SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CROMITAS DE LANTÂNIO DOPADAS COM ESTRÔNCIO E BÁRIO PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

Adney Luis Anjos da Silva

EQ/UFRJ

D.Sc.

Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc.

Ana Maria Rocco, D.Sc.

Rio de Janeiro – RJ – Brasil

Setembro de 2011

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CROMITAS DE LANTÂNIO DOPADAS COM ESTRÔNCIO E BÁRIO PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO.

Adney Luis Anjos da Silva

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA ESCOLA DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

Aprovada por:

_____

Prof^{a}. Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc. - Orientadora

_____

Prof^{a}. Ana Maria Rocco, D.Sc. - Orientadora

_____

Prof. Ladimir José de Carvalho, D.Sc.

_____

Prof^{a}. Mônica Antunes Pereira da Silva, D.Sc.

_____

Prof. Robson Pacheco Pereira, D.Sc.

_____

Prof. Jari Nóbrega Cardoso, D.Sc.

_____

Prof. Tulio Mantencio, D.Sc.

da SILVA, ADNEY LUIS ANJOS

Desenvolvimento de materiais para utilização em Células a Combustível de Óxido Sólido [Rio de Janeiro] 2011

XVIII, 129 p., (EQ/UFRJ, D.Sc., Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2011)

Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química

1. Perovskita

2. Célula a Combustível de Óxido Sólido

I. EQ/UFRJ II. Título (Série)

DEDICATÓRIA

À minha mãe, Maria de Lourdes, que desde o início me apoiou em todas as minhas decisões.

Ao meu falecido pai, Manoel, pois sem o apoio inicial dele há 12 anos atrás eu não estaria aqui.

Ao meu irmão André, pelo incentivo permanente, mesmo distante.

Aos meus amigos, pelos momentos de amizade e carinho.

E, finalmente, a Deus, por proporcionar todos esses momentos.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me dar paciência para não me desesperar perante os obstáculos, sabedoria para analisar e superar todas as dificuldades, e perseverança para continuar focado em meus objetivos.

As minhas orientadoras, Mariana de Mattos Vieira Mello e Souza e Ana Maria Rocco, pelas orientações, críticas, sugestões, pelas valiosas contribuições para o meu crescimento profissional e pela confiança em mim depositada durante os quatro anos , fundamentais para o desenvolvimento desse trabalho.

Ao Núcleo de Catálise (NUCAT), pelas análises de Fluorescência de Raios-X e Difração de Raios-X que enriqueceram o trabalho.

Ao Carlos André (NUCAT), pelo grande auxílio nas análises de Rietveld feitas nesse trabalho.

Ao Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES), pelas análises de BET realizadas.

Aos queridos colegas de LabTecH: Nielson, Leandro, Robinson, Laíza, Felipe, Pablo, Jacqueline, Priscila, Cristina, Guilherme, Juliana, Yasmin, Leonel, e outros , pela amizade construída, pelo companherismo, pelas valiosas ajudas e pelos momentos de descontração durante os meus quatro anos.

Aos meus colegas do Projeto Social que eu participo: alunos, professores e coordenadores (não dá para citar todos aqui), pela grande amizade e pela luta constante por uma educação de qualidade para todos.

A FAPERJ pelo auxílio financeiro.

A todos os familiares e amigos que me ajudaram na realização desse trabalho.

Resumo da tese apresentada à EQ/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CROMITAS DE LANTÂNIO DOPADAS COM ESTRÔNCIO E BÁRIO PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

Adney Luis Anjos da Silva

Setembro/2011

Orientadores (as): Mariana de Mattos Vieira Mello Souza e Ana Maria Rocco

Programa: Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos (D.Sc.)

Cromitas de lantânio ($LaCrO_3$) dopadas com estrôncio e bário foram sintetizadas através do método de combustão, utilizando ureia e glicina como agente combustível, e por dois métodos derivados de Pechini - citrato e EDTA. A evolução da temperatura durante a síntese por combustão foi acompanhada através de um termopar. Os pós formados foram analisados por difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (ATG), fluorescência de raios X (FRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise textural (BET) e por redução a temperatura programada (TPR). Em seguida, as amostras foram pastilhadas e sinterizadas em diversas temperaturas e foram analisadas por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de Varredura (MEV), densidade e porosidade (Método de Arquimedes) e condutividade elétrica (método de duas pontas). Os materiais sintetizados apresentaram transições de fase quando dopadas, com o aparecimento de fases secundárias do tipo cromato de estrôncio ou bário. As amostras sintetizadas com ureia como agente combustível apresentaram menores teores de impurezas, o que mostra a influência do método utilizado. Além disso, as amostras sintetizadas com ureia apresentaram reações de combustão mais lentas, com temperaturas de chama menores, resultando na formação de uma fase cristalina bem definida, com menor tamanho de cristalito e maior porosidade. As amostras sintetizadas pelo método de combustão apresentaram menores perdas de massa na análise termogravimértica, enquanto que as amostras sintetizadas pelo método de citrato e EDTA apresentaram cerca de 30% de perda de massa total, devido aos resíduos orgânicos gerados na síntese. As pastilhas sinterizadas também apresentaram fases secundárias, cujos teores diminuíam com o aumento da temperatura de sinterização. Além disso, ocorre uma diminuição da porosidade com o aumento da temperatura de sinterização. A condutividade das amostras seguiu o comportamento de Arrhenius, com o aumento da condutividade de acordo com o aumento da temperatura, chegando a 90 S/cm (para a amostra sintetizada pelo método EDTA, dopada com estrôncio e sinterizada a 1300ºC). As amostras dopadas com bário alcançaram valores menores em comparação com as dopadas com estrôncio, mesmo assim, essas amostras alcançaram valores de condutividade maiores do que a literatura. Esses resultados mostraram o potencial de aplicação desses materiais em células a combustível de óxido sólido (SOFC).

Abstract of thesis presented to EQ/UFRJ as a partial fulfillment of requirements for the degree of Doctor of Science (Dsc).

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Sr- AND Ba-DOPED LANTHANUM CHROMITES FOR APPLICATION IN SOLID OXIDE FUEL CELLS.

Adney Luis Anjos da Silva

September/2011

Advisors: Mariana de Mattos Vieira Mello e Souza e Ana Maria Rocco

Program: Technology of Chemical and Biochemical Processes

Sr and Ba-doped lanthanum chromites ($LaCrO_3$) were synthesized by combustion method, utilizing urea and glycine as fuel agent, and two Pechini-derived methods - citrate and EDTA. The evolution of temperature during combustion synthesis was accompanied by a thermocouple. The powder samples were analyzed by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), X-ray fluorescence (FRX), textural analysis (BET), scanning electron microscopy (SEM) and temperature programmed reduction (TPR). The powders were pelletized and sintered in various temperatures, and then analyzed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), density and porosity (Archimedes method) and electrical conductivity (two-probe electrode). The synthesized materials presented phase transitions when doped, with formation of secondary phases of strontium and barium chromate. Moreover, the samples synthesized with urea presented a slower combustion reaction, with lower flame temperatures, resulting in formation of a well-defined crystalline phase, with smaller crystallite sizes and higher porosity. The samples synthesized by the combustion method presented smaller weight loss in thermogravimetric analysis, and the samples synthesized by citrate and EDTA method presented 30% of loss weight, which is due to organic residues formed during the synthesis. The sintered samples also presented secondary phases, whose amount decreased with the increasing of sintering temperature. Moreover, there was a decrease in porosity with the increasing of sintering temperature. The conductivity of the samples followed the Arrhenius equation, increasing the conductivity with the increase of the sintering temperature, with a maximum value of 90 S/cm (for the EDTA-synthesized sample, Sr-doped and sintering at 1300ºC). The Ba-doped samples reached smaller values comparing with Sr-doped samples, but these samples reached higher conductivity values comparing with literature. These results showed the great potential of these materials for future evaluations in solid oxide fuel cells (SOFC).

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Tipos de Células a Combustível e suas características (ACRES *et al.*, 1997)..... 5
Tabela 2.2. Valores de condutividade eletrônica de algumas cromitas de lantânio puras e dopadas. 14
Tabela 2.3. Valores de CET de algumas cromitas de lantânio puras e dopadas (SINGAHL *et al.*, 2000)..... 16
Tabela 2.4. Propriedades de alguns propelentes, segundo HWANG *et al.* (2004). 21
Tabela 4.1. Tempos de ignição e temperaturas máximas de chama obtidas para cada amostra.48
Tabela 4.2. Dados termodinâmicos da literatura (PUROHIT *et al.*, 2001; NATROVSKY *et al.*, 2005; ZHANGHENG *et al.*, 2006) 50
Tabela 4.3. Valores de C_p para cada óxido binário utilizado na determinação das capacidades caloríficas da amostra dopada (YOKOKAWA *et al.*, 1991) e o valor para a amostra dopada..... 51
Tabela 4.4. Valores de entalpia de combustão e temperatura de chama encontrados para cada amostra. 51
Tabela 4.5. Composição química das amostras sintetizadas 53
Tabela 4.6. Parâmetros de rede e diâmetro médio de cristalito, calculados a partir dos DRXs das amostras não-dopadas, sintetizadas pelo método de combustão. 56
Tabela 4.7. Parâmetros de rede, microdeformação (□) e diâmetro médio de cristalito calculados a partir dos DRXs das amostras dopadas, sintetizadas pelo método de combustão..... 59
Tabela 4.8. Parâmetros de rede e diâmetro médio de cristalito calculados a partir dos DRXs das amostras não-dopadas sintetizadas pelo método de citrato. 62
Tabela 4.9. Parâmetros de rede e diâmetro médio de cristalito calculados a partir dos DRXs das amostras dopadas com estrôncio e bário, sintetizadas pelo método de citrato. 64
Tabela 4.10. Parâmetros de rede e diâmetro médio de cristalito calculados a partir dos DRXs das amostras dopadas com estrôncio e bário, sintetizadas pelo método EDTA. 66
Tabela 4.11. Composição das amostras sintetizadas (método de Rietveld)..... 67
Tabela 4.12. Área específica (S_{BET}) e volume de poro (V_{poro}) para as amostras sintetizadas..... 83
Tabela 4.13. Diâmetro médio de partícula (D), calculado a partir da área específica, para as amostras sintetizadas. 86
Tabela 4.14. Graus de redução para as amostras sintetizadas..... 88
Tabela 4.15. Parâmetros de rede, microdeformação (ε) e tamanho de cristalito das amostras sintetizadas pelo método de combustão e sinterizadas em diferentes temperaturas. 91

Tabela 4.16. Parâmetros de rede, microdeformação (ε) e tamanho de cristalito das amostras sintetizadas pelo método do citrato e sinterizadas em diferentes temperaturas. 93
Tabela 4.17. Parâmetros de rede, microdeformação (ε) e tamanho de cristalito das amostras sintetizadas pelo método EDTA e sinterizadas em diferentes temperaturas. 95
Tabela 4.18. Composição das pastilhas sintetizadas pelo método de combustão e sinterizadas em diversas temperaturas (método de Rietveld). 96
Tabela 4.19. Composição das pastilhas sintetizadas pelo método do citrato e sinterizadas em diversas temperaturas (método de Rietveld). 97
Tabela 4.20. Composição das pastilhas sintetizadas pelo método EDTA e sinterizadas em diversas temperaturas (método de Rietveld). 97
Tabela 4.21. Valores de densidade e porosidade para as amostras sintetizadas pelo método de combustão, e sinterizadas em diversas temperaturas. 98
Tabela 4.22. Valores de densidade e porosidade das amostras sintetizadas pelo método do citrato e sinterizadas em diversas temperaturas. 99
Tabela 4.23. Valores de densidade e porosidade das amostras sintetizadas pelo método EDTA e sinterizadas em diversas temperaturas. 100
Tabela 4.24. Valores de condutividade das amostras compactadas e sinterizadas a 1100ºC por 6 horas. 109
Tabela 4.25. Valores de condutividade das amostras compactadas e sinterizadas a 1200ºC por 6 horas. 109
Tabela 4.26. Valores de condutividade das amostras compactadas e sinterizadas a 1300ºC por 6 horas. 110
Tabela 4.27. Valores de energia de ativação (E_a) para as amostras sintetizadas pelo método de combustão 113
Tabela 4.28. Valores de energia de ativação (E_a) para as amostras sintetizadas pelo método do citrato 113
Tabela 4.29. Valores de energia de ativação (E_a) para as amostras sintetizadas pelo método EDTA. 114
Tabela 4.30. Valores de condutividade e de energia de ativação encontrados na literatura 115

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Sistema de geração de energia com uma pilha de CaCs utilizando gás natural como combustível. 6

Figura 2.2. Esquema de funcionamento da célula a combustível de óxido sólido. 7

Figura 2.3. Diagrama esquemático da formação da fronteira tripla 8

Figura 2.4. Estrutura de uma perovskita do tipo ABO_3: (a) Cátion A; (b) Cátion B, no centro da célula unitária. 10

Figura 2.5. Representação esquemática da formação de vacâncias em uma estrutura do tipo perovskita. 13

Figura 2.5. ATG do precursor preparado pelo método da combustão utilizando diferentes combustíveis (HWANG *et al*., 2004). 21

Figura 2.6. Variação da Temperatura máxima de chama de acordo com a razão molar glicina:nitratos (PUROHIT *et al*, 2001). 23

Figura 2.7. Etapas da reação de polimerização do metal, ácido cítrico e etilenoglicol (GAOKE *et al.,* 2006). 27

Figura 2.8. Influência do dopante na retração linear e na densidade relativa das amostras sinterizadas de $La_{1-x}Sr_xCrO_3$ (YANG *et al*., 2000) 32

Figura 3.1. Fluxograma da síntese dos pós pelo método de combustão. 34

Figura 3.2. Fluxograma da síntese dos pós pelo método do citrato. 36

Figura 3.3. Fluxograma da Síntese dos pós pelo método EDTA 38

Figura 3.4. Unidade de medida de condutividade elétrica. 44

Figura 4.1. Medidas de temperatura de chama das reações de combustão utilizando glicina como agente combustível. 47

Figura 4.2. Medidas de temperatura de chama das reações de combustão utilizando ureia como agente combustível. 47

Figura 4.3. Difratogramas das amostras não-dopadas sintetizadas por combustão, utilizando glicina como agente combustível. 54

Figura 4.4. Difratogramas das amostras não-dopadas sintetizadas por combustão, utilizando ureia como agente combustível. 55

Figura 4.5. Difratogramas das amostras obtidas pelo método de combustão utilizando glicina como agente combustível, após calcinação. 57

Figura 4.6. Difratogramas das amostras obtidas pelo método de combustão utilizando ureia como agente combustível, após calcinação. 58

Figura 4.7. Estrutura formada de um complexo de ácido cítrico e um íon metálico divalente..... 60

Figura 4.8. Difratogramas das amostras não-dopadas, com diversas razões molares ácido cítrico:nitratos, obtidas pelo método do citrato. 61

Figura 4.9. Difratogramas das amostras obtidas pelo método do citrato. 63

Figura 4.10. Difratogramas das amostras obtidas pelo método do EDTA. 65

Figura 4.11. Resultados da análise de Rietveld para as amostras: (a) LSCU; (b) LSCG; (c) LBCCit; (d) LBCE. 68

Figura 4.12. ATG(a) e DTG (b) das amostras não-dopadas sintetizadas pelo método de combustão, utilizando glicina (LCG) e ureia (LCU) como agente combustível, em diferentes proporções. 69

Figura 4.13. ATD das amostras não-dopadas sintetizadas pelo método de combustão, utilizando glicina (LCG) e ureia (LCU) como agente combustível, em diferentes proporções. 70

Figura 4.14. Curvas de ATG (a) e DTG (b) das amostras sintetizadas pelo método da combustão, não calcinadas. 71

Figura 4.15. Curvas de ATD das amostras sintetizadas pelo método da combustão, não calcinadas. 72

Figura 4.16. Curvas ATG das amostras não-calcinadas e não-dopadas, sintetizadas pelo método do citrato, com diferentes razões ácido cítrico/metais. 73

Figura 4.17. Curvas ATD das amostras não-calcinadas e não-dopadas, sintetizadas pelo método do citrato, com diferentes razões ácido cítrico:metais precursores..... 74

Figura 4.18. Curvas ATG (a) e DTG (b) das amostras não-calcinadas e dopadas, sintetizadas pelo método do citrato. 75

Figura 4.19. Curvas ATD das amostras não-calcinadas, dopadas com estrôncio e bário, sintetizadas pelo método do citrato..... 76

Figura 4.20. Curvas ATG (a) e DTG (b) das amostras não-calcinadas e dopadas, sintetizadas pelo método EDTA..... 76

Figura 4.21. Curvas ATD das amostras sintetizadas pelo método EDTA. 77

Figura 4.22. Fotomicrografias das amostras LCU (a) e LCG (b), ambas na proporção agente combustível:nitratos 2:1. A direita, as fotomicrografias das amostras ampliadas, para melhor visualização dos poros..... 79

Figura 4.23. Fotomicrografias das amostras LSCU (a) e LSCG (b), ambas na proporção agente combustível:nitratos 2:1. A direita, as fotomicrografias das amostras ampliadas, para melhor visualização dos poros..... 79

Figura 4.24. Fotomicrografias das amostras LBCU (a) e LBCG (b), ambas na proporção agente combustível:nitratos 2:1. A direita, as fotomicrografias das amostras ampliadas, para melhor visualização dos poros..... 80

Figura 4.25. Fotomicrografias das amostras LCCit (a), LSCCit (b) e LBCCit (c), ambas na proporção acido cítrico:metais 1:1. A direita, as fotomicrografias das amostras ampliadas, para melhor visualização dos poros..... 81

Figura 4.26. Fotomicrografias das amostras LCE (a), LSCE (b) e LBCE (c). A direita, as fotomicrografias das amostras ampliadas, para melhor visualização dos poros..... 82

Figura 4.27. Isotermas de adsorção/dessorção para as amostras sintetizadas pelo método de combustão. (a) LSCU; (b) LSCG; (c) LBCU; (d) LBCG..... 84

Figura 4.28. Isotermas de adsorção/dessorção para as amostras sintetizadas pelo método do citrato. (a) LSCCit; (b) LBCCit..... 84

Figura 4.29. Isotermas de adsorção/dessorção para as amostras sintetizadas pelo método EDTA. (a) LSCE; (b) LBCE..... 85

Figura 4.30. Perfis de redução à temperatura programada das amostras sintetizadas: (a) Método de Combustão/Ureia; (B) Método de Combustão/Glicina; (c) Método do Citrato; (d) Método EDTA..... 87

Figura 4.31. Difratogramas das pastilhas sinterizadas em diferentes temperaturas: (a) LSCU; (b) LSCG; (c) LBCU; (d) LBCG..... 90

Figura 4.32. Difratogramas das pastilhas sinterizadas em diferentes temperaturas: (a) LSCCit; (b) LBCCit..... 92

Figura 4.33. Difratogramas das pastilhas sinterizadas em diferentes temperaturas. (a) LSCE; (b) LBCE..... 94

Figura 4.34. Resultados da análise de Rietveld para as amostras: (a) LSCG, 1100ºC; (b) LBCCit, 1200ºC; (c) LBCE, 1300ºC..... 96

Figura 4.35. Fotomicrografias das pastilhas fraturadas de LSCU sinterizadas a (a) 1100ºC; (b) 1200ºC; (c) 1300ºC..... 101

Figura 4.36. Fotomicrografias das pastilhas fraturadas de LSCG sinterizadas a (a) 1100ºC; (b) 1200ºC; (c) 1300ºC..... 102

Figura 4.37. Fotomicrografias das pastilhas fraturadas de LBCU sinterizadas a (a) 1100ºC; (b) 1200ºC; (c) 1300ºC..... 103

Figura 4.38. Fotomicrografias das pastilhas fraturadas de LBCG sinterizadas a (a) 1100ºC; (b) 1200ºC; (c) 1300ºC. 104

Figura 4.39. Fotomicrografias das pastilhas fraturadas de LSCCit sinterizadas a (a) 1100ºC; (b) 1200ºC; (c) 1300ºC. 105

Figura 4.40. Fotomicrografias das pastilhas fraturadas de LBCCit sinterizadas a (a) 1100ºC; (b) 1200ºC; (c) 1300ºC. 106

Figura 4.41. Fotomicrografias das pastilhas fraturadas de LSCE sinterizadas a (a) 1100ºC; (b) 1200ºC; (c) 1300ºC. 107

Figura 4.42. Fotomicrografias das pastilhas fraturadas de LBCE sinterizadas a (a) 1100ºC; (b) 1200ºC; (c) 1300ºC. 108

Figura 4.43. Dependência da condutividade em função da temperatura para as amostras: (a) LSCU; (b) LSCG; (c) LBCU; (d) LBCG, sinterizadas em diferentes temperaturas. 111

Figura 4.44. Dependência da condutividade em função da temperatura: (a) LSCCit; (b) LBCCit. 112

Figura 4.45. Dependência da condutividade em função da temperatura: (a) LSCE; (b) LBCE.. 112

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO 1
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 4
2.1. Células a Combustível 4
2.2. Células a Combustível de Óxido Sólido (SOFC) 6
2.3. Perovskitas: estrutura e composição 9
2.3.1. Propriedades das Cromitas de Lantânio 11
2.3.1.1. Condutividade elétrica 12
2.3.1.2. Estabilidade Térmica 14
2.3.2. Métodos de preparação 16
2.3.2.1. Método de Combustão 17
2.3.2.1.1. Influência da Temperatura na Síntese de Combustão 19
2.3.2.1.2. Influência do Combustível na Síntese de Combustão 20
2.3.2.1.3. Influência do pH na Síntese de Combustão 24
2.3.3. Método de Pechini (Citrato) 25
2.3.3.1. Influência dos reagentes na síntese pelo método de Pechini 28
2.3.3.2. Influência do pH na síntese pelo método de Pechini 29
2.4. Sinterização 30
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS 33
3.1. Preparação dos materiais 33
3.1.1. Preparação dos pós 34
3.1.1.1. Método de Combustão 34
3.1.1.2. Método do Citrato 36
3.1.1.3. Método EDTA 37
3.1.2. Preparação das Pastilhas 38
3.1.2.1. Compactação 38
3.1.2.2. Sinterização 39
3.2. Caracterização 39
3.2.1. Caracterização dos pós 39
3.2.1.1. Temperatura máxima de chama e tempo de ignição 39
3.2.1.2. Composição química 39
3.2.1.3. Difração de Raios X 39
3.2.1.4. Análise Térmica 40
3.2.1.5. Fotomicrografias Eletrônica de Varredura 40

3.2.1.6. Análise Textural 41
3.2.1.7. Redução a Temperatura Programada (TPR) 41
3.2.2. Caracterização das Pastilhas 41
3.2.2.1. Difração de Raios X 41
3.2.2.2. Análise Morfológica 42
3.2.2.3. Densidade aparente e porosidade 42
3.2.2.4. Condutividade elétrica 43
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO 46
4.1. Caracterização dos Pós 46
4.1.1. Tempo e temperatura de ignição (Método de Combustão) 46
4.1.2. Cálculos termodinâmicos (Método de Combustão) 49
4.1.3. Composição Química 53
4.1.4. Análise Estrutural – Difração de Raios X 54
4.1.4.1. Método de Combustão 54
4.1.4.2. Método do Citrato 60
4.1.4.3. Método EDTA 65
4.1.4.4. Análise de Rietveld 67
4.1.5. Análise Termogravimétrica e Termodiferencial 69
4.1.5.1. Método de Combustão 69
4.1.5.2. Método do Citrato 73
4.1.5.3. Método EDTA 76
4.1.6. Análise morfológica 78
4.1.6.1. Método de Combustão 78
4.1.6.2. Método do citrato 80
4.1.6.3. Método EDTA 81
4.1.7. Análise textural 83
4.1.7.1. Área específica 83
4.1.7.2. Isotermas de Adsorção/Dessorção 83
4.1.7.3. Diâmetro Médio de Partícula 85
4.1.8. Redução a temperatura programada (TPR) 86
4.2. Caracterização das pastilhas 89
4.2.1. DRX 89
4.2.1.1. Método de Combustão 89
4.2.1.2. Método do Citrato 92

4.2.1.3. Método EDTA 93
4.2.1.4. Análise de Rietveld 95
4.2.2. Densidade Aparente e Porosidade 97
4.2.2.1. Método de Combustão 97
4.2.2.2. Método do Citrato 99
4.2.2.3. Método EDTA 99
4.2.3. Morfologia 100
4.2.3.1. Método de Combustão 100
4.2.3.2. Método do Citrato 105
4.2.3.3. Método EDTA 107
4.2.4. Condutividade elétrica 109
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES 116
5.1. Conclusões 116
5.2. Sugestões para trabalhos futuros 118
CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 120

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
CaC	Células a Combustível
PEMFC	Célula a Combustível de Membrana Polimérica (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)
SOFC	Célula a Combustível de Óxido Sólido (Solid Oxide Fuel Cell)
YSZ	Zircônio estabilizada com Ytrio (Yttria-stabilized zircônia)
IT-SOFC	Célula a Combustível de Óxido Sólido de Temp. Intermediária
EDTA	Etileno diamino tetracético
AFC	Célula a Combustível Alcalina (Alkaline Fuel Cell)
PAFC	Célula a Combustível de Ácido Fosfórico (Phosphoric Acid Fuel Cell)
DMFC	Célula a Combustível de Metanol (Direct Methanol Fuel Cell)
MCFC	Célula a Combustível de Carbonato Fundido (Melting Carbonate Fuel Cell)
TPB	Fronteira tripla (Triple Phase Boundary)
CET	Coeficiente de expansão térmica
CVD	Deposição química a vapor (Chemistry Vapour Deposition)
CVT	Transporte químico a vapor (Chemistry Vapour Transport)
SPCS	Self-propagating Combustion Synthesis
TEA	Tri-etilenodiamina
NBA	n-butilamina
EDA	Etilenodiamina
AC	Ácido Cítrico
EG	Etilenoglicol
LCU	Cromita de lantânio sintetizada pelo método de combustão utilizando ureia como agente combustível ($LaCrO_3$)
LCG	Cromita de lantânio sintetizada pelo método de combustão utilizando glicina como agente combustível ($LaCrO_3$)
LSCU	Cromita de lantânio dopada com estrôncio sintetizada pelo método de combustão utilizando ureia como agente combustível ($La_{0,7}Sr_{0,3}CrO_3$)
LSCG	Cromita de lantânio dopada com estrôncio sintetizada pelo método de combustão utilizando glicina como agente combustível ($La_{0,7}Sr_{0,3}CrO_3$)
LBCU	Cromita de lantânio dopada com bário sintetizada pelo método de combustão utilizando ureia como agente combustível ($La_{0,7}Ba_{0,3}CrO_3$)

LBCG	Cromita de lantânio dopada com bário sintetizada pelo método de combustão utilizando glicina como agente combustível ($La_{0,7}Ba_{0,3}CrO_3$)
LCCit	Cromita de lantânio sintetizada pelo método do citrato ($LaCrO_3$)
LSCCit	Cromita de lantânio dopada com estrôncio sintetizada pelo método do citrato ($La_{0,7}Sr_{0,3}CrO_3$)
LBCCit	Cromita de lantânio dopada com bário sintetizada pelo método do citrato ($La_{0,7}Ba_{0,3}CrO_3$)
LCE	Cromita de lantânio sintetizada pelo método EDTA ($LaCrO_3$)
LSCE	Cromita de lantânio dopada com estrôncio sintetizada pelo método EDTA ($La_{0,7}Sr_{0,3}CrO_3$)
LBCE	Cromita de lantânio dopada com bário sintetizada pelo método EDTA ($La_{0,7}Ba_{0,3}CrO_3$)
FRX	Fluorescência de Raios X
DRX	Difração de Raios X
ATG	Análise Termogravimétrica
ATD	Análise Termodiferencial
BET	Brunauer, Emmett e Teller
TPR	Redução a Temperatura Programada (Temperature Programmed Reduction)
C_p	Capacidade Calorífica
ΔH°	Entalpia-padrão
ε	Microdeformação
CA	Cátions metálicos
AC	Ácido Cítrico
S_{BET}	Área Específica
V_{poro}	Volume de poro
D	Diâmetro médio de partícula
E_a	Energia de ativação

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

De um modo geral, todas as atividades do homem acarretam modificações no meio ambiente. O uso, manuseio e geração da energia que impulsionam a economia mundial são os principais responsáveis por vários destes impactos ambientais, sendo o aquecimento global a maior preocupação ambiental do último quarto do século XX. O uso e controle da energia trouxeram uma série de transformações sociais e econômicas para o mundo. Mais do que conforto, a energia facilita o transporte das pessoas, contribui para a segurança pública, para a produção industrial, bem como para o avanço da maior parte das atividades da sociedade. A energia proveniente de combustíveis fósseis, entretanto, tem contribuído para importantes e dramáticas influências ao meio ambiente.

Segundo grandes entidades mundiais que acompanham as emissões gasosas mundiais, como o IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), existem fortes evidências de que o aquecimento global está sendo ocasionado principalmente devido à ação humana. Muitos estudos científicos apontam que o aumento da temperatura global possui uma forte relação com o aumento da concentração de gases como metano e, principalmente, gás carbônico na atmosfera. Esses gases existem normalmente na atmosfera e propiciam uma temperatura adequada à sobrevivência do homem e de todas as formas de vida sobre a Terra, mas o aumento da concentração desses gases intensificou o efeito estufa, que se caracteriza por uma maior retenção da radiação solar incidente pela atmosfera terrestre. Das ações humanas, a geração, o uso e o manuseio da energia são as maiores responsáveis pelo problema, já que a maior parte da energia utilizada pelo homem é proveniente de fontes fósseis.

A Revolução Industrial foi o marco da obtenção da energia através da utilização de combustíveis fósseis, na época, o carvão mineral. Posteriormente, o consumo de gás natural, petróleo e seus derivados, tais como óleo diesel, óleo combustível, GLP ou gás de cozinha, cresceram devido ao maior domínio das tecnologias por parte do homem e da explosão demográfica. O baixo custo e a abundância desses combustíveis na natureza favoreceram seu uso a partir do início do século XX. A partir desse período, a concentração de gases do efeito estufa na atmosfera passou a crescer de modo acentuado.

Esta tendência climática do planeta vem trazendo desafios econômicos e ambientais, proporcionando um grande interesse em pesquisas voltadas a formas alternativas de produção

de energia elétrica. Há, ainda, a questão geopolítica, uma vez que as maiores fontes de combustíveis fósseis estão localizadas em zonas de grande conflito, dificultando, assim, a sua exploração. Esses fatores, somado ao aumento da demanda energética mundial, principalmente nos países em desenvolvimento como o Brasil, Índia e China, têm incentivado a utilização e a pesquisa de fontes renováveis de energia.

Com isso, um dos maiores desafios atualmente envolve o aumento da quantidade e da qualidade do sistema energético, mantendo e ampliando sua sustentabilidade ambiental e econômica, a partir da utilização eficiente e economicamente sustentável dos recursos naturais renováveis. Para isso, é fundamental a pesquisa e desenvolvimento de novas formas de energia oriundas dessas fontes, tais como micro turbinas, uso de biomassa, células fotovoltaicas, energia eólica, sistemas geotérmicos, dentre outros, sem que haja um consumo demasiado dos nossos recursos naturais. Dessas, uma das formas de energia que se tornaram extremamente promissoras são as células a combustível (CaC).

As células a combustível são dispositivos que atuam como conversores diretos de energia química em elétrica (corrente contínua), através da oxidação eletroquímica de um combustível, sem ter a limitação da eficiência de Carnot, a qual acompanha todas as máquinas de calor (ZHU *et al.*, 1999). Por conta disso, nas células a combustível não há produção intermediária de energia térmica (WENDT *et al*, 2000). As CaCs destacam-se pelo seu baixo impacto ambiental, além de apresentar um desempenho de conversão de energia consideravelmente maior que plantas de conversão convencionais, sendo, desse modo, consideradas uma alternativa para a produção de energia com alta eficiência e baixo nível de emissão de poluentes (KORDESCK *et al.*, 1995), tanto em aplicações estacionárias, como no setor automobilístico e em equipamentos portáteis.

Dentre as várias tecnologias de CaCs, as Células a Combustível de Óxido Sólido (SOFC- "Solid Oxide Fuel Cell") e a de Membrana Polimérica (PEMFC- "Proton Exchange Membrane Fuel Cell") são as mais pesquisadas, sendo que as SOFC são mais aplicadas em redes estacionárias de energia, enquanto as PEMFC são utilizadas majoritariamente em aplicações móveis e dispositivos portáteis de energia.

A característica fundamental de uma SOFC é a utilização de materiais cerâmicos para a sua confecção. Isso se deve as suas altas temperaturas de operação (800-1000°C), o que restringe a opção de materiais que possam ser utilizados. Como eletrólito, o material mais utilizado é o óxido de zircônio estabilizado com ítrio (YSZ – *yttria-stabilized zirconia*) e como

anodo cermets de níquel com YSZ (Ni/YSZ). Para os catodos, inúmeros materiais oriundos de óxidos cerâmicos com estrutura cristalina do tipo perovskita e com íons lantanídeos na sua composição estão sendo utilizados, uma vez que esses materiais apresentam alta condutividade eletrônica e alta atividade catalítica para redução do oxigênio (SKINNER *et al.*, 2001).

Durante os últimos anos, vários materiais foram desenvolvidos para a sua utilização em SOFC. Contudo, o desempenho desses materiais é drasticamente diminuído quando a célula é operada em temperaturas intermediárias. As células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária (IT-SOFC) tem sido bastante estudadas recentemente, devido à facilidade de fabricação e a diminuição dos problemas de degradação de seus componentes frente ás SOFC convencionais, em virtude da diminuição da temperatura de operação (500 a 750ºC), melhorando assim a durabilidade da célula durante a operação prolongada (LIU *et al.*, 2008). Os cientistas e investigadores em todo o mundo estão pesquisando a diminuição da temperatura de operação de SOFCs sem sacrificar seu desempenho. Para esse fim, as perovskitas são vistas como materiais bastante promissores.

O grande desafio atualmente é desenvolver materiais com potencial para eletrodos para SOFC em temperaturas menores de operação, sem perda significativa nas suas propriedades, especialmente na condutividade elétrica e na atividade catalítica. A pesquisa por novos materiais catalíticos e métodos de preparação para os eletrodos, mais econômicos e simples, é um processo constante em muitos laboratórios de células a combustível.

O objetivo desse trabalho é desenvolver e caracterizar materiais de cromitas de lantânio ($LaCrO_3$) puros e dopados com estrôncio e bário, sintetizados por três métodos (Combustão, Citrato e EDTA), para a aplicação como eletrodo em células a combustível de óxido sólido. Será estudada a influência entre os dopantes e seus graus de dopagem na eficiência desses compostos como eletrodos para SOFC, avaliando alguns parâmetros importantes, como propriedades estruturais, morfológicas e condutividade elétrica, procurando, assim, otimizar a sua produção e as suas características eletroquímicas e catalíticas.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Células a Combustível

As células a combustível são formadas por três componentes principais: os eletrodos (catodo e anodo), o eletrólito e o interconector. Cada um deles possui funções e características específicas, que determinarão o tipo de material a ser utilizado neles.

Os eletrodos, feitos de material poroso e que contem materiais catalíticos em sua composição, possuem como funções principais catalisar as reações de oxidação e redução dos reagentes, conduzir os elétrons liberados nas reações e servir de barreira para que os gases não migrem de um lado para outro antes de ocorrer a reação.

O eletrólito é o meio onde ocorre a condução dos íons carreadores de um eletrodo a outro. Ele é o responsável pelo transporte de cargas iônicas entre os eletrodos, além de vedar a passagem das correntes gasosas de oxidante e combustível, evitando um contato direto. O eletrólito utilizado na montagem determinará o tipo de célula com que se está trabalhando.

Já o interconector possui a função de ser o contato elétrico entre os eletrodos de células adjacentes, além de servir como uma barreira protetora, impedindo que o ambiente redutor de um dos eletrodos entre em contato com o outro eletrodo, provocando assim a sua degradação. Para isso, uma das principais características dos materiais para esse fim seria a sua estabilidade tanto em ambientes redutores quanto oxidantes (SINGHAL *et al.*, 2000).

A Tabela 2.1 resume as principais características de cada um dos tipos de células a combustível.

Tabela 2.1. Tipos de Células a Combustível e suas características (ACRES *et al.*, 1997).

Tipo de CaCS	Eletrólito	Temperatura de Operação (ºC)	Íon Carreador	Combustível e Oxidante	Restrições
Alcalina (AFC)	Solução Aquosa de KOH	60 – 120	OH^-	Comb.:H_2 Oxidante: O_2+(H_2O)	Envenenamento de CO_2
Membrana de Troca de Próton (PEMFC)	Membrana Polimérica	60 – 120	H^+	Comb.:GN ou H_2 Oxidante: ar	Umidificação dos gases reacionais
Ácido Fosfórico (PAFC)	H_3PO_4 concentrado	160 – 220	H^+	Comb.:GN, metanol ou H_2 Oxidante: Ar	Eletrodos sensíveis a CO
Metanol (DMFC)	Membrana Polimérica	60 - 100	H^+	Comb.:metanol Oxidante: Ar	Umidificação dos gases reacionais
Carbonato Fundido (MCFC)	Mistura de Carbonatos Fundidos (Li_2CO_3/K_2CO_3)	600 – 650	CO_3^{2-}	Comb.:GN, Gás de síntese Oxidante: Ar + CO_2	Necessidade de reciclagem de CO_2
Óxido Sólido (SOFC)	Sólido Cerâmico ($ZrO_2(Y_2O_3)$)	800 – 1000	O^{2-}	Comb.:GN, Gás de síntese Oxidante: Ar	Necessidade de células cerâmicas

O combustível pode ser hidrogênio, gás natural, metanol ou etanol e o oxidante pode ser gás oxigênio ou ar (U.S. DEPARTAMENT OF ENERGY, 2002). Teoricamente, uma célula a combustível pode gerar continuamente energia enquanto houver combustível e oxidante sendo fornecido à mesma, o que é uma grande vantagem em relação às baterias, que apenas armazenam energia (HIRSCHENHOFER *et al.*, 1996). A Figura 2.1 mostra esquematicamente um sistema de geração de energia baseado em uma pilha de CaCs utilizando hidrogênio obtido a partir da reforma catalítica do gás natural, com reformador acoplado ao sistema.

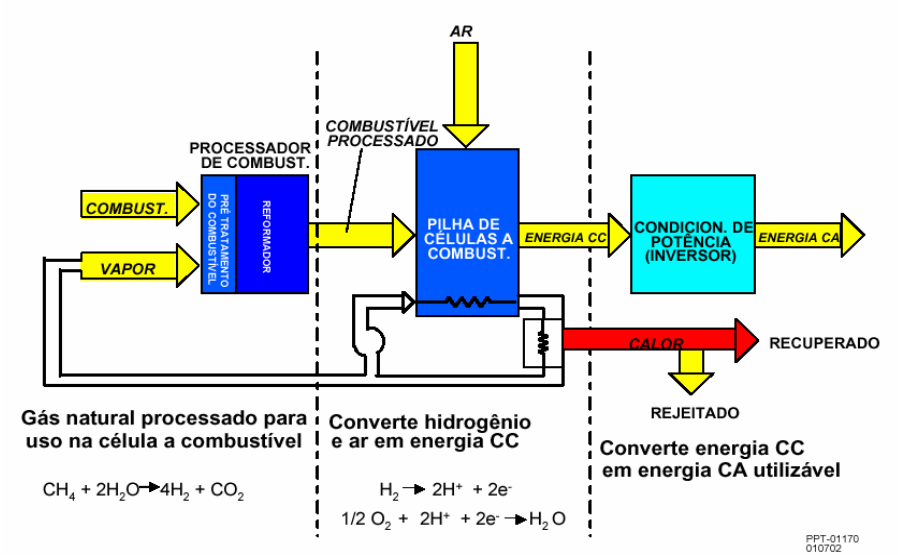


Figura 2.1. Sistema de geração de energia com uma pilha de CaCs utilizando gás natural como combustível.

2.2. Células a Combustível de Óxido Sólido (SOFC)

As células a combustível de óxido sólido são dispositivos eletroquímicos complexos compostos basicamente por eletrodos (catodo e anodo) porosos e um eletrólito condutor de íons oxigênio. No lado catódico o oxigênio reage com os elétrons provenientes de um circuito externo formando íons oxigênio que migram através do eletrólito, enquanto no lado anódico o combustível é oxidado pelos íons oxigênio liberando elétrons para o circuito externo, sendo os dois eletrodos separados por um eletrólito sólido. Nas SOFC, o combustível é combinado com os íons oxigênio formados no catodo, formando H_2O e CO_2 (caso combustíveis contendo carbono em sua estrutura sejam adicionados). Dessa forma, o fluxo de cargas no circuito externo é balanceado pelo fluxo iônico através do eletrólito, obtendo, dessa forma, energia elétrica.

As equações abaixo mostram as reações no catodo e no anodo e a Figura 2.2 apresenta o esquema de funcionamento de uma célula a combustível de óxido sólido.

- No anodo: $H_2 + O^{-2} \rightleftharpoons H_2O + 2\,e^-$

$$CO + O^{-2} \rightleftharpoons CO_2 + 2\,e^-$$

$$CH_4 + 4\,O^{-2} \rightleftharpoons 2\,H_2O + CO + 8\,e^-$$

- No catodo: $O_2 + 4\,e^- \rightleftharpoons 2\,O^{-2}$

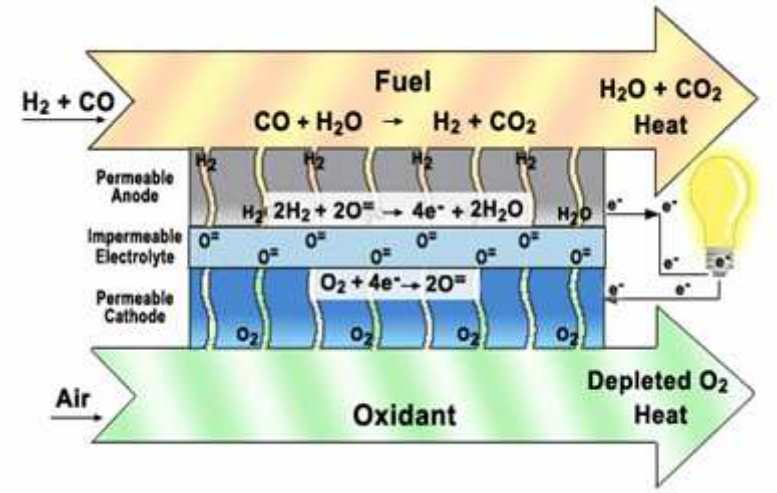


Figura 2.2. Esquema de funcionamento da célula a combustível de óxido sólido.

As células de óxido sólido apresentam uma série de vantagens sobre os outros tipos de células a combustível (STAMBOULI *et al.*, 2002; TU *et al.*, 2004):

- Por operarem em temperaturas próximas a 1000ºC, pode-se injetar diretamente na célula um hidrocarboneto ou álcool como combustível, apresentando uma maior flexibilidade em relação ao combustível utilizado;
- Maior eficiência (45-60%) e densidade de potência;
- Facilidade de manuseio do eletrólito (os eletrólitos líquidos são normalmente corrosivos e de difícil manipulação);
- Por serem dispositivos inteiramente no estado sólido, permitem a utilização de processos de fabricação em camadas finas e compactas;
- Tempo de vida superior a 40.000-80.000h de operação;
- A alta temperatura de operação promove uma cinética rápida com materiais não-preciosos, não sendo necessária a utilização de metais nobres no anodo e/ou catodo;
- Permitem projetos mais simples do que as células combustíveis baseadas em eletrólitos líquidos;
- Substâncias como CO e CH_4, que seriam contaminantes para as células a combustível de membrana, são combustíveis para as SOFC;
- Produção de calor de alta qualidade para co-geração e utilização em turbinas a gás, aumentando a eficiência global para mais de 80%;

- Maior tolerância aos contaminantes em geral, com exceção do enxofre.

Muitas das desvantagens apresentadas para as células a combustível de óxido sólido provêm das suas altas temperaturas de operação, os quais limitam a escolha dos materiais empregados a um pequeno universo de cerâmicas avançadas e ligas especiais, exigindo um maior esforço destes materiais. Além disso, o custo dos materiais necessários para a confecção dessas células é relativamente alto, e há o aumento das perdas ôhmicas devido ao transporte de carga através dos componentes e interfaces e a partida é mais lenta que nas células de baixa temperatura.

As reações eletroquímicas que acontecem numa célula a combustível diferem em relação as reações catalíticas. Uma diferença crucial é que as reações eletroquímicas ocorrem no que se convencionou chamar de fronteira tripla (TPB – triple phase boundary), que é definido como a região de contato entre o catodo, o eletrólito e a fase gasosa. A formação da fronteira tripla é extremamente importante para a formação dos íons oxigênio dentro da SOFC. Caso aconteça alguma quebra do contato entre as três fases, a redução do oxigênio não ocorre. A microestrutura e a composição do catodo e do eletrólito afetam diretamente a distribuição e o tamanho das TPB's. Uma ilustração dessa fronteira tripla é mostrada na Figura 2.3.

