



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**OBTENÇÃO DE $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ POR REAÇÃO
DE COMBUSTÃO**

LUIZ FERNANDO GRESPAN SETZ

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

Orientadora:
Dra. Sonia R. Homem de Mello Castanho

São Paulo
2005

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

OBTENÇÃO DE $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO

LUIZ FERNANDO GRESPAN SETZ



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

Orientadora:

Dra. Sonia R. Homem de Mello Castanho

SÃO PAULO

2005

Revisada pelo autor

Dedicatória

Dedico este trabalho ao meu pai, à minha mãe, às minhas irmãs, Clarissa e Vanessa, à minha avó Guilherma e à minha tia Edméa. Pela importância que eles tem em minha vida, significam tudo para mim.

Dedico também à Virginia Ferreira Escobar (in memoriam) por todo incentivo recebido.

Agradecimentos

Agradeço a todos os doutores, funcionários e colegas do IPEN e IPT que direta ou indiretamente e, com desprendimento, cooperaram de alguma forma para a realização deste trabalho.

Agradeço aos meus amigos, especialmente ao Hamilton pela amizade e grande ajuda em todo o desenvolvimento do trabalho.

Agradeço a Maria Fernanda de Matos Maluf, a Fê, pelo seu carinho, apoio e amizade.

Agradeço ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, no qual realizei este estudo.

Agradeço a CAPES pela bolsa concedida.

E finalmente, agradeço a minha orientadora, Dr^a Sonia Regina Homem de Mello Castanho, pela amizade e a oportunidade de crescimento pessoal e profissional durante este trabalho

OBTENÇÃO DE $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO

Luiz Fernando Grespan Setz

RESUMO

O cromito de lantânio (LaCrO_3) é o material mais indicado para utilização como interconector em células a combustível de óxido sólido (SOFC), devido às suas propriedades intrínsecas, destacando-se, boa condutividade elétrica e resistência nas condições de operação da célula. Por apresentar dificuldades na sinterização, geralmente, colocam-se aditivos que auxiliam no processo de densificação. Neste trabalho, estudou-se a influência dos dopantes/aditivos cobalto e estrôncio no comportamento do LaCrO_3 obtido pela rota de síntese por combustão, tendo como materiais de partida os nitratos de cromo, lantânio, estrôncio e de cobalto, e uréia como combustível. Os materiais foram obtidos e caracterizados visando a adequá-los às características para emprego em SOFC. Os resultados mostram que a síntese por reação de combustão, utilizando-se a relação reagente:combustível de 1:4 proporciona pós de LaCrO_3 dopado com estrôncio e cobalto, com tamanho de partículas da ordem de 70nm e boa densidade após sinterização a 1600°C por 4 horas.

OBTAINMENT OF $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ BY COMBUSTION SYNTHESIS

Luiz Fernando Grespan Setz

ABSTRACT

Lanthanum chromite (LaCrO_3) is the most adequate material for use as interconnector in solid oxide fuel cell (SOFC) applications, due to its intrinsic properties, namely its good electrical conductivity and resistance to environment conditions in fuel cell operations. Due to difficulties in sintering, additives are usually added to help in the densification process. In this work, the influence of added cobalt and strontium together and separating, in the behavior of LaCrO_3 obtained by combustion synthesis was studied. The starting materials were nitrates of chromium, lanthanum, cobalt and strontium, and urea was used fuel. The materials were obtained and characterized having in mind the characteristics for SOFC use. The results show that the combustion synthesis using the relation reagent:fuel of 1:4 provides LaCrO_3 powders with size of the order of 70nm and great increase in the value of the relative density after sintering in 1600°C for 4 hours.

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO	4
3. REVISÃO DA LITERATURA	5
3.1. Células a combustível.....	5
3.1.1. Tipos de células a combustível.....	6
3.1.2. Células a combustível tipo SOFC.....	8
3.2. Interconectores.....	11
3.3. Cromito de lantânio.....	13
3.4. Reação de combustão.....	19
3.5. Sinterização.....	22
3.5.1. Processo de sinterização.....	22
3.5.2. Mecanismos de sinterização.....	25
3.5.3. Sinterização do cromito de lantânio.....	26
4. MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1. Reagentes utilizados.....	29
4.2. Preparação das amostras.....	29
4.3. Reação de combustão.....	30
4.4. Conformação.....	31
4.5. Sinterização.....	31
4.6. Técnicas de caracterização.....	32
4.6.1. Área de superfície específica (BET).....	32
4.6.2. Espectrometria por difração de raios X (DRX).....	33
4.6.2.1. Método de Rietveld.....	33
4.6.3. Distribuição granulométrica utilizando-se a técnica de espalhamento de feixe de laser (CILAS).....	35
4.6.4. Expansão térmica (dilatometria).....	35
4.6.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39

5.1.	Reação de combustão.....	39
5.1.1.	Influência da relação de combustível e de reagentes nos pós obtidos.....	40
5.1.2.	Morfologia das esponjas obtidas por reação de combustão.....	42
5.2.	Estudo da influência da adição de estrôncio no cromito de lantânio.....	45
5.3.	Estudo da influência da adição de cobalto no cromito de lantânio.....	50
5.4.	Estudo da influência da adição simultânea de estrôncio e cobalto no cromito de lantânio.....	53
5.5.	Condicionamento dos pós.....	57
5.6.	Sinterização.....	58
5.6.1.	Estudo da perda de massa durante a sinterização.....	59
5.6.2.	Influência do tempo e da temperatura de sinterização.....	60
5.6.3.	Influência das adições de estrôncio no comportamento de densificação.....	61
5.6.4.	Influência das adições de cobalto no comportamento de densificação.....	62
5.7.	Análise microestrutural do cromito de lantânio sinterizado.....	62
5.8.	Comportamento de expansão térmica - TEC.....	63
6.	CONCLUSÕES.....	66
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	68
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
FIGURA 3.1 Funcionamento de uma célula a combustível e espécies químicas transportadas nos eletrólitos para os principais tipos de CaC.....	8
FIGURA 3.2 Estrutura de uma célula do tipo SOFC planar.....	10
FIGURA 3.3 Estrutura de uma célula do tipo SOFC tubular.....	11
FIGURA 3.4 Representação esquemática da estrutura perovskita.....	14
FIGURA 3.5 Estrutura perovskita ortorrômbica.....	15
FIGURA 3.6 Mudanças que ocorrem durante o estágio inicial de sinterização. (a) partículas iniciais, (b) rearranjo, e (c) formação de pescoços.....	23
FIGURA 3.7 Mudanças que ocorrem durante o segundo estágio da sinterização: (a) crescimento de pescoços e redução de volume, (b) aumento dos contornos de grãos, e (c) continuidade no crescimento dos pescoços e aumento dos contornos de grãos, redução de volume, e crescimento de grãos.....	24
FIGURA 3.8 Mudanças que ocorrem no terceiro estágio, ou estágio final, da sinterização. (a) Crescimento de grãos com descontinuidade dos poros, (b) crescimento de grãos com redução da porosidade, e (c) crescimento de grãos com eliminação da porosidade.....	25
FIGURA 4.1 Gráfico de Rietveld.....	34
FIGURA 4.2 Curva da variação da energia potencial (U) em função da distância interatômica (r).....	36
FIGURA 4.3 Estrutura de um microscópio eletrônico de varredura (MEV).....	38
FIGURA 5.1 Reação de combustão desde o início da auto-ignição até a formação da esponja de cromito de lantânio.....	40
FIGURA 5.2 Difractogramas para as amostras LS20CCo8 obtidas com diversas relações de combustível.....	42
FIGURA 5.3 Aspecto da superfície da esponja para as composições (a) LC, (b) LCSr10 e (c) LCCo10 obtidas por reação de combustão.....	43

