



INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE Sr E Co NAS CARACTERÍSTICAS DOS PÓS DE LaCrO_3 - SÍNTESE CROMITO DE LANTÂNIO DOPADO COM Sr E Co PARA INTERCONECTORES DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO SOFC.

L.F.G. Setz, S.S. Lima, S.R.H. Mello Castanho
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/SP
Av. Lineu Prestes, 2242 - CCTM – Cidade Universitária.
São Paulo – SP – Brasil – CEP 05508-900 – srmello@net.ipen.br

RESUMO

O cromito de lantânio (LaCrO_3) é o material mais indicado para ser utilizado como interconector de células a combustível de óxido sólido (SOFC), devido às suas propriedades, destacando-se boa condutividade elétrica e resistência às condições de operação da célula. Devido a sua estabilidade em altas temperaturas, normalmente são utilizados aditivos auxiliares da sinterização, como o cobalto e o estrôncio. Utilizando-se a rota de síntese por reação de combustão e como materiais de partida os nitratos de cromo, lantânio, estrôncio e de cobalto e, uréia como combustível, obteve-se pós com concentrações variando entre 5 a 20 % e, 10 a 30 % em mol, de estrôncio e cobalto, respectivamente. Neste trabalho, são apresentados estudos realizados sobre a influência da concentração dos aditivos Sr e Co, nas características finais dos pós. Estes foram caracterizados por difratometria de raios-X, adsorção/desorção gasosa e microscopia eletrônica de varredura. Os valores de densidade foram determinados por picnometria a gás

Palavras-chaves: Cromito de Lantânio, Reação de Combustão, Síntese de Pós.

INTRODUÇÃO



As células a combustível despontam-se neste século como uma das mais promissoras formas alternativas de produção de energia elétrica.

Em particular, as células a combustível de óxidos sólidos (SOFC), que operam em temperaturas da ordem de 1000°C, apresentam as unidades produtoras de energia, compostas de ânodo-eletrólito-cátodo, em quase todas as concepções, colocadas em série e dispostas em camadas. Durante a operação destas células, os espaçadores/interconectores entre estas unidades produtoras de energia estão simultaneamente expostos a condições oxidantes do cátodo de uma unidade e as condições redutoras de outra unidade (ânodo).

O cromito de lantânio (LaCrO_3) é um dos materiais que melhor atende as especificações para estas aplicações. Ou seja, apresenta uma boa resistência a ambientes tanto oxidantes como redutores em altas temperaturas. Adicionalmente, possui uma condutividade elétrica (tipo-p) adequada nas temperaturas de funcionamento da célula tipo SOFC⁽¹⁾, exercendo assim, tanto a função de espaçador como de interconector, ou seja, receptor e condutor da carga elétrica. Também uma boa estanqueidade à difusão dos gases durante a operação das células onde o requisito alta densidade é importante.

Devido a sua estabilidade, o cromito de lantânio puro irá sinterizar somente em altas temperaturas e com adequado controle de atmosfera. Em atmosfera normal, normalmente são utilizados aditivos auxiliares da sinterização. O cobalto e o estrôncio são os aditivos que vêm sendo normalmente utilizados para este fim. Estes aditivos promovem, durante a sinterização, uma fase líquida transiente⁽²⁾ facilitando o processo de difusão e de densificação do cromito de lantânio. Adicionalmente, de acordo com as concentrações utilizadas poderão atuar também como dopantes, uma vez que ao ocuparem na estrutura cristalina do cromito de lantânio, as posições substitucionais do La no caso o Sr, e do Cr no caso o Co, influenciarão as propriedades elétricas, térmicas⁽³⁾ e estruturais⁽⁴⁾ do cromito de lantânio sinterizado.

