA, com

ânodo rotatório, com radiação Cu-K_α e CrK_α , nos intervalos angulares de 15 a 120° e 20 a 140° , respectivamente, com passo ($\Delta 2\theta$) de $0,020^\circ$ e tempo de $5\text{ s}/\text{passo}$. A identificação das fases cristalinas foi feita com a base de dados PDF-2 2000.

As superfícies polidas das seções transversais das amostras resultantes dos ensaios de dilatometria, em ar e em atmosfera de argônio, foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura Philips XL30 (Holanda), e as fases foram identificadas por espectrometria de energia (raios X) dispersiva (EDS-EDAX, EUA).

Todos os resultados de densidade são expressos em porcentagem relativa à densidade teórica (D_r) da composição $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{Cr}_{0,92}\text{Co}_{0,08}\text{O}_3$ ($6,50\text{ g}/\text{cm}^3$) [30].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As atmosferas de sinterização podem promover mudanças na composição e nos mecanismos de sinterização e densificação (oxidação e volatilização). Sua compreensão permite desenvolver os processos de maneira que, ao final, se consiga produtos adequados, livres de defeitos. As densidades a verde das pastilhas conformadas foram de $\sim 30\%$.

Atmosfera inerte (argônio)

Na Fig. 1 é apresentada a curva de dilatometria obtida em atmosfera inerte de argônio. A partir de $\sim 1150\text{ }^\circ\text{C}$ se inicia o processo de retração, atingindo o máximo valor no ponto mínimo $d(\text{dL}/\text{L}_0)/\text{dT}$, a $\sim 1390\text{ }^\circ\text{C}$. A curva que corresponde à derivada da retração relativa com a temperatura é sensível a qualquer alteração física envolvendo os mecanismos de sinterização, assim como as possíveis mudanças estruturais durante a sinterização/densificação. Desta maneira, o fato de se observar somente um pico nesta análise, cerca de $1390\text{ }^\circ\text{C}$, mostra que em atmosfera de argônio a sinterização do cromito de lantânio dopado ocorre com predomínio de um único

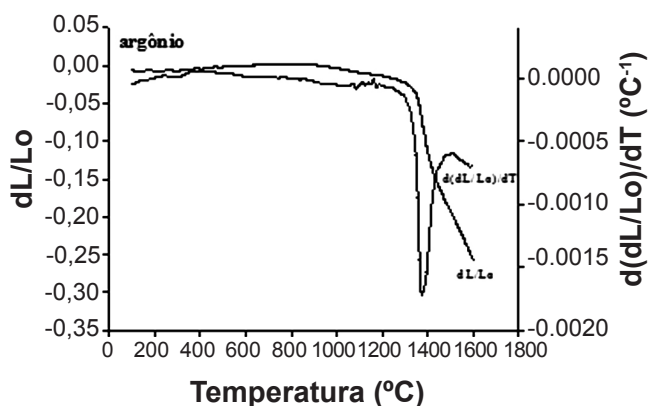


Figura 1: Curvas de dilatometria em atmosfera de argônio do cromito de lantânio dopado.

[Figure 1: Doped-lanthanum chromite dilatometric curves in argon atmosphere.]

mecanismo, difusão no estado sólido, e refere-se somente à transição estrutural ortorrômbica-romboédrica. A amostra foi mantida a 1600 °C/ 2 h e não houve mudanças, mas a densidade relativa final foi de 95,5%, adequada para a utilização como interconector em células a combustível de alta temperatura.

O difratograma de raios X da amostra submetida ao ensaio de dilatometria (sinterizada) é mostrado na Fig. 2. Como esperado, o predomínio é da fase LaCrO_3 , identificada como estrutura romboédrica (PDF 25-1060).

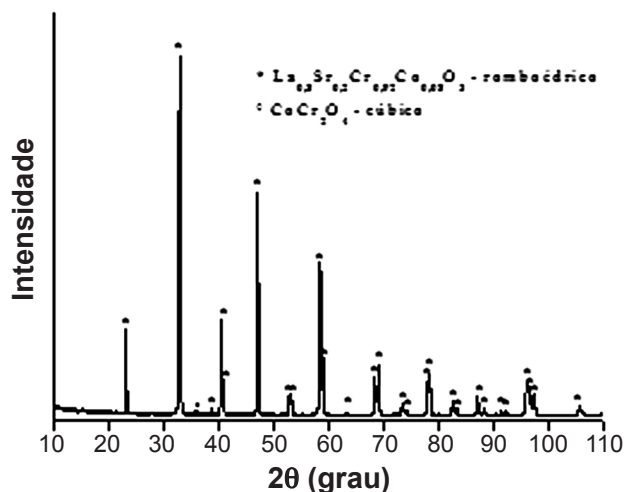


Figura 2: Difratograma de raios X após dilatometria em atmosfera de argônio a 1600 °C/2 h.