FIGURA 5.4	Tamanho submicrônico das partículas nas composições (a) LC e (b) LCCo20.....	44
FIGURA 5.5	Aspecto da estrutura orientada para as composições (a) LCSr15 e (b) LCSr20.....	44
FIGURA 5.6	Esponjas resultantes das reações de síntese a partir das seguintes composições (a) LS20CCo5, (b) LS10CCo5 e (c) LS10CCo10.....	45
FIGURA 5.7	Difratogramas obtidos a partir dos pós de cromito de lantânio dopados com Sr.....	46
FIGURA 5.8	Difratograma analisado a partir da amostra LCSr20, onde os picos identificados ilustram a presença de LaCrO ₄ e SrCrO ₄	46
FIGURA 5.9	Difratogramas obtidos a partir dos pós de cromito de lantânio dopados com Co.....	50
FIGURA 5.10	Difratogramas dos cromitos de lantânio dopados com estrôncio e cobalto.....	54
FIGURA 5.11	Difratograma analisado a partir da amostra LS20CCo5, onde os picos identificados ilustram a presença de Sr(NO ₃) ₂	55
FIGURA 5.12	Variação da perda de massa a partir das amostras sinterizadas em temperatura de 1500 e 1600°C em função do tempo de sinterização.....	59
FIGURA 5.13	Variação da densidade relativa para as composições contendo 10% (em mol) de Co, sinterizadas em temperatura de 1500 e 1600°C em função do tempo de sinterização.....	60
FIGURA 5.14	Variação da densidade relativa para as composições contendo 10%(mol) de Co, sinterizadas em temperatura de 1500 e 1600°C em função do tempo de tratamento térmico.....	61
FIGURA 5.15	Densidade relativa das composições LS20CCo8 e LS20CCo10, sinterizadas a 1600°C por 2, 4, 6 e 8 horas.....	62
FIGURA 5.16	Micrografias (MEV) obtidas a partir das composições (a) LS10CCo10, (b) LS20CCo8 e (c) LS20CCo10.....	63
FIGURA 5.17	Variação do comprimento (dL/Lo) em função da temperatura, no intervalo entre 250 e 1000°C.....	64

ÍNDICE DE TABELAS

	Página
TABELA 3.1. Tipos de células a combustível e suas principais características.....	7
TABELA 3.2 Propriedades físicas e mecânicas do cromito de lantânio..	13
TABELA 3.3 Variação do TEC em função de Y para $\text{LaCr}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ (25-1100°C).....	17
TABELA 3.4 Variação do TEC em função de X e Y para $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ (25-1100°C).....	18
TABELA 3.5 TEC do LaCrO_3 dopado com Ca, Sr e Mg em ar, 50 a 1000°C.....	18
TABELA 3.6 Tipos e mecanismos de sinterização.....	25
TABELA 4.1 Representação das composições estudadas com seus respectivos símbolos e formulações.....	30
TABELA 5.1 Variação nos valores de BET, coloração e comentários para a amostra LS20CCo8.....	41
TABELA 5.2 Estruturas presentes, porcentagens e densidades calculadas para as amostras LC e LCSr.....	48
TABELA 5.3 Valores de área de superfície específica (BET) obtidos para os pós de cromito de lantânio dopado com estrôncio.....	48
TABELA 5.4 D_{10} , D_{50} e D_{90} em massa acumulada e diâmetro médio calculado (D_m) das partículas, para as amostras LC e LCSr.....	49
TABELA 5.5 Diâmetros médios das partículas para as amostras LC e LCSr.....	50
TABELA 5.6 Estruturas presentes, porcentagens e densidades calculadas para as amostras LCCo.....	51
TABELA 5.7 Valores de área de superfície específica (BET) obtidos para os pós de cromito de lantânio puro e dopados com cobalto.....	52
TABELA 5.8 D_{10} , D_{50} e D_{90} em massa acumulada e diâmetro médio calculado (D_m) das partículas, para as amostras LC e LCCo.....	52

TABELA 5.9	Diâmetros médios das partículas para as amostras LC e LCCo.....	53
TABELA 5.10	Estruturas presentes, porcentagens e densidades calculadas para as amostras LSCCo.....	56
TABELA 5.11	Área de superfície específica (BET) para as composições LSCCo.....	57
TABELA 5.12	Diâmetros médios das partículas para as amostras LSCCo.....	57
TABELA 5.13	Valores de BET para as amostras LSCCo, antes e após moagem em moinho atritor.....	58
TABELA 5.14	Densidade relativa a verde (%) das amostras LSCCo.....	58
TABELA 5.15	Valores do coeficiente de expansão térmica (TEC), no intervalo de temperatura entre 250 e 1000°C, em ar.....	64

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a busca por fontes alternativas para geração de energia elétrica que tenham maior eficiência, menor impacto ambiental, que utilizem ciclos de vida renováveis e menor custo operacional, tem recebido especial atenção, pois o modelo atual, dependente de combustíveis fósseis não atende a essas características. Estes combustíveis não são renováveis e seu beneficiamento e uso geram contaminantes atmosféricos, como o dióxido de carbono, principal responsável pela ocorrência do efeito estufa e que provoca o aquecimento global. Além disso, existem fatores estratégicos e econômicos que devem ser considerados, pois suas jazidas estão concentradas em poucas regiões do mundo e seus preços estão sujeitos a grandes instabilidades.

Dentre as muitas fontes alternativas para geração de energia elétrica de forma mais sustentável, destacam-se as células a combustível como uma das fontes mais promissoras para aplicações estacionárias e móveis. Uma importante característica das células a combustível é a sua flexibilidade em relação ao combustível utilizado, que pode ser metanol, hidrogênio puro, ou proveniente de reforma de gás natural, biodiesel, etanol, gasolina, entre outros.

A produção de energia nas células a combustível ocorre a partir de uma reação química entre o H_2 e O_2 gerando como produto a água. Sendo também por isso, uma das formas de produção de energia menos agressiva ao meio ambiente.

Em 2002 o Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT) instituiu no Brasil o programa brasileiro de sistemas células a combustível (ProCaC), elaborado com a participação de universidades, centros de pesquisa e empresas brasileiras com o objetivo de estruturar e nortear o desenvolvimento de células a combustível no Brasil. Este programa (ProCaC) é integrado à política brasileira de hidrogênio, coordenada pelo Ministério de Minas e Energia (MME), que visa estruturar o mercado brasileiro para a produção e uso de hidrogênio como vetor energético em 2020.

O principal objetivo do ProCaC é o de promover ações integradas e cooperadas, que viabilizem o desenvolvimento nacional da tecnologia de sistemas de células a combustível, habilitando o país a se tornar um produtor internacionalmente competitivo nesta área. Apoiando também o estabelecimento de indústrias nacionais para produção e fornecimento de sistemas energéticos com células a combustível, privilegiando o desenvolvimento tecnológico de células a combustível para uso estacionário com potência de até 50 KW e a produção de hidrogênio preferencialmente obtido: pela reforma do etanol, fontes renováveis (biodiesel) e gás natural.

Entre os vários tipos de células a combustível existentes, as do tipo eletrólito de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cell - SOFC*), que operam em temperaturas da ordem de 1000°C, apresentam as unidades produtoras de energia compostas de ânodo, eletrólito e cátodo, sendo que em quase todas as concepções elas são colocadas em série, dispostas em camadas, separadas por um interconector. Durante a operação destas células, os interconectores entre as unidades produtoras de energia ficam simultaneamente expostos as condições oxidantes do cátodo de uma unidade, e as condições redutoras do ânodo da outra unidade.

O cromito de lantânio (LaCrO_3) é o material que melhor atende as especificações para esta aplicação, ou seja, apresenta uma boa resistência em ambientes tanto oxidantes como redutores, em altas temperaturas, possuindo adicionalmente condutividade elétrica do tipo-p, adequada nas temperaturas de funcionamento da SOFC, exercendo tanto a função de espaçador como de interconector, ou seja, receptor e condutor da carga elétrica. Entretanto, apresenta algumas restrições à sua aplicação, tais como: incompatibilidade de expansão térmica com os demais componentes da célula a combustível, processamento relativamente complexo devido à sua dificuldade de densificação, entre outros. Desta forma, torna-se interessante o estudo da adequação deste material para aplicações em SOFC, buscando conhecer principalmente os processos de síntese, de sinterização e de expansão térmica do cromito de lantânio.

Neste trabalho, apresenta-se o estudo das variáveis envolvidas no processo de síntese de cromito de lantânio dopado com estrôncio e cobalto, da influência destes dopantes no comportamento de sinterização e nas

Introdução

características finais do cromito de lantânio, visando sua aplicação como interconector das SOFC.

2. OBJETIVO

Considerando-se as diretrizes do plano nacional de políticas voltadas ao aproveitamento energético, no tocante às formas alternativas de geração de energia elétrica, este trabalho visa contribuir para o estudo de processos de síntese e de processamento de cromito de lantânio, tendo em conta a sua aplicação para células a combustível do tipo óxido sólido. Estudando-se a influência dos dopantes estrôncio e cobalto na formação de fases secundárias, no comportamento de densificação e de expansão térmica, como parâmetros importantes e determinantes na utilização deste material como interconector para células a combustível do tipo eletrólito de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cell - SOFC*).