Entre as diversas rotas de síntese de pós, os processos químicos de síntese a partir de via úmida apresenta com destaque, a obtenção de pós com boa homogeneidade de composição. Em particular, os processos de síntese por reação de combustão além da boa homogeneidade também confere aos pós resultantes, tamanho de partículas nanométricas⁽⁵⁾. O método de síntese por reação de



combustão constitui de uma mistura de reagentes facilmente oxidáveis (nitratos, sulfatos, carbonatos, entre outros) e um combustível orgânico (uréia, carboidrazida, hidrazida maleica, etc.), que atua como reagente redutor⁽⁶⁾. A solução é aquecida até a ebulição seguida de auto-ignição, ocorrendo uma reação rápida e auto-sustentável. O grande volume de produtos gasosos liberados durante a reação evita que ocorra a aglomeração das partículas de pó. Por outro lado deve-se considerar que as temperaturas elevadas, que ocorrem espontaneamente durante a reação, além de auxiliarem na cristalização do composto, podem favorecer em geral, a ocorrência de um processo de “pré-sinterização” (formação de aglomerado entre as partículas). Além destes aspectos que certamente influenciam a morfologia dos pós resultantes, a concentração das espécies que participam da reação também influenciarão no produto final obtido.

Este trabalho faz um estudo das características dos pós de cromito de lantânio obtido por reação de combustão utilizando-se várias concentrações de estrôncio e de cobalto.

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 nitrato de cromo (III) nonahidratado, nitrato de lantânio hexahidratado, nitrato de estrôncio e nitrato de cobalto (II) hexahidratado, todos de alta pureza (Aldrich). Os reagentes foram misturados em proporções estequiométricas, visando obter $La_xSr_{1-x}CrO_3$, com x variando entre 0 a 0,2 e $LaCo_{1-y}Cr_yO_3$ com y variando entre 0 a 0,3. As composições estudadas são apresentadas na **Tabela I**. Para cada composição, os reagentes foram homogeneizados em meio aquoso, com simultânea adição de uréia. A relação estequiométrica da uréia foi de 4 para 1(em mol) de nitrato de lantânio, de acordo com as condições previamente estabelecidas em trabalhos anteriores ^{(7), (8)}. As soluções com os reagentes foram aquecidas lentamente acompanhadas de evaporação até o início da reação. As sínteses foram realizadas em ~~embalão de boca larga~~ em uma cuba pirex, envolta em manta aquecedora ⁽³⁾ com controle de temperatura. ~~que se~~ Após a síntese, as esponjas dos pós como obtidas, foram caracterizadas utilizando-se microscopia de eletrônica de varredura (Philips, mod. XL30). Amostras

Formatado

Formatado

Formatado

Formatado

Formatado

Formatado

Formatado

Formatado

Formatado



dos pós desagregados em grau de ágata foram enviados para análises por difração de Raios-X, de tamanho de partículas (CILAS mod., granulometer 1064), determinação da área de superfície específica (eq. Quanta Chrome mod NOVA 1000Degasser), e da densidade (picnometro a gás - MICROMERITICS modelo 1330).

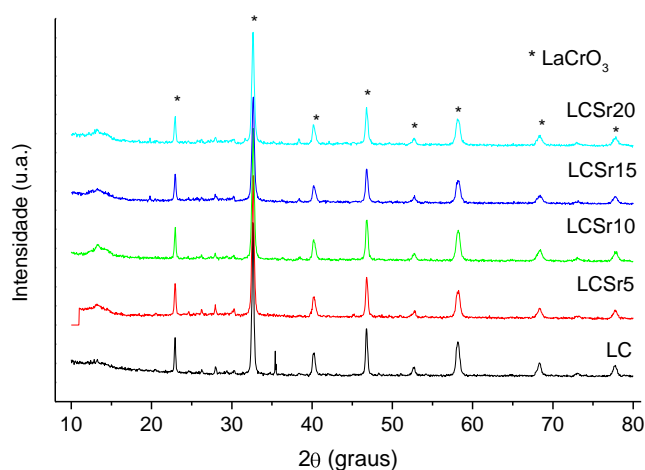
Tabela I. Composições estudadas e os símbolos utilizados.