[Figure 2: XRD pattern after dilatometric analysis at 1600 °C/2 h in argon atmosphere.]

A análise microestrutural após sinterização, polimento e ataque térmico em atmosfera inerte é ilustrada na Fig. 3, na qual se observa uma única fase, LaCrO_3 , sem contornos de grão mas com alguma porosidade, compatível com a densidade relativa determinada (~95%). A não observação dos contornos de grão deve-se à atmosfera inerte utilizada, a qual não favoreceu os processos necessários para revelação destas regiões. Porém, os dados obtidos pela dilatometria foram adequados para fins de comparação.

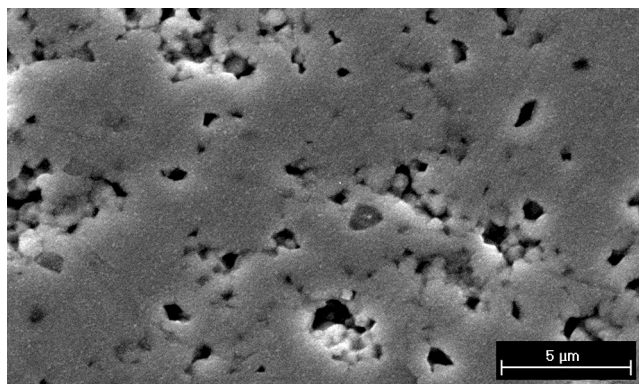


Figura 3: Micrografia (MEV) de cromito de lantânio dopado com estrôncio e cobalto sinterizado em atmosfera de argônio a 1600 °C/2 h. [Figure 3: SEM micrograph of Sr- and Co-doped lanthanum chromite sintered at 1600 °C/2 h in argon atmosphere.]

Atmosfera oxidante

A Fig. 4 ilustra os resultados obtidos por dilatometria feita em atmosfera oxidante (ar). Se observa que a retração se inicia a ~800 °C e atinge uma máxima velocidade no ponto de mínimo $d(dL/L_0)/dT$, ~990 °C. Este pico é atribuído ao início da fusão da fase SrCrO_4 , que favorece o processo de sinterização por líquido transiente [27, 30, 36, 37]. O segundo estágio de sinterização começa em cerca de 1060 °C e chega à máxima velocidade (ponto de mínimo $d(dL/L_0)/dT$) em ~1250 °C, associado com a incorporação da fase líquida SrCrO_4 pela fusão incongruente com o Cr_2O_3 , descrito nos diagramas de equilíbrio $\text{SrO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ [38]. O terceiro estágio de sinterização iniciado em ~1320 °C é acompanhado de um pico definido em ~1380 °C, pela transição cristalográfica do cromito de lantânio de uma estrutura ortorrômbica para uma estrutura romboédrica [33]. Esta transição reduz os valores dos parâmetros estruturais [39, 40]. O quarto pico observado (1550 °C) é associado somente com a retração e a densificação do cromito de lantânio dopado. Até 1600 °C o cromito de lantânio segue sua retração e mesmo mantida por 2 h nesta temperatura não há mais mudanças. Após sinterização a amostra apresentou densidade teórica final relativa de 97,4%, também adequada para utilização como interconector em HTSOFCs.

Os fenômenos ocorridos nos quatro picos observados na Fig. 4 são apresentados nos difratogramas na Fig. 5. De modo a garantir que todas as fases e transformações observadas estivessem estabelecidas, amostras (pós) foram tratadas nas temperaturas de ocorrência dos picos (990, 1250, 1380 e 1550 °C) e, portanto, nas mesmas condições das análises dilatométricas, e analisadas por difração de raios X. A velocidade de aquecimento utilizada foi de 10 °C/min, sem patamar e com igual velocidade de resfriamento.