2. OBJETIVO

Considerando-se as diretrizes do plano nacional de políticas voltadas ao aproveitamento energético, no tocante às formas alternativas de geração de energia elétrica, este trabalho visa contribuir para o estudo de processos de síntese e de processamento de cromito de lantânio, tendo em conta a sua aplicação para células a combustível do tipo óxido sólido. Estudando-se a influência dos dopantes estrôncio e cobalto na formação de fases secundárias, no comportamento de densificação e de expansão térmica, como parâmetros importantes e determinantes na utilização deste material como interconector para células a combustível do tipo eletrólito de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cell - SOFC*).

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Células a combustível

Os estudos com células a combustível (CaC), começaram com William Grove em 1839, durante seus experimentos eletroquímicos que visavam verificar como se daria o processo inverso da reação de eletrólise, ou seja, fazer reagir hidrogênio com oxigênio, formando água e gerando eletricidade. O termo célula a combustível foi empregado pela primeira vez por Ludwig Mond e Charles Langer em 1889 (Linden, 1984).

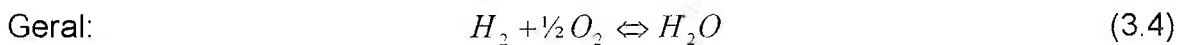
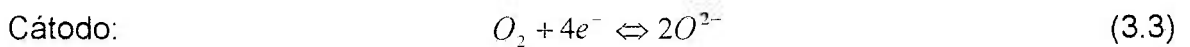
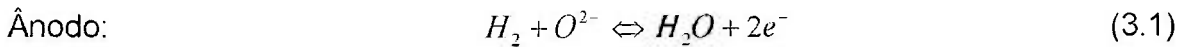
As células a combustível são dispositivos que convertem energia química diretamente em energia elétrica por mecanismo de reação eletroquímica. Embora tenham o mesmo princípio de funcionamento das pilhas comuns, ou seja, a energia gerada pela reação química é transformada diretamente em energia elétrica, as células a combustível diferem destas últimas pelo fato do eletrólito ser alimentado continuamente por um combustível (hidrogênio) e um oxidante, podendo ser a energia produzida da ordem de 1 megawatt (MW) (Appleby & Foulkes, 1989 e Hrovat, 1997).

Os principais componentes das CaC são: eletrólito, cátodo, ânodo e placa bipolar ou interconector.

Com exceção da célula a combustível por metanol direto (DMFC), todas as outras utilizam hidrogênio (H_2) como combustível. Entretanto, muito poucas vezes utiliza-se H_2 puro, geralmente é utilizado como uma mistura de gases contendo H_2 , CO, CO_2 e um pouco de vapor d'água, provenientes da reforma de um combustível qualquer (gás natural, etanol e biomassa) (Wendt et al., 2002). Utilizando-se gás H_2 puro como combustível e oxigênio como oxidante, puro ou do ar atmosférico, a reação química resultante da operação gera, além de eletricidade, calor e vapor de água. Esta conversão ocorre por meio de duas reações químicas parciais em dois eletrodos, o ânodo onde é alimentado o combustível e o cátodo, que é alimentado pela espécie oxidante, ambos

separados por um eletrólito, que difere conforme o tipo de CaC. As reações envolvidas nos eletrodos e a reação global da célula são representadas pelas equações 3.1 - 3.4. A reação 3.2, envolvendo o monóxido de carbono, ocorre somente quando são utilizados combustíveis fósseis (hidrocarbonetos).

Reações nos eletrodos:



3.1.1. Tipos de células a combustível

Existem vários tipos de CaC, diferenciadas pelo tipo de eletrólito empregado e que, para funcionar adequadamente, necessitam de temperaturas diferentes (Wendt et al., 2002). Os principais tipos de células, com suas principais características, vantagens e desvantagens bem como os níveis de potencia relacionados, são apresentados na TAB.3.1 onde suas abreviações significam: - PEMFC: (*Próton Exchange Membrane Fuel Cell*) CaC com membrana trocadora de prótons; DMFC: (*Direct Metanol Fuel Cell*) CaC com uso de metanol direto; PAFC: (*Phosphoric Acid Fuel Cell*) CaC de ácido fosfórico; AFC: (*Alkaline Fuel Cell*) CaC alcalina; MCFC: (*Molten Carbonate Fuel Cell*) CaC de carbonatos fundidos; SOFC: (*Solid Oxide Fuel Cell*) CaC de óxido sólido e ITSOFC: (*Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell*) CaC de óxido sólido de temperatura intermediária. O funcionamento de uma CaC e a espécie conduzida no eletrólito é apresentado na FIG.3.1, para os principais tipos de células.

A reação em uma CaC é também influenciada pelo material do eletrodo, onde há o eletrocatalisador, que acelera a velocidade da reação química, sem ser consumido. A cinética da reação é diferente para cada tipo de célula (Albadó, 2004)

TABELA 3.1 - Tipos de células a combustível e suas principais características (EG&G, 2002 e Albadó, 2004).

Tipo	Eletrólito	Espécie Transportada	Temperatura de Operação (°C)	Vantagens	Desvantagens	Aplicações	Eficiência (%)
PEMFC	Polímero condutor de prótons Nafion®	H ⁺	80-90	Alta densidade de potência, Operação flexível, Mobilidade	Custo da membrana, Contaminação do catalisador com CO	Veículos, Espaçonaves e Unidades estacionárias	45 - 50
DMFC	Polímero condutor de prótons Nafion®	H ⁺	80-90	Oxidação direta do álcool (metanol)	Permeabilidade da membrana, Baixos i e potência específica	Veículos automotores, Espaçonaves e Unidades estacionárias.	40
PAFC	Ácido Fosfórico 90-100% (H ₃ PO ₄)	H ₃ O ⁺	160-200	Maior desenvolvimento tecnológico.	Vida útil limitada pela corrosão, Controle da porosidade do eletrodo e, Sensibilidade a CO (>2%)	Unidades estacionárias (100kW a alguns MW), Cogeração eletricidade/calor	40 - 50
AFC	KOH concentrado	OH ⁻	60-90	Alta eficiência (83%)	Sensível a CO ₂ , remoção da água, Gases ultrapuros, sem reforma.	Espaçonaves, Aplicações militares	> 80
MCFC	Misturas de Carbonatos fundidos (CO ₃ ²⁻)	CO ₃ ²⁻	650-700	Tolerância a CO/CO ₂ Eletrodos a base de Ni, Reforma interna, Alta eficiência teórica	Corrosão do cátodo, Interface trifásica de difícil controle	Unidades estacionárias (100 kW a 1 MW), Cogeração de eletricidade/calor	> 60
SOFC	Zircônia estabilizada (ZrO ₂ /Y ₂ O ₃)	O ²⁻	800-1000	Alta eficiência (cinética favorável), Reforma interna	Problemas de materiais; Expansão térmica	Unidades estacionárias (10kW a 1 MW), Cogeração de eletricidade/calor.	> 60
ITSOFC	Céria-Gadolinia (Ce _{1-x} Gd _x O _{1,95})	O ²⁻	600-800	Alta eficiência (cinética favorável). Reforma interna	Problemas de materiais; Expansão térmica	Unidades estacionárias (10kW a 1 MW), Cogeração de eletricidade/calor.	> 60

Devido às diferenças nas temperaturas de funcionamento das CaCs a classificação também pode ser feita em dois subgrupos, o de alta temperatura (SOFC e MCFC) e o de baixa temperatura (PEMFC, DMFC, PAFC e AFC). Entretanto, nos últimos anos surgiu um outro subgrupo, o de CaC de temperatura intermediária, que é o caso da CaC tipo ITSOFC (Albadó, 2004), como resultado de um grande esforço no sentido de se reduzir a temperatura de operação das

chamadas CaCs, com o intuito de minimizar os problemas relacionados à estabilidade e resistência dos materiais em alta temperatura.

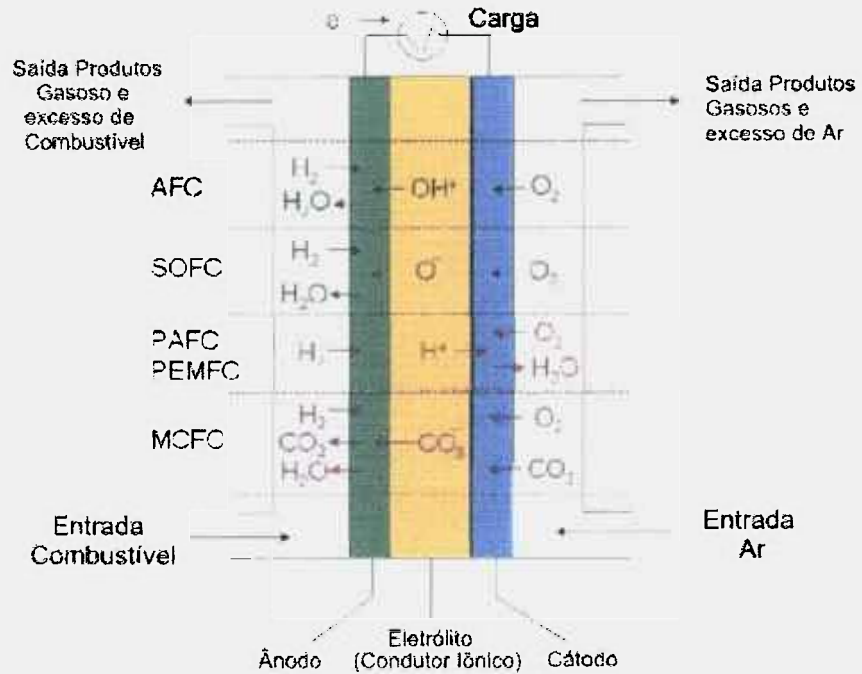


FIGURA 3.1 - Funcionamento de uma célula a combustível e espécies químicas transportadas nos eletrólitos para os principais tipos de CaC.