Símbolo	Composição	Símbolo	Composição
LC	LaCrO ₃	LCCo10	LaCr _{0,90} Co _{0,10} O ₃
LCSr5	La _{0,95} Sr _{0,05} CrO ₃	LCCo15	LaCr _{0,85} Co _{0,15} O ₃
LCSr10	La _{0,90} Sr _{0,10} CrO ₃	LCCo20	LaCr _{0,80} Co _{0,20} O ₃
LCSr15	La _{0,85} Sr _{0,15} CrO ₃	LCCo25	LaCr _{0,75} Co _{0,25} O ₃
LCSr20	La _{0,80} Sr _{0,20} CrO ₃	LCCo30	LaCr _{0,70} Co _{0,30} O ₃

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 1(a) e 1(b) mostram os espectros de difração de raios-X obtidos a partir de amostras de cromito de lantânio puro e de cromito de lantânio dopado com estrôncio e com cobalto, respectivamente. Comparando-se os espectros obtidos do cromito puro com os determinados a partir das amostras dopadas, não se detectou picos de difração distintos dos característicos do cromito de lantânio.

Entretanto, observa-se que à medida que se aumenta a concentração do dopante ocorre um deslocamento de alguns picos em relação aos indexados para o cromito de lantânio puro, indicando a possível formação de solução sólida de Sr e/ou Co na estrutura do cromito de lantânio. Este deslocamento é mais acentuado nos espectros resultantes das amostras dopadas com cobalto.



Formatado

Formatado

Formatado

Formatado

Formatado

Formatado

Formatado

Formatado

Formatado

Formatado

Formatado

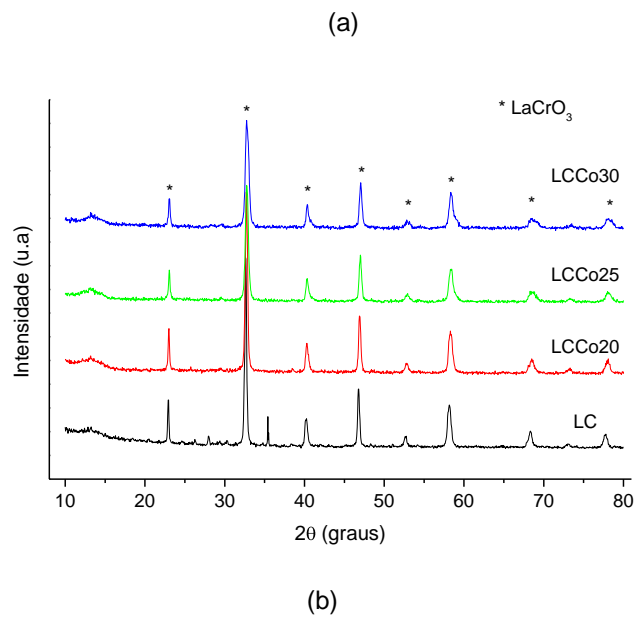


Figura1. (a) Espectro da difração de Raios-X das amostras $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CrO}_3$; (b) Espectro da difração das amostras $\text{LaCo}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ambas comparadas com LaCrO_3 .

Na **Tabela II** são apresentados os valores área de superfície específica determinados a partir de amostras resultantes de cromito de lantânio com os diversos aditivos. Observa-se nesta tabela que os valores de superfície específica aumentam com o aumento da concentração dos aditivos adicionados. As composições de cromito de lantânio aditivado com estrôncio apresentaram menor variação nos valores de área de superfície específica do que as obtidas com adições de cobalto.



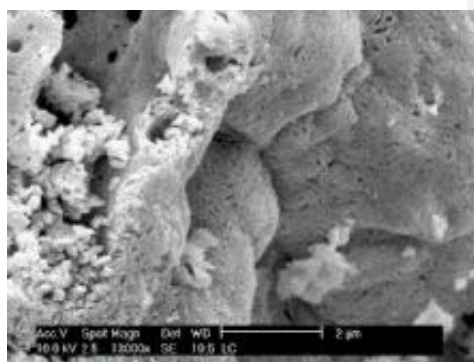
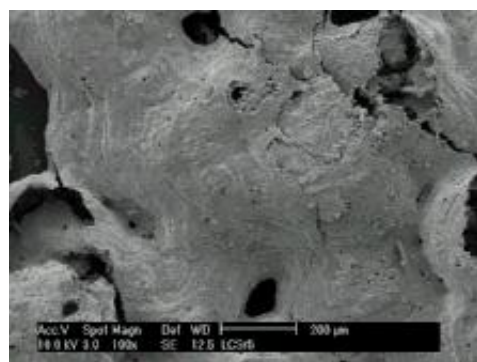
Tabela II. Valores de Área de Superfície Específica (BET)

