



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO
DE MANGANITO DE LANTÂNIO DOPADO COM ESTRÔNCIO
PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL
DE ÓXIDO SÓLIDO**

RUBENS CHIBA

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais.**

**Orientadora:
Dra. Emília Satoshi Miyamaru Seo**

**São Paulo
2005**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO
DE MANGANITO DE LANTÂNIO DOPADO COM ESTRÔNCIO
PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL
DE ÓXIDO SÓLIDO**

RUBENS CHIBA



**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientadora:

Dra. Emília Satoshi Miyamaru Seo

SÃO PAULO

2005

**“A falha é a chave do sucesso,
cada erro nos ensina algo”**

(Morihei Ueshiba)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Koichi e Rosa,
aos meus tios Alfredo e Noêmia,
aos meus irmãos Edson e Reinaldo,
e a minha querida sobrinha Julia,
pela formação, compreensão, apoio e carinho.

AGRADECIMENTOS

Ao IPEN pela oportunidade para realização deste trabalho.

Ao CNPq pela bolsa concedida durante o mestrado.

A Dra. Emília Satoshi Miyamaru Seo pela orientação, apoio, amizade, crescimento e dedicação, durante os anos como aluno de iniciação científica e de pós-graduação, tendo a honra de ser o primogênito no mestrado.

Ao Marco Andreoli pela experiência, discussão e amizade durante os longos anos, convividos no “Prédio 7 e Prédio 6”.

Ao Dr. Marcelo Linardi pelo apoio e colaboração na infra-estrutura do laboratório para desenvolvimento deste trabalho.

Ao Edson Pereira Soares pela amizade, colaboração e prontidão nos momentos de ajuda.

Ao Engenheiro Daniel Rodrigues do Instituto de Pesquisas Tecnológicas - IPT, pelas análises de expansão térmica.

Ao pesquisador Msc. Hamilton Perez Soares Corrêa (IQ-UNESP) pela amizade, colaboração e discussão no entendimento teórico dos difratogramas de raios X.

Aos amigos dos laboratórios de Insumos e Reologia (Chieko, Dolores, Joana, Kenji, Sandra, Sonia, Valter) pelo auxílio, colaboração e amizade.

Aos amigos e colegas do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais - CCTM (Ana Helena, Ana Lucia, Celso, Eguiberto, Eliana, Felipe, Glauson, Fábio, Luiz Gallego, Hidetoshi, Ivana, Jorge, Liana, Luciana, Marilene, Martinelli, Nelson, Nildemar, Olandir, Rene, Stela, Vanderlei, Yone) e do Centro de Química e Meio Ambiente - CQMA (José Oscar, Scapin, Thais, Vera), pela amizade, convivência, auxílio e contribuição nas análises contidas neste trabalho.

Aos amigos que passaram e que fazem parte da “Casa da Árvore” (Alexandre, Amanda, Ana, André, A.C., Camila, Deiby, Eduardo “X”, Egberto, Fabiana, Lílian, Luiz, Matheus, Plínio, Raissa, Raniere, Reinaldo, Sandra B., Sandra F., Tammy, Thais, Thiago F., Thiago T.), pela discussão, convivência e amizade.

Aos amigos de várias partes do IPEN (Afonso, Alan, Alexandre, Antônio, Bruno, Carolina, Christiane, Edgard, Edson, Éliner, Érica, Fábio, Gabriela, Gelson, Hamilta, Henrique I., Henrique L., Juliana, Luiz, Mara, Marcelo, Marco, Marina, Rafael, Renata, Renato, Roberto, Rodrigo, Rubens, Sabino, Suelanny, Valéria, Wagner) pela convivência e amizade.

Aos amigos e colegas do “Bloco A” e “CPG” (Ana, André, Cupertino, Daniele, Edna, Edvaldo, Eneide, Fernando, Ilze, Luciene, Valdir, Valter, Vera) pelo auxílio, colaboração e amizade.

Aos integrantes da banca examinadora, Dr. Samuel Márcio Toffoli e Dra. Dolores Ribeiro Ricci Lazar, pela avaliação e contribuição desta dissertação.

E a todos os amigos que contribuíram direta ou indiretamente para que este trabalho se tornasse real e verdadeiro.

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO
DE MANGANITO DE LANTÂNIO DOPADO COM ESTRÔNCIO
PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO**

RUBENS CHIBA

RESUMO

O manganito de lantânio dopado com estrôncio ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$) é um dos materiais catódicos mais utilizados nas células a combustível de óxido sólido (SOFCs). O estrôncio (Sr), contido neste material, incrementa principalmente nas propriedades como elevada condutividade elétrica e expansão térmica próxima ao eletrólito de $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$, que tornam a cerâmica de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ adequada para uso em temperaturas elevadas. Neste sentido, o presente trabalho é uma contribuição ao estudo da síntese de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ com concentrações de Sr de 15 % mol (LSM15) e de 50 % mol (LSM 50) pela técnica dos citratos. Apresenta-se, a avaliação das concentrações do dopante Sr para identificação das composições obtidas por esta rota, a morfologia e estrutura cristalina dos pós e das cerâmicas, e a expansão térmica do material sinterizado. Verificou-se que os valores das concentrações molares dos elementos constituintes para LSM 15 e LSM 50 estão próximos dos valores considerados estequiometricamente antes da reação de síntese. Os pós de LSM 15 e LSM 50 observados em microscópio eletrônico de varredura apresentam-se na forma de aglomerados e os tamanhos das partículas são inferiores a 1 μm . Para amostra LSM 15, os tamanhos das partículas apresentaram maior uniformidade quando comparados àqueles obtidos para a amostra LSM 50. Verificou-se que, para valores elevados de concentração do dopante Sr, aumentam os coeficientes de expansão térmica das amostras sinterizadas e as áreas superficiais específicas dos pós, embora não haja influência nas densidades dos pós sintetizados. Foram observados pequenos poros com maior frequência para a amostra LSM 15, porém a porosidade calculada é baixa se comparada com o LSM 50. Observou-se que o aumento do dopante desestabiliza a fase hexagonal através da transformação de fase para tetragonal, para amostra LSM 50. Conclui-se que as composições estudadas neste trabalho são possíveis de serem utilizadas como catodo em células a combustível, embora sejam necessárias outras investigações das características deste material como dispositivo eletroquímico.

**PREPARATION AND CHARACTERIZATION
OF STRONTIUM-DOPED LANTHANUM MANGANITE
FOR APPLICATION IN SOLID OXIDE FUEL CELLS**

RUBENS CHIBA

ABSTRACT

The strontium-doped lanthanum manganite ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$) is one of the most used cathodic materials in the solid oxide fuel cells (SOFCs). The strontium contained in this material increases properties like electric conductivity and thermal expansion similar to the ones of the $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ electrolyte. It makes the $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ceramics suitable for applications at high temperatures. In this direction, the present work is a contribution to the study of the synthesis of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ with strontium concentrations of 15 mol % (LSM15) and of 50 mol % (LSM 50) by the citrate technique. It presents the evaluation of the strontium dopant concentrations to the identification of the compositions obtained from this route, the morphology and crystalline structure of the powders and ceramics, and the thermal expansion of the sintered material. It was verified that the values of the molar concentrations of the content elements for LSM 15 and LSM 50 are sufficiently next to the stoichiometric values considered before the synthesis reaction. The powders of LSM 15 and LSM 50 observed in scanning electron microscopy were presented in the form of agglomerates and the particle sizes were smaller than 1 μm . The particle sizes of the sample LSM 15 were more uniform than those obtained from the sample LSM 50. It was verified that for high values of Sr dopant concentration, the thermal expansion coefficients of the sintered samples is increased as well as the powders specific surface areas, even though it does not influence the densities of the synthesized powders. Small pores were more frequently observed in the sample LSM 15, however the calculated porosity is low if compared with the sample LSM 50. It was observed that the increase of the dopant stimulates the transformation hexagonal phase to tetragonal, for the sample LSM 50. It is concluded that the studied compositions can be used as cathode in fuel cells, even though it is necessary further investigation of the performance of this material as an electrochemical device.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
3. REVISÃO DA LITERATURA	4
3.1. Células a Combustível (CaC)	4
3.1.1. Evolução Histórica	4
3.1.2. Tipos de Células a Combustível	7
3.2. Manganito de Lantânio dopado com Estrôncio	18
3.2.1. Catodo da Célula a Combustível de Óxido Sólido (SOFC)	18
3.2.2. Rota de Síntese: Técnica dos Citratos	20
4. MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1. Reagentes Utilizados	25
4.2. Procedimento Experimental	25
4.3. Técnicas de Caracterização	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1. Estudos de Síntese	37
5.1.1. Decomposição dos Precursores	37
5.1.2. Caracterização dos Pós.....	39
5.2. Caracterização das Cerâmicas	48
6. CONCLUSÕES	58
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	60
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1.	Princípio de funcionamento de uma AFC	8
Figura 3.2.	Princípio de funcionamento de uma PEMFC	9
Figura 3.3.	Princípio de funcionamento de uma PAFC	11
Figura 3.4.	Princípio de funcionamento de uma MCFC	12
Figura 3.5.	Princípio de funcionamento de uma SOFC	13
Figura 3.6.	Configurações das células a combustível	15
Figura 3.7.	Estação de energia de uma SOFC em uma residência	16
Figura 3.8.	Representação esquemática de um sistema SOFC/turbina a gás	17
Figura 3.9.	Representação da estrutura peroviskita	19
Figura 3.10.	Representação da estrutura peroviskita distorcida	20
Figura 3.11.	Representação ilustrativa das reações químicas na técnica dos citratos	21
Figura 4.1.	Seqüência experimental para síntese, processamento e caracterização de pós e de cerâmicas de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	26
Figura 4.2.	Seqüência ilustrativa da síntese do $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ pela técnica dos citratos	28
Figura 4.3.	Micrografia da resina obtida durante a síntese	29
Figura 5.1.	Curva da ATG para LSM 50 na forma de gel polimérico	38
Figura 5.2.	Curva da ATD para LSM 50 na forma de gel polimérico	39
Figura 5.3.	Curvas de distribuição granulométrica dos pós LSM 15 e LSM 50	41
Figura 5.4.	Micrografias obtidas por MEV, dos pós LSM 15 (a) e LSM 50 (b)	43
Figura 5.5.	Difratogramas obtidos por DRX dos pós LSM 15 (a) e LSM 50 (b)	44
Figura 5.6.	Difratogramas obtidos por DRX dos pós LSM 15 REC (a) e LSM 50 REC (b)	47
Figura 5.7.	Micrografias das superfícies de fratura das amostras sinterizadas LSM 15 a 1300 (a), 1400 (b) e 1500 °C (c)/4 h e LSM 50 a 1300 (d), 1400 (e) e 1500 °C (f)/4 h	51

Figura 5.8.	Micrografias das superfícies polidas e submetidas a ataque térmico das amostras LSM 15 a 1250 (a), 1350 (b) e 1450°C (c) e LSM 50 a 1250 (d), 1350 (e) e 1450 °C (f)	52
Figura 5.9.	Difratogramas obtidos por DRX das amostras sinterizadas a diferentes temperaturas das amostras LSM 15 (a) e LSM 50 (b)	54
Figura 5.10.	Expansão térmica das amostras LSM 15 (a) e LSM 50 (b) sinterizadas a 1500 °C por 4h	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1.	Quantidade residual de carbono presente nas amostras LSM 15 e LSM 50 após calcinação a 1100 °C/12 e 24 h	39
Tabela 5.2.	Composição química das amostras LSM 15 e LSM 50	40
Tabela 5.3.	Área superficial específica das amostras LSM 15 e LSM 50	42
Tabela 5.4.	Diâmetro médio de partículas das amostras LSM 15 e LSM 50	42
Tabela 5.5.	Densidade real das amostras LSM 15 e LSM 50	43
Tabela 5.6.	Estrutura cristalina e parâmetros de rede calculados para as amostras sintetizadas	45
Tabela 5.7.	Estrutura cristalina e parâmetros de rede calculados das amostras tratadas	46
Tabela 5.8.	Composição química das amostras tratadas	46
Tabela 5.9.	Valores das densidades aparentes	48
Tabela 5.10.	Valores de porosidades calculadas	49
Tabela 5.11.	Parâmetros de rede calculados das amostras sinterizadas	53

1. INTRODUÇÃO

O manganito de lantânio dopado com estrôncio ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$), é um material cerâmico de grande importância, devido principalmente ao seu uso como catodo em células a combustível de óxido sólido (SOFCs), que funcionam em altas temperaturas (800 a 1000 °C) de operação. Nos últimos anos, o grande interesse dos pesquisadores em relação a este material se deve principalmente às suas características tais como: boa estabilidade química e térmica, alta atividade catalítica na redução do oxigênio, coeficiente de expansão térmica razoavelmente similar ao eletrólito sólido (zircônia estabilizada com ítria) e alta condutividade elétrica ^(1, 2, 3).

Neste contexto, destacam-se as células a combustível (CaC) como geradoras de energia distribuída, nas quais são dispositivos que convertem diretamente a energia de reações químicas em água e em energias elétrica e térmica. Esta conversão ocorre por meio de reações de oxidações e reduções eletroquímicas do combustível e do oxigênio; e a sua eficiência de conversão não está limitada pelo Ciclo de *Carnot*, pois ocorrem diretamente, sem a necessidade da produção intermediária de energia térmica.

Dentre a infinidade de aplicações das CaC destacam-se a geração de energia estacionária para uso comercial, residencial e industrial; a geração nos meios de transporte em substituição ao motor de combustão interna em caminhões, ônibus, automóveis, trens, aviões; e a alimentação de equipamentos eletro-eletrônicos em substituição às baterias nos celulares, computadores, entre outros ^(4, 5).

As vantagens das CaC em relação a outros dispositivos conversores de energia são a elevada eficiência de conversão (40 a 60 %), possibilidade de construção modular, baixa emissão de poluentes, baixo nível de ruídos, produção simultânea de energia elétrica e térmica e baixa restrição quanto à localização ^(1, 2, 6).

Em particular, as SOFCs possuem vantagens como alta eficiência (cinética favorável) e a reforma interna na célula. Sendo assim, de grande importância na aplicação em unidades estacionárias e em cogeração de eletricidade/calor.

Para fabricação de uma célula unitária são necessários 4 componentes básicos: o anodo, catodo, eletrólito e interconector. Esses componentes apresentam funções diferentes, para cada qual, propriedades particulares e específicas, sendo, portanto, importante estudá-los individualmente. No atual estágio de desenvolvimento destes componentes, ainda apresentam desafios com relação à compatibilidade de materiais e estabilidade química entre os componentes que as constituem como uma célula unitária.

No que tange à dopagem do manganito de lantânio (LaMnO_3) com estrôncio, está relacionada à possibilidade de obter alta condutividade elétrica e maior estabilidade química⁽⁷⁾. Segundo MINH⁽¹⁾, o estrôncio é o elemento preferencialmente escolhido como dopante do material catódico das SOFCs por permitir a obtenção de maior condutividade eletrônica, que é obtida do aumento de formação de cátions Mn^{4+} e pela substituição de cátions La^{3+} por cátions Sr^{2+} .

Além disso, a quantidade de estrôncio no $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ influencia na expansão térmica do material, pois quanto maior é a quantidade de estrôncio tanto maior é o valor do coeficiente de expansão térmica^(1,8). E, ainda, é preferível utilizar vacâncias deficientes de Sr^{2+} no material para reduzir sua reação com a zircônia estabilizada com ítria (eletrólito)⁽⁸⁾.

Diante deste quadro, os estudos de obtenção de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ de uma composição adequada para uso em catodo do SOFC é de fundamental importância e neste sentido as concentrações molares de estrôncio mais estudados até o momento, foram para os valores de $x = 0,20$; $0,30$ e $0,40$ ^(9, 10).

A literatura técnica mostra diferentes rotas de síntese para obtenção de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, sendo citados as técnicas como mistura de pós, citratos, sol-gel, combustão, entre outros^(7,11,12,13).

Em face destas considerações, no presente trabalho é dada a ênfase na síntese do material catódico de manganito de lantânio dopado com estrôncio utilizando a técnica dos citratos (ou de mistura líquida), derivado do método *Pechini*⁽¹⁴⁾.

Desta forma, pretende-se colaborar para o avanço do conhecimento no que se refere ao processo de obtenção de um material cerâmico com características adequadas para uso como catodo em SOFC, buscando estudar, principalmente, a influência do dopante no comportamento de sinterização e nas características finais do manganito de lantânio.

2. OBJETIVOS

Considerando a importância do manganito de lantânio dopado com estrôncio ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$), como material catódico nas células a combustível do tipo *SOFC*, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a influência do dopante estrôncio na composição do material obtido, na porosidade do material, na expansão térmica e na formação de estruturas cristalinas. Neste sentido, pretende-se obter o $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ pela técnica dos citratos e bem como caracterizar os pós obtidos para os valores de x iguais a 0,15 e 0,50 (15 e 50% em mol de Sr), empregando diferentes análises de caracterização química e física. Insere-se também o processamento destes pós e a caracterização das cerâmicas na sua formação de estruturas cristalinas, porosidade e propriedade térmica.

Em face destes objetivos propostos estruturou-se o trabalho da seguinte forma:

- No capítulo 3 são descritos alguns fundamentos teóricos envolvidos e a revisão bibliográfica dos principais trabalhos já publicados;
- No capítulo 4 são apresentados os materiais e métodos utilizados;
- No capítulo 5 são mostrados e discutidos os resultados obtidos;
- No capítulo 6 são apresentadas as conclusões deste trabalho.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL (CaC)

3.1.1. Evolução Histórica

Há mais de 150 anos, o princípio de funcionamento das células a combustível foi descoberto, apesar da associação às tecnologias modernas. A tecnologia das células a combustível é anterior à do motor de combustão interna, inventado por NIKOLAUS OTTO em 1876, e à do motor de compressão/ignição, inventado por RUDOLF DIESEL em 1892. Na realidade, a história das células a combustível iniciou-se em 1839 por intermédio de um jurista britânico, tornado cientista, de nome WILLIAM ROBERT GROVE ^(4,16).

WILLIAM ROBERT GROVE, a partir de experimentações de caráter simples, descobriu que a eletrólise da água em ácido sulfúrico diluído é reversível. Ou seja, utilizando dois eletrodos de platina mergulhados parcialmente numa solução aquosa ácida, e com a parte restante isolada separadamente por dois reservatórios contendo oxigênio e hidrogênio, GROVE conseguiu verificar que o sistema produzia trabalho elétrico e ao combinar em série diversas células deste tipo podia produzir corrente elétrica suficiente para fazer a eletrólise da água. Em conclusão, GROVE designou o aparelho descoberto como sendo uma bateria gasosa, a primeira célula a combustível ⁽¹⁵⁾.

Em 1889, o químico LUDWIG MOND e o seu assistente CHARLES LANGER descreveram as suas experiências com uma célula a combustível de hidrogênio/oxigênio que produzia uma densidade de corrente de 6 A por m² de eletrodo, a 0,73 V. Nesta descrição, MOND e LANGER, verificaram diversas dificuldades quando utilizavam eletrólitos líquidos, afirmando que obtinham maiores sucessos quando utilizavam eletrólito em estado quase sólido. Nesta mesma época surgiam as invenções da turbina a gás e do motor de combustão interna que pareciam mais fáceis de implementar. Sendo assim, foi aplicado um maior esforço no seu desenvolvimento em detrimento das células a combustível ⁽¹⁵⁾.

Em 1893, FRIEDRICH WILHELM OSTWALD, um dos fundadores do conceito científico de Físico Química, desenvolveu a maior parte do conhecimento teórico dos princípios de operação das células a combustível. OSTWALD, a partir do seu trabalho pioneiro, que relacionava as propriedades físicas com as reações químicas, solucionou os estudos apresentados por GROVE. As suas descobertas no âmbito das ciências envolvidas nas células a combustível serviram como base para posteriores pesquisadores ⁽¹⁵⁾.

Após 1920, o eletrodo de difusão a gás foi reconhecido como a chave para o sucesso do funcionamento das células a combustível a baixas temperaturas. SCHMID foi pioneiro ao desenvolver o primeiro eletrodo-hidrogênio (anodo) de forma tubular de carbono poroso com platina impregnada. A partir deste momento, as células a combustível passaram a ser construída com uma associação deste tipo de eletrodo com uma de construção similar para o eletrodo-ar (catodo) ⁽¹⁶⁾. Em 1937, BAUR e PREIS ⁽¹⁷⁾, desenvolveram a primeira célula a combustível utilizando um eletrólito sólido, a zircônia estabilizada.

No Reino Unido, em 1950, FRANCIS THOMAS BACON investigou o sistema das células a combustível alcalina com eletrodos metálicos porosos. Desse modo, a área disponível para a reação passou a ser muito superior. Este sistema serviu como protótipo para as células a combustível utilizadas no programa espacial *Apollo* e *Gemini* (NASA), que contribuíram para que o Homem chegasse à lua em 1968 ^(6,15). Comparativamente com outras fontes de energia, as células a combustível apresentam a melhor densidade de corrente com uma aceitável potência específica.

Na década de 70 houve um grande interesse na pesquisa das células a combustível. O sistema alcalino, que alcançou o nível máximo de desenvolvimento durante os programas espaciais, foi substituído na pesquisa e desenvolvimento mundial pelo sistema ácido-fosfórico que, por sua vez, era mais indicado para sistemas estacionários de produção de energia elétrica. Em paralelo foram realizados esforços no desenvolvimento de reformadores de hidrocarbonetos. Os esforços para o desenvolvimento de sistemas de produção de energia elétrica de elevado porte foram mais evidenciados no Japão, devido a um certo desinteresse por parte dos Estados Unidos ^(15,16).

Nas décadas de 80 e 90, devido à sua melhor eficiência e possibilidade de co-produção de calor (operação a elevadas temperaturas), os sistemas das

células a combustível de carbonato fundido e de óxido sólido tiveram um acelerado desenvolvimento. Infelizmente, as vidas úteis curta resultaram em problemas ainda por resolver para estes tipos de células a combustível.

Nos anos 90 aconteceu uma reviravolta surpreendente na tecnologia das células a combustível. As células a combustível de membrana polimérica trocadora de prótons (*PEMFC*) reapareceu no meio científico, como atrativo. Este sistema já existia desde 1960, mas não resultou aplicável para os projetos espaciais. Com o desenvolvimento de novas membranas e catalisadores foram obtidas elevadas densidades de corrente e seu tempo de vida de operação aumentou consideravelmente ^(15,16).