3.1.2. Células a combustível tipo SOFC

As células a combustível, de forma geral, devem ser conectadas em série para produzir maiores voltagens. Uma série de CaC é denominada *stack*, ou pilha. Um componente comumente chamado de separador bipolar ou interconector conecta o ânodo de uma célula ao cátodo da célula seguinte, em um *stack*. *Stacks* de CaC podem ser configurados em série, paralelo, em série e paralelo, juntos, ou em unidades simples, dependendo da aplicação a que serão solicitados (Minh, 1993).

Embora, as CaCs tenham sido descobertas em 1839, os eletrólitos sólidos estudados inicialmente por Nerst em 1899 e a primeira SOFC operando a 1000°C tenha sido demonstrada por Baur e Preis em 1937 (Hrovat et al., 1995), foi somente nos anos 60 que as SOFCs começaram a despertar interesse por parte dos pesquisadores (Minh, 1993).

A vantagem das SOFCs na produção de energia elétrica está em sua alta eficiência que podem alcançar valores de 50 a 60%, em rendimento. Como resultado desta eficiência, o CO₂ liberado por kWh, de acordo com Hrovat (1997), é cerca de 50% menor do que a quantidade de CO₂ liberado por fontes geradoras baseadas na combustão. As SOFCs apresentam também outras vantagens, como a possibilidade de reforma interna, não limitando assim a espécie de combustível utilizada, e também de cogeração de energia devido ao calor produzido quando em operação.

Os componentes que constituem as células a combustíveis devem atender a estritas especificações para sua aplicação nos *stacks*. Como por exemplo, manter suas propriedades físicas, físico-químicas e eletroquímicas íntegras em ambientes redutores e/ou oxidantes e em temperaturas elevadas. Apresentar boa compatibilidade química e física com os demais componentes. Em particular, tanto o eletrólito como o interconector devem apresentar uma alta densidade, para evitar o contato entre os gases antes das reações de captura dos elétrons. Por outro lado, tanto o ânodo como o cátodo devem ser porosos o suficiente para permitir a difusão dos gases até os pontos de reação (Minh, 1993).

Complementando os requisitos acima, há outras propriedades, sob o ponto de vista prático, que devem ser observadas, tais como: alta resistência mecânica e dureza, facilidade de fabricação e baixo custo. Os componentes nas células cerâmicas geralmente se apresentam dispostos em camadas, onde a interação nas interfaces entre cada componente é fator crítico para o funcionamento. Deste modo, o comportamento, por exemplo, de sinterização/retração, deve merecer especial atenção, exigindo cuidados de processamento visando fatores, como: diferentes temperaturas de sinterização, velocidades de retração distintas, entre outros. Quando os componentes são construídos um a um, a temperatura de sinterização para cada componente sucessivo deve ser menor que a do componente anterior, prevenindo alterações microestruturais posteriores. Se os componentes são montados a verde, então todos devem ser submetidos à mesma condição de sinterização. Os componentes cerâmicos devem ser compatíveis não somente na temperatura de operação, mas também às altas temperaturas, nas quais as estruturas cerâmicas são fabricadas (Minh, 1993).

Os componentes das SOFCs geralmente são fabricados com os seguintes materiais:

- o eletrólito é feito de zircônia estabilizada com 8% de ítria (8YSZ ou simplesmente YSZ), pois apresenta uma boa condutividade dos íons oxigênio e estabilidade em atmosferas redutoras e oxidantes;
- o ânodo é um *cermet* zircônia-ítria/níquel, porém há estudos para utilização também de *cermets* de cobalto/zircônia, rutênio/zircônia, misturas cerâmicas de ítria-zircônia-titânia e ainda, mais recentemente, o cromito de lantânio (LaCrO_3) (Sauvet & Fouletier, 2001 e Sfeir, 2003);
- o cátodo nas SOFCs é o manganito de lantânio (LaMnO_3) dopado com estrôncio;
- o interconector que tem sido mais estudado é o LaCrO_3 dopado.

As SOFCs podem apresentar-se sob diversas configurações: planar (FIG.3.2), cilíndrica ou tubular (FIG.3.3), monolítica e configuração constituída por placas cilíndricas como toróides, dispostas em camadas.

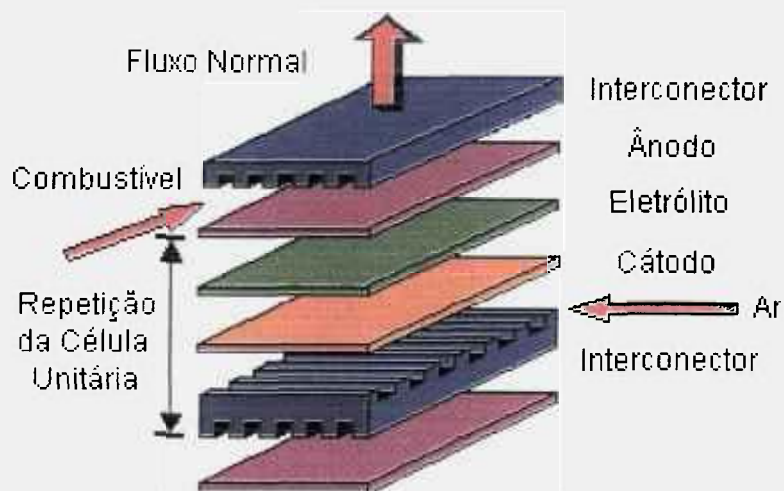


FIGURA 3.2 - Estrutura de uma célula do tipo SOFC planar (EG&G, 2002).

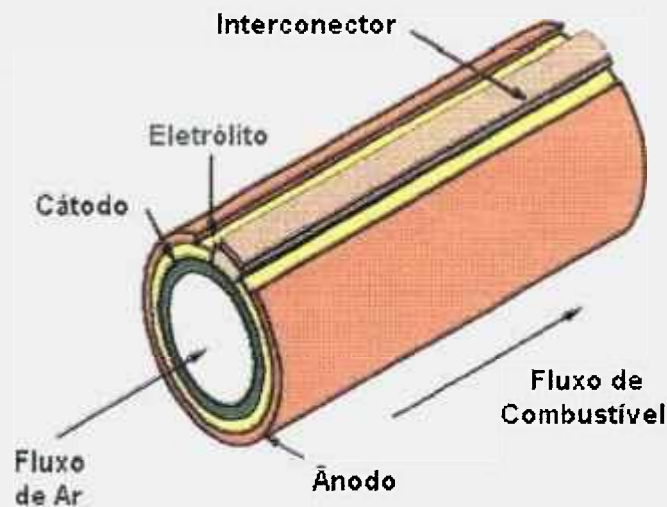


FIGURA 3.3 - Estrutura de uma célula do tipo SOFC tubular (EG&G, 2002).

As SOFCs somente começaram a despertar interesse como fonte na produção de energia elétrica, após a crise energética da década de 70. E reforçado mais recentemente, na década de 90, em consequência da instabilidade político/econômica nas regiões produtoras de petróleo e pela busca por fontes alternativas para a produção de energia limpa (protocolo de Kyoto/1992). Assim, a SOFC desponta como uma forte candidata a geração de energia elétrica de alta potência de uma maneira eficiente e econômica.

3.2. Interconectores

O interconector nas SOFCs é utilizado para promover a conexão elétrica entre o ânodo de uma célula unitária e o cátodo da célula adjacente, e atuar como uma barreira física para os gases envolvidos, evitando desta forma, a mistura do combustível (hidrogênio) do ânodo, com o ar (oxigênio) do cátodo. O material deve ser o mais denso possível, evitando a passagem dos gases reagentes. Em CaC de geometria planar, o interconector também pode atuar como suporte para dar estabilidade mecânica ao *stack* (Minh, 1993; Badwal, 2001 e Zhu & Deevi, 2003).

