

INFLUÊNCIA DAS ADIÇÕES DE Sr E Co NAS CARACTERÍSTICAS DO LaCrO_3 SINTERIZADO

Setz, L.F.G; Mello Castanho, S.R.H.

IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares; CCTM – Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais. Travessa R, 400 – Cidade Universitária – CEP 05508-900 – São Paulo – SP

srmello@ipen.br

RESUMO

O cromito de lantânio (LaCrO_3) é o material mais indicado 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 foram obtidos pós de cromito de lantânio dopado com adições de Sr e Co, variando de 10-20% mol e 5-10% mol, respectivamente. Os pós obtidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X. Após serem conformados por prensagem a seco, os pós foram sinterizados variando-se a temperatura entre 1500 e 1600°C e o tempo de tratamento entre 4 e 10 horas. Neste trabalho apresenta-se a influência da concentração dos aditivos nas características finais dos pós e na sinterização. Os valores de densidade obtidos indicam que as composições contendo 20% de Sr e 10% de Co apresentaram valores maiores de densidade. Tanto a composição dos aditivos como as condições de sinterização, foram otimizados, em função da densidade final do cromito de lantânio dopado e sinterizado.

PALAVRAS-CHAVE: cromito de lantânio, reação por combustão, interconector, SOFC.

INTRODUÇÃO

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 (Minh, 1993). 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.

A baixa sinterabilidade do LaCrO_3 em ar ou atmosfera oxidante pode ser atribuída à formação de uma camada fina de Cr_2O_3 nas regiões de contato entre as partículas durante o estágio inicial da sinterização (Minh, 1993). Nos últimos anos, inúmeros estudos têm sido realizados visando o aumento da sinterabilidade do LaCrO_3 em temperaturas abaixo de 1600°C em atmosfera oxidante. Entre as opções estudadas destacam-se: - utilização de pós altamente reativos; - variações na estequiometria do material (Bates et al., 1992 e Sakai et al., 1993) - uso de dopantes (Bates et al., 1992; Sakai et al., 1993 e Stevenson et al., 1995), aditivos de sinterização e, - otimização das técnicas de processamento (Bates et al., 1992 e Janney et al., 1992). Entre os processos de síntese, a reação de combustão destaca-se por ser um método que traz como principal vantagem a possibilidade de se obter pós cerâmicos com tamanho de partículas da ordem de nanômetros e portanto boa reatividade e, com boa homogeneidade de composição. Neste trabalho são apresentados os resultados do estudo da influência da adição dos dopantes Sr e Co tanto no processo de síntese por reação de combustão como no comportamento de densificação do cromito de lantânio.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a síntese de cromito de lantânio dopado com estrôncio e com cobalto utilizou-se como materiais de partida os nitratos de cromo (III) nonahidratado, de lantânio hexahidratado, de estrôncio e de cobalto (II) hexahidratado, todos de alta pureza (Aldrich e Nuclear) e como combustível da reação de combustão utilizou-se uréia (Nuclear, P.A.). Os reagentes foram misturados em proporções estequiométricas, para se obter as composições $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Cr}_y\text{O}_3$, com $x = 0,1$ e $0,2$ e $y = 0,05$ e $0,1$. Estas composições foram definidas em função de alguns dados sobre o coeficiente de expansão térmica (TEC) reportados na literatura (Zhu et al., 2003), As composições estudadas, com seus respectivos símbolos, são apresentadas na Tabela I.

Para cada composição fez-se a mistura e homogeneização em meio aquoso, com simultânea adição de uréia. A relação estequiométrica da uréia utilizada nas reações de síntese foi fixada em 4 para 1 (em mol), em relação ao nitrato de lantânio (Fornari et al., 2000 e Morelli et al., 1996). Todas as sínteses foram realizadas em cuba pirex, em manta aquecedora com controle de temperatura. As misturas foram aquecidas lentamente, controladas pelo termostato da manta, acompanhadas de evaporação até o início da reação. Após a síntese, o aspecto das esponjas como obtidas, foram analisadas utilizando-se microscopia eletrônica de varredura (Philips, mod. XL30). Amostras dos pós desagregados, em grau de ágata, foram caracterizados por difração de raios-X, para identificação das fases formadas.

Tabela I. Representação das composições estudadas com seus respectivos símbolos e formulações.