Nos dias de hoje, o cenário das células a combustível é bastante discutido e difundido, tanto internacionalmente como nacionalmente, devido à geração de energia distribuída e a utilização do hidrogênio como combustível. As células a combustível e o hidrogênio estão fortemente ligados, pois além das pesquisas e desenvolvimentos das CaC, deve-se também um grande estudo ao combustível hidrogênio, pois este é considerado um “combustível perfeito”, por não ser poluente e que pode ser produzido a partir da energia solar ou eólica ⁽¹⁸⁾.

Conforme WENDT *et al.* ⁽¹⁹⁾, desde o final da década de 70 algumas atividades na área de células a combustível no Brasil têm sido realizadas. Direta ou indiretamente várias instituições, tais como a Universidade Federal do Ceará, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Pesquisas Tecnológicas - IPT de São Paulo e o grupo de eletroquímica de São Carlos, já se dedicaram ao estudo deste tipo de tecnologia. Recentemente, em meados de 1998, iniciou-se no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN, de São Paulo, o estudo e desenvolvimento de dois tipos de CaC, sendo *PEMFC* (Célula a Combustível de Membrana Polimérica Trocadora de Prótons) e *SOFC* (Célula a Combustível de Óxido Sólido).

No Brasil, os reflexos das ações conduzidas no exterior para o desenvolvimento desse assunto são observados uma iniciativa do MCT/CGEE, a criação de um Programa Brasileiro de Células a Combustível (PBCaC). Neste programa estão envolvidas agências financiadoras (MCT/FINEP, CNPq, FAPESP e outras), fundos setoriais (CT-Petro, CT-Energ e CT-Infra), companhias incubadas (Electrocell, UniTech e outras) por universidades (UNICAMP, USP,

UFRJ, UFPR e outras), institutos de pesquisas (IPEN, IPT e outras) e empresas de energia (PETROBRAS, CEMIG, AES do Brasil, ANP, ANEEL e outras) ^(18,20).

3.1.2. Tipos de Células a Combustível

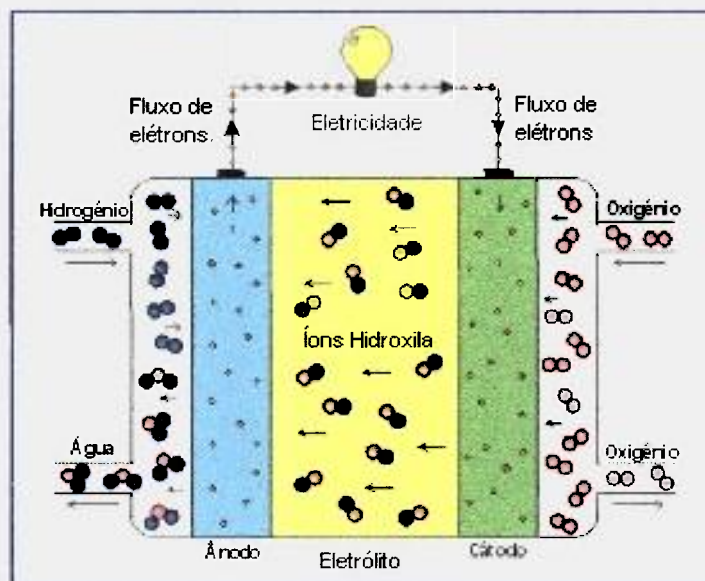
As células a combustível são classificadas de acordo com o tipo de eletrólito e conseqüentemente, a temperatura de operação é uma variável determinante. Sendo assim, as células de baixa temperatura de operação são: a *AFC* (*Alkaline Fuel Cell* - CaC Alcalina), *PEMFC* (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell* - CaC de Membrana Polimérica Trocadora de Prótons) e *PAFC* (*Phosphoric Acid Fuel Cell* - CaC de Ácido Fosfórico); e as células de alta temperatura são constituídas em *MCFC* (*Molten Carbonate Fuel Cell* - CaC de Carbonato Fundido) e *SOFC* (*Solid Oxide Fuel Cell* - CaC de Óxido Sólido) ^(4,5,16).

➤ Células a Combustível Alcalina (*Alkaline Fuel Cell* - *AFC*)

Nas células a combustível alcalinas, o eletrólito utilizado é uma solução concentrada de KOH (85 % peso) para temperaturas elevadas (~ 250 °C) e menos concentrada (35 - 50 % peso) para temperaturas inferiores (< 120 °C). Os empilhamentos utilizados no programa Apollo da NASA utilizavam uma solução de KOH com 85 % peso e funcionavam à temperatura de 250 °C ^(1, 16, 21).

O problema das velocidades de reação baixas (baixas temperaturas) é superado com o uso de eletrodos porosos com platina impregnada, e com a utilização de pressões elevadas. Neste tipo de células a combustível, a redução do oxigênio no catodo é mais rápida em eletrólitos alcalinos, comparativamente com os ácidos e, devido a isso, existe a possibilidade da utilização de metais não nobres neste tipo de células. As principais desvantagens desta tecnologia são o fato dos eletrólitos alcalinos (por exemplo NaOH e KOH) não rejeitarem o CO₂ ⁽¹⁶⁾. A conseqüência desta propriedade é que este tipo de célula é atualmente restrito para aplicações especializadas e são utilizados gases O₂ e H₂ puro. No entanto o eletrólito apresenta custos reduzidos. As aplicações potenciais estão no transporte e espaço ⁽¹⁸⁾.

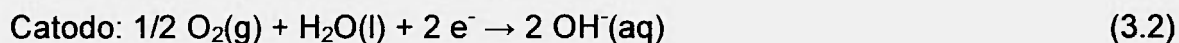
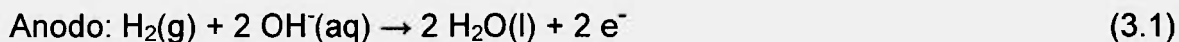
A Figura 3.1 mostra o princípio de funcionamento de uma AFC.



Fonte: <http://fuelcells.si.edu/basics.htm>. Acesso em: 20 abr. 2004.

Figura 3.1 - Princípio de funcionamento de uma AFC.

As reações envolvidas são:



➤ Célula a Combustível de Membrana Polimérica Trocadora de Prótons (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell - PEMFC*)

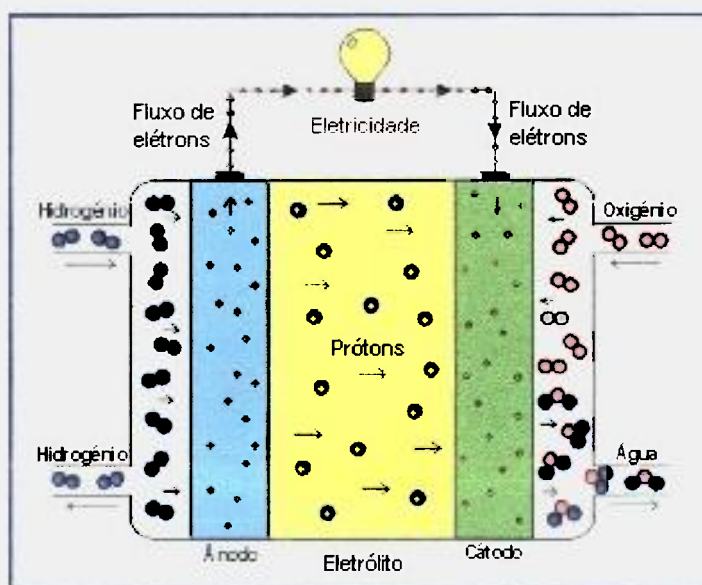
As células a combustível de membrana polimérica trocadora de prótons apresentam a vantagem de seu simples funcionamento. O eletrólito nesta célula a combustível é uma membrana de troca iônica (polímero ácido sulfônico fluorizado ou outro polímero similar) que é boa condutora de prótons do anodo para o catodo. Por sua vez, o combustível utilizado é o hidrogênio com elevado grau de pureza ^(1,16,21).

O único líquido na célula é a água e, devido a esse fato, os problemas de corrosão são mínimos. A presença da água líquida na célula é de extrema importância porque a membrana de troca protônica deve ser mantida hidratada durante o funcionamento da célula a combustível. Devido às limitações apresentadas em relação à temperatura, impostas pela membrana polimérica e

pela necessária hidratação da membrana, esta célula a combustível funciona a temperaturas, usualmente, inferiores a 100°C ⁽¹⁵⁾. Sendo assim, a velocidade de reação reduzida é compensada pela utilização de catalisadores e eletrodos sofisticados. O catalisador utilizado é a platina, tendo a desvantagem de um custo elevado no preço final da célula.

Uma variante importante da *PEMFC* é a célula a combustível com alimentação direta de metanol (*Direct Methanol Fuel Cell - DMFC*). Como combustível, o metanol tem diversas vantagens em relação ao hidrogênio, além de ser líquido à temperatura ambiente, este pode ser facilmente transportado e armazenado ^(15,21). Os principais problemas das *DMFC* são a sobretensão eletroquímica no anodo, o que torna a célula menos eficiente, e o fato do metanol difundir através da membrana de troca protônica do anodo para o catodo. No entanto, os pesquisadores desta tecnologia tem alcançado progressos importantes que resolvem parcialmente estes problemas, tornando este tipo de células a combustível potencialmente útil para ser utilizado em equipamentos elétricos portáteis e em meios de transporte. As aplicações potenciais estão no transporte e geração distribuída ⁽¹⁸⁾.

A Figura 3.2 mostra o princípio de funcionamento de uma *PEMFC*.

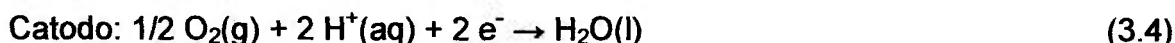


Fonte: <http://fuelcells.si.edu/basics.htm>. Acesso em: 20 abr. 2004.

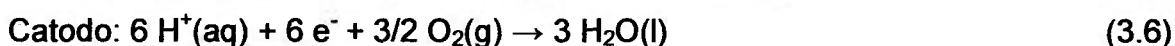
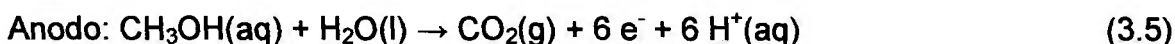
Figura 3.2 - Princípio de funcionamento de uma *PEMFC*.

As reações envolvidas são:

- Reações da *PEMFC*



- Reações da *DMFC*



➤ **Célula a Combustível de Ácido Fosfórico (*Phosphoric Acid Fuel Cell - PAFC*)**

As células a combustível de ácido fosfórico foram as primeiras a serem produzidas comercialmente e apresentam uma ampla aplicação mundial. Muitas unidades de 200 kW, produzidas pela empresa *International Fuel Cells Corporation* estão instaladas nos Estados Unidos e na Europa ⁽¹⁵⁾.

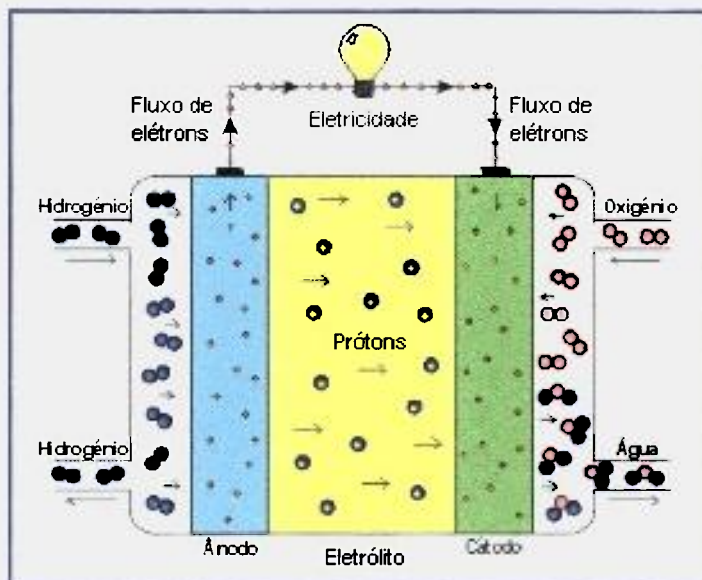
Neste tipo de células a combustível, o eletrólito utilizado é o ácido fosfórico a ~100%, funcionando a temperaturas entre 160 °C e 220 °C. Para temperaturas baixas, o ácido fosfórico é um mal condutor iônico e o envenenamento da platina pelo CO no ânodo torna-se mais severo ^(1,21).

A estabilidade relativa do ácido fosfórico é elevada em comparação com outros ácidos comuns e, conseqüentemente, a *PAFC* pode produzir energia elétrica a temperaturas elevadas (220 °C). Além disso, a utilização de um ácido concentrado (~100 %) minimiza a pressão de vapor da água, controlando a saída da água na célula. A matriz utilizada universalmente para o ácido é o carbetto de silício e o eletrocatalisador utilizado no anodo e catodo é a platina ^(1,16,21).

O problema do armazenamento do hidrogênio pode ser resolvido pela transformação do metano em hidrogênio e dióxido de carbono, mas o equipamento necessário para esta operação acrescenta à célula, custos consideráveis, maior complexidade, e tamanho superior. No entanto, estes sistemas apresentam as vantagens associadas à simplicidade de funcionamento da tecnologia das células a combustível, disponibilizando um sistema de produção

de energia elétrica seguro e que envolve baixos custos de manutenção ⁽¹⁵⁾. As aplicações potenciais estão na cogeração e geração distribuída ⁽¹⁸⁾.

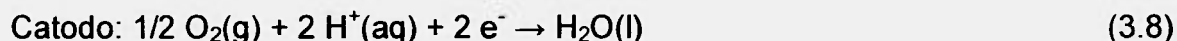
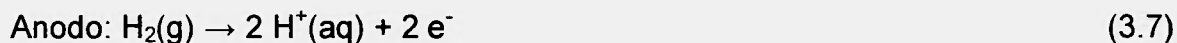
A Figura 3.3 mostra o princípio de funcionamento de uma PAFC.



Fonte: <http://fuelcells.si.edu/basics.htm>. Acesso em: 20 abr. 2004.

Figura 3.3 - Princípio de funcionamento de uma PAFC.

As reações envolvidas são:

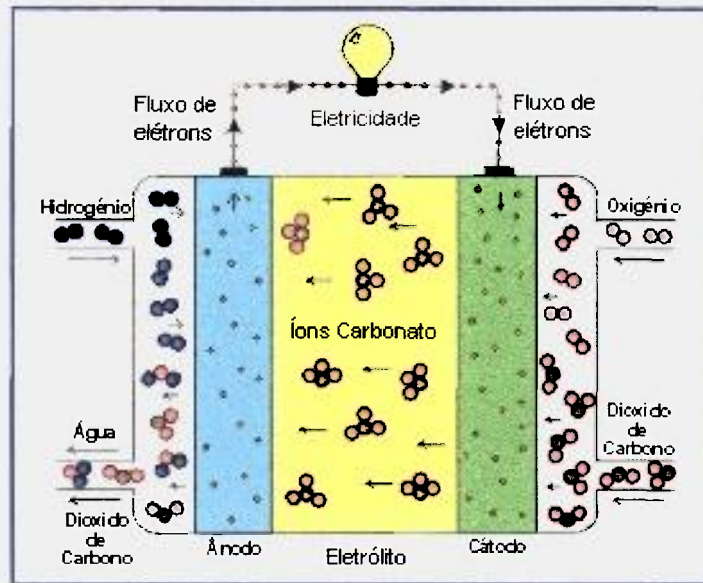


➤ Célula a Combustível de Carbonato Fundido (*Molten Carbonate Fuel Cell - MCFC*)

A célula a combustível de carbonato fundido utiliza como eletrólito uma combinação de carbonatos alcalinos (Na, K, Li), que são estabilizados num suporte de LiAlO_2 ^(1,16,21).

Este tipo de células a combustível funciona a temperaturas entre 600 e 700 °C, para as quais os carbonatos alcalinos formam um sal altamente condutor de íons (íons carbonato). Para temperaturas elevadas pode-se utilizar o níquel no anodo e óxido de níquel no catodo, não sendo necessária a utilização de metais nobres ^(1,21). As aplicações potenciais estão na cogeração, geração distribuída ou centralizada ⁽¹⁸⁾.

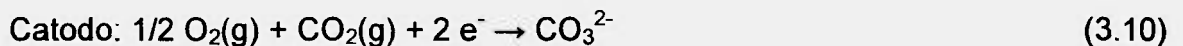
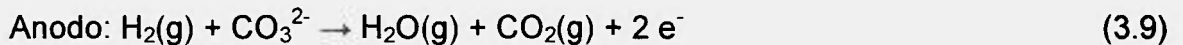
A Figura 3.4 mostra o princípio de funcionamento de uma *MCFC*.



Fonte: <http://fuelcells.si.edu/basics.htm>. Acesso em: 20 abr. 2004.

Figura 3.4 - Princípio de funcionamento de uma *MCFC*.

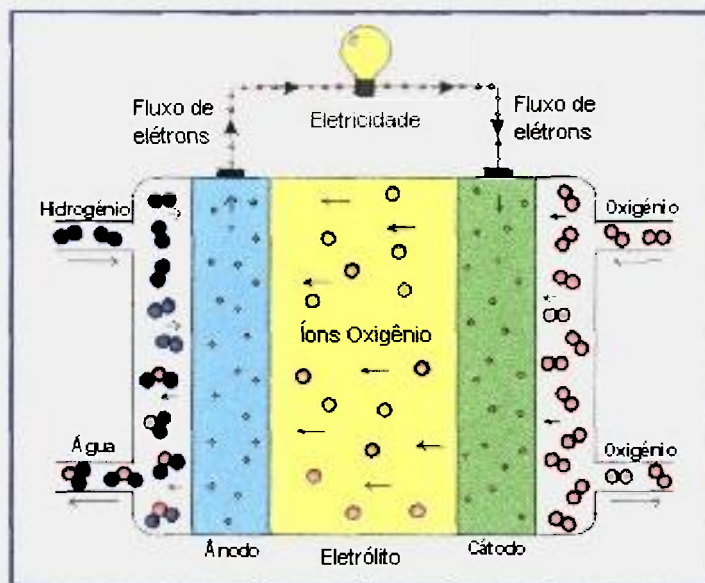
As reações envolvidas são:



➤ Célula a Combustível de Óxido Sólido (*Solid Oxide Fuel Cell - SOFC*)

As células a combustível de óxido sólido (*SOFCs*) funcionam a temperaturas elevadas entre 800 e 1000 °C e as células a combustível de óxido sólido a temperaturas intermediárias (*ITSOFC*)^(23,24,25,26) funcionam a temperaturas entre 500 e 700 °C, possibilitando assim, velocidades de reação elevadas sem a utilização de catalisadores nobres^(1,6,15). O eletrólito para temperaturas elevadas utilizadas neste tipo de célula é um óxido metálico, sólido e não poroso, usualmente a zircônia estabilizada com ítria ($\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ - *YSZ*). Nas temperaturas elevadas de funcionamento, os íons de oxigênio são transportados do catodo para o anodo. Tipicamente o catodo é manganito de lantânio dopado com estrôncio ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ - *LSM*) e o anodo é um *cermet* de zircônia-ítria-níquel ($\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ - *YSZ/Ni*)^(1,16,21). As aplicações potenciais estão na cogeração, geração distribuída ou centralizada⁽¹⁸⁾.

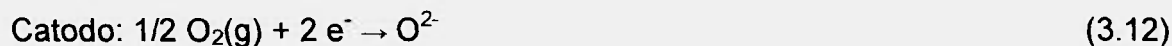
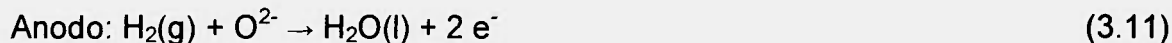
A Figura 3.5 mostra o princípio de funcionamento de uma SOFC.



Fonte: <http://fuelcells.si.edu/basics.htm>. Acesso em: 20 abr. 2004.

Figura 3.5 - Princípio de funcionamento de uma SOFC.

As reações envolvidas são:



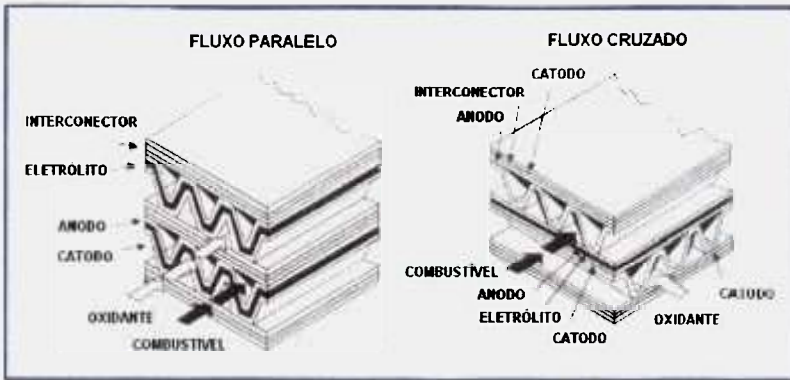
Normalmente, no catodo ocorre a redução do oxigênio (O_2) para íons O^{2-} , os quais, através do eletrólito, são conduzidos ao anodo. No anodo ocorre a reação destes íons com hidrogênio para produzir água e liberando elétrons para um circuito externo. O fluxo de elétrons do anodo para o catodo é responsável pela produção de eletricidade sob forma de corrente elétrica contínua e de baixa tensão. A voltagem desenvolvida entre os dois eletrodos é dada pela termodinâmica da reação e em circuito aberto atinge em torno de 1V⁽¹⁾.

Para alcançar um rendimento de energia viável, células a combustível simples são combinadas em série e paralelo para formar unidade de várias células, o empilhamento da célula a combustível. Numerosas configurações de empilhamento têm sido projetadas, diferenciando na geometria, densidade de corrente e selagem, onde o tipo de configuração, freqüentemente, influencia a escolha dos materiais e determinam os métodos de fabricação⁽²⁶⁾.