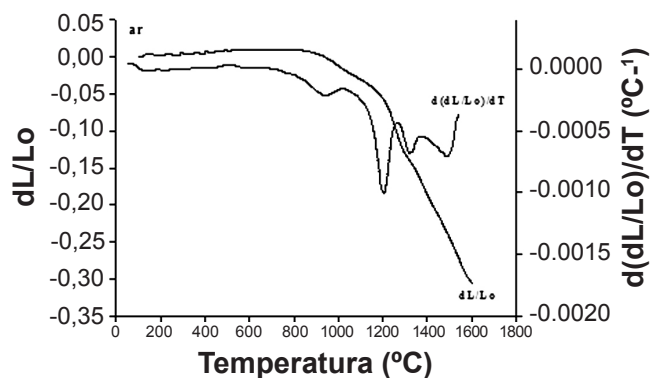


Figura 4: Curvas de dilatometria em atmosfera oxidante (ar). [Figure 4: Dilatometric curves in oxidant atmosphere (air).]

A 990 °C foi identificado ademais dos picos da fase LaCrO_3 ortorrômbica (PDF 71-1231), a fase SrCrO_4 (PDF 35-743). A 1250 °C há o predomínio da fase ortorrômbica do cromito de lantânio (PDF 71-1231), indicando que após ~ 1200 °C a fase SrCrO_4 passou ao estado líquido e foi incorporada na estrutura da matriz (fase líquida transiente). A 1380 °C observa-se o predomínio da fase LaCrO_3 , e os

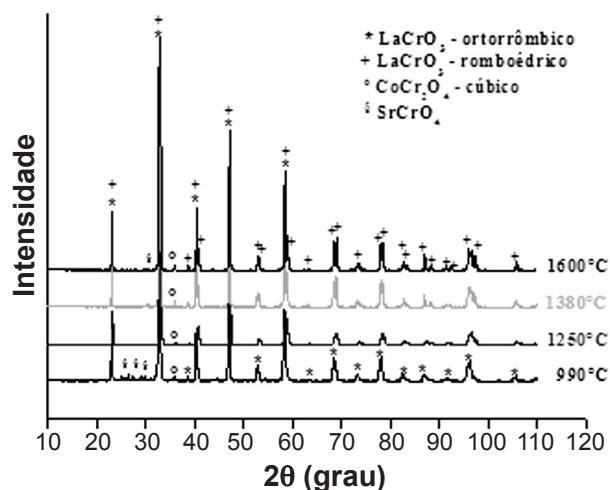


Figure 5: Difratoformas de raios X após tratamento térmico em ar em diversas temperatura.

Figure 5: XRD patterns after thermal treatment at different temperatures in air.]

picos puderam ser indexados como da fase romboédrica (PDF 25-1060), mostrando a mudança de estrutura cristalina do cromito de lantânio dopado. A 1550 °C não se observam picos distintos dos observados a 1380 °C. Nos difratogramas, em todas temperaturas, é possível ver ainda um pico de baixa intensidade ($\sim 36^\circ$), identificado como CoCr_2O_4 (PDF 80-1668), um espinélio refratário do sistema cúbico [41] muito estável. Este pico também foi observado na dilatometria em atmosfera inerte de argônio (Fig.2).

A micrografia da pastilha sinterizada, polida e atacada termicamente, é apresentada na Fig. 6.

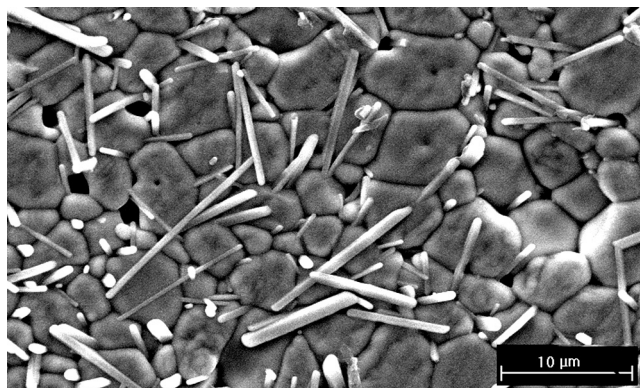


Figura 6: Micrografia (MEV) de uma amostra de cromito de lantânio dopado com estrôncio e cobalto sinterizado em atmosfera oxidante a 1600 °C/2 h.

[Figure 6: SEM micrograph of Sr- and Co- doped lanthanum chromite sintered at 1600 °C/2 h in oxidant atmosphere.]