Os cromitos de terras raras, em particular os de estrutura ABO_3 , como o $LaCrO_3$ e o $YCrO_3$, quando dopados na posição A com Ca, Sr e Mg, cumprem a maioria dos requisitos para uso como interconector, ou seja, estabilidade em

ambientes redutores e oxidantes, condutividade elétrica adequada, baixa condutividade iônica e coeficiente de expansão térmica (TEC - *Thermal Expansion Control*) próximo aos dos outros componentes da SOFC (Fergus, 2004). Em geral, o componente utilizado como valor de referência para as SOFC é a 8YSZ (eletrólito) que possui coeficiente de expansão térmica em torno de $10,5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (Zhu & Deevi, 2003 e Minh, 1993). O LaCrO_3 é o melhor material existente para utilização como interconector. Entretanto, ainda há a necessidade de se superar algumas barreiras tecnológicas, como: a sinterização, para densificá-lo em baixas temperaturas e a condutividade térmica, extremamente baixa ($< 5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) (Badwal, 2001 e Zhu & Deevi, 2003) a qual impõe severo gradiente térmico nos *stacks* das SOFC. Além disso, o comportamento da expansão térmica destes materiais durante o aquecimento é diferente em ambientes redutores e oxidantes (Mori et al., 1997, 2001 e Badwal, 2001). Esta exposição do interconector à oxidação de um lado e redução do outro, com respectivas variações na expansão térmica, conduz à sua deformação, causando falha e ruptura dos *stacks*. Agrega-se a esses problemas, a desvantagem dos custos associados com a fabricação, que ainda são relativamente altos (Badwal, 2001 e Zhu & Deevi, 2003).

Os materiais metálicos refratários seriam os mais indicados para uso como interconectores devido ao menor custo, facilidade de usinagem e excelentes condutividades elétrica e térmica (para uma distribuição uniforme de calor no componente) (Fergus, 2004). Entretanto, como a maioria dos metais e ligas possuem valores de TEC muito maiores do que os outros componentes da SOFC e também, devido às altas temperaturas de operação, sofrem rápida corrosão e por este motivo têm seu uso limitado (Appleby & Foulkes, 1989). Assim, as ligas metálicas mais indicadas seriam as que apresentam mecanismos de formação de proteção superficial em altas temperaturas, por exemplo as ligas contendo Cr e/ou Al, que formam Cr_2O_3 e Al_2O_3 .

Entretanto, como esses óxidos são isolantes elétricos, torna-se inviável a utilização destas ligas. Na medida em que as temperaturas de operação das SOFCs forem sendo reduzidas ($\sim 800^{\circ}\text{C}$), alguns aços inoxidáveis que tenham valores de TEC próximos ao da YSZ e possuam baixos custos, passam a ser opções interessantes no uso como interconectores (Badwal, 2001). Não

esquecendo que os outros componentes também devem ser adequados as novas condições de condutividade e estabilidade em menores temperaturas (Badwal, 2001 e Zhu & Deevi, 2003).

3.3. Cromito de lantânio

O cromito de lantânio (LaCrO_3) é um dos materiais que têm recebido particular atenção para aplicações em SOFC, por apresentar propriedades únicas, tais como boa compatibilidade química com outros componentes, boa condutividade elétrica (tipo-p) e estabilidade durante a operação das CaCs (Minh, 1993; Badwal, 2001 e Fergus, 2004). Estas características o fazem especialmente indicado para ser utilizado como membranas entre os eletrodos (Hrovat et al., 1995). A TAB.3.2 apresenta algumas de suas propriedades intrínsecas.

Atualmente, o cromito de lantânio é encontrado comercialmente em fornos de alta temperatura, sendo utilizado nas resistências que, devido a sua elevada estabilidade podem operar em temperaturas de até 1800°C com grande eficiência e confiabilidade (Carbolite, 2005; Burntstone, 2005 e Mechanical, 2005).

TABELA 3.2 - Propriedades físicas e mecânicas do cromito de lantânio (Mechanical, 2005).

Densidade teórica (g/cm^3)	5,6
Temperatura de Fusão ($^\circ\text{C}$)	2450
Coeficiente de expansão térmica linear, acima de 1000°C ($1/^\circ\text{C}$)	$9,6 \times 10^{-6}$
Condutividade térmica, $\text{W/m}^\circ\text{C}$	2,4
Capacidade calorífica ($\text{kJ/kg } ^\circ\text{C}$)	0,75
Resistência à compressão (MPa)	120
Resistência à flexão (MPa)	30
Microdureza (GPa)	8,0
Módulo de elasticidade (GPa)	60
Condutividade (Ohm/m) a 25°C	15...50
Condutividade (Ohm/m) a 1700°C	400...1500

O LaCrO_3 apresenta uma estrutura cristalina do tipo perovskita, sendo considerada como pseudo perovskita ou perovskita distorcida, por apresentar estrutura cristalina não cúbica como normalmente ocorre nas perovskitas.

A estrutura perovskita foi identificada pela primeira vez, em materiais ferroelétricos (CaTiO_3), pelo mineralogista L. A. Perovski. Muitos compostos ternários de fórmula ABO_3 , cujos cátions A e B diferem consideravelmente no tamanho do raio, podem cristalizar na estrutura perovskita. Como se observa na FIG.3.4, esta estrutura pode ser considerada uma estrutura derivada da estrutura cúbica de face centrada (CFC), onde os cátions A, maior, e os átomos de oxigênio formam juntos um reticulado do tipo CFC. Por outro lado, os cátions da espécie B, os menores, ocupam os locais octaédricos na disposição do CFC e têm somente átomos de oxigênio como seus vizinhos mais próximos, formando uma estrutura cúbica, contendo três íons diferentes na forma ABO_3 .

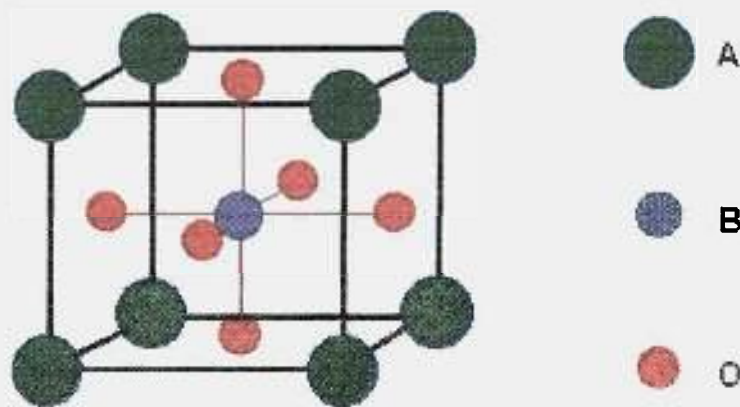


FIGURA 3.4 - Representação esquemática da estrutura perovskita (Chiang et al., 1997).

Os átomos A e B, representam íons de valências +2 e +4, respectivamente, o átomo de O é representado pelo seu íon de valência -2. Desta forma, a estrutura de ABO_3 apresenta os átomos A nos vértices e os átomos O nas faces. O átomo B completa a estrutura, ficando situado no centro do retículo. O átomo A é o maior dos átomos e aumenta conseqüentemente, o tamanho total da estrutura AO_3 . (CFC). A posição mais esperada do átomo B seria o centro do octaedro, porém, há estruturas em que as posições de mínima energia ocorrem descentralizadas do octaedro original, que pode ser ocupado pelo átomo de B (Chiang et al., 1997). As definições apresentadas referem-se à estrutura CaTiO_3 .

Na família das perovskitas incluem-se muitos titanatos usados em aplicações eletrocerâmicas, como o CaTiO_3 (que recebe o nome de mineral perovskita), além dos BaTiO_3 , SrTiO_3 , e PbTiO_3 , incluindo os zirconatos tais como PbZrO_3 , BaZrO_3 , e inúmeros outros compostos destacando-se LaGaO_3 , LaAlO_3 e KNbO_3 . As estruturas perovskitas apresentam muitas vezes propriedades de piezeletricidade (Weller, 1994).

O LaCrO_3 apresenta célula unitária do tipo ortorrômbica (FIG.3.5) (Pnma), ocorrendo uma transformação alotrópica para a estrutura romboédrica ($R-3c$) durante o aquecimento no intervalo de temperatura entre 240 e 280°C, tendo como consequência expansão volumétrica. Esta estrutura permanece estável até a temperatura de 1650°C, onde ocorre a transformação da estrutura romboédrica para a cúbica ($\text{Pm}-3m$).