As *SOFCs* podem ser fabricadas segundo diferentes configurações de empilhamento, como monolítico, células em série segmentada, planar e tubular (Figura 3.6) ^(1,3,27). As configurações da *SOFC* diferem apenas na geometria, pois consistem das seguintes partes comuns: anodo, eletrólito, catodo e interconector, para formar uma célula unitária. As configurações da célula unitária são muitas vezes classificadas como configuração auto-suporte, onde o catodo, o eletrólito, ou o anodo é um componente estrutural do módulo; ou configuração suporte externo, onde camadas finas de catodo, eletrólito e anodo são suportados sobre o interconector ou um substrato poroso ^(26,28).

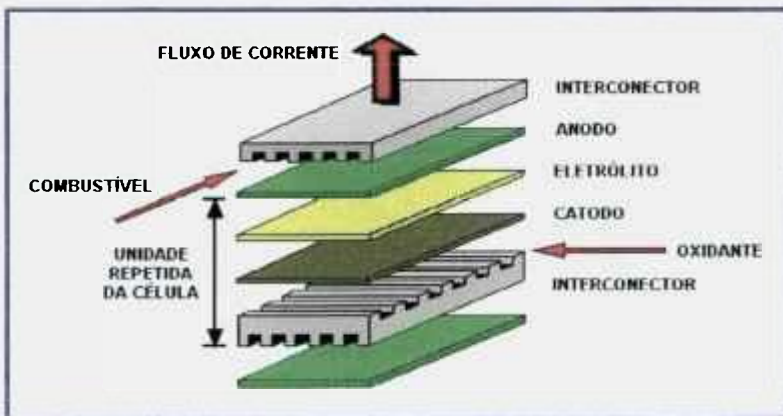
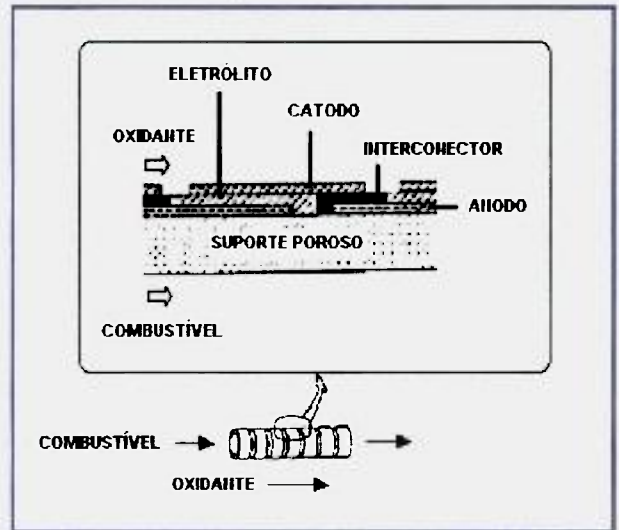
A empresa canadense *Global Thermoelectric Inc.*, com o apoio tecnológico de um dos maiores institutos de pesquisa alemães, o *Forschungszentrum Julich*, anunciou o sucesso do teste de uma CaC do tipo *SOFC* de configuração planar alimentada diretamente com gás natural. A empresa acredita que este tipo de CaC encontrará aplicação em grandes mercados, como sistemas de distribuição de TV a cabo, sites de telefonia celular, em utilitários residenciais e futuros veículos elétricos híbridos ⁽²⁹⁾. O *EPRI Generation Group* com suporte de outras empresas, também vem desenvolvendo e demonstrando *SOFCs* planares de 1 e 25 kW em pequena escala de produção, visando sua disponibilidade comercial. A *Siemens/Westinghouse*, pioneira nas pesquisas de *SOFCs*, tem realizado demonstrações de uma configuração planar de 1 kW e de uma célula a combustível tubular de sua fabricação ^(1,29,30).

O principal desafio na fabricação das *SOFCs* de configuração planar corresponde à prevenção da perda de gases (combustível e oxidante) durante a operação, o que reduz a eficiência da célula e pode causar curto circuito. Uma alternativa para solucionar este problema tem sido proposta pelo *EPRI Generation Group*, que indica o uso de selos vítreos de baixo custo como material vedante adequado. A presença destes novos selos, além da utilização de eletrodos porosos, também em desenvolvimento pelo *EPRI*, promete trazer grandes simplificações na construção das *SOFCs* planares.



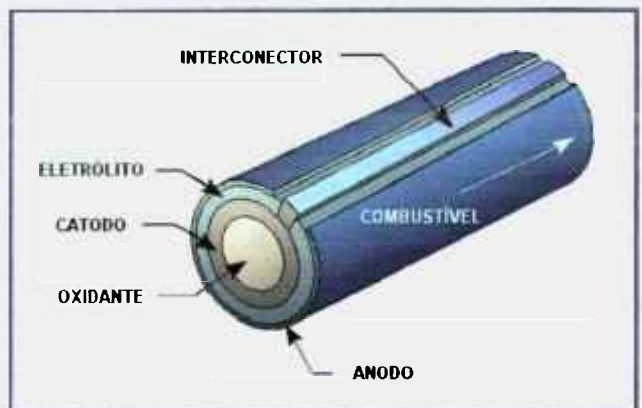
Monolítica

Células em série segmentada



Planar

Tubular

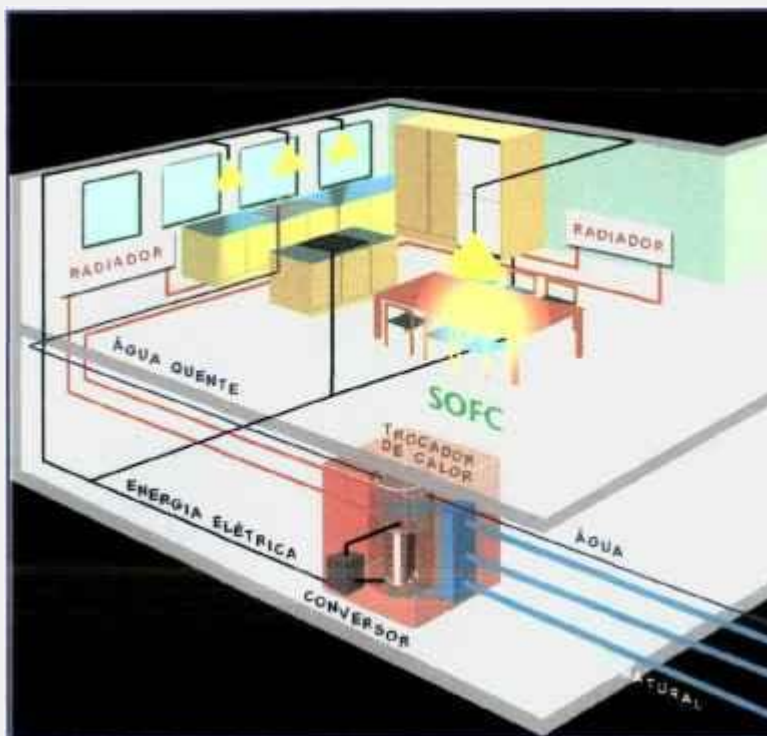


Fonte: MINH, N. Q. 1993; YAMAMOTO, O. 2000.

Figura 3.6 - Configurações das células a combustível.

A configuração mais avançada para a fabricação e comercialização das SOFCs é a tubular, na qual cada célula corresponde a um tubo cerâmico e os componentes são configurados em camadas finas. Os maiores progressos nesta concepção têm sido alcançados pela *Siemens/Westinghouse* nos EUA, e pela *Mitsubishi* no Japão. De acordo com análises e operações de unidades experimentais, são esperadas eficiências da ordem de 65% a partir do uso de SOFCs para a geração de energia elétrica na faixa de 100 kW a 10 MW, com baixa emissão de poluentes. As plantas de SOFC reduzem a emissão de NO_x , SO_x e CO para níveis quase insignificantes ^(6,31).

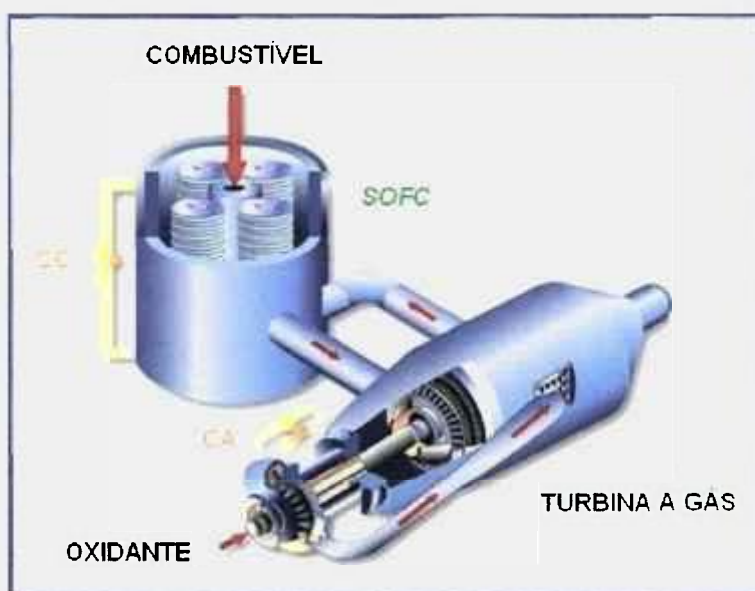
As principais vantagens das SOFCs são a alta eficiência de conversão em torno de 60% (cinética favorável) e a reforma interna na célula. Sendo assim, de grande importância na aplicação em unidades estacionárias e em cogeração de eletricidade/calor (Figura 3.7). E como desvantagens, o problema com os materiais cerâmicos que constituem estas células acarretam dificuldades adicionais na sua utilização, envolvendo custos de fabricação elevados e problemas com a expansão térmica ⁽¹⁸⁾.



Fonte: www.risoe.dk/afm/sofc/Howwork/Possib3.jpg. Acesso em: 12 abr. 2004.

Figura 3.7 - Estação de energia de uma SOFC em uma residência.

A aplicação das *SOFCs* em demonstrações significativas tem atestado a viabilidade em unidades estacionárias na faixa de dezenas de KW a alguns MW de potência em hospitais, condomínios residenciais, repartições públicas e outros ^(1,6). Devido à sua alta temperatura de operação (800 a 1000 °C), o processo gera também certa quantidade de energia térmica e vapor d'água condensado. O calor liberado na forma de vapor d'água, pode ser reaproveitado no processo de geração de energia em turbina a gás, aumentando seu rendimento global acima de 80% ⁽³²⁾. Uma representação esquemática patenteada pela empresa *Ztek*, de um sistema *SOFC*/turbina a gás mostrada na Figura 3.8.



Fonte: www.ztekcorp.com/sofc_turbine.htm. Acesso em: 12 abr. 2004.

Figura 3.8 - Representação esquemática de um sistema *SOFC*/turbina a gás.

As empresas têm investido em CaC em pequena escala para aplicações residenciais, como a empresa suíça *Sulzer Hexis*, que está desenvolvendo um sistema de *SOFC* planar de 1,5 KW e a americana *SOFCo* de 2,0 KW a gás natural. E a empresa japonesa *MITSUBISHI HEAVY Industries*, desenvolve um sistema de *SOFCs* tubulares de 10 KW de potência ⁽³³⁾.

Os sistemas das *SOFCs* para que se tornem viáveis, dependem de dois fatores decisivos, a eficiência da célula e a perspectiva de vida útil. O desafio no ponto de vista tecnológico para viabilizar estes sistemas estão na análise de custos, que por fim têm sido limitados por problemas de materiais associados às elevadas temperaturas de operação ^(1,21). Neste sentido, insere-se a contribuição deste trabalho, no que tange a obtenção do material catódico.

3.2. MANGANITO DE LANTÂNIO DOPADO COM ESTRÔNCIO

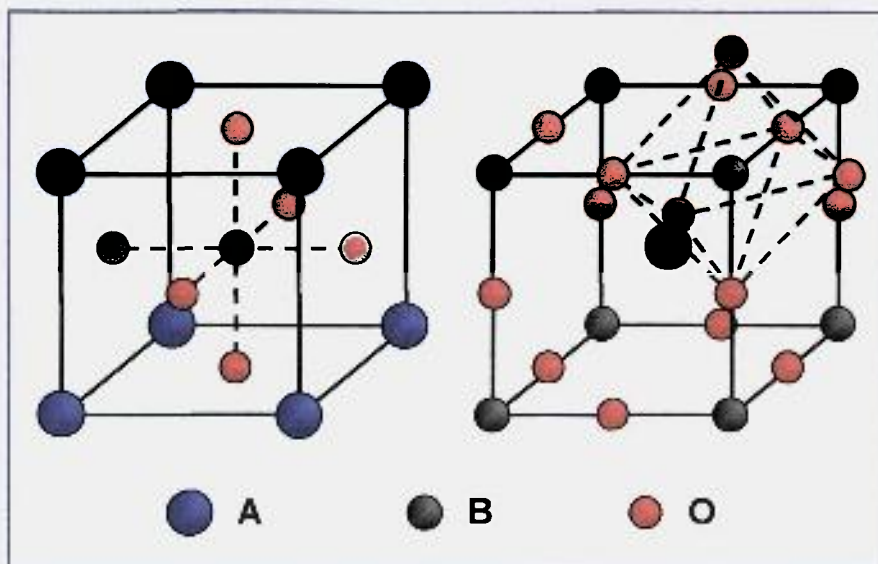
3.2.1. Catodo da Célula a Combustível de Óxido Sólido (SOFC)

O catodo em células a combustível de óxido sólido apresenta as seguintes características ^(1,26,34) :

- condutividade mista (eletrônica e iônica);
- estabilidade dimensional e química durante a operação da célula e o processamento de deposição das camadas do interconector, eletrólito e anodo;
- expansão térmica próxima com a dos outros componentes da célula;
- compatibilidade e reatividade mínima com o eletrólito e o interconector com que o catodo está em contato;
- porosidade suficiente para facilitar o transporte do oxigênio molecular da fase gasosa para a interface catodo/eletrólito;
- alta atividade do eletrodo para a reação de redução do oxigênio.

Para satisfazer esses requisitos, o manganito de lantânio convenientemente dopado com elementos alcalino-terrosos e terras raras, é usado na forma porosa para facilitar a difusão do oxigênio; ter boa estabilidade química para otimizar a região da área ativa eletroquimicamente (*TPBL - Three Phase Boundary Line*), isto é, a região onde o eletrodo, eletrólito e fase gasosa estão em contato e ter boas condutividades eletrônica e iônica para migração dos íons O^{2-} para a interface do eletrólito e a migração dos elétrons que vêm do circuito externo. SINGHAL ⁽³⁴⁾ cita também, que o material catódico pode ter excesso ou deficiência de oxigênio dependendo da pressão parcial do oxigênio e temperatura.

Os materiais catódicos mais comuns usados nas células a combustível de óxido sólido são baseados na estrutura perovskita, que se apresenta em muitos compostos ternários de fórmula ABO_3 (Figura 3.9). Esta estrutura é derivada da cúbica de face centrada (CFC), onde os cátions A, juntamente com o oxigênio, formam um reticulado CFC e o cátion B se encontra em posição octaédrica com átomos de oxigênio como vizinhos mais próximos ⁽³⁵⁾.



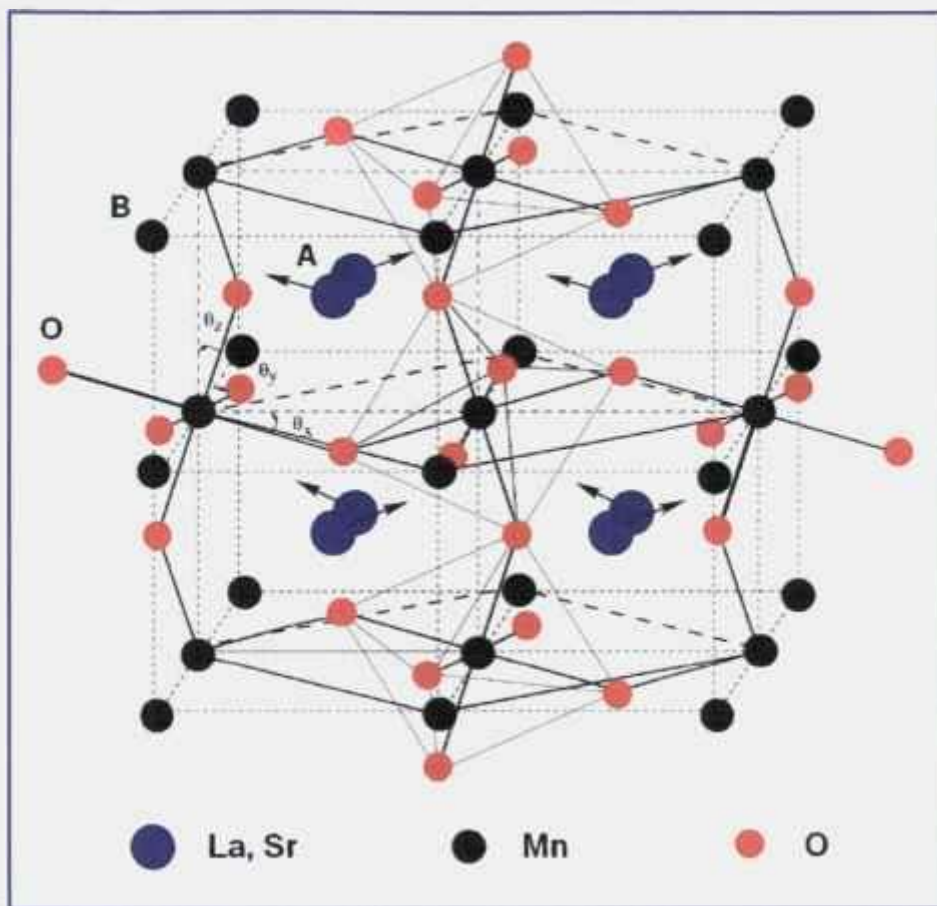
Fonte: <http://sun.tutms.tut.ac.jp/perovs.html>. Acesso em: 07 nov. 2004.

Figura 3.9 - Representação da estrutura perovskita.

As estruturas perovskitas LaMnO_3 (ABO_3) podem ser dopadas, em ambos os sítios A e B, com outros cátions. Os cátions com grande raio iônico (Ca, Sr) substituem preferencialmente os sítios A e cátions com pequeno raio iônico (Co, Fe, Ni, Mn, Cr) preferem ocupar os sítios B na estrutura perovskita. A estrutura cristalina é função da composição e não da estequiometria do oxigênio, a qual é influenciada pela temperatura e pressão parcial do oxigênio. Estes materiais satisfazem a maioria dos requisitos do catodo de uma SOFC para operação em torno de 950 a 1000 °C ⁽²⁶⁾.

Entretanto, estas substituições poderão ser tanto substitucional, quanto intersticial, causando modificações na transformação de fase, condutividade elétrica, estequiometria do oxigênio, expansão térmica, resistência mecânica e temperatura de sinterização.

A família das perovskitas inclui muitos titanatos (BaTiO_3 , CaTiO_3 , SrTiO_3 , PbTiO_3), zirconatos (PbZrO_3 , BaZrO_3) e inúmeros outros compostos incluindo LaGaO_3 , LaAlO_3 , KNbO_3 , LaCrO_3 e LaMnO_3 . O $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ é considerado um composto de estrutura pseudo perovskita ou perovskita distorcida (Figura 3.10), pois ocorre uma transição da estrutura ortorrômbica (LaMnO_3) para romboédrica ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$), devido à influência de temperatura e do dopante. Segundo BADWAL e FOGER ⁽²⁶⁾ descrevem que a substituição dos sítios A pelo dopante estrôncio influencia na transição das estruturas cristalinas, de romboédrica para tetragonal ou até mesmo para a estrutura cúbica.



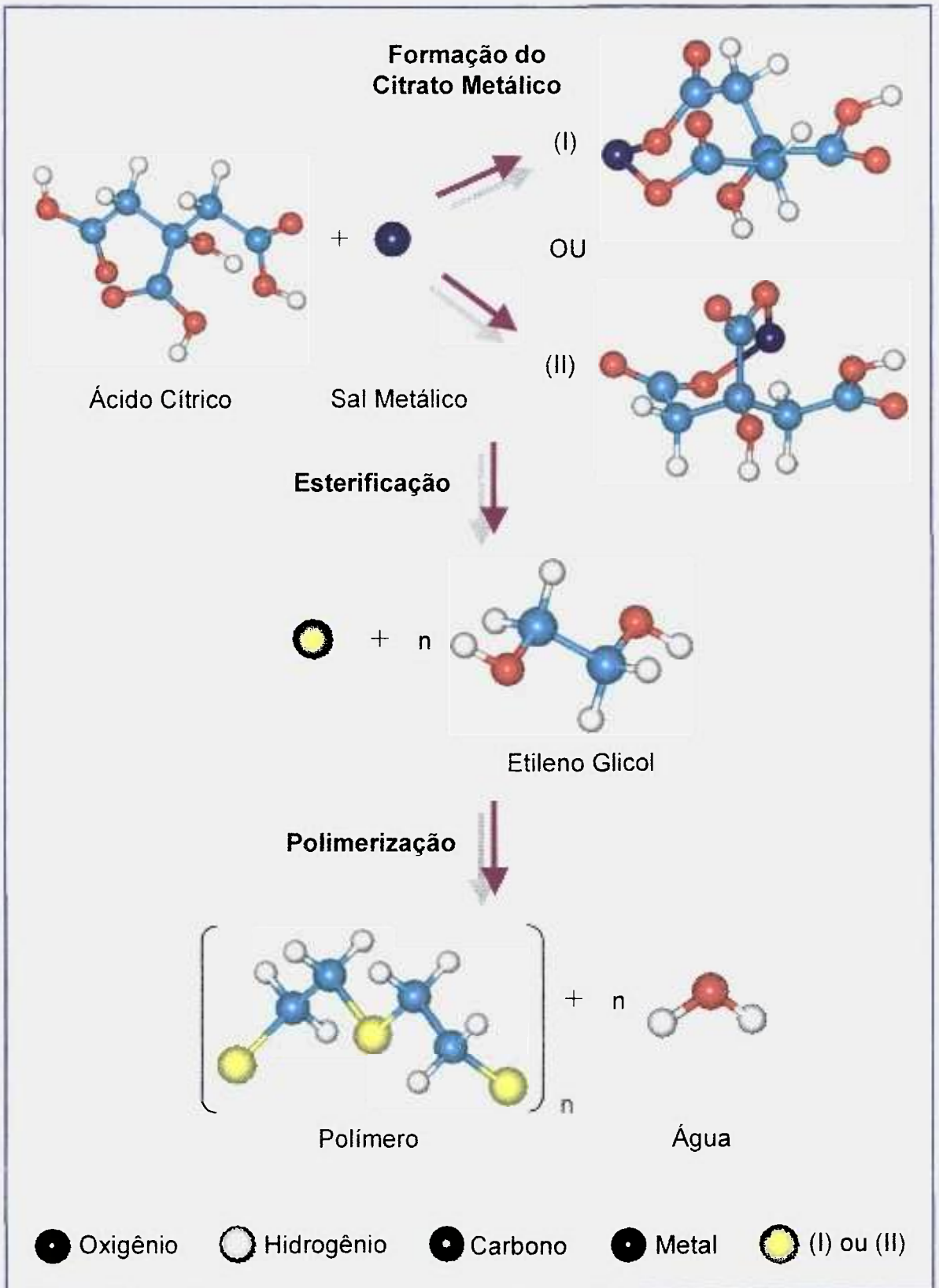
Fonte: <http://www.theophys.kth.se/~blanka/indexRes.html>. Acesso em: 7 nov. 2004.