Notam-se duas fases muito bem definidas, identificadas por análise EDS (Fig. 7). De maneira distinta à da amostra sinterizada em argônio, são nítidos os contornos de grãos da fase matriz e há uma segunda fase, com forma acicular, que corresponde à fase SrCrO_4 . Esta segunda fase, que não foi identificada no difratograma após sinterização (Fig. 5), apareceu depois do tratamento térmico (1500 °C) para

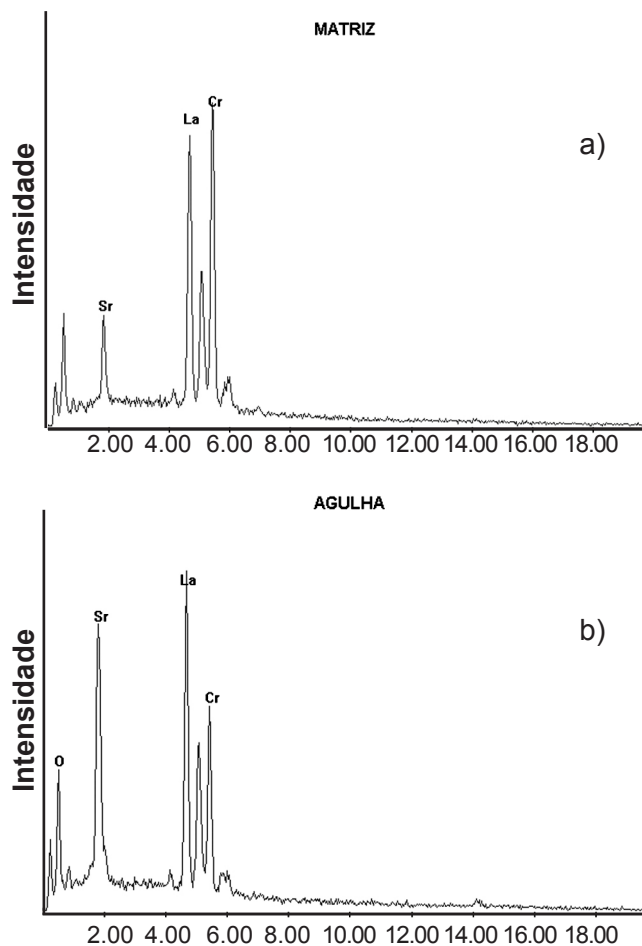


Figura 7: Curvas de análise EDS da amostra sinterizada ao ar: (a) matriz, LaCrO_3 e (b) agulha, SrCrO_4 .

[Figure 7: EDS analysis curves of sample sintered in air: (a) matrix, LaCrO_3 and (b) needle, SrCrO_4 .]

identificação da microestrutura. Ela é atribuída à reprecipitação da fase SrCrO_4 , devido a instabilidade termodinâmica do estrôncio em atmosfera oxidante [38]. Isto mostra que em ciclos térmicos em meio oxidante, ainda que a fase não apareça depois da sinterização, há instabilidade do cromito de lantânio dopado com estrôncio. Ainda nesta micrografia se observa alguma porosidade intergranular, correspondente à densidade teórica sinterizada de 97,4%.

A análise quantitativa das fases observadas na Fig. 6 é apresentada na Fig. 7 e na Tabela I. Nota-se nesta tabela

Tabela I - Análise quantitativa por EDS das fases observadas. [Table I - EDS quantitative analysis of observed phases.]

Fase observada	Elemento	% (massa)
Matriz (grão)	La	62,52
	Sr	11,17
	Cr (Co)	26,31
Agulha	La	61,05
	Sr	25,17
	Cr (Co)	13,78

que para as duas fases existentes não são consideradas as porcentagens, em massa, do oxigênio. A análise referente à matriz (grão) confirma existir a composição LaSrCrO_3 . A semelhança que há entre os raios atômicos do Cr e do Co não permite que com a análise EDS seja possível distingui-los, e assim somente o cromo é apresentado. A forma acicular é atribuída à composição SrCrO_4 devido a proporção em massa existente entre Sr e o Cr. Por outro lado, devido ao diâmetro do feixe de medida, parte da matriz é também analisada e assim, valores referentes ao La também aparecem.