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

Os pós obtidos foram submetidas a moagem em moinho atritor, em meio isopropanol por duas horas e secos em estufa a 60°C.

As amostras foram conformadas (pastilhas cilíndricas, diâmetro de 10 mm) a uma pressão de 90MPa e as densidades, a verde, determinadas geometricamente.

Para verificar quais composições apresentariam melhores valores de densidade, justificando o estudo de sinterização, fez-se um rápido estudo para todas as composições com temperatura de 1600°C por 10 horas e velocidade de aquecimento de 10°C/min (Zupan et al. 2000 e Mukasyan et al., 2001).

O estudo de sinterização foi realizado nas temperaturas de 1500 e 1600°C com patamares de 4, 6, 8 e 10 horas em forno vertical resistivo (LindbergBlue) e velocidade de aquecimento de 10°C/min.. Utilizou-se como suporte navículas de alumina com um leito de pó de Co_2O_3 para reduzir a volatilização de Co. As densidades das pastilhas sinterizadas foram determinadas pela técnica de densidade hidrostática.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figuras 1, mostra os espectros de difração de raios-X para as composições estudadas. Em todas se verifica a formação de LaCrO_3 . Não se observa nestes espectros a presença de fases cristalinas secundárias ou desvios dos picos.

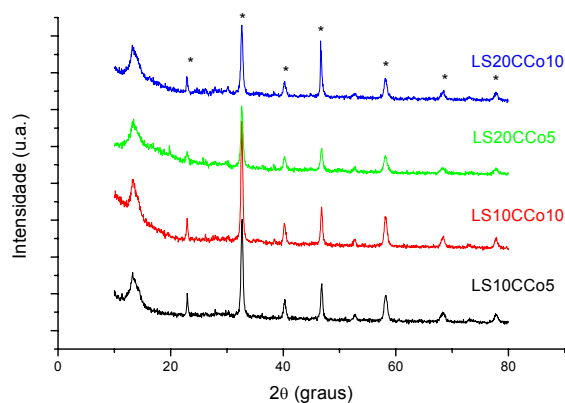


Figura 1. Espectro da difração de raios-X das amostras: $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$.

As Figuras 2(a-d), ilustram as micrografias obtidas das esponjas resultantes das reações de combustão para as composições LS10CCo5, LS20CCo5, LS10CCo10 e LS20CCo10 respectivamente, que são de certa forma análogas para todas as composições estudadas. A mesma superfície relativa a composição LS20CCo5 é apresentada com maior magnitude na Figura 3 e mostra que a esponja é constituída por partículas extremamente finas, ou seja, de dimensões submicrônicas.