Figura 3.10 - Representação da estrutura perovskita distorcida.

3.2.2. Rota de Síntese: Técnica dos Citratos

Para a síntese do manganito de lantânio dopado com estrôncio ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$), existem diferentes rotas. As sínteses são por mistura de pós (óxidos), citratos (precursores poliméricos), combustão, sol-gel, PVA, pirosol e outras ^(7,11,12,13). Entre estas sínteses pode-se destacar a técnica dos citratos, pois é uma técnica química que envolve fase líquida, onde permite o controle da composição química, distribuição granulométrica e homogeneidade química da mistura.

A preparação destes pós por esta técnica tem como princípio evitar a sua segregação, immobilizando os íons metálicos em uma rede polimérica. A Figura 3.11 ⁽³⁶⁾ mostra a representação das reações químicas envolvidas na técnica dos citratos, desenvolvido por *Pechini* em 1967 ⁽¹⁴⁾.



Fonte: GOUVEIA, D. S. 2002.

Figura 3.11 - Representação ilustrativa das reações químicas envolvidas na técnica dos citratos.

Esta técnica consiste na preparação de complexos entre íons metálicos com ácido orgânico polifuncional que tenha no mínimo uma função hidroxila e uma carboxila, em um meio de poliálcool, seguida de polimerização, eliminação de água por meio de aquecimento da solução, eliminação da parte orgânica e formação dos óxidos por meio de calcinação ⁽¹³⁾.

A técnica dos citratos preserva a homogeneidade da solução aquosa dos sais no gel e no produto óxido sólido final, oferecendo vantagens significantes na produção de óxidos dopados de alta homogeneidade, pós cerâmicos finos e um simples processamento ⁽³⁷⁾ e desvantagens como uma grande perda de massa e a formação de fortes aglomerados durante a calcinação ⁽³⁸⁾. Esta técnica tem como ponto forte, a obtenção de diversos óxidos pela simples mudança de variáveis.

Além disso, o material catódico deve ser estável em atmosfera oxidante, apresentar condutividade eletrônica pelo menos de $50 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, condutividade elétrica de $80 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, um nível de porosidade em torno de 30 % e exibir uma boa atividade para a redução do oxigênio sob condições de operação ⁽³⁹⁾. Os autores BADWAL e FOGER ⁽²⁶⁾ apresentam dados experimentais em que a condutividade eletrônica aumenta para maiores concentrações do dopante estrôncio, que substitui o lantânio devido às mudanças de valências entre Mn^{3+} e Mn^{4+} . Segundo estes autores, o coeficiente de expansão térmica deste composto é influenciado pela concentração do dopante.

Conforme BLOMEN e MUGERWA ⁽³⁹⁾, pelo controle cuidadoso da estequiometria e características do pó, outras propriedades tais como a temperatura de sinterização, coeficiente de expansão térmica e porosidade, podem ser otimizadas para a compatibilidade dos outros componentes da célula a combustível.

No estudo de cerâmicas de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0,5$), KATAYAMA *et al.* ⁽⁴⁰⁾ verificaram que a densidade do material e condutividade elétrica aumentam com a diminuição da temperatura de calcinação ou com o aumento da temperatura de sinterização. Para síntese deste material partiu-se de compostos de acetatos. Observaram que a sinterização a vácuo aumenta a densidade e diminui a condutividade elétrica. Por outro lado, o teor de Sr, ou seja, de x, influencia fortemente a densidade do material. Neste último caso, maiores valores de densidade são atingidos para valores de $x \geq 0,4$. Resultados similares aos

pesquisadores HAMMOUCHE *et al.* ⁽⁴¹⁾ foram obtidos com relação à microestrutura, pois o tamanho de partículas diminuiu com o aumento de valor de Sr (x).

Os pesquisadores JIANG *et al.* ⁽⁴²⁾ sintetizaram a composição $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ para a realização dos estudos cíclicos de voltametria e de impedância. O composto foi obtido pelo método convencional de mistura de pós, à temperatura de calcinação de 1200 °C por 18,5 horas. A espessura do catodo sobre YSZ foi de 30-40 μm e após calcinação a 1200 °C por 2,5 horas, a porosidade apresentada foi de 30 a 40 %.

O trabalho relatado por KAMATA *et al.* ⁽⁴³⁾ utilizou pós com a composição $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ e o diâmetro médio igual a 0,3 μm . Neste trabalho foi preparada uma pasta contendo pós de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ e de YSZ, na relação molar de 8:2, que foi depositada sobre um dos lados do disco de eletrólito de 0,85 cm de diâmetro e 180 μm de espessura. Análises de difração de raios X mostraram a formação de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nos eletrodos. Para $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ foi confirmada a estrutura hexagonal. Verificaram que a quantidade de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ tende a aumentar com o acréscimo da temperatura de calcinação do disco eletrólito/pasta.

A composição $\text{La}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{MnO}_3$, estudada no trabalho de EGUCHI ⁽⁴⁴⁾, apresentou alta condutividade elétrica, alta atividade para redução de oxigênio e alto coeficiente de expansão térmica.

As composições $\text{La}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{MnO}_3$ foram empregadas no trabalho de TIKHONOVICH *et al.* ⁽⁴⁵⁾, onde a síntese foi realizada a 1500-1700 K por 30-50 h e subseqüentes etapas de moagem do material. Em relação às estruturas cristalinas destes materiais, constatou-se predominantemente tipo peroviskita com distorção romboédrica.

Segundo o trabalho de LAURET e HAMMOU ⁽⁴⁶⁾, a composição $\text{La}_{0,45}\text{Sr}_{0,55}\text{MnO}_3$, também apresenta valores elevados de condutividade elétrica. A rota de síntese adotada foi baseada na mistura de pós. As matérias primas foram secas a 80 °C por vários dias para evitar a hidratação e em seguida misturada em um almofariz de ágata. Após secagem e compactação a pastilha resultante foi calcinada a 1400 °C por 4 h. Resultados de propriedades eletroquímicas para esta composição foram de 0-160 mV, variação esta que permite que a corrente seja

proporcional à área tripla de contato (*TPBL* - *Three Phase Boundary Line*), onde eletrodo, eletrólito e a fase gasosa estão em contato.

Os resultados obtidos por HAART *et al.* ⁽⁴⁷⁾ referem-se às camadas de eletrodo poroso (morfologia do eletrodo) que determina a extensão da *TPBL*. A performance ótima é esperada para as camadas de eletrodos com maior *TPBL* mantendo-se constante a porosidade. Neste estudo o material $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ foi sintetizado pela rota de citratos e diferentes suspensões foram preparadas a partir de pós com diferentes distribuições de tamanho de partículas. Estas suspensões foram depositadas em eletrólito à base de zircônia em camadas de 2 a 10 μm de espessura, utilizando-se o processo *Filcoating*. Os materiais foram avaliados quanto à espessura, porosidade, *TPBL* e polarização.

A composição $\text{La}_{0,84}\text{Sr}_{0,16}\text{MnO}_3$, estudada por KERTESZ *et al.* ⁽⁴⁸⁾, tem mostrado excelente condutividade eletrônica, boa estabilidade química e inércia com relação à estabilidade da zircônia. A análise de difração de raios X revelou que $\text{La}_{0,84}\text{Sr}_{0,16}\text{MnO}_3$ cerâmico apresenta estrutura cristalina romboédrica. Na forma de pós, este material apresenta densidade teórica igual a $6,576 \text{ g/cm}^3$, enquanto que o valor experimental encontrado é $6,48 \text{ g/cm}^3$. A densidade após a sinterização foi de 80% em relação ao valor teórico. A condutividade elétrica desta amostra é de $133 \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

Embora tenham sido realizados vários estudos sobre este eletrodo catódico, pesquisas continuam para completar o entendimento do mecanismo de reação do oxigênio, a estabilidade química e formação de vacâncias de íon de oxigênio neste material cerâmico ^(49,50,51,52).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. REAGENTES UTILIZADOS

Os materiais de partida utilizados na síntese do manganito de lantânio dopado com estrôncio foram os seguintes reagentes: nitrato de lantânio hexahidratado, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, com 99,99 % de pureza (*Aldrich*); nitrato de estrôncio, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, com 99,93 % de pureza (*Aldrich*); nitrato de manganês tetra hidratado, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, com 99,99 % de pureza (*Aldrich*); ácido cítrico, $\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3$ P. A. (*Merck*) e etileno glicol, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, P. A. (*Merck*).

4.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Na Figura 4.1. é apresentado o fluxograma que descreve as etapas de preparação de pós, de processamento e de caracterização tanto dos pós como das cerâmicas.

Os pós de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ foram obtidos pela técnica dos citratos, que consistiu inicialmente na mistura dos nitratos de estrôncio, manganês e de lantânio, nas proporções requeridas, com os 10 mL de água destilada. O ácido cítrico e etileno glicol na proporção 60:40⁽¹³⁾ em peso são misturados em um béquer e mantidos sob agitação e aquecido a 60 °C. As soluções individuais de cada precursor são adicionadas à solução de ácido cítrico mais etileno glicol mantida sob agitação e aquecida à temperatura entre 80 e 110 °C. Nesta etapa de síntese, a água é evaporada até a obtenção de um líquido viscoso. O nitrato na forma de NO_2 é inicialmente evaporado, ocorrendo uma poliesterificação, fixando e distribuindo os cátions ao longo da cadeia orgânica e, obtendo-se uma resina de cor marrom. A etapa seguinte consistiu na evaporação do nitrato residual e a de transformação da resina em pó de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, calcinando o material resinoso à temperatura de 300 °C por 4 horas e posteriormente a 1100 °C ao ar por 24 horas para uma síntese completa da reação e eliminação do carbono residual. A amostra LSM 50 foi submetida à desagregação em um moinho atritor por 4 horas.

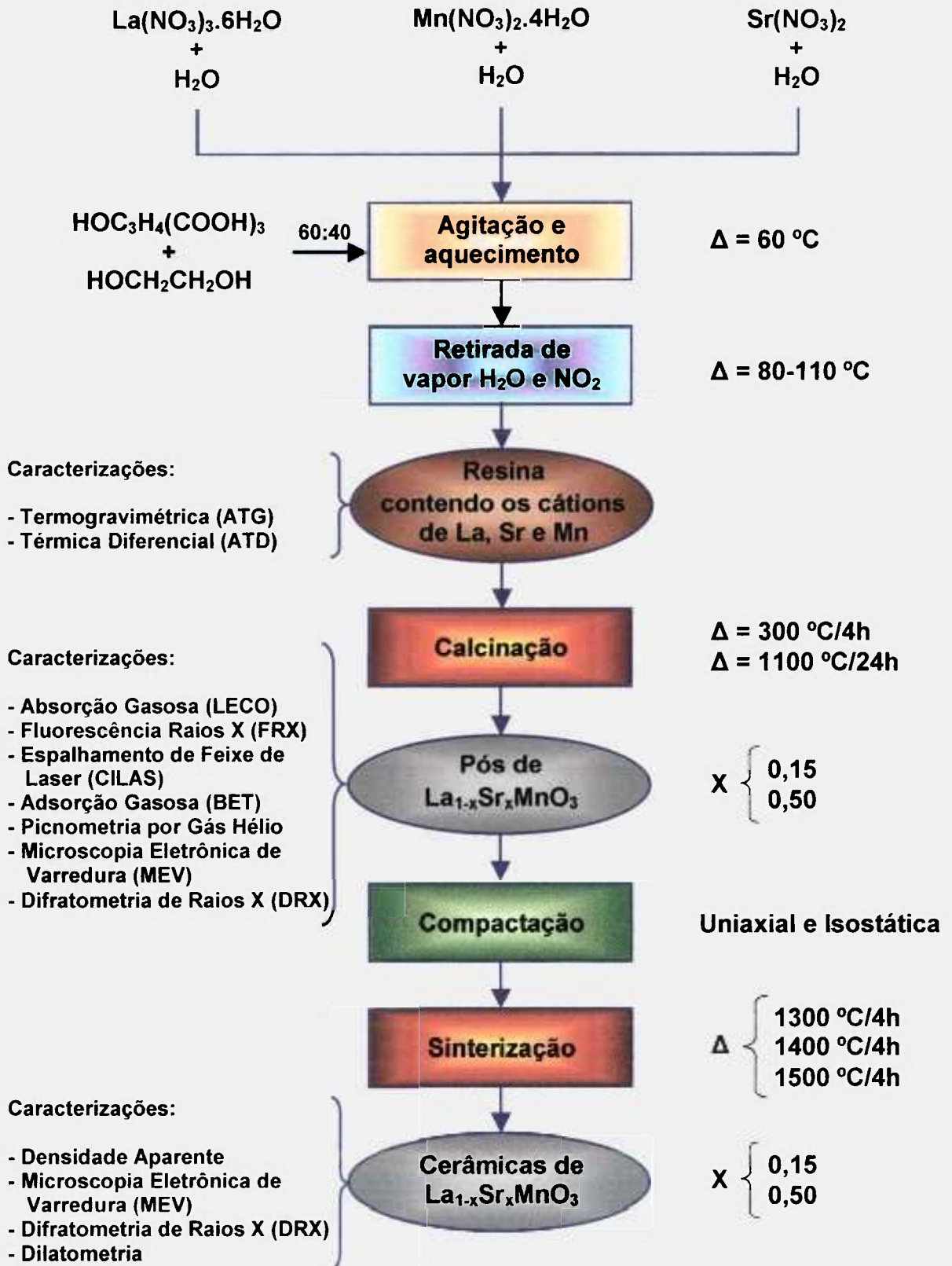


Figura 4.1 - Seqüência experimental para síntese, processamento e caracterização de pós e de cerâmicas de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

Segundo BAYTHOUN e SALE ⁽³⁷⁾, temperaturas superiores a 1000 °C são necessárias para remover carbono do produto, pois em temperaturas mais baixas de calcinação, observa-se a presença de carbono na forma de carbonatos ou carbono livre resultante da decomposição do citrato.

Os pós de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ foram sintetizados para x iguais a 15 % (LSM 15) e 50 % (LSM 50) em mol de estrôncio. Na Figura 4.2 apresenta uma seqüência ilustrativa da síntese do $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ pela técnica dos citratos, observando a mudança de coloração no decorrer da síntese até se obter um material resinoso (Figura 4.3) e; após a etapa de calcinação, a formação do material sintetizado.

Os pós obtidos após a desagregação e secagem foram conformados na forma de pastilhas cilíndricas com 10 mm de diâmetro, utilizando uma prensa hidráulica a pressão uniaxial de 49 MPa. Na seqüência, estas pastilhas foram submetidas à prensagem isostática a pressão de 207 MPa. Após a compactação, determinaram-se as densidades a verde das pastilhas pelo método geométrico, utilizando como instrumento de medida, um micrômetro *Mitutoyo* 0-25 mm.

Na etapa de processamento, os tratamentos térmicos de sinterização foram realizados a temperaturas de 1300, 1400 e 1500 °C por 4 horas em orno elétrico *Lindberg/Blue M*, tipo caixa, com velocidade de aquecimento ⁽⁵³⁾ de 20 °C.min⁻¹ até 850 °C e de 2 °C.min⁻¹ até a temperatura de sinterização. A velocidade de resfriamento foi de 20 °C.min⁻¹. Tais condições de sinterização foram adotadas de acordo com os trabalhos divulgados na literatura ^(40,41,54). Os autores verificaram que temperaturas de sinterização entre 1100 e 1500 °C, variando tempo de 2 a 4 horas, influenciam a densidade e a porosidade do material sinterizado.

Os tratamentos térmicos de sinterização abaixo de 1300 °C (1100 °C e 1200 °C) não foram adotados neste trabalho, tendo em vista que, as pastilhas sinterizadas às estas temperaturas fragmentaram-se durante a etapa das medidas de densidade hidrostática.

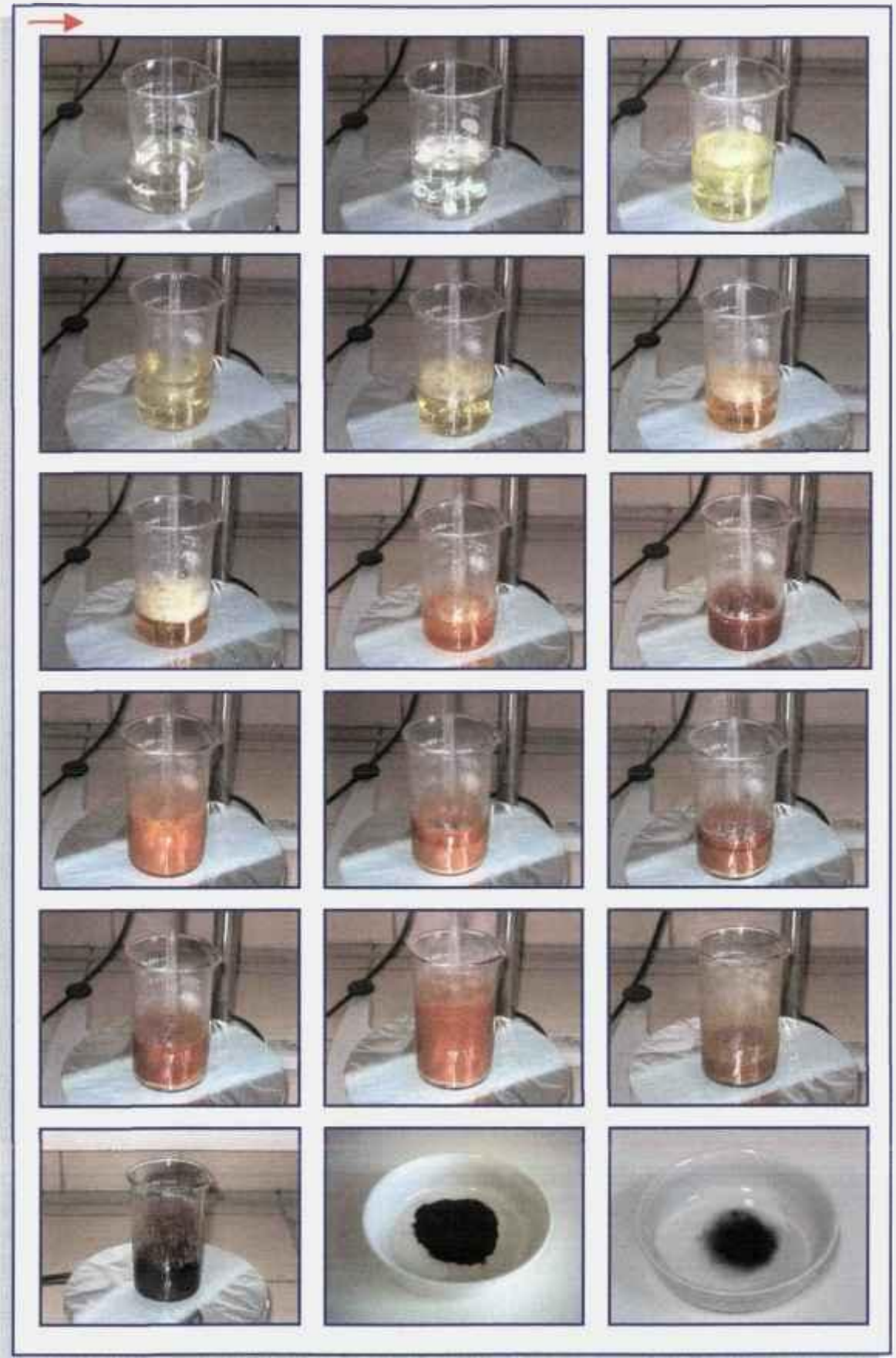


Figura 4.2 - Seqüência ilustrativa da síntese do $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ pela técnica dos citratos.

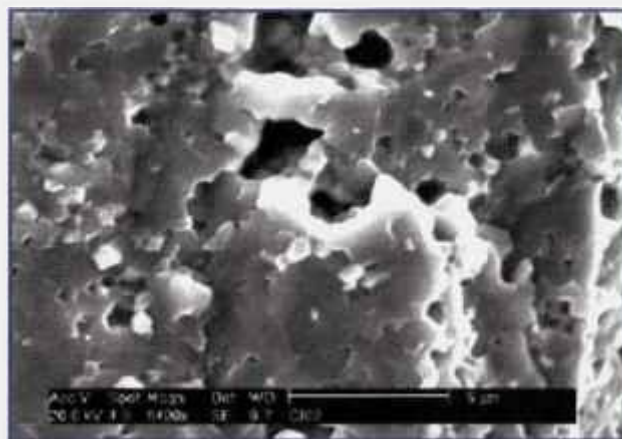


Figura 4.3 - Micrografia da resina obtida durante a síntese.

4.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A caracterização dos pós produzidos e bem como das pastilhas compactadas e sinterizadas de LSM 15 e LSM 50 foi realizada por diversas técnicas de análise. São apresentadas a seguir as condições de análise utilizadas neste trabalho.