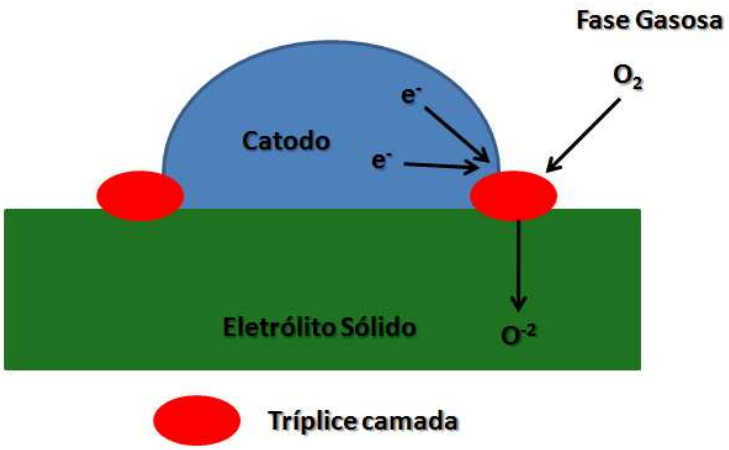


Figura 2.3. Diagrama esquemático da formação da fronteira tripla

Durante os últimos anos, vários materiais foram desenvolvidos para a utilização em SOFC. Contudo, o desempenho desses materiais é drasticamente comprometido quando operadas em temperaturas intermediárias. As células a combustível do tipo óxido sólido de temperatura intermediária (IT-SOFC) tem sido bastante estudadas recentemente, devido à facilidade de fabricação e a diminuição dos problemas de degradação de seus componentes

frente às SOFC convencionais, melhorando assim a durabilidade da célula durante a operação prolongada (LIU *et al.*, 2008; RICHER *et al*, 2009).

O grande desafio atualmente é desenvolver materiais com potencial para eletrodos para SOFC em temperaturas menores de operação, sem perda significativa nas suas propriedades, especialmente na condutividade iônica (em virtude dos processos de transporte envolvidos nas SOFC serem termicamente ativados) e na atividade catalítica. A pesquisa por novos materiais catalíticos e métodos de preparação para os eletrodos, mais econômicos e simples, é um processo constante em muitos laboratórios de células a combustível.

2.3. Perovskitas: estrutura e composição

As perovskitas são óxidos cerâmicos mistos com estrutura química do tipo ABO_3, onde os cátions com raios iônicos maiores têm número de coordenação 12 e ocupam o sítio A, e os cátions com raios menores apresentam número de coordenação 6 e localizam-se no sítio B. O oxigênio completa o empacotamento da estrutura cúbica, formando também um octaedro no qual um átomo do sítio B ocupa o centro (TANAKA *et al.*, 2001). O sítio A é ocupado por um metal de terras raras ou metal alcalino e o B, por um metal de transição (GOLDWASSER *et al.*, 2005). Esses materiais possuem uma estrutura bem definida. Usando o modelo de empacotamento geométrico e considerando todos os íons como esferas rígidas, temos a seguinte expressão que representa a estrutura do material:

$$t = (r_A + r_O)/[2^{1/2} (r_B + r_O)]$$

Onde t é o chamado fator de tolerância, r_A, r_B e r_O são os raios iônicos dos íons nos sítios A, B e do oxigênio, respectivamente. Assume-se que a estrutura perovskita é estável, com configuração cúbica, quando t=1. Entretanto, essas estruturas aparecem freqüentemente distorcidas, principalmente para as simetrias ortorrômbicas e romboédricas. A Figura 2.4 mostra a estrutura de uma perovskita do tipo ABO_3.

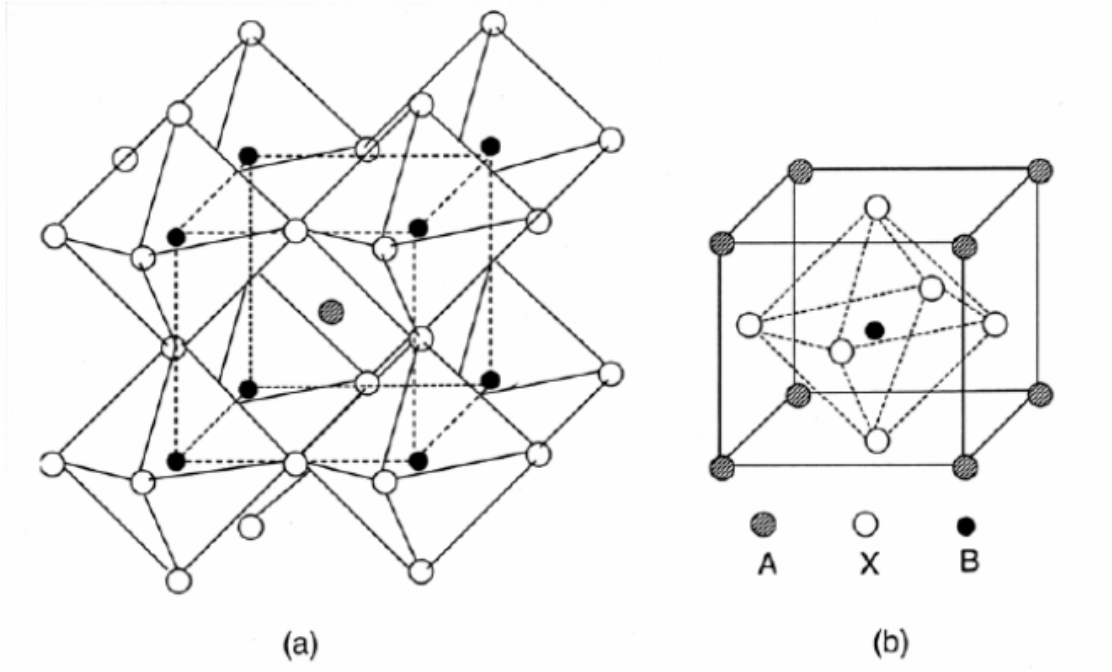


Figura 2.4. Estrutura de uma perovskita do tipo ABO_3: (a) Cátion A; (b) Cátion B, no centro da célula unitária.

Um dos aspectos interessantes da estrutura perovskita é a possibilidade de modificações na rede cristalina, que de forma geral são feitas pela dopagem nos sítios A ou B da estrutura, assumindo então a fórmula estrutural $A_xA_{1-x}B_yB_{1-y}O_3$. Essas perovskitas podem ser dopadas com quantidades estequiométricas de certos elementos (Mn, Ca, Sr) a fim de conferir a esses materiais características desejáveis para a sua utilização como eletrodos, como otimizar as propriedades de condução eletrônica e iônica, minimizar a reatividade com o eletrólito (geralmente YSZ), melhorar a compatibilidade do coeficiente de expansão térmico (CET) com os outros componentes da pilha, entre outras.

Nesse contexto, as cromitas de lantânio, dopadas com íons de metais alcalinos terrosos ou metais de transição, vêm sendo bastante pesquisadas nos últimos anos para a utilização como anodo em IT-SOFC. Esses materiais, antes utilizados como interconectores em SOFC, possuem algumas características interessantes para a sua utilização como eletrodos.

2.3.1. Propriedades das Cromitas de Lantânio

As cromitas de lantânio são materiais cerâmicos do tipo perovskita de fórmula molecular $LaCrO_3$. Esses materiais, de estrutura ortorrômbica, são óxidos mistos refratários que possuem uma boa condutividade eletrônica (sendo condutores do tipo p em ambientes oxidantes – AKASHI *et al.*, 2003), apresentando estrutura não-estequiométrica com vacâncias nos sítios catódicos. São estáveis a pressões reduzidas e apresentam uma alta compatibilidade com os outros componentes da célula em relação a formação de fases, microestrutura e expansão térmica (seu CET é semelhante ao da zircônia). Por conta dessas características, esses materiais são normalmente utilizados como interconectores em células a combustível de óxido sólido.

Entretanto, as cromitas de lantânio possuem algumas desvantagens, como por exemplo, a estabilidade química apenas moderada e a dificuldade de sinterização das amostras, uma vez que o cromo possui uma temperatura de ebulição não muito alta. Para amenizar o impacto dessas características, são feitas dopagens na sua estrutura, com o objetivo de diminuir a perda de cromo na sua estrutura na etapa de sinterização, além de conferir outras características desejáveis, como por exemplo, um aumento na condutividade. Nos últimos anos, esses materiais, por conta de suas características, vêm sendo pesquisados para a sua utilização como anodo em células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária.

2.3.1.1. Condutividade elétrica

De acordo com MOGENSEN *et al.* (2004) as perovskitas podem apresentar em sua estrutura cátions de raio iônico e valências diferentes, tendo como conseqüência principal o aparecimento de altas densidades de vacâncias, gerando grandes condutividades iônicas. Em uma perovskita os cátions do sítio A e ânions tem o mesmo tamanho, constituindo um empacotamento cúbico compacto. Os sítios octaédricos, que se encontram ligados unicamente a oxigênios, são ocupados pelo cátion do sitio B, que são menores. Todos os fatores que influenciam a condutividade iônica podem ser atribuídos às tensões que são submetidas à rede cristalina. Uma rede cristalina livre de tensões oferecerá a máxima condutividade iônica.

A condução eletrônica dessas perovskitas, de acordo com estudos recentes, é do tipo p. Esse tipo de condução é feita através da formação de vacâncias catiônicas, compensada com o aparecimento de "buracos" estruturais positivamente carregados. Com isso, a condução da cromita de lantânio não-dopada é executada pelo transporte do elétron através dessas vacâncias. Sendo assim, o mecanismo de condução pode ser descrito da seguinte forma:

$$3/2\ O_2 \rightarrow V'''_{La} + V'''_{Cr} + 3O_x^{o} + 6\ h^{o}$$

Onde V''_{La} e V'''_{Cr} correspondem às vacâncias apresentadas em cada sítio catiônico do composto, O_x^{o} corresponde ao sítio do oxigênio, e h^{o} corresponde aos "buracos" estruturais positivamente carregados.

Para aumentar a condutividade desses materiais, são feitas dopagens nos sítios do lantânio (sítio A), do cromo (sítio B) ou em ambos os sítios. O tipo de defeito estrutural criado pela dopagem de perovskitas depende da natureza do dopante, da pressão parcial de oxigênio e da temperatura de operação. Em pressões de oxigênio baixas, por exemplo, o defeito estrutural predominante em perovskitas do tipo $La_{1-x}Sr_xBO_3$ (B = Cr, Mn, Fe, Co) são as vacâncias nos sítios do oxigênio (XU *et al*, 2009; CHERRY *et al*, 1995; ANDERSON *et al*, 1992; BELZNER *et al*, 1992). A Figura 2.5 mostra uma representação esquemática da formação de vacâncias no sítio do oxigênio em uma perovskita.

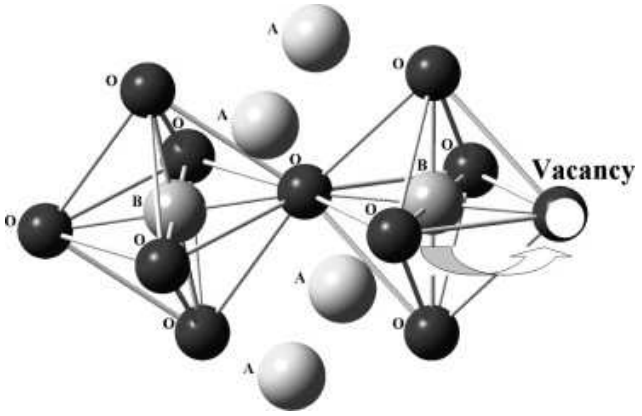


Figura 2.5. Representação esquemática da formação de vacâncias em uma estrutura do tipo perovskita.

Por conta da similaridade dos raios iônicos, os dopantes mais utilizados para o sítio A são metais do grupo dos alcalinos terrosos, como cálcio e o estrôncio, que agem como aceptores de elétrons, enquanto que os dopantes mais comuns para o sítio B são magnésio, ferro, cobalto, níquel e cobre, produzindo, dessa forma, vacâncias no sítio do oxigênio, em virtude da carga do dopante ser menor (BOUKAMP *et al*, 2003; TAO *et al*, 2003). Em alguns casos, entretanto, especialmente para otimização das propriedades catalíticas das perovskitas, são utilizados metais nobres como a prata, o outro e o rutênio como dopantes (ATHAWALE *et al*, 2010; KAMILOV *et al*, 2007). A Tabela 2.2 apresenta os valores de condutividade de algumas cromitas de lantânio puras e dopadas.

A condução desses materiais pode ser explicada a partir da formação de pares Cr^{3+}/Cr^{4+}. Este comportamento semicondutor é majoritário através de um mecanismo de condução envolvendo radicais com carga positiva, chamados polarons, amplamente discutido por vários autores (IANOS *et al.*, 2008; BARISON *et al.*, 2007; QUEENEVILLE *et al.*, 2001). A condutividade das perovskitas dopadas com estrôncio além de receber a influência da temperatura, também é influenciada pela densidade e microestrutura, composição e outras propriedades estruturais.

Tabela 2.2. Valores de condutividade eletrônica de algumas cromitas de lantânio puras e dopadas.

Composição	Condutividade Eletrônica (S/cm)	Composição	Condutividade Eletrônica (S/cm)
$LaCrO_3$	0,34 (700ºC) 1 (1000ºC)	$La_{0,7}Sr_{0,3}Cr_{0,5}Co_{0,5}O_3$	58 (700ºC)
$LaCr_{0,9}Mg_{0,1}O_3$	3 (1000ºC)	$LaCr_{0,6}Ni_{0,45}O_3$	26 (700ºC)
$La_{0,9}Sr_{0,1}CrO_3$	14 (1000ºC)	$La_{0,85}Sr_{0,15}CrO_3$	21,8 (1000ºC)
$La_{0,95}Sr_{0,05}CrO_3$	2,3 (700ºC)	$La_{0,87}Sr_{0,1}Cr_{0,95}Cu_{0,05}O_3$	23,9 (1000ºC)
$La_{0,95}Sr_{0,05}Cr_{0,5}Co_{0,5}O_3$	63 (700ºC)	$La_{0,85}Sr_{0,15}Cr_{0,98}Cu_{0,02}O_3$	32,5 (1000ºC)
$La_{0,8}Ca_{0,2}CrO_3$	7,1 (700ºC) 35 (1000ºC)	$La_{0,9}Sr_{0,1}Cr_{0,95}V_{0,05}O_3$	9,7 (1000ºC)
$La_{0,8}Ca_{0,2}Cr_{0,8}Fe_{0,2}O_3$	9,2 (700ºC)	$La_{0,87}Sr_{0,15}Cr_{0,95}V_{0,05}O_3$	19,9 (1000ºC)
$La_{0,8}Ca_{0,2}Cr_{0,8}Ni_{0,2}O_3$	18 (700ºC)	$La_{0,9}Sr_{0,1}Cr_{0,9}Mg_{0,05}V_{0,05}O_3$	15,2 (1000ºC)
$La_{0,8}Ca_{0,3}CrO_3$	18 (700ºC)	$La_{0,95}Sr_{0,05}Cr_{0,85}Mg_{0,1}V_{0,05}O_3$	12,9 (1000ºC)
$La_{0,7}Ca_{0,3}Cr_{0,8}Co_{0,2}O_3$	45 (700ºC)	$La_{0,87}Sr_{0,1}Cr_{0,935}Cu_{0,05}Co_{0,015}O_3$	25,6 (1000ºC)
$La_{0,7}Ca_{0,3}Cr_{0,5}Co_{0,5}O_3$	85 (700ºC)	$La_{0,85}Sr_{0,15}Cr_{0,935}V_{0,05}Co_{0,015}O_3$	22,9 (1000ºC)
$La_{0,8}Sr_{0,3}CrO_3$	15 (700ºC)	$La_{0,9}Sr_{0,1}Cr_{0,92}V_{0,05}Co_{0,03}O_3$	12,8 (1000ºC)

2.3.1.2. Estabilidade Térmica

Tanto os defeitos estruturais apresentados pela perovskita, quanto a dopagem desses materiais, afetam o seu coeficiente de expansão térmica (CET). Esse fator é extremamente importante na escolha de materiais para SOFC, pois os ciclos de funcionamento desses dispositivos envolvem vários períodos de aquecimento e resfriamento, o que pode ocasionar falhas entre os componentes da célula a combustível ou ainda o aparecimento de fissuras e rachaduras em um dos componentes.

A adição de um dopante pode alterar significativamente o CET de uma perovskita. FERGUS *et al.* (2004), ao avaliar a influência do tipo de dopagem nos valores CET de cromitas de lantânio através da interpolação de dados obtidos na literatura e comparação dos mesmos

com a zircônia estabilizada com ítria (YSZ), descobriram que dopantes como estrôncio e cálcio provocam o aumento do CET, sendo que o estrôncio é mais efetivo, pois é necessário uma menor quantidade do mesmo para que o CET se equipare ao YSZ. Uma célula a combustível deve ser construída com materiais compatíveis termicamente, permitindo assim uma melhor adesão entre o eletrodo e o eletrólito (SINGAHL *et al.*, 2000).

Outro fator que influencia a estabilidade térmica das cromitas de lantânio é a pressão parcial de oxigênio. Isso ocorre por conta do equilíbrio entre os pares iônicos Cr^{3+}/Cr^{4+}. Uma vez que o Cr^{+3} (0,0615 nm) é maior do que o Cr^{+4} (0,055 nm), podemos concluir que, em ambientes mais redutores (com menores pressões de oxigênio), ocorre uma pequena expansão da perovskita. Sendo assim, a natureza redutora ou oxidante do ambiente pode ser um fator importante na estabilidade térmica da perovskita (MORI *et al.*, 2001).

Outros dopantes podem ser utilizados para moderar a expansão térmica do material. Por exemplo, cobalto, níquel, ferro, manganês, cobre e zinco podem diminuir o aumento da expansão térmica de cromitas de lantânio dopadas com cálcio em ambientes redutores (AMSTRONG *et al.*, 1996). A adição de pequenas quantidades de níquel em cromitas de lantânio dopadas com estrôncio em ambientes redutores pode aumentar a expansão térmica do material, enquanto que a adição de cobre causa o efeito contrário.

A importância do CET para a escolha de materiais para SOFCs envolve a avaliação da compatibilidade térmica dos mesmos, bem como a manipulação dos fatores que o influenciam. Diversos estudos têm sido feitos com esse fim, desde o estudo das relações entre a expansão térmica do material e os defeitos estruturais (LARSEN *et al.*, 1997), bem como o estudo do estresse térmico gerado pela exposição desses materiais a um gradiente de concentração de oxigênio. A Tabela 2.3 mostra alguns valores de CET para várias cromitas de lantânio puras e dopadas.

Tabela 2.3. Valores de CET de algumas cromitas de lantânio puras e dopadas (SINGAHL *et al.*, 2000).

Composição	Coeficiente de expansão térmica (x 10^{-6}/ºC)	Composição	Coeficiente de expansão térmica (x 10^{-6}/ºC)
$LaCrO_3$	9,5	$La_{0,7}Sr_{0,3}Cr_{0,2}Co_{0,8}O_3$	19
$LaCr_{0,9}Ni_{0,1}O_3$	10,1	$La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{0,5}Co_{0,5}O_3$	19
$LaCr_{0,8}Ni_{0,2}O_3$	11,2	$La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{0,8}Co_{0,2}O_3$	14,5
$LaCr_{0,7}Ni_{0,3}O_3$	11,8	$La_{0,87}Sr_{0,1}Cr_{0,95}Cu_{0,05}O_3$	9,81
$LaCr_{0,9}Mg_{0,1}O_3$	9,5	$La_{0,85}Sr_{0,15}Cr_{0,98}Cu_{0,02}O_3$	9,91
$La_{0,9}Sr_{0,1}CrO_3$	10,7	$La_{0,9}Sr_{0,1}Cr_{0,93}Mg_{0,05}Cu_{0,02}O_3$	9,61
$La_{0,65}Ca_{0,35}CrO_3$	10,8	$La_{0,9}Sr_{0,1}Cr_{0,95}V_{0,05}O_3$	9,87
$La_{0,8}Ca_{0,2}Cr_{0,9}Co_{0,1}O_3$	11,1	$La_{0,9}Sr_{0,1}Cr_{0,92}V_{0,05}Co_{0,03}O_3$	10,4
$LaCr_{0,9}Co_{0,1}O_3$	13,1	$La_{0,85}Sr_{0,15}Cr_{0,95}V_{0,05}O_3$	10
$LaCr_{0,8}Co_{0,2}O_3$	14,6	$La_{0,9}Sr_{0,1}Cr_{0,9}Mg_{0,05}V_{0,05}O_3$	9,64
$LaCr_{0,6}Co_{0,4}O_3$	18,7	$La_{0,95}Sr_{0,05}Cr_{0,85}Mg_{0,1}V_{0,05}O_3$	9,22
$LaCr_{0,2}Co_{0,8}O_3$	20,9	$La_{0,85}Sr_{0,15}Cr_{0,935}V_{0,05}Co_{0,015}O_3$	10,5

2.3.2. Métodos de preparação

Na síntese de materiais cerâmicos, conhecer e determinar a influência das propriedades do sólido na utilização como eletrodos em SOFC se torna uma tarefa imprescindível, para que a eficiência do material seja otimizada. O método de preparação, o grau de pureza do material, o tamanho de partícula, a temperatura de sinterização, dentre outros, são parâmetros importantes para os materiais que serão utilizados como eletrodos.

Os materiais cerâmicos podem ser preparados por diversas técnicas, de acordo com as propriedades requeridas para o produto final. Essas técnicas podem ser agrupadas em três categorias principais (MONTEIRO *et al.*, 2005):

1) Reações em fase sólida – Consiste em aquecer uma mistura sólida, a elevadas temperaturas, promovendo a difusão dos átomos ou íons entre si ou entre as partículas sólidas. Dentre as técnicas de reações em fase sólida, o método cerâmico é o mais utilizado.

2) Reações em fase líquida – Consiste na obtenção de um precursor sólido a partir da mistura homogênea dos reagentes em escala molecular, através da solubilização dos mesmos em um solvente adequado. Como exemplos de reações em fase líquida temos: sol-gel; *spray-drying*; coprecipitação, etc.

3) Reações em fase gasosa – Consiste na obtenção de sólidos inorgânicos a partir de precursores em fase gasosa que são incorporados aos substratos. As principais técnicas que envolvem esse tipo de reação são a CVD (Deposição química a vapor) e a CVT (Transporte químico a vapor), ambas utilizadas para a obtenção de monocristais.

Entretanto, algumas dessas metodologias possuem a desvantagem de serem demoradas, pois necessitam de várias etapas de preparo, além de necessitarem de equipamentos caros e de operação relativamente complexa. Uma metodologia adequada para a síntese desses materiais deve ser relativamente simples e econômica, em relação ao material utilizado. Dentre as técnicas de síntese de materiais cerâmicos que se enquadram nessas características temos o método de combustão e o método do citrato (também chamado método de Pechini ou método sol-gel).

2.3.2.1. Método de Combustão

O método de combustão é uma excelente técnica para a preparação de materiais micro ou nano cristalinos devido ao seu baixo custo, alto rendimento e facilidade na obtenção de óxidos com elevada pureza. Uma vez que a mistura dos reagentes ocorre em nível molecular e em solução, pode-se obter o produto final na forma de pó com alta homogeneidade, uma vez que ocorre a vaporização de boa parte das impurezas durante o processo de combustão.

O processo promove a formação de sólidos nanoparticulados altamente cristalinos no estado recém sintetizado, não necessitando calcinações subseqüentes para eliminação de impurezas ou mesmo formação do produto final (McKITTIRICK *et al.*, 1999; CHANDRAMOULI *et al.*, 1999). A reação de combustão tem sido bastante aplicada para a obtenção de vários materiais cerâmicos, como aluminatos, ferritas, cromatos, zirconatos, óxidos e outros, além de ser bastante utilizada para a fabricação de supercondutores e catalisadores. Também conhecida como “Self-propagating Combustion Synthesis” (SPCS), a síntese por combustão foi

primeiramente utilizada por Kingsley e Patil (TAS *et al.*, 2000), para a preparação de produtos de α-Al_2O_3 com elevada pureza.

O método de combustão oferece vantagens sobre outras técnicas utilizadas para a obtenção de produtos nanoparticulados por utilizar a energia liberada pelo aquecimento de uma reação redox altamente exotérmica, auto-sustentável e bastante vigorosa. Os precursores geralmente usados neste método são: o nitrato do metal (oxidante) e um combustível orgânico (redutor), como Ureia, glicina, α-alanina ou carboidrazida, entre outros (EL-SHEIKH *et al*, 2010; BERGER *et al*, 2007; McKITTIRICK *et al.*, 1999; PENG *et al.*, 2004; ZYCH *et al.*, 2001). A hidrazina também tem sido utilizada como combustível com a vantagem de prevenir possíveis contaminações com carbono.

A reação tem início em temperaturas relativamente baixas, em torno de 300ºC, sendo que a mistura inicial se decompõe, desidrata e inflama após cerca de 3 a 5 minutos, liberando grande quantidade de gases para formar um produto altamente poroso (McKITTIRICK *et al.*, 1999). A energia liberada pela reação pode aquecer o sistema a temperaturas superiores a 1500ºC. O produto obtido na forma de pó é geralmente homogêneo, de alta pureza e possui maior área superficial quando comparado ao método cerâmico.

O mecanismo da reação de combustão é bastante complexo e parâmetros como tipo de combustível, razão combustível:oxidante, temperatura de ignição e quantidade de água na mistura precursora podem influenciar nas propriedades do produto obtido (McKITTIRICK *et al.*, 1999).

Em geral, um bom combustível deve reagir de forma não violenta, produzindo gases não tóxicos (N_2, CO_2 e H_2O), tornando esse um processo ambientalmente limpo. Quanto maior a quantidade de gases eliminados durante a reação, maior a desintegração dos aglomerados, e o processo atinge temperaturas mais elevadas formando produtos com regiões micro e nanoporosas.

As principais vantagens do método de combustão são: a simplicidade do processo e a energia relativamente baixa para iniciar a reação, além de ser um método direto de síntese de sólidos inorgânicos.

2.3.2.1.1. Influência da Temperatura na Síntese de Combustão

As propriedades dos materiais cerâmicos sintetizados pelo método de combustão, como tamanho de cristalito, morfologia, coeficiente de expansão térmica, formação de aglomerados, dentre outras, são fortemente influenciadas pela temperatura de chama gerada durante a síntese, que é determinada pela quantidade e tipo de combustível utilizado.

A temperatura de chama de uma mistura reacional pode ser influenciada pela composição do combustível utilizado. BECK *et al.* (2001), ao analisarem diferentes composições de reagentes precursores e agentes combustíveis na síntese de $SrTiO_3$, determinaram que, para misturas altamente reativas (com agentes altamente combustíveis ou quantidades altas de agente combustível), a influência da temperatura de chama é pequena. Já para misturas pouco reativas, a temperatura de chama tem influência fundamental nas características do material, com o aparecimento de impurezas em menores temperaturas.

A cristalinidade da amostra também pode ser afetada pela temperatura de chama. Segundo KAUS *et al.* (2006), caso a temperatura de combustão não alcance a de cristalização, o sólido formado será não-cristalino; já quando a temperatura de chama é alta o suficiente para alcançar a temperatura de cristalização, o curto tempo de chama e a evolução dos gases durante a reação limita o crescimento da partícula e o grau de aglomeração.

Um outro fator intimamente ligado a temperatura de combustão é a quantidade de gases liberados. McKITTRICK *et al.* (1999), ao sintetizar materiais luminescentes utilizando diversos agentes combustíveis, determinaram que a maior quantidade de gases liberados ocorre com o uso do combustível carboidrazida, fazendo com que a reação alcance temperaturas superiores a 1800ºC, produzindo materiais com menores tamanhos de cristalito.

A temperatura de calcinação também pode ser um fator determinante para as características do material. BANSAL e ZHONG (2006), ao sintetizar diversas perovskitas utilizando glicina como agente combustível, observaram que, com o aumento da temperatura de calcinação de 700 para 1100°C, ocorre um aumento no tamanho de partícula de 12 para 50 nm. Esse fenômeno pode ser decorrente de uma pré-sinterização da amostra. Ainda segundo os autores, numa temperatura de calcinação de 1000 ºC teríamos um material com potencial para a utilização em SOFC, mesmo com um aumento no tamanho de partícula.

O tempo de combustão, bem como a temperatura máxima de chama durante a reação, são fatores importantes que determinam o tamanho médio do cristalito. De modo geral, o crescimento dos cristalitos é mais favorecido quanto maior for o tempo e a temperatura de combustão. Um aumento excessivo da temperatura pode provocar uma pré-sinterização da amostra, gerando maiores tamanhos de cristalito.

2.3.2.1.2. Influência do Combustível na Síntese de Combustão

O tipo de combustível é um parâmetro bastante importante na síntese por combustão, uma vez que deve agir como um agente complexante, com uma boa homogeneização com os íons do material, gerando uma reação não violenta. Geralmente, os agentes combustíveis utilizados na síntese de combustão são, em sua maioria, agentes quelantes, com grupos carboxila, carbonila ou amina em sua estrutura. A energia de combustão deve ser suficiente para formar óxidos, mas também não deve ser muito alta, sob o risco de formação de aglomerados.

BERGER *et al.* (2007) estudaram a reação de combustão para manganitas de lantânio com vários agentes combustíveis (glicina, alanina, Ureia e semioxamazida), com propriedades diferentes, como calor de combustão e temperatura de decomposição, e duas razões agente combustível:metais precursores. Em seus resultados, eles observaram uma grande influência do tipo de combustível na temperatura de formação da fase desejada e na morfologia do material. As amostras sintetizadas com alanina como agente combustível apresentaram as maiores áreas superficiais, ressaltando o efeito da formação de gases durante a reação na porosidade do material.

HWANG *et al.* (2004) também estudaram a síntese de materiais cerâmicos utilizando vários agentes combustíveis (Ureia, glicina, alanina, carbohidrazina e ácido cítrico). Como podemos observar na Tabela 2.4, a glicina e a alanina, por possuírem maiores calor de combustão e temperatura de decomposição, podem eventualmente produzir queimas incompletas, com geração de resíduo.

Tabela 2.4. Propriedades de alguns propelentes, segundo HWANG *et al.* (2004).

Propriedades	Propelentes				
	Alanina	**Glicina**	**Carbohidrazida**	**Ureia**	**Ácido cítrico**
Massa molecular (g/mol)	80,1	90,1	75,1	60,1	192,1
Calor de combustão (kJ/g)	18,2	13,0	12,6	10,5	10,2
Temperatura de decomposição (°C)	314	262	153	135	175

De acordo com a medição da temperatura de combustão feita por HWANG *et al*. (2004), os autores verificaram que a reação com a Ureia produz uma maior quantidade de gases, com uma menor temperatura máxima de reação (785ºC) quando comparado com os outros propelentes, que alcançam temperaturas superiores a 1000ºC. Isto favorece a formação de materiais cerâmicos com alta cristalinidade em escala nanométrica. Além disso, como podemos observar na Figura 2.5, a Ureia possui uma temperatura de ignição relativamente baixa (165ºC), com uma perda de massa mais lenta em comparação com os outros propelentes. A temperatura de iniciação é um parâmetro intrínseco ao tipo de combustível utilizado, pois ela é extremamente dependente do complexo formado entre os reagentes durante a reação de combustão.

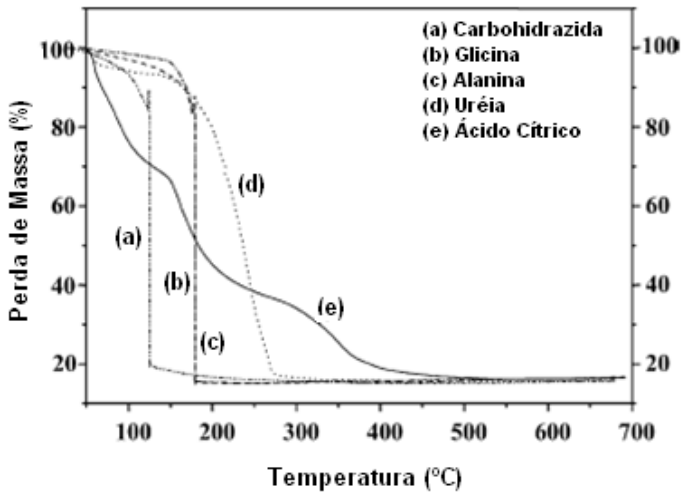


Figura 2.5. ATG do precursor preparado pelo método da combustão utilizando diferentes combustíveis (HWANG *et al*., 2004).

A influência do agente combustível na síntese de materiais pela reação de combustão está intimamente relacionada com a sua temperatura de combustão. De acordo com SEGADAES *et al.* (1998), esse fator está relacionado a valência do combustível, de acordo com a teoria do propelente. Dessa forma, a Ureia, com um número de oxidação +6, seria um agente combustível mais apropriado para as reações de combustão em comparação a outros reagentes, como por exemplo, a glicina (com número de oxidação +9).

A influência do agente combustível na reação de combustão também foi investigada por IANOS *et al.* (2008), ao sintetizar cromitas de lantânio dopadas com estrôncio. Primeiramente, foi investigada a reatividade de cada um dos reagentes precursores (os nitratos de cada metal) com os propelentes utilizados. Com isso, foi concluído que a glicina se mostra mais reativa para os nitratos de lantânio e de estrôncio, enquanto que a Ureia mostrou ser o propelente mais adequado para o nitrato de cromo.

Em seguida, a síntese da cromita de lantânio foi feita pelo método de combustão utilizando Ureia, glicina e uma mistura dos dois (na proporção de 3 moles de glicina para 5 moles de Ureia) como agentes combustíveis, sendo observado que a reação com a Ureia foi menos violenta e exotérmica, em comparação com a mistura dos propelentes e a glicina (a mais violenta dos três). Além disso, o tipo de combustível utilizado influenciou diretamente no tamanho médio de cristalito dos produtos formados. Após calcinação à 1000ºC durante 1 hora, a amostra sintetizada com glicina apresentou o menor tamanho de cristalito, seguido pela sintetizada com Ureia.

Outro trabalho envolvendo cromitas de lantânio do tipo $La_{1-x}Sr_xCrO_3$ ($0 \leq x \leq 0,3$) foi desenvolvido por YANG *et al.* (2000), que sintetizaram esses materiais utilizando glicina como agente combustível, na proporção de 2 moles para cada mol dos metais precursores. Os pesquisadores, através da análise dos pós obtidos via Microscopia Eletrônica de Transmissão, observaram que a síntese com glicina apresentou partículas aglomeradas, com tamanho médio de partícula de 30 nm. De acordo com resultados obtidos na literatura, a combustão com glicina, por ser extremamente violenta e rápida, proporciona a formação de partículas maiores.

Usualmente, os agentes combustíveis mais utilizados na síntese por combustão são a Ureia e a glicina. Entretanto, nos últimos anos, outros reagentes têm sido utilizados na síntese de perovskitas pelo método de combustão. RASHAD *et al* (2011), ao sintetizar cromitas de lantânio dopadas com samário e estrôncio, utilizou três aminas como possíveis agentes combustíveis: tri-etanolamina (TEA), n-butilamina (NBA) e etilenodiamina (EDA). De acordo com

os resultados obtidos através da Microscopia Eletrônica de Transmissão, os pesquisadores observaram uma maior formação de aglomerados na amostra sintetizada com etilenodiamina como agente combustível, e uma menor formação de aglomerados na amostra sintetizada com tri-etanolamina. Essa mudança na microestrutura nos materiais sintetizados pode ser explicada através das reações de combustão dos reagentes utilizados.

$$2\ (OHCH_2CH_2)_3N + 16{,}5\ O_2 \longrightarrow 12\ O_2 + N_2 + 15\ H_2O$$

$$2\ CH_3(CH_2)_3NH_2 + 13{,}5\ O_2 \longrightarrow 8\ O_2 + N_2 + 11\ H_2O$$

$$H_2NCH_2CH_2NH_2 + 4\ O_2 \longrightarrow 2\ O_2 + N_2 + 4\ H_2O$$

A partir das reações acima, os pesquisadores concluíram que a formação de grande quantidade de aglomerados no material sintetizado com etilenodiamina se deve a pouca formação de gases na reação de combustão, o que remete ás características ideais para uma boa síntese de combustão descritas anteriormente.

A quantidade utilizada de agente combustível também é um fator extremamente importante para a síntese de combustão, uma vez que a estequiometria da reação também se altera. Este fator foi investigado por PUROHIT *et al.* (2001), ao sintetizar óxido de cério utilizando diferentes proporções molares de glicina. Através das reações estequiométricas para cada razão molar de glicina e dos dados termodinâmicos, os pesquisadores calcularam as temperaturas teóricas de chama para cada reação. O gráfico gerado por esses cálculos encontra-se na Figura 2.6.

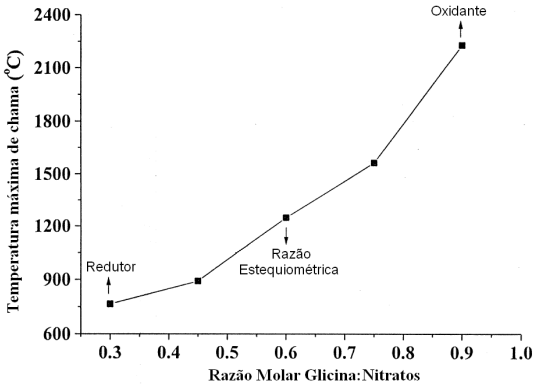


Figura 2.6. Variação da Temperatura máxima de chama de acordo com a razão molar glicina:nitratos (PUROHIT *et al*, 2001).

Observando a Figura 2.6 verificamos que a temperatura de chama aumenta de acordo com o aumento da razão molar glicina:nitrato. Isso resultou em produtos com maiores tamanhos

de cristalito e diminuição da área superficial, resultado da pré-sinterização da amostra durante a combustão. Dessa forma, chegou-se a conclusão de que a proporção molar que apresentava a composição menos oxidante alcançou resultados mais promissores.

Outro trabalho envolvendo combustão com glicina foi realizado por DESHPANDE *et al.* (2003), que estudou a influência da quantidade do agente combustível na síntese de cromitas do tipo $La_{0,8}Sr_{0,2}CrO_3$. Os pesquisadores observaram que a síntese por combustão resultava em materiais com áreas superficiais menores em comparação a outras técnicas de preparo, com nenhuma diferença significativa em relação a quantidade de agente combustível. Além disso, foi observado que a temperatura de ignição independe da quantidade de propelente adicionada, uma vez que esse fenômeno ocorre no exato momento em que o calor gerado pela reação ultrapassa as perdas de energia ocasionadas pelo aquecimento do ar, por exemplo. No caso, a temperatura de ignição é uma característica intrínseca da reação.

O tipo de propelente a ser utilizado em uma síntese por combustão é um fator extremamente importante para a otimização das propriedades do produto final. Um bom agente combustível deve proporcionar uma reação não violenta, com uma grande produção de gases, resultando num material cerâmico poroso e com um menor tamanho médio de cristalito. A quantidade de agente combustível também é um fator a se considerar, uma vez que, com uma quantidade mínima necessária, obtém-se uma entalpia de reação baixa, fazendo com que a combustão ocorra em temperaturas mais moderadas.

2.3.2.1.3. Influência do pH na Síntese de Combustão

A influência do pH na síntese de materiais cerâmicos pelo método de combustão ainda é um campo a ser explorado. Pouquíssimos pesquisadores analisaram a influência do pH nas reações de combustão.

GUO *et al.* (2006) sintetizaram $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ utilizando ácido cítrico como propelente. Os autores estudaram a influência da concentração do propelente e do pH de síntese, ajustando o pH da solução com NH_4OH. Os autores concluíram que pHs entre 0,5 – 1,5 aumentam a temperatura de ignição e reduzem a temperatura de chama, resultando em partículas ultrafinas. Valores de pH acima de 3 podem promover precipitações, comprometendo a formação da fase. A variação de pH entre 0,5 - 1,5 não afeta a sinterabilidade, que foi considerada boa a 1300 ºC/ 2h, obtendo-se materiais com cerca de 40% de porosidade. O excesso de ácido cítrico na

solução pode acarretar a formação de $MnCO_3$, sendo que em torno de 1,5 mol de ácido por mol de nitrato é uma concentração limitante para a reação de síntese. Quando a proporção de ácido cítrico varia entre 0,5 e 1,5 o tamanho de partícula varia de 50 a 100 nm.

Recentemente, THOMAS *et al*. (2011) estudaram a influência do pH em cromitas de lantânio dopadas com estrôncio, a partir dos nitratos precursores e utilizando glicina como agente combustível. O pH foi ajustado para 3 valores (3, 2 e 1) adicionando ácido nítrico à solução, e os pós sintetizados foram calcinados a 500ºC durante 5 horas. Ao analisar os pós calcinados obtidos, os pesquisadores observaram o aparecimento de uma fase secundária formada especificamente por $SrCO_3$, que provavelmente se originou da reação entre o $Sr(NO_3)_2$ e o CO_2 formado pela combustão do agente combustível:

$$Sr(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O \longrightarrow SrCO_3 + 2\ HNO_3$$

Já em pH = 2, a intensidade da fase secundária de $SrCO_3$ foi menor. Os autores atribuíram esse comportamento à dissociação do grupo carboxílico da glicina, que é maior em pH maiores, o que altera a estrutura molecular do agente combustível, dificultando a formação de quelatos entre a molécula de glicina e os íons precursores, afetando, dessa forma, a formação da perovskita e a cristalização do material formado.

2.3.3. Método de Pechini (Citrato)

Também conhecido como método do precursor polimérico, o método do citrato, desenvolvido por PECHINI (1967) permite obter grande quantidade de óxidos metálicos na forma de pó com controle estequiométrico e uma ótima reprodutibilidade. Esta técnica também tem sido bastante utilizada devido ao seu baixo custo e versatilidade. Dentre as vantagens desse método está a possibilidade de preparar composições complexas (óxidos mistos) com boa homogeneidade, em temperaturas relativamente baixas.

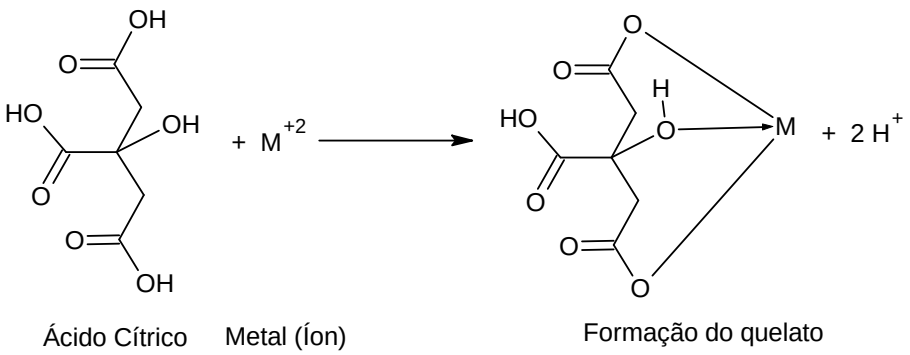
O método consiste na formação de uma resina polimérica obtida pela reação entre um ácido a-hidroxicarboxílico, sendo o ácido cítrico (AC) o mais utilizado, dentre outros como ácido lático ou ácido glicólico, com diversos precursores catiônicos para formar um complexo. Na presença de um álcool polihidroxílico (etilenoglicol – EG), os quelatos reagem para formar ésteres orgânicos e água como produtos (KODAIRA *et al.*, 2003). Quando a mistura é aquecida, ocorre a poliesterificação, conduzindo a uma solução homogênea, onde os íons metálicos estão

uniformemente distribuídos na matriz orgânica. A solução é aquecida para a remoção do excesso de solvente, formando uma resina sólida intermediária. O óxido de estequiometria desejada é obtido após secagem e calcinação da resina sólida intermediária em temperaturas relativamente baixas. Um diagrama esquemático das etapas do método de Pechini encontra-se na Figura 2.7.

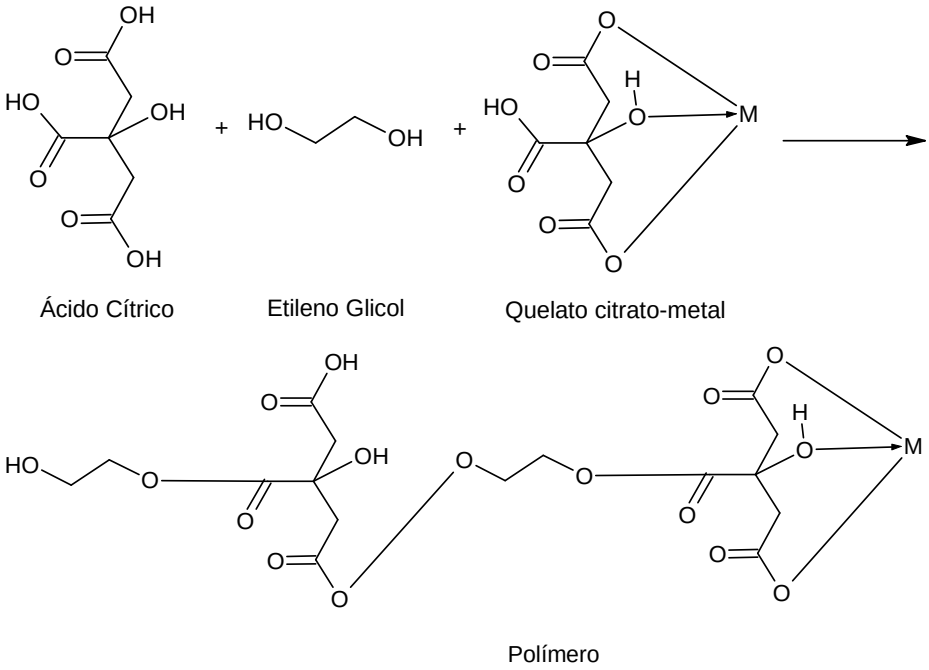
O ácido cítrico possui a função de coordenação dos íons metálicos, enquanto que o etilenoglicol é o solvente para a polimerização, com formação de uma resina polimérica (WORAYINGYONG *et al.*, 2008). Fatores como razão AC:EG, tipo de sal precursor, ácido complexante utilizado e sua concentração molar, fonte de aquecimento e pH da solução precursora são determinantes para a obtenção do produto final (HERNÁNDEZ *et al.*, 2002).

