

Procel

CCTM



INTERCONNECTORES PARA APLICAÇÕES EM SOFC

Chieko Yamagata

yamagata@net.ipen.br

Luiz Fernando Grespan Setz

lfgsetz@ipen.br

Solange da Silva Lima

sdasilva@net.iupen.br

Sonia Regina Homem de Mello Castanho

srmello@ipen.br

São Paulo

Conector ou Interconector



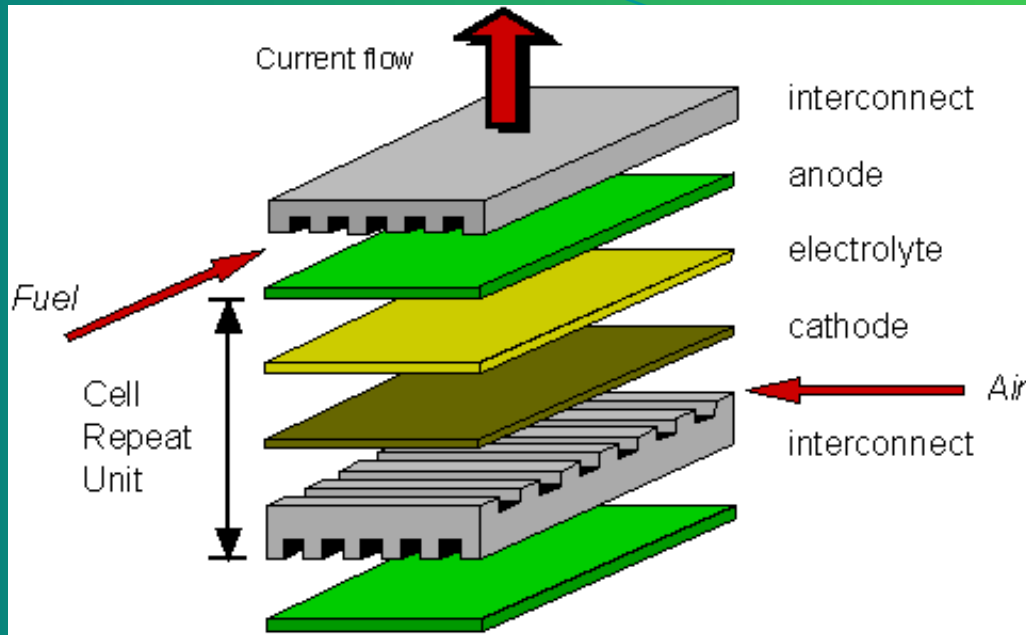
Função:

- Conexão elétrica
- Separação física entre os gases
- Sustentação física

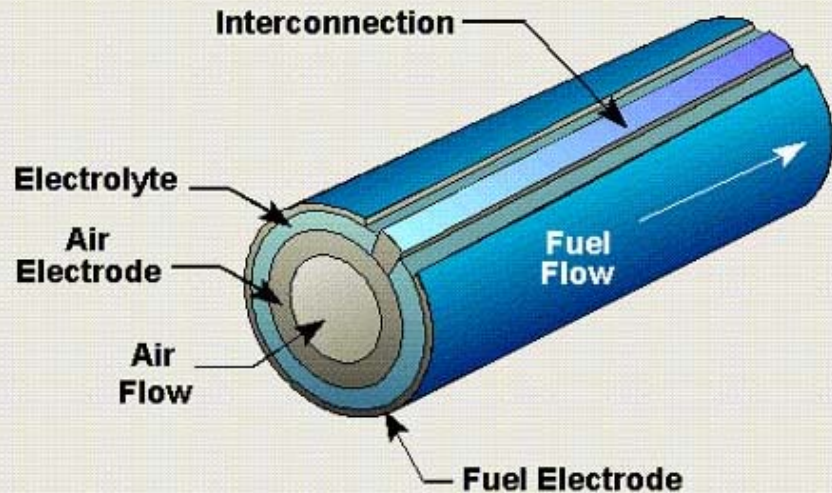
Propriedades:

- Condutividade elétrica
- Isolante iônico
- Baixa porosidade

SOFC - INTERCONNECTOR



Tubular Solid Oxide Fuel Cell



Desenvolvimento do interconector continua sendo vital para a comercialização das SOFC

MATERIAIS ESTUDADOS

- **Metais:** Cr-Fe-Y₂O₃ ; Fe-Cr-W; Fe-Cr-Ni
- **Cerâmicas:** LaCrO₃, YCrO₃
- **Vitroceramicos**

Cerâmicas à base de Cromito de Lantânio

- boa compatibilidade química com outros componentes;
- boa condutividade elétrica (tipo-p);
- estabilidade nos ambientes das células a combustível.



Extremamente estável, ponto de fusão $> 2400^{\circ}\text{C}$;
Sinteriza com pressão assistida em altas temperaturas ou
Sinterização via mecanismo de formação de fase líquida.

Atividades em estudo

- **Desenvolvimento e seleção de processos de síntese.**
- **Sinterização e comportamento térmico**
 - **influência da utilização de aditivos e dopantes.**
- **Conformação do cromito de lantânio a partir de suspensões cerâmicas – em planejamento.**

Desenvolvimento e seleção de processos de síntese

Rotas de síntese	Vantagens	Desvantagens
Mistura de óxidos	Baixo custo Baixas temperaturas	Heterogeneidade na composição final
Reação por combustão	Rápida, cinética favorável	Pós com baixa reatividade
Dispersão em matriz polimérica	Pós nanométricos Baixas temperaturas	Eliminação do orgânico

SOFC - INTERCONECTOR



Rotas de Síntese Estudadas

Rota I: Mistura de Óxidos

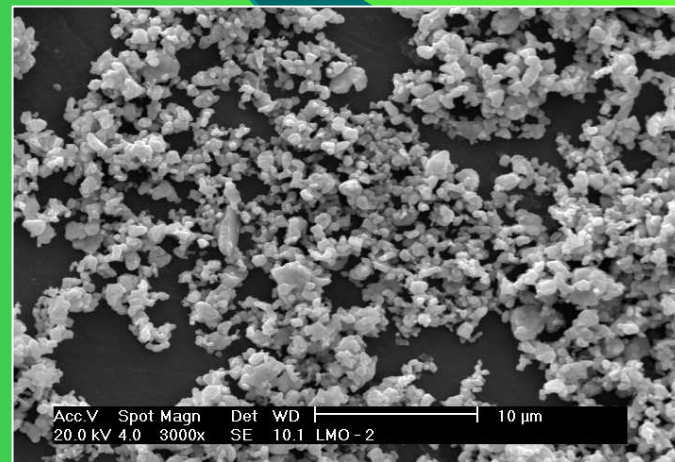
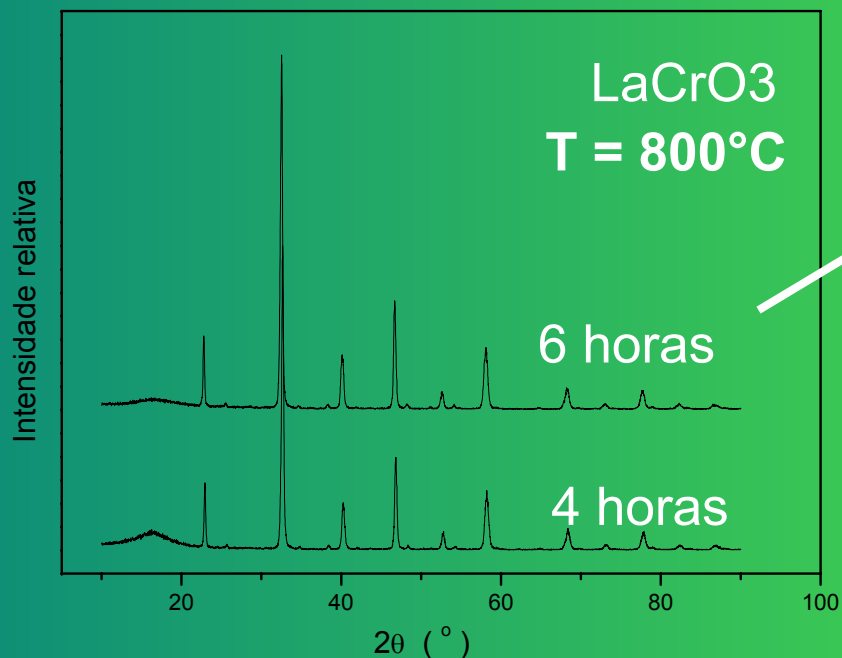
- **Materiais de partida: Cr_2O_3 , CoO , La_2O_3**
- **Procedimento**
 - **Homogeneização – moinho de bolas - álcool isopropílico**
 - **Secagem – estufa – 80°C / 24 hs.**
 - **Classificação granulométrica- $<34\mu\text{m}$**
 - **Tratamento térmico – 600 e 800°C por tempos de 4 a 6 horas.**

CARACTERIZAÇÃO

DRX - MEV – DILATOMETRIA ($\uparrow 10^\circ\text{C}/\text{min.}$)

ROTA I – Mistura de óxidos

- O LaCrO_3 é formado a $800^\circ\text{C}/4$ hs. Maior tempo de reação (6hs) favorece a sua formação.
- Não se observa a formação de algum outro composto devido a utilização do concentrado de terras raras (85% p. La_2O_3).



Micrografia obtida por MEV - LaCrO_3 puro

REAÇÃO POR COMBUSTÃO

- **Materiais de partida:**



- **Mistura dos reagentes:** balão de fundo redondo
- **Aquecimento:** manta aquecedora -temperatura máxima 350°C

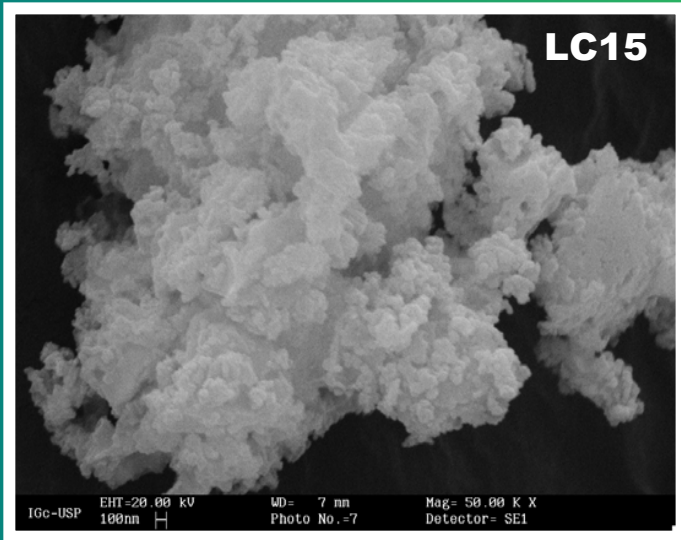
- **Reação:**



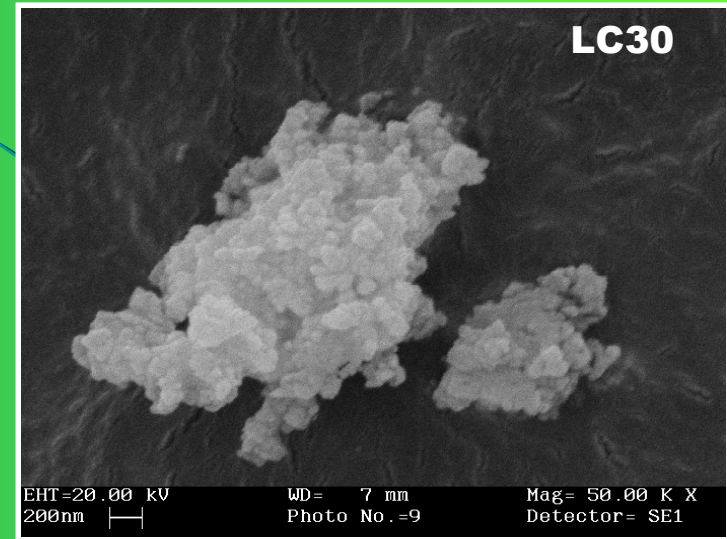
- **Composições:** LC15 \rightarrow X=0,15; LC30 \rightarrow X = 0,30

SOFC - INTERCONECTOR - LaCrCoO_3

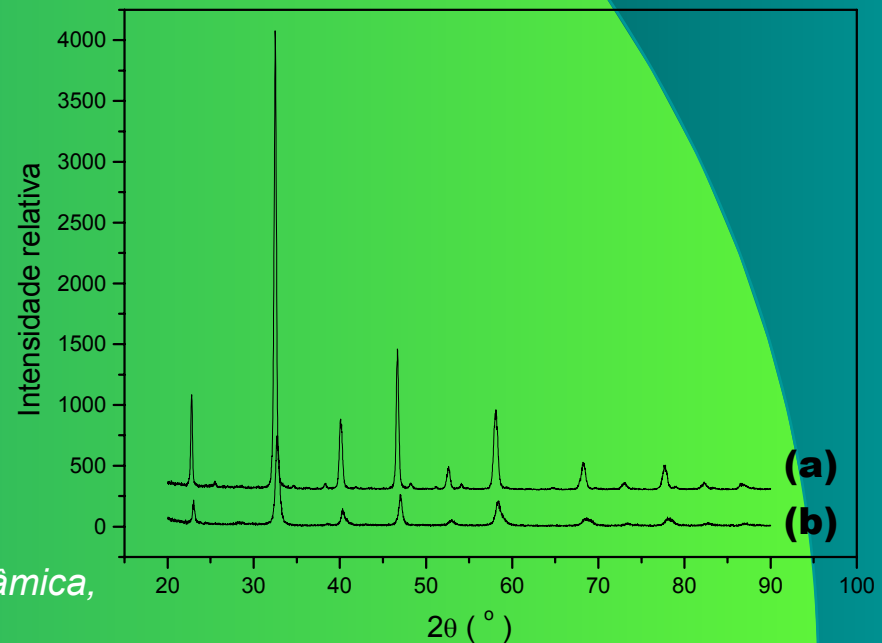
ROTA II - Reação por Combustão



● A presença de cobalto nas concentrações estudadas, LC15 e LC30, não interferiu no tamanho e nem na morfologia das partículas obtidas.



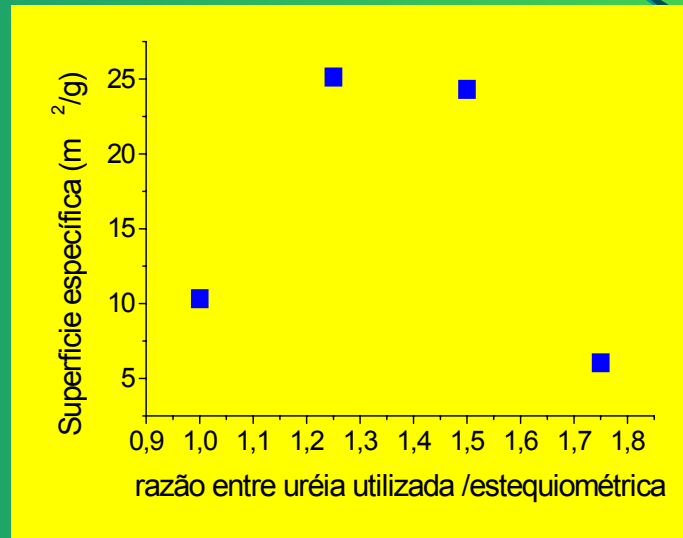
● Comparando-se os difratogramas obtidos a partir do Cromito puro(a) e dopado(b), LC30, observa-se claramente um deslocamento nos picos característicos do LaCrO_3 indicando possível formação de solução sólida à base de LaCrO_3 e cobalto.



R. Fornari, S. Lima, S. Mello Castanho.
Síntese de Cromito de Lantânio por Reação de Combustão Anais do 44º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Pedro, junho de 2000 ref. 130-03-B.

SOFC - INTERCONNECTOR - $\text{LaCr}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$

Reação por Combustão Influência da concentração de Uréia

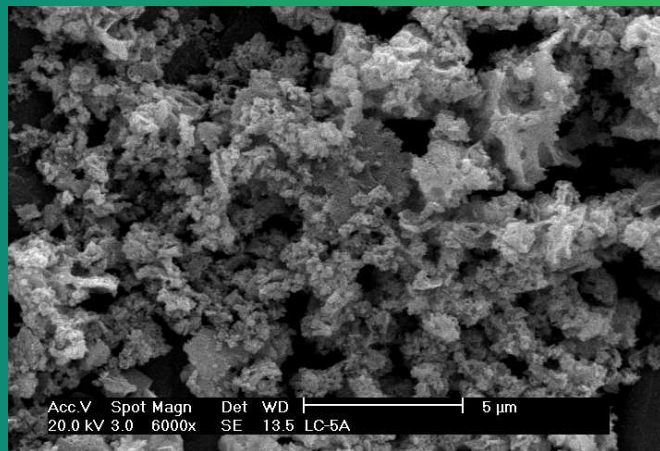


Área superficial específica em função da variação molar La/uréia em relação à estequiométrica

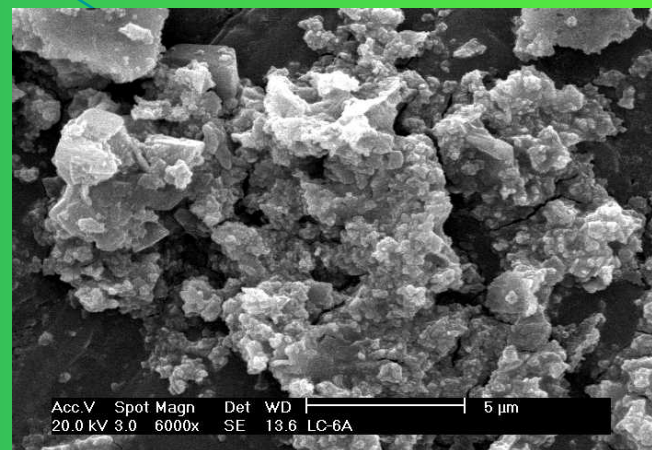
Com relações molares La_2O_3 /uréia de 1:5 e 1:6 obtém-se valores maiores da área de superfície.

SOFC - INTERCONNECTOR - $\text{LaCr}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$

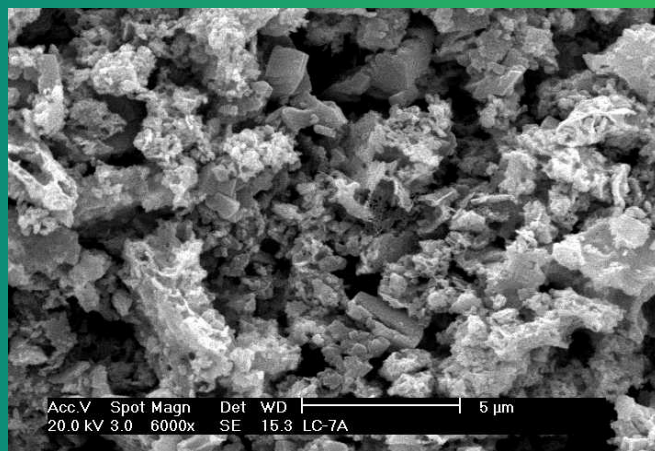
ROTA 2 –Reação por Combustão - *Influência da concentração de Uréia*



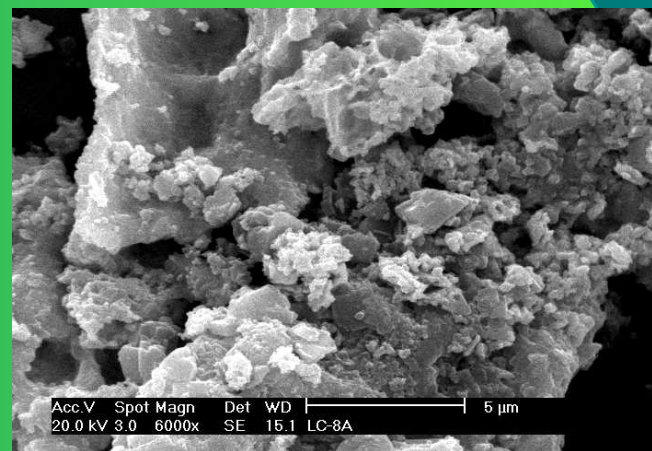
1:4



1:5



1:6



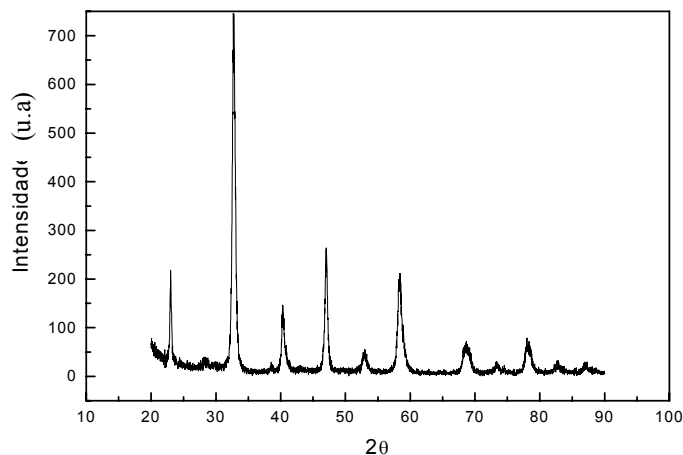
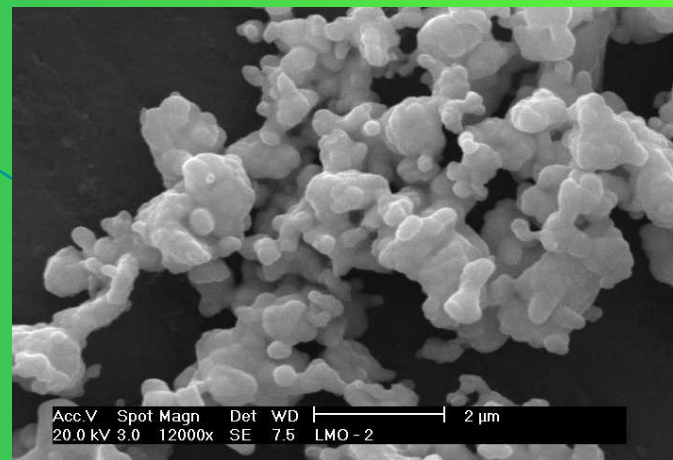
1:7

Os pós obtidos a partir das relações de La/uréia 1:5 e 1:6 apresentam-se menos agregados quando comparados com as demais concentrações estudadas.

SOFC - INTERCONECTOR - $\text{LaCr}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$

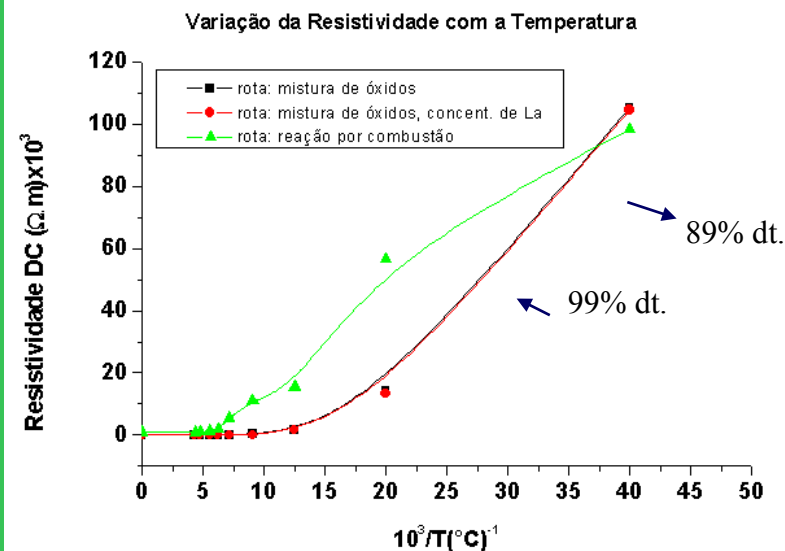
Pós de cromito de lantânio sintetizados
Rota de síntese: reação por combustão

MEV - $\text{LaCr}_{0,7}\text{Co}_{0,30}\text{O}_3$



DRX - LaCrCoO_3 obtido por reação de combustão

LaCrCoO₃ sinterizado

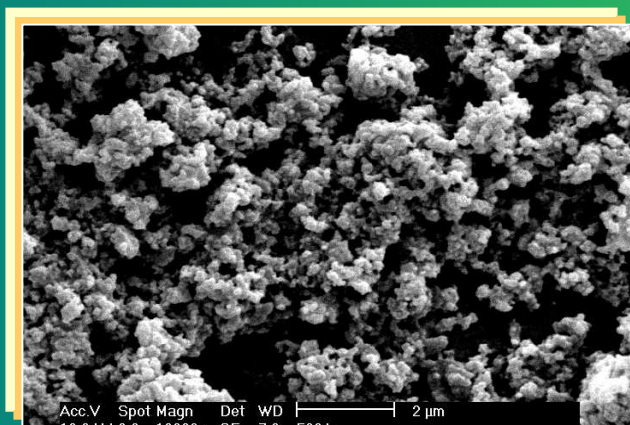
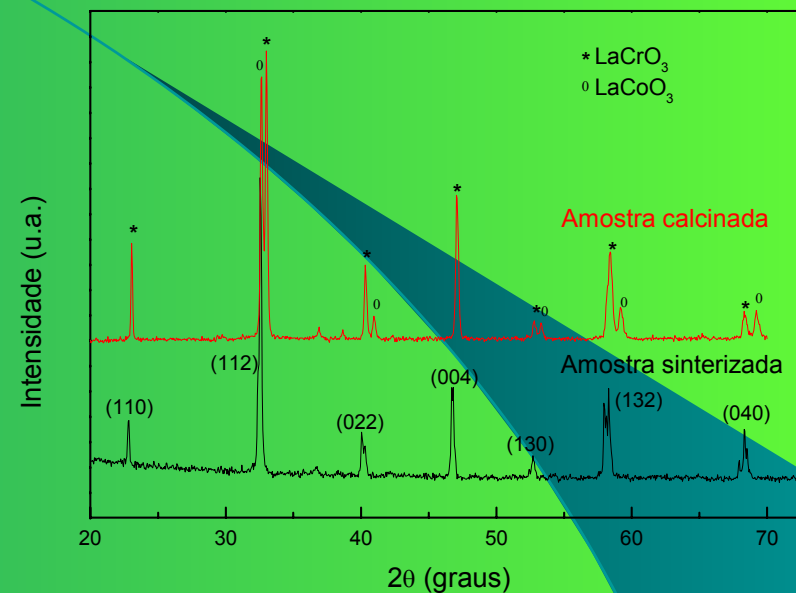


E.S.M. Seo, W. Kenji, V. Ussui, D.R.R. Lazar, S.R.H. Mello Castanho, J.O.A. Paschoal, *Influence of the starting materials on performance of high temperature oxide fuel cells devices*, *Materials Research*, (12) 2003.

SOFC - INTERCONECTOR - LaCrCoO_3

ROTA III - DISPERSÃO DOS PRECURSORES EM MATRIZ POLIMÉRICA

- ❖ Solução precursora: a solução nítrica dos metais (La, Cr, Co)
- ❖ Formação de suspensão polimérica com PVA – homogênea
- ❖ Secagem – desagregação – calcinação 500 a 700°C
- ❖ Conformação: prensagem isostática
- ❖ Sinterização a 1450°C por 3 horas ao ar.



AMOSTRA	TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO(°C)	ÁREA DE SUPERFÍCIE (m ² /g)
A	500	18.44
B	600	12.54
C	700	6.15

seleção de processos de síntese

- Os pós de Cromito de Lantânio obtidos pelas rotas estudadas apresentaram tamanho de partículas submicrônicas e homogêneas, refletindo em um bom desempenho nos ensaios de retração linear, quando se adiciona o Co. A
- A adição de cobalto ($X = 0,30$) contribuiu para a densificação e não apresentou a formação de fases secundárias.
- A rota III apresentou um bom desempenho resultando em pós finos e com boa sinterabilidade.

Interconectores de Cromito de Lantânio dopado com Sr e Co

Rota: reação por combustão

Estrôncio

- Aumenta a condutividade elétrica;
- Interfere pouco no coeficiente de expansão térmica;
- Não facilita a densificação.

Cobalto

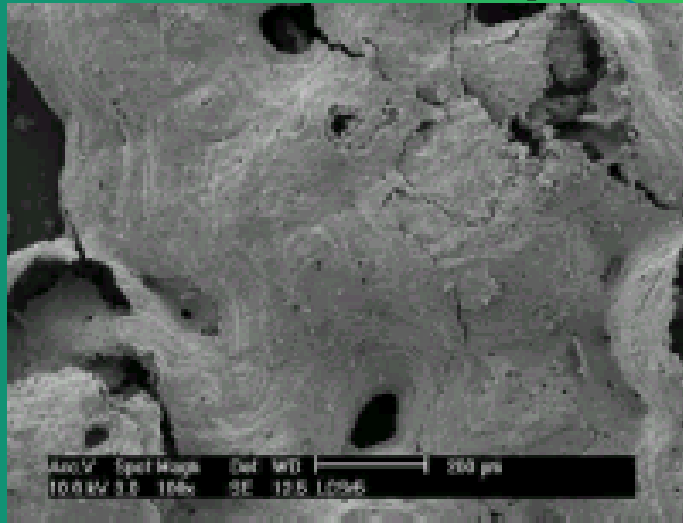
- Auxilia na sinterização;
- Auxilia na condutividade.
- Aumenta o coeficiente de expansão térmica;

Composições estudadas

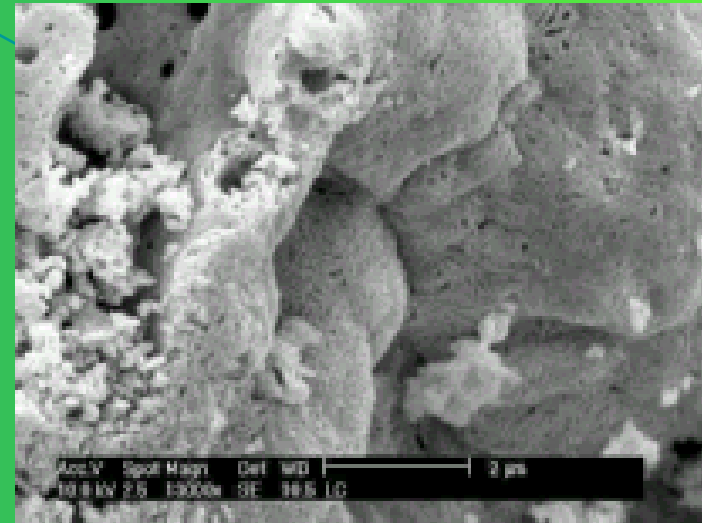


Símbolo	Composição
LC	LaCrO_3
LCSr5	$\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{CrO}_3$
LCSr10	$\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{CrO}_3$
LCSr15	$\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CrO}_3$
LCSr20	$\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{CrO}_3$
LCCo10	$\text{LaCr}_{0,90}\text{Co}_{0,10}\text{O}_3$
LCCo15	$\text{LaCr}_{0,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_3$
LCCo20	$\text{LaCr}_{0,80}\text{Co}_{0,20}\text{O}_3$
LCCo25	$\text{LaCr}_{0,75}\text{Co}_{0,25}\text{O}_3$
LCCo30	$\text{LaCr}_{0,70}\text{Co}_{0,30}\text{O}_3$
LCCo10	$\text{LaCr}_{0,90}\text{Co}_{0,10}\text{O}_3$
LCCo15	$\text{LaCr}_{0,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_3$
LS10CCo5	$\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{Cr}_{,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_3$
LS10Cco10	$\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{Cr}_{,90}\text{Co}_{0,10}\text{O}_3$
LS20CCo5	$\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,20}\text{C}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_3$
LS20CCo10	$\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,20}\text{Cr}_{,90}\text{Co}_{0,10}\text{O}_3$

Interconectores de Cromito de Lantânio dopado com Sr



(a)



(b)

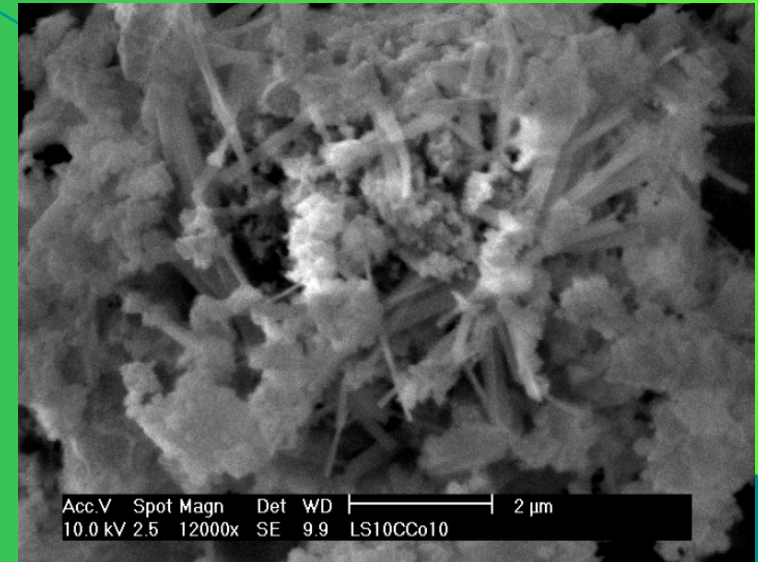
Micrografias obtidas por MEV, de aspectos da superfície de esponjas obtidas por reação de combustão em amostras de composições:

(a) LCSr5 e (b) LC.

Interconectores de Cromito de Lantânio dopado com Sr e Co



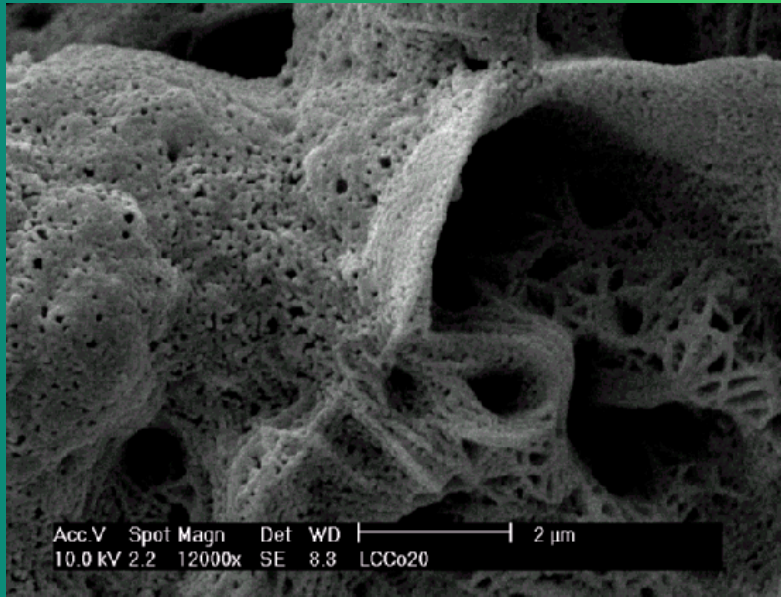
(a)



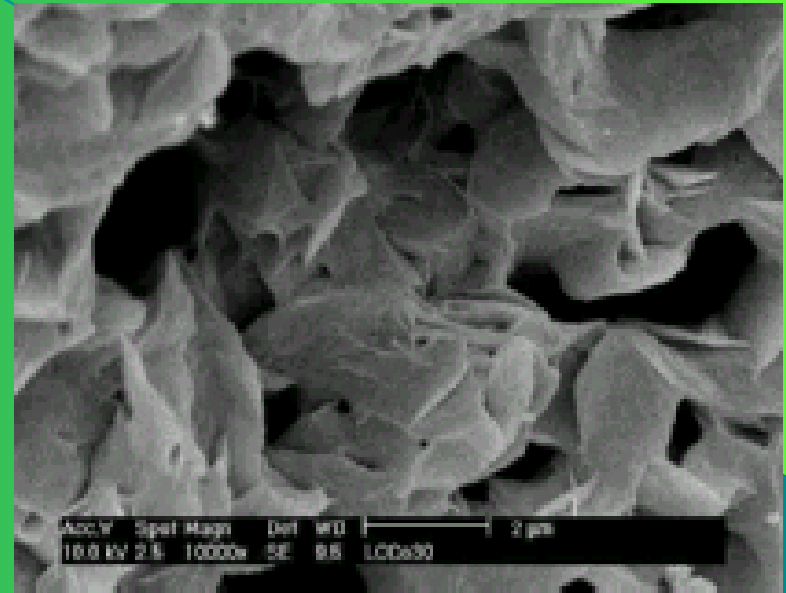
(b)

Aspecto da orientação da esponja para a amostra LCSr20(a).e LS10cCo10(b). Micrografias obtidas por MEV.

Interconectores de Cromito de Lantânio dopado com Sr e Co



(a)

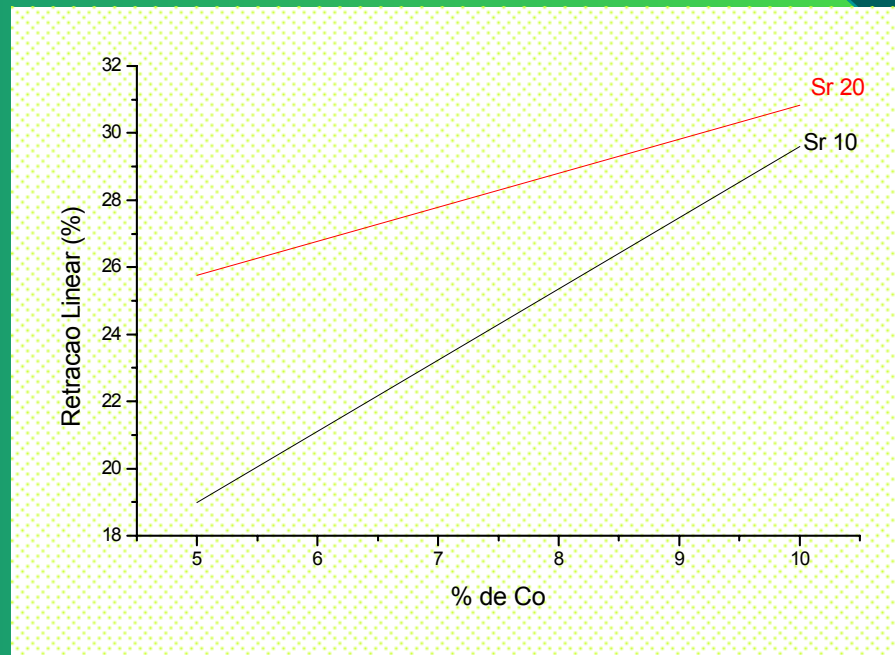


(b)

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

Interconectores de Cromito de Lantânio dopado com Sr e Co

Sinterização realizada a 1600°C/10 horas



Conclusões Preliminares

O aumento da concentração dos dopantes (Sr e Co) aumenta a retração linear na sinterização.

A mistura dos dois dopante/aditivo, contribuem para o aumento da densificação.

Trabalhos futuros

- *Otimizar a concentração de aditivo em função do coeficiente de expansão térmica apresentada pelo cromito após a sinterização.*
- *Avaliação da composição otimizada em função de sua resistência à redução e à oxidação nos ambientes de operação das SOFC.*
- *Estudo dos processos de conformação para obtenção de interconectores – tipo placas para SOFC.*

Procel

CCTM



Agradecimentos