➤ **Análise Térmica Diferencial (ATD) e Análise Termogravimétrica (ATG)**

As análises térmicas diferenciais (ATD) são utilizadas para acompanhar as transformações que ocorrem em uma amostra, com o aumento de temperatura. Por esta técnica é possível verificar a temperatura em que ocorreram fenômenos como: transformações de estrutura, reações que envolvem liberação ou absorção de energia contida nestas reações químicas, transformações de fase, mudanças de estado, desprendimento de gases e aparecimento de fases líquidas. Esta técnica consiste em aquecer um material juntamente com esse padrão, a uma velocidade constante, registrando-se pequenas variações de energia medidas por termopares entre este e a amostra analisada, em função das variações de temperatura ⁽⁵⁵⁾. Na análise térmica diferencial (ATD) é observada uma diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência, ocasionadas por reações endotérmicas e exotérmicas conseqüentes da variação de temperatura ⁽⁵⁶⁾.

Na análise termogravimétrica (ATG) é verificada a variação de perda ou ganho de massa de uma substância em função da temperatura, decorrentes de processos de oxidação, redução e outros ⁽⁵⁶⁾.

As duas análises podem ser realizadas simultaneamente no mesmo equipamento, com ou sem controle de atmosfera. O gráfico obtido registra as variações de energia (ATD) e de massa (ATG), com a temperatura e a velocidade de aquecimento. As transformações endotérmicas ou exotérmicas são registradas como deflexões em sentidos opostos na curva. Sendo por exemplo, caracterizadas como endotérmicas, as reações de decomposição, dissociação gasosa e outras; e exotérmicas, as oxidações, cristalizações, algumas transformações cristalinas e outras ⁽⁵⁵⁾.

As análises termogravimétrica e térmica diferencial da resina de amostra LSM 50 foi obtida em um equipamento marca *Netzsch*, modelo *STA 409C*. O material de referência utilizado é alumina, velocidade de aquecimento de 10 °C/min, temperatura de até 1000 °C e fluxo de ar sintético.

➤ **Absorção Gasosa (LECO)**

Na análise por absorção gasosa, o teor de carbono residual nos materiais é determinado utilizando-se o princípio analítico de absorção da radiação infravermelha. Este princípio ocorre em duas etapas, onde ocorre à extração dos gases do material sob atmosfera de oxigênio, na forma de CO e CO₂ em forno de radiofrequência, e a identificação analítica destes gases em uma célula de infravermelho (detector). Nos materiais analisados são utilizados aceleradores para auxiliar a combustão no forno de indução, diminuindo o ponto de fusão. O teor de carbono é analisado na faixa de ppm, tendo um limite mínimo de detecção de 0,5 ppm e desvio padrão de 10 % ^(57,58).

Os teores de carbono residuais dos pós das amostras LSM 15 e 50 foram obtidos em um cromatógrafo marca *LECO*, modelo *CS 400*. O cadinho utilizado para queima do material é alumina e o acelerador fundente é uma mistura de tungstênio/estanho.

➤ **Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX-EDS)**

O espectrômetro de fluorescência de raios X (FRX) utiliza sinais de raios X (feixe primário) para excitar um material desconhecido. Os elementos individuais presentes no material emitem seus raios X característicos (fluorescentes), que são detectados pelo equipamento e determinados qualitativamente e quantitativamente os elementos presentes no material.

A FRX por energia dispersiva, conhecida como EDS, mostra que os raios X são detectados através de um detector (semicondutor), o qual permite análises simultâneas multi-elementar, possibilitando uma análise extremamente rápida, mesmo na faixa de ppm. As análises ao ar são possíveis, devido à pequena distância entre o material e o detector, e desta forma, a grande maioria dos materiais pode ser medida sem a necessidade de vácuo ^(59,60).

As composições químicas dos pós de LSM 15 e LSM 50 foram obtidas em um espectrômetro marca *Shimadzu*, modelo *EDX 900HS*. As amostras foram condicionadas em porta amostra de teflon e polipropileno sob atmosfera a vácuo.

➤ **Espalhamento de Feixe de Laser (CILAS)**

A análise granulométrica por espalhamento laser permite determinar a distribuição dos diâmetros médios de partículas utilizando os fenômenos de difração e a de difusão de um feixe de laser ao atravessar o meio onde se encontram as partículas em suspensão. Esta técnica se aplica a pós que se dispersam facilmente em água, álcool ou ar e também para suspensões e emulsões. As partículas passam através de um feixe laser em um meio líquido. Quando a partícula atinge o feixe de luz, essa luz pode ser transmitida, adsorvida e espalhada. A luz espalhada é afetada pelo índice de refração relativo ao meio de suspensão das partículas, pelo comprimento de onda da luz e pelo tamanho e forma das partículas. Na câmara de análise, os detectores medem a intensidade e o ângulo da luz espalhada, onde o sinal proveniente dos detectores é convertido em informações relacionadas à distribuição de tamanho médio de partículas ^(61,62). Dependendo do tamanho das partículas, duas teorias são usadas: sendo a teoria de *Fraunhöffer* (difração) que consiste no menor tamanho da partícula e maior

ângulo de difração de um feixe luminoso que atravessa uma população de partículas e a teoria de *Mie* (difração-difusão) que é válida para partículas maiores do que o comprimento de onda da luz utilizada ⁽⁶³⁾.

A distribuição dos diâmetros médios das partículas das amostras LSM 15 e LSM 50 foram obtidos em um granulômetro marca *CILAS*, modelo 1064. As amostras de aproximadamente 1,0 g a temperatura ambiente foram dispersas em ultra-som durante 3 minutos. Na dispersão foi utilizada água como solvente e pirofosfato de sódio como dispersante.

➤ **Área de superfície específica (BET)**

A medida da área de superfície específica de um sólido, teoria proposta por BRUNAUER, EMMETT, TELLER ⁽⁶⁴⁾, conhecida como *BET*, descreve a adsorção física dos gases em superfícies sólidas. As forças ativas na condensação das moléculas de gases já adsorvidas em uma camada são as responsáveis pela energia de ligação entre as múltiplas camadas adsorvidas. O aumento da adsorção física dos gases nos sólidos ocorre com a diminuição da temperatura e com o aumento da pressão. As amostras são aquecidas para eliminação da umidade e posteriormente resfriadas, e alimentadas pelo gás a ser adsorvido a uma temperatura fixa e pressão parcial variável. Os dados das curvas de adsorção são tratados e analisados para a determinação da área de superfície específica ^(65,66).

A partir do valor da área de superfície específica obtido é possível a determinação do tamanho médio das partículas do material utilizando a equação 4.2 ⁽⁶⁷⁾ que considera a morfologia das partículas esféricas.

$$D = 6 / (\rho \cdot S) \quad (4.2)$$

Onde:

D = diâmetro médio da partícula (μm);

ρ = densidade teórica do material (g/cm^3);

S = área específica da partícula (m^2/g).

As áreas de superfície específica para os pós das amostras LSM 15 e LSM 50 foram obtidas em um equipamento marca *Micromeritics*, modelo *ASAP 2010*. As amostras de aproximadamente 1,0 g foram aquecidas à temperatura de 300 °C para eliminação da umidade e utilizado nitrogênio como gás de adsorção.

➤ **Picnometria por Gás Hélio**

A análise por picnometria por gás hélio consiste na obtenção do volume de um sólido pela redução do fluxo de gás em uma câmara de medida, causada pela presença de um sólido. O gás hélio penetra nas superfícies irregulares e nos poros, onde o volume obtido e massa determinada permitem o cálculo da densidade real de um sólido ⁽⁶⁸⁾.

As densidades reais determinados por picnometria por gás hélio, para os pós das amostras LSM 15 e LSM 50 foram obtidas em um picnômetro marca *Micromeritics*, modelo 1330.

➤ **Método Hidrostático: Princípio de Arquimedes**

O princípio de Arquimedes afirma que um corpo imerso em um fluido sofre a ação de duas forças, peso e empuxo, cuja intensidade do empuxo é igual e contrária ao peso do fluido deslocado pelo corpo ⁽⁶³⁾. Por este método, o material sinterizado é imerso em um líquido fervente durante um tempo suficiente para que o mesmo penetre nas superfícies irregulares e regiões em espaços abertos, como poros abertos. O cálculo da densidade hidrostática do material é obtido pela equação 4.1.

$$\rho_H = (M_s \times \rho_L) / (M_u - M_i) \quad (4.1)$$

Onde:

ρ_H = densidade do material (g/cm³);

M_s = massa seca (g);

ρ_L = densidade do líquido na temperatura medida (g/cm³);

M_u = massa úmida (g);

M_i = massa imersa (g).

As densidades hidrostáticas aparentes para as cerâmicas das amostras LSM 15 e LSM 50 foram obtidas em uma balança marca *Mettler Toledo*, modelo *AG 204* com precisão de 10^{-4} g. As amostras foram colocadas em água destilada em ebulição durante 2 horas; e resfriadas a temperatura ambiente. Na seqüência, foram feitas as medidas das massas úmida e imersa; e da temperatura da água destilada. A medida da massa seca é realizada após a secagem na estufa a 100 °C e resfriadas em um dessecador.

➤ **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

O princípio de funcionamento do microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste na emissão de um feixe de elétrons entre o catodo e o anodo, provocando uma diferença de potencial (0,5 a 30 kV), que permite a aceleração dos elétrons e aquecimento do filamento. O catodo do filamento do microscópio atrai fortemente os elétrons gerados e resultando numa aceleração destes. A correção do percurso dos feixes de elétrons é realizada pelas lentes condensadoras e “varrem” a superfície da amostra contida em uma câmara sob vácuo. A interação dos feixes de elétrons com a superfície do material promovem a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, *Auger*, catodoluminescência, raios X característicos e fótons. Os elétrons secundários e os retroespalhados são os sinais mais utilizados para a formação de imagem no microscópio eletrônico de varredura ^(69,70). O MEV é um equipamento capaz de produzir imagens de alta resolução, da ordem de até 300.000 vezes e permite a obtenção de resultados tanto estruturais como químicas.

As imagens observadas dos pós e das amostras sinterizadas de LSM 15 e de LSM 50 foram obtidas pelo microscópio marca *Philips*, modelo *XL 30*. Na preparação das amostras para o MEV, os pós e as cerâmicas foram depositados sobre os portas amostras de alumínio.

Nos pós, inicialmente foi feita uma dispersão do material em acetona utilizando um ultra-som. Uma pequena alíquota foi retirada da suspensão e depositada sobre os portas amostras. Após a secagem da suspensão sobre o porta amostra, foi aplicado um recobrimento de ouro por *sputtering* e levado ao MEV para observação do tamanho e a forma das partículas e/ou aglomerados.

Para a avaliação das superfícies fraturadas das amostras sinterizadas, as pastilhas foram fixas com fita adesiva e com cola de prata na porta amostra e levadas ao MEV para observação quanto à porosidade.

As amostras sinterizadas e fraturadas foram embutidas em resina, desbastadas em lixas de carbetto de silício, polidas com pastas de diamante de granulometria 6 e 1 μm . Após o polimento foram tratadas termicamente e observadas em um MEV para avaliação da homogeneidade, porosidade e tamanho médio de grãos.

O recobrimento com ouro pela técnica de *sputtering* em plasma de argônio, foi também utilizado para todas as amostras sinterizadas, antes de serem analisadas no MEV.

➤ Difratomia de Raios X (DRX)

Na análise por difratometria de raios X (DRX) são possíveis as identificações e as quantificações das fases cristalinas, as verificações das estruturas cristalinas, dos parâmetros de rede das células unitárias de soluções sólidas e determinação do tamanho médio de cristalito do material. Esta técnica detecta o feixe de raios X difratado após a incidência sobre o material. No reticulado cristalino, onde os átomos estão regularmente espaçados e a radiação incidente tendo o comprimento de onda da ordem destes espaços, ocorrerá a difração desta radiação. O feixe difratado pelos átomos no reticulado cristalino, nos planos cristalográficos deve seguir a Lei de *Bragg*, que é representado pela equação 4.4 ^(56,71).

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (4.4)$$

Onde:

n = número inteiro de comprimento de onda;

λ = comprimento de onda da radiação incidente;

d = distância interplanar entre dois planos adjacentes;

θ = ângulo de incidência da radiação.

Os difratogramas dos pós e de cerâmicas de LSM 15 e de LSM 50 foram obtidos pelo difratômetro marca *Rigaku*, modelo *Multiflex*. As amostras na forma de pó e de pastilha sinterizada foram analisadas, utilizando uma radiação $\text{CuK}\alpha$, na faixa angular de $2\theta = 20^\circ$ a 80° e passo de varredura de $0,02^\circ$.

➤ Dilatometria

Esta técnica mede as variações das dimensões das amostras em função da temperatura (expansão ou retração). Estas variações observadas podem ser tanto da dimensão linear como da volumétrica. As mudanças dimensionais são ocasionadas devido ao aumento na amplitude vibracional entre os átomos da matéria na temperatura analisada. Segundo RICHERSON⁽⁷²⁾, a variação dimensional é determinada pela força de ligação e pelo arranjo atômico do material, sendo que o aumento das forças de ligação aumenta a temperatura de fusão e reduzem o coeficiente de expansão térmica.

Os valores obtidos de expansão térmica são dados como coeficiente de expansão térmica linear expresso por RICHERSON⁽⁷²⁾, conforme a equação 4.3.

$$\alpha = (L_f - L_i) / L_i \cdot (T_f - T_i) \quad (4.3)$$

Onde:

α = coeficiente de expansão térmica linear ($^\circ\text{C}^{-1}$);

L_i = comprimento inicial (mm);

L_f = comprimento final (mm);

T_i = temperatura inicial ($^\circ\text{C}$);

T_f = temperatura final ($^\circ\text{C}$).

Neste ensaio dilatométrico foram utilizadas amostras cilíndricas conformadas, com diâmetro de 10 mm e comprimento de 17 mm, e submetidas à temperatura de sinterização de 1500°C por 4 horas.

Os coeficientes de expansão térmica linear para as amostras sinterizadas LSM 15 e 50 foram obtidos em um dilatômetro marca *Netzch*, modelo *DIL 402E*, com taxa de aquecimento $2^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 1000°C por 2 horas em atmosfera ao ar.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão descritos os principais resultados obtidos, divididos em duas partes. Na primeira, serão mostrados e discutidos os resultados decorrentes da síntese do LSM 15 e LSM 50 pela técnica dos citratos. Na segunda, serão mostrados e discutidos os resultados de sinterização, com ênfase na influência das concentrações do dopante estrôncio na formação de estruturas cristalinas, porosidade e propriedade térmica.

5.1. ESTUDOS DE SÍNTESE

5.1.1. Decomposição dos Precursores

A análise de decomposição dos géis poliméricos de nitratos de manganês, de lantânio e de estrôncio utilizados na técnica dos citratos, foi realizada utilizando duas técnicas: análise termogravimétrica (ATG) e análise térmica diferencial (ATD). Para tais análises, utilizaram-se os géis poliméricos de nitratos com concentração do dopante igual a 50 % mol de Sr (LSM 50) previamente secas a 90 °C.

Os resultados apresentados na ATG (Figura 5.1), mostram o processo de decomposição em duas regiões bem distintas para temperaturas até 1000 °C.

- Na Figura 5.1, verifica-se que na faixa de temperatura de 25 a ~190 °C, não há variação de perda de massa. Tal resultado pode estar possivelmente relacionado com a calibração do instrumento de medida. Entretanto, nesta faixa de temperatura, experimentalmente observou-se uma ligeira perda de massa de vapor d'água e início da liberação de íons NO_2^- ;
- De ~190 a ~510 °C, uma perda acentuada de 62,7 % em massa constituída da liberação de íons NO_2^- e de carbono na forma de CO_2 . Nessa fase há formação de resina polimérica composta de elementos La, Sr, Mn, C, H e O;
- De ~510 a ~630 °C, correspondente a perda de 2,2 % em massa, resultante da quebra de polímero e liberação do carbono residual na forma de CO_2 ;
- A partir de 630 °C o composto mostrou-se estável.

Tais resultados permitiram observar que as perdas de massas totalizam em torno de 64,9 % em peso na faixa de 190 a 630 °C, que correspondem essencialmente em perda de materiais orgânicos e de íons NO_2^- . Segundo os resultados apresentados por Park *et. al.* ⁽⁵⁴⁾, mostram que a liberação da água residual ocorre à temperatura aproximadamente de 127 °C e que a maior perda de massa ocorreu a 216 °C devido ao início da reação de combustão e seqüencialmente nas temperaturas de 297 e 524 °C, relacionada à queima do excesso de polietilenoglicol e de outros precursores orgânicos.

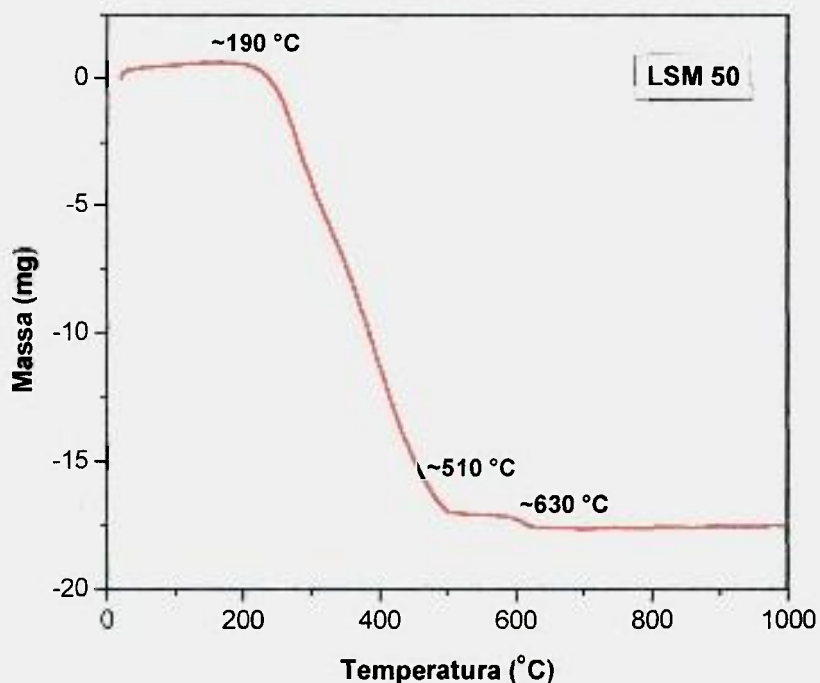


Figura 5.1 - Curva da ATG para LSM 50 na forma de gel polimérico.

A análise térmica diferencial (ATD) realizada para esta amostra (Figura 5.2), na faixa de temperatura de ~130 a ~270°C ocorre à variação de energia liberada, devida à vaporização dos nitratos provenientes dos precursores, à combustão da matéria orgânica e à liberação do gás CO_2 . E conseqüentemente, na faixa de temperatura de ~270 a ~530°C ocorre a formação da fase manganita ⁽³⁷⁾, com a cristalização do material na temperatura de ~440°C, apresentado como pico exotérmico mais intenso na curva de ATD.

Com base nos resultados obtidos através das análises térmicas desse material, definiu-se a temperatura de 300 °C para a calcinação da resina contendo os precursores de nitratos.

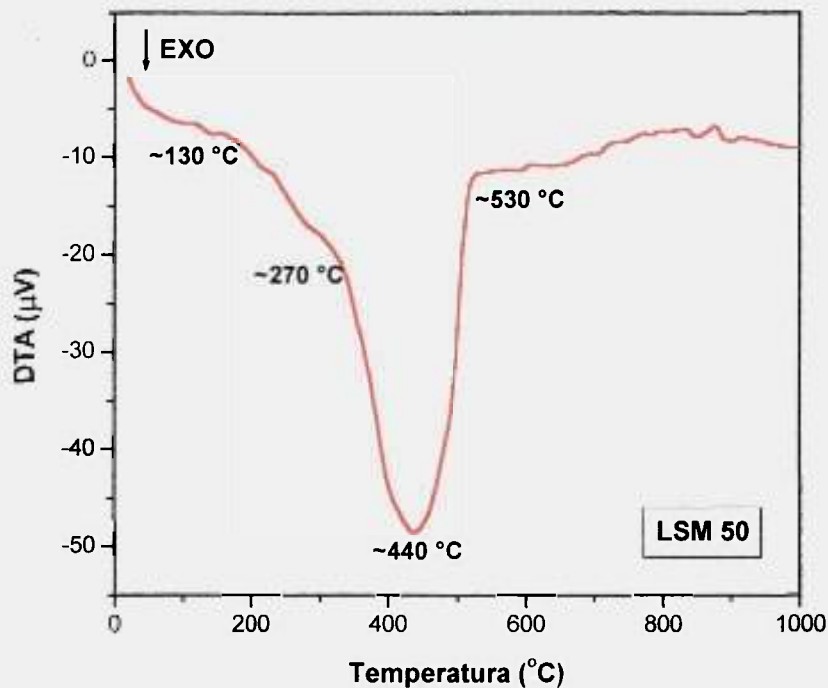


Figura 5.2 - Curva da ATD para LSM 50 na forma de gel polimérico.

5.1.2. Caracterização dos Pós

➤ Teor de Carbono Residual

Para a verificação do carbono residual, que eventualmente poderia estar presente mesmo após a etapa de calcinação, utilizou-se a técnica de absorção gasosa por infravermelho. Atribui-se a presença de carbono residual proveniente da adição de ácido cítrico e etileno glicol como reagentes da reação.

Os resultados estão apresentados na Tabela 5.1 em termos de percentagem das quantidades de carbono residuais contidas nas amostras LSM 15 e LSM 50 após calcinação a 1100 °C por 12 e 24 horas.

Tabela 5.1 - Quantidade residual de carbono presente nas amostras LSM 15 e LSM 50 após calcinação a 1100 °C/12 e 24 h.

Amostras	%C após calcinação a 1100 °C	
	12 h	24 h
LSM 15	0,0544 ± 0,0001	0,0446 ± 0,0001
LSM 50	0,0724 ± 0,0001	0,0593 ± 0,0001

Nesta etapa experimental, adotaram-se as condições de temperaturas e de tempo de calcinação bastante elevadas, pois, conforme os dados apresentados pelos pesquisadores BAYTHOUN e SALE ⁽³⁷⁾, concluíram que para a remoção do carbono no produto são necessárias as temperaturas superiores a 1000 °C, afim de que não haja a presença de carbono na forma de carbonatos ou carbono livre resultante da decomposição do citrato.