O método do citrato é de fácil implementação, baixa contaminação, pode ter uma temperatura de síntese relativamente baixa, com obtenção de pós nanométicos e sem problema de difusão. Porém os reagentes são relativamente caros, pode ocorrer formação de pós aglomerados, tem um difícil controle estequiométrico e uma solução muito estável. O sucesso da síntese por citrato depende muito dos parâmetros que influenciam na obtenção desses materiais com boas propriedades morfológicas. Por conta disso, nos últimos anos vários pesquisadores tem adaptado o método desenvolvido por Pechini, através da utilização de outros agentes quelantes e solventes, resultando em outros métodos derivados desse, como, por exemplo, o método do EDTA (SHAO *et al*, 2000; PAGNAER *et al.*, 2005; DOUY, 2001; DING *et al.*, 2008) e o método sol-gel (da CONCEIÇÃO, 2011; CHEN *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2009).

1ª Etapa – Formação do quelato ácido cítrico - metal



2ª Etapa – Polimerização



3ª Etapa – Formação da matriz polimérica

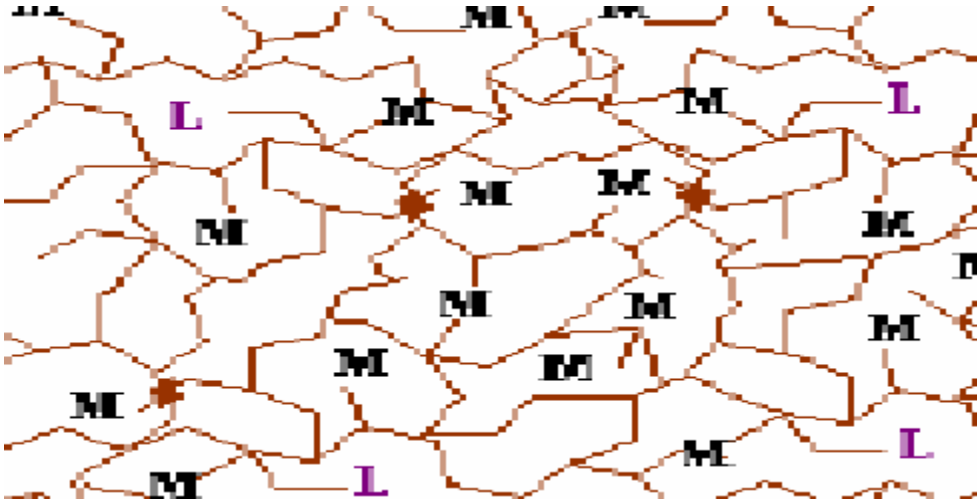


Figura 2.7. Etapas da reação de polimerização do metal, ácido cítrico e etilenoglicol (GAOKE *et al.*, 2006).

2.3.3.1. Influência dos reagentes na síntese pelo método de Pechini

A razão entre os reagentes precursores e os reagentes formadores do gel é um parâmetro fundamental para a obtenção de materiais com características ideais para a utilização em SOFC, especialmente no que diz respeito ao processo de quelação e esterificação com o íon metálico.

ZHUGALKINA *et al*. (1998) sintetizaram cromitas de lantânio através do método de Pechini utilizando álcool polivinílico como agente quelante em várias concentrações. Os pesquisadores observaram que o aumento da quantidade do agente quelante gerava outras fases (provavelmente óxido de cromo) oriundas de reações paralelas. A temperatura de síntese mostrou-se também um fator relevante na formação de uma única fase. Outro trabalho que utilizou álcool polivinílico foi o realizado por FENG *et al*. (2011), que estudaram a influência da quantidade de grupos hidroxila na formação de perovskitas do tipo $LaFeO_3$. Os autores observaram que altas razões metais/grupos hidroxila (M^{+n}/-OH = 4:1) levam a formação de fases secundárias do tipo LaO_2CO_3, que desaparece completamente quando a amostra é calcinada à 600ºC. Entretanto, quando a quantidade de agente quelante é aumentada (especialmente quando M^{+n}/OH^- = 2:1), há formação de uma fase única e razoavelmente cristalina mesmo sem calcinação, o que corrobora a necessidade de uma quantidade adequada de agente quelante para uma melhor formação do material cerâmico.

O tipo de agente quelante utilizado também é um fator importante. LEE *et al.* (2008) estudaram o efeito do solvente (etilenoglicol ou 2-methoxietanol) e do agente quelante (acetilacetona, ácido cítrico ou EDTA) na síntese de cromitas de lantânio dopadas com estrôncio, variando a razão solvente/agente quelante entre 1 e 7. Os autores concluíram que a melhor combinação entre solvente e agente quelante seria o etilenoglicol e o ácido cítrico, respectivamente. Além disso, houve a formação de fases secundárias do tipo $SrCrO_4$ para razões baixas de solvente/agente quelante, sendo que, em razões maiores, as fases secundárias se encontravam em menor quantidade. Isso mostra a necessidade de uma concentração relativamente alta de solvente e agente quelante para a complexação dos íons metálicos, permitindo assim a calcinação dos materiais em temperaturas mais baixas, favorecendo a obtenção de produtos com partículas nanométricas e com maiores áreas superficiais.

LIU *et al.* (2000) estudaram a influência da composição do estrôncio na síntese de perovskitas do tipo $La_{1-x}Sr_xCrO_3$ (x = 0,0 – 0,5), utilizando ácido cítrico como agente quelante.

Os autores observaram a formação de fase secundária em amostras com composições maiores de estrôncio. Além disso, foi observado, através de XPS, um decréscimo na proporção entre os íons Cr^{+3}/Cr^{+6} com o aumento da composição de estrôncio, provavelmente devido à formação de vacâncias em sua estrutura com a adição do dopante. Essa modificação na razão entre os íons reduzidos e oxidados do cromo afetou diretamente a condutividade do material, onde as amostras com maiores composições de estrôncio atingiram os maiores valores.

BERGER *et al.* (2004) estudaram a influência da quantidade de Sr nas características de cobaltitas de lantânio sintetizadas pelo método de Pechini, utilizando ácido maleico como agente quelante. Ao sintetizarem perovskitas do tipo $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ com x = 0,1; 0,2 e 0,3, em pH controlado com uma solução de amônia (pH = 7), os autores observaram um aumento do parâmetro de rede "c" com o aumento da concentração do dopante, com conseqüente diminuição dos outros parâmetros, causando uma pequena distorção no cristal. Esse fenômeno pode ser atribuído às diferenças de raio atômico entre o estrôncio e o lantânio. Além disso, foi observada uma diminuição da área superficial e um aumento do tamanho do cristalito com o aumento da concentração de estrôncio, indicando uma tendência de formação de aglomerados.

2.3.3.2. Influência do pH na síntese pelo método de Pechini

A variação do pH da solução precursora é um fator que influencia a morfologia do produto final, pois a variação da acidez ou da basicidade da solução pode interferir na concentração dos metais, além de influenciar no processo de complexação dos íons metálicos.

GUO *et al*. (2006) estudaram a síntese de cromitas de lantânio dopadas no sítio A (com estrôncio) e no sítio B (com níquel e cobalto), utilizando uma mistura de EDTA e ácido cítrico como agente complexante e quelante, em dois pHs diferentes (4,9 e 6,9). Os autores observaram a formação de uma segunda fase do tipo $SrCrO_4$ no pH mais alto, além de uma menor condutividade em comparação com a amostra obtida com pH mais ácido. A morfologia de ambas as amostras se mostrou bastante semelhante. De modo geral, soluções ácidas favorecem a formação de pós finos, com baixo grau de agregação, provavelmente decorrente do aumento de íons nitrato, enquanto que em soluções básicas, a baixa velocidade de decomposição favorece a aglomeração (PATHAK *et al.*, 2002).

XU *et al.* (2006) também estudaram a influência do pH na síntese de materiais cerâmicos pelo método de Pechini. Os pesquisadores analisaram o material obtido utilizando

ácido cítrico no pH padrão da solução (pH = 1,5) e ajustado a 7 com uma solução de amônia. Com o ajuste do pH, a coloração das resinas mudou bruscamente, passando de escura (a pH = 1,5) a branca (a pH = 7). Além disso, o ajuste de pH interferiu na temperatura de formação da fase, aumentando-a de 1200 para 1300ºC. De acordo com os autores, o ajuste do pH aumentou a estabilidade do complexo íon metálico-ácido cítrico, melhorando a homogeneização da mistura reacional. Entretanto, o aumento do pH provocou um retardamento na formação do pó cerâmico.

2.4. Sinterização

A sinterização é um processo no qual pós com estrutura cristalina ou não, recebem tratamento térmico, no qual a temperatura de processamento é geralmente acima da metade da temperatura de fusão do material. Este processo cria uma alteração na estrutura microscópica do elemento base. Sua finalidade é obter uma peça sólida coerente. É o método mais antigo para a fabricação de cerâmicas, especialmente de tijolos, telhas, pisos, azulejos e utensílios. A sinterização de pós é também largamente aplicada na produção de refratários, polímeros, metais e de alguns tipos de materiais compósitos.

A sinterização é um fenômeno de caráter universal. Ela ocorre, por exemplo, quando partículas de no máximo poucas centenas de micrometros de diâmetro encontram-se em estreito contato e a temperatura do ambiente é suficientemente alta para produzir a união por coalescência, isto é, pela fusão de superfícies adjacentes.

Muitas vezes as partículas em contato podem ser até milimétricas, mas se a temperatura do ambiente ultrapassar o ponto de fusão de algumas partículas, ocorrerá a sinterização pela formação de uma fase líquida. Em ambas as situações para que a sinterização ocorra é necessário que o sistema de partículas esteja o mais empacotado possível e que os vazios existentes entre elas sejam também, no máximo, micrométricos.

O fenômeno da sinterização pode ser explicado da seguinte maneira: incialmente ocorre um rearranjo inicial das partículas metálicas, cujos pontos de contato aumentam com a temperatura sem que, nessa fase inicial, ocorra qualquer contração de volume e apenas com pequena influência na difusão superficial. À medida que aumenta a temperatura, ocorre um aumento da densidade, acompanhado de um progressivo fechamento dos vazios; finalmente, mediante uma difusão nos contornos dos grãos, desaparecem os últimos vazios arredondados e isolados.

O efeito da temperatura de sinterização nas propriedades de materiais cerâmicos do tipo perovskita foi estudado por DURAN *et al.* (2004). Ao sinterizarem amostras do tipo $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{0,8}Mg_{0,2}O_3$, os autores observaram que o processo ocorre em duas etapas: na primeira, que ocorre a uma temperatura de 1220ºC, há a formação de uma pequena fase líquida, correspondente a fase do tipo $SrCrO_4$; e na segunda etapa, que ocorre a temperatura de 1420ºC, há um rearranjo estrutural das partículas metálicas, formando, assim, a fase desejada.

WANG *et al.* (2009) também analisaram a influência da temperatura de sinterização em materiais do tipo $La_{0,7}Ca_{0,3}Cr_{0,97}O_3$ sintetizados pelo método de citrato. Em seu trabalho, os autores observaram um aumento na densidade relativa do material e no tamanho dos grãos obtidos com o aumento da temperatura de sinterização no intervalo de 1050 a 1250ºC durante 5 horas, sendo que a 1300ºC não houve alteração desses parâmetros, o que indica a total sinterização do material na temperatura de 1250ºC.

PATRA *et al.* (2009) também analisaram a influência da temperatura de sinterização nas propriedades físicas dos materiais, ao sintetizar cerâmicas do tipo $La_{0,8}Sr_{0,2}CrO_3$ pelo método de combustão. Os pesquisadores observaram que o aumento da temperatura de sinterização provoca um aumento da densidade do material, além de um aumento do raio médio e uma maior distribuição dos poros, o que indica a eliminação dos poros de menor raio conforme a temperatura de sinterização aumenta. THOMAS *et al*. (2011) observaram o mesmo comportamento ao estudar a influência da temperatura de calcinação nas propriedades de cromitas de lantânio dopadas com estrôncio ($La_{0,8}Sr_{0,2}CrO_3$) pelo método de combustão, utilizando glicina como agente combustível, alcançando um máximo na densidade relativa à uma temperatura de 1650ºC para as amostras calcinadas a 1000 e 1200ºC.

A quantidade de dopante adicionada em um material cerâmico pode alterar significativamente a sua temperatura de sinterização. YANG *et al.* (2000) estudaram esse fenômeno ao sintetizar materiais do tipo $La_{1-x}Sr_xCrO_3$ ($0 \leq x \leq 0,3$) pelo método de combustão. Os pesquisadores relacionaram a variação da retração linear e da densidade relativa dos materiais sinterizados a 1550ºC durante 4 horas, de acordo com a composição do dopante. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 2.8.

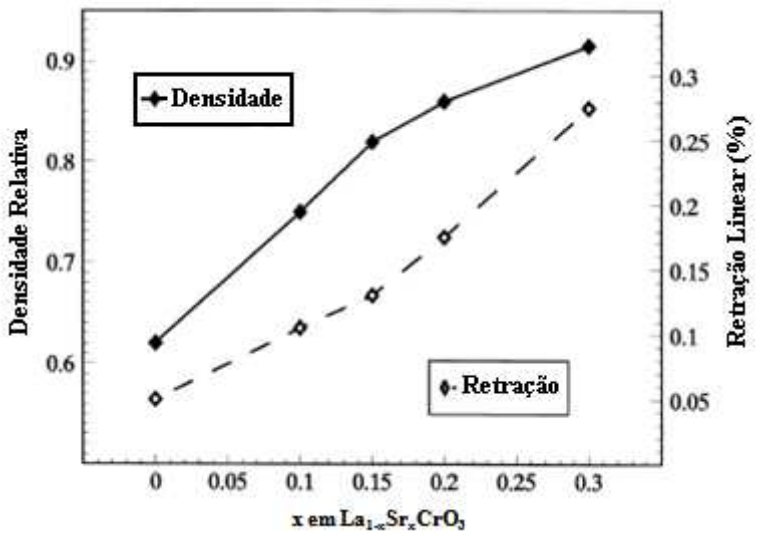


Figura 2.8. Influência do dopante na retração linear e na densidade relativa das amostras sinterizadas de $La_{1-x}Sr_xCrO_3$ (YANG *et al*., 2000)

Como os autores observaram no gráfico, ocorre um aumento linear da retração e da densidade relativa conforme o aumento da quantidade do dopante na estrutura da perovskita, devido a formação de impurezas do tipo $SrCrO_4$, que, por possuir uma temperatura de fusão menor (1300ºC), promove a sinterabilidade do material, decompondo-se em seguida na presença de um ambiente oxidante, a temperaturas mais altas: $2\ SrCrO_4 \rightarrow 2\ SrCrO_3 + O_2$

No caso, essa decomposição explica o não-aparecimento dessa fase no DRX desse material.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Preparação dos materiais

Um dos objetivos iniciais é avaliar os vários métodos de preparação de cromitas de lantânio, não dopadas e dopadas com estrôncio e bário. Sendo assim, para este trabalho foram selecionados três métodos de preparo: método de combustão, e dois derivados do método de Pechini (método do citrato e do EDTA). A descrição desses métodos encontra-se a seguir, bem como as técnicas de caracterização utilizadas.

A Tabela 3.1 mostra os reagentes utilizados na síntese das cromitas de lantânio dopadas com estrôncio e bário.

Tabela 3.1. Características dos reagentes utilizados nas sínteses.

Reagentes	Fórmula Molecular	Pureza (%)	Origem
Nitrato de Lantânio	$La(NO_3)_3.6H_2O$	99,0	Vetec
Nitrato de Cromo	$Cr(NO_3)_3.9H_2O$	97,0	Vetec
Nitrato de Estrôncio	$Sr(NO_3)_2$	99,0	Vetec
Nitrato de Bário	$Ba(NO_3)_2$	99,0	Vetec
Glicina	NH_2CH_2COOH	98,5	Vetec
Ureia	$CO(NH_2)_2$	99,8	Vetec
Ácido Cítrico	$C_6H_8O_7$	99,5	Vetec
EDTA	$C_{10}H_{16}N_2O_8$	99,0	Vetec
Hidróxido de Amônio	NH_4OH	28 – 30	Vetec

3.1.1. Preparação dos pós

3.1.1.1. Método de Combustão

Os nitratos metálicos foram misturados em proporção adequada, sobre uma chapa de aquecimento com temperatura de 80ºC, até a formação de um gel, em seguida foi adicionado o combustível (ureia ou glicina), e misturado até que se tivesse uma fase homogênea. Após a formação da solução homogênea, esta mistura reacional foi levada a mufla a qual se encontrava previamente aquecida à 300ºC, para que ocorresse a reação de combustão. Após a reação de combustão, a amostra foi retirada e resfriada em temperatura ambiente. Em seguida, a amostra foi calcinada a 800ºC por 6 horas em fluxo de ar. O fluxograma representando esse método de síntese encontra-se na Figura 3.1.

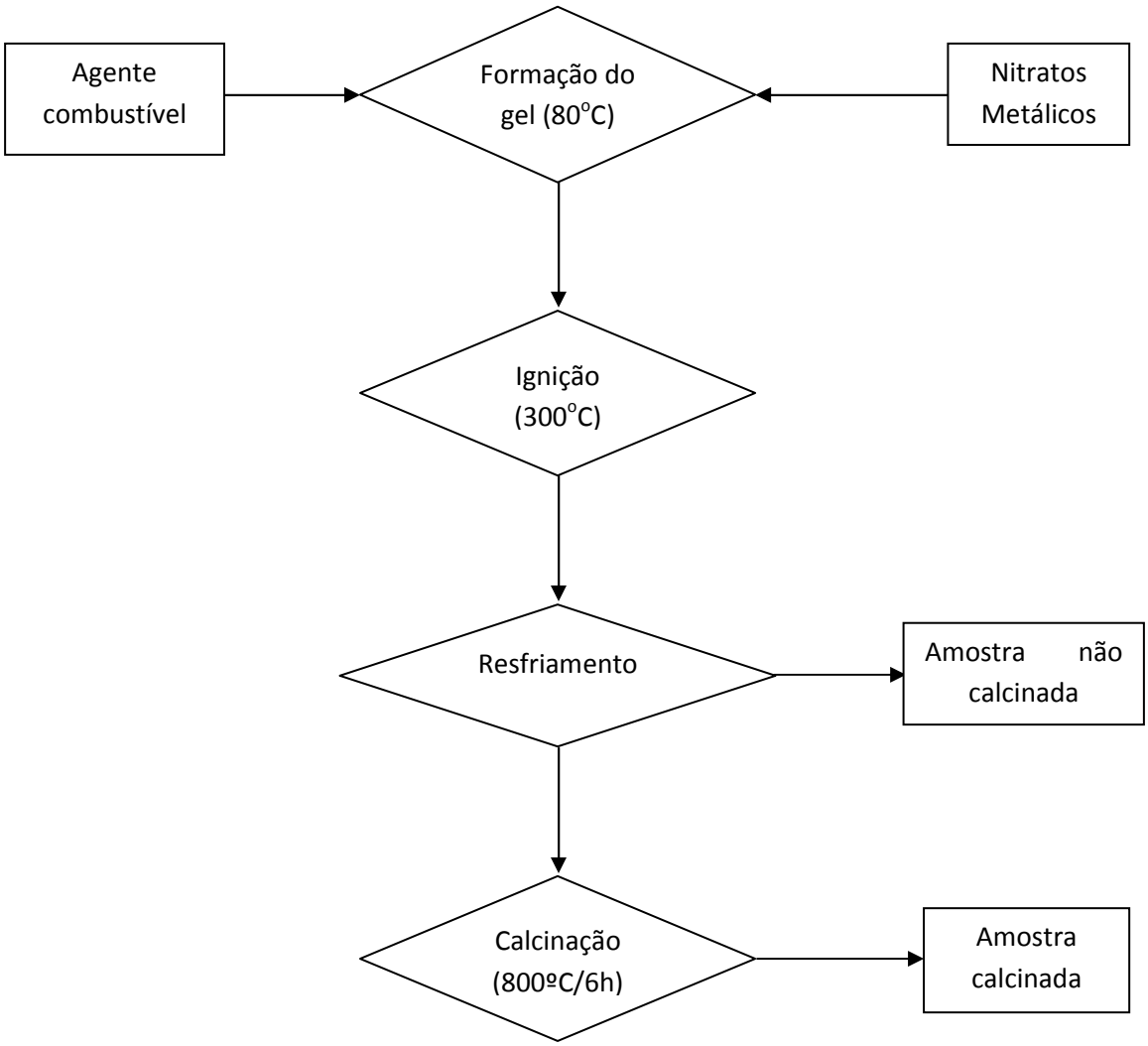


Figura 3.1. Fluxograma da síntese dos pós pelo método de combustão.

O cálculo da quantidade de combustível utilizada na síntese por combustão é baseado na seguinte expressão $\sum n_i \cdot v_i = 0$, onde n_i é o número de mols dos nitratos e do combustível (ureia ou glicina) e v_i é o número de oxidação dos respectivos reagentes (AVGOUROPOULOS *et al.*, 2003; RINGUEDE *et al.*, 2001; MARINHO *et al.*, 2007). A Tabela 3.2 mostra os números de oxidação para os reagentes utilizados na síntese.

Tabela 3.2. Número de oxidação dos reagentes utilizados.

Reagente	Número de Oxidação
$Cr(NO_3)_3 \cdot 9\ H_2O$	-15
$La(NO_3)_3.\ 6\ H_2O$	- 15
$Sr(NO_3)_2$	- 10
$Ba(NO_3)_2$	- 10
$CO(NH_2)_2$	+ 6
$C_2H_5NO_2$	+ 9

Inicialmente, para as amostras não-dopadas, foram adotadas as seguintes proporções molares de agente combustível:metais: 2:1, 4:1 e 6:1. Uma vez determinada a melhor proporção de acordo com os resultados obtidos por DRX, foram sintetizadas as amostras dopadas com estrôncio e bário. A identificação utilizada para as amostras sintetizadas é apresentada na Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Identificação das amostras sintetizadas pelo método de combustão.

Nomenclatura	Composição (Fórmula Molecular)	Agente combustível
LCG	$LaCrO_3$	Glicina
LCU	$LaCrO_3$	Ureia
LSCG	$La_{0,7}Sr_{0,3}CrO_3$	Glicina
LSCU	$La_{0,7}Sr_{0,3}CrO_3$	Ureia
LBCU	$La_{0,7}Ba_{0,3}CrO_3$	Glicina
LBCG	$La_{0,7}Ba_{0,3}CrO_3$	Ureia

3.1.1.2. Método do Citrato

Os respectivos sais de nitrato nas composições adequadas são solubilizados, juntamente com a quantidade adequada de ácido cítrico, em água destilada. Em seguida, a solução é aquecida a 80ºC, sob agitação constante, até a formação de um gel. O gel é então aquecido inicialmente a 110ºC por 20h, e depois a 200ºC por 2h. O material obtido foi então submetido a uma temperatura de 800ºC, sob fluxo de ar, durante 6 horas, para calcinação. O fluxograma representativo para essa síntese encontra-se na Figura 3.2.

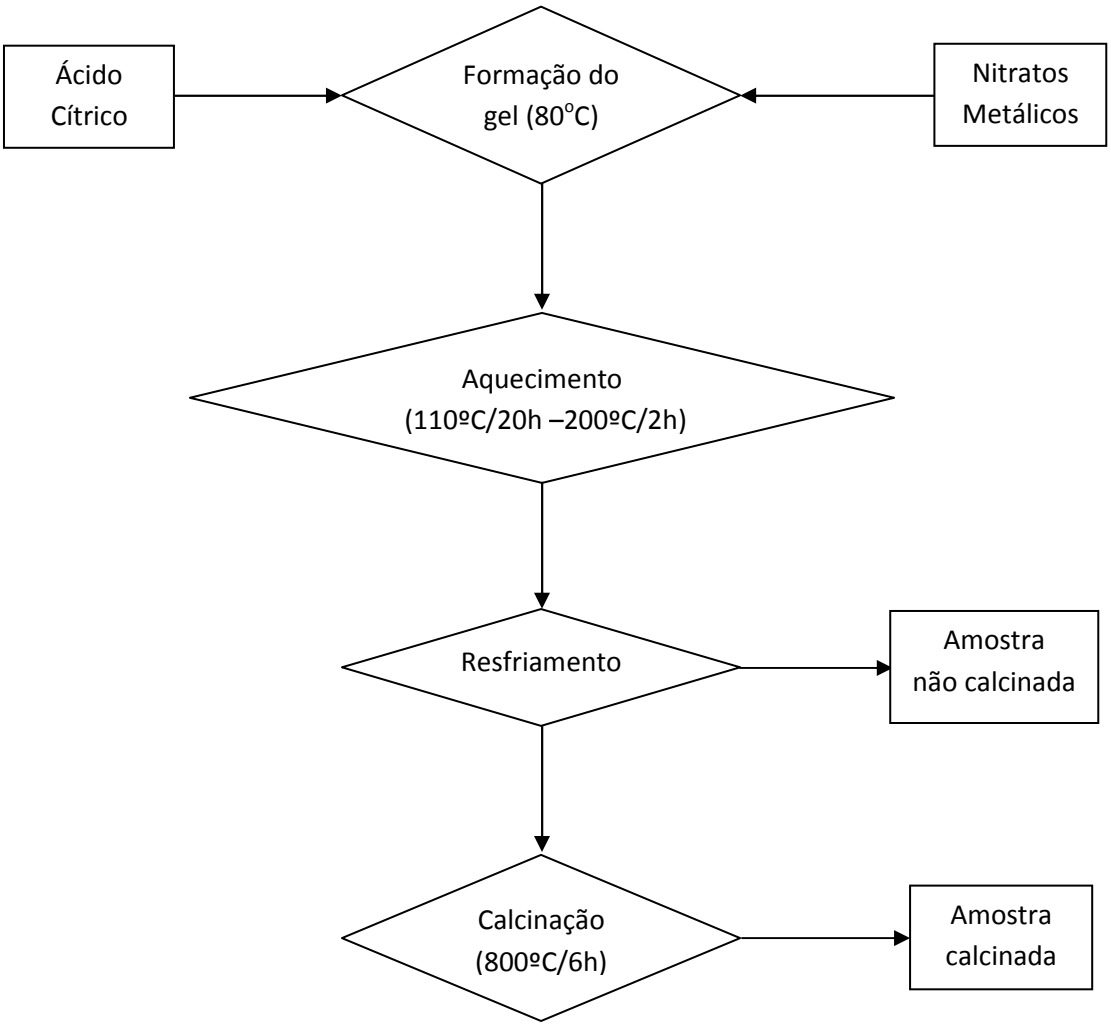


Figura 3.2. Fluxograma da síntese dos pós pelo método do citrato.

Da mesma forma que na síntese de combustão, foi feito um estudo da quantidade ideal de ácido cítrico a ser utilizada, utilizando como base as cromitas não-dopadas. Foram adotadas as seguintes proporções molares de ácido cítrico:metais: 1:1, 2:1 e 4:1. Uma vez determinada a melhor proporção de acordo com os resultados obtidos por DRX, foram sintetizadas as amostras

dopadas com estrôncio e bário. A identificação utilizada para as amostras sintetizadas é apresentada na Tabela 3.4.

Tabela 3.4. Identificação das amostras sintetizadas pelo método do citrato.

Nomenclatura	Composição (Fórmula Molecular)	Proporção ácido cítrico:metais
LCCit11	$LaCrO_3$	1:1
LCCit21	$LaCrO_3$	2:1
LCCit41	$LaCrO_3$	4:1
LSCCit	$La_{0,7}Sr_{0,3}CrO_3$	1:1
LBCCit	$La_{0,7}Ba_{0,3}CrO_3$	1:1

* - determinada a partir da análise das amostras não-dopadas.

3.1.1.3. Método EDTA

Os respectivos sais de nitrato nas composições adequadas são solubilizados, em uma solução básica (NH_4OH 1 M) de EDTA, adicionando em seguida o ácido cítrico. A proporção molar EDTA: ácido cítrico: metais precursores ao final deve ser de: 1:1,5:1. Em seguida, a solução é aquecida a 80ºC, sob agitação constante, até a formação de um gel. O gel é então aquecido inicialmente a 120ºC por 48h. O material obtido foi então submetido a uma temperatura de 800ºC, sob fluxo de ar, durante 6 horas, para calcinação. O fluxograma desse método de síntese encontra-se na Figura 3.3.

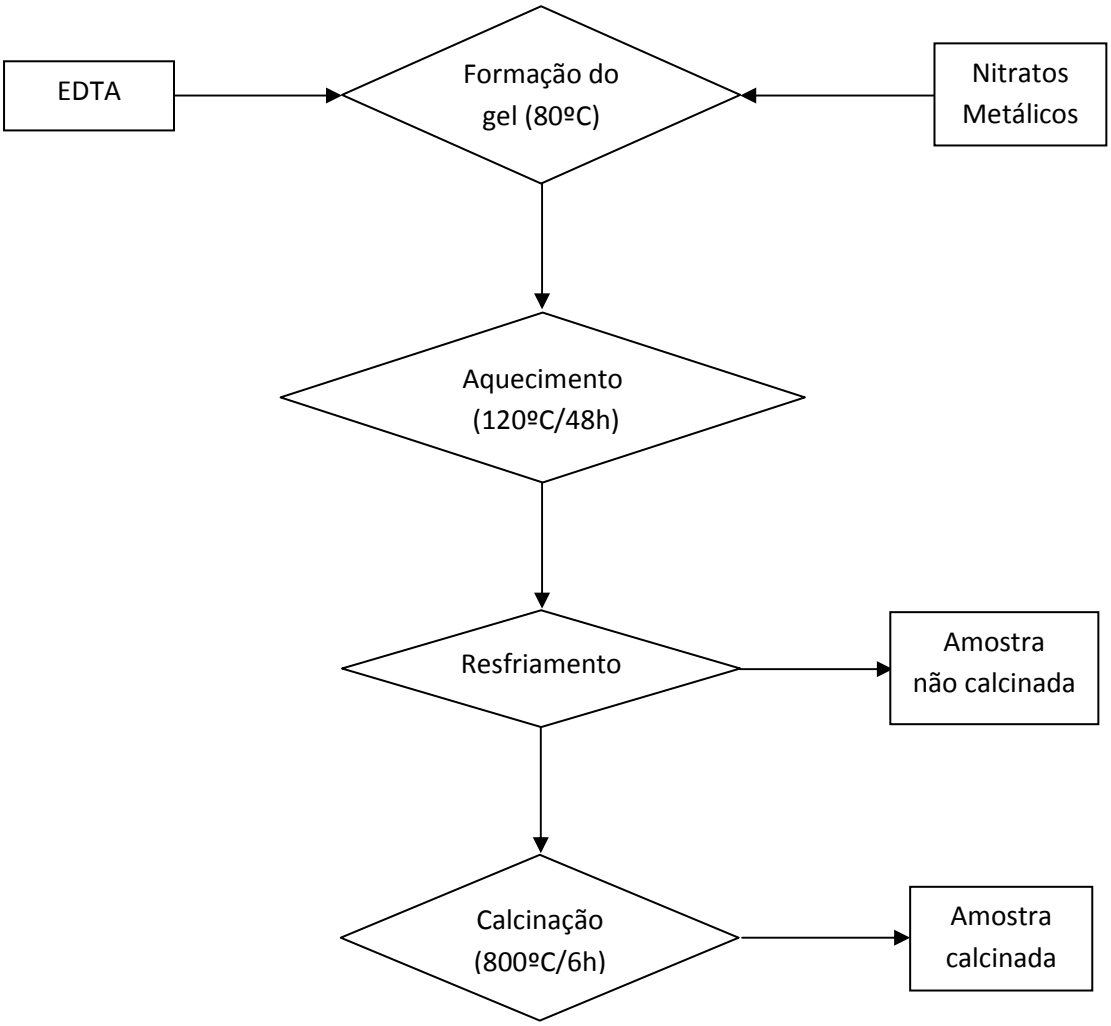


Figura 3.3. Fluxograma da Síntese dos pós pelo método EDTA

3.1.2. Preparação das Pastilhas

3.1.2.1. Compactação

A compactação dos pós das amostras de LSM sintetizadas por diferentes metodologias foi realizada numa prensa uniaxial, com uma carga de 4 ton. A medida de espessura e diâmetro das pastilhas foi realizada com micrômetro da marca *MITUTOYO.* Para a confecção das pastilhas, foi utilizado um molde da Perkin-Elmer cilíndrico de 13 mm de diâmetro.

3.1.2.2. Sinterização

As pastilhas resultantes de todas as amostras sintetizadas e compactadas foram sinterizadas em três temperaturas diferentes (1100, 1200 e 1300ºC) durante 6 horas, utilizando um forno JUNG acoplado a um programador do tipo N 1100, para estudar o efeito da temperatura de sinterização nas propriedades dos materiais.

3.2. Caracterização

3.2.1. Caracterização dos pós

3.2.1.1. Temperatura máxima de chama e tempo de ignição

Com o objetivo de avaliar a influência da temperatura e do tempo de chama da combustão na formação da fase na síntese por combustão, a temperatura foi medida utilizando um termopar inserido no meio reacional, enquanto a reação ocorria. Os dados coletados foram comparados com os cálculos termodinâmicos para cada reação.

3.2.1.2. Composição química

A composição química dos materiais sintetizados foi determinada pela técnica de Fluorescência de Raios X (FRX). As análises foram feitas no Núcleo de Catálise (NUCAT) da COPPE/UFRJ, num espectrômetro da marca RIGAKU, modelo RIX3100. Para a realização das análises, as amostras foram prensadas e a pastilha foi levada ao equipamento sem nenhum tratamento adicional.

3.2.1.3. Difração de Raios X

A caracterização das fases cristalinas presentes nos compostos formados foi feita através da técnica de difração de raios X (DRX), utilizando um Difratômetro *Rigaku Miniflex II* com tubo de Cu e monocromador, com velocidade de $2°min^{-1}$ e variação do ângulo de 10 a 90°. Os parâmetros de célula das perovskitas foram calculados através dos softwares

Unitcell/Fullprof. A partir dos difratogramas das amostras, o tamanho médio de cristalito foi calculado utilizando a Equação de Scherrer:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Onde:

d = tamanho de cristalito

λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética

β = largura na metade da altura do pico de difração escolhido

k = Constante que depende da forma das partículas (esfera = 0,94)

θ = ângulo de difração correspondente ao pico escolhido

A análise quantitativa das fases presentes foi feita através do método de Rietveld utilizando o software *Fullprof.*

3.2.1.4. Análise Térmica

As análises termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) foram conduzidas numa termobalança da marca *TA*, modelo *SDT Q600*. As amostras foram submetidas a aquecimento até 1000°C a uma taxa de 5°C/min sob atmosfera de 50 mL/min de ar sintético.

3.2.1.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise morfológica dos materiais sintetizados e calcinados foi conduzida num microscópio eletrônico de varredura da marca *JEOL JSM 6460LV*. A tensão de aceleração foi de 20kV, usando espalhamento de elétron secundário sob alto vácuo. As análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais/COPPE/UFRJ.

3.2.1.6. Análise Textural

As propriedades texturais das amostras (área específica e volume de poros) foram determinadas por fisissorção de N_2. A análise foi realizada em um equipamento ASAP 2400 da Micrometrics, no Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES). As amostras, após a pesagem, eram secas a 400°C sob vácuo. Em seguida, as amostras eram novamente pesadas e iniciava-se a análise, obtendo-se as isotermas de adsorção de N_2, em diferentes pressões parciais de N_2. A partir destes resultados, foi possível determinar a área específica pela teoria desenvolvida por BRUNAUER, EMMET e TELLER (1938), conhecido como método BET e o volume específico dos poros pelo método BJH.

3.2.1.7. Redução a Temperatura Programada (TPR)

Os perfis de redução termoprogramada dos sólidos foram obtidos em equipamento disponível no próprio laboratório. A análise foi realizada em equipamento convencional equipado com um detector de condutividade térmica (TCD), usando uma mistura de H_2/Ar, e Argônio puro como referência.

Cerca de 10 mg de fase ativa foram secas a 150°C por 30 min, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob fluxo de argônio na vazão de 30 mL/min. As amostras eram então resfriadas até a temperatura ambiente e realizada as redução até 1000°C, na taxa de 10 °C/min, sob fluxo de mistura 1,80% H_2/Ar (v/v) na vazão de 30 mL/min, monitorando-se a quantidade de hidrogênio consumido por detector de condutividade térmica.

3.2.2. Caracterização das Pastilhas

3.2.2.1. Difração de Raios X

A caracterização das fases presentes em cada uma das pastilhas sinterizadas foi feita utilizando a Difração de Raios X, nas mesmas condições utilizadas para os pós. Os parâmetros de célula das perovskitas foram calculados através dos softwares *Unitcell/Fullprof*. A partir dos difratogramas das amostras, o tamanho médio de cristalito foi calculado utilizando a Equação de

Scherrer. A análise quantitativa das fases presentes foi feita através do método do Rietveld utilizando o software *Fullprof.*

3.2.2.2. Análise Morfológica

A análise morfológica, da superfície externa e interna (através de um corte transversal) das pastilhas sinterizadas, foi conduzida num microscópio eletrônico de varredura da marca *HITACHI TM-1000*. A aceleração de voltagem foi de 20kV, usando elétron retroespalhado.

As pastilhas foram fraturadas tranversalmente através da utilização de um micromotor odontológico LB100 da Bentec, acoplado a um disco flexível diamantado da KSSORENSEN.

3.2.2.3. Densidade aparente e porosidade

As medidas de densidade aparente foram feitas utilizando o método de Arquimedes, que se baseia no princípio da ação de duas forças, o empuxo e o peso, quando um corpo é imerso em água. Esse princípio pode ser representado pela seguinte expressão:

$$\rho_A = \frac{M_s \text{ x } \rho_L}{M_u - M_i}$$

Onde:

ρ_A = densidade aparente (g/cm^3);

M_s = massa seca (g);

ρ_L = densidade do líquido na temperatura da medida (g/cm^3);

M_u = massa úmida (g);

M_i = massa imersa (g).

A partir dos valores de densidade obtidos foi calculada a porosidade dos materiais, utilizando a equação abaixo:

$$P = \frac{\rho_t - \rho_A}{\rho_t \text{ x } 100}$$

Onde:

P = porosidade (%)

ρ_t = densidade teórica (g/cm^3)

ρ_A = densidade aparente (g/cm^3)

A densidade teórica foi calculada a partir da seguinte expressão:

$$\rho_t = \frac{n \times A}{V \times N_{AV}}$$

Onde:

n = nº de átomos por célula unitária

A = massa atômica do elemento

V = volume da célula unitária

N_{AV} = nº de Avogadro (6,02 x 10^{23})

Os dados referentes a célula unitária para cada um dos materiais sintetizados foram obtidos através da observação das fichas cristalográficas do banco de dados JCPDS utilizadas na identificação das fases.

3.2.2.4. Condutividade elétrica

A condutividade elétrica das pastilhas foi medida utilizando um forno termoelétrico da marca MAITEC, acoplado a um multímetro Agilent 34420A, para as medidas de resistência elétrica. A unidade de medida de condutividade encontra-se na Figura 3.4.

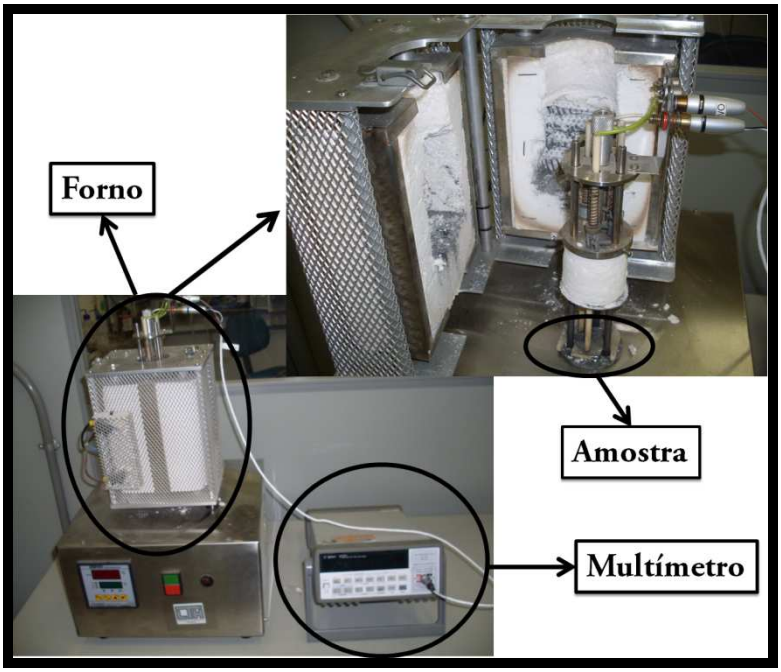


Figura 3.4. Unidade de medida de condutividade elétrica.

Para as medidas foi utilizado o método de duas pontas (ou de dois terminais), que é bastante comum e também de fácil utilização. Conhecendo-se com precisão as dimensões do material, pode-se fazer uma medida direta de sua resistividade elétrica de acordo com a equação abaixo, medindo-se a diferença de potencial e a corrente elétrica que flui através da amostra sob a ação de um campo elétrico *dc* aplicado (GIROTTO et. al., 2002).

$$\mathbf{R} = \frac{\rho \times \mathbf{l}}{\mathbf{A}}$$

Onde:

R = resistência elétrica do material (Ω);

ρ = resistividade ou resistência específica do material (Ω.cm);

l = espessura da amostra (cm);

A = área da seção transversal (cm^2);

Através dos valores de resistividade obtidos para cada material, foi calculada a condutividade, de acordo com a equação:

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

Onde:

σ = condutividade

Uma vez obtidos os valores da resistência elétrica (Ω.cm), foram calculadas a condutividade elétrica (S/cm) e a energia de ativação a partir da equação de Arrhenius linearizada:

$$\ln(\sigma . T) = \ln A - \frac{E_a}{R}\frac{1}{T}$$

Onde:

σ = condutividade

A = constante pré-exponencial

E_a = energia de ativação

R = Constante universal dos gases

T = temperatura (K)

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização dos Pós

4.1.1. Tempo e temperatura de ignição (Método de Combustão)

Com o objetivo de determinar alguns parâmetros termodinâmicos relacionados às reações de combustão, foi feito, através de um termopar inserido no meio reacional, o acompanhamento da temperatura do sistema de combustão em função do tempo de reação. De acordo com ZHANG *et al.* (1994), os fatores tempo e temperatura de chama da combustão são parâmetros importantes que controlam a formação da fase durante o processo de síntese e a temperatura da chama varia de acordo com a natureza do material e é principalmente determinada pela formação de fase intrínseca de cada sistema.

Os resultados obtidos através do acompanhamento térmico da reação para as amostras preparadas com ureia e glicina são apresentados nas Figuras 4.1 e 4.2. Podemos observar através dos gráficos que a queima utilizando ureia como agente combustível apresentou uma reação bem mais lenta que a queima com glicina. Esse comportamento favorece a combustão completa durante o processo de síntese, com maior formação de gases, o que contribui enormemente para a obtenção de materiais com alta porosidade, boa cristalinidade e formação de partículas nanométricas, como será apresentado a seguir.

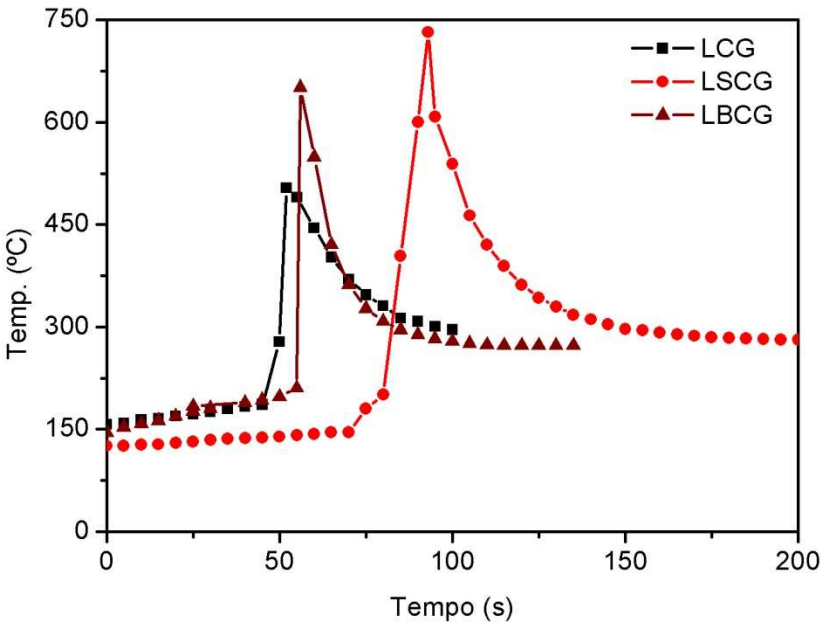


Figura 4.1. Medidas de temperatura de chama das reações de combustão utilizando glicina como agente combustível.