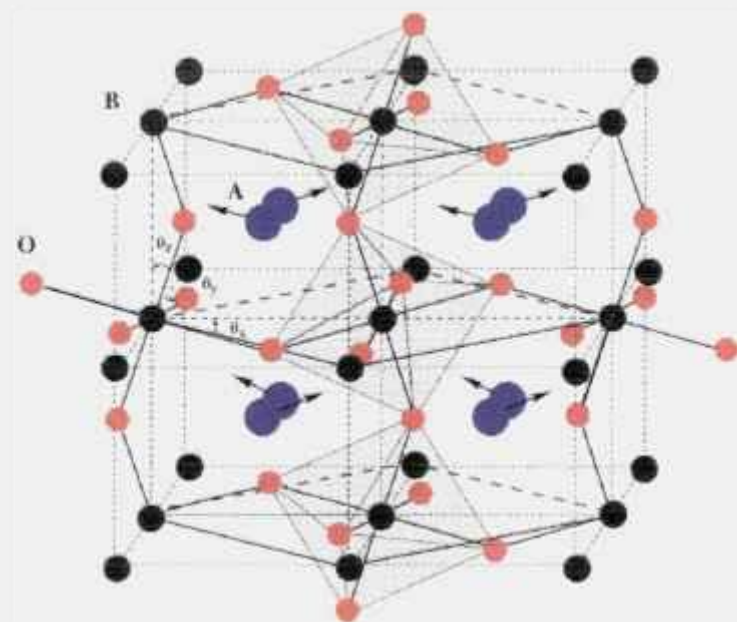


FIGURA 3.5 - Estrutura perovskita ortorrômbica (Orthorhombic, 2005).

Apesar de ser adequado para utilização como interconector de SOFC, o LaCrO_3 é um material muito estável, difícil de ser sinterizado. Para resolver este problema e melhorar as suas propriedades, geralmente são adicionados aditivos de sinterização/dopantes. Estes dopantes são utilizados principalmente para reduzirem o tempo e/ou as temperaturas de densificação. Também, auxiliam no acerto do coeficiente de expansão térmica nas temperaturas de operação. Entretanto, ao serem selecionados

deve se considerar que a presença destes necessita atender a certos requisitos como não prejudicar a condutividade elétrica pela possível formação de fases secundárias nos contornos de grão.

Como as estruturas perovskitas permitem uma gama considerável de possíveis substituições de seus cátions, para o LaCrO_3 , há vários estudos com os mais diversos elementos adicionados em sua estrutura. Entre eles destacam-se alguns: Sr, Ca e Mg, devido aos seus raios iônicos e características de carga, substituem com certa facilidade o La. Por outro lado, o Co, Zn, Ni, Fe, Al e Ti são os mais estudados para substituírem o Cr na estrutura.

De acordo com as concentrações utilizadas, estas substituições irão alterar a estrutura deste material influenciando as suas características, tais como: as temperaturas de transformações de fase, a condutividade e expansão térmicas e, também, a condutividade elétrica. Hayashi et al. (2001) observaram que a substituição do La por Sr reduz a temperatura de transformação ortorrômbica-romboédrica, e Armstrong et al. (1999) observaram que a estrutura romboédrica pode ser estabilizada, quando também dopada com Sr, em temperaturas inferiores a 25°C . Por outro lado, substituições de Cr ou de La por Ni ou por Ca respectivamente, poderão contribuir para o aumento da temperatura da mesma transformação. Entretanto, estudos mostram que a substituição de La por Mg não afeta a temperatura de transformação ortorrômbica-romboédrica (Appleby & Foulkes, 1989; Tai & Lessing, 1991 e Minh, 1993).

Atualmente, a adição de dopantes vem sendo revisada uma vez que eles podem interferir, significativamente, na estabilidade e no desempenho do cromito de lantânio em condições equivalentes às de operação das células a combustível (Tai & Lessing, 1991 e Chick et al., 1997).

Uma das características mais importantes do LaCrO_3 é sua condutividade elétrica do tipo-p, que ocorre devido aos vazios existentes na banda de valência do orbital 3d dos íons de cromo. Sob condições oxidantes, a substituição do La ou do Cr na estrutura do LaCrO_3 por íons de menor valência, resulta em uma compensação de carga pela transição dos íons Cr^{3+} para Cr^{4+} , elevando assim a sua condutividade elétrica. Sob

condições redutoras, a compensação de cargas ocorre pela formação de vacâncias de oxigênio e não há aumento na condutividade. Para aumentar a condutividade eletrônica do LaCrO_3 , freqüentemente são adicionados íons divalentes (Fergus, 2004).

Sob o ponto de vista de comportamento térmico, o LaCrO_3 , quando dopado somente com Co, ainda que atinja altos valores de densidade utilizando menores tempos e temperaturas de sinterização acarreta um grande aumento nos valores do coeficiente de expansão térmica (TEC) - Zhu & Deevi (2003) observaram que o aumento da concentração de Co no LaCrO_3 , está diretamente relacionado com o aumento do valor do TEC. Os resultados destes estudos são apresentados na TAB. 3.3.

TABELA 3.3 - Variação do TEC em função de Y para $\text{LaCr}_{1-Y}\text{Co}_Y\text{O}_3$ (25-1100°C) (Koc & Anderson, 1992).

Composição (Y)	TEC ($\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)
0	9,5
0,10	13,1
0,20	13,6
0,30	15,9
0,50	21,8
0,70	22,3
0,90	22,8
1,00	23,2

Adições de Ca reduzem os valores de TEC e quando combinados Ca e Co conduzem a valores adequados para uso como interconectores, como pode ser observado na TAB.3.4, melhoram a sinterabilidade (Morelli, 1996b) e, também, aumentam a condutividade elétrica (Koc & Anderson, 1992).

TABELA 3.4 - Variação do TEC em função de X e Y para $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ (25-1100°C) (Koc & Anderson, 1992).

Composição (X)	TEC ($\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)
$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cr}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$	
0	13,1
0,10	12,3
0,20	11,1
0,30	10,4
$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cr}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	
0	13,6
0,10	12,3
0,20	11,5
0,30	11,4

As dopagens com Ca, Sr e Mg, alteram os valores do TEC quando comparados com os valores medidos para o LaCrO_3 puro (TAB.3.5). Para uma mesma concentração de aditivos, o aumento no valor do TEC para o Sr é superior aos outros dois cátions, sendo que, a adição de Mg pouco modifica este valor (Mori et al., 1997).

TABELA 3.5 - TEC do LaCrO_3 dopado com Ca, Sr e Mg em ar, 50 a 1000°C (Mori et al., 1997).

Amostra	TEC ($10^{-6}/^\circ\text{C}$)
8YSZ	10,0
LaCrO_3	8,0
$\text{LaCr}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_3$	8,4
$\text{LaCr}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_3$	8,9
$\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{CrO}_3$	9,0
$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CrO}_3$	9,5
$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{CrO}_3$	9,7
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CrO}_3$	9,2
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CrO}_3$	9,9
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CrO}_3$	10,7

Basicamente, a única carga mecânica na qual o LaCrO_3 fica submetido em operação é o peso da estrutura, que depende da geometria da célula considerada. Quando dopado com Mg, apresenta resistência mecânica em alta temperatura superior ($\sim 140\text{Mpa}$ a 1000°C) aos valores encontrados quando dopado com Ca e Sr ($\sim 60\text{Mpa}$ e $\sim 30\text{Mpa}$ a 1000°C , respectivamente). A maior resistência mecânica apresentada pelo cromito dopado com estrôncio, se deve principalmente à estabilidade apresentada da estrutura romboédrica em alta temperatura. O desempenho destes materiais sob cargas pode melhorar pelo uso de placas finas e densas (Fergus, 2004).

As composições $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ apresentam propriedades mecânicas a 1000°C aumentadas. O módulo de Weibull para a composição $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Cr}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ foi de 9,7 mostrando boa confiabilidade nos resultados. Entretanto, não há outros estudos para se comparar estes resultados (Sammes & Ratnaraj, 1995).

3.4. Reação de combustão

A síntese por reação de combustão tem sido utilizada em muitos trabalhos para produção de diversos materiais cerâmicos. É um método que traz como principal vantagem a possibilidade de se obter pós cerâmicos com tamanho de partículas da ordem de nanômetros e com boa homogeneidade de composição. É considerado um processo rápido, simples e econômico (Sousa, 2000). Ele parte de uma mistura de reagentes oxidantes (nitratos, sulfatos, carbonatos, entre outros) e um combustível orgânico (uréia, carboidrazina, hidrazina maleica, etc.), que age como reagente redutor. A solução com a mistura é aquecida até a ebulição seguida de auto-ignição, ocorrendo uma reação rápida e auto-sustentável.