Os resultados de teor de carbono residual para as amostras submetidas a 12 e 24 horas, estão bastante próximos. Portanto, na temperatura adotada de 1100 °C, a remoção do carbono não é influenciada pelo tempo de calcinação. Os teores de carbono residuais a 1100 °C por 24 h mostraram abaixo da temperatura de 1400 °C por 4 horas utilizado por BAYTHOUN e SALE ⁽³⁷⁾.

➤ Composição Química do Pó Obtido

Os resultados da caracterização química dos pós de LSM 15 e de LSM 50, realizada pela técnica de espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX-EDS), estão mostrados na Tabela 5.2. Na tabela, observam-se os valores dos teores dos elementos em percentagem de massa obtidos na análise e das concentrações molares calculadas. A partir destes resultados verificou-se que os valores das concentrações molares dos elementos constituintes para LSM 15 e LSM 50 estão próximos dos valores considerados estequiometricamente antes da reação de síntese.

Tabela 5.2 - Composição química das amostras LSM 15 e LSM 50.

Amostras	Elementos (% massa)	Compostos
La _{0,85} Sr _{0,15} MnO ₃ LSM 15	La = 49,52 ± 0,02 Sr = 7,15 ± 0,04 MnO ₃ = 43,33 ± 0,06	La _{0,81} Sr _{0,19} MnO ₃
La _{0,50} Sr _{0,50} MnO ₃ LSM 50	La = 30,2 ± 0,1 Sr = 23,70 ± 0,05 MnO ₃ = 46,1 ± 0,1	La _{0,45} Sr _{0,55} MnO ₃

➤ Diâmetro Médio Equivalente de Aglomerados

Na análise granulométrica por espalhamento de feixe de laser, o diâmetro médio equivalente por massa acumulada é apresentado na Figura 5.3.

Para a amostra LSM 15 (após a calcinação, sem a desagregação) foi identificado um diâmetro médio equivalente de $0,68 \mu\text{m}$ e para LSM 50 (com a moagem de 4 h da amostra calcinada) observou-se $0,88 \mu\text{m}$. Conforme a literatura ⁽¹¹⁾, tais diâmetros das partículas aglomeradas são adequados para o processamento cerâmico dos pós. Observou-se que a amostra LSM 50 calcinada deve ser submetida à moagem em um moinho atritor, devido esta amostra apresentar diâmetro médio de $4,27 \mu\text{m}$, dificultando na etapa de conformação destes pós, na forma de pastilhas cilíndricas. Para ARUNA *et al* ⁽¹¹⁾, os valores de diâmetros médios variando de $5,4$ a $8,0 \mu\text{m}$ são atribuídos à alta temperatura de calcinação *in situ* que tendem a aglomeração das partículas primárias. Estes autores realizaram também à moagem por 30 minutos e obtiveram os valores de $1,3$ a $1,5 \mu\text{m}$ de diâmetro médio das partículas aglomeradas.

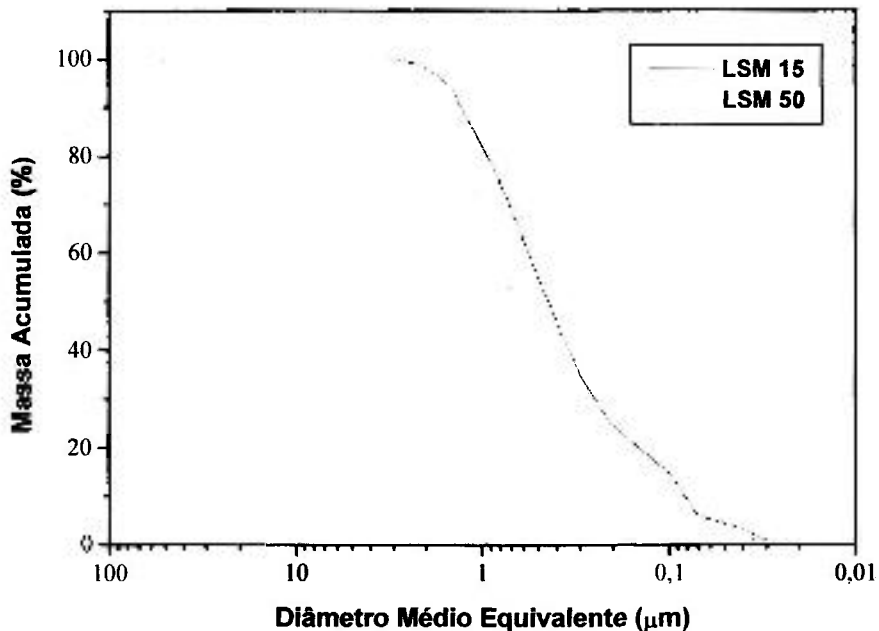


Figura 5.3 - Curvas de distribuição granulométrica dos pós LSM 15 e LSM 50.

➤ Área de Superfície Específica e a Densidade dos Pós

Na análise de adsorção gasosa - BET, os valores de área superficial específica das amostras LSM 15 e LSM 50 estão apresentados na Tabela 5.3. Os pós caracterizados por esta análise foram calcinados a 1100 °C por 24h e submetidos à moagem por 4 horas (para amostra LSM 50). Os resultados obtidos estão de acordo com aqueles apresentados por BAYTHOUN e SALE⁽³⁷⁾. Estes autores obtiveram valores de 2,57 m².g⁻¹ a 1200 °C e 6,33 m².g⁻¹ a 1000 °C, para La_{0,50}Sr_{0,50}MnO₃. Conforme GAUDON *et al.*⁽¹²⁾ obtiveram os valores de área de superfície específica variando entre 2,00 e 6,00 m².g⁻¹ e verificaram que a concentração do dopante Sr influencia na área superficial específica. Neste trabalho foram observados resultados semelhantes, mas um acréscimo do teor de estrôncio acarretou em uma diminuição da área superficial específica.

Tabela 5.3 - Área superficial específica das amostras LSM 15 e LSM 50.

Amostras	Área Superficial Específica (m ² /g)
LSM 15	4,27 ± 0,05
LSM 50	3,32 ± 0,02

Foi possível o cálculo de diâmetro médio de partículas (D), utilizando os valores de área de superfície específica (S), apresentados na Tabela 5.3 e os valores da densidade teórica do material (ρ) calculados através dos parâmetros de rede refinados disponíveis em microfichas JCPDS desses materiais. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.4.

O valor de diâmetro médio de partículas para a amostra LSM 15, apresentou ser menor que para amostra LSM 50. Os valores estão abaixo se comparado à análise granulométrica por espalhamento de feixe de laser, mostrando que esta é medida o diâmetro médio equivalente de aglomerados.

Tabela 5.4 - Diâmetro médio de partículas das amostras LSM 15 e LSM 50.

Amostras	ρ (g/cm ³)	D (μ m)
LSM 15	6,59	0,21
LSM 50	6,08	0,30

Os resultados da densidade real, obtidos por picnometria por gás hélio, das amostras LSM 15 e LSM 50 estão mostrados na Tabela 5.5.

Verificou-se que as concentrações do dopante estrôncio estudadas neste trabalho não afeta significativamente nas densidades dos pós sintetizados.

Tabela 5.5 - Densidade real das amostras LSM 15 e LSM 50.

Amostras	Densidade Real (g/cm ³)
LSM 15	6,24 ± 0,01
LSM 50	6,02 ± 0,01

➤ Morfologia dos Pós

A Figura 5.4. mostra as micrografias dos pós LSM 15 (a) e LSM 50 (b) calcinados a 1100°C por 24 horas.

Os pós de LSM 15 e LSM 50 observados em microscópio eletrônico de varredura apresentam-se na forma de aglomerados e os tamanhos das partículas são inferiores a 1 µm. Para amostra LSM 15, os tamanhos das partículas apresentaram mais uniformes quando comparados com àqueles obtidos para a amostra LSM 50. O tipo de morfologia observado nas amostras é bastante semelhante aos obtidos nos trabalhos do GAUDON *et al* ⁽¹²⁾ pelo processo sol-gel e PARK *et al* pelo processo por combustão ⁽⁵⁴⁾.

As micrografias observadas por MEV e o valor de densidade dos pós, mostram que a amostra LSM 15 são pós mais reativos se comparado ao LSM 50.

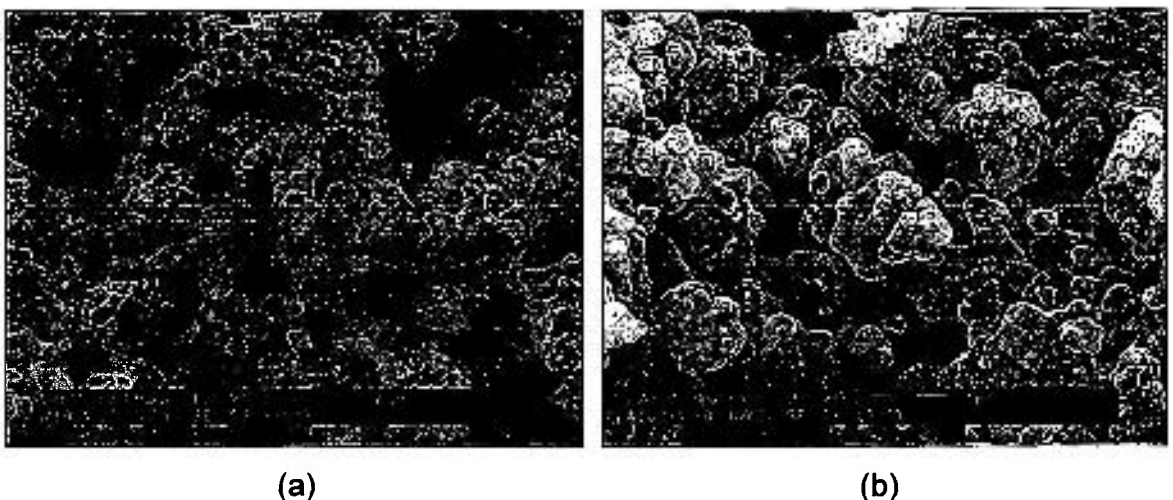
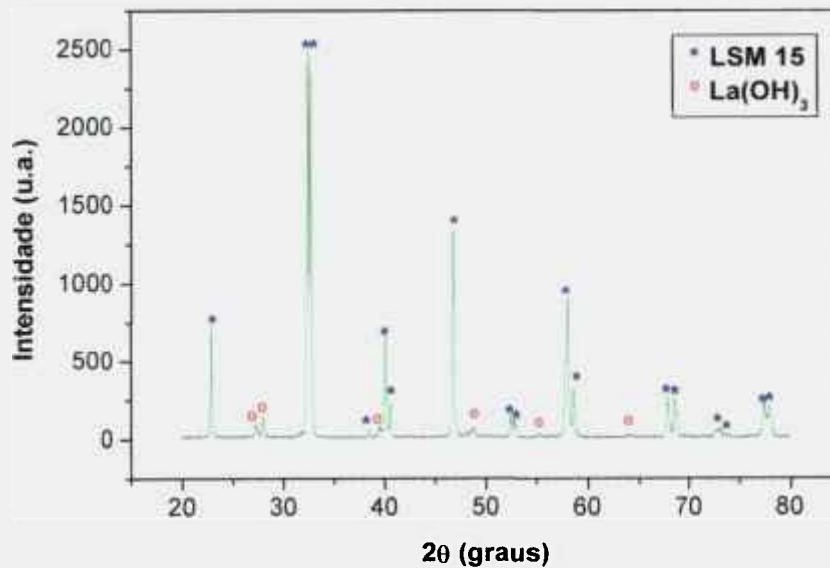


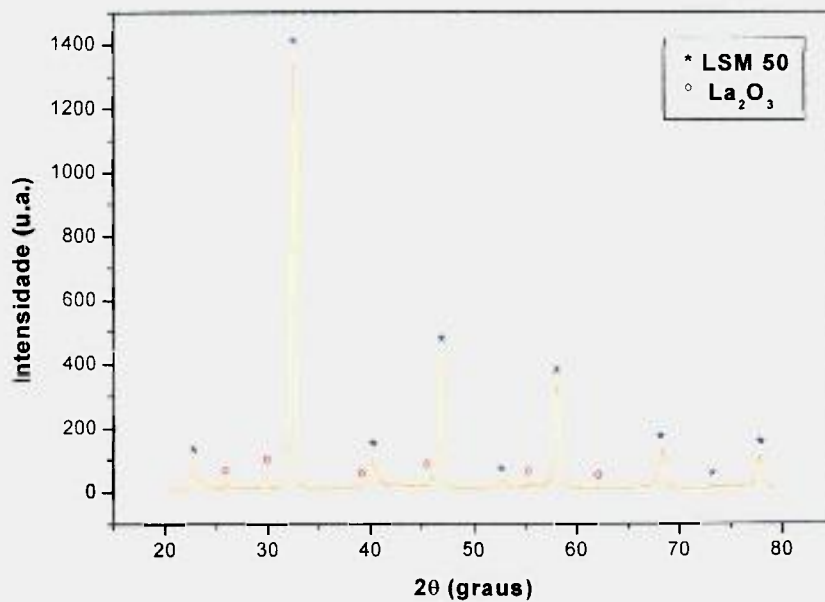
Figura 5.4 - Micrografias obtidas por MEV, dos pós LSM 15 (a) e LSM 50 (b).

➤ Estruturas Cristalinas dos Pós

Por difratometria de raios X (DRX) verificou-se a formação da estrutura cristalina característica para cada amostra. A Figura 5.5 apresenta os difratogramas dos pós de LSM 15 (a) e LSM 50 (b).



(a)



(b)

Figura 5.5 - Difratogramas obtidos por DRX dos pós LSM 15 (a) e LSM 50 (b).

Os difratogramas de raios X referentes aos compostos LSM 15 e LSM 50 mostram a formação da estrutura cristalina hexagonal e tetragonal, respectivamente. Este resultado mostra que a concentração do dopante igual a 0,15 na composição do LaMnO_3 ocorre transformação ortorrômbica - hexagonal e para maior concentração do Sr^{2+} influencia na transição das estruturas cristalinas de hexagonal para tetragonal devido à substituição dos sítios de La^{3+} pelo Sr^{2+} . Segundo ROMARK *et al* ⁽⁷³⁾, essas transformações de estruturas cristalinas ocorreram para as amostras $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3,06}$ e $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{MnO}_3$.

Na Tabela 5.6, estão apresentados os parâmetros de rede da estrutura cristalina calculados para as amostras sintetizadas.

Tabela 5.6 - Estrutura cristalina e parâmetros de rede calculados para as amostras sintetizadas.

Amostras	Estruturas Cristalinas	Parâmetros de Rede (Å)	
		a = b	c
LSM 15	Hexagonal	5,5156 ± 0,0015	13,3211 ± 0,0003
LSM 50	Tetragonal	5,4883 ± 0,0070	7,7393 ± 0,0002

Os cálculos de parâmetros de rede foram possíveis, devido ao programa *Crystallographica Search Match (CSM)*, que permitiu encontrar os parâmetros de rede com as microfichas *JCPDS* existentes desses materiais, com suas estruturas cristalinas e grupos espaciais. E ao programa *Celref*, possibilitando o cálculo de refinamento dos parâmetros de rede das amostras LSM 15 e LSM 50. Para amostra LSM 15 utilizou-se a microficha N°89-648 e para amostra LSM 50, a microficha N°89-786. A identificação foi de caráter visual e comparativo, para se obter a estrutura cristalina e seu parâmetro de rede refinado, das amostras sintetizadas.

Para as amostras, LSM 15 e LSM 50, identificou-se também a presença de uma pequena quantidade de La_2O_3 (*JCPDS* N°5-602) e $\text{La}(\text{OH})_3$ (*JCPDS* N°83-2034), proveniente da não total polimerização com os íons La^{3+} . Os resultados das estruturas cristalinas estão de acordo com os dados apresentados por GAUDON *et al.* ⁽¹²⁾. Estes autores também verificaram a presença de La_2O_3 .

A presença de La^{3+} na forma de La_2O_3 é influenciada pelo raio iônico do cristalito. O íon La^{3+} possui o raio iônico de 1,46 Å enquanto que do íon Sr^{2+} é

de 1,54 Å; e este último por possuir o raio maior limita a substituição do La^{3+} pelo Sr^{2+} na estrutura tipo perovskita de LaMnO_3 ^(41,74). A presença de La(OH)_3 é devido o La_2O_3 apresentar característica higroscópica. Com o excesso de La^{3+} , há a formação de fases secundárias de La_2O_3 , que tende a se hidratar na forma de La(OH)_3 ^(1, 75). Além disso, característica do material como pós mais finos, maior é a facilidade de absorção de água.

Em face destes resultados, fez-se um tratamento com relação aos compostos de La_2O_3 e La(OH)_3 . Realizou-se uma dissolução nítrica ⁽⁷⁶⁾ a 65% de concentração (HNO_3) e lavagem com água destilada nas amostras LSM 15 e LSM 50, posterior secagem e calcinação a 800 °C/1h. A Figura 5.6 mostra os difratogramas de raios X das amostras LSM 15 REC e LSM 50 REC e observou-se que não há presença dos compostos La(OH)_3 e La_2O_3 , resultando somente os compostos de LSM.

Na Tabela 5.7, estão apresentadas as estruturas cristalinas e os parâmetros de rede da estrutura cristalina calculados das amostras tratadas, LSM 15 REC e LSM 50 REC.

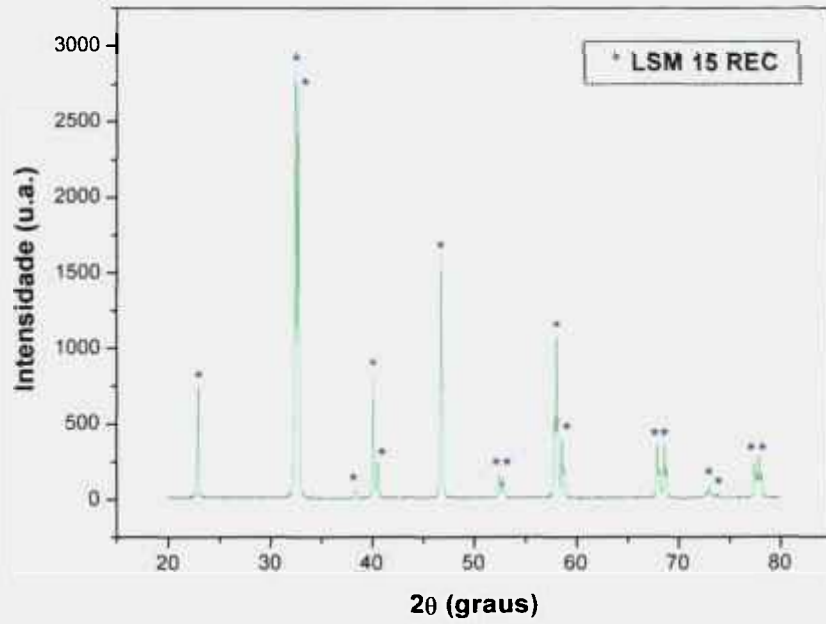
Tabela 5.7 - Estrutura cristalina e parâmetros de rede calculados das amostras tratadas.

Amostras	Estruturas Cristalinas	Parâmetros de Rede (Å)	
		a = b	c
LSM 15 REC	Hexagonal	5,5096 ± 0,0021	13,3218 ± 0,0002
LSM 50 REC	Tetragonal	5,4673 ± 0,0064	7,7373 ± 0,0004

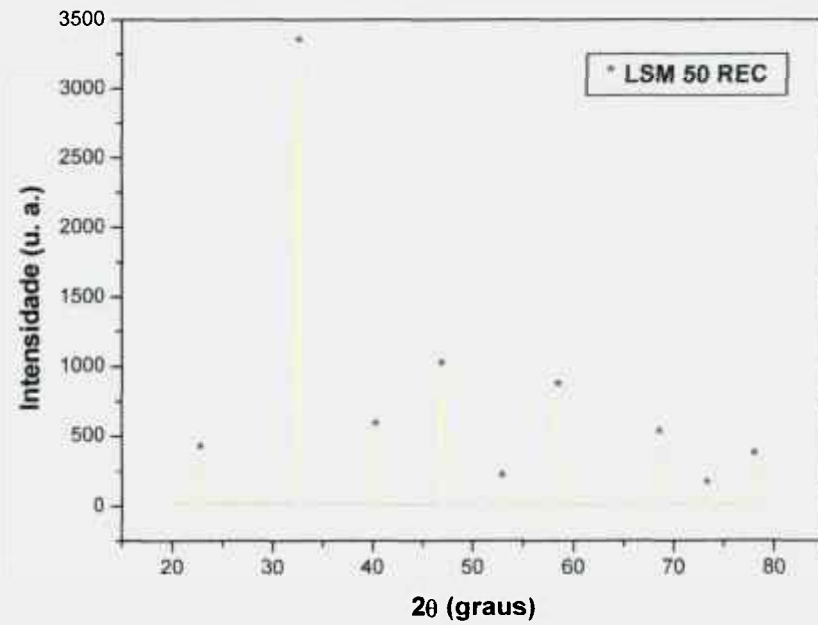
Verificou-se também a composição química dos compostos tratados, após a dissolução ácida, por FRX-EDS (Tabela 5.8). Para as amostras LSM 15 e LSM 50, as composições apresentadas antes e depois do tratamento não mostram uma diferença significativa.

Tabela 5.8 - Composição química das amostras tratadas.

Amostras	Compostos	Compostos tratados
$\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0,81}\text{Sr}_{0,19}\text{MnO}_3$ LSM 15	$\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ LSM 15 REC
$\text{La}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0,45}\text{Sr}_{0,55}\text{MnO}_3$ LSM 50	$\text{La}_{0,44}\text{Sr}_{0,56}\text{MnO}_3$ LSM 50 REC



(a)



(b)

Figura 5.6 - Difratogramas obtidos por DRX dos pós LSM 15 REC (a) e LSM 50 REC (b).

Conforme os resultados apresentados na Tabela 5.8, a diminuição na concentração de lantânio é devida à dissolução nítrica, eliminando a fase secundária de La_2O_3 ou de $\text{La}(\text{OH})_3$, ocasionando a mudança no valor de concentração molar na composição, embora a diferença entre as concentrações seja pequena. Nos compostos obtidos após a síntese, os valores de concentrações molares do La são relativos ao composto formado e a fase secundária.

Desta forma, o tratamento com HNO_3 , mostrou-se eficiente para as duas amostras, eliminando as fases secundárias presentes e ainda obter uma composição química com mínima perda dos elementos constituintes.