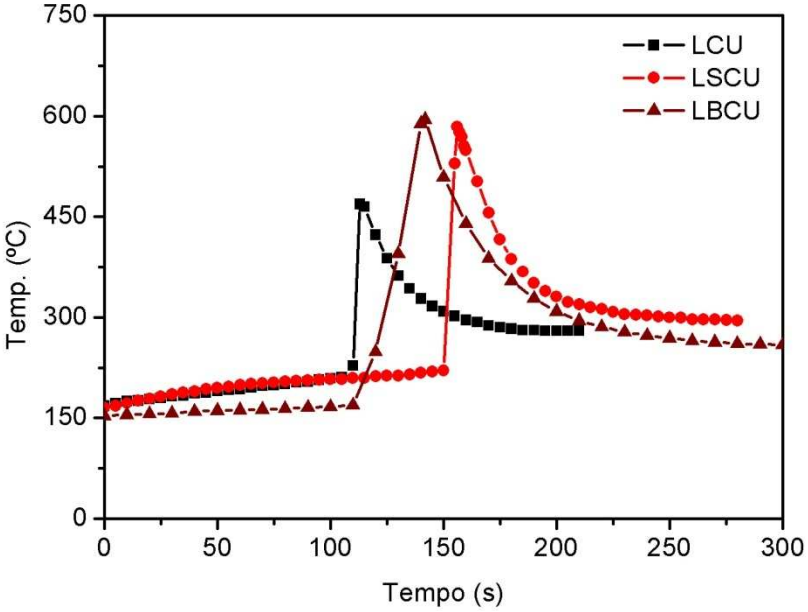


Figura 4.2. Medidas de temperatura de chama das reações de combustão utilizando ureia como agente combustível.

Quando a glicina é utilizada como agente propelente, temos uma reação de combustão bastante violenta, com temperaturas máximas de chama maiores. Essa reação violenta favorece uma combustão incompleta, o que gera maiores quantidades de resíduos orgânicos, com pouca quantidade de gases gerados, o que resulta na formação de estados aglomerados e conseqüentemente numa má formação da fase.

A escolha do combustível é extremamente importante na síntese de materiais cerâmicos, uma vez que o combustível deve reagir de forma não violenta, produzir a menor quantidade de gases tóxicos possível durante a reação e agir como um agente complexante, tendo uma boa homogeneização com os íons do metal. Os dados referentes as temperaturas máximas de chama e o tempo de ignição para cada amostra encontram-se na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Tempos de ignição e temperaturas máximas de chama obtidas para cada amostra.

Amostra	Tempo de Ignição (s)	Temp. Máx. de Chama (ºC)
LCU	113	469
LCG	52	504
LSCU	156	584
LSCG	93	732
LBCU	142	595
LBCG	56	651

Os resultados encontrados mostram um tempo de combustão bem menor para a glicina, corroborando com os resultados encontrados por HWANG *et al.* (2005), mostrando, assim, a influência do tipo de combustível na cinética de reação. A glicina, por possui calor de combustão e temperatura de decomposição maiores que da ureia, produz uma queima rápida e abrupta, levando, assim, a formação de aglomerados e impurezas decorrentes da queima incompleta dos reagentes.

4.1.2. Cálculos termodinâmicos (Método de Combustão)

Para avaliar a compatibilidade química entre os materiais que compõem a célula a combustível, o estudo das propriedades termodinâmicas de materiais do tipo perovskita para a sua utilização em SOFC se faz necessário. SAKAI e STOLEN (1995) estudaram, através de um calorímetro, a capacidade calorífica do $LaCrO_3$ na faixa de temperatura entre 298 e 1000 K, encontrando uma transição de fase em 536 K (transição estrutural de fase ortorrômbica para romboédrica – MOMIM *et al.*, 1991). SATOH *et al.* (1997) estudaram a capacidade calorífica de compostos do tipo $LnCrO_3$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Dy, Ho, Er, Y) em várias faixas de temperatura por diferentes métodos. ZHANHENG *et al.* (2006) estudaram a capacidade calorífica e a energia livre de Gibbs de cromitas não-dopadas de lantânio na faixa de temperatura entre 298 e 550 K.

Paralelamente às outras análises, foi executado um estudo termodinâmico, de caráter apenas estimativo, envolvendo as temperaturas máximas de chama para as perovskitas. Utilizando como materiais de estudo as amostras não-dopadas e dopadas, foram calculadas as entalpias de reação e as temperaturas de chama teóricas desses materiais, utilizando para isso dados termodinâmicos tabelados e as respectivas reações de combustão envolvidas.

De acordo com a teoria do propelente, e considerando como sub-produtos gasosos principais das reações de combustão N_2, CO_2 e H_2O, as reações de combustão envolvidas na produção das cromitas de lantânio não-dopadas e dopadas com estrôncio, respeitando a proporção molar do combustível:óxido metálico, podem ser descritas da seguinte forma:

$La(NO_3)_3 + Cr(NO_3)_3 + 5\ (NH_2)_2CO \rightarrow LaCrO_3 + 25\ H_2O + 8\ N_2 + 5\ CO_2$

$La(NO_3)_3 + Cr(NO_3)_3 + 3{,}33\ C_2H_5NO_2 \rightarrow LaCrO_3 + 23{,}33\ H_2O + 4{,}67\ N_2 + 6{,}67\ CO_2$

$0{,}7\ La(NO_3)_3 + 0{,}3\ Sr(NO_3)_2 + Cr(NO_3)_3 + 4{,}75\ (NH_2)_2CO \rightarrow La_{0,7}Sr_{0,3}CrO_3 + 22{,}70\ H_2O + 7{,}60\ N_2 + 4{,}75\ CO_2$

$0{,}7\ La(NO_3)_3 + 0{,}3\ Sr(NO_3)_2 + Cr(NO_3)_3 + 3{,}17\ C_2H_5NO_2 \rightarrow La_{0,7}Sr_{0,3}CrO_3 + 21{,}13\ H_2O + 4{,}44\ N_2 + 6{,}34\ CO_2$

Sabe-se que a entalpia de combustão pode ser expressa pelas seguintes equações (PUROHIT *et al.*, 2001):

$$\Delta H^0 = \left(\sum n\Delta H_f^0\right)_{produtos} - \left(\sum n\Delta H_f^0\right)_{reagentes}$$

$$\Delta H^{0} = \int_{298}^{T} \left(\sum nC_p\right)_{produtos} dT$$

onde n é o número total de moles, T é a temperatura máxima de chama, Cp é a capacidade calorífica e ΔH_f é a entalpia de formação dos compostos.

A partir dos dados termodinâmicos tabelados para cada um dos reagentes e dos produtos das reações (Tabela 4.2), foram calculadas as entalpias de combustão em função do tipo de agente combustível utilizado (Tabela 4.4).

Tabela 4.2. Dados termodinâmicos da literatura (PUROHIT *et al.*, 2001; NATROVSKY *et al.*, 2005; ZHANGHENG *et al.*, 2006)

Composto	ΔH^{o}_f (Kcal.mol^{-1})	C_p (cal.mol^{-1}. K^{-1})
Glicina	- 126,22	23,71
Ureia	- 79,71	22,26
O_2	0	5,92 + 0,00367 T
N_2	0	6,50 + 0,0010 T
CO_2	- 94,051	10,34 + 0,00274 T
H_2O	- 57,796	7,20 + 0,0036 T
$La(NO_3)_3$	- 299,8	
$Cr(NO_3)_3$	- 499,3	36,18
$Sr(NO_3)_2$	- 233,80	
$LaCrO_3$	- 18,25	39,877 + 2,032 x 10^{-3}T – 2,442 x $10^{5}T^{-2}$
$La_{0,7}Sr_{0,3}CrO_3$	- 69,31	

Para as cromitas de lantânio dopadas não foram encontradas na literatura as suas capacidades caloríficas. Por isso, os seus respectivos Cps foram estimados a partir do somatório dos valores de capacidade calorífica de cada um dos óxidos binários, de acordo com a expressão abaixo (SFEIR *et al.*, 2003):

$$C_{p,perovskita} = \sum x_i C_{p,óxidos\ binários}$$

Os coeficientes foram determinados a partir da estequiometria dos óxidos em relação as cromitas. As capacidades caloríficas encontradas na literatura para cada óxido binário utilizado, bem como o valor para a cromita dopada com estrôncio, encontram-se na Tabela 4.3. Para a

amostra dopada com bário não foi possível estimar os dados termodinâmicos devido a ausência de dados na literatura.

Tabela 4.3. Valores de C_p para cada óxido binário utilizado na determinação das capacidades caloríficas da amostra dopada (YOKOKAWA *et al.*, 1991) e o valor para a amostra dopada.

Composto	C_p (cal/K^{-1}. mol^{-1})
La_2O_3	$28,585 + 3,468 \times 10^{-3}T - 3,215 \times 10^{5}T^{-2}$
Cr_2O_3	$28,442 + 2,292 \times 10^{-3}T - 3,783 \times 10^{5}T^{-2}$
SrO	$12,086 + 1,544 \times 10^{-3}T - 2,607 \times 10^{5}T^{-2}$
$La_{0.7}Sr_{0.3}CrO_3$	$28,362 + 3,140 \times 10^{-3}T - 3,779 \times 10^{5}T^{-2}$

Os valores de temperatura de chama encontrados para cada reação, bem como os valores de entalpia de combustão calculados para as amostras não-dopada e dopada com estrôncio, encontram-se na Tabela 4.4. A partir das entalpias para os reagentes e produtos para cada reação de combustão, foi calculado o valor de ΔH^o para cada reação. Em seguida, a partir desses valores e das capacidades caloríficas de cada produto das reações descritas anteriormente, foi determinada a temperatura de chama teórica para cada reação.

Tabela 4.4. Valores de entalpia de combustão e temperatura de chama encontrados para cada amostra.

Amostra	Agente Combustível	Temp. máx. de chama (ºC)	ΔH^o (kcal/mol)	Temp. Teórica de chama (ºC)
$LaCrO_3$	Ureia	469	- 178,5	957
	Glicina	504	- 216,7	1125
$La_{0,7}Sr_{0,3}CrO_3$	Ureia	584	- 115,7	955
	Glicina	732	- 152,8	1048

As amostras preparadas com glicina como agente combustível alcançam maiores valores de entalpia de combustão e, conseqüentemente, maiores temperaturas de chama, o que se reflete nas maiores temperaturas medidas experimentalmente para essas amostras. Pelo fato da glicina apresentar maior temperatura de decomposição, resultando em reações mais vigorosas (e com temperaturas de chama maiores), as sínteses realizadas utilizando-a como agente combustível desprenderam maiores energias. Isto é observado mesmo quando analisamos as entalpias-padrão calculadas para os materiais dopados.

As temperaturas teóricas de chama calculadas foram maiores do que as temperaturas determinadas experimentalmente, o que já era esperado devido às perdas de energia, causadas pelo aquecimento do ar ou pela combustão incompleta dos reagentes. Estes resultados corroboram com os encontrados por PUROHIT *et al.* (2001) onde os autores calcularam, somente teoricamente, as temperaturas máximas de chama e os valores de entalpia em reações de síntese de óxido de cério via combustão utilizando glicina como combustível. SEGADAES *et al.* (1999) também efetuaram os mesmos cálculos teóricos, desta vez utilizando como agente combustível ureia em síntese de ZnO, também encontrando valores bastante parecidos com encontrados aqui. Em ambos os trabalhos, observou-se um aumento do tamanho médio do cristalito, redução da área específica e da sinterabilidade com o aumento da razão molar entre o agente combustível / metais. Vale lembrar que os valores de temperatura máxima de chama calculados anteriormente são apenas uma estimativa do comportamento termodinâmico de cada uma das reações, uma vez que as mesmas se processam em condições fora do estado de equilíbrio, servindo apenas para uma comparação relativa da termodinâmica da reação.

4.1.3. Composição Química

A composição química dos materiais a base de cromitas de lantânio, não-dopadas e dopadas com estrôncio e bário, preparados pelos métodos de combustão (com ureia e glicina como agentes combustíveis), citrato e EDTA, foi determinada através da Fluorescência de Raios X. Os teores mássicos (em relação ao óxido) e os teores molares reais das amostras sintetizadas com as proporções agente combustível:metais 2:1 (para as sintetizadas pelo método de combustão) e proporções ácido cítrico:metais 1:1 (para o método do citrato) encontram-se na Tabela 4.5.

Tabela 4.5. Composição química das amostras sintetizadas

Amostra	Experimental (% mássica do óxido)				Composição (Teórica)	Composição (Experimental)
	La_2O_3	Cr_2O_3	SrO	BaO		
LCU	63,567	36,433	-	-	$LaCrO_3$	$La_{0,90}Cr_{1,10}O_3$
LSCU	50,750	36,448	12,802	-	$La_{0,7}Sr_{0,3}CrO_3$	$La_{0,70}Sr_{0,30}CrO_3$
LBCU	50,004	35,990	-	14,006	$La_{0,7}Ba_{0,3}CrO_3$	$La_{0,73}Ba_{0,27}CrO_3$
LCG	62,589	37,411	-	-	$LaCrO_3$	$La_{0,91}Cr_{1,13}O_3$
LSCG	48,165	35,896	16,606	-	$La_{0,7}Sr_{0,3}CrO_3$	$La_{0,66}Sr_{0,34}CrO_3$
LBCG	51,620	33,655	-	14,725	$La_{0,7}Ba_{0,3}CrO_3$	$La_{0,76}Ba_{0,24}CrO_3$
LCCit	64,516	35,484	-	-	$LaCrO_3$	$La_{0,95}Cr_{1,06}O_3$
LSCCit	50,225	36,223	14,086	-	$La_{0,7}Sr_{0,3}CrO_3$	$La_{0,68}Sr_{0,32}CrO_3$
LBCCit	49,218	35,044	-	16,280	$La_{0,7}Ba_{0,3}CrO_3$	$La_{0,72}Ba_{0,28}CrO_3$
LCE	63,976	36,128			$LaCrO_3$	$La_{0,92}Cr_{1,08}O_3$
LSCE	49,688	36,366	13,946	-	$La_{0,7}Sr_{0,3}CrO_3$	$La_{0,68}Sr_{0,30}Cr_{1,07}O_3$
LBCE	47,106	32,977	-	19,917	$La_{0,7}Ba_{0,3}CrO_3$	$La_{0,65}Sr_{0,31}Cr_{1,03}O_3$

Podemos observar através dos dados que a estequiometria dos materiais sintetizados encontra-se bastante próxima do esperado. Houve uma pequena perda de bário nas amostras dopadas, provavelmente em virtude da segregação de bário nas rotas de síntese. As amostras não-dopadas apresentaram também uma pequena perda de lantânio, também decorrente da formação de óxidos e/ou segregação dos íons.

4.1.4. Análise Estrutural – Difração de Raios X

4.1.4.1. Método de Combustão

As amostras não-dopadas foram analisadas por Difração de Raios X para avaliar a influência da quantidade de agente combustível nas características estruturais do material, além de determinar a quantidade mínima necessária para uma combustão homogênea e completa dos nitratos precursores, garantindo, assim, uma estrutura cristalina bem definida. Os difratogramas obtidos para as amostras de $LaCrO_3$ (LCU e LCG) sintetizadas com ureia e glicina como agente combustível, com diversas razões molares agente combustível:metais precursores, encontram-se nas Figuras 4.3 e 4.4.

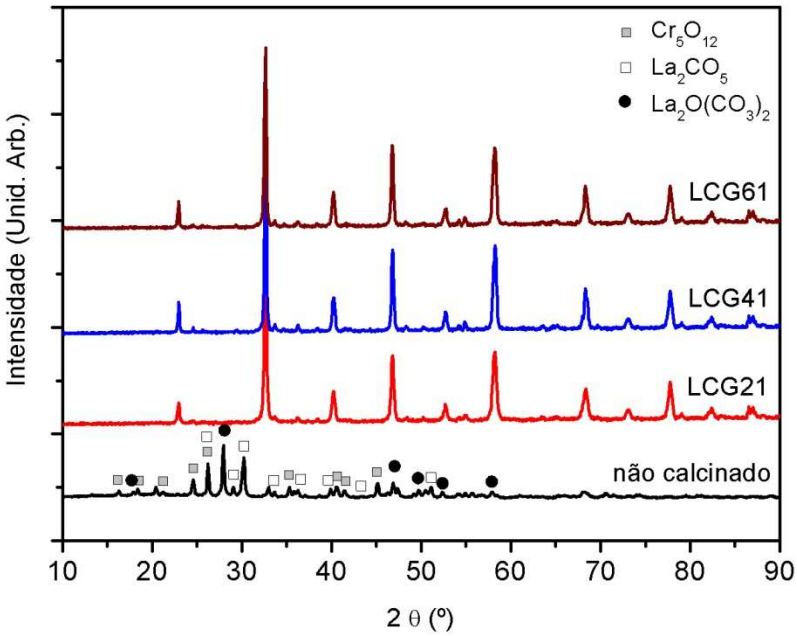


Figura 4.3. Difratogramas das amostras não-dopadas sintetizadas por combustão, utilizando glicina como agente combustível.

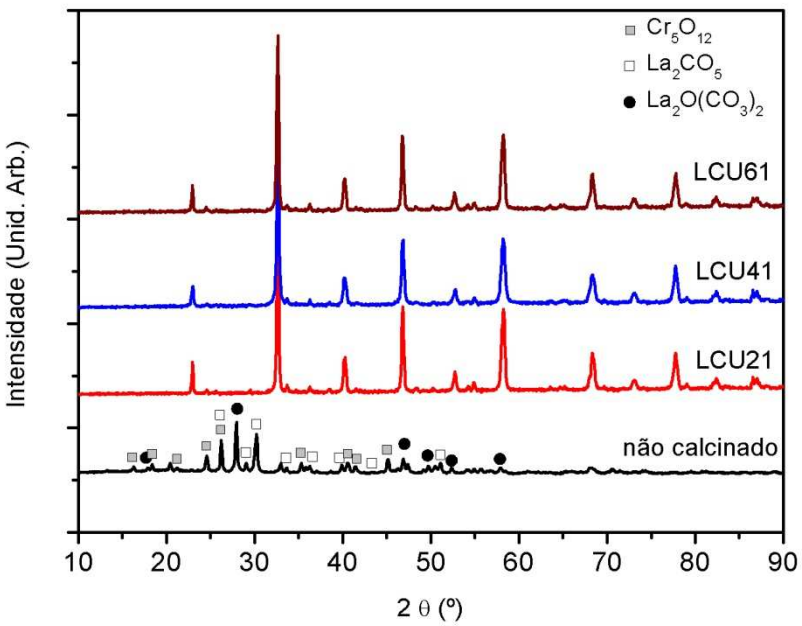


Figura 4.4. Difratogramas das amostras não-dopadas sintetizadas por combustão, utilizando ureia como agente combustível.

Os difratogramas apresentam, para todas as amostras calcinadas, uma única fase do tipo $LaCrO_3$ (JCPDS 24-1016), com os seus picos característicos, sem o aparecimento de impurezas. As amostras não-calcinadas apresentaram o mesmo padrão de fases secundárias (Cr_5O_{12} – JCPDS 18-0390; La_2CO_5 – JCPDS 23-0320; $La_2O(CO_3)_2$ – JCPDS 32-0490). No caso das amostras não-dopadas, a quantidade de agente combustível não interferiu na formação das fases. A partir dos dados do difratograma foram calculados os parâmetros de rede, bem como o tamanho de cristalito para cada uma das amostras. Esses dados estão compilados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6. Parâmetros de rede e diâmetro médio de cristalito, calculados a partir dos DRXs das amostras não-dopadas, sintetizadas pelo método de combustão.

Amostra	Tamanho de cristalito (nm)**	Estrutura	Parâmetros de Rede Teórico (Å)*	Parâmetros de Rede Exp.(Å)
LCG21	26,6	Ortorrômbica	a = 5,4796 b = 5,5157 c = 7,7596	a = 5,4723 b = 5,4875 c = 7,7563
LCG41	33,4			a = 5,4869 b = 5,4856 c = 7,7543
LCG61	32,0			a = 5,4715 b = 5,5084 c = 7,7547
LCU21	33,3			a = 5,4869 b = 5,4856 c = 7,7543
LCU41	27,3			a = 5,4869 b = 5,4856 c = 7,7543
LCU61	32,3			a = 5,4849 b = 5,4973 c = 7,7578

* JCPDS = 24-1016

** Calculado a partir da difração de raios X, considerando o plano (1 1 2).

Analisando os parâmetros de rede calculados, podemos perceber que as amostras sintetizadas apresentam estrutura ortorrômbica do tipo *Pbnm*, demonstrando que a mudança do agente combustível ou da proporção utilizada não interfere na sua estrutura cristalina. Esse fenômeno era esperado, uma vez que todas as amostras possuem a mesma fórmula estrutural, sendo que ainda não foi feita a adição de dopantes. Conforme descrito anteriormente, a adição de certos elementos na estrutura cristalina das cromitas confere determinadas características ao material, que estão intrinsecamente ligadas a estrutura do cristal formado (GHOSH *et al.*, 2007).

Os dados contidos na Tabela 4.6 mostram também a pouca influência do tipo e da quantidade de agente oxidante no tamanho de cristalito da amostra. Os valores encontrados oscilaram entre 26 e 33 nm, sendo a cromita LCG21 a amostra com menor tamanho de cristal. Inúmeros fatores podem ter influenciado no tamanho de cristalito das amostras. Em reações de combustão extremamente exotérmicas, um dos fatores cruciais que influenciam no tamanho de

cristal é a temperatura de decomposição dos géis formados durante a síntese. Altas temperaturas de decomposição podem significar uma maior agregação das partículas, especialmente se elas se aproximam da temperatura de fusão do material formado, resultando em tamanhos de cristal maiores.

Diante dos resultados encontrados, em virtude da não-alteração das características estruturais em função da quantidade de combustível, para as próximas amostras a serem sintetizadas a razão molar de agente combustível:nitratos escolhida será de 2:1, independente do agente combustível utilizado, a fim de evitar um gasto excessivo de material. Foram então efetuadas as sínteses dos materiais dopados com estrôncio ($La_{0,7}Sr_{0,3}CrO_3$) e bário ($La_{0,7}Ba_{0,3}CrO_3$) pelo método da combustão. Os difratogramas obtidos para cada amostra, após calcinação, encontram-se nas Figuras 4.5 e 4.6.

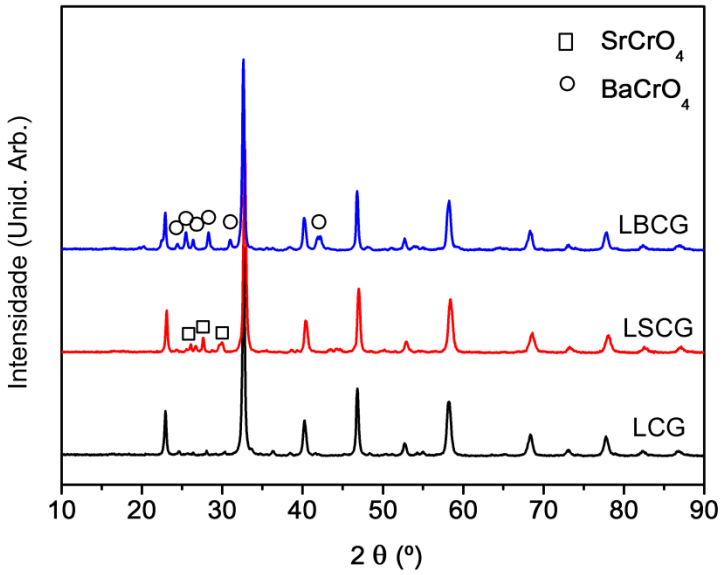


Figura 4.5. Difratogramas das amostras obtidas pelo método de combustão utilizando glicina como agente combustível, após calcinação.

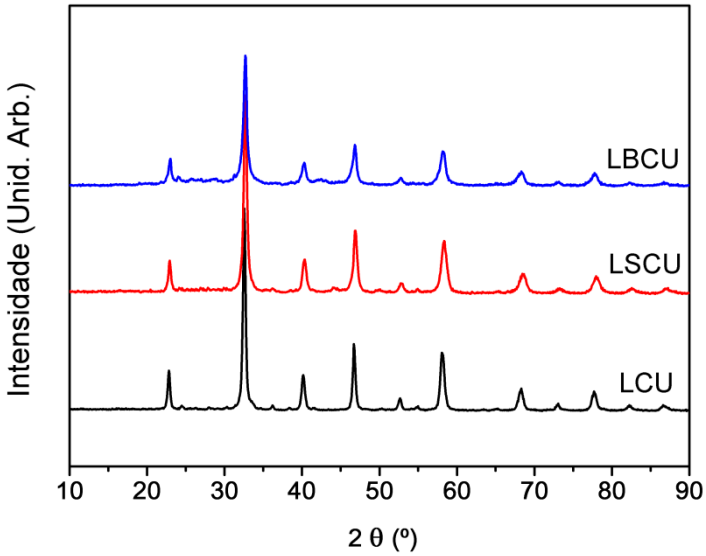


Figura 4.6. Difratogramas das amostras obtidas pelo método de combustão utilizando ureia como agente combustível, após calcinação.

Os difratogramas apresentaram os picos característicos da fase perovskita de acordo com a ficha JCPDS 32-1240. Foi observada também formação de cromato de estrôncio (JCPDS 35-0743) e bário (JCPDS 22-0079) para as amostras preparadas com glicina. Essas fases adicionais ocorrem em decorrência da queima incompleta durante o processo de combustão, provocada pela quantidade insuficiente de agente combustível ou de agente oxidante (oxigênio) durante a reação. Com isso, a temperatura de combustão foi insuficiente para a reação completa. Isso pode ser comprovado a partir dos resultados de temperatura máxima de chama observados anteriormente.

A quantidade de agente combustível é um fator primordial numa síntese de combustão, uma vez que ela interfere diretamente na temperatura máxima de chama da amostra. Uma temperatura de combustão baixa pode acarretar na obtenção de um material não-cristalino. Já quando a temperatura de combustão é alta, o crescimento da partícula é limitado pelo curto tempo de reação, e o grau de aglomeração das partículas é limitado pela evolução intensa dos gases produzidos (KAUS *et al.*, 2006).

Para maior eficiência dos materiais cerâmicos utilizados como eletrodos nas células a combustível, é necessário que ele tenha propriedades como pequeno diâmetro médio de cristalito e alta área superficial, o que contribui para uma melhora da catálise de redução do oxigênio. A Tabela 4.7 apresenta o tamanho médio de cristalito calculado pela equação de

Scherrer e os parâmetros de rede calculados a partir dos DRXs para as amostras dopadas com estrôncio e bário.

Tabela 4.7. Parâmetros de rede, microdeformação (ε) e diâmetro médio de cristalito calculados a partir dos DRXs das amostras dopadas, sintetizadas pelo método de combustão.

Amostra	Tamanho de cristalito (nm)**	ε (%)	Estrutura	Parâmetros de Rede Teórico (Å)*	Parâmetros de Rede Exp.(Å)
LSCU	23,2	0,48	Hexagonal	a= 5,4030 c= 13,3010	a= 5,4545 c= 13,4174
LSCG	24,9	0,62			a= 5,6013 c= 13,0349
LBCU	22,9	0,24			a= 5,4821 c= 13,4026
LBCG	25,6	0,61			a= 5,6123 c= 13,0196

* JCPDS = 32-1240

** Calculado a partir da difração de raios X, considerando o plano (1 0 4).

Podemos observar uma mudança de fase quando ocorre a dopagem (fase ortorrômbica para as amostras não-dopadas e hexagonal para as amostras dopadas), com tamanhos de cristalito variando entre 22 e 25 nm. A mudança estrutural das perovskitas quando dopadas é retratada na literatura, podendo variar também de acordo com a quantidade de dopante (KUO *et al.*, 1990; TWU *et al.*, 2005; SINGHAL *et al.*, 2004).

As amostras que utilizaram ureia como agente combustível apresentaram tamanhos de cristalito menores, evidenciando a influência do tipo de propelente no tamanho de cristalito do material final. As amostras que utilizaram glicina como agente combustível alcançaram temperaturas maiores de chama, que possivelmente acarretaram em maiores tamanhos de cristalito.

Além disso, foram observadas distorções em seus parâmetros de rede, especialmente em relação ao parâmetro “c”. Isso pode ser atribuído a diferenças nos raios iônicos dos dopantes e do lantânio, que altera a distância entre os planos quando ocorre a dopagem na estrutura (BERGHER *et al.*, 2004). A distorção para as amostras com glicina foi bem maior, evidenciando assim a interferência do tipo de combustível na estrutura do material.

Através dos resultados de microdeformação (ε) obtidos pela equação de WILLIAMSON e HALL (1953), observamos que as amostras sintetizadas com Ureia apresentaram menor

distorção na estrutura, o que pode ser atribuído a uma boa formação da matriz polimérica, o que está diretamente ligado com o agente combustível utilizado.

4.1.4.2. Método do Citrato

O método do citrato, desenvolvido por Pechini (PECHINI , 1967), baseia-se na formação de uma resina polimérica na qual estão incorporados os cátions metálicos distribuídos homogeneamente. O método consiste na mistura dos precursores, geralmente nitratos, carbonatos, óxidos, cloretos, etc., mais um ácido carboxílico (ácido cítrico) e um poliálcool (etilenoglicol), que são responsáveis pela quelação, esterificação e polimerização.

Nesse trabalho foi utilizada a técnica do citrato amorfo, onde o acido cítrico atua como complexante, sendo necessário um controle do pH da solução, uma vez que apenas as formas totalmente dissociadas podem formar complexos estáveis com os cátions em solução. A Figura 4.7 mostra, a título de exemplo, a estrutura de um complexo formado entre o ácido cítrico e um cátion metálico divalente (KRAGTEN *et al.*, 1978).

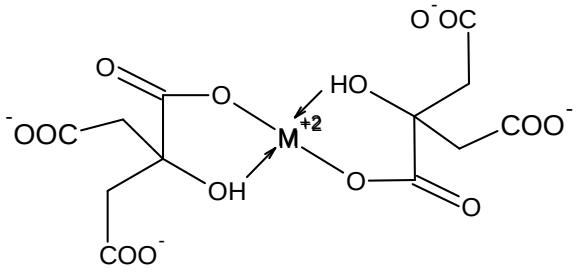


Figura 4.7. Estrutura formada de um complexo de ácido cítrico e um íon metálico divalente.

Primeiramente foi avaliada a quantidade de ácido cítrico necessária para uma melhor formação de fase, através de análise de DRX, além de avaliar a influência desse parâmetro nas propriedades do material. Os difratogramas obtidos para as amostras não-dopadas de $LaCrO_3$ (LCCit) sintetizadas pelo método do citrato, com diversas razões molares ácido cítrico:nitratos, encontram-se na Figura 4.8.

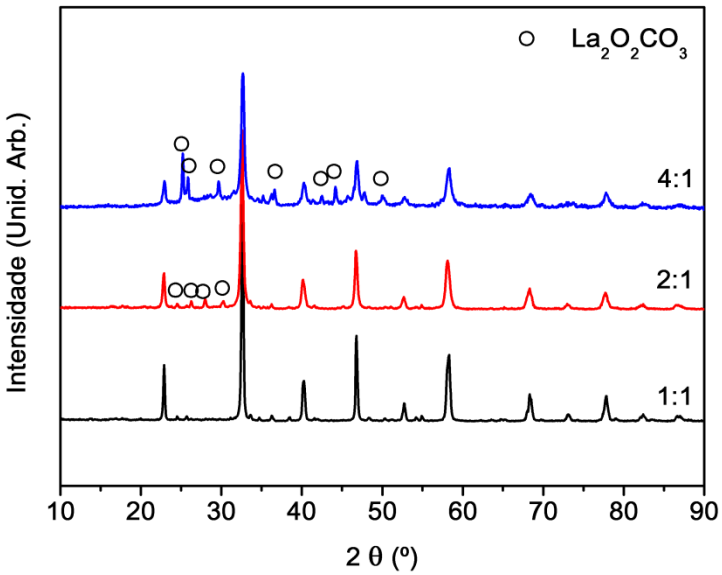


Figura 4.8. Difratogramas das amostras não-dopadas, com diversas razões molares ácido cítrico:nitratos, obtidas pelo método do citrato.

Os difratogramas apresentaram os picos característicos da fase perovskita de acordo com a ficha JCPDS 24-1016, sendo observada também uma pequena formação de carbonato ácido de lantânio (JCPDS 37-804) para as amostras preparadas com razões molares ácido cítrico:nitratos 2:1 e 4:1, devido ao excesso de ácido cítrico durante o processo.

O efeito do agente quelante foi estudado por alguns pesquisadores. YANG *et al.* (2005), estudando a síntese de materiais do tipo $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3$ com diversas razões ácido cítrico:íons metálicos, observaram que, para razões acima de 3, não era observado precipitação do material durante o processo de polimerização. O poder quelante do ácido cítrico é oriundo da formação de um precursor estável durante o processo de aquecimento, que deve ser moderado, não ultrapassando a temperatura de 90ºC. HWANG *et al.* (2001) estudaram a influência do ácido cítrico na síntese de perovskitas do tipo $LiMn_2O_4$ pelo método sol-gel, variando a razão ác.cítrico: metais precursores de 0,7 a 2,0. Os autores observaram o aparecimento de fases secundárias do tipo Mn_2O_3 em todas as amostras, sendo que, ao comparar a intensidade relativa do pico característico em $2\theta = 33º$ relacionado ao óxido de manganês, verificou-se que as amostras com razões ác.cítrico: metais 1,0 e 1,5 apresentavam menores quantidades de impurezas.

A quantidade de ácido cítrico é um fator que interfere sensivelmente tanto nas características do material, quanto na própria síntese em si, uma vez que, por ser um agente quelante, sua função principal é manter a homogeneidade da mistura reacional. Quando a solução é aquecida com uma quantidade insuficiente de ácido cítrico, pode ocorrer a

precipitação dos reagentes ou ainda a queima não efetiva por segregação dos cátions. Já quando o ácido cítrico encontra-se em excesso, a temperatura do meio reacional pode aumentar rapidamente em um curto período de tempo, diminuindo bruscamente a pressão parcial de oxigênio do sistema com formação de CO ou CO_2 (oriundo da decomposição do ácido cítrico) durante o processo, ocasionando na formação de fases secundárias (CHOI *et al.*, 2000).

Para verificar a influência da quantidade de ácido cítrico nas propriedades do material sintetizado e determinar a quantidade mínima necessária, os parâmetros de rede e o tamanho de cristalito das amostras de cromitas de lantânio foram calculados a partir dos difratogramas obtidos. Os resultados encontram-se na Tabela 4.8.

Tabela 4.8. Parâmetros de rede e diâmetro médio de cristalito calculados a partir dos DRXs das amostras não-dopadas sintetizadas pelo método de citrato.

Amostra	Tamanho de cristalito (nm)**	Estrutura	Parâmetros de Rede Teórico (Å)*	Parâmetros de Rede Exp.(Å)
LCCit11	27,1	Ortorrômbico	a = 5,4796 b = 5,5157 c = 7,7596	a = 5,4825 b = 5,5034 c = 7,7530
LCCit21	27,9			a = 5,4715 b = 5,5084 c = 7,7547
LCCit41	28,0			a = 5,4887 b = 5,4912 c = 7,7630

* JCPDS = 24-1016

** Calculado a partir da difração de raios X, considerando o plano (1 1 2).

As amostras não-dopadas sintetizadas pelo método do citrato apresentaram estrutura ortorrômbica do tipo *Pbnm*, da mesma forma que as sintetizadas pelo método de combustão. Pelos resultados da Tabela 4.8, podemos observar que as amostras apresentaram tamanhos de cristalito de 27-28 nm, e, além disso, foram observadas leves distorções nos parâmetros de rede quando comparamos os resultados obtidos com os parâmetros teóricos.

A amostra com maior teor de ácido cítrico apresentou maiores distorções nos parâmetros de rede, além de apresentar um maior tamanho médio de cristalito. Esses resultados mostram que, além da influência na formação de fase de acordo com YANG *et al.* (2005), a

quantidade de ácido cítrico interfere também na obtenção de materiais com menores tamanhos de cristalito, fator esse fundamental para a atividade catalítica catódica dos materiais. As distorções encontradas nos parâmetros de rede podem ser justificadas em virtude da melhor ordenação da matriz em quantidades menores de agente quelante, proporcionando uma melhor formação da estrutura do material.

Sendo assim, considerando os resultados obtidos para as amostras não-dopadas, em virtude da formação de uma única fase quando se utilizou menor quantidade de ácido cítrico em comparação com as outras amostras, que apresentaram impurezas, as amostras dopadas com estrôncio e bário foram sintetizadas com a proporção ácido cítrico:nitratos 1:1. Os difratogramas obtidos para as amostras dopadas encontram-se na Figura 4.9.

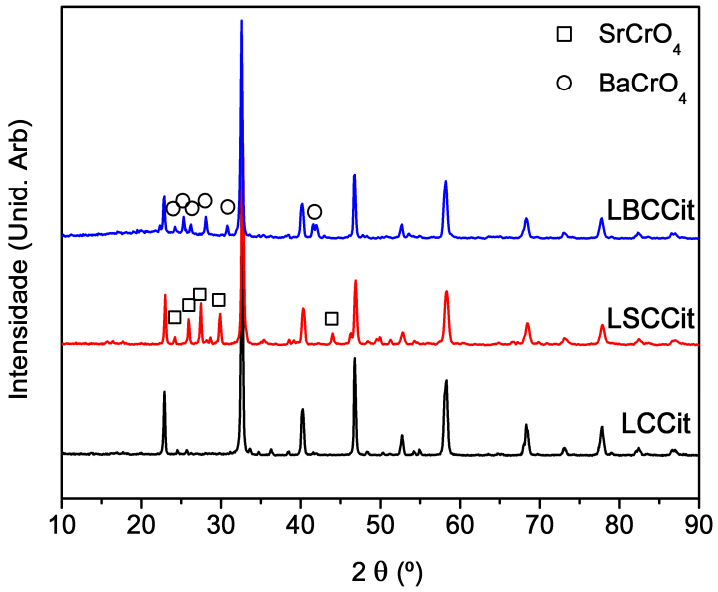


Figura 4.9. Difratogramas das amostras obtidas pelo método do citrato.

As amostras dopadas apresentaram os picos característicos da fase perovskita, de acordo com a ficha JCPDS 32-1240, sendo observadas também fases secundárias do tipo $SrCrO_4$ (JCPDS 35-0743), para a amostra dopada com estrôncio, e $BaCrO_3$ (JCPDS 22-0079), para a amostra dopada com bário.

O aparecimento de cromatos dos metais dopantes nas amostras sintetizadas pelo método de citrato pode ser explicado pelo pH da solução, uma vez que as amostras foram feitas sem ajuste ácido ou básico da solução reacional. HWANG *et al.* (2001) estudaram esse efeito ao sintetizar materiais do tipo $LiMn_2O_4$, variando o pH da solução entre 4 e 7. Os autores observaram, através da análise da variação da intensidade relativa da fase secundária encontrada (Mn_2O_3), que a faixa ideal de pH para a obtenção de um material mais puro seria

entre 6 e 6,5. No caso, o equilíbrio ácido-base do sistema reacional influencia diretamente na segregação de fases observada no difratograma.

Os parâmetros de rede calculados para cada uma das amostras dopadas, bem como o tamanho médio de cristalito encontrado a partir dos difratogramas obtidos, encontram-se na Tabela 4.9.

Tabela 4.9. Parâmetros de rede e diâmetro médio de cristalito calculados a partir dos DRXs das amostras dopadas com estrôncio e bário, sintetizadas pelo método de citrato.

Amostra	Tamanho de cristalito (nm)**	Estrutura	ε (%)	Parâmetros de Rede Teórico (Å)*	Parâmetros de Rede Exp.(Å)
LSCCit	27,4	Hexagonal	0,35	a= 5,4030 c= 13,3010	a = 5,0188 c = 13,0291
LBCCit	28,3		0,31		a = 4,9926 c = 13,0400

* JCPDS 32-1240

** Calculado a partir da difração de raios X, considerando o plano (1 0 4).

O tipo de dopante mostrou ter pouca influência no tamanho médio de cristalito, sendo que a amostra dopada com bário teve um tamanho ligeiramente maior, e uma microdeformação ligeiramente menor. Além disso, assim como para as amostras sintetizadas pelo método de combustão, houve uma transição estrutural das perovskitas de ortorrômbica para hexagonal quando sofreram dopagem. Entretanto, as amostras sofreram grandes distorções, comparáveis as sintetizadas pelo método de combustão utilizando glicina como agente combustível, o que não pode ser justificado apenas pela comparação dos raios iônicos dos dopantes utilizados e do lantânio. Um dos possíveis motivos para tal fenômeno é o processo de síntese utilizado, que provoca uma polimerização dos reagentes iniciais.

A razão ácido cítrico:nitratos escolhida previamente através da análise das amostras não-dopadas se mostrou bastante satisfatória para a síntese das amostras dopadas. Esse fator parece ser intrínseco para cada tipo de material sintetizado. GAKI *et al.* (2008), em seu trabalho de síntese das fases $LaMO_3$ (M=Co, Mn e Fe), encontraram razões ótimas de cátions metálicos/ácido cítrico (CA:AC) igual a 2.

Em todas as sínteses envolvendo o método de citrato, não foram observadas precipitações ao longo do aquecimento, além da temperatura escolhida para a secagem do gel

formado (80ºC) se mostrar eficiente para esse material. A escolha de uma alta temperatura de secagem, aliada a uma baixa razão ácido cítrico:nitratos, pode levar a precipitações durante o processo (GAKI *et al*, 2008).

4.1.4.3. Método EDTA

Os difratogramas das amostras dopadas com estrôncio (LSCE) e bário (LBCE), além da amostra não-dopada (LCE), sintetizadas pelo método EDTA e calcinadas, encontram-se na Figura 4.10. As amostras dopadas apresentaram os picos característicos da fase perovskita de acordo com a ficha JCPDS 32-1240, sendo observadas também fases secundárias do tipo $SrCrO_4$ (JCPDS 35-0743), para a amostra dopada com estrôncio, e $BaCrO_3$ (JCPDS 22-0079), para a amostra dopada com bário.

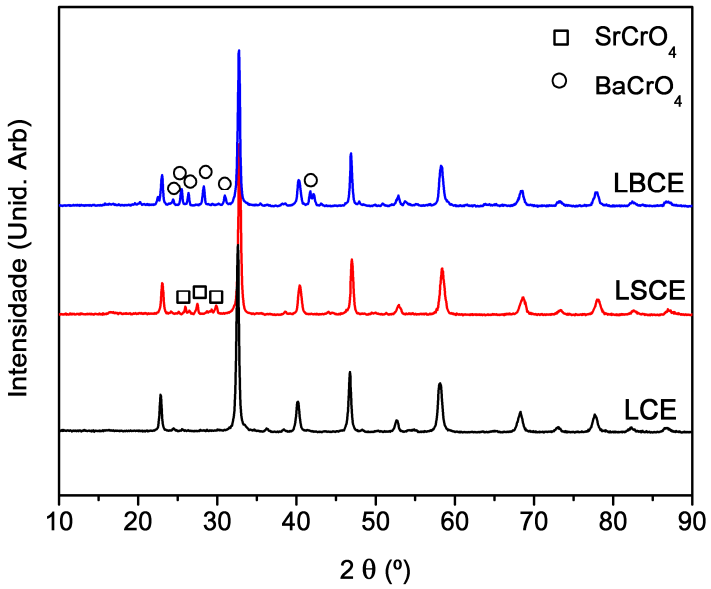


Figura 4.10. Difratogramas das amostras obtidas pelo método do EDTA.

O aparecimento de cromatos como fases secundárias pode ser explicado pela solubilidade dos dopantes na estrutura da perovskita, limitando, assim, as quantidades de dopantes que podem ser adicionadas (SUDA *et al*, 2002). Comportamento semelhante foi observado por ZHANG *et al*. (2001), ao estudar o efeito da adição de estrôncio como dopante em manganitas de lantânio ($La_{1-x}Sr_xMnO_3$ – $0 < x < 0,8$). Segundo os autores, os picos secundários correspondentes aos cromatos aparecem quando $x = 0,2$. Outros pesquisadores (JONKER *et al*, 1956; NITADORI *et al*, 1986) citam que a solubilidade limite do estrôncio em estruturas do tipo perovskitas é de 70%.

A Tabela 4.10 mostra os parâmetros de rede, a microdeformção (ε) e o tamanho de cristalito (calculado pela equação de Scherrer) das amostras sintetizadas pelo método EDTA. Os valores de parâmetros de rede encontrados mostram distorções na estrutura da perovskita, como podemos observar pela comparação direta com o valor teórico (JCPDS 32-1240 - a= 5,4030 Å e c=13,3010 Å) e os valores de microdeformação encontrados. As amostras apresentam tamanhos de cristalito entre 23 e 29 nm, indicando a influência do método de síntese empregado nas propriedades estruturais das perovskitas. A amostra dopada com estrôncio apresentou o menor tamanho de cristalito. Assim como nas amostras sintetizadas por combustão e citrato, foi observado uma mudança estrutural (ortorrômbica para hexagonal) em comparação com a amostra não-dopada. Esse fenômeno é descrito na literatura (KUO *et al*., 1990).

Tabela 4.10. Parâmetros de rede e diâmetro médio de cristalito calculados a partir dos DRXs das amostras dopadas com estrôncio e bário, sintetizadas pelo método EDTA.

Amostra	**Tamanho de cristalito (nm)****	**Estrutura**	**ε (%)**	**Parâmetros de Rede Teórico (Å)**	**Parâmetros de Rede Exp.(Å)**
LCE*	25,7	Ortorrômbico	0,42	a = 5,4796 b = 5,5157 c = 7,7596	a = 5,4392 b = 5,4995 c = 7,5664
LSCE**	23,7	Hexagonal	0,44	a= 5,4030 c= 13,3010	a = 5,0188 c = 13,0291
LBCE**	29,2		0,38		a = 4,9926 c = 13,0400

* Parâmetros de rede calculados considerando o plano (1 1 2); ficha para comparação utilizada JCPDS = 24-1016.

** Parâmetros de rede calculados considerando o plano (1 0 4); ficha para comparação utilizada JCPDS = 32-1240

4.1.4.4. Análise de Rietveld

O método de Rietveld é amplamente reconhecido como uma ferramenta poderosa para análises estruturais para quase todos os materiais cristalinos não disponíveis na forma monocristalina. Estudos da estrutura de supercondutores, materiais magnéticos, zeólitas, etc., são representativos das diversas aplicações importantes do método de Rietveld, tanto com dados de difração de raios X quanto difração de nêutrons. Nos últimos anos o método de Rietveld tem se firmado como uma ferramenta poderosa em análise quantitativa de fases e tem sido extensivamente utilizada nas áreas de ciência dos materiais e geologia.