Amostra	Área de Superfície Específica BET (m ² /g)	Amostra	Área de Superfície Específica BET (m ² /g)
LC	6,057	LCCo10	5,698
LCSr5	8,050	LCCo15	9,182
LCSr10	7,981	LCCo20	6,506
LCSr15	8,366	LCCo25	8,592
LCSr20	8,441	LCCo30	7,244

Observando-se as amostras em microscópio eletrônico de varredura, tem-se na **Figura 2** a superfície de uma esponja do pó LCSr10, que é praticamente análoga para todas as composições ensaiadas apresentando um aspecto aparentemente denso, com grandes poros. Entretanto com uma maior magnitude (**Figura1(b)**), observa-se que esta é constituída por partículas extremamente finas, de dimensões submicrônicas.

Interessante destacar que com o aumento da concentração de Sr (**Figura 3**), ocorre o aparecimento de partículas de formação orientada, provavelmente de SrCrO₄ em níveis de concentração não observados nos espectros de Raios-X. Este estudo exploratório deverá ser continuado para maiores concentrações.

Para o cromito de lantânio dopado com Co observa-se que, para baixas concentrações, o aspecto das esponjas e das partículas obtidas são muito parecidos com as esponjas obtidas para o cromito puro e cromito com 5 – 10 %at. de Sr.





(a)

(b)

Figura 2. Micrografias obtidas por MEV, de aspectos da superfície de esponjas obtidas por reação de combustão em amostras de composições: (a) LCSr5 e (b) LC.

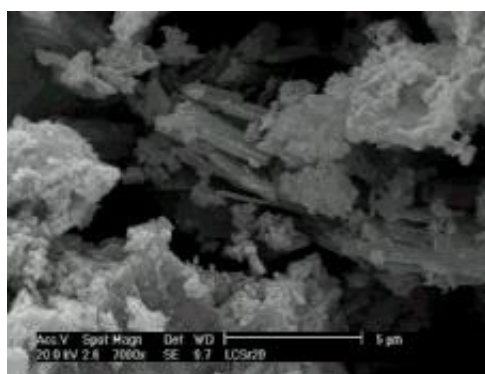
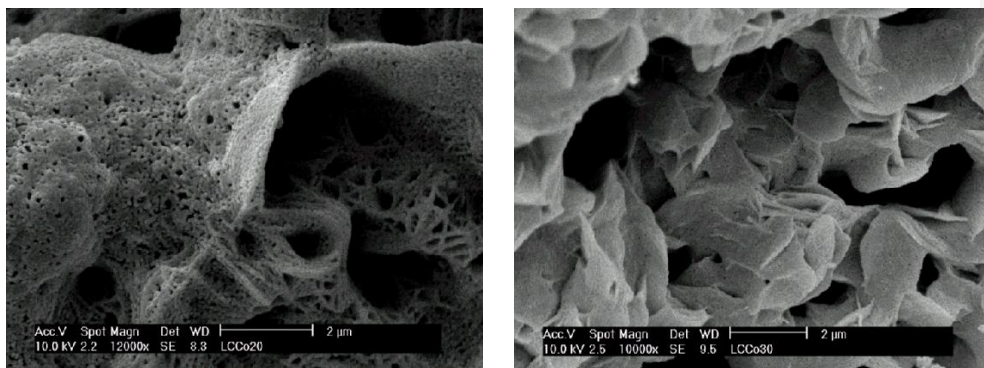


Figura 3. Aspecto da orientação da esponja para a amostra LCSr20. Micrografia obtida por MEV.