Na produção de óxidos metálicos pelo processo de calcinação simples, onde os nitratos metálicos são decompostos à forma de óxidos, é necessário o fornecimento constante de calor externo. As reações de combustão, por outro lado, entram, normalmente, em ignição em temperaturas muito inferiores às temperaturas de formação das fases. A energia liberada durante a reação exotérmica entre os nitratos e o

combustível durante a reação de combustão, pode aquecer, rápida e intensamente, o sistema, mantendo-o suficientemente aquecido por um período longo, mesmo na ausência de uma fonte externa de calor para garantir a formação da fase desejada (Fumo et al., 1996 e Segadães et al., 1998), sendo por isso, a síntese por combustão, vantajosa quando comparada com a técnica de calcinação simples.

Com o aquecimento ocorre a liberação de espécies gasosas prévias à decomposição dos nitratos, como a eliminação da água, que ausente, provoca o aumento da temperatura, tendo lugar a ignição do combustível (oxidação). O início de reação é observado pela liberação de chamas atingindo altas temperaturas, da ordem de 1000°C (Segadães et al., 1998), que garantem a cristalização e formação dos materiais cerâmicos em curto período de tempo. Este método de síntese é considerado um método simples por geralmente não necessitar de etapas de tratamentos adicionais, posteriores à síntese.

As reações de oxi-redução, como as reações de combustão, geralmente são exotérmicas e naturalmente conduzem à explosão, se não forem controladas adequadamente. Entretanto, as reações a partir de misturas de nitratos metálicos com uréia, ocorrem de forma auto-propagante, são exotérmicas e não explosivas. A uréia apresenta disponibilidade comercial, baixo custo e produz temperaturas mais altas, tornando-se atrativa ao processo de síntese (Ferreira, 2002).

A base da técnica de síntese de pós pela reação de combustão deriva de conceitos termodinâmicos usados no campo de propelentes e explosivos. Jain et al., (1981) propuseram um método simples de cálculo do coeficiente estequiométrico, estabelecendo um balanço das valências dos elementos presentes nos reagentes redutores e oxidantes da mistura.

O cálculo da composição estequiométrica da mistura nitratos/uréia é baseada nas valências totais do combustível e do oxidante e é válido quando, o valor das respectivas valências for igual a: $[\sum \text{coeficiente dos elementos oxidantes}(O) / n(-1) \sum \text{coeficiente do elemento redutor}(F)=1]$ e corresponde à máxima energia liberada para a reação.

As valências consideradas são aquelas apresentadas pelos elementos dos produtos usuais da reação de combustão, que são: o CO_2 , H_2O e N_2 . Nestes cálculos, tanto o carbono como o hidrogênio, são considerados como elementos redutores, apresentando valências +4 e +1 respectivamente. O oxigênio é considerado um elemento oxidante com a valência -2, e o nitrogênio é considerado com valência zero.

A extrapolação deste conceito para os óxidos significa que, metais como o La e o Cr (ou outros), podem também ser considerados como elementos redutores, utilizando-se as valências correspondentes às coordenações nos compostos desejados, ou seja, +3 para ambos, considerando a estrutura cromito de lantânio (LaCrO_3). Quando a mistura é estequiométrica, existe uma relação entre a força oxidante e redutora total e o calor da reação, calculadas a partir dos calores de formação dos reagentes e dos produtos de reação (Ferreira, 2002).

A temperatura da chama produzida pela combustão depende da força redutora disponível e da quantidade de gases que se forma. Condições estas que influenciam nas características dos pós produzidos, como tamanho de partículas e estado de aglomeração.

Manoharan e Patil (1992) em seus estudos observaram a influência da uréia em algumas características dos pós produzidos. Sua utilização neste estudo proporcionou, após a reação, uma menor porosidade, pois este combustível produz menor quantidade de gás por mol de combustível (1 mol de uréia = 4 mol de gases) (Sousa, 2000).

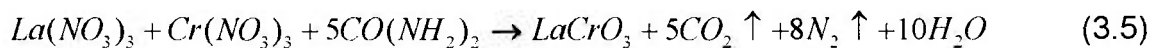
Os nitratos metálicos são os sais mais usados para a síntese pela rota de reação por combustão, por serem solúveis na água e por apresentarem, em geral, baixas temperaturas de decomposição, garantindo uma boa homogeneidade da solução.

O mecanismo das reações de combustão pode ser resumido nos seguintes passos (Manoharan & Patil, 1992):

- Fusão dos nitratos e da uréia e eliminação das águas de hidratação.
- Decomposição da uréia em biureto e NH_3 a 240°C e do biureto em ácido cianúrico (HNCO)₃ a 360°C , e dos nitratos formando óxidos de nitrogênio.

- Ignição dos produtos de decomposição da uréia e nitratos, com formação de chama, garantindo energeticamente a formação do óxido a partir dos precursores gelificados, formados por cadeias poliméricas de ácido cianúrico e gel hidroxonitroso dos íons metálicos.

Biamino e Badini (2004), estudaram o comportamento envolvendo os nitratos e a uréia durante a reação de combustão para obtenção do LaCrO_3 e, observaram que apesar da aparente simplicidade do método ocorre a formação de uma série de compostos intermediários complexos, difíceis de serem representados por uma única reação química. A equação 3.5 ilustra o esquema simplificado da reação, segundo estes autores (Biamino & Badini, 2004).



Nos últimos anos diversos trabalhos têm sido realizados para obtenção do LaCrO_3 pela técnica de reação de combustão, utilizando-se de diversos tipos de combustíveis. Morelli et al., (1996a, 1996b e 1996c), da mesma forma que Biamino e Badini (2004), utilizaram uréia como combustível para a síntese do LaCrO_3 . Comparando esta rota de síntese com as técnicas de mistura de óxidos e Pechini, Morelli et al. (1996a), observaram que os pós obtidos por combustão apresentaram maior sinterabilidade do que os pós obtidos pelas outras técnicas. Vários pesquisadores utilizaram meios reacionais distintos na síntese por reação de combustão para se obter o cromito de lantânio dopado, destacando-se os trabalhos de Deshpande et al. (2003), Paulik et al. (1998), Zupan et al. (2000 e 2004), Yang et al. (2000), Simner et al. (2000a e 2000b) e Mukasyan et al. (2001).

3.5. Sinterização

3.5.1. Processo de sinterização

O processo de sinterização pode ser definido como sendo a coalescência das partículas de um agregado de pós, o qual é conseguido por queima em alta temperatura (Callister, 1997), ou ainda, como um processo de

aquecimento visando a aglomeração de pequenas partículas, pela formação de uma fase líquida ou através de difusão no estado sólido (Van Vlack, 1985). A sinterização consiste essencialmente da remoção de poros entre as partículas iniciais (acompanhada pela ligação entre os componentes), combinadas com crescimento e aumento da resistência das partículas adjacentes (grãos). Para que o processo de sinterização ocorra é necessário que se verifiquem duas condições: (i) haver mecanismos de transporte de massa, e (ii) haver uma fonte de energia para ativar e manter esses mecanismos (Richerson, 1992). Como conseqüências deste processo há aumento na resistência mecânica dos materiais e redução na energia do sistema (Richerson, 1992; German, 1996 e Chiang et al., 1997).

A sinterização freqüentemente é dividida em três estágios ou fases, de acordo com as mudanças físicas que ocorrem nos contornos de grão junto com a eliminação da porosidade. Esta consideração, entretanto, é simplificada e serve apenas para ilustrar as alterações e mecanismos envolvidos. No estágio inicial ocorre o rearranjo das partículas e início da formação de pescoços entre os pontos de contato entre partículas. O rearranjo consiste em leves movimentos ou rotações das partículas adjacentes, causando um aumento no número de pontos de contato. Nesse primeiro estágio, o número de poros ainda é grande e se encontram interligados. As ligações sempre ocorrem nos pontos de contato onde pode haver o transporte de massa e onde a energia de superfície é alta, conforme mostrado na FIG.3.6.