Nesse trabalho as amostras dopadas foram analisadas quantitativamente, através da composição centesimal de suas fases, pelo método de Rietveld, utilizando o programa FullProf. A partir dessa composição, foi calculada a composição mássica da amostra, em função do óxido. O gráfico resultante da análise de Rietveld de algumas amostras encontra-se na Figura 4.11 e a composição das fases cristalográficas (principal e secundária – cromatos de bário e estrôncio) encontradas no DRX das amostras encontram-se na Tabela 4.11.

Tabela 4.11. Composição das amostras sintetizadas (método de Rietveld).

Amostra	Composição (%)		Composição mássica do óxido (%)			
	Fase principal	Fase Secundária	La	Sr	Ba	Cr
LSCU	97,21	2,79	49,595	14,940		35,465
LSCG	91,79	8,21	46,830	16,944		36,226
LBCU	94,48	5,52	45,187		21,568	33,244
LBCG	91,13	8,87	43,585		22,950	33,465
LSCCit	95,64	4,36	48,794	15,520		35,686
LBCCit	94,76	5,24	45,321		21,453	33,226
LSCE	98,09	1,91	50,044	14,614		35,342
LBCE	95,83	4,17	45,833		21,012	33,155

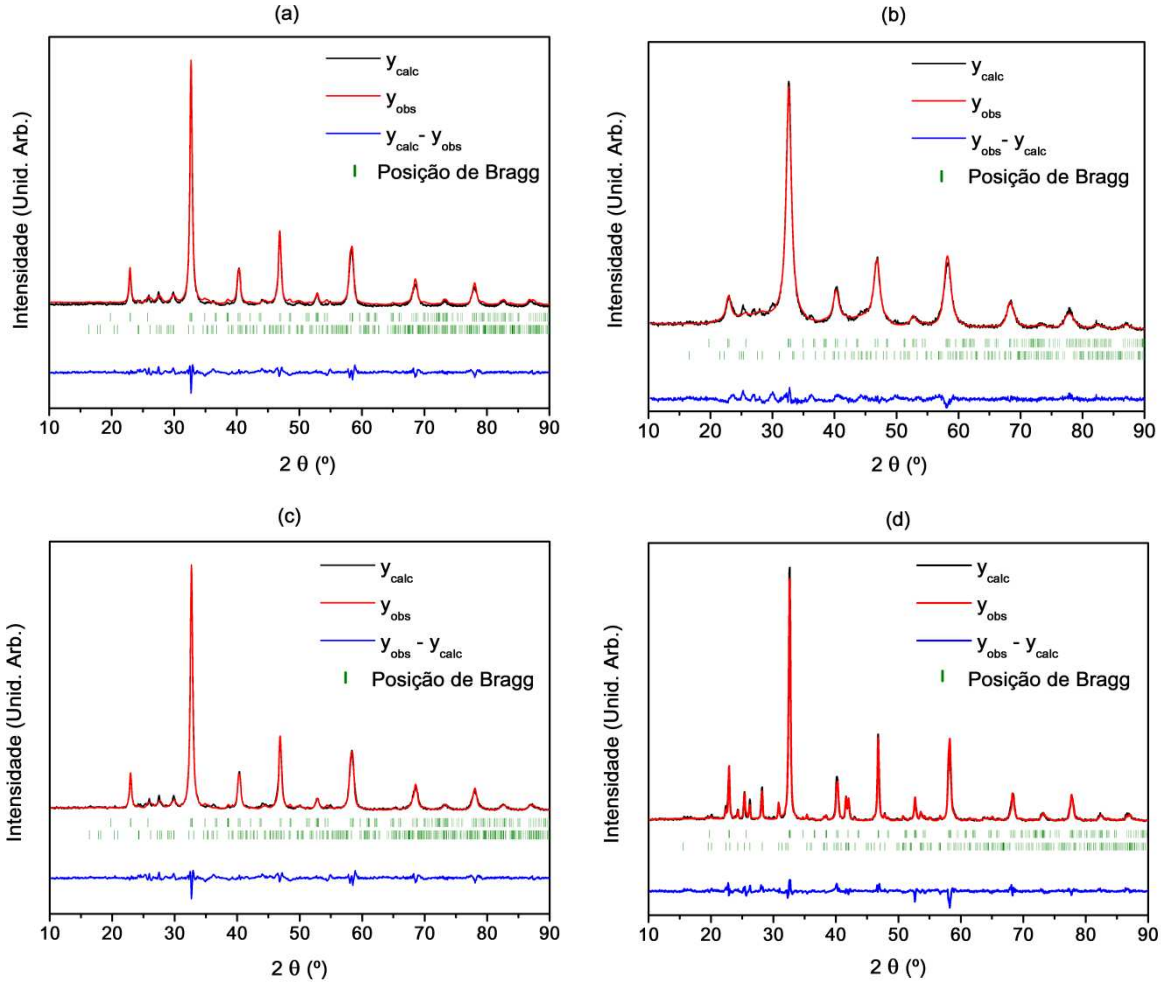


Figura 4.11. Resultados da análise de Rietveld para as amostras: (a) LSCU; (b) LSCG; (c) LBCCit; (d) LBCE.

De maneira geral, as amostras apresentaram composições próximas àquelas determinadas pela Fluorescência de Raios-X, constatando a perda de estrôncio e bário sob forma dos seus respectivos cromatos, com uma segregação de fases maior nas amostras dopadas com bário. As amostras sintetizadas pelo método de combustão utilizando glicina como agente combustível apresentaram maiores quantidades de fase secundária, provavelmente em virtude do perfil de combustão do reagente utilizado. A reação com a glicina se processou de forma incompleta, produzindo materiais cerâmicos com maiores quantidades de impurezas.

4.1.5. Análise Termogravimétrica e Termodiferencial

4.1.5.1. Método de Combustão

Com o objetivo de analisar a variação da massa em função da temperatura, além de acompanhar os efeitos térmicos associados às transformações sofridas pelas amostras, em presença de ar sob aquecimento constante, foram efetuadas as análises térmicas (ATG, DTG e ATD) de todos os materiais cerâmicos sintetizados. A Figura 4.12 apresenta as curvas de ATG e DTG das amostras não dopadas e não calcinadas, sintetizadas pelo método de combustão, com diferentes proporções de agente combustível (ureia e glicina):metais precursores.

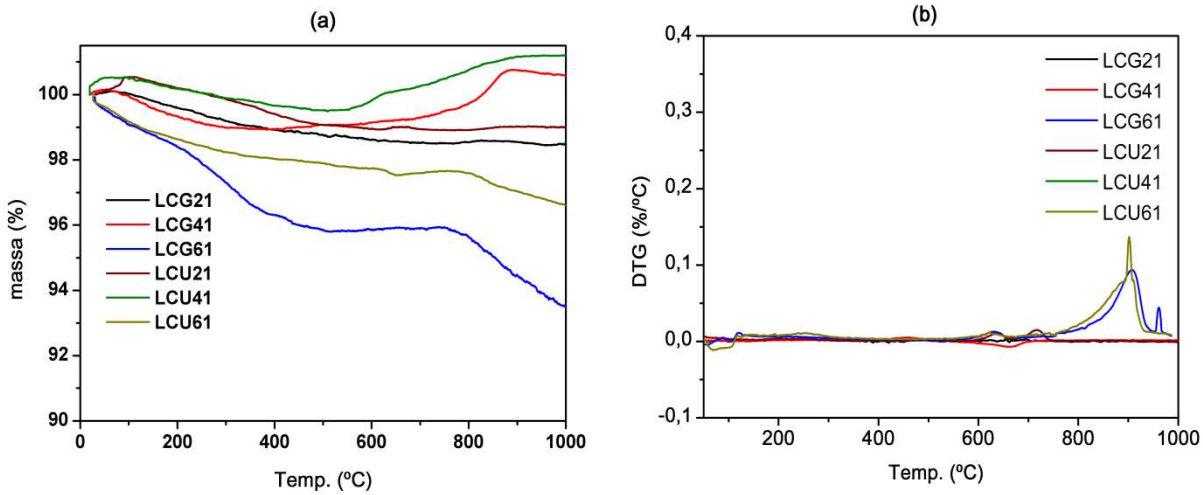


Figura 4.12. ATG (a) e DTG (b) das amostras não-dopadas sintetizadas pelo método de combustão, utilizando glicina (LCG) e ureia (LCU) como agente combustível, em diferentes proporções.

Podemos observar através dos gráficos que a variação de massa para todas as amostras foi pequena, com as amostras com maiores teores de agente combustível alcançando maiores perdas. As decomposições térmicas ocorrem em três etapas, distinguíveis apenas nas amostras com maiores teores de agente combustível: a primeira, até 200ºC aproximadamente, é atribuída a perda de água e/ou CO_2 adsorvido; a segunda, em 550 – 600ºC, atribuída a oxidação dos resíduos de combustão, especialmente resíduos que não foram totalmente queimados durante a síntese; a terceira etapa, que ocorre em torno de 800ºC, pode ser atribuída a decomposição completa dos carbonatos formados durante a reação de combustão, com conseqüente formação da fase perovskita desejada.

A pequena perda de massa para as amostras pode ser atribuída a uma pré-sinterização das mesmas durante o processo de combustão, uma vez que ocorre um altíssimo desprendimento de energia durante a síntese. Algumas amostras apresentaram um ganho de massa, o que pode estar associado a alguma reoxidação de óxidos não estequiométricos que tenham sido formados durante o aquecimento.

De modo geral, as amostras sintetizadas com glicina como agente combustível apresentam perdas de massa ligeiramente maiores, em comparação com as amostras preparadas com ureia. Este fenômeno, de acordo com HWANG *et al.* (2004), ocorre devido a reação com glicina ser mais violenta. A glicina, por possuir um calor de combustão maior que a ureia, pode gerar queimas extremamente rápidas, conforme visto nos resultados anteriores, com combustão incompleta dos reagentes, justificando assim a perda de massa maior na amostra com excesso de glicina.

A Figura 4.13 apresenta os gráficos de ATD para as amostras não calcinadas, sintetizadas pelo método de combustão, com ureia e glicina como propelentes, sem dopagem.

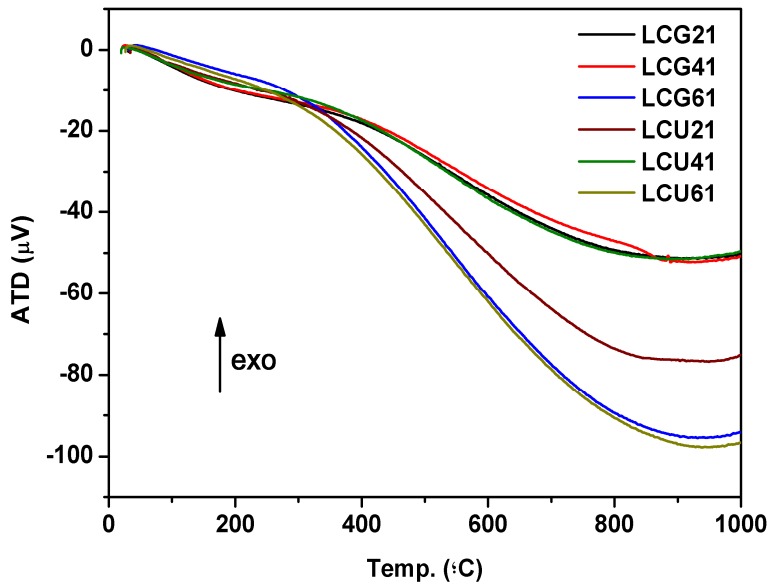


Figura 4.13. ATD das amostras não-dopadas sintetizadas pelo método de combustão, utilizando glicina (LCG) e ureia (LCU) como agente combustível, em diferentes proporções.

As amostras não apresentaram picos característicos de efeitos térmicos, evidenciando a provável pré-sinterização das mesmas durante o processo de síntese por combustão, em virtude dos grandes desprendimentos de energia provocados pelas reações altamente exotérmicas ocorridas, como foi observado nas determinações das temperaturas máximas de chama apresentadas anteriormente.

A Figura 4.14 apresenta os gráficos de ATG e DTG para as amostras não calcinadas, sintetizadas pelo método de combustão, utilizando ureia e glicina como agentes combustíveis, dopadas com estrôncio (LSCU e LSCG) e bário (LBCU e LBCG). As decomposições térmicas ocorrem em vários estágios, dependendo do combustível utilizado, e mesmo a 1000ºC não há estabilização da perda de massa. De forma geral, as amostras apresentaram perdas de massa pequenas (menos de 10%), atribuídas a uma pré-sinterização durante o processo de síntese, exceto para a amostra LBCG.

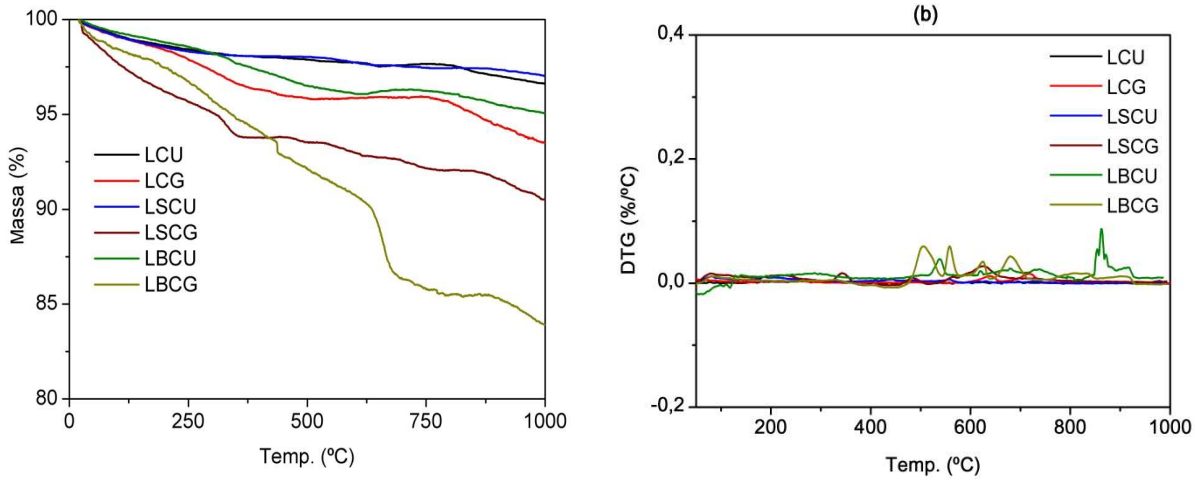


Figura 4.14. Curvas de ATG (a) e DTG (b) das amostras sintetizadas pelo método da combustão, não calcinadas.

Quando a ureia é utilizada como propelente de queima, a decomposição ocorre em pequenos estágios, cujos limites são difíceis de serem distinguidos. Esses estágios podem ser atribuídos á oxidação dos resíduos da combustão, principalmente resíduos que não foram totalmente queimados durante a rápida reação de combustão, além da decomposição completa dos carbonatos formados durante a combustão e à formação da fase (GHOSH *et al.*, 2005).

Para as amostras preparadas utilizando glicina como propelente, os perfis da análise termogravimétrica apresentaram três estágios de decomposição. O primeiro, até 200°C, é atribuído a água de hidratação e também à reação entre a glicina e os ânions com formação de hidróxidos (BERGER *et al.*, 2007). O segundo e terceiro estágios de decomposição, em 600 e 850°C, representam as mesmas rotas de decomposição descritas para a ureia. As amostras que utilizaram glicina como agente combustível sofreram maiores perdas de massa. Isso se deve ao maior calor de combustão da glicina, com queima incompleta durante a reação de combustão.

A Figura 4.15 apresenta as curvas de ATD das amostras sintetizadas pelo método de combustão.

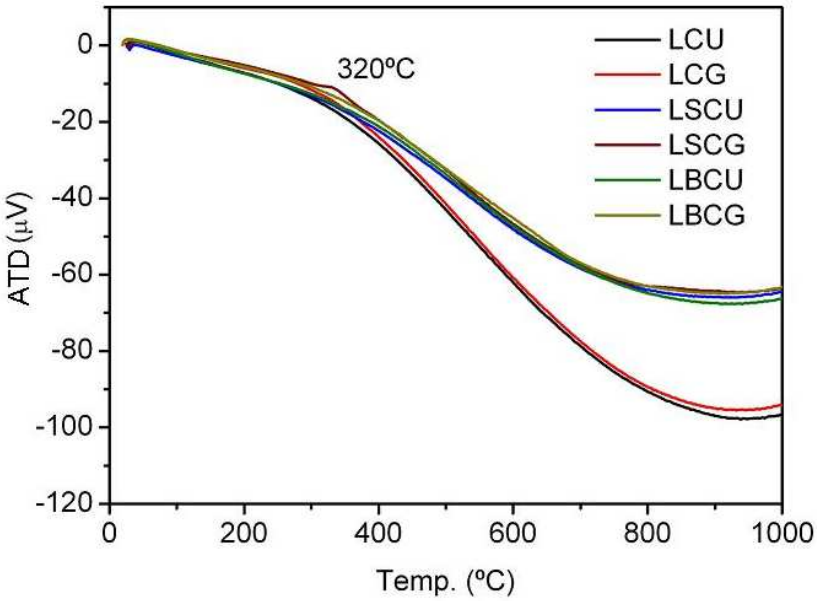


Figura 4.15. Curvas de ATD das amostras sintetizadas pelo método da combustão, não calcinadas.

As amostras dopadas não apresentaram diferenças significativas de perfis de ATD em comparação com as não-dopadas, exceto pelo aparecimento de um discreto pico exotérmico a 320ºC para a amostra dopada com estrôncio que utilizou glicina como agente combustível, atribuído à decomposição da matéria orgânica residual da combustão (LIU *et al.*, 2005). Isso pode ter acontecido em virtude de uma possível pré-sinterização das amostras durante o processo de obtenção de dados relacionados a temperatura de ignição, que se estendia até a estabilização da temperatura registrada no termopar. Com isso, as etapas endo e exotérmicas que poderiam ser registradas pelo gráfico de ATD não foram observadas.

4.1.5.2. Método do Citrato

A Figura 4.16 mostra as curvas de ATG das amostras não-calcinadas, sintetizadas pelo método do citrato, sem dopagem, com diversas razões acido cítrico:metais precursores. As amostras apresentaram padrões semelhantes de perda de massa, com quatro etapas principais:

- 1ª Etapa (até 200 – 250°C): referente a perda de água de hidratação, com perda de 15% de massa aproximadamente;
- 2ª Etapa (250 a 350°C): atribuída à decomposição dos citratos, e possível formação de carbonatos. Essa etapa registrou a maior perda de massa para todas as amostras, com perda crescente de acordo com o aumento da razão citrato:metais percursores, o que indica a decomposição do citrato em excesso nessa etapa;
- 3ª Etapa (350°C – 850ºC): uma ligeira perda de massa atribuída á decomposição dos carbonatos, com liberação dos gases CO e CO_2;
- 4ª Etapa (Acima de 850°C): formação da fase.

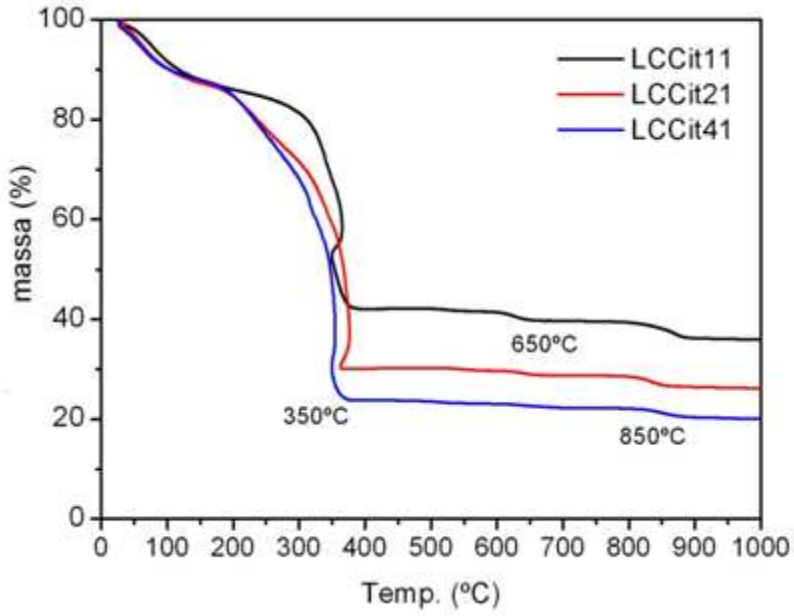


Figura 4.16. Curvas ATG das amostras não-calcinadas e não-dopadas, sintetizadas pelo método do citrato, com diferentes razões ácido cítrico/metais.

Analisando os gráficos de ATG (Fig. 4.16), podemos verificar o aumento da perda total de massa com o aumento do teor de acido cítrico utilizado na síntese. Este fenômeno pode ser atribuído, especialmente na etapa inicial, a decomposição do agente quelante residual, gerando

como produtos CO e CO_2. Como não há perdas residuais acima de 850ºC, podemos concluir que a temperatura de calcinação utilizada para as amostras encontra-se adequada.

A Figura 4.17 mostra as curvas de ATD para as amostras não-calcinadas, sintetizadas pelo método do citrato, sem dopagem, com diferentes razões ácido cítrico:metais precursores. As amostras apresentaram apenas um pico exotérmico bem definido, situado faixa de temperatura entre 350 e 375ºC, correspondente a maior perda de massa apresentada no gráfico de ATG. Esse pico pode ser atribuído a decomposição do agente quelante e carbonatos formados durante o processo de síntese.

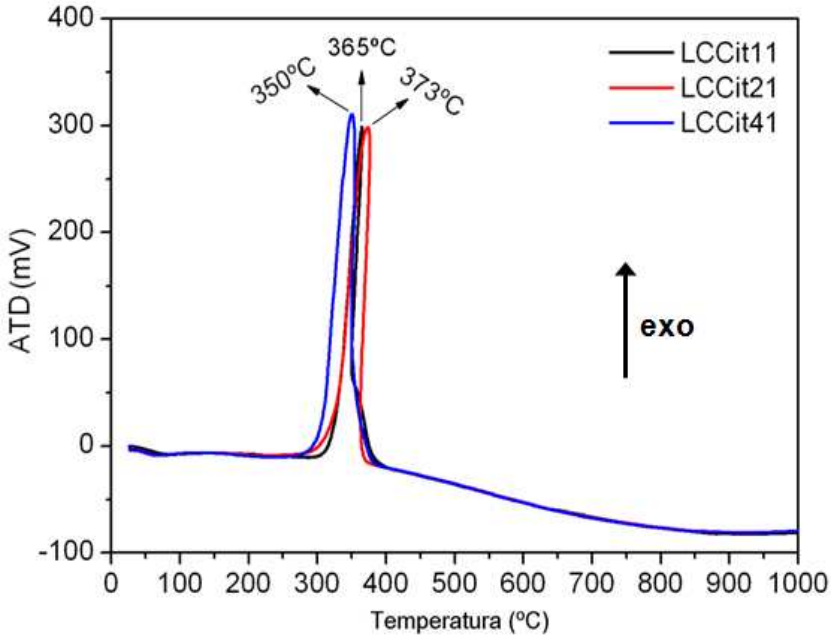


Figura 4.17. Curvas ATD das amostras não-calcinadas e não-dopadas, sintetizadas pelo método do citrato, com diferentes razões ácido cítrico:metais precursores.

A Figura 4.18 apresenta os gráficos de ATG e DTG para as amostras não calcinadas, sintetizadas pelo método de citrato, dopadas com estrôncio (LSCCit) e bário (LBCCit). As decomposições térmicas ocorrem em vários estágios, de forma semelhante as amostras não-dopadas, e a queima total é completa até próximo de 1000ºC para todas as amostras. De forma geral, as amostras apresentaram perdas de massa semelhantes (cerca de 30%).

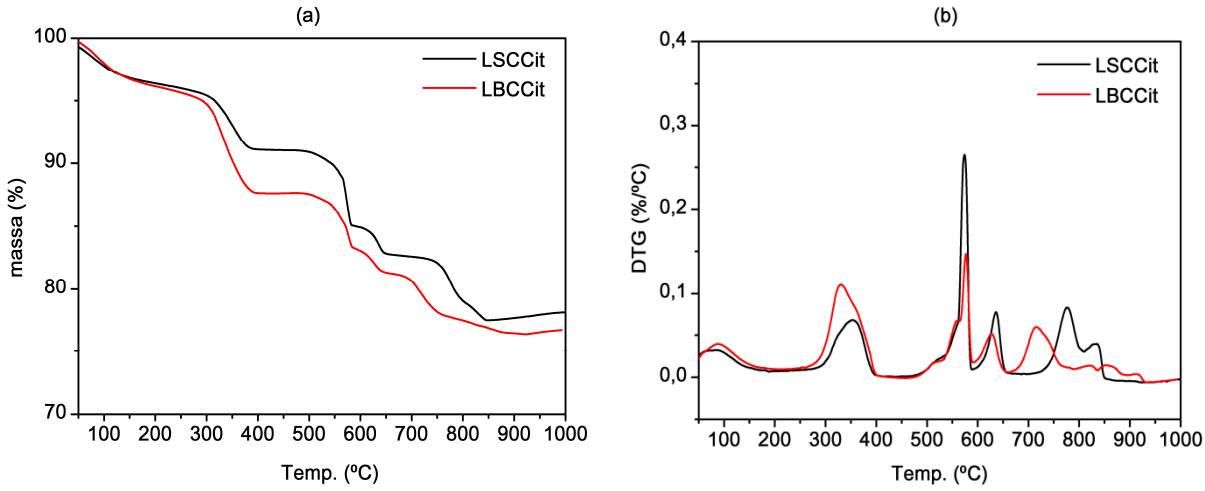


Figura 4.18. Curvas ATG (a) e DTG (b) das amostras não-calcinadas e dopadas, sintetizadas pelo método do citrato.

Comparando o gráfico de ATG das amostras dopadas com as amostras não-dopadas, percebe-se algumas diferenças cruciais provenientes da dopagem, especialmente em relação a etapa de perda de carbonatos e a decomposição do citrato residual (entre 250 e 350ºC). Segundo RIDA *et al*. (2008), o perfil observado mostra que a presença de estrôncio na estrutura da perovskita pode facilitar a formação de carbonatos resultantes da decomposição do citrato durante as etapas de síntese, o que explica o perfil apresentado para as amostras. Possivelmente, pelas semelhanças entre os gráficos, a presença de bário como dopante causa o mesmo efeito.

A Figura 4.19 mostra as curvas de ATD para as amostras não-calcinadas, sintetizadas pelo método do citrato, dopadas com estrôncio e bário. As amostras apresentam um pico exotérmico bem definido, situado em 350ºC, correspondente a oxidação do agente quelante usado no processo de síntese. Esse pico é mais pronunciado na amostra dopada com bário, o que denota a influência do dopante nas características do material.

Além disso, o gráfico apresenta um pico endotérmico de intensidade pequena, em 570ºC, que corresponde a decomposição dos carbonatos formados no processo. Há, ainda, o aparecimento de pequenos picos endotérmicos em temperaturas acima de 600ºC, correspondentes a outras etapas de perdas de massa menores, e um declive em 850ºC, correspondente a mudança de fase das amostras analisadas.

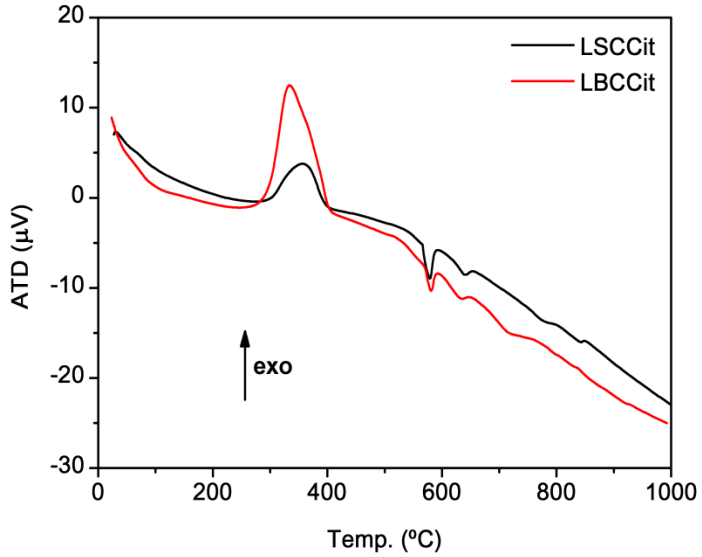


Figura 4.19. Curvas ATD das amostras não-calcinadas, dopadas com estrôncio e bário, sintetizadas pelo método do citrato.

4.1.5.3. Método EDTA

A Figura 4.20 os gráficos de ATG e DTG para as amostras não calcinadas, sintetizadas pelo método EDTA, dopadas e não-dopadas.

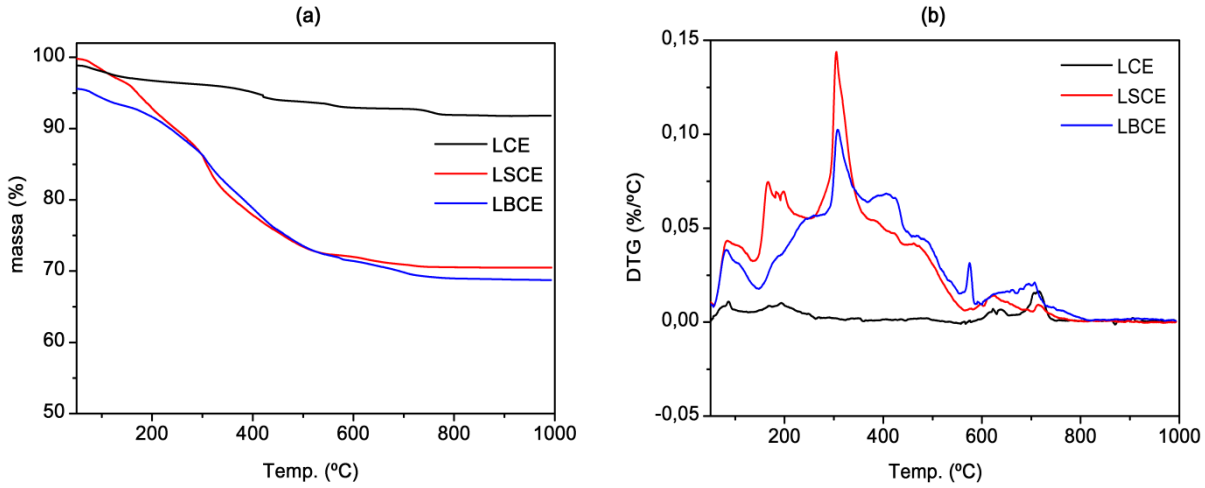


Figura 4.20. Curvas ATG (a) e DTG (b) das amostras não-calcinadas e dopadas, sintetizadas pelo método EDTA.

Para a amostra não-dopada, a perda de massa total é de apenas 5%. Já para as amostras dopadas, os resultados sugerem que há várias etapas de perda de massa, entretanto, elas são indistinguíveis pelas condições de análises apresentadas. A queima das amostras é total na temperatura de 800ºC, totalizando cerca de 30% de perda de massa para as amostras dopadas (com uma perda de massa ligeiramente maior para a dopada com estrôncio). Isso significa que a escolha das temperaturas de calcinação para esse trabalho foi satisfatória.

A Figura 4.21 mostra as curvas de ATD para as amostras não-calcinadas sintetizadas pelo método EDTA. As amostras dopadas apresentam características térmicas semelhantes a amostra não-dopada, com o aparecimento de picos endotérmicos em 200ºC, correspondente a perda de água adsorvida, em 320ºC, o que corresponde a formação de carbonatos e a decomposição do agente quelante, além de outro pico de pequena intensidade à 700ºC, relacionado a dissociação dos carbonatos formados em óxidos. Há ainda o aparecimento, na amostra não-dopada, de dois picos endotérmicos em 420ºC, relacionado a decomposição do agente complexante e quelante utilizado em carbonatos, e em 570ºC, atribuído a decomposição dos resíduos orgânicos formados durante a síntese.

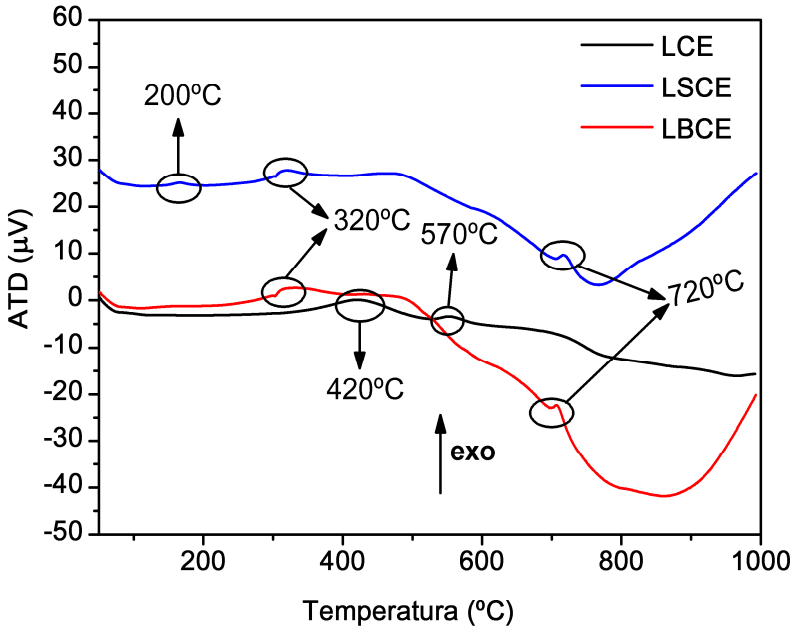


Figura 4.21. Curvas ATD das amostras sintetizadas pelo método EDTA.

4.1.6. Análise morfológica

4.1.6.1. Método de Combustão

As Figuras 4.22, 4.23 e 4.24 mostram as fotomicrografias eletrônicas de varredura obtidas das amostras de cromitas de lantânio, não-dopadas e dopadas com estrôncio e bário, sintetizadas pelo método de combustão, utilizando ureia e glicina como agente combustível, calcinadas a 800ºC sob fluxo de ar durante 6 horas.

Através das fotomicrografias percebemos uma maior porosidade das amostras que utilizaram ureia como agente combustível, corroborando com os resultados discutidos até aqui, mostrando que a reação de combustão com ureia é menos rigorosa, com uma grande evolução de gases durante a reação, além de uma reação de combustão mais controlada, com desprendimento menor de energia, contribuindo para a formação de um material mais poroso.

Além disso, as amostras com ureia como agente combustível apresentaram agregados com menores tamanhos de partícula, com aspecto esponjoso, próprio de um material poroso. Não foi observada nenhuma diferença significativa em relação a porosidade com a mudança do cátion dopante. Já as amostras com glicina como agente combustível apresentaram uma maior formação de agregados, com menor formação de poros, provavelmente devido à menor formação de gases durante a reação de combustão.

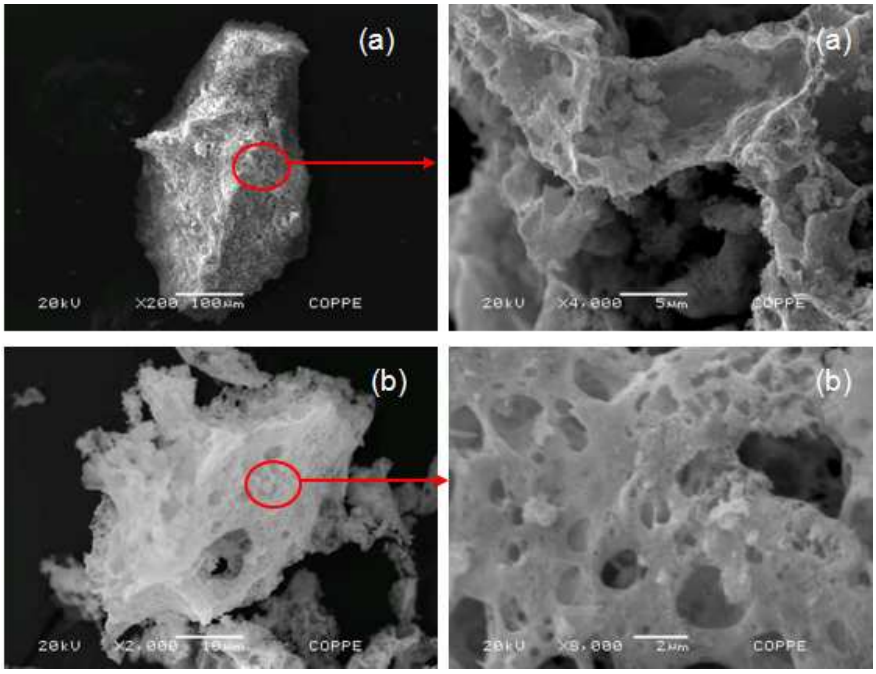


Figura 4.22. Fotomicrografias das amostras LCU (a) e LCG (b), ambas na proporção agente combustível:nitratos 2:1. A direita, as fotomicrografias das amostras ampliadas, para melhor visualização dos poros.

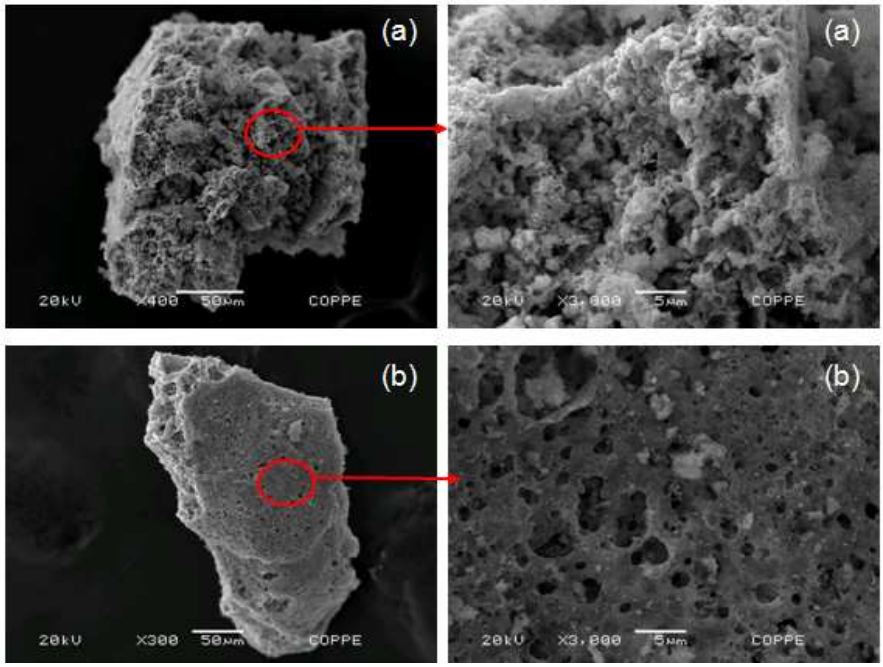


Figura 4.23. Fotomicrografias das amostras LSCU (a) e LSCG (b), ambas na proporção agente combustível:nitratos 2:1. A direita, as fotomicrografias das amostras ampliadas, para melhor visualização dos poros.

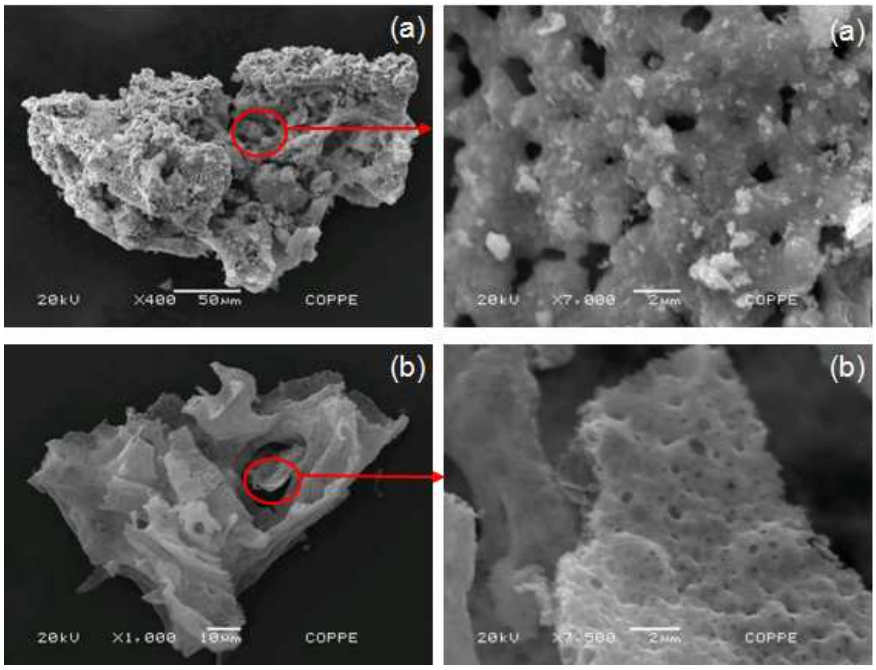


Figura 4.24. Fotomicrografias das amostras LBCU (a) e LBCG (b), ambas na proporção agente combustível:nitratos 2:1. A direita, as fotomicrografias das amostras ampliadas, para melhor visualização dos poros.

4.1.6.2. Método do citrato

A Figura 4.25 mostra a análise microscópica das amostras sintetizadas pelo método do citrato (com proporção acido cítrico:metais precursores 1:1), não-dopadas e dopadas com estrôncio e bário, calcinadas a 800ºC durante 6 horas sob fluxo de ar.

Através das fotomicrografias podemos perceber que as amostras sintetizadas pelo método do citrato apresentaram formação de agregados, com menor volume de poros em comparação com as amostras sintetizadas pelo método de combustão. Isso se deve ao fato de que há uma evolução de gases muito maior e intensa no método de combustão, o que proporciona um grande volume de poros aos materiais sintetizados por esse método. Já o método do citrato, por envolver uma polimerização dos reagentes precursores, forma um material cerâmico com menos poros.

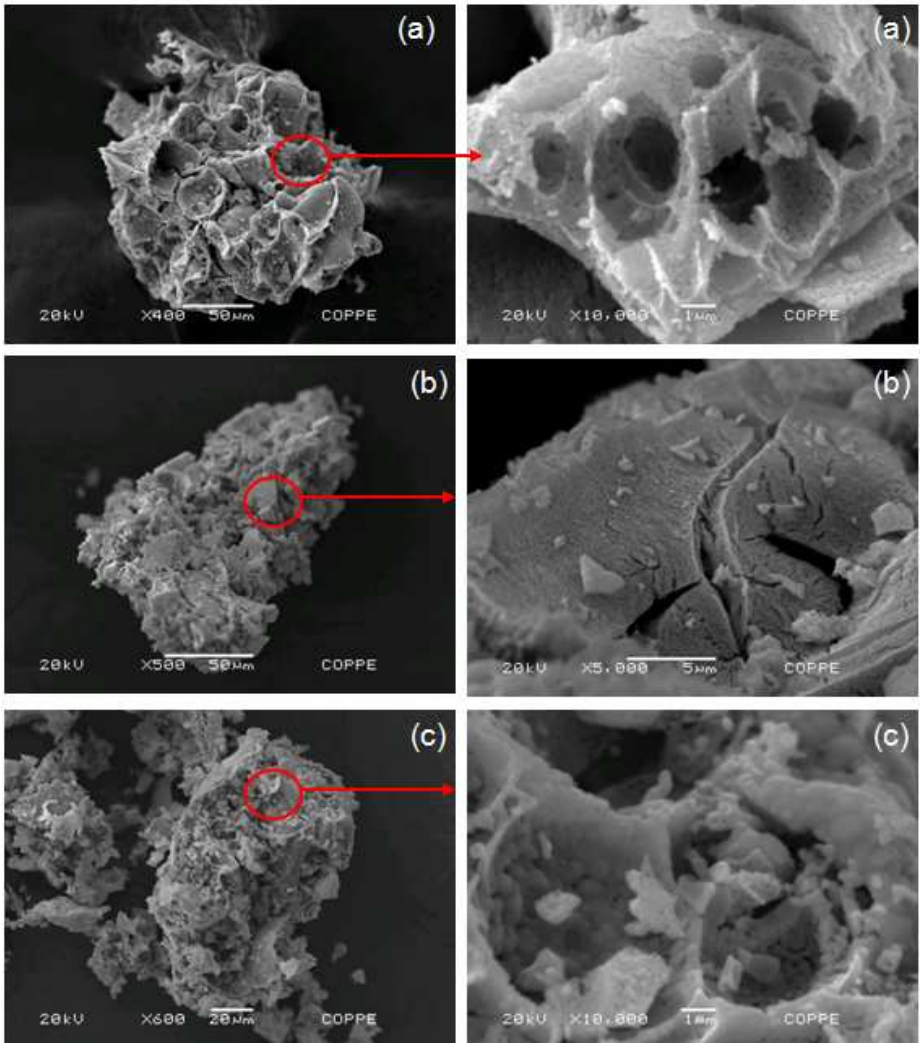


Figura 4.25. Fotomicrografias das amostras LCCit (a), LSCCit (b) e LBCCit (c), ambas na proporção acido cítrico:metais 1:1. A direita, as fotomicrografias das amostras ampliadas, para melhor visualização dos poros.

4.1.6.3. Método EDTA

A Figura 4.26 mostra a análise microscópica das amostras sintetizadas pelo método EDTA, não-dopadas e dopadas com estrôncio e bário, calcinadas a 800ºC durante 6 horas sob fluxo de ar.