Entretanto à medida que se aumenta a concentração de Co, observa-se uma orientação preferencial na formação da esponja assim como uma redução no tamanho das partículas, como se verifica nas **Figuras 4(a) e 4(b)** para as composições LCCo20 e LCCo30. O mesmo comportamento é observado nos valores de área de superfície específica encontrados para estas composições.

Estas mudanças na morfologia dos agregados formados podem estar relacionadas tanto energias envolvidas na formação de tais compostos como também com a força de ligação entre as partículas primárias obtidas por este processo de síntese. Em estudos anteriores ⁽⁶⁾ verificou-se que a composição LCC30 apresentou bons resultados em termos de densidade.



(a)

(b)

Figura 4. (a) Amostra obtida a partir da composição de LCCo20, apresentando regiões com orientações preferenciais de crescimento; (b) Amostra obtida a partir da composição LCCo30 mostrando placas formadas com partículas finas. Micrografia obtida por MEV.

CONCLUSÃO

Os resultados preliminares obtidos indicam que no método de reação por combustão para obtenção de cromito de lantânio dopado, a concentração dos aditivos utilizados influencia a morfologia das partículas resultantes.

Observou-se que a presença de cobalto favorece a formação de agregados de cromito de lantânio orientados, porém, constituído por partículas menores quando comparado com os pós dopados com estrôncio.

AGRADECIMENTOS

À Capes pela concessão de bolsa de mestrado a Luiz Fernando Grespan Setz. À FAPESP projetos 96/09604-9 e, 00/02483-9.

REFERÊNCIAS



1. N. O. MINH; *J. Am. Ceram. Soc.*; 76 (1993) 563.
2. L. A. CHICK; J. L. BATES; L. R. PEDERSON e H. E. KISSINGER, "Synthesis of Air-Sinterable Lanthanum Chromite Powders", Proceedings of The First International Symposium on Solid Oxide Fuel Cell ; The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1989, pp 170-87.
3. M. MORI; Y. HIEI ; T. YAMAMOTO; *J. Amer. Ceram. Soc.*; **84** (4) 781-86, 2001
4. N. M. SAMMES; R. RATNARAJ; *Journal of Materials Science*; **30** (1995) 4523-4526.
5. V. C. SOUSA; Tese de Doutorado; São Carlos; Ufscar, 2000.
6. S.SUNDAR MANOHARAM and KASHINATH C. PATIL, "Combustion Synthesis of Metal Chromite." *J. Am. Soc.* 75 1012-15 (1992)
7. R. V. FORNARI; S. SILVA; S. R. H. MELLO CASTANHO, Anais do 44º Congresso Brasileiro de Cerâmica, ref. N. 130-03, São Pedro, São Paulo, junho, 2000.
8. M. P. MORELLI; B. DERBY; P. J. BROOK; *Cerâmica.*; **42 (276)** (1996) 435-438.

INFLUENCE OF THE Sr AND Co CONCENTRATION ON THE CHARACTERISTICS OF LaCrO₃ POWDERS - SYNTHESIS OF Sr AND Co DOPPED LANTHANUM CHROMITE FOR SOFC INTERCONNECT

ABSTRACT

Lanthanum Chromite (LaCrO₃) is currently the most common material for interconnect application in Solid Oxide Fuel Cells (SOFC), due its properties as high electronic conductivity under fuel and oxidant atmospheres and stability in the fuel



cell environment. Aiming stability at high temperatures the sintering of LaCrO_3 is improved by using sintering additives like Sr and Co. Combustion reaction was used as a route for LaCrO_3 synthesis. Chromium, lanthanum, strontium and cobalt nitrates were the start materials and urea was chosen as fuel. LaCrO_3 powders with 5, 20 mol% of strontium and, 10, 30 mol% of cobalt were respectively synthesized. In this work the influence of the aids on the final powders characteristic were studied. X-Ray diffraction, surface area analysis (BET), scanning electron microscopy and densities determinations were used for result analysis.

Key words: Lanthanum Chromite, synthesis combustion, interconnect, SOFC.