Determinação do coeficiente de expansão térmica

Pela análise de dilatométrica foi possível determinar os coeficientes de expansão térmica (CET) para o cromito de lantânio sinterizado dopado com estrôncio e cobalto. Os resultados das análises em ar e argônio até 1600 °C são apresentadas na Fig. 8. As curvas correspondem às medidas feitas durante o resfriamento. Há diferença entre as duas condições. O intervalo de temperatura considerado para os cálculos do CET (Tabela II) foi de 250 a 1000 °C, que é geralmente a temperatura considerada durante a operação das células a combustível. Quando se considera a atmosfera de argônio, o cromito de lantânio apresenta um valor de expansão mais baixo em relação ao da atmosfera oxidante. A diferença nos valores de CET nas distintas atmosferas está diretamente relacionada com a perda de oxigênio da estrutura perovskita na atmosfera oxidante. Para que ocorra a compensação de cargas, mantendo a eletroneutralidade,

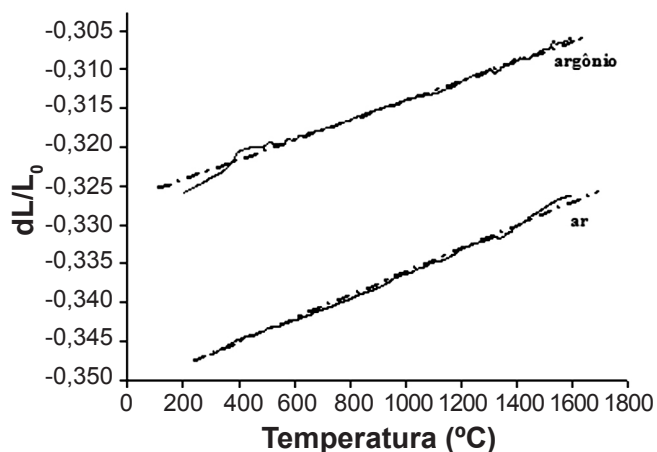


Figure 8: Curvas de análise dilatométrica de 250 e 1600 °C.
[Figure 8: Dilatometric curves from 250 to 1600 °C.]

Tabela II - Valores de coeficiente de expansão térmica (CET) entre 250 e 1000 °C.

[Table II - Thermal expansion coefficient (TEC) in the temperature range 250-1000 °C.]

Atmosfera	Valores de CET ($\cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	
	250 - 1000 °C	
ar	14,8	
argônio	12,6	

há uma redução do Cr^{4+} a Cr^{3+} , que diminui o valor do parâmetro de rede cristalina [42].

Os valores dos CET são superiores aos de referência das HTSOFCs, que é de $10,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, da zircônia estabilizada com 8% de ítria (8YSZ).

CONCLUSÕES

Ambos os dopantes, estrôncio e cobalto, como esperados, permitem a sinterização do cromito de lantânio nas atmosferas inerte, de argônio, e ao ar. As densidades obtidas em ambas condições são adequadas para utilização como interconector em células a combustível de óxido sólido. Porém, ciclos térmicos em atmosferas oxidantes geram fases secundárias, que devem ser consideradas durante a operação das células a combustível.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao MCT/Finep/CNPq (Proc. 142855/2005-7), à CAPES (Proc. 4710-06-1) pelas bolsas de doutorado e doutorado sanduíche, respectivamente, à FAPESP (Proc. 2009/54851-6) pela bolsa de pós-doutorado (L. F. G. Setz). Agradecem também ao Ministerio de Ciencia e Innovación de España - MICINN, pelo aporte financeiro (MAT2009-14369-C02-01) e por concessão da bolsa Ramón y Cajal (RYC-2008-03523) (M. I. Santacruz).

REFERÊNCIAS

- [1] J. W. Fergus, *Solid State Ionics* **171** (2004) 1.
- [2] H. Kleinschmager, A. Reich, *Z. Naturforsch.* **A27** (1972) 363.
- [3] S. P. S. Badwal, *Solid State Ionics* **143** (2001) 39.
- [4] A. J. Appleby, F. R. Foulkes, *Fuel Cell Handbook*, Krieger Publ. Co, Malabar, Espanha (1992).
- [5] L. F. G. Setz, I. Santacruz, M. T. Colomer, S. R. H. Mello-Castanho, R. Moreno, *Mater. Res. Bull.* **46** (2011) 983.
- [6] D. B. Meadowcroft, *J. Phys. D:Appl. Phys.* **2** (1969) 1225.
- [7] N. Sakai, S. Stølen, *J. Chem. Thermodyn.* **27** (1995) 493.
- [8] D. B. Meadowcroft, *Energ. Convers.* **8** (1968) 185.
- [9] N. Russo, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, *J. Catal.* **229** (2005) 459.
- [10] D. Fino, N. Russo, G. Saracco, V. Specchia, *J. Catal.* **217** (2003) 367.
- [11] S. Ifrah, A. Kaddouri, P. Gelin, G. Bergeret, *Catal. Comm.* **8** (2007) 2257.
- [12] D. L. West, F. C. Montgomery, T. R. Armstrong, *Sensor Actuat. B-Chem.* **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] J. Sfeir, *J. Power Sources* **118** (2003) 276.
- [16] G. Saracco, G. Scibilia, A. Iannibello, G. Baldi, *Appl. Catal. B-Environ.* **8** (1996) 229.