Através das fotomicrografias podemos perceber que as amostras apresentaram formação de agregados, de forma semelhante as amostras sintetizadas pelo método do citrato, o que indica que nesse método também há uma etapa de polimerização dos reagentes precursores durante a síntese. Cabe ressaltar que aparentemente a amostra não-dopada possui

um volume de poros maior do que as amostras dopadas, o que pode indicar que os dopantes facilitam a polimerização dos reagentes na síntese por EDTA.

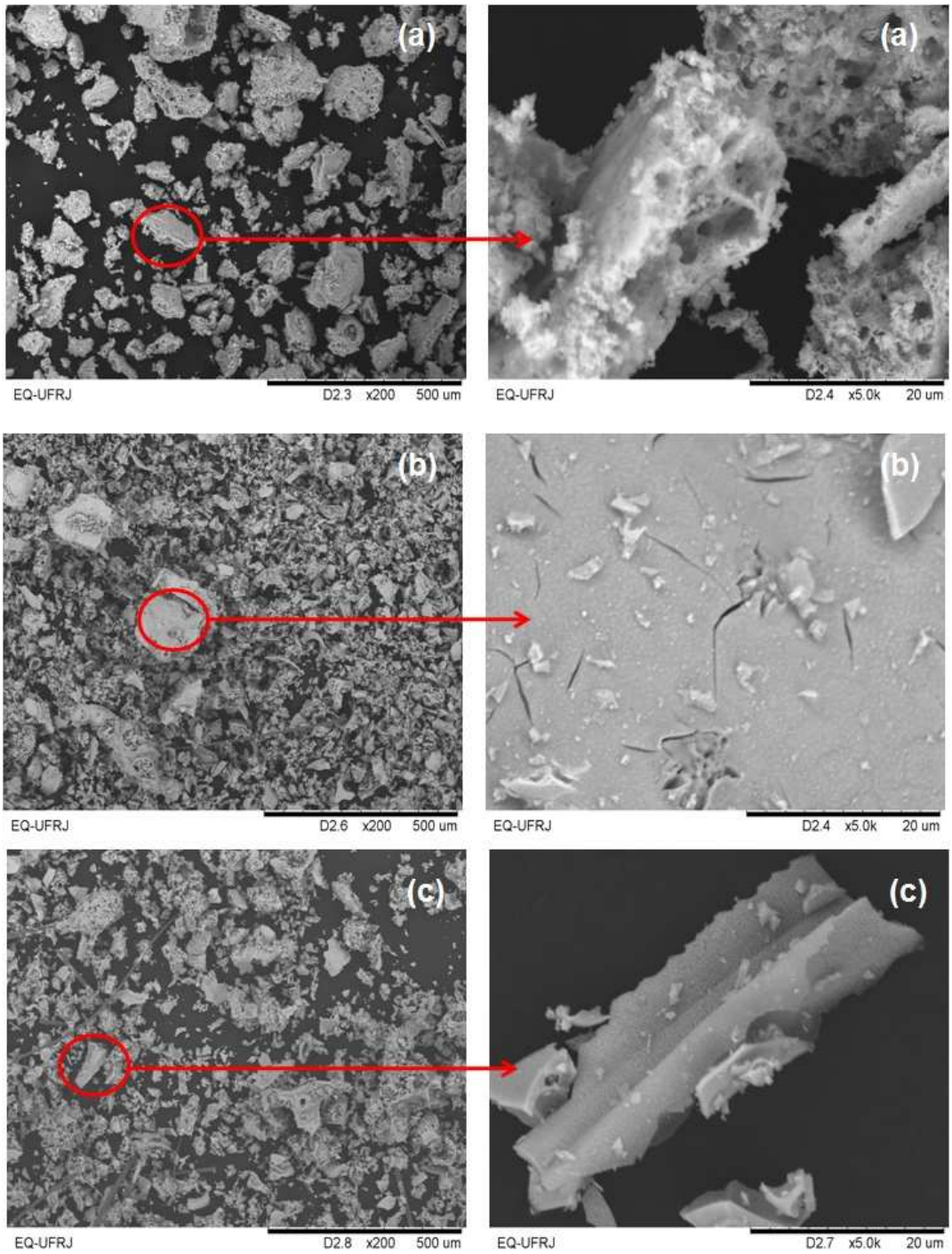


Figura 4.26. Fotomicrografias das amostras LCE (a), LSCE (b) e LBCE (c). A direita, as fotomicrografias das amostras ampliadas, para melhor visualização dos poros

4.1.7. Análise textural

4.1.7.1. Área específica

As áreas específicas e os volumes de poros para as amostras sintetizadas estão na Tabela 4.12. Observa-se que os valores de área para as amostras são menores que 10 m^2/g, e não são observadas variações significativas no volume de poro, sendo que as amostras sintetizadas pelo método EDTA apresentaram os menores valores de área específica. Vale a pena ressaltar que estamos apenas fazendo uma avaliação comparativa entre os valores obtidos, uma vez que, para medidas de área abaixo de 10 m^2/g, esses valores não são muito confiáveis, em função da sensibilidade do equipamento, com uma margem de erro maior nesta faixa. Ainda assim, os valores encontrados são semelhantes àqueles encontrados na literatura (RIDA *et al.*, 2007; RIDA *et al.*, 2006; SETZ *et al.*, 2004)

Tabela 4.12. Área específica (S_{BET}) e volume de poro (V_{poros}) para as amostras sintetizadas

Amostra	Método de Síntese	S_{BET} (m^2/g)	V_{poros} (cm^3/g)
LSCU	Combustão (Ureia)	6,7	0,0046
LSCG	Combustão (Glicina)	6,1	0,0044
LBCU	Combustão (Ureia)	6,2	0,0026
LBCG	Combustão (Glicina)	6,0	0,0024
LSCCit	Citrato	8,5	0,0027
LBCCit	Citrato	8,5	0,0027
LSCE	EDTA	5,0	0,0015
LBCE	EDTA	4,1	0,0013

4.1.7.2. Isotermas de Adsorção/Dessorção

As isotermas de adsorção/dessorção das amostras sintetizadas por diferentes metodologias podem ser vistas nas Figuras 4.27, 4.28 e 4.29. Os perfis das isotermas podem ser atribuídos ao do tipo II, quando a quantidade adsorvida tende para ∞ quando $p/p0 \rightarrow 1$, correspondendo à adsorção em camadas múltiplas sobrepostas, e ocorrem em sólidos não porosos e macroporosos (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987).

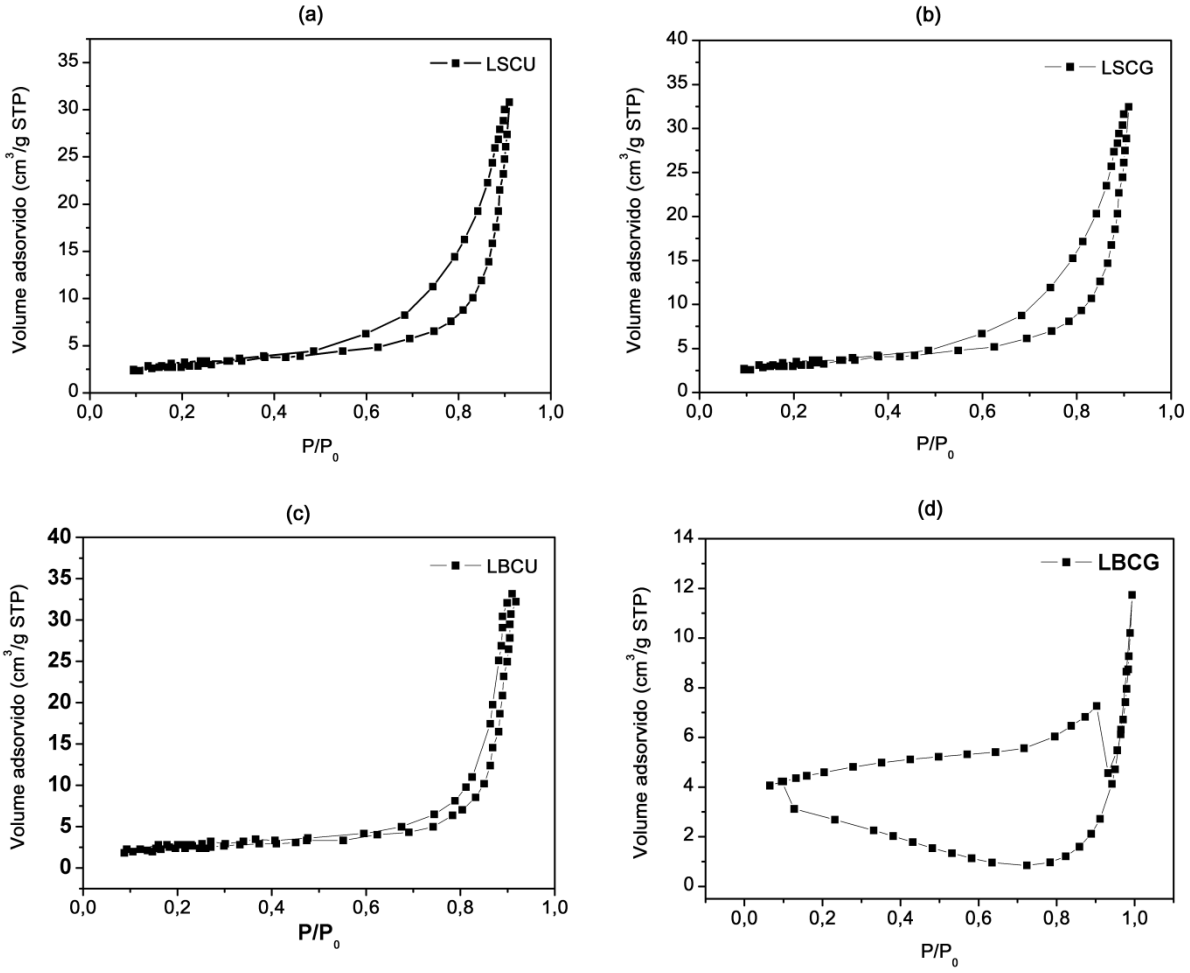


Figura 4.27. Isotermas de adsorção/dessorção para as amostras sintetizadas pelo método de combustão. (a) LSCU; (b) LSCG; (c) LBCU; (d) LBCG.

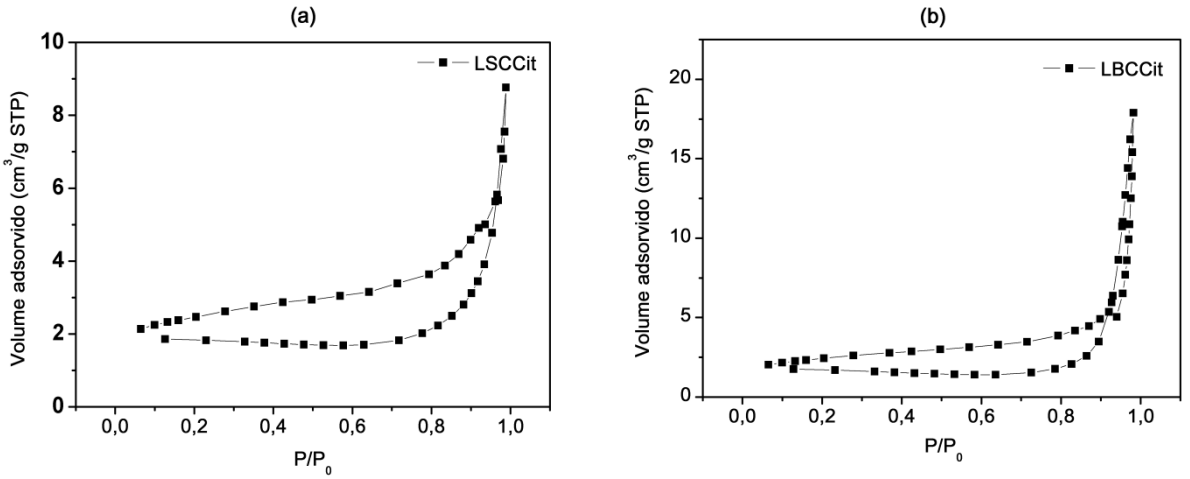


Figura 4.28. Isotermas de adsorção/dessorção para as amostras sintetizadas pelo método do citrato. (a) LSCCit; (b) LBCCit.

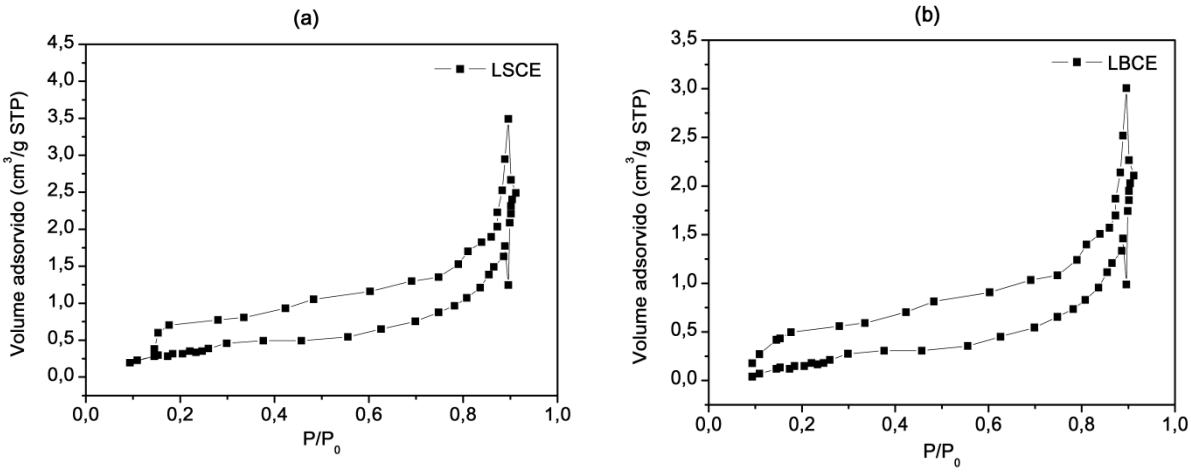


Figura 4.29. Isotermas de adsorção/dessorção para as amostras sintetizadas pelo método EDTA. (a) LSCE; (b) LBCE.

4.1.7.3. Diâmetro Médio de Partícula

Os valores de diâmetro médio de partícula (D) dos materiais sintetizados com diferentes metodologias encontram-se na Tabela 4.13. O diâmetro médio para cada amostra foi calculado através dos valores de área específica obtidos pelo método BET (S_{BET}) e de densidade teórica (ρ_t), calculados a partir de parâmetros de rede disponíveis no banco de dados *ICSD*.

Considerando as amostras sintetizadas pelo método de combustão, o diâmetro médio das amostras sintetizadas utilizando glicina como agente combustível foi maior, o que pode estar relacionado com o padrão de queima observado para essas amostras, que apresentaram menores tempos de ignição e maiores temperaturas máximas de chama, gerando uma combustão incompleta e com maior formação de resíduos orgânicos. Esses resultados corroboram o que foi observado nos resultados de DRX apresentados.

As amostras sintetizadas pelo método do citrato apresentaram os menores diâmetros de partícula, enquanto que as amostras sintetizadas pelo método EDTA tiveram os maiores valores. Entretanto, esse comportamento apresentado não possui uma confiabilidade muito boa, uma vez que, como dito anteriormente, as áreas específicas calculadas não são confiáveis, pois elas se encontram na mesma grandeza da sensibilidade do aparelho.

Tabela 4.13. Diâmetro médio de partícula (D), calculado a partir da área específica, para as amostras sintetizadas.

Amostra	Densidade Teórica (ρ_t – g/cm^3)	D (μm)
LSCU	6,70	0,133
LSCG	6,70	0,146
LBCU	6,82	0,143
LBCG	6,82	0,147
LSCCit	6,70	0,106
LBCCit	6,82	0,103
LSCE	6,70	0,180
LBCE	6,82	0,214

4.1.8. Redução a temperatura programada (TPR)

Na estrutura da perovskita, a substituição de íons La^{+3} por metais alcalinos (como, por exemplo, o Sr^{+2}) provoca a formação de buracos eletrônicos (vacâncias), por conta da compensação de carga realizada pelo cromo, situado no sítio B. Essa compensação pode levar o cromo a um estado de oxidação intermediário Cr^{+4}, encontrado também em cromitas não-dopadas (TANASESCU *et al.*, 2005), ou a um estado de oxidação mais alto Cr^{+6} (LIU *et al*, 2000), interferindo diretamente nas propriedades elétricas do material cerâmico. De maneira geral, este fenômeno pode ser representado pela equação abaixo (CHENG *et al*, 2005):

$$2\,Cr_{Cr}^{x} + V_o^{\cdot\cdot} + 0{,}5\,O_2 \rightarrow 2\,Cr^{\cdot} + O_O^{x}$$

Com base nestes trabalhos, foi realizado um estudo de TPR para as amostras sintetizadas, a fim de avaliar a influência da metodologia de síntese sobre a redutibilidade das perovskitas. Nas condições utilizadas nessa análise, os picos de redução encontrados são atribuídos apenas às reduções de espécies Cr^{+x}. Parâmetros de síntese como tempo de preparo, quantidade de reagentes e tratamentos térmicos podem influenciar no sucesso da dopagem de Sr na estrutura, e conseqüentemente, contribuir para a formação de Cr^{4+}/ Cr^{6+} e/ou de vacâncias de oxigênio. Os perfis de redução a temperatura programada obtidos para as amostras sintetizadas encontram-se na Figura 4.30.

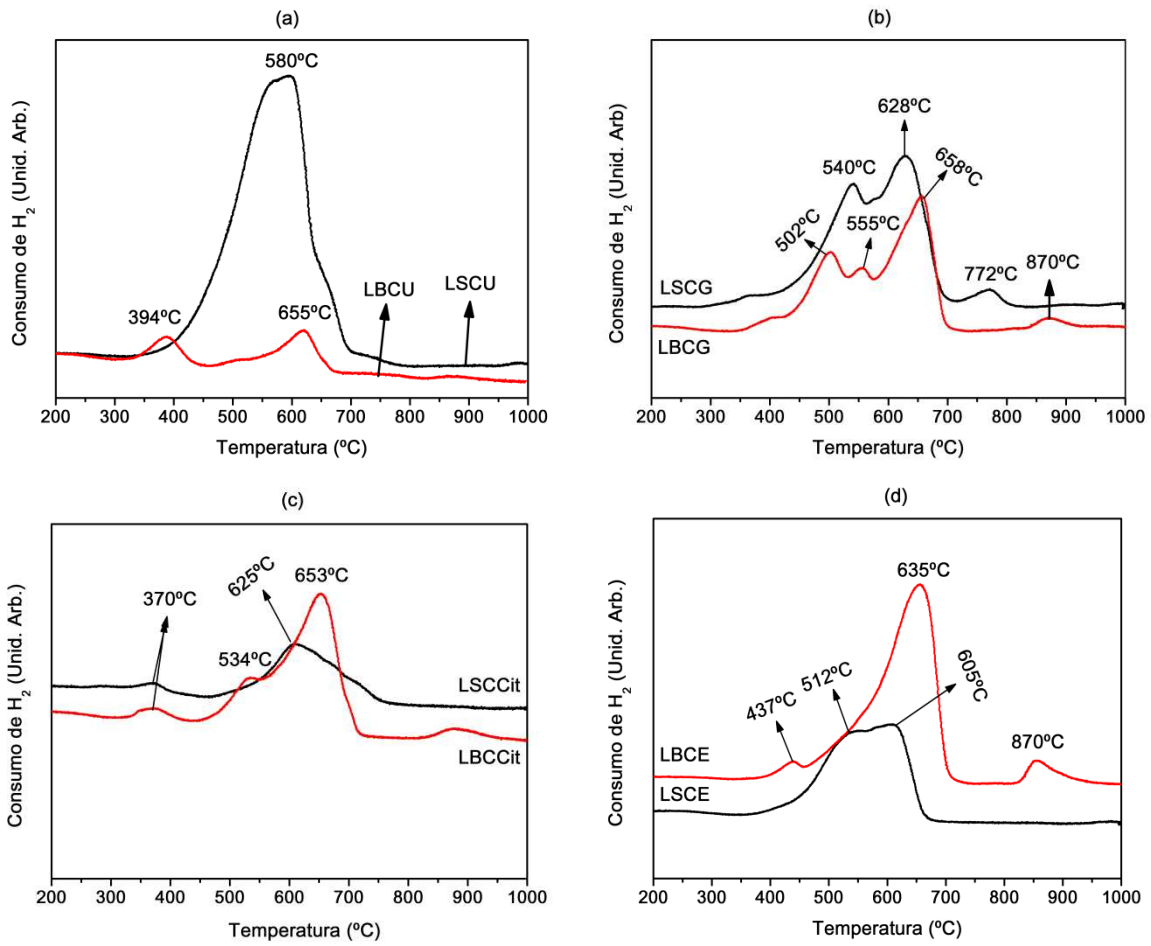


Figura 4.30. Perfis de redução à temperatura programada das amostras sintetizadas: (a) Método de Combustão/Ureia; (B) Método de Combustão/Glicina; (c) Método do Citrato; (d) Método EDTA.

De modo geral, as amostras apresentaram picos na região entre 500 e 650ºC, que podem ser atribuídos a redução do íon Cr^{+4}, produzido para compensar eletronicamente a substituição de íons La^{+3} do sitio A da perovskita por Sr^{+2}/Ba^{+2} (SAUVET *et al*, 2002). Este processo pode ser representado pela equação abaixo (KROGER & VINK, 1965):

$$\frac{1+x}{2}\,La_2O_3 + x\,SrO + \frac{1}{2}\,Cr_2O_3 \rightarrow (1+x)\,La_{La}^{x} + x\,Sr_{La}^{\prime} + (1+x)\,Cr_{Cr}^{x} + Cr_{Cr}^{\cdot} + (3-0{,}5x)\,O_O^{x} + 0{,}5\,V_O^{\cdot\cdot}$$

As amostras dopadas com bário apresentaram um ombro de pequena intensidade em baixas temperaturas, o que pode estar relacionado com a remoção de oxigênio não-estequiométrico acomodado na estrutura. Este fenômeno pode ter sido causado pelo dopante utilizado, que provocou uma pequena alteração na estequiometria do composto. Esses resultados são semelhantes ao encontrados por SAUVET *et al* (2002) ao analisar o comportamento de cromitas de lantânio dopadas e não-dopadas.

Há ainda o aparecimento de um ombro de baixa intensidade a altas temperaturas (acima de 800ºC) para algumas amostras, que pode ser atribuído a redução dos íons cromo ao seu estado de oxidação mais baixo (Cr^{+3}). Comportamento semelhante pode ser observado em manganitas de lantânio dopadas com estrôncio (PONCE *et al*, 2000).

Os graus de redução calculados a partir dos consumos de H_2 teórico e experimental encontram-se na Tabela 4.14. Com os dados apresentados podemos concluir que as amostras sintetizadas pelo método de combustão utilizando Ureia como agente combustível apresentaram uma maior formação de íons de cromo em estados de oxidação mais altos (Cr^{+6}), com conseqüente maior formação de vacâncias em sua estrutura, mostrando, dessa forma, a influência do método de síntese. De modo geral, os graus de redução foram baixos, sendo o maior valor de 37,2% para a amostra LSCU, que se processou em um único estágio de redução à 580ºC.

Tabela 4.14. Graus de redução para as amostras sintetizadas

Amostra	Grau de redução(%)	Amostra	Grau de redução(%)
LSCU	37,2	LSCCit	8,5
LSCG	19,3	LBCCit	15,8
LBCU	37,0	LSCE	16,0
LBCG	6,3	LBCE	20,7

4.2. Caracterização das pastilhas

4.2.1. DRX

4.2.1.1. Método de Combustão

A Figura 4.31 mostra os difratogramas das pastilhas obtidas das amostras sintetizadas pelo método de combustão, sinterizadas em diferentes temperaturas. As amostras apresentaram picos característicos da fase perovskita de acordo com a ficha JCPDS 32-1240, com formações de cromato de estrôncio (JCPDS 35-0743) e bário (JCPDS 22-0079), exatamente como nas amostras em pó. Podemos observar pelos gráficos que as impurezas presentes nas pastilhas sintetizadas diminuem quando a temperatura de sinterização é aumentada, desaparecendo quase que completamente a 1300ºC.

A diminuição das impurezas presentes nos pós após a sinterização pode ser explicada por uma decomposição dos respectivos cromatos em temperaturas mais altas. YANG *et al.* (2000) estudaram esse fenômeno ao sintetizar materiais do tipo $La_{1-x}Sr_xCrO_3$ ($0 \leq x \leq 0,3$) pelo método de combustão. Nesse trabalho, os autores concluíram que ocorre um aumento linear da retração e da densidade relativa conforme o aumento da quantidade do dopante na estrutura da perovskita, devido a formação de impurezas do tipo $SrCrO_4$, que, por possuir uma temperatura de fusão menor (1300ºC), promove a sinterabilidade do material, decompondo-se em seguida na presença de um ambiente oxidante, a temperaturas mais altas.

Os resultados obtidos também mostram que não ocorre mudança de fase nas amostras durante a sinterização, demonstrando a estabilidade desses materiais em altas temperaturas, propriedade importante para a utilização em células a combustível.

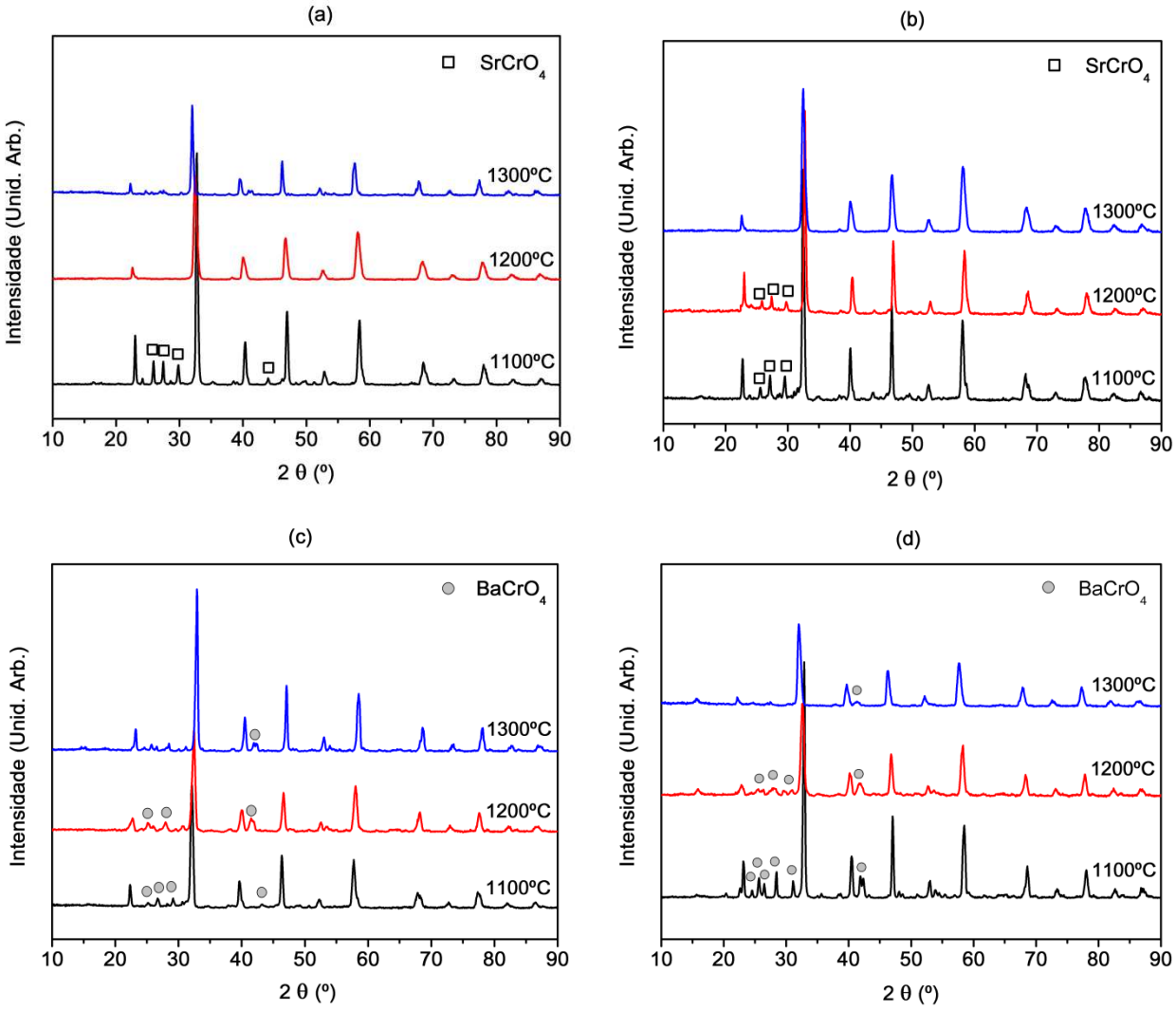


Figura 4.31. Difratogramas das pastilhas sinterizadas em diferentes temperaturas: (a) LSCU; (b) LSCG; (c) LBCU; (d) LBCG.

Para avaliar a influência da temperatura de sinterização nos parâmetros cristalográficos das amostras, foram determinados a partir dos difratogramas os parâmetros de rede, a microdeformação (ε) e o tamanho de cristalito. Os resultados encontram-se na tabela 4.15.

Tabela 4.15. Parâmetros de rede, microdeformação (ε) e tamanho de cristalito das amostras sintetizadas pelo método de combustão e sinterizadas em diferentes temperaturas.

Amostra	Temp. Sinterização (ºC)	Tamanho de cristalito (nm)	ε (%)	Parâmetros de Rede (Å)*
LSCU	1100	26,6	0,40	a = 5,39722 c = 13,42238
	1200	25,0	0,50	a = 5,39544 c = 13,38537
	1300	14,3	0,38	a = 5,40209 c = 13,29584
LSCG	1100	27,2	0,37	a = 5,41074 c = 13,31253
	1200	25,5	0,47	a = 5,38508 c = 13,30761
	1300	23,7	0,30	a = 5,41335 c = 13,31694
LBCU	1100	21,8	0,47	a = 5,37085 c = 13,34799
	1200	24,2	0,51	a = 5,40265 c = 13,3124
	1300	16,7	0,37	a = 5,3944 c = 13,3864
LBCG	1100	28,5	0,45	a = 5,39059 c = 13,39754
	1200	16,4	0,49	a = 5,3978 c = 13,28605
	1300	16,1	0,35	a = 5,42435 c = 13,10474

* Parâmetros de rede calculados considerando o plano (1 0 4); ficha para comparação utilizada JCPDS = 32-1240 (a= 5,4030; c= 13,3010)

Analisando os dados cristalográficos obtidos, podemos observar uma crescente diminuição do tamanho de cristalito, acompanhada de uma diminuição nos valores de microdeformação com o aumento da temperatura de sinterização. Houve uma melhor formação de fase em maiores temperaturas de sinterização, com uma diminuição progressiva das fases secundárias formadas durante o processo, conforme descrito por outros trabalhos na literatura (YANG *et al*, 2000; DURAN *et al.,* 2004).

4.2.1.2. Método do Citrato

A Figura 4.32 mostra os difratogramas das pastilhas obtidas das amostras sintetizadas pelo método do citrato, sinterizadas em diferentes temperaturas. Semelhante as amostras sintetizadas pelo método de combustão, os difratogramas apresentaram picos característicos da fase desejada, com formações secundárias de cromato de estrôncio (JCPDS 35-0743) e bário (JCPDS 22-0079), que sofrem diminuição progressiva com o aumento da temperatura de sinterização.

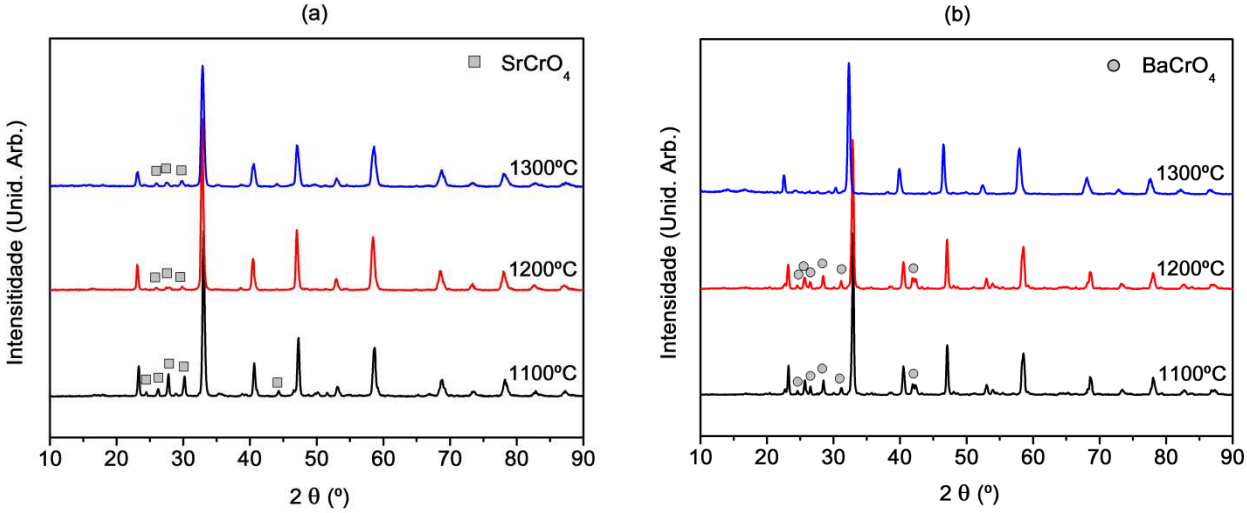


Figura 4.32. Difratogramas das pastilhas sinterizadas em diferentes temperaturas: (a) LSCCit; (b) LBCCit.

Vale ressaltar a ausência de fases secundárias na amostra dopada com bário e sinterizada em 1300ºC. Isso demonstra que nessa temperatura a decomposição do cromato presente como impureza na amostra (decorrente do processo de síntese e calcinação), com posterior sinterização, é total, conforme descrito por YANG *et al.* (2000). Sendo assim, a temperatura de 1300ºC se mostra, a princípio, ideal para a sinterização das amostras. Já na amostra dopada com estrôncio, ocorre uma estabilização dos picos dos cromatos (impurezas) a partir de 1200ºC, indicando que, para essas amostras, essa temperatura é a mais indicada para a sinterização.

Os parâmetros cristalográficos calculados para as amostras sintetizadas pelo método de combustão e sinterizadas em diferentes temperaturas encontram-se na Tabela 4.16.

Tabela 4.16. Parâmetros de rede, microdeformação (ε) e tamanho de cristalito das amostras sintetizadas pelo método do citrato e sinterizadas em diferentes temperaturas.

Amostra	Temp. Sinterização (ºC)	Tamanho de cristalito (nm)**	ε (%)	Parâmetros de Rede (Å)
LSCCit	1100	27,0	0,46	a = 5,39944 c = 13,36992
	1200	23,9	0,43	a = 5,38663 c = 13,41061
	1300	17,7	0,38	a = 5,39013 c = 13,37918
LBCCit	1100	33,7	0,41	a = 5,38996 c = 13,38404
	1200	29,6	0,34	a = 5,40136 c = 13,30373
	1300	23,0	0,36	a = 5,40649 c = 13,28288

* Parâmetros de rede calculados considerando o plano (1 0 4); ficha para comparação utilizada JCPDS = 32-1240 (a= 5,4030; c= 13,3010)

Como podemos observar na Tabela 4.11, há uma diminuição do tamanho de cristalito com o aumento da temperatura de sinterização, comportamento esse semelhante às amostras sintetizadas pelo método de combustão. A variação da microdeformação com a temperatura foi menos pronunciada, e os parâmetros de rede encontrados mostraram-se bastante próximos do valor teórico.

4.2.1.3. Método EDTA

Os difratogramas das amostras sintetizadas pelo método do EDTA, pastilhadas e sinterizadas em diferentes temperaturas, encontram-se na Figura 4.33. Como podemos observar, o comportamento padrão observado nas amostras anteriores se mantém, com diminuição das impurezas com o aumento da temperatura de sinterização.

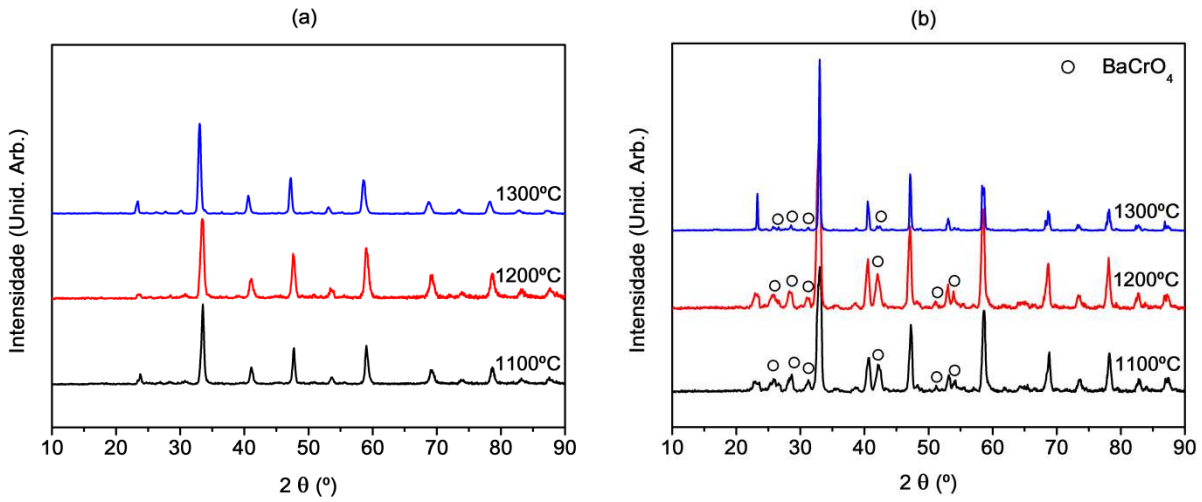


Figura 4.33. Difratogramas das pastilhas sinterizadas em diferentes temperaturas. (a) LSCE; (b) LBCE.

No entanto, nesse caso, para as amostras dopadas com estrôncio, o aparecimento de impurezas é mínimo, mesmo na temperatura mais baixa de sinterização. Já para as amostras dopadas com bário não só houve uma diminuição progressiva das impurezas com o aumento da temperatura, como também uma melhor definição da fase principal, o que pode ser observado pela largura dos picos, resultando numa maior cristalinidade da amostra com o aumento da temperatura de sinterização.

Os parâmetros cristalográficos calculados para as amostras sintetizadas pelo método de combustão e sinterizadas em diferentes temperaturas encontram-se na Tabela 4.17. Como podemos observar, a variação decrescente da microdeformação e do tamanho de cristalito com o aumento da temperatura de sinterização é menos pronunciada, em comparação com as amostras descritas anteriormente.

Tabela 4.17. Parâmetros de rede, microdeformação (ε) e tamanho de cristalito das amostras sintetizadas pelo método EDTA e sinterizadas em diferentes temperaturas.

Amostra	Temp. Sinterização (ºC)	Tamanho de cristalito (nm)**	ε (%)	Parâmetros de Rede (Å)
LSCE	1100	19,6	0,48	a = 5,39833 c = 13,35877
	1200	19,8	0,58	a = 5,39709 c = 13,30757
	1300	14,7	0,40	a = 5,39571 c = 13,3626
LBCE	1100	16,7	0,46	a = 5,40408 c = 13,38109
	1200	16,1	0,51	a = 5,38838 c = 13,38751
	1300	17,0	0,28	a = 5,39527 c = 13,39548

* Parâmetros de rede calculados considerando o plano (1 0 4); ficha para comparação utilizada JCPDS = 32-1240 (a= 5,4030; c= 13,3010)

4.2.1.4. Análise de Rietveld

Para uma análise mais apurada da formação de fases, as amostras foram analisadas quantitativamente, através da composição centesimal de suas fases, pelo método de Rietveld, utilizando o programa FullProf. O gráfico resultante da análise de rietveld de algumas amostras encontra-se na Figura 4.34 e a composição das fases cristalográficas (principal e secundária – cromatos de bário e estrôncio) encontradas no DRX das amostras encontra-se nas Tabelas 4.18, 4.19 e 4.20.

Observando os resultados obtidos, verificamos que a concentração da fase principal aumenta com o aumento da temperatura de sinterização, confirmando, assim, o observado pela análise qualitativa dos difratogramas. Esta é mais uma confirmação da formação dos cromatos durante o processo de sinterização, com posterior desaparecimento dos mesmos em temperaturas superiores a 1300ºC, conforme observado por YANG et al, 2000.

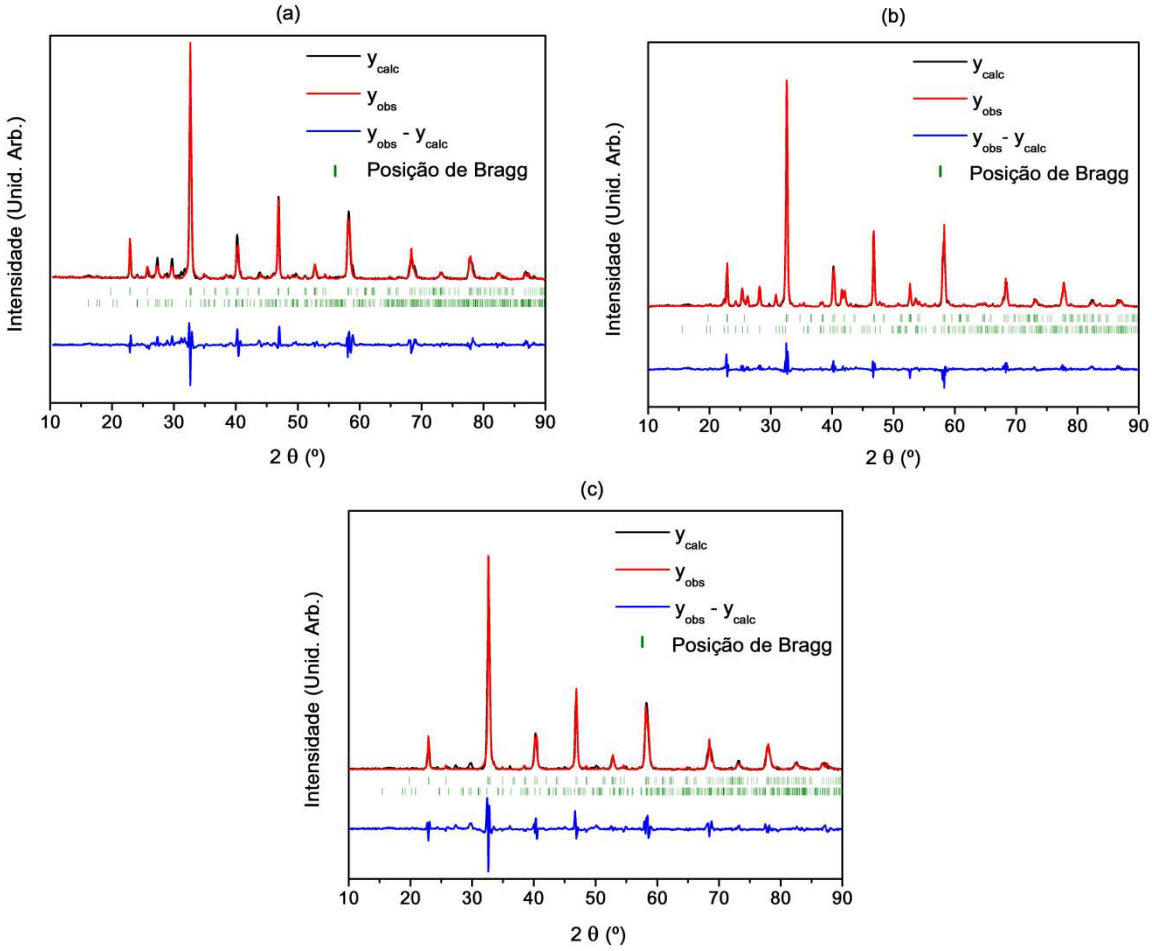


Figura 4.34. Resultados da análise de Rietveld para as amostras: (a) LSCG, 1100ºC; (b) LBCCit, 1200ºC; (c) LBCE, 1300ºC.

Tabela 4.18. Composição das pastilhas sintetizadas pelo método de combustão e sinterizadas em diversas temperaturas (método de Rietveld).

Amostra	Temp. Sinterização (ºC)	Composição (%)	
		Fase principal	Fase Secundária
LSCU	1100	96,78 %	3,22 %
	1200	99,57 %	0,43 %
	1300	99,81 %	0,19 %
LSCG	1100	95,56 %	4,44 %
	1200	98,96 %	1,04 %
	1300	99,38 %	0,62 %
LBCU	1100	98,73 %	1,27 %
	1200	97,98 %	2,02 %
	1300	99,26 %	0,74 %
LBCG	1100	94,92 %	5,08 %
	1200	96,42 %	3,58 %
	1300	99,10 %	0,90 %

Tabela 4.19. Composição das pastilhas sintetizadas pelo método do citrato e sinterizadas em diversas temperaturas (método de Rietveld).

Amostra	Temp. Sinterização (ºC)	Composição (%)	
		Fase principal	Fase Secundária
LSCCit	1100	96,69 %	3,31 %
	1200	97,80 %	2,20 %
	1300	99,77 %	0,23 %
LBCCit	1100	95,56 %	4,44 %
	1200	96,11 %	3,89 %
	1300	99,97 %	0,03 %

Tabela 4.20. Composição das pastilhas sintetizadas pelo método EDTA e sinterizadas em diversas temperaturas (método de Rietveld).