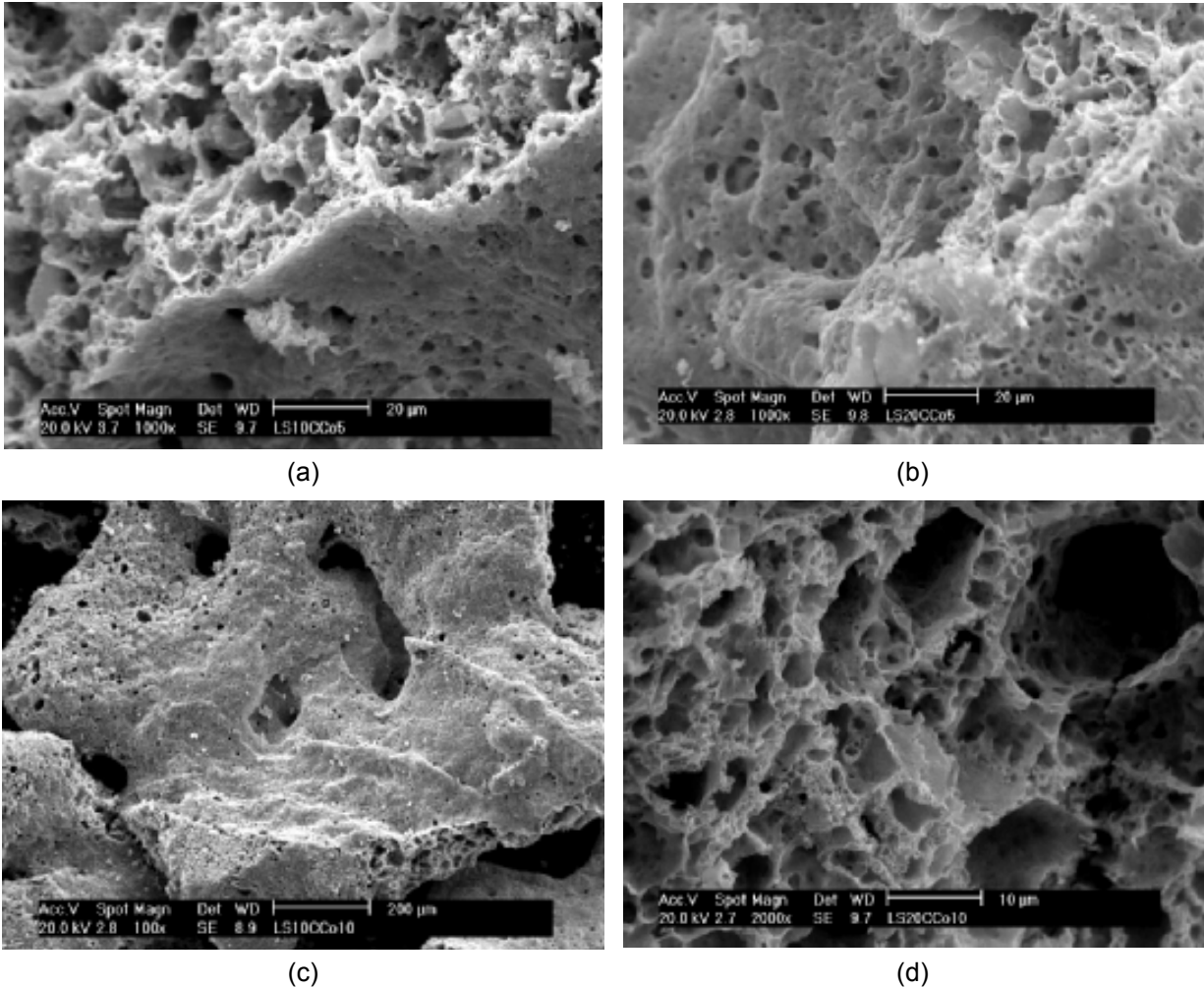


Figura 2. Micrografias obtidas por MEV, de aspectos das esponjas obtidas por reação de combustão para as composições: (a) LS10CCo5, (b) LS20CCo5, (c) LS10CCo10 e (d) LS20CCo10.

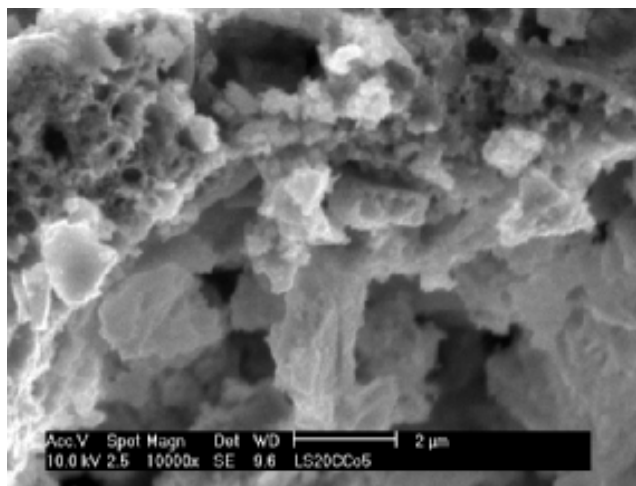


Figura 3. Aspecto da estrutura da esponja mostrando o diminuto tamanho das partículas obtidas pela reação de combustão, para a composição LS20CCo5.

A tabela II apresenta os valores de densidade a verde (antes da sinterização) e das densidades sinterizadas para as composições estudadas, antes do estudo de sinterização. Observa-se que as composições contendo 5% de Co apresentam valores de densidade inferiores ao das composições contendo 10% de Co, a partir destes dados selecionou-se esta última para os estudos posteriores de sinterização.

Tabela II. Densidades (Dv e Ds-g/cm³) das amostras antes do estudo de sinterização.