- [17] A. L. Sauvet, J. Fouletier, F. Gaillard, M. Primet, J. Catal. **209** (2002) 25.
- [18] P. Vernoux, E. Djurado, M. Guillodo, J. Am. Ceram. Soc. **84** (2001) 2289.
- [19] N. Q. Minh, J. Am. Ceram. Soc. **76** (1993) 563.
- [20] W. Z. Zhu, S. C. Deevi, Mater. Sci. Eng. A**348** (2003) 227.
- [21] T. Yamamoto, H. Itoh, M. Mori, N. Mori, T. Watanabe, N. Imanishi, Y. Takeda, O. Yamamoto, J. Power Sources **61** (1996) 219.
- [22] C. E. Hatchwell, N. M. Sammes, G. A. Tompsett, I. W. M. Brown, J. Eur. Ceram. Soc. **19** (1999) 1697.
- [23] H. Kamata, A. Hosaka, J. Mizusaki, H. Tagawa, Mater. Res. Bull. **30** (1995) 679.
- [24] N. Sakai, H. Yokokawa, T. Horita, K. Yamaji, Int. J. Appl. Ceram. Technol. **1** (2004) 23.
- [25] X.-L. Zhou, J.-J. Ma, F.-J. Deng, G.-Y. Meng, X.-Q. Liu, Solid State Ionics **177** (2007) 3461.
- [26] V. L. Balkevich, A. V. Satanovskii, Y. M. Mosin, V. E. Sotnikov, Glass Ceram. **38** (1981) 634-36.
- [27] N. M. Sammes, R. Ratnaraj, M. G. Fee, J. Mater. Sci. **29** (1994) 4319.
- [28] S. R. Nair, R. D. Purohit, A. K. Tyagi, P. K. Sinha, B. P. Sharma, J. Am. Ceram. Soc. **91**(2008) 88.
- [29] L. Wei-Ming, L. Sheng-Li, L. Shi-Gang, W. Xiao, J. Inorg. Mater. **22** (2007) 1061.
- [30] L. F. G. Setz, H. P. S. Corrêa, S. R. H. Mello-Castanho, Cerâmica **57**, 343 (2011) 310.
- [31] L. F. G. Setz, I. Santacruz, M. T. Colomer, S. R. H. Mello-Castanho, R. Moreno, J. Eur. Ceram. Soc. **30** (2010) 2897.
- [32] H. Nishiyama, M. Aizawa, H. Yokokawa, T. Horita, N. Sakai, M. Dokiya, T. Kawada, J. Electrochem. Soc. **143** (1996) 2332.
- [33] L. F. G. Setz, S. R. H. Mello-Castanho, *Processamento Coloidal de Cromito de Lantânio*, Tese Dr., Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP, S. Paulo, Brasil (2009).
- [34] L. F. G. Setz, S. R. H. Mello-Castanho, R. Moreno, M. T. Colomer, Int. J. Appl. Ceram. Technol. **6** (2009) 626.
- [35] 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.*, John Wiley & Sons, Westerville, EUA (2007) 239.
- [36] M. Mori, Y. Hiei, N. M. Sammes, Solid State Ionics **123** (1999) 103.
- [37] M. Mori, Y. Hiei, N. M. Sammes, Solid State Ionics **135** (2000) 743.
- [38] T. Negas R. S. Roth, J. Res. Nat. Bur. Stand. A**73** (1969).
- [39] T. Hashimoto, N. Matsushita, Y. Murakami, N. Kojima, K. Yoshida, H. Tagawa, M. Dokiya, T. Kikegawa, Solid State Comm.**108** (1998) 691.
- [40] H. P. S. Corrêa, C. O. Paiva-Santos, L. F. Setz, L. G. Martinez, S. R. H. Mello-Castanho, M. T. D. Orlando, Powder Diffr. **23** (2008) S18.
- [41] G. Lawes, B. Melot, K. Page, C. Ederer, M. A. Hayward, T. Proffen, R. Seshadri, Phys. Rev. B**74** (2006) 024413.
- [42] A. Zuev, L. Singheiser, K. Hilpert, Solid State Ionics **147** (2002) 1.
- (*Rec. 26/11/2012 , Ac. 23/01/2013*)