Amostra	Temp. Sinterização (ºC)	Composição (%)	
		Fase principal	Fase Secundária
LSCE	1100	99,67 %	0,33 %
	1200	99,33 %	0,67 %
	1300	99,89 %	0,11 %
LBCE	1100	91,34 %	8,66 %
	1200	92,68 %	7,32 %
	1300	98,60 %	1,40 %

4.2.2. Densidade Aparente e Porosidade

4.2.2.1. Método de Combustão

Para a determinação da densidade das pastilhas sinterizadas, foi utilizado o método de Arquimedes, como descrito anteriormente. Os resultados obtidos para as amostras sintetizadas pelo método de combustão são apresentados na Tabela 4.21. Para todas as amostras, o erro encontrado foi de menos que 0,1%.

Tabela 4.21. Valores de densidade e porosidade para as amostras sintetizadas pelo método de combustão, e sinterizadas em diversas temperaturas.

Amostra	Temp. de Sinterização (ºC)	Densidade aparente (g/mL)	Porosidade (%)
LSCU	1100	3,16	50,4
	1200	2,93	54,0
	1300	3,80	38,8
LSCG	1100	2,89	54,6
	1200	2,20	65,4
	1300	3,61	43,3
LBCU	1100	2,89	57,7
	1200	3,30	51,7
	1300	4,31	36,8
LBCG	1100	3,36	50,7
	1200	3,19	53,2
	1300	4,13	39,5

Os valores encontrados de porosidade foram maiores em relação aos encontrados na literatura (30,5% à 1450ºC - PRABHAKARAN *et al*, 2006; 20% à 1400ºC - LEE *et al*, 2008). Isso pode ser atribuído ao fato de que a temperatura de sinterização escolhida para esse trabalho foi menor do que as relatadas na literatura. A temperatura de sinterização influencia diretamente no fenômeno de difusão entre os contornos dos grãos, que acontece na última etapa de sinterização. Entretanto, a porosidade para as amostras LSCU, LSCG e LBCG sinterizadas em 1200ºC foi maior que os valores encontrados para essas mesmas amostras sinterizadas em 1100ºC. Isto pode ter ocorrido pelo fato de que, para essas amostras, o aumento da temperatura de 1100 para 1200ºC fez com que houvesse apenas um rearranjo inicial das partículas metálicas, sem contração de volume. Além disso, a presença da fase secundária nessas amostras pode ter provocado um pequeno aumento na porosidade, em virtude de uma formação inicial de uma fase líquida. Este fenômeno já foi retratado por DURAN *et al.* (2004), ao sinterizarem amostras do tipo $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{0,8}Mg_{0,2}O_3$. De maneira geral, apenas as amostras sinterizadas em temperaturas maiores encontram-se na faixa ideal para a utilização como catodo em SOFC (30 – 40%) (BLOMEN e MUGERWA, 1993).

4.2.2.2. Método do Citrato

Os valores de densidade e porosidade obtidos para as amostras sintetizadas pelo método do citrato encontram-se na Tabela 4.22. Assim como nas amostras sintetizadas pelo método de combustão, o erro encontrado foi de menos que 0,1%.

Tabela 4.22. Valores de densidade e porosidade das amostras sintetizadas pelo método do citrato e sinterizadas em diversas temperaturas.

Amostra	Temp. de Sinterização (ºC)	Densidade aparente (g/mL)	Porosidade (%)
LSCCit	1100	3,15	50,5
	1200	3,19	49,9
	1300	4,39	31,1
LBCCit	1100	3,22	52,8
	1200	3,24	52,5
	1300	4,71	30,9

As amostras se comportaram de maneira semelhante as sintetizadas pelo método de combustão, com a densidade sofrendo uma variação diretamente proporcional e a porosidade uma variação inversamente proporcional em relação a temperatura de sinterização utilizada. Além disso, apenas as amostras sinterizadas em 1300ºC alcançaram a faixa de porosidade desejada para a utilização em SOFC's.

Em comparação com as amostras sintetizadas pelo método de combustão, as amostras apresentaram valores de densidade e porosidade semelhantes, o que indica que o método de síntese utilizado não influenciou diretamente nestas propriedades do material.

4.2.2.3. Método EDTA

Os valores de densidade e porosidade obtidos para as amostras sintetizadas pelo método EDTA encontram-se na Tabela 4.23. O erro encontrado foi menor que 0,1%.

Tabela 4.23. Valores de densidade e porosidade das amostras sintetizadas pelo método EDTA e sinterizadas em diversas temperaturas.

Amostra	Temp. de Sinterização (ºC)	Densidade aparente (g/mL)	Porosidade (%)
LSCE	1100	3,47	45,5
	1200	3,56	44,5
	1300	3,66	42,5
LBCE	1100	3,44	49,5
	1200	3,37	50,5
	1300	4,91	28,1

O comportamento da densidade e da porosidade em relação a temperatura de sinterização continua o mesmo para todas as amostras; além disso, apenas as amostras sinterizadas em 1300ºC apresentaram porosidades dentro da faixa ideal para utilização em SOFC's. A variação da porosidade e densidade para as amostras dopadas com estrôncio foi bastante pequena, com as amostras alcançando cerca de 40% de porosidade, enquanto que a variação para as amostras dopadas com bário foi bastante significativa. Isto pode ter ocorrido em virtude do bário ter um raio iônico maior que o estrôncio, o que, somado ao método utilizado, promoveu uma maior difusão entre os contornos dos grãos, tornando os materiais menos porosos.

4.2.3. Morfologia

4.2.3.1. Método de Combustão

Para observar a textura e a porosidade das amostras obtidas pelo método de combustão, sinterizadas em diversas temperaturas, e avaliar a influência da temperatura de sinterização nas propriedades descritas acima, foi feita a análise microscópica das pastilhas. As amostras foram fraturadas a mão, e polidas para gerar uma superfície interna o mais uniforme possível. Os resultados encontram-se nas Figuras 4.35 a 4.38.

Podemos observar que as pastilhas são altamente porosas, o que corrobora com os resultados das análises de porosidade obtidos anteriormente. Há ainda uma diminuição da porosidade com o aumento da temperatura de sinterização, resultado esse esperado (e confirmado com os resultados obtidos pelo método de Arquimedes).

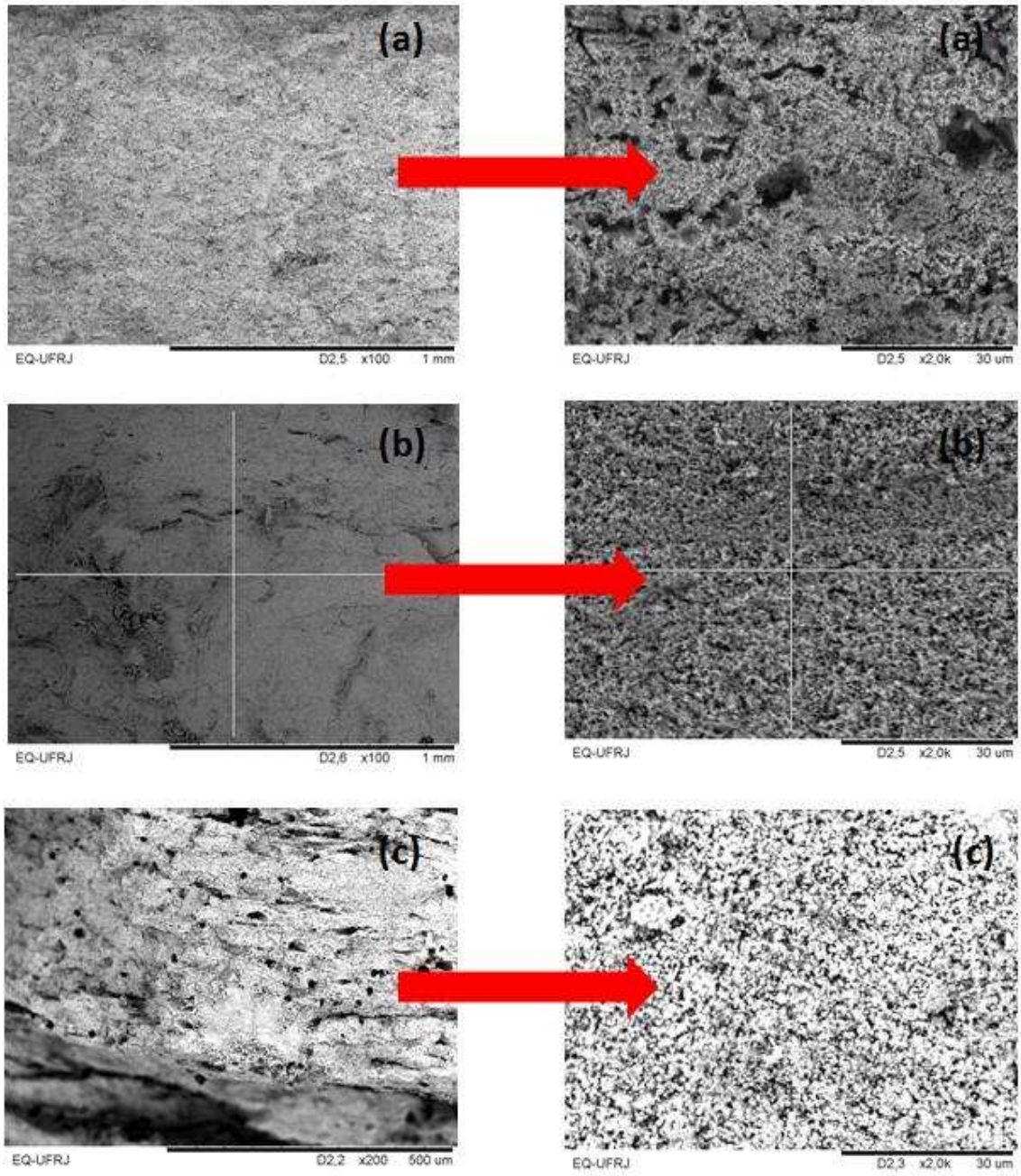


Figura 4.35. Fotomicrografias das pastilhas fraturadas de LSCU sinterizadas a (a) 1100ºC; (b) 1200ºC; (c) 1300ºC.

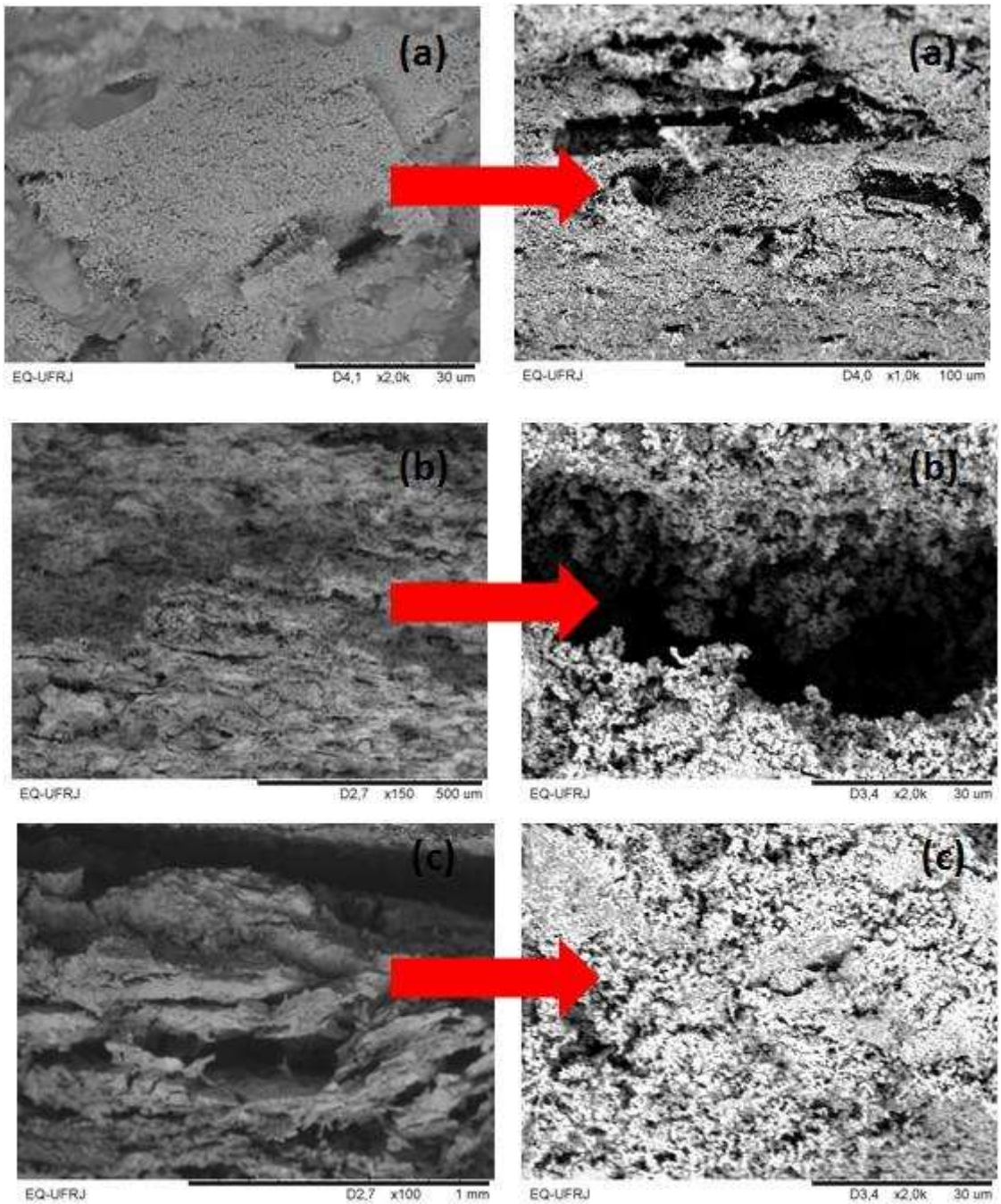


Figura 4.36. Fotomicrografias das pastilhas fraturadas de LSCG sinterizadas a (a) 1100ºC; (b) 1200ºC; (c) 1300ºC.

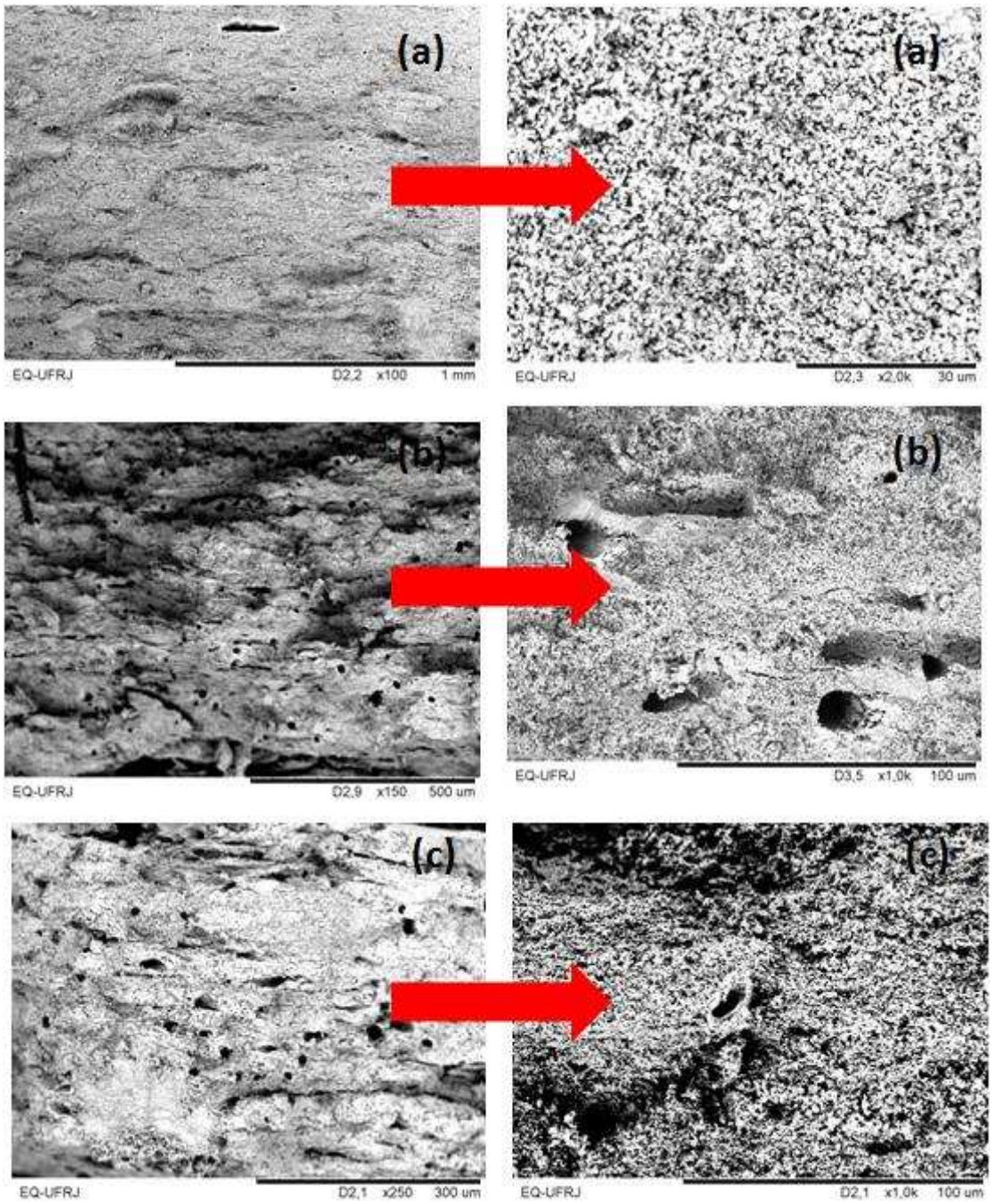


Figura 4.37. Fotomicrografias das pastilhas fraturadas de LBCU sinterizadas a (a) 1100ºC; (b) 1200ºC; (c) 1300ºC.

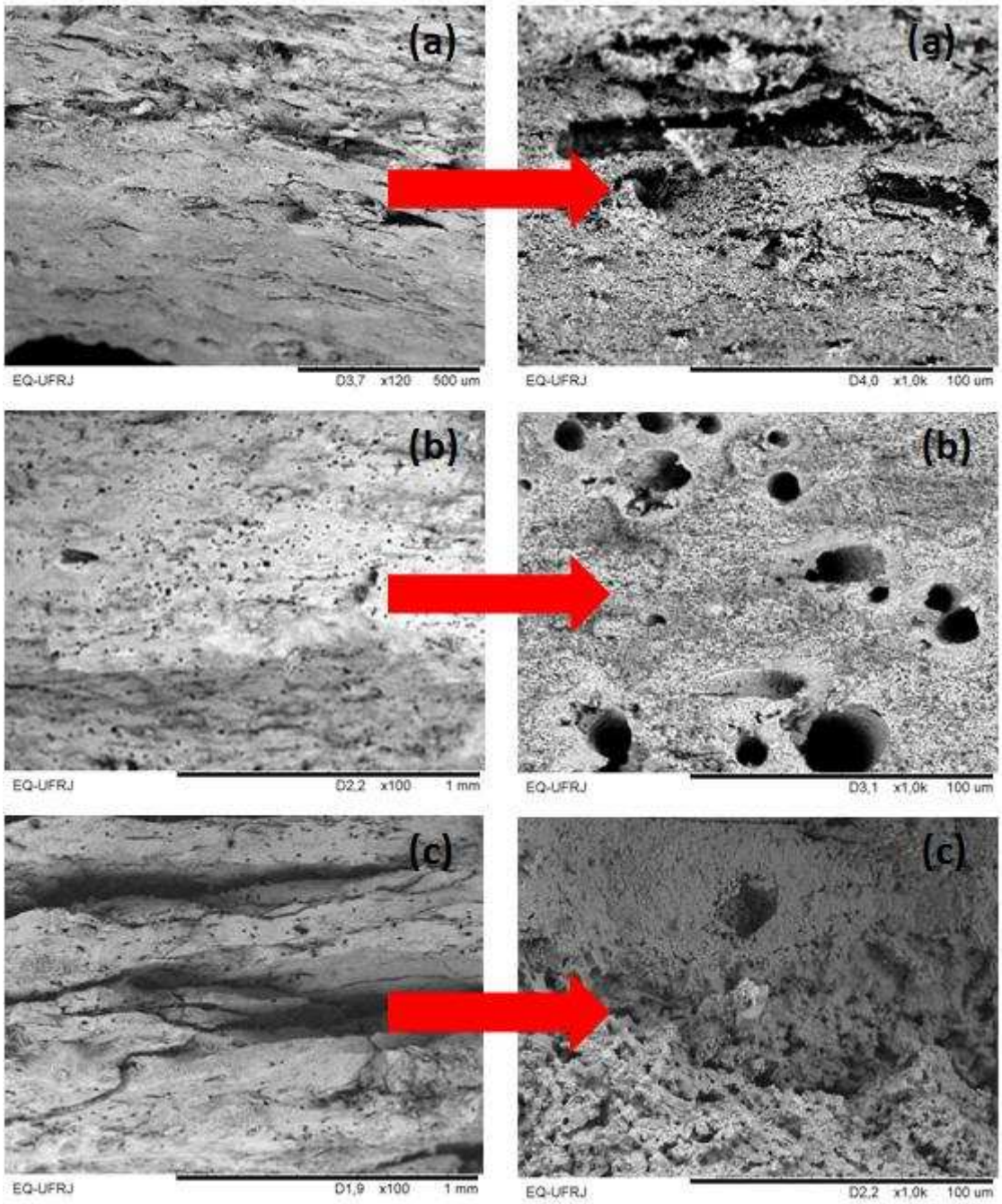


Figura 4.38. Fotomicrografias das pastilhas fraturadas de LBCG sinterizadas a (a) 1100ºC; (b) 1200ºC; (c) 1300ºC.

4.2.3.2. Método do Citrato

As fotomicrografias das amostras sintetizadas pelo método do citrato e sinterizadas em diversas temperaturas encontram-se nas Figuras 4.39 e 4.40. De forma geral, as amostras apresentaram uma porosidade aparente menor que as amostras sintetizadas pelo método de combustão, com progressiva diminuição da porosidade com o aumento da temperatura de sinterização, o que mais uma vez corrobora os resultados obtidos anteriormente.

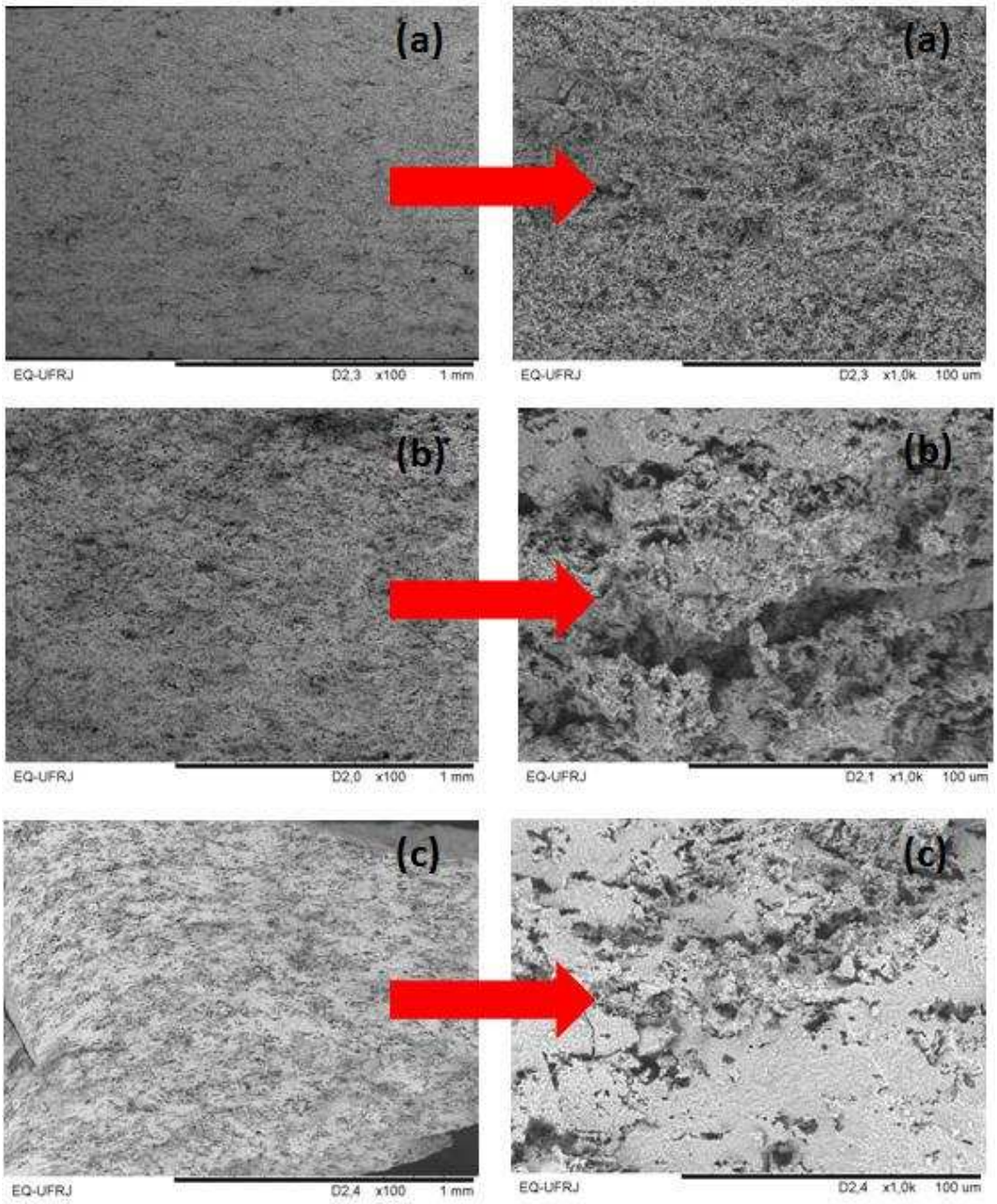


Figura 4.39. Fotomicrografias das pastilhas fraturadas de LSCCit sinterizadas a (a) 1100ºC; (b) 1200ºC; (c) 1300ºC.

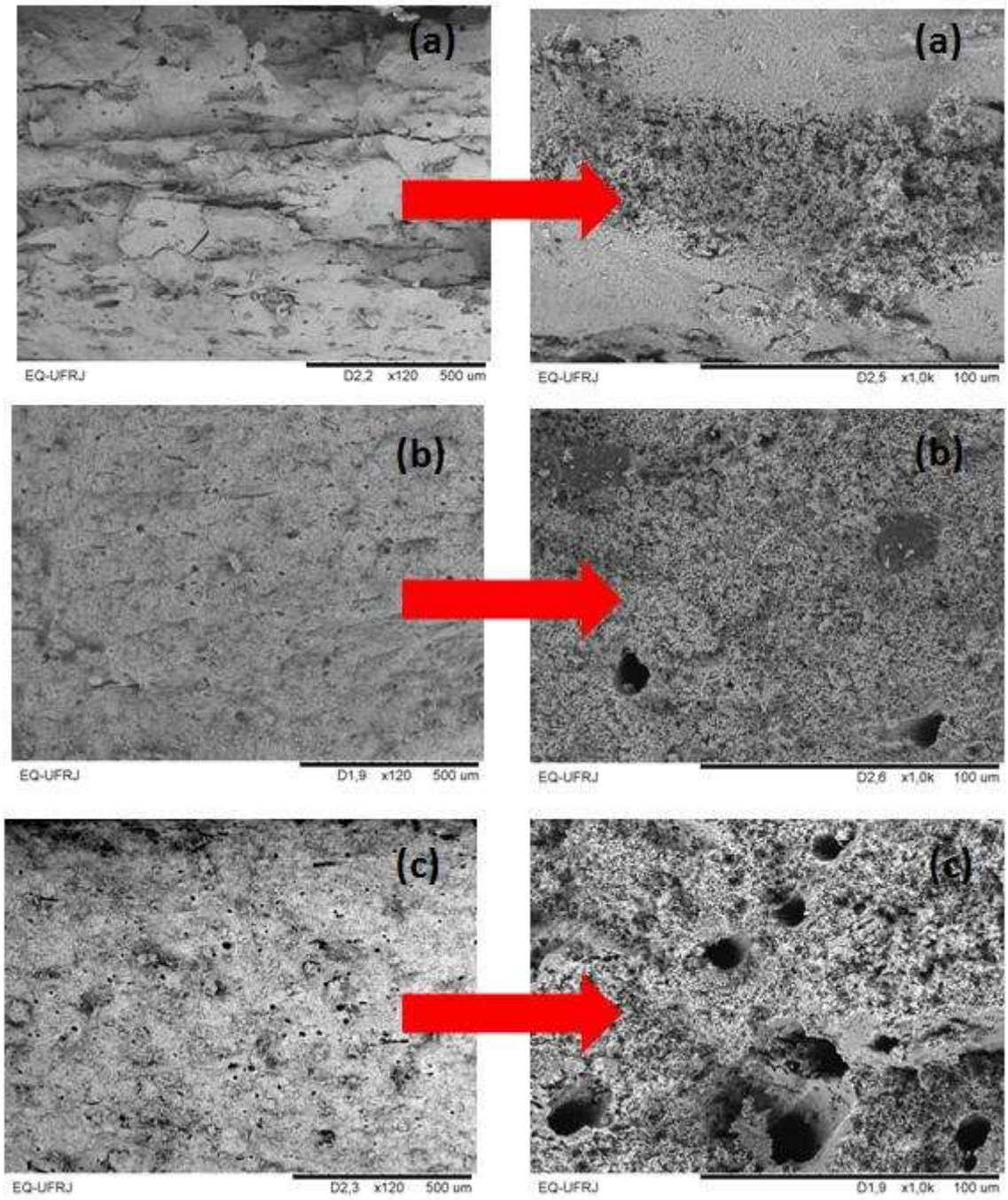


Figura 4.40. Fotomicrografias das pastilhas fraturadas de LBCCit sinterizadas a (a) 1100ºC; (b) 1200ºC; (c) 1300ºC.

4.2.3.3. Método EDTA

As fotomicrografias das amostras sintetizadas pelo método EDTA e sinterizadas em diversas temperaturas encontram-se nas Figuras 4.41 e 4.42. As amostras apresentaram uma baixa porosidade aparente, de aparência semelhante as amostras sintetizadas pelo método do citrato. Esses resultados também corroboram com os obtidos para a densidade e porosidade das respectivas amostras.

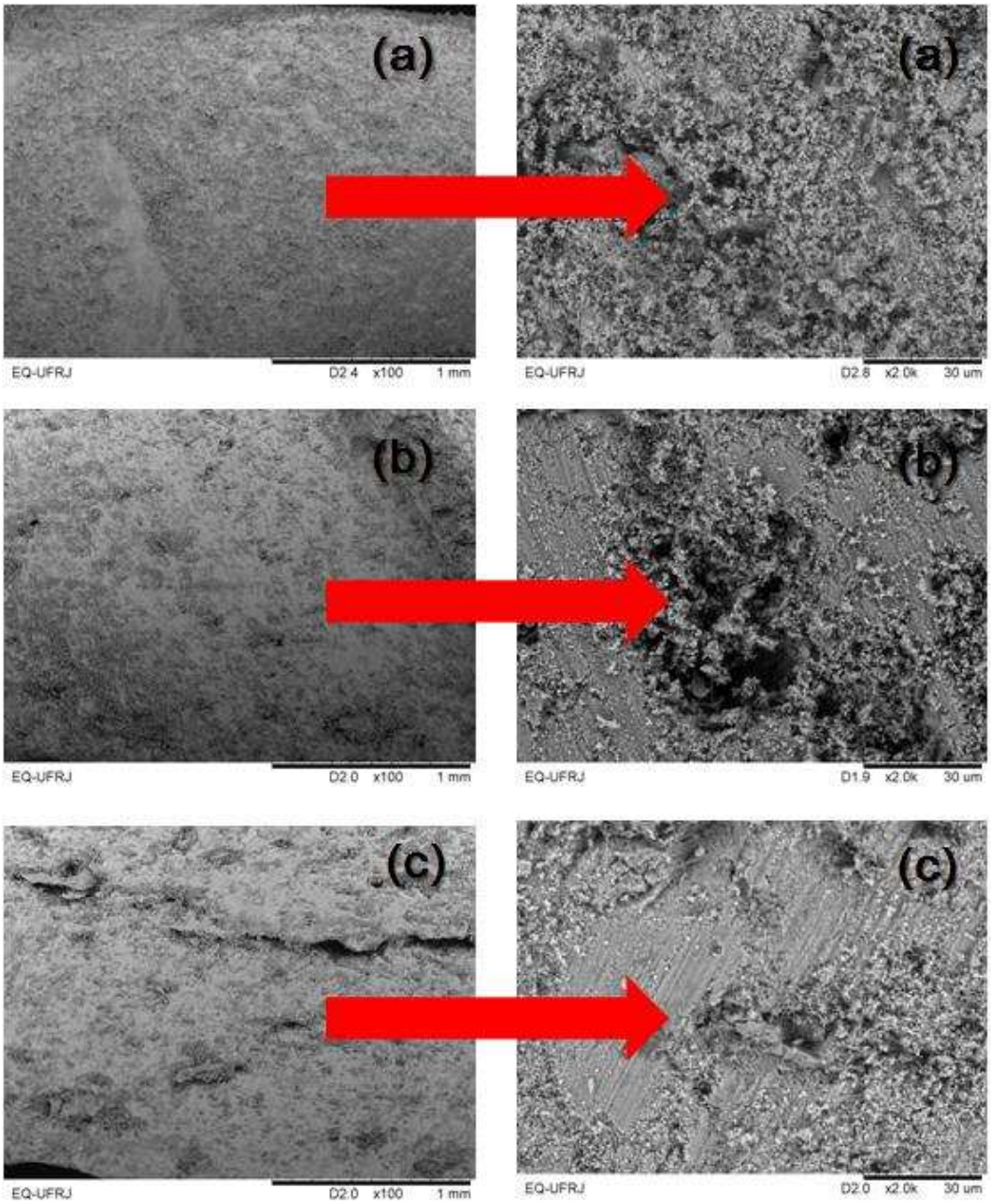


Figura 4.41. Fotomicrografias das pastilhas fraturadas de LSCE sinterizadas a (a) 1100ºC; (b) 1200ºC; (c) 1300ºC.

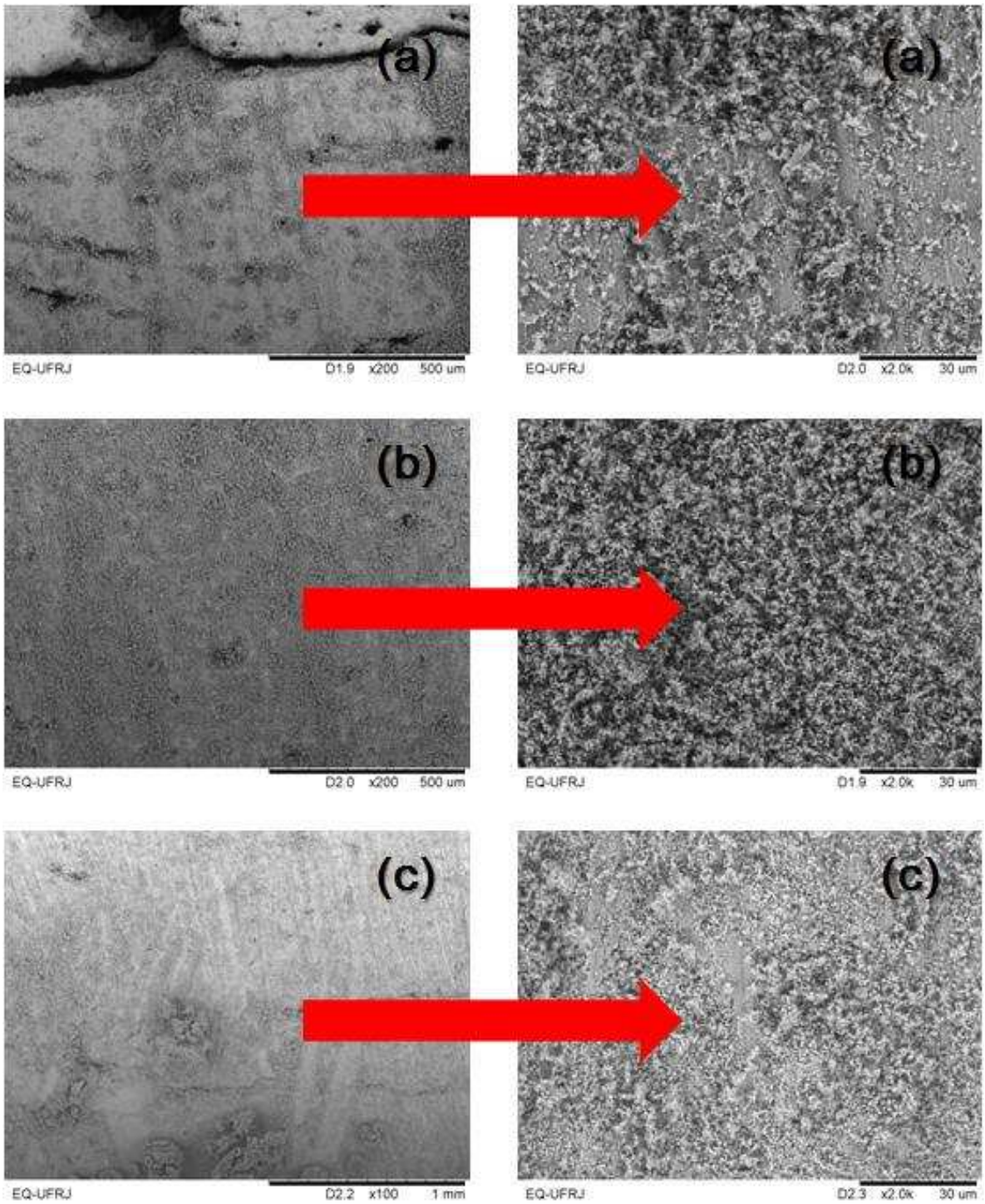


Figura 4.42. Fotomicrografias das pastilhas fraturadas de LBCE sinterizadas a (a) 1100ºC; (b) 1200ºC; (c) 1300ºC.

4.2.4. Condutividade elétrica

Para a determinação da condutividade elétrica foi feita a medida da resistência elétrica (Ω) em função da temperatura, sendo então calculada a resistividade, que é o inverso da condutividade elétrica. Os valores calculados de condutividade para cada uma das amostras encontram-se nas Tabelas 4.24, 4.25 e 4.26.

Tabela 4.24. Valores de condutividade das amostras compactadas e sinterizadas a 1100ºC por 6 horas.

Temp. (ºC)	Condutividade (S/cm)							
	LSCU	**LSCG**	**LBCU**	**LBCG**	**LSCCit**	**LBCCit**	**LSCE**	**LBCE**
100	0,082	0,027	0,032	0,030	0,078	0,041	0,030	0,041
200	0,162	0,061	0,056	0,052	0,181	0,101	0,080	0,116
300	0,306	0,148	0,140	0,090	0,434	0,510	0,325	0,377
400	0,580	0,342	0,428	0,347	1,005	0,940	1,071	1,041
500	1,765	0,623	0,721	0,647	2,106	1,398	2,635	2,175
600	3,143	0,976	1,125	0,973	2,547	2,368	5,201	3,645
700	5,081	1,507	1,663	1,414	3,087	3,435	8,713	6,176
800	8,916	2,049	2,116	2,083	4,269	4,578	15,109	7,529
900	12,536	2,695	2,638	3,019	5,283	5,806	23,955	9,861
1000	24,415	3,485	4,756	4,159	7,607	7,067	38,947	12,218

Tabela 4.25. Valores de condutividade das amostras compactadas e sinterizadas a 1200ºC por 6 horas.

Temp. (ºC)	Condutividade (S/cm)							
	LSCU	**LSCG**	**LBCU**	**LBCG**	**LSCCit**	**LBCCit**	**LSCE**	**LBCE**
100	0,189	0,160	0,021	0,021	0,074	0,065	0,027	0,050
200	0,413	0,347	0,051	0,043	0,140	0,123	0,063	0,103
300	1,167	0,988	0,126	0,079	0,335	0,239	0,227	0,276
400	3,035	2,469	0,357	0,229	0,828	0,580	0,704	0,665
500	6,123	5,294	0,942	0,496	1,927	1,034	2,168	1,278
600	9,089	7,508	1,735	0,788	2,828	1,585	3,852	2,104
700	11,708	10,192	2,746	1,163	3,205	2,378	7,687	3,538
800	16,000	12,253	4,179	1,743	4,492	3,294	25,650	5,482
900	22,582	15,232	6,598	2,663	5,925	4,474	42,322	7,626
1000	32,421	19,062	10,421	4,146	9,212	6,147	65,630	13,097

Tabela 4.26. Valores de condutividade das amostras compactadas e sinterizadas a 1300ºC por 6 horas.

Temp. (ºC)	Condutividade (S/cm)							
	LSCU	LSCG	LBCU	LBCG	LSCCit	LBCCit	LSCE	LBCE
100	0,062	0,074	0,018	0,019	0,055	0,045	0,028	0,047
200	0,149	0,190	0,046	0,047	0,080	0,097	0,069	0,083
300	0,328	0,377	0,135	0,129	0,336	0,275	0,264	0,202
400	1,210	0,913	0,485	0,422	1,474	0,927	0,882	0,540
500	2,980	1,982	1,299	1,668	3,167	1,901	2,889	0,903
600	5,801	3,829	2,568	2,974	4,139	3,467	6,649	1,969
700	9,251	7,240	3,498	4,248	5,584	5,076	12,303	4,244
800	13,699	9,085	4,415	5,024	7,368	6,406	32,232	6,907
900	19,712	13,485	5,277	5,467	9,363	8,287	49,127	10,333
1000	31,169	16,299	8,210	7,857	12,754	9,402	90,081	15,353

De maneira geral, as amostras dopadas com bário apresentaram valores de condutividade menores que aquelas dopadas com estrôncio. Isso pode ser explicado observando os raios iônicos dos dopantes utilizados. O raio iônico do bário é bem maior do que o do lantânio e do estrôncio, o que acarreta em distorções na sua estrutura, causando uma dispersão maior nos íons carreadores e, dessa forma, diminuindo a condutividade. As amostras com bário apresentaram valores de condutividade maiores do que aqueles encontrados na literatura (JIANG *et al*, 2008). As amostras sintetizadas pelo método EDTA apresentaram valores de condutividade bastante apreciáveis (sendo que a amostra dopada com estrôncio sinterizada a 1300ºC alcançou cerca de 90 S/cm a 1000ºC), valores esses maiores do que os encontrados na literatura (JIANG *et al*, 2008; TANASESCU *et al*, 2005; DING *et al*, 2008; ZHANG *et al*, 2009).

A condução para estes materiais pode ser explicada a partir da existência de pares eletrônicos, e/ou formação de vacâncias de oxigênio para manter a eletroneutralidade, promovida pela substituição de La^{3+} por Sr^{2+} (ou Ba^{+2}) nestes sistemas.

De modo geral, podemos observar um aumento da condutividade com o aumento da temperatura de sinterização. Este fenômeno pode estar relacionado com a porosidade e a densidade do material, uma vez que a temperatura de sinterização interfere diretamente nesses fatores. De fato, os resultados encontrados na literatura comprovam essa teoria (WANG *et al*, 2009).

Comparando os resultados de porosidade e de condutividade obtidos, podemos observar a influência do primeiro fator em relação ao segundo. De modo geral, as amostras mais densas, obtidas a partir de temperaturas de sinterização maiores, obtiveram maiores valores de condutividade, demonstrando a influência da temperatura de sinterização nas propriedades elétricas do material.

Para mostrar a dependência da condutividade elétrica com a temperatura, foi feito o gráfico de Arrhenius a partir dos valores de condutividade obtidos, calculando-se em seguida a energia de ativação para cada uma das amostras. Os gráficos encontram-se nas Figuras 4.43, 4.44 e 4.45.