Amostra	Dv	Ds
LS10CCo5	2,25 ± 0,01	4,01 ± 0,01
LS10CCo10	2,39 ± 0,01	5,82 ± 0,01
LS20CCo5	2,30 ± 0,01	4,97 ± 0,01
LS10CCo5	2,38 ± 0,01	5,89 ± 0,01

Mantendo-se a concentração de Co em 10% e variando-se as adições de estrôncio em adições de 10 e 20% em mol, o acompanhamento de perda de massa do cromito de lantânio em função do tempo de sinterização nas temperaturas de 1500 e 1600°C, é apresentado na Figura 4. Observa-se, nesta figura que mesmo mantendo idênticas as condições de atmosfera protetora (leito de pó), para evitar a volatilização do Co, a perda de massa ocorre. Mantendo-se a concentração de Co constante (10%mol), observa-se que o aumento da perda de massa durante a sinterização aumenta para maiores adições de Sr.

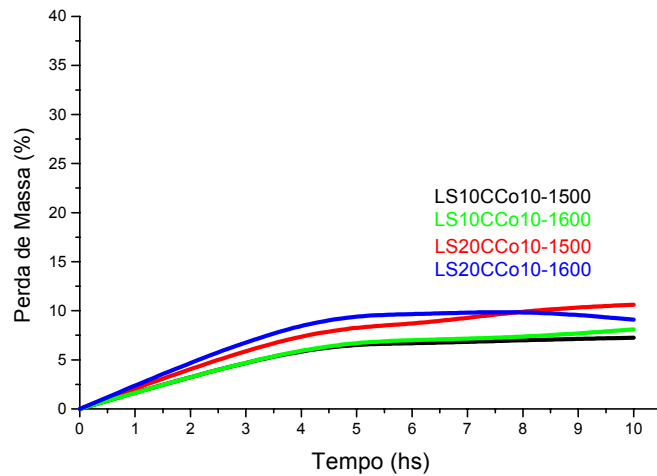


Figura 4. Variação da perda de massa a partir das amostras sinterizadas em temperatura de 1500 e 1600°C em função do tempo de sinterização

A figura 5 apresenta a variação nos valores de densidade em função do tempo de sinterização, para as composições estudadas. Observa-se que as densidades após a sinterização aumentam com a temperatura de sinterização. Para ambas as temperaturas (1500 e 1600°C), o aumento da concentração de Sr também contribui para o aumento da densificação, para os tempos de sinterização estudados. Percebe-se ainda que nas composições sinterizadas a 1600°C o aumento no tempo de sinterização, não contribui para o aumento dos valores de densidade, para tempos de 4 horas o valor das densidades é muito próximo aos valores dos demais tempos estudados (6, 8 e 10 horas).

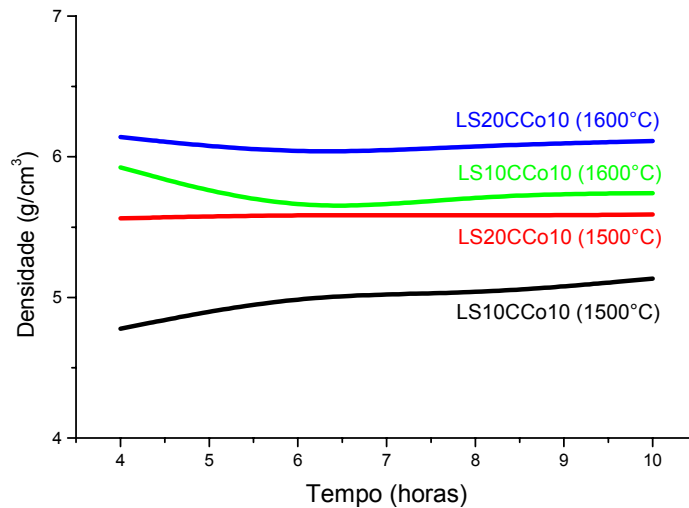


Figura 5. Variação da densidade a partir das amostras sinterizadas em temperatura de 1500 e 1600°C em função do tempo de sinterização

CONCLUSÕES

A reação por combustão utilizando-se nitrato e uréia mostra-se uma rota eficiente na obtenção de LaCrO_3 estequiométrico puro e dopado, com boa cristalinidade. Também permite a obtenção de pós finos dopados.

A presença de leito protetor de óxido de cobalto não evita a perda de massa durante a sinterização, pois provavelmente outras espécies estão volatilizando-se como o Cr e o Sr.