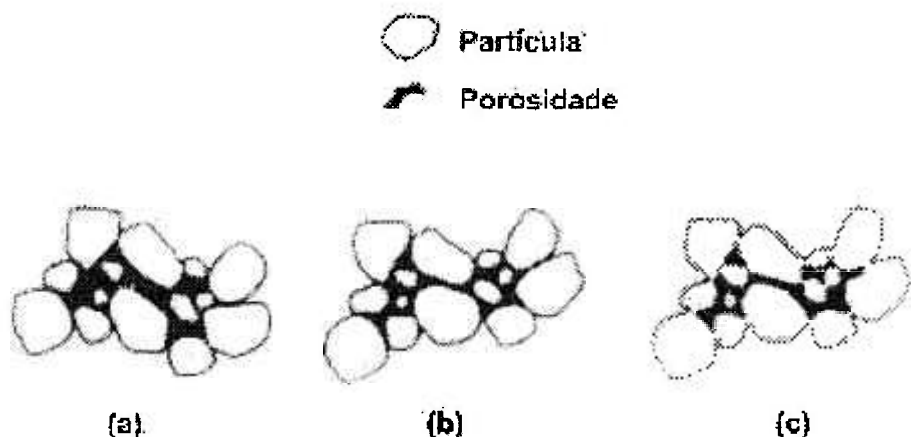


FIGURA 3.6 - Mudanças que ocorrem durante o estágio inicial de sinterização. (a) partículas iniciais, (b) rearranjo, e (c) formação de pescoços. (Richerson, 1992).

O segundo estágio é denominado estágio intermediário de sinterização, onde o tamanho dos pescoços entre as partículas aumenta, há uma certa redução na porosidade e os centros de massa das partículas iniciais aproximam. Os contornos de grão iniciam o movimento para que uma partícula (agora chamada grão) comece o crescimento, enquanto, o grão adjacente é consumido. Isto produz mudanças geométricas necessárias para acomodar o crescimento dos pescoços e remoção da porosidade. Este estágio continua até que os poros estejam isolados e a maioria das ligações entre grãos ocorra, como mostra a FIG.3.7.

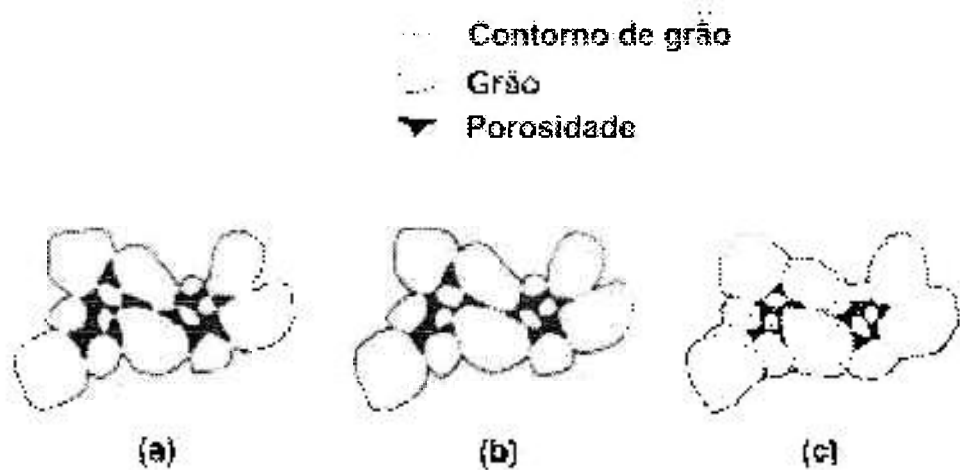


FIGURA 3.7 - Mudanças que ocorrem durante o segundo estágio da sinterização: (a) crescimento de pescoços e redução de volume, (b) aumento dos contornos de grãos, e (c) continuidade no crescimento dos pescoços e aumento dos contornos de grãos, redução de volume, e crescimento de grãos (Richerson, 1992).

O terceiro estágio é chamado de fase final de sinterização e envolve a remoção da porosidade final. A porosidade é removida por difusão dos vazios ao longo dos contornos de grão, sendo a remoção dos poros e a difusão dos vazios, auxiliados pelos movimentos dos contornos de grão e, também, pelo crescimento controlado dos grãos. Entretanto, se o grão crescer rápido demais, os contornos de grão poderão mover-se também com rapidez, isolando os poros dentro dos grãos e dificultando a sua eliminação. Desta forma, o crescimento dos grãos deve ser controlado para que se consiga reduzir ao máximo a porosidade, conforme mostra a FIG.3.8.

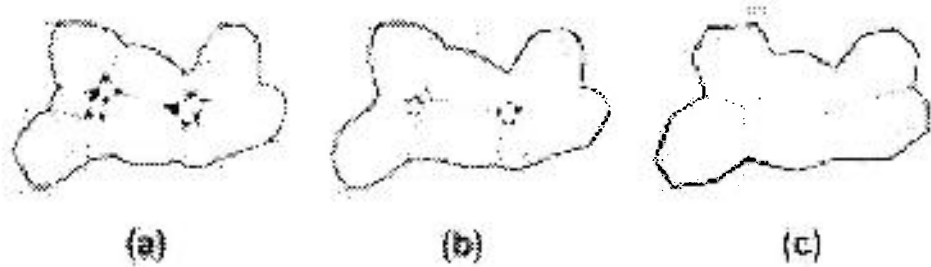


FIGURA 3.8 - Mudanças que ocorrem no terceiro estágio, ou estágio final, da sinterização. (a) crescimento de grãos com descontinuidade dos poros, (b) crescimento de grãos com redução da porosidade, e (c) crescimento de grãos com eliminação da porosidade (Richerson, 1992).

O crescimento dos grãos é conduzido pela energia superficial, com o objetivo de reduzir a área de superfície ao mínimo, minimizando a energia livre relacionada com esta superfície. A distribuição final de grãos e poros é revelada pela análise da microestrutura.

3.5.2. Mecanismos de sinterização

A sinterização pode ocorrer por diversos mecanismos, como apresentado na TAB.3.6. Cada mecanismo pode agir sozinho ou combinado com outro de forma a aumentar ou não a densificação.

TABELA 3.6- Tipos e mecanismos de sinterização (Richerson, 1992).

Tipo de Sinterização	Mecanismo de Transporte de Massa	Força motriz
Fase vapor	Evaporação-condensação	Diferença na pressão de vapor
Estado sólido	Difusão	Diferenças na energia livre ou potencial químico
Fase líquida	Fluxo viscoso, Difusão	Pressão capilar, tensão superficial
Líquido reativo	Fluxo viscoso, Solução-precipitação	Pressão capilar, tensão superficial

3.5.3. Sinterização do cromito de lantânio

O cromito de lantânio (LaCrO_3) apresenta baixa densificação quando sinterizado ao ar ou em atmosfera oxidante. Devido a volatilização do cromo, o mecanismo predominante de transporte de massa no processo de sinterização é o de evaporação-condensação, que não promove a densificação. A formação de uma fina camada de Cr_2O_3 nas regiões de contato entre as partículas, durante o primeiro estágio da sinterização (Hayashi et al., 1988 e Minh, 1993), é a responsável por esta baixa sinterabilidade. Group & Anderson, 1976, conseguiram evitar este problema, sinterizando o cromito de lantânio em temperaturas superiores a 1660°C e em atmosfera redutora. Entretanto, com pequenas deficiências de Cr na estrutura do LaCrO_3 , ou seja, composição não estequiométrica, a densificação é significativamente aumentada (Yokokawa et al., 1991 e Simner et al., 1999). Este comportamento se deve a formação de vacâncias que favorecem o processo de difusão por fase sólida com conseqüente densificação. Nos últimos anos, inúmeros estudos têm sido realizados visando o aumento da densificação do LaCrO_3 , em temperaturas abaixo de 1600°C e em atmosfera oxidante. Como resultado destes estudos as soluções encontradas foram:

- Utilização de pós altamente reativos;
- Variações na estequiometria do material (Bates et al., 1992 e Sakai et al., 1993);
- Uso de dopantes/aditivos de sinterização (Bates et al., 1992; Sakai et al., 1993 e Stevenson et al., 1995) e,
- Otimização das técnicas de processamento (Bates et al., 1992 e Janney et al., 1992).

Adições de Co no LaCrO_3 aumentam sua densificação, uma vez que este forma solução sólida, ou seja, pode substituir integralmente o Cr na estrutura da matriz. O argumento principal da utilização do Co é que o LaCoO_3 é uma perovskita da mesma família do LaCrO_3 e sinteriza a uma temperatura muito

inferior à temperatura de sinterização do LaCrO_3 , por possuir um ponto de fusão em torno de 1400°C , inferior à do LaCrO_3 , 2450°C (Morelli et al., 1996c).

Como consequência da solubilidade do Co no LaCrO_3 e da formação de uma solução sólida do tipo $\text{LaCr}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$, quanto maior a concentração de Co, mais próxima a estrutura do LaCrO_3 estará da estrutura LaCoO_3 , menor será sua temperatura de fusão e, portanto, menor a temperatura necessária a sinterização. Devido a isso, consegue-se sinterizações do LaCrO_