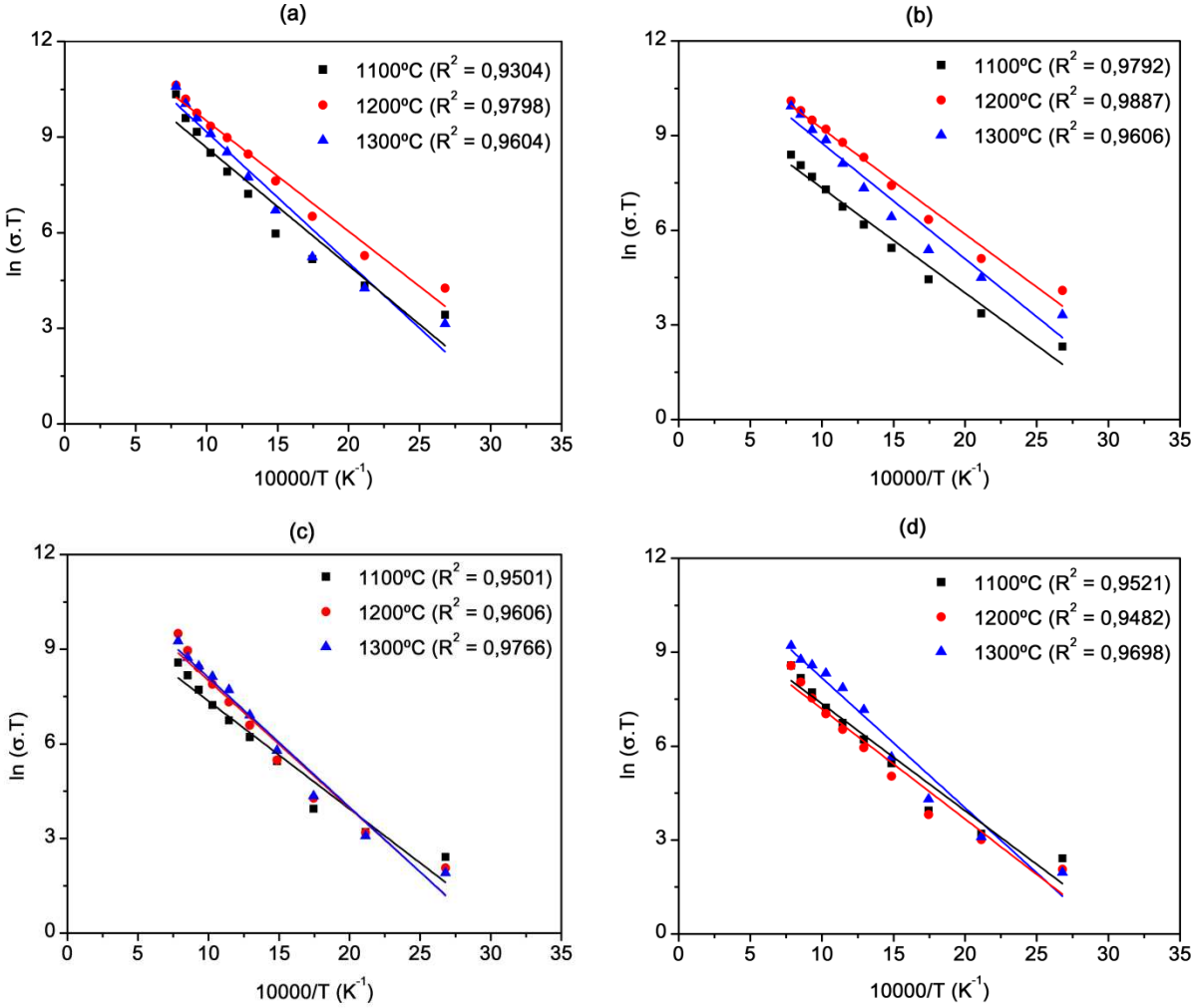


Figura 4.43. Dependência da condutividade em função da temperatura para as amostras: (a) LSCU; (b) LSCG; (c) LBCU; (d) LBCG, sinterizadas em diferentes temperaturas.

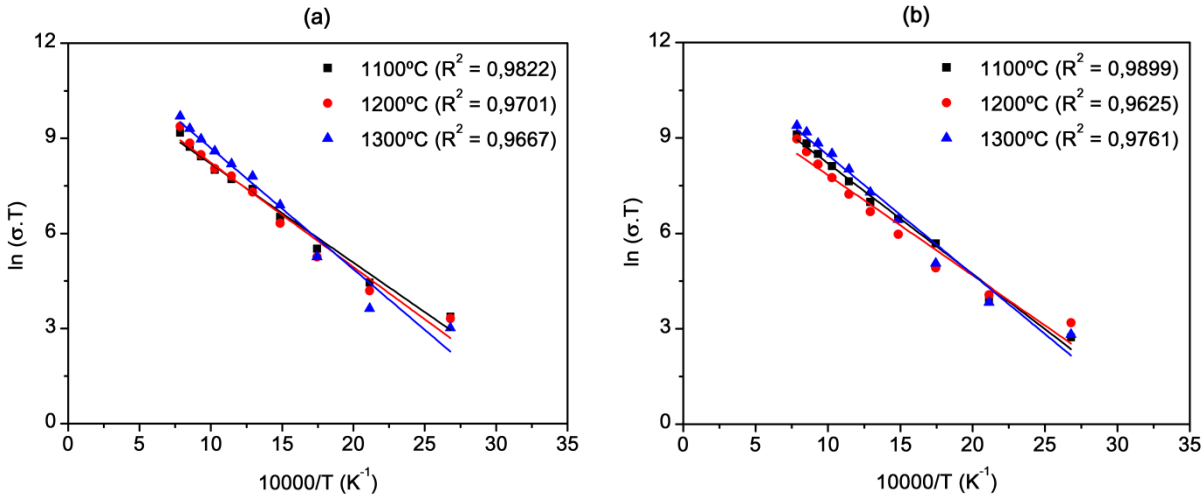


Figura 4.44. Dependência da condutividade em função da temperatura para as amostras: (a) LSCCit; (b) LBCCit, sinterizadas em diferentes temperaturas.

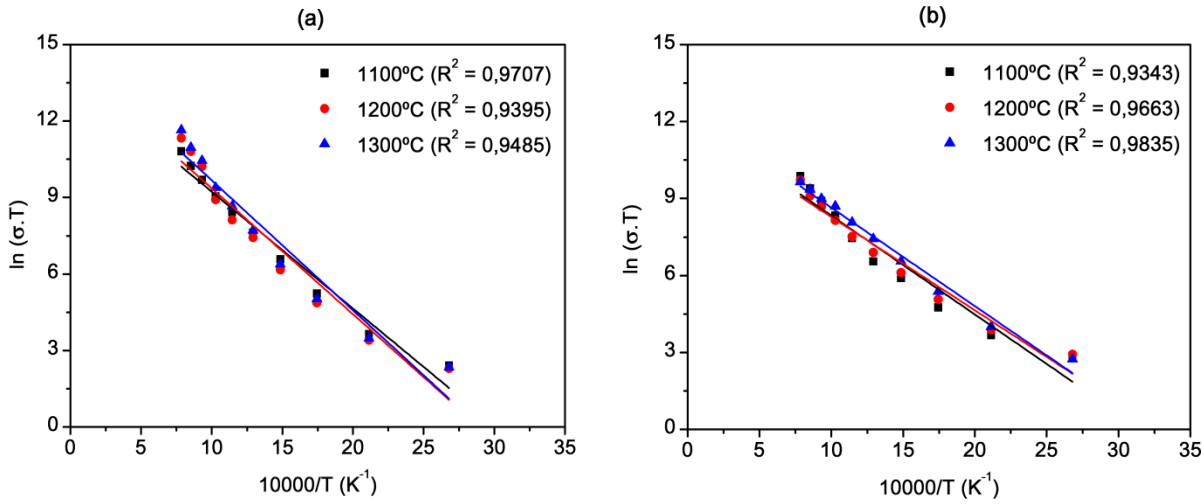


Figura 4.45. Dependência da condutividade em função da temperatura para as amostras: (a) LSCE; (b) LBCE, sinterizadas em diferentes temperaturas.

Observando os gráficos, podemos verificar que, para todas as amostras, a condutividade elétrica é bem descrita pela Equação de Arrhenius na faixa de temperatura adotada, onde é esperada a dependência linear da condutividade com o inverso da temperatura.

O mecanismo de transporte elétrico em altas temperaturas nestes materiais é o salto de polarons (SINGHAL, 2004; QUENNEVILLE *et al.*, 2001). Estes atuam como portadores armadilhados em poços de potencial, que provocam deformações locais na rede, por outro lado, o movimento de elétrons, buracos ou íons através dos defeitos contribui significativamente com o componente condutivo em um largo intervalo de freqüência, e é também termicamente ativado.

De posse dos gráficos de Arrhenius, foram obtidos os valores de energia de ativação, através do coeficiente angular das retas ajustadas. Os resultados encontram-se nas Tabelas 4.27, 4.28 e 4.29.

Tabela 4.27. Valores de energia de ativação (E_a) para as amostras sintetizadas pelo método de combustão

Amostra	Temp. de Sinterização (ºC)	Energia de ativação (eV)
LSCU	1100	0,689
	1200	0,736
	1300	0,817
LSCG	1100	0,662
	1200	0,666
	1300	0,730
LBCU	1100	0,670
	1200	0,806
	1300	0,818
LBCG	1100	0,680
	1200	0,701
	1300	0,826

Tabela 4.28. Valores de energia de ativação (E_a) para as amostras sintetizadas pelo método do citrato

Amostra	Temp. de Sinterização (ºC)	Energia de ativação (eV)
LSCCit	1100	0,621
	1200	0,656
	1300	0,760
LBCCit	1100	0,691
	1200	0,627
	1300	0,746

Tabela 4.29. Valores de energia de ativação (E_a) para as amostras sintetizadas pelo método EDTA.

Amostra	Temp. de Sinterização (ºC)	Energia de ativação (eV)
LSCE	1100	0,395
	1200	0,426
	1300	0,440
LBCE	1100	0,334
	1200	0,314
	1300	0,332

Podemos observar pelos dados descritos nas tabelas que os valores de energia de ativação encontrados foram maiores do que aqueles relatados na literatura, sinterizados em temperaturas maiores (JIANG *et al*, 2008; TANASESCU *et al*, 2005; DING *et al*, 2008). Vale ressaltar que, além de fatores relacionados às propriedades intrínsecas dos materiais, o tipo de síntese empregado influencia nos valores de condutividade e de energia de ativação.

De maneira geral, as amostras sintetizadas pelo método de combustão alcançaram os maiores valores de energia de ativação, seguido pelas amostras sintetizadas pelo método de citrato e finalmente pelas amostras sintetizadas pelo método EDTA. Isso mostra que os valores de condutividade dependem não só das propriedades intrínsecas dos materiais, como composição e morfologia, mas também são fortemente influenciados pela metodologia de síntese utilizada.

Além disso, podemos observar que a energia de ativação aumenta com o aumento da temperatura de sinterização, o que comprova a influência da etapa de sinterização do material nas suas propriedades físico-químicas. Isso pode ser explicado pelo aparecimento de fases secundárias nas amostras sinterizadas em temperaturas menores, o que levou a energias de ativação maiores. A etapa de sinterização envolve a redução da energia livre de superfície do sistema, o que leva a um material com menor área superficial e interface dos pós compactados.

Na literatura é encontrada uma ampla faixa de valores de condutividade e energia de ativação. A Tabela 4.30 ilustra alguns desses valores. É importante ressaltar que todos os valores descritos nessa tabela foram obtidos utilizando um eletrodo de quatro pontas. Vale ressaltar também que os valores de energia de ativação encontrados nesse trabalho são maiores do que os relatados na literatura.

Tabela 4.30. Valores de condutividade e de energia de ativação encontrados na literatura

Composto	Condutividade (S/cm)	Energia de Ativação (eV)	Referência
$La_{0,7}Ba_{0,3}CrO_3$	2,26 (800ºC)	0,149	JIANG *et al*, 2008
$La_{0,75}Sr_{0,25}CrO_3$	26 (800ºC)	0,104	DING *et al*, 2008
$La_{0,9}Sr_{0,1}CrO_3$	16,6 (1000ºC)	0,146	TANASESCU *et al*, 2005
$La_{0,8}Sr_{0,2}CrO_3$	27,8 (1000ºC)	0,139	ZHANG *et al*, 2009
$La_{0,8}Sr_{0,2}CrO_3$	17,6 (900ºC)	0,158	TANASESCU *et al*, 2005
$La_{0,7}Sr_{0,3}CrO_3$	28,6(1000ºC)	0,135	TANASESCU *et al*, 2005
$LaCrO_3$	0,96 (800ºC)	0,198	JIANG *et al*, 2008
$La_{0,75}Sr_{0,25}CrO_3$	59,1 (800ºC)	0,149	JIANG *et al*, 2008

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1. Conclusões

Os resultados encontrados mostraram que as amostras sintetizadas por combustão utilizando ureia como agente combustível na concentração mínima apresentaram menores temperaturas de chama, além da reação ser menos rigorosa, em comparação com a glicina. Isto resultou, especialmente para as amostras dopadas, em partículas com menores tamanhos de cristalito, além do não-aparecimento de fases secundárias oriundas da queima incompleta dos reagentes, como ocorreu para as amostras sintetizadas com glicina. Podemos comprovar isso através dos cálculos termodinâmicos efetuados, onde as amostras sintetizadas com glicina apresentaram maiores temperaturas teóricas de chama, sendo coerentes com os dados encontrados através da verificação da temperatura máxima de chama utilizando um termopar. Ao comparar as temperaturas de chama teóricas e experimentais, observou-se que houve perdas significativas de energia, causadas pelo aquecimento do ar ou ainda pela combustão incompleta dos reagentes.

A síntese pelo método de Pechini modificado, utilizando ácido cítrico, mostrou que é necessária uma concentração mínima de um mol do agente quelante em relação aos metais precursores para uma boa formação da matriz polimérica, com tamanhos de partículas menores e sem formação de fases secundárias. Os resultados encontrados para as amostras dopadas mostraram uma distribuição de fases semelhante à síntese com glicina, com o aparecimento de uma fase secundária de cromato de estrôncio ou bário. Isso pode ter acontecido em virtude do ajuste do pH da solução não ter sido realizado. As amostras sintetizadas pelo método EDTA apresentaram a mesma distribuição de fases observada no método do citrato, com a formação de uma fase secundária, o que, nesse caso pode ser explicado pela solubilidade dos dopantes na estrutura da perovskita.

De maneira geral, as amostras sintetizadas pelo método de combustão apresentaram uma melhor formação de fases, com tamanhos de cristalito menores, o que demonstra a influência do método utilizado nas características do material sintetizado. A síntese de combustão, por sua grande produção de gases durante a reação, produz materiais cerâmicos com menor tamanho de partícula e mais porosos. Já as sínteses baseadas no método de Pechini, por se tratarem de uma complexação, seguida de uma polimerização para formar os materiais cerâmicos

desejados, produz amostras de menor porosidade, como foi observado pela análise das mesmas por MEV.

As análises térmicas dos materiais mostraram uma perda pequena de massa para as amostras sintetizadas pelo método de combustão, com duas etapas distinguíveis para as amostras dopadas, sem aparecimento de picos característicos de efeitos térmicos. Para as amostras sintetizadas pelo método de Pechini e EDTA, as amostras registraram perdas de massa maiores (por volta de 30%), o que está relacionado com o método de síntese utilizado. Esse comportamento fica mais evidenciado ao analisarmos os gráficos de DTA, onde, para as amostras sintetizadas pelo método de combustão, não há aparecimento de picos endo ou exotérmicos.

As análises microscópicas dos materiais mostraram uma maior densidade de poros para as amostras sintetizadas pelo método de combustão utilizando ureia como agente combustível, devido a alta evolução de gases oriundas desse método de síntese. Já as amostras sintetizadas pelo método do citrato e EDTA apresentaram maior formação de agregados, com um volume menor de poros.

As amostras também apresentaram graus de redução baixos, sendo as amostras sintetizadas pelo método de combustão as que apresentaram as maiores porcentagens de redução, o que indica uma maior formação de íons cromo em maiores estados de oxidação (Cr^{+6}). Esse fenômeno, em uma primeira análise, é benéfico para a utilização desses materiais em SOFC, pois as vacâncias produzidas por esses íons interferem positivamente nas propriedades elétricas dos mesmos.

As pastilhas sinterizadas em diversas temperaturas apresentaram uma estrutura bem-definida, com formação de fase secundária em menores temperaturas de sinterização (1100ºC). A quantidade de impurezas presentes diminuiu com o aumento da temperatura de sinterização, o que pode ter sido provocado pela decomposição dos cromatos presentes nas amostras em temperaturas maiores. Além disso, há, de maneira geral, um aumento da densidade aparente e uma diminuição da porosidade com o aumento da temperatura de sinterização, sendo que as amostras dopadas com bário atingiram maiores valores de densidade, em virtude da diferença de seus raios iônicos. Esses resultados foram corroborados pelas análises morfológicas (superficial e transversal) das pastilhas.

A condutividade elétrica das pastilhas sinterizadas apresentou comportamento de acordo com a equação de Arrhenius, com aumento da condutividade com a temperatura. Em geral, as amostras de bário apresentaram menores valores de condutividade, o que pode ser atribuído

aos respectivos raios dos dopantes utilizados. Ainda assim, os valores alcançados foram maiores do que os listados na literatura.

Analisando os resultados finais obtidos para cada uma das amostras, podemos chegar à conclusão de que as pastilhas dopadas com bário, sintetizadas pelo método de combustão e sinterizadas a 1300ºC obtiveram as melhores combinações de resultados (baixos teores de fases secundárias, porosidade dentro dos limites estipulados para a utilização em SOFC e razoáveis valores de condutividade) , o que qualifica esses materiais para uma possível utilização como eletrodos em SOFC. Apesar das amostras dopadas com estrôncio e sintetizadas pelo método de combustão apresentarem maiores valores de condutividade, a sua porosidade aparente foi relativamente alta.

5.2. Sugestões para trabalhos futuros

- Pesquisa de novos agentes combustíveis para serem utilizados na síntese de combustão

Segundo a literatura, os agentes combustíveis mais utilizados na síntese de combustão são a ureia e a glicina, sendo que outros reagentes orgânicos foram pesquisados. Entretanto, reagentes como a glicose, a frutose, o etileno glicol, entre outros, são potenciais alternativas para a utilização como agentes combustíveis. Dessa forma, a pesquisa de novos agentes combustíveis se torna bastante válida.

- Investigação dos teores de Cr nos seus diversos estados de oxidação a partir de XPS

O XPS é uma técnica altamente especializada que permite, entre outras coisas, determinar com relativa precisão os estados de oxidação de cada um dos elementos contidos na amostra. Esse dado é extremamente importante, pois a condução eletrônica é totalmente dependente da proporção Cr^{+3}/Cr^{+6} presente nas cromitas de lantânio.

- Estudar as propriedades termomecânicas das cromitas de lantânio, como o coeficiente de expansão térmica, para aplicação como catodo em SOFC

No presente trabalho, foram estudadas as características elétricas, estruturais e morfológicas das cromitas de lantânio dopadas com estrôncio e bário. Porém, uma característica extremamente importante na análise da viabilidade de materiais cerâmicos para SOFC é o coeficiente de expansão térmica, pois ele interfere diretamente na montagem de uma célula a combustível. Sendo assim, é importantíssimo determinar e avaliar esse parâmetro nas amostras sintetizadas.

- Estudar as características das pastilhas sinterizadas em outras temperaturas de sinterização

Como foi observado nos dados referentes às pastilhas, foram utilizadas três temperaturas diferentes de sinterização. Entretanto, no que diz respeito a densidade e porosidade, apenas duas amostras atingiram os valores adequados para a utilização em SOFC. Sendo assim, um estudo mais amplo da influência da temperatura de sinterização se mostra fundamental.

- Estudar uma melhor metodologia de análise da condutividade elétrica de materiais com alta porosidade, através de método de quatro pontos ou espectroscopia de impedância.

No presente trabalho, foi utilizado um eletrodo de duas pontas para as medidas de condutividade. Entretanto, esse tipo de eletrodo não é o mais indicado para esse tipo de medida. Dessa forma, uma repetição das medidas de condutividade em equipamentos mais precisos permitirá uma melhor análise do comportamento elétrico das amostras.

- Confecção de células unitárias de SOFC com os pós catódicos preparados e avaliação de seu desempenho frente a reação de redução do oxigênio.

Para que a viabilidade dos materiais sintetizados seja avaliada em todas as suas vertentes, é necessário que sejam testados em uma situação real, ou seja, é necessário avaliar o desempenho das cromitas de lantânio dopadas com estrôncio e bário sintetizadas nesse trabalho em uma SOFC real, a fim de se investigar certos parâmetros como, por exemplo, o rendimento do trabalho gerado, bem como o tempo de vida útil das mesmas.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKASHI, T.; MARUYAMA, T.; GOTO, T.; 2003; "Transport of lanthanum ion and hole in $LaCrO_3$ determined by electrical conductivity measurements"; **Solid State Ionics**; v. 64; pp. 177–183.

ALDABÓ, R.; 2004; "Célula Combustível a Hidrogênio – Fonte de Energia da Nova Era", Ed. Artliber.

ARMSTRONG, T.J.; STEVENSON, J.W.; PEDERSON, L.R.; RANEY, P.E.; 1996, "Dimensional instability of doped lanthanum chromite"; **Journal of Electrochemical Society**; v. 143; pp. 2919– 2925.

A.A. ATHAWALE, P.A. DESAI, 2011; Silver doped lanthanum chromites by microwave combustion method, **Ceramics International**; *doi:10.1016/j.ceramint.2011.05.008*

ATKINSON, A.; BARNETT, S.; GORTE, R.J.; IRVINE, J.T.S.; MCEVOY, A.J.; MOGENSEN, M.; SINGHAU, S.C.; VOHS, J.; 2004; "Advanced Anodes for High-temperature fuel cells"; **Nature Materials**; v. 3; pp. 17-27.

AVGOUROPOULOS, G.; IOANNIDES, T.; 2003; "Selective CO oxidation over CuO-CeO2 catalysts prepared via the urea-nitrate combustion method"; **Applied Catalysis A: General**; v. 244; pp. 155 – 166;

BANSAL, N.P.; ZHONG, Z.; 2006; "Combustion synthesis of $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-x}$ and $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-x}$ nanopowder for solid oxide fuel cell cathodes".; **Journal of Powder Sources**, v. 158, pp. 148-153.

BARISON, S.; BATTAGLIARIN, M.; DAOLIO, S.; FABRIZIO, M.; MIORIN, E.; ANTONUCCI, P.L.; CANDAMANO, S.; MODAFFERI, V.; BAUER, E.M.; BELITTO, C.; RIGHINI, G.; 2007; "Novel $Au/La_{1-x}Sr_xMnO_3$ and $Au/La_{1-x}Sr_xCrO_3$ composites: Catalytic activity for propane partial oxidation and reforming"; **Solid State Ionics**; v. 177; pp. 3473 – 3484.

BECK, H. P.; EISER, W.; HABERKORN, R.; 2001; “Pitfalls in the synthesis of nanoscaled perovskite type compounds. Part I: Influence of different sol–gel preparation methods and characterization of nanoscaled $BaTiO_3$”; **Journal of the European Ceramic Society**; v. 21; pp. 687-693.

BERGER, D.; MATEI, C.; PAPA, F.; MACOVEI, D.; FRUTH, V.; DELOUNE, J.P.; 2007; “Pure and doped lanthanum manganites obtained by combustion method” ; **Journal of the European Ceramic Society**; v. 27; pp. 4395 – 4398;

BERGHER D.; FRUTH, V.; JITARU, I.; SCHOONMAN, J., 2004, “Synthesis and Characterisation of $La_{\chi}Sr_{(1-\chi)}CoO_3$ With Large Suface Area”; **Materials Letters**, v.58 pp.2418-2422.

BILGER, S.; BLAB, G.; FÖRTHMANN, R.; 1997; “Sol-gel synthesis of lanthanum chromite powder”; **Journal of the European Ceramic Society**; v. 17; pp. 1027 – 1031;

BLOMEN, J.M.J.; MUGERWA, M.L., 1993, “Fuel Cell Systems” ; New York: Plenum Press; 251, 25.

BOUKAMP, B. A.; RAMING, T. P.; WINNUBST, A. J. A.; VERWEIJ, H; 2003; “Electrochemical characterization of 3Y – TZP – Fe_2O_3 composites”; **Solid State Ionics**; v. 158; pp. 381 – 394;

CHANDRAMOULI, V. ; ANTHONYSAMY, S.; RAO, P.R.V.; 1999; “Combustion synthesis of thoria – a feasibility study”; **Journal of Nuclear Materials**; v. 265; pp. 255 – 261;

CHEN, C.-H.; CHANG, C.-L.; HWANG, B.-H.; 2009; “Electrochemical and microstructure characteristics of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF) cathodes prepared by citrate precursor method for SOFCs”; **Materials Chemistry and Physics**; v. 115; pp. 478-482

CHENG, J. , NAVROSTSKY,A., 2005; Energetics of $La_{1-x}A_xCrO_{3-\delta}$ perovskites (A = Ca or Sr); **Journal of Solid State Chemistry**; v; 178; pp. 234 – 244.

CONCEIÇÃO, L.; RIBEIRO, N.F. P.; SOUZA, M. M. V. M.; 2011; Synthesis of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ powders by polymerizable complex method: Evaluation of structural,

morphological and electrical properties; **Ceramics International**; v. 37; n. 7; pp. 2229 – 2236,

COORS, W. G.; 2003; "Protonic ceramic fuel cells for high-efficiency operation with methane"; **J. Power Sources**; v. 118; pp.150 - 156.

CULLITY, B.D.; 1978; "Elements of X-Ray Diffraction"; Addison-Wesley; 2nd Edition.

DESHPANDE, K.; MUKASYAN, A.; VARMA, A.; 2003; "Aqueous Combustion Synthesis of Strontium-Doped Lanthanum Chromite Ceramics"; **Journal of American Ceramic Society**; 86(2003); 1149 – 1154.

DING, X.; LIU, Y.; GAO, L.; GUO, L.; 2008; "Synthesis and characterization of doped LaCrO3 perovskite prepared by EDTA–citrate complexing method"; **Journal of Alloys and Compounds**; v. 458; pp. 346 – 350.

DOUY A.; 2001; "Polyacrylamide gel: an efficient tool for easy synthesis of multicomponent oxide precursors of ceramics and glasses"; **International Journal of Inorganic Materials***;* v. 3; pp. 699 – 707.

DURAN, P.; TARTAJ, J.; CAPEL, F.; MOURE, C.; 2004; Formation, sintering and thermal expansion behaviour of Sr- and Mg-doped $LaCrO_3$ as SOFC interconnector prepared by the ethylene glycol polymerized complex solution synthesis method**; Journal of the European Ceramic Society**; v. 24 pp. 2619 – 2629;

EL-SHEIKH, S. M.; RASHAD, M. M.; 2010; Effect of Sm+3 and Sr+2 dopants on the FT-IR, photoluminescence and surface texture in lanthanum chromite nanoparticles; **Journal of Alloys and Compounds**; v. 496; pp. 723-732;

FENG, J, LUI, T., XU, Y., ZHAO, J., HE, Y.; 2011; Effects of PVA content on the synthesis of $LaFeO_3$ via sol–gel route, **Ceramics International**, v. 37, pp. 1203 – 1207

FERGUS, J.W.; 2004; "Lanthanum chromite-based materials for solid oxide fuel cell interconnects"; **Solid State Ionics**; v. 171; pp. 1 – 15.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R., 1987, "Caracterização físico-química dos catalisadores", In: Catálise Heterogênea, cap. 4, Lisboa, Portugal, **Fundação Calouste Gulbenkian**.

GAKI, A.; ANAGNOSTAKI, O.; KIOUPIS, D.; PERRAKI, T.; GAKIS, D.; KAKAKI, G.; 2008; "Optimization of $LaMO_3$ (M: Mn, Co, Fe) synthesis through the polymeric precursor route"; **Journal of Alloys and Compounds**; v. 451; pp. 305 – 308;

GHOSH, A.; SASH, A.K.; GULNAR, A.K.; SURI, A.K.; 2005; "Synthesis and characterization of lanthanum strontium manganite"; **Scripta Materialia**; v. 52 ; pp. 1305 - 1309;

GHOSH, S.; DAS SHARMA, A.; BASU, R.N.; MAITI, H.S.; 2007; "Influence of B site Substituents on Lanthanum Calcium Chromite Nanocrystalline Materials for a Solid-Oxide Fuel Cell"; **Journal of American Ceramic Society**; v. 90; pp. 3741 – 3747.

GOLDWASSER, M.R.; RIVAS, M.E.; PIETRI, E.; PÉREZ-ZURITA, M.J.; CUBEIRO, M.L.; GRIVOBAL-CONSTANT, A., LECLERCQ, G.; 2005; "Perovskites as catalysts precursors: synthesis and characterization"; **Journal of Molecular Catalysis**; v. 228; pp. 325 – 331;

GUO, R. S.; WEI, Q.T.; LI. H.L.; WANG, F.H.; 2006; **"**Synthesis and properties of $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ cathode by gel combustion"; **Materials Letters**; v. 60; pp. 261-265.

HERNÁNDEZ, M.T.; GONZÁLEZ, M.; 2002; "Synthesis of resins as alpha-alumina precursors by the Pechini method using microwave and infrared heating"; **Journal of European Ceramic Society**; v. 22 ; pp. 2861 – 2868;

HIRSCHENHOFER, J.H.; STAUFFER, D.B.; ENGLEMAN, R.R.; 1996; "Fuel Cells: A Handbook" ; Department of Energy; B/T Books: Orinda, CA.

HWANG, B.J.; SANTHANAM, R.; LIU, D.G.; 2001; "Effect of various synthetic parameters on purity of $LiMn_2O_4$ spinel synthesized by a sol–gel method at low temperature" **Journal of Power Sources**; v. 101; pp. 86 – 89;

HWANG, C.-C.; TSAI, J.-S.; HUANG, T.-H.; PENG, C.-H.;, CHEN, S.-Y.; 2005; "Combustion synthesis of Ni–Zn ferrite powder—influence of oxygen balance value"; **Journal of Solid State Chemistry**; v. 178; pp. 382 – 389;

_____.; WU, T-Y.; WAN, J.; TSAI, J-S., 2004, “Development of a novel combustion synthesis method for synthesizing of ceramic oxide powders”, **Material Science & Enginnering B**. v.111, pp. 49-56.

IANOS, R.; PACURARIU, C.; LAZAU, I.; ECSEDI, Z.; LAZAU, R.; BARVINSCHI, P.; 2008; “Comparative study regarding the formation of $La_{1-x}Sr_xCrO_3$ perovskite using unconventional synthesis methods”; **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**; v. 94; pp. 343 – 348;

JIANG, S. P.; ZHANG, L.; ZHANG, Y.; 2007; “Lanthanum strontium manganese chromite cathode and anode synthesized by gel-casting for solid oxide fuel cells”; **Journal of Materials Chemistry**; v. 17; pp. 2627 – 2635;

_____.; CHAN, S.H.; 2004; “A review of anode materials development in solid oxide fuel cells” ;**Journal of Materials Science**; v. 39; pp. 4405 – 4412;

KAUS, I.; DAHL, P. I.; MASTIN, J.; GRANDE, T.; EINARSRUD, M.-A., 2006 “Synthesis and Characterization of Nanocrystalline YSZ Powder by Smoldering Combustion Synthesis”. **Hindawi Publishing Corporation Journal of Nanomaterials,** Article ID 49283, pp. 1–7.

KODAIRA, C.A.; BRITO, H.F.; FELINTO, M.C.F.C.; 2003; “Luminescence investigation of Eu^{3+} ion in the $RE_2(WO_4)_3$ matrix (RE=La and Gd) produced using the Pechini method” ; **Journal of Solid State Chemistry**; v. 171; pp. 401 – 407;

KORDESCK, K.V.; SIMADEER, G.V.; 1995; “Environmental Impact of Fuel Cell Technology” ; **Chemical Reviews**; v. 95; pp. 191 – 207.

KRAGTEN, J.; “Atlas of metal ligand equilibria in aqueous solution”; **John Wiley & Sons**; 1978;

KROGER, F.A., VINK, H.J.; 1965; **Solid State Physics**; Academic Press; New York; v. 3; pp. 307

KUO, J. H.; ANDERSON, H. U.; HOWARD, S. A.; 1990; " Oxidation-reduction behavior of undoped and Sr-doped LaMnO3: Defect structure, electrical conductivity, and thermoelectric power”; **Journal of Solid State Chemistry**; v. 87; pp. 55 – 63.

LARSEN, P.H.; HENDRIKSEN, P.V.; MORGENSEN, M.; 1997; “Dimensional stability and defect chemistry of doped lanthanum chromites”; **Journal of Thermal Analysis**; v. 49; pp. 1263 – 1275.

LEE, B. I.; GUPTA, R. K.; WHANG, C. M.; 2008; “Effects of solvent and chelating agent on synthesis of solid oxide fuel cell perovskite, $La_{0.8}Sr_{0.2}CrO_{3-\delta}$”; **Materials Research Bulletin**; v. 43; pp. 207 – 221;

LI, B.; WEI, X.; PAN, W.; 2009; “Synthesis of doped ceria–zirconia core–shell nanocomposites via sol–gel process”; **Journal of Power Sources**; In Press, Corrected Proof.

LI, G.-J.; SUN, Z.-R.; ZHAO, H.; CHEN, C-H.; REN, R-M.; 2007; “Effect of temperature on the porosity, microstructure, and properties of porous $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ cathode materials”; **Ceramics International**; v. 33; pp. 1503-1507;

LIU, B.; ZHANG, Y.; 2008; “Status and prospects of intermediate temperature soid oxide fuel cells”; **Journal of University of Science and Technology Beijing**; v. 15; pp. 84 –90;

LIU, X.; SU, W.; LU, Z.; LIU, J.; PEI, L.; LIU, W.; HE, L.; 2000; “Mixed valence state and electrical conductivity of $La_{1-x}Sr_xCrO_3$”; **Journal of Alloys and Compounds**; v. 305; pp. 21 – 23;

LIU, Z.; LÜ, Z.; HUANG, X.; XU, D..; SUI, Y.; MIAO, J.; HE, T.; DONG, D.; ZHU, R.; LIU, Y.; SU, W.; 2005; “Formation and characterization of PrGa0.9Mg0.1O3 synthesized by a citric acid method”; **Journal of Alloys and Compounds**; v. 393; pp. 274 - 278

MARINHO, É.P.; SOUZA, A.G.; DE MELO, D.S.; SANTOS, I.M.G.; MELO, D.M.A.; DA SILVA, W.J.; 2007; “Lanthanum chromites partially substituted by calcium, strontium and barium synthesized by urea combustion”; **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**; v. 87; pp. 801 – 804;

MC EVOY A.; 1998; “Fuel cell technology status and prospects”; J. Laboratoire de Photonique et des Interface; Ecole Polytechnique Federale de Lausanne.

MCKITTRICK, J.; SHEA, L.E.; BACALSKI, C.F.; BOSZE, E.J.; 1999; " The influence of processing parameters on luminescent oxides produced by combustion synthesis"; **Displays**; v. 19; pp. 169 – 172;

MENG, X.; MENG, B.; TAN, X.; YANG, N.; MA, Z.-F.; 2009; "Synthesis and properties of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}(Co_{0.6}Zr_{0.2})Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ perovskite cathode material for intermediate temperature solid-oxide fuel cells"; **Materials Research Bulletin**; v. 44; pp. 1293–1297;

MOMIM, A.C.; MIRZA, E.N.; MATHEWS, M.D.; 1991; "High-temperature X-ray diffractometric studies of $LaCrO_3$" **Journal of Material Science Letters**; v. 10; pp. 1246 – 1248;

MONTEIRO, M.A.F.; 2005; "Investigação Fotoluminescente de sistemas contendo Alumina dopada com Íons de Terras Raras: Preparados pelos métodos Cerâmico, Combustão e Pechini"; Dissertação de Mestrado; **Universidade de São Paulo (USP)**;

MOREIRA, M. L.; SOARES, J.M.; DE AZEVEDO, W. M.; RODRIGUES, A. R.; MACHADO, F. L. A.; DE ARAÚJO, J. H.; 2006; "Structural and magnetic properties of nanoparticules of $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$". **Phisica B.**; v. 384; pp. 51-53.

MORI, M.; HIEI, Y.; 2001; "Thermal expansion behavior or titanium-doped $La(Sr)CrO_3$ solid oxide fuel cell interconnects"; **Journal of American Ceramic Society**; v. 84; pp. 2573–2578.

NAVROTSKY, A.; CHENG, J.; 2005; "Energetics of $La_{1-x}A_xCrO_{3-\delta}$ perovskites (A=Ca or Sr)"; **Journal of Solid State Chemistry**; v. 178; pp. 234 – 244;

PAGNAER, J.; HARDY, A.; MONDELAERS, D.; VANHOYLAND, G.; D'HAEN, J.; VAN BAEL, M.K.; VAN DEN RUL, H.; MULLENS, J.; VAN POUCKE, L.C.; 2005; "Preparation of La0.5Sr0.5CoO3 powders and thin film from a new aqueous solution–gel precursor"; **Materials Science and Engineering B**; v. 118; pp. 79 – 83;

PATHAK, C.; SINGH, T.B.; DAS, S.; VERMA, A.K.; RAMACHANDRARAO, P.; 2002; "Effect of pH on the combustion synthesis of nano-crystalline alumina powder"; **Materials Letters**; v. 57; pp. 380 – 385;

PATIL, K. C.; ARUNA, S. T.; MIMANI, T.; 2002; "Combustion synthesis: an update"; **Current Opinion in Solid State and Materials Science**; v. 6; pp. 507–512;

PATRA, A.K., NAIR, S., SASTRY, A P.U., TYAGI, K.; 2009; “Structural investigations of $La_{0.8}Sr_{0.2}CrO_3$ by X-ray and neutron scattering”; **Journal of Alloys and Compounds**; v. 475; pp. 614 – 618;

PECHINI, M.P.;1967; “Method of Preparing Lead and Alkaline-earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form Capacitors”; **US Patent n° 3330697**.

PENG, T.; YANG, H.; PU, X.; HU, B.; JIANG, Z.; YAN, C.; 2004; “Combustion synthesis and photoluminescence of $SrAl_2O_4$:Eu,Dy phosphor nanoparticles”; **Materials Letters**; v. 58; pp. 352 – 356;

PONCE, S., PENA, M. A., FIERRO, J. L. G., 2000; Surface properties and catalytic performance in methane combustion of Sr-substituted lanthanum manganites; **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 24; pp. 193 – 205.

PUROHIT, R.D.; SHARMA, B.P.; PILLAI, K.T.; TYAGI, A.K.; 2001; “Ultrafine ceria powders via glycine-nitrate combustion”; **Materials Research Bulletin**; v. 36; pp. 2711 – 2721;

QUENNEVILLE, E., MEUNIER, M., YELON, A., MORIN, F., 2001,"Electronic Transport by Small Polarons in $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$". **Journal of Applied Physics**, v. 90, n. 4, pp. 1891-1897.

RASHAD, M. M., EL-SHEIKH, S. M.; 2011; Magnetic properties of nano-clusters lanthanum chromite powders doped with samarium and strontium ions synthesized via a novel combustion method., **Materials Research Bulletin**, v. 46; n. 3; pp. 469-477.

RIDA, K.; BENABBAS, A.; BOUREMMAD, F.; PEÑA, M.A.; SASTRE, E.; MARTINEZ-ARIAS, A.; 2007; “Effect of calcination temperature on the structural characteristics and catalytic activity for propene combustion of sol–gel derived lanthanum chromite perovskite”; **Applied Catalysis A: General**; v. 327; pp. 173 – 179;

RINGUEDÉ, A.; LABRINCHA, J.A.; FRADE, J.R.; 2001; “A combustion synthesis method to obtain alternative cermet materials for SOFC anodes”; **Solid State Ionics**; v. 141–142; pp. 549 – 560;

SAKAI, N.; STOLEN, S; 1995; “Heat capacity and thermodynamic properties of lanthanum(III) chromate(III): $LaCrO_3$, at temperatures from 298.15 K. Evaluation of the thermal conductivity”; **The Journal of Chemical Thermodynamics**; v. 27; pp. 493 – 506;

SATOH, H.; KOSEKI, S-I; TAKAGI, M.; CHUNG, W.Y.; KAMEGASHIRA, N.; 1997; "Heat capacities of $LnCrO_3$ (Ln=rare earth)"; **Journal of Alloys and Compounds**; v. 259; pp. 176 – 182;

SAUVET, A.- L., FOULETIER, J.; 2001; Catalytic properties of new anode materials for solid oxide fuel cells operated under methane at intermediary temperature ; **Journal of Power Sources**; v. 101; pp. 259 - 266

SEGADÃES, A.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. G.A., 1998, **"**Combustion Synthesis of Aluminium Titanate"; **Journal of the Europen Ceramic Society**; v.18; pp.771-781.

SFEIR, J.; 2003; "$LaCrO_3$-based anodes: stability considerations"; **Journal of Power Sources**; v. 118; pp. 276 – 285;

SHAO, Z., YANG, W., CONG, Y., DONG, H., TONG, J. XIONG, G.; 2000; Investigation of the permeation behavior and stability of a $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ oxygen membrane; **Journal of Membrane Science**; v. 172; pp. 177 – 188.

SHINGAL, S.C.; KENDALL, K.; 2004; "High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications"*;* Oxford, UK; **Elsevier Ltd**;

_____.**;** 2000; "Advances in solid oxide fuel cell technology"; **Solid State Ionics**; v. 135; pp. 305 –313;

SKINNER, S. J.; 2001; "Recent advances in perovskite-type materials for SOFC cathodes"; Fuel Cells Bulletin; v. 4; pp. 6 – 12;

SOUSA, V.C.; SEGADAES, A.M.; MORELLI, M.R.; KIMINAMI, R.H.G.A.; 1999; "Combustion synthesized ZnO powders for varistor ceramics"; **International Journal of Inorganic Materials**; v. 1; pp. 235 – 241;

STAMBOULI, A.B.; TRAVERSA, E.; 2002; " Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy"; **Renewable and Sustainable Energy Reviews**; v. 6; pp. 433 – 455;

TANAKA, H., MISONO, M.; 2001; "Advances in designing perovskite catalysts"; **Solid State & Materials Science**; v. 5; pp. 381-387;

TANASESCU, S; ORASANU, A. , BERGER, D., JITARU, I., SCHOONMANN, J.; 2005; Electrical Conductivity and Thermodynamic Properties of Some Alkaline Earth-doped Lanthanum Chromites; **International Journal of Thermophysics**; v. 26; nº 2; pp. 543 – 557.

TAS, A.C.; 2000; "Combustion synthesis of calcium phosphate bioceramic powders" **Journal of European Ceramic Society**; v. 20; pp. 2389- 2394;

THOMAS, E., LEE, D.H., YOON, M. Y., EHRMAN, S. H., HWANG, H.J.; 2011; Synthesis and Sintering behavior of $La_{0,8}Sr_{0,2}CrO_3$ by a glycine nitrate process; Ceramics International; doi:10.1016/j.ceramint,2011.03.025

TU, H.; STIMMING, U.; 2004; "Advances, aging mechanisms and lifetime in solid-oxide fuel cells"; **Journal of Power Sources**; v. 127; pp. 284 – 290;

TWU, J.; GALLAGHER, P. K.; "Properties and applications of Perovskite - Type Oxides"; **Marcel Dekker Inc.**; 2005.

U.S. DEPARTMENT OF ENERGY; Fuel Cell Handbook; 6th edition; **West Virginia**; Nov. 2002.

WANG, S.; LIN, B.; XIE, K.; DONG, Y.; LIU, X.; MENG, G.; 2009; "Low temperature sintering ability and electrical conductivity of SOFC interconnect material $La_{0.7}Ca_{0.3}Cr_{0.97}O_3$"; **Journal of Alloys and Compounds**; v. 468; pp. 499 – 504;

WILLIAMS, M. C., STRAKEY, J. P., SINGHAL, S. C. ; 2004; "U.S. distributed generation fuel cell program"; **Journal of Power Sources**; v. 131; pp. 79 – 85.

WORAYINGYONG, A.; KANGVANSURA, P.; AUSADASUK, S.; PRASERTHDAM, P.; 2008; "The effect of preparation: Pechini and Schiff base methods, on adsorbed oxygen of $LaCoO_3$ perovskite oxidation catalysts"; **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**; v. 315; pp. 217–225.

XU, Y.; YUAN, X.; PEIXIANG, L.; HUANG, G.; 2006; "Effects of pH and citric acid contents on the synthesis of $BaTi_4O_9$ via polymeric precursor"; Materials Chemistry and Physics; v. 96; pp.427-432.

YANG, W.-D; CHANG, Y-H; HUANG, S-H; 2005; “Influence of molar ratio of citric acid to metal ions on preparation of La0.67Sr0.33MnO3 materials via polymerizable complex process”; **Journal of European Ceramic Society**; v. 25; pp. 3611 – 3618;

YANG, Y.-J.; WEN, T.L.; TU, H.; WANG, D.-Q.; YANG, J.; 2000; “Characteristics of lanthanum strontium chromite prepared by glycine nitrate process”; **Solid State Ionics**; v. 135; pp. 475 – 479;

YOKOKAWA, H.; SAKAI, N.; KAWADA, T.; DOKIYA, M.; 1991; “Chemical Thermodynamic Considerations in Sintering $LaCrO_3$ – based Perovskites”; **Journal of Electrochemical Society**; 138 (1991); 1018 – 1027;

ZALBOWITZ, M.; THOMAS, S.; 1999**; “**Fuel Cells: Green Power”; LA-UR-99-3231; **Department of Energy**.

ZHANG, Q.; NAKAGAWA, T.; SAITO, F.; 2000; “Mechanochemical synthesis of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ by grinding constituent oxides”; **Journal of Alloys and Compounds**; v. 308; pp. 121 – 125;

ZHANG, Y.; STANGLE, Y. G. C.; 1994; “Preparation of fine multicomponent oxide ceramic powder by a combustion synthesis process”; **Journal of Materials Research**; v. 9; pp. 1997 – 2004;

ZHANHENG, C.; XIANRAN, X.; WENXIA, Y.; XIAOWEI, H.; HONGWEI, L; 2006; “Thermodynamic properties of $LaCrO_3$”; **Rare Metals**; v. 25; pp. 562 – 566;

ZHIGALKINA, I.A.; NIKOLAEVA, T.D.; SUPONITSKII, Y. L.; POLYAK, B.I.; 1998; “Synthesis of Lanthanum Chromites using the Sol-Gel Method”; **Glass and Ceramics**; v. 55; pp. 182 - 185

ZHU, B.; MENG, G.; MELLANDER, B. E.; 1999; “Non-conventional fuel cell systems: new concepts and development”; **Journal of Power Sources**; v. 79; pp. 30 – 36.

ZHU, W.Z.; DEEVI, S.C.; 2003; “A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells”; **Materials Science and Engineering A**; v. 362; pp. 228 – 240;

ZYCH, E.; DEREN, P.J.; STREK, W.; MEIJERINK, A.; MIELCAREK, W.; DOMAGALA, K.; 2001; “Preparation, X-ray analysis and spectroscopic investigation of nanostructured Lu_2O_3:Tb”; **Journal of Alloys and Compounds**; v. 323-324; pp. 8 – 12;