O maior valor de densidade ($6,140 \text{ g/cm}^3$) foi obtido para a composição LS20CCo10 (20%mol de Sr e 10%mol de Co) após sinterização a 1600°C por 4 horas e com leito protetor de Co_2O_3 . Entretanto, os valores obtidos para a mesma composição em tempos maiores de sinterização pouco variaram, mostrando que é possível obter-se bons valores de densidade para tempos menores de sinterização. Esta condição mostra ainda a direta influência na concentração dos dopantes bem como sua influência na temperatura de sinterização do cromito de lantânio dopado.

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. BATES, J.L.; CHICK, L.A.; WEBER, W.J. Synthesis, air sintering and properties of lanthanum and yttrium chromites and manganites. ***Solid State Ionics***, v. 52, p. 235-242, 1992.
2. FORNARI, R.V.; SILVA, S.; MELLO CASTANHO S.R.H. Contribuição ao estudo da síntese de cromito de lantânio. Em: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 44º, Jun.31- Maio 4, 2000, São Pedro, S.P. ***Anais...*** ref. N. 130-03, 2000. 1CD-ROM.
3. JANNEY, M.A.; CALHOUN, C.L.; KIMREY, H.D. Microwave sintering of solid oxide fuel cell materials: zirconia-8 mol[percent] yttria. ***J. Amer. Ceram. Soc.***, v. 75, p. 341-346, 1992.
4. MINH, N. O. Ceramic fuel cells. ***J. Am. Ceram. Soc.***, v. 76, p. 563-588, 1993.
5. MORELLI, M. R.; DERBY, B.; BROOK, R. J. Combustion synthesis of LaCrO₃ powders. ***Cerâmica***, v. 42 (276), p. 435-438, 1996.
6. MUKASYAN, A.S.; COSTELLO, C.; SHERLOCK, K.P.; LAFARGA, D.; VARMA, A. Perovskite membranes by aqueous combustion synthesis: synthesis and properties. ***Separation and Purification Technology***, V.25, p. 117-126, 2001.
7. SAKAI, N.; KAWADA, T.; YOKOKAWA, H. Liquid-phase-assisted sintering of calcium-doped lanthanum chromites. ***J. Amer. Ceram. Soc.***, v. 76, p. 609-616, 1993.
8. STEVENSON, J.W.; HALLMAN, P.F.; ARMSTRONG, T.R. Sintering behavior of doped lanthanum and yttrium manganite. ***J. Amer. Ceram. Soc.***, v. 78, p. 507-512, 1995.
9. ZHU, W.Z.; DEEVI, S.C. Development of interconnect materials for solid oxide fuel cells. ***Materials Science and Engineering A***, v.348, p. 227-243, 2003.
10. ZUPAN, K.; KOLAR, D.; MARINŠEK, M. Influence of citrate–nitrate reaction mixture packing on ceramic powder properties. ***Journal of Power Sources***. V. 86, p. 417-422, 2000.

INFLUENCE OF THE DOPANTS Sr and Co IN CHARACTERISTIC OF THE SINTERIZED LaCrO_3

ABSTRACT

Lanthanum chromite (LaCrO_3) is the more indicated material for use as interconnector in solid oxide fuel cell (SOFC) applications due its properties, detaching good electric conductivity and resistance to environment conditions of the fuel cell operations. Due its high structural stability the Lanthanum chromite needs additives as Co and Sr to improve the sinterization process. By use of the combustion synthesis route and nitrates of chromium, lanthanum, strontium and cobalt as the start materials and urea as the combustible, it was gotten powders varying concentrations of the Sr and the Co from 10 to 20% mol and from 5 to 10% mol, respectively. Scanning Electronic Microscopy and X-ray diffraction techniques were used for the powders characterizations. The sinterization experiments from the compacted powders samples were conducted at 1500 and 1600°C with the time of the treatment varying from 4 to 10 hours. The influences of the additives concentrations on the powders final characteristics, and on the sintering behavior were analysed. The specimens contained 20mol% of Sr and 10mol% of Co shows higher sintered densities values than other ones. The studied method of synthesis was adjusted to the attainment of this material. The additives concentration and the conditions of the sintering process in function of the sinterized doped lanthanum chromite densities had been optimized.

Key-words: lanthanum chromite, combustion synthesis, interconnector, SOFC.