5.2. CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS

As pastilhas conformadas das amostras de pós de LSM 15 e LSM 50 foram sinterizadas a 1300, 1400 e 1500 °C por 4 horas, com as velocidades de aquecimento ⁽⁵³⁾ de 20 °C.min⁻¹ até 850 °C e 2 °C.min⁻¹ até a temperatura de sinterização. Com relação à adoção das temperaturas de sinterizações, está fundamentada com a literatura técnica apresentada no item 4. Materiais e Métodos deste trabalho.

➤ Densidade Aparente das Amostras

Os valores de densidade aparente das amostras LSM 15 e LSM 50 foram obtidos pelos métodos: geométrico e de Arquimedes. Os valores de densidade geométrica a verde (DGV), geométrica após sinterização (DGS) e hidrostática (DH) estão apresentados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 - Valores das densidades aparentes

Amostras	DGV (g/cm ³)	DGS (g/cm ³)			DH (g/cm ³)		
		1300 °C	1400 °C	1500 °C	1300 °C	1400 °C	1500 °C
LSM 15	3,58	6,46	6,49	6,23	6,40	6,49	6,42
LSM 50	3,55	3,48	3,58	4,34	3,52	3,62	4,64

Os resultados obtidos para as densidades, observaram-se que à medida que a temperatura de sinterização aumenta, há um aumento nas densidades geométricas e hidrostáticas para amostra de LSM 50. O mesmo comportamento não ocorre para a amostra LSM 15, especificamente para a temperatura de 1500°C, este fato se deve provavelmente pela presença da diferença de tamanhos de poros, conforme as micrografias apresentadas posteriormente na Figura 5.7.

➤ Porosidade das Amostras Sinterizadas

Os valores de porosidade das amostras LSM 15 e LSM 50, foram calculados através da relação entre a densidade hidrostática (DH) e a densidade teórica (DT), apresentados na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 - Valores de porosidades calculadas.

Amostras	DT (g/cm ³)	DH (g/cm ³)			Porosidade (%)		
		1300 °C	1400 °C	1500 °C	1300 °C	1400 °C	1500 °C
LSM 15	6,59	6,40	6,49	6,42	2,88	1,52	2,58
LSM 50	6,08	3,52	3,62	4,64	42,11	40,46	23,68

Verificou-se que os valores de porosidade determinados para a amostra LSM 50 estão de acordo com a literatura ⁽³⁹⁾, que é da ordem de 30 %. As porosidades das amostras LSM 15 apresentam valores baixos devido possivelmente à presença maior de poros fechados.

➤ Superfícies de Fratura das Cerâmicas

As amostras LSM 15 e LSM 50 sinterizadas foram fraturadas e as suas superfícies de fratura observadas em um microscópio eletrônico de varredura. Na Figura 5.7 são apresentadas as micrografias das superfícies de fratura das amostras sinterizadas a 1300, 1400 e 1500 °C por 4 horas.

As superfícies de fratura das amostras LSM 15 sinterizadas a 1300 e 1400 °C revelam a formação de poros fechados distribuídos homoganeamente com menor freqüência. E, para as superfícies de fratura das amostras LSM 50 sinterizadas a 1300, 1400 e 1500 °C observou-se a presença de poros abertos, entretanto, com maior freqüência. Embora sejam observados pequenos poros com maior freqüência para a amostra LSM15, a porosidade calculada é baixa comparada com a calculada para LSM 50, concordando com o valor da densidade da amostra

observada, a fratura ocorre predominantemente por fratura transgranular para a amostra LSM 15 e fratura intergranular para LSM 50.

As amostras sinterizadas em microscópio eletrônica revelam uma boa homogeneidade de tamanhos médios de grãos. Para as diferentes concentrações do dopante foram realizadas análises de ataque químico e ataques térmicos em temperaturas de 50 °C em relação às amostras LSM 15 e LSM 50 durante 20 minutos. As imagens obtidas das superfícies polidas e atacadas a 1250 (a), 1350 (b) e 1450 (c) °C, sem o tratamento da

amostra, mostram os contornos dos grãos com homogeneidade de tamanhos médios. O tamanho médio de grãos é da ordem de 2 µm. Nota-se que quanto maior a temperatura de sinterização, maior é o tamanho dos grãos.

SL

145L

dissolu

contornos de

dos tamanhos

médio de grãos e

torno de 5 µm. E

Nota-se que quanto m.

LSM 50, maior é o tama.

Handwritten text in blue ink, oriented diagonally across the page:

RUA SANDRA IPIRANGA REGINA NOGUEIRA DA SILVA
 CENTRO PINDORAMA SP
 15830-000
 Nº 131

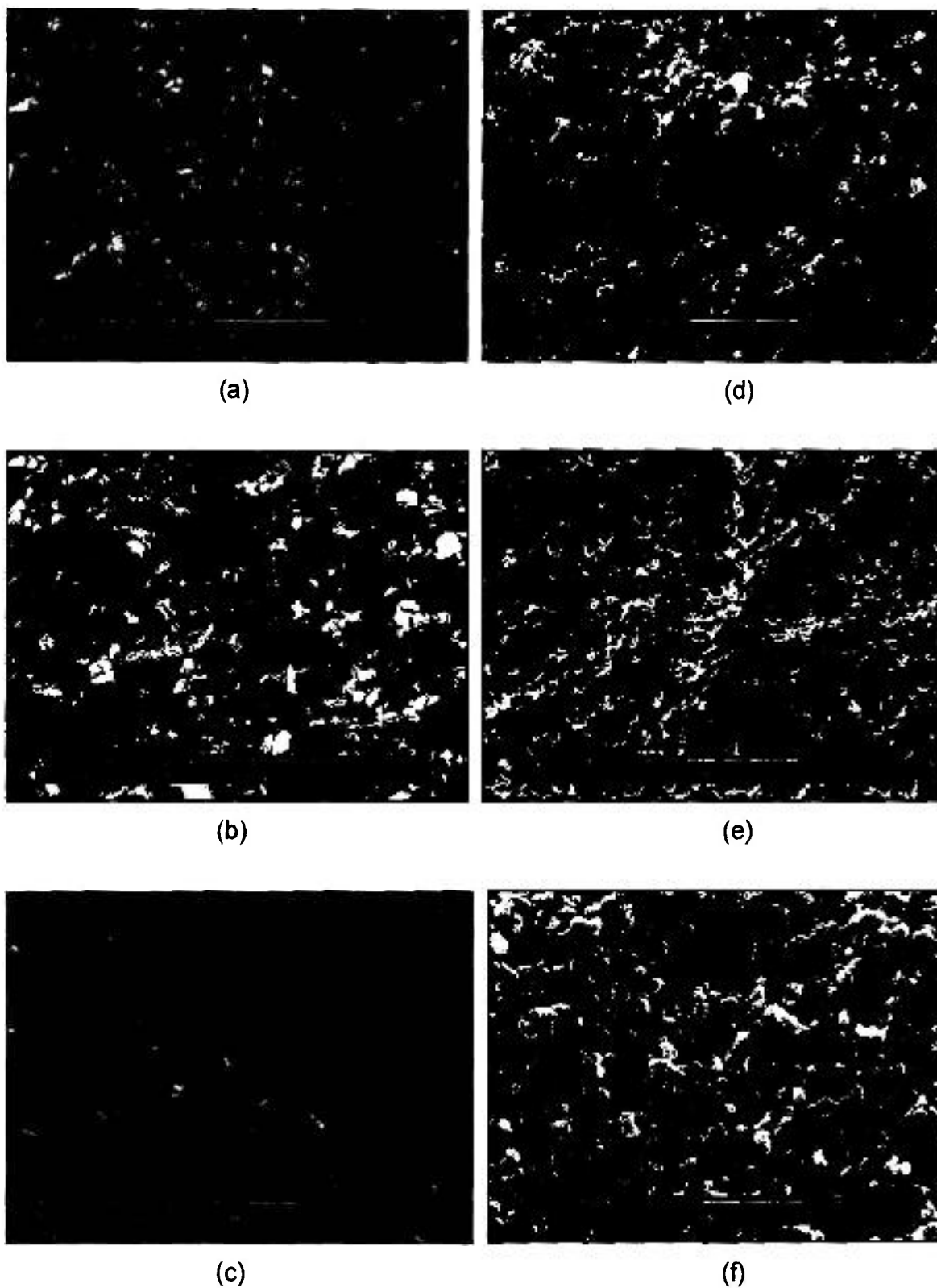


Figura 5.7 - Micrografias das superfícies de fratura das amostras sinterizadas LSM 15 a 1300 (a), 1400 (b) e 1500 °C (c)/4 h e LSM 50 a 1300 (d), 1400 (e) e 1500 °C (f)/4 h.

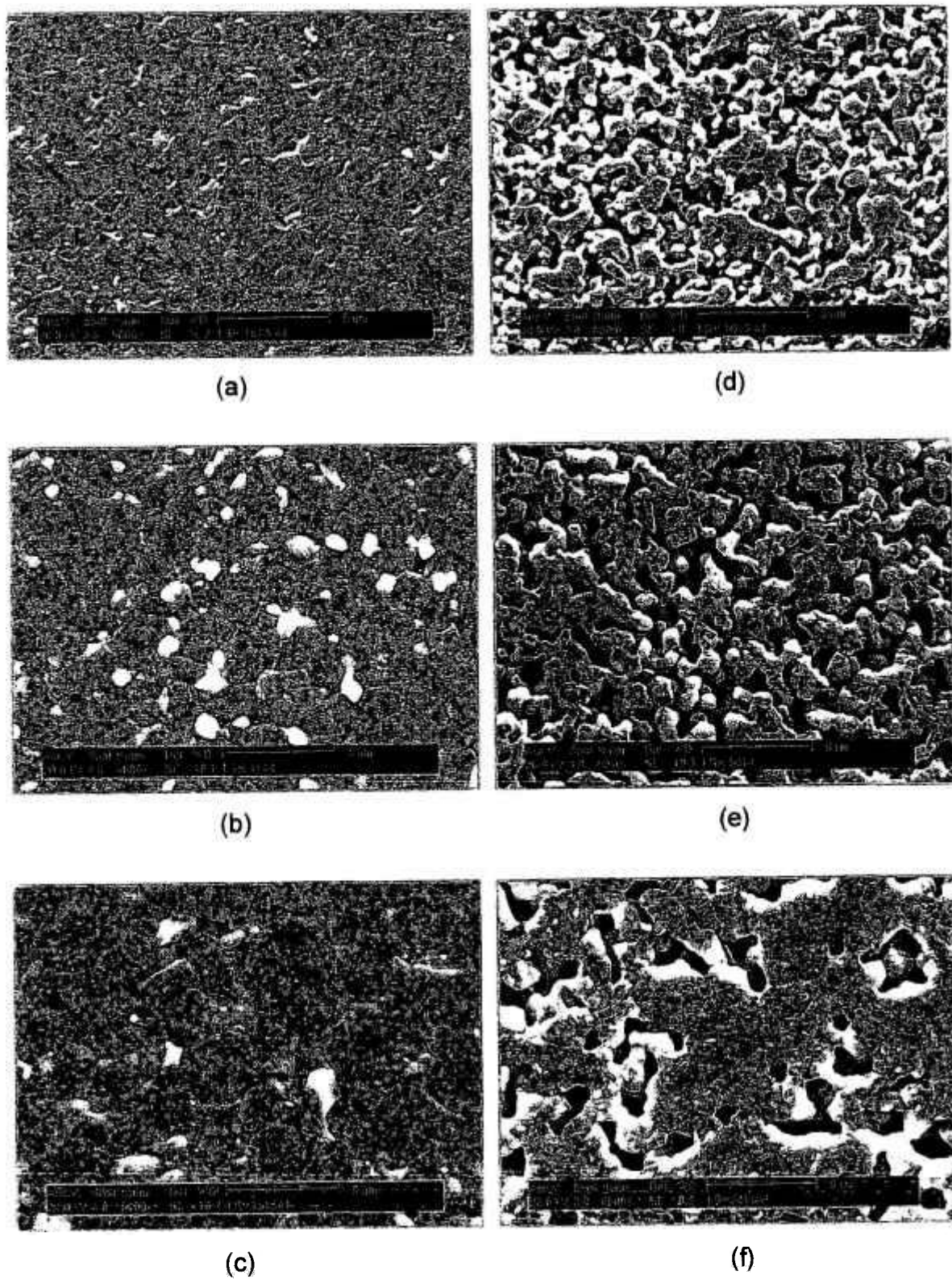


Figura 5.8 - Micrografias das superfícies polidas e submetidas a ataque térmico das amostras LSM 15 a 1250 (a), 1350 (b) e 1450°C (c) e LSM 50 a 1250 (d), 1350 (e) e 1450 °C (f)

➤ Estruturas Cristalinas das Amostras Sinterizadas

Os difratogramas de raios X das amostras de LSM 15 e LSM 50, tratadas termicamente a 1300, 1400 e 1500 °C, com as velocidades de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ até 850 °C e 2 °C.min⁻¹ até a temperatura de sinterização e para resfriamento uma taxa de 20 °C.min⁻¹, podem ser observados na Figura 5.9. Estas amostras cerâmicas foram discriminadas como LSM 1513 (LSM 15 a 1300 °C), LSM 1514 (LSM 15 a 1400 °C), LSM 1515 (LSM 15 a 1500 °C), LSM 5013 (LSM 50 a 1300 °C), LSM 5014 (LSM 50 a 1400 °C) e LSM 5015 (LSM 50 a 1500 °C). Igualmente para todas estas amostras, verificaram-se as formações das estruturas cristalinas intrínsecas para cada amostra como também a presença de fases secundárias mencionadas anteriormente para as amostras na forma de pós.

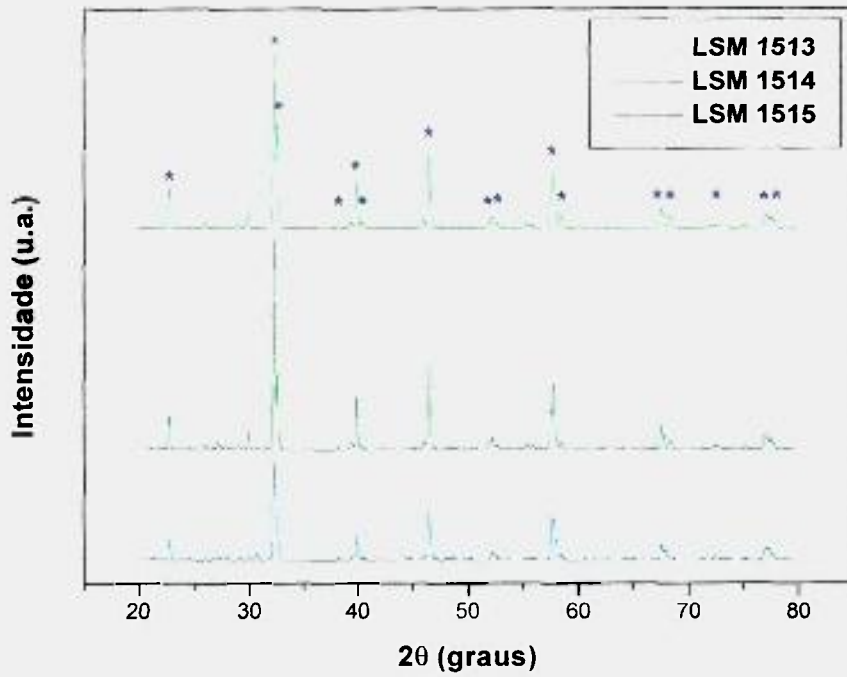
A estrutura cristalina da amostra LSM 15 apresentou como hexagonal e para amostra LSM 50, a tetragonal.

Na Tabela 5.11, estão apresentados os parâmetros de rede da estrutura cristalina calculados das amostras sinterizadas a diferentes temperaturas de sinterização.

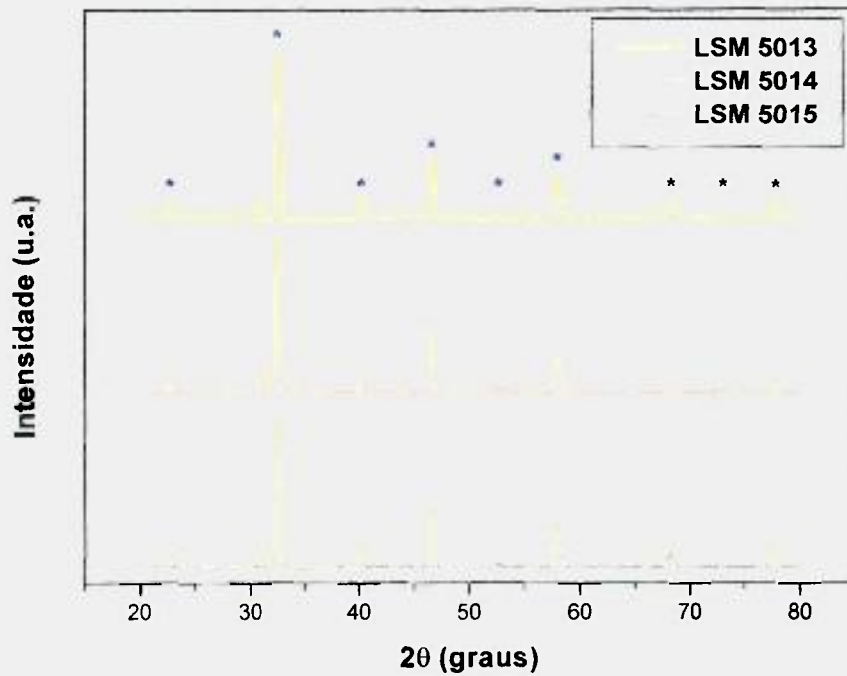
Tabela 5.11 - Parâmetros de rede calculados das amostras sinterizadas.

Amostras	Parâmetros de Rede (Å)	
	a = b	c
LSM 1513	5,5198 ± 0,0047	13,3710 ± 0,0009
LSM 1514	5,5251 ± 0,0033	13,3694 ± 0,0008
LSM 1515	5,5339 ± 0,0033	13,3364 ± 0,0032
LSM 5013	5,4764 ± 0,0052	7,7581 ± 0,0003
LSM 5014	5,4909 ± 0,0059	7,7547 ± 0,0003
LSM 5015	5,5037 ± 0,0051	7,7646 ± 0,0005

Para os cálculos de parâmetros de rede foram utilizados os programas *CSM* e *Celref*, juntamente com as microfichas *JCPDS*. As amostras LSM 1513, LSM 1514 e LSM 1515 utilizaram-se novamente a microficha N°89-648; e para as amostras LSM 5013, LSM 5014 e LSM 5015, a microficha N°89-786, na definição de suas estruturas cristalinas e parâmetros de rede.



(a)



(b)

Figura 5.9 - Difratoogramas obtidos por DRX das amostras sinterizadas a diferentes temperaturas das amostras LSM 15 (a) e LSM 50 (b).

Os resultados encontrados mostram que não há transformação de estruturas cristalinas dos pós sintetizados em relação as amostras sinterizadas, indicando que existe estabilização a uma temperatura de sinterização de até 1500°C.

➤ Expansão térmica das amostras sinterizadas

O estudo de expansão térmica das amostras sinterizadas é de grande importância, pois as células a combustível de óxido sólido são conduzidas a operarem em diferentes ciclos térmicos às temperaturas elevadas da ordem de 800 °C a 1000 °C ⁽¹⁾.

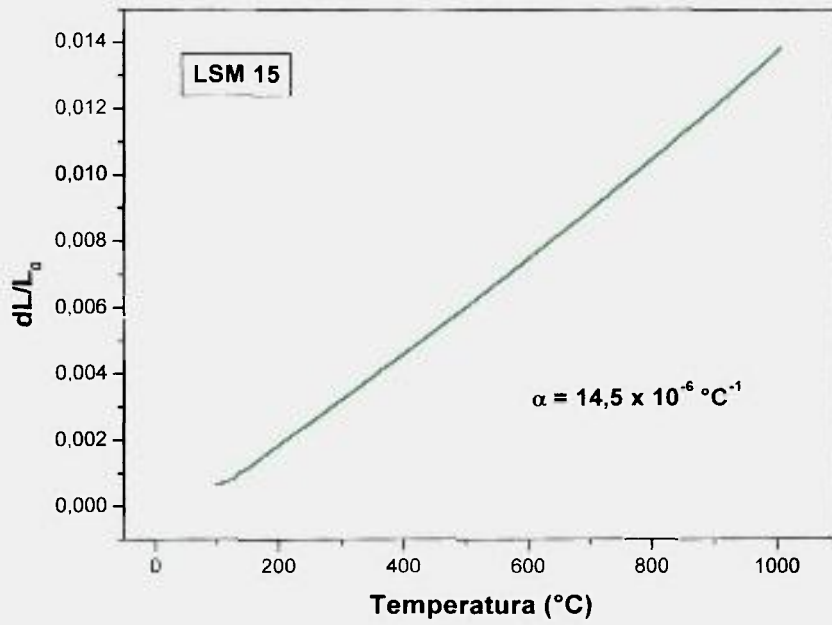
As peroviskitas da família de manganitos de lantânio têm sido largamente empregadas como catodos em células do tipo SOFC devido à compatibilidade na expansão térmica com o eletrólito sólido do tipo YSZ, cujo valor é da ordem de $10,3 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ao ar ⁽⁷⁷⁾.

As medidas de expansão térmica linear das pastilhas sinterizadas a 1500 °C, foram analisadas em um dilatômetro até a temperatura de 1000 °C por 2h, pois esta é a temperatura de operação das CaC em ambientes oxidantes para o catodo.

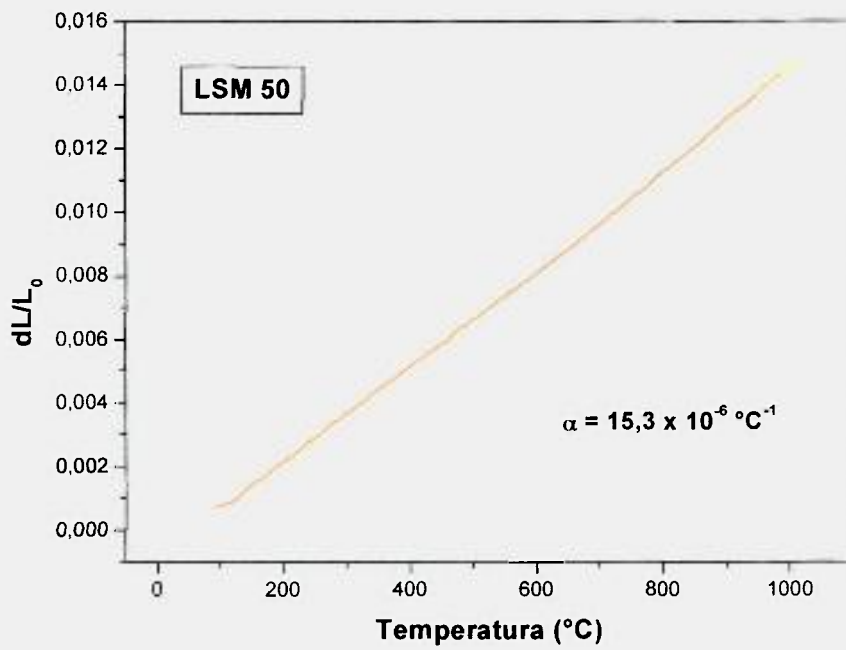
O resultado obtido está representado no gráfico de expansão térmica em função da temperatura para as amostras LSM 15 (a) e LSM 50 (b), conforme a Figura 5.10. O valor do coeficiente de expansão térmica determinado é de $14,5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ para amostra LSM 15 e de $15,3 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ para amostra LSM 50.

Segundo MORI *et al.* ⁽⁷⁷⁾, os valores de coeficientes de expansão térmica diminuem até aos valores de $x \leq 0,10$ (10% mol) de Sr e aumentam acima destes valores de x. Para estes autores, o valor de $x = 0,15$, o valor do coeficiente de expansão térmica está abaixo de $14,5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, que segundo MINH ⁽¹⁾ é em torno de $12,2 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

HAMMOUCHE *et al.* ⁽⁴¹⁾, verificaram o acréscimo da expansão térmica do material à medida que aumentam os valores de x ($x = 0,00$ a $0,50$) e as temperaturas de 800 para 900 °C. Com base nos resultados da literatura ^(1,41), quanto maior o valor de x (concentração do dopante Sr) tanto maior será a diferença entre os valores de expansão térmica do catodo e eletrólito, tornando o material não interessante em termos de compatibilidade entre os componentes.



(a)



(b)

Figura 5.10 - Expansão térmica das amostras LSM 15 (a) e LSM 50 (b) sinterizadas a 1500 °C por 4h.

Neste trabalho, embora os valores de coeficientes de expansão térmica são relativamente elevados comparados com a literatura, o valor obtido para $x = 0,50$ é maior do que para $x = 0,15$, verificando a constatação de que para maiores valores de concentração do dopante, os coeficientes de expansão térmica são elevados. Com relação aos maiores valores de coeficientes obtidos neste trabalho, provavelmente se devem à presença de fases secundárias formadas nas amostras LSM 15 e LSM 50, amostras sem o tratamento da dissolução ácida.

6. CONCLUSÕES

A técnica dos citratos utilizada neste trabalho, possibilitou a síntese dos pós de manganito de lantânio dopado com estrôncio próximo a 15 e 50 % mol.

As análises por FRX-EDS, mostraram que a síntese foi eficaz na obtenção das composições LSM 15 e LSM 50, com valores próximos aos calculados estequiometricamente e bem como a remoção do carbono residual a 1100 °C por 24 horas foi satisfatória.

Os resultados obtidos por ATD e ATG mostram uma grande perda de massa (64,9 %) referente aos precursores poliméricos durante a formação do óxido.

As micrografias dos pós obtidas por MEV, mostraram que os tamanhos das partículas são inferiores a 1 μm e a forma dos aglomerados para LSM 15 é bastante homogênea comparada com a amostra LSM 50. Os resultados obtidos na análise granulométrica por espalhamento laser comprovam os mesmos resultados ($< 1 \mu\text{m}$).

As amostras dos pós LSM 15 e LSM 50 foram observadas por DRX, obtendo-se a formação da principal fase LSM e uma pequena formação de fases secundárias de La_2O_3 e $\text{La}(\text{OH})_3$, decorrentes da não polimerização de alguns cátions La^{3+} na cadeia principal para a formação dos compostos LSM 15 e LSM 50. A estrutura cristalina encontrada foi hexagonal para LSM 15 e tetragonal para LSM 50. Os resultados obtidos na dissolução nítrica foram satisfatórios para eliminação destas fases secundárias comprovados por DRX e FRX-EDS.

Para as amostras sinterizadas, o LSM 50 permitiu obter uma maior porosidade em relação às amostras LSM 15, pois estas últimas, apresentaram amostras mais densas com poros fechados. As micrografias enfatizam estes resultados, pois revelam a presença de maiores poros para as amostras LSM 50 e para LSM 15 a formação de menores poros distribuídos homogeneamente.

Os resultados de porosidades, para as amostras LSM 15 é em torno de 1,0 a 3,0% e para LSM 50 varia de 20 a 45%, que reforçam os dados observados nas micrografias de superfície fraturadas. Este resultado é favorável, principalmente para o fluxo de gás oxidante no catodo para a amostra LSM 50.

O valor do coeficiente de expansão térmica do sinterizado LSM 15 é menor que para o LSM 50, devido a maior quantidade de Sr na sua composição química. Ambas amostras apresentaram um coeficiente de expansão térmica alta em comparação ao eletrólito sólido YSZ, devendo-se possivelmente a interferência da segunda fase presente no material.

As superfícies atacadas termicamente, permitem observar que os tamanhos médios de grãos aumentam com a temperatura de sinterização, tanto para as amostras LSM 15, como para as amostras LSM 50.

As amostras sinterizadas analisadas por DRX, mostraram a presença da estrutura hexagonal para LSM 15 e tetragonal para LSM 50, indicando que a estrutura cristalina desses materiais nas temperaturas estudadas, não ocorrem transformações estruturais entre os pós e as cerâmicas processadas.

As características dos pós e das cerâmicas obtidas para as amostras LSM 15 e LSM 50 são contribuições para o estudo do material catódico na fabricação das células unitárias nas *SOFCs*.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, são sugeridos os seguintes trabalhos:

- Estudar o processamento e caracterização das amostras LSM 15 com formadores de poros, LSM 15 REC e LSM 50 REC e comparar com os resultados obtidos no presente trabalho;
- Caracterizar eletricamente as amostras sinterizadas obtidas neste trabalho para melhor entendimento das medidas de condutividade mista e das etapas limitantes nas reações catódicas das *SOFCs*;
- Estudar as propriedades mecânicas destas cerâmicas para aplicações como catodo para as células a combustível, fundamentalmente na engenharia do empilhamento das células unitárias;
- Estudar e otimizar as condições reológicas das suspensões, como a carga destes pós obtidos e a concentração dos diversos aditivos visando o estabelecimento de uma rota de processamento em um substrato de anodo ou em um eletrólito de uma *SOFC*.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) MINH, N.Q. Ceramic Fuel Cells. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 76, n. 3, p. 563-588, 1993.
- (2) Hydrogen as an Alternative Automotive Fuel. Fuel Cell Engines for Vehicle. Cleaner Cars. *Automotive Eng. Rev.*, Out. 1994, Fev. 1997, Jun. 1997.
- (3) YAMAMOTO, O. Solid Oxide Fuel Cells: fundamental Aspects and Prospects. *Electrochim. Acta*, v. 15, n. 15-16, p. 2423-2435, 2000.
- (4) JORGENSEN, M.J. Lanthanum Manganate Based Cathodes For solid Oxide Fuel Cell. Material Research Department. July 2001. (Riso-R-1242).
- (5) WENDT, H.; LINARDI, M.; ARICÓ, E.M. Células a Combustível de Baixa Potência para Aplicações Estacionárias. *Química nova*, v. 25, n. 3, p. 470-476, 2002.
- (6) FULLER, T.F. Is a Fuel Cell in Your Future? *Electrochem. Soc. Interface*, v. 6, n. 3, p. 26-32, 1997.
- (7) IOROI, T.; HARA, T.; UCHIMOTO, Y.; OGUMI, Z.; TAKEHARA, Z. Preparation of perovskite-type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ films by vapor-phase processes and their electrochemical properties. *J. Electrochem. Soc.*, v. 145, n. 6, p. 1999-2004, 1998.
- (8) CHOY, K.L.; CHAROJROCHKUL, S.; STEELE, B.C.H. Fabrication of cathode for solid oxide fuel cells using flame assisted vapour deposition technique. *Solid State Ion.*, v. 96, p. 49-54, 1997.
- (9) TANASESCU, S.; TOTIR, N.D.; MARCHIDAN, D.I.; TURCANO, A. The influence of compositional variables on the thermodynamic properties of lanthanum strontium ferrite manganites and lanthanum strontium manganites. *Mater. Res. Bull.*, v. 32, n. 7, p. 915-923, 1997.
- (10) ZHANG, Q.; NAKAGAWA, T.; SAITO, F. Mechanochemical synthesis of $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ by grinding constituent oxides. *J. Alloys Compd.*, v. 308, p.121-125, 2000.
- (11) ARUNA, S.T.; MUTHURAMAN, M.; KASHINARH, P.C. Combustion synthesis and properties of strontium substituted lanthanum manganites $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0,3$). *J. Mater. Chem.*, v. 7, n. 12, p. 2499-2503, 1997.

-
- (12) GAUDON, M.; LABERTY-ROBERT, C.; ANSART, F.; STEVENS, P.; ROUSSET, A. Preparation and characterization of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,6$) powder by sol-gel processing. *Solid State Sci.*, v. 4, p. 125-133, 2002.
- (13) LESSING, P.A. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. *Ceram. Bull.*, v. 68, n. 5, p. 1002-1007, 1989.
- (14) PECHINI, M.P. *Method of preparing lead and alkaline-earth titanates and niobates and coating method using the same to form capacitors*. US Patent no 3.330.697, 1967.
- (15) SMITHSONIAN INSTITUTION - COLLECTING THE HISTORY OF FUEL CELLS. Disponível em: <<http://fuelcells.si.edu/basics.htm>> .Acesso em: 26 jan. 2005.
- (16) KORDESCH, K.; SIMADER, G. *Fuel Cells and Their Applications*. Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo: VCH, 1996.
- (17) BAUR, E.; PREIS, H.Z. Über Brennstoff-Ketten mit Festleitern. *Z. Elektrochem.*, v. 43, p. 727-732, 1937 *apud* HEUVELN, F.H.van. *Characterisation of porous cathodes for application in solid oxide fuel cells*. Tese (Doutorado). Proefschrift Technische Universiteit Twente, Holanda. 1997.
- (18) MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA. *Fundo Setorial de Energia. Secretaria Técnica. Programa Brasileiro de Células a Combustível: proposta para o programa*. Brasília, DF: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos - CGEE, 2002.
- (19) WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de Células a Combustível. *Química Nova*. v. 23, n. 4, p. 538-546, 2000.
- (20) GEIGER, S. *Fuel Cells in Brazil - A Survey of Current Developments*. Fuel Cell Today, 26 março 2003.
- (21) ALDABÓ, R. *Célula a Combustível: fonte de energia da nova era*. São Paulo: Editora Artliber, 2004.
- (22) CENTRE FOR MANUFACTURING FOR ADVANCED CERAMICS AND NANOMATERIALS. QUEEN'S UNIVERSITY. Disponível em <<http://www.ceramics.queensu.ca>>. Acesso em: 22 nov. 2004.

-
- (23) KOSTOGLLOUDIS, G.C.; VASILAKOS, N.; FTIKOS, C. Preparation and Characterization of $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ ($x= 0, 0.15, 0.3, 0.4, 0.5$) as a potencial SOFC cathode material operating at intermediate temperatures (500-700 °C). *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 17, p. 1513 -1521,1997.
- (24) COLOMER, M.T.; STEELE, B.C.H.; KILNER, J.A. Structural and electrochemical properties of the SrCeFeCoO perovskite as cathode material for ITSOFCs. *Solid State Ion.*, v. 147, p. 41-48, 2002.
- (25) ZHU, B. Functional ceria-salt-composite materials for advanced ITSOFC applications. *J. Power Sources*, v. 114, p. 1-9, 2003.
- (26) BADWAL, S.P.S.; FOGER, K. Materials for solid oxide fuel cells. *Mater. Forum*, v. 21, p. 187-224, 1997.
- (27) KARAKOUSSIS, V.; BRANDON, N.P.; LEACH, M.; DER VORST, R.van. *J. Power Sources*, v. 101, n. 1, p. 10-26, 2001.
- (28) MINH, N.Q. Solid oxide fuel cell technology - features and applications. *Solid State Ion.*, v. 174, p. 271-277, 2004.
- (29) THE ON LINE FUEL CELL INFORMATION RESOURCE. Disponível em: <<http://www.fuelcells.org/fuel/fcnews.shtml>>. Acesso em: 22 fev. 2002.
- (30) ELECTRIC POWER RESEARCH INSTITUTE. Disponível em: <<http://www.epri.com>>. Acesso em: 22 fev. 2002.
- (31) SINGHAL, S.C. Advances in tubular solid oxide fuel cell technology. *Fuel Cell Seminar*, Orlando, p. 28, 1996.
- (32) RISO ENERGY REPORT 1. *New and emerging technologies - options for the future*. Riso National Laboratory. October 2002. (Riso-R-1351).
- (33) SAMMES, N.M.; BOERSMA, R. Small-scale fuel cells for residential applications. *J. Power Sources*, v. 86, p. 98-110, 2000.
- (34) SINGHAL, S.C. Advances in solid oxide fuel cell technology. *Solid State Ion.*, v. 135, p. 306-308, 2000.
- (35) CHIANG, Y.; III, D.P.B.; KINGERY, W.D. *Physical Ceramics*. EUA: John Wiley & Sons, 1997.

- (36) GOUVEIA, D.S. *Espinélios $Zn_{7-x}Co_xSb_2O_{12}$ ($x = 0 - 7$) obtidos pelo método Pechini*. 2002. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa/PB.
- (37) BAYTHOUN, M.S.G.; SALE, F.R. Production of Strontium-substituted Lanthanum Manganite Perovskite Powder by the Amorphous Citrate Process. *J. Mater. Sci.*, v. 17, p. 2757 - 2769, 1982.
- (38) LEITE, E.R.; SOUZA, C.M.G.; LONGO, E.; VARELA, J.A. "Influence of Polymerization on the Synthesis of SrTiO₃: Part I: Characteristics of the Polymeric Precursors and their Thermal Decomposition". *Ceram. Inter.*, v. 21, p. 143-152, 1995.
- (39) BLOMEN, J.M.J.; MUGERWA, M.N. *Fuel Cell Systems*. New York: Plenum Press, 1993.
- (40) KATAYAMA, K.; ISHIHARA, T.; OHTA, H.; TAKEUCHI, S.; ESAKI, Y.; INUKAI, E. Sintering and electrical conductivity of La_{1-x}Sr_xMnO₃. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, v. 11, p. 1327, 1989.
- (41) HAMMOUCHE, A.; SIEBERT, E.; HAMMOU, A. Crystallographic, thermal and electrochemical properties of the system La_{1-x}Sr_xMnO₃ for high temperature solid electrolyte fuel cells. *Mat. Res. Bull.*, v. 24, p. 367-380, 1989.
- (42) JIANG, Y.; WANG, S.; ZHONG, Y.; YAN, J.; LI, W. Kinetic study of the formation of oxygen vacancy on lanthanum manganite electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, v. 145, n. 2, 1998.
- (43) KAMATA, H.; HOSAKA, A.; MIZUSAKI, J.; TAGAWA, H. High temperature electrocatalytic properties of the SOFC air electrode L_{0,8}Sr_{0,2}MnO₃/YSZ. *Solid State Ionics*, v. 106, p. 237-245, 1998.
- (44) EGUCHI, K. Ceramic materials containing rare earth oxides for solid fuel cell. *J. Alloys Compd.*, v. 250, p. 486-491, 1997.
- (45) TIKHONOVICH, V.N.; KHARTON, V.V.; NAUMOVICH, E.N.; SAVITSKY, A.A. Surface modification of La(Sr)MnO₃ electrodes. *Solid State Ion.*, v. 106, p. 197-206, 1998.
- (46) LAURET, H.; HAMMOU, A. Localization of oxygen cathodic reduction zone at lanthanum manganite/zirconia interface. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 16, p. 447-451, 1996.
- (47) DE HAART, L.G.J.; DE VRIES, K.J. Evaluation of porous ceramic cathode layers for solid oxide fuel cells. *Mat. Res. Bull.*, v. 26, p. 507-517, 1991.

- (48) KERTESZ, M.; RIESS, I.; TANHAUSER, D.S. Structure and electrical conductivity of $\text{La}_{0,84}\text{Sr}_{0,16}\text{MnO}_3$. *J. Solid State Chem.*, v. 42, p. 125-129, 1982.
- (49) STOCHNIOL, G.; GUPTA, A.; NAOUMIDIS, A.; STÖVER, D. $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ as a potential cathode material for SOFC. *Proceedings... 4th Int. Symp. on SOFC*, p. 98-101, 1995.
- (50) YASUDA, I.; HISHIMA, M. Electrical conductivity and chemical diffusion coefficient of strontium-doped lanthanum manganites. *J. Solid State Chem.*, v. 123, p. 382-390, 1996.
- (51) POULSEN, F.W. Defect chemistry modeling of oxygen-stoichiometry, vacancy concentrations, and conductivity of $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_y\text{MnO}_{3\pm\delta}$. *Solid State Ion.*, v. 129, p. 145-162, 2000.
- (52) JIANG, S.P. A comparison of O_2 reduction reactions on porous $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ and $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{MnO}_3$ electrodes. *Solid State Ion.*, v. 146, p. 1-22, 2002.
- (53) CAMPOS, F.S.; SEO, E.S.M.; LIMA, N.B. Células a combustível de alta temperatura: síntese de manganito de lantânio. In: 44° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 31 maio a 4 junho, 2000, São Pedro. *Anais... São Paulo*.
- (54) PARK, H.B.; HONG, Y.S.; KIM, S.J. Sintering of $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ powders prepared by combustion of polymeric precursor. *J. Mat. Sci. Lett.* v. 16, p. 1782-1785, 1997.
- (55) NAVARRO, J.M.F. *El vidrio, consejo superior de invest. científicas*. Fundacion Centro Nacional Del Vidrio. Taravilla, Madrid, Espanha, p. 667, 1991.
- (56) WEST, A.R. *Solid State Chemistry and its Applications*. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- (57) LECO CS400. CARBON AND SULFUR DETERMINATION. Disponível em: <<http://www.leco.com>>. Acesso em: 8 abr. 2005.
- (58) PRADO, T.C.; MOURA, S.C.; SASSINE, A.; LÉO, V.M.; BUSTILLOS, J.O.V. Metrologia aplicada nas análises de carbono e enxofre em aços de interesse nuclear. In: III CONGRESSO LATINO AMERICANO DE METROLOGIA, 30 setembro a 3 outubro, 2002, Curitiba. *Anais... Paraná*.

- (59) SHIMADZU. ESPECTRÔMETRO DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA. Disponível em: <<http://www.shimadzu.com.br>>. Acesso em: 8 abr. 2005.
- (60) EWING, G.W. *Métodos Instrumentais de Análise Química*. São Paulo: Edgard Blucher, v. 1, 1972.
- (61) ALLEN, T. *Particle Size Measurement*. London: Chapman & Hall, 1968.
- (62) ONODA JUNIOR, G.Y.; HENCH, L.L. *Ceramic Processing Before Firing*. New York: John Wiley & Sons, 1978.
- (63) REED, J.S. *Principles of ceramics processing*. New York: John Wiley & Sons, e. 2, 1995.
- (64) BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 60, p. 309-319, 1938.
- (65) WEBB, P.A.; ORR, C. *Analytical Methods in Fine Particle Technology*. USA: Micromeritics Instrument corporation, 1997.
- (66) ALLEN, T. *Surface Area and Pore Size Determination, Particle Size Measurement*. London: Chapman & Hall, v. 2, 1997.
- (67) RICCI, D.R.; AMBRÓZIO FILHO, F. Caracterização de pós utilizando-se métodos de determinação de tamanho médio de partículas. *Cerâmica*, v. 30, n. 180, p. 337-346, 1984.
- (68) Instruction Manual Multivolume Pycnometer Micromeritics 1305. 1987.
- (69) GOLDSTEIN, J.I. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. New York: Plenum Press, e. 2, 1992.
- (70) KESTENBACH, H.J. *Microscopia eletrônica: Transmissão e Varredura*. Trd. BOTTA FILHO, W. J. São Paulo: Associação Brasileira de Metais, 1989.
- (71) CULLITY, B.D. *Elements of X-Ray Diffraction*. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, e. 2, 1978.
- (72) RICHERSON, D. *Modern ceramic engineering, properties, processing and use in design*. Marcel Dekker, e. 2, 1992.

- (73) ROMARK, L.; WIJK, K.; STOLEN, S.; GRANDE, T. Oxygen stoichiometry and structural properties of $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ (A = Ca or Sr and $0 \leq X \leq 1$). *J. Mater. Chem.*, v. 12, p. 1058-1067, 2002.
- (74) DUPRAT, A.M.; ALPHONSE, P.; SARDA, C.; ROUSSET, A.; GILLOT, B. *Mater. Chem. Phys.*, v. 37, p. 76, 1994 *apud* GAUDON, M.; LABERTY-ROBERT, C.; ANSART, F.; STEVENS, P.; ROUSSET, A. Preparation and characterization of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,6$) powder by sol-gel processing. *Solid State Sci.*, v. 4, p. 125-133, 2002.
- (75) ABRÃO, A. *Química e tecnologia das terras raras*. Série Tecnologia Mineral N° 66. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994.
- (76) WALLER, D.; LANE, J.A.; KILNER, J.A.; STEELE, B.C.H. The effect of thermal treatment on the resistance of LSCF electrodes on gadolinia doped ceria electrolytes. *Solid State Ion.*, v. 86-88, p. 767-772, 1996.
- (77) MORI, M.; HIEI, Y.; SAMMES, N.M.; TOMPSETT, G.A. Thermal expansion behavior of Ca or Sr - doped lanthanum manganites under oxidizing atmospheres. *Electrochem. Soc. Proc.*, v. 99-19, p. 347-351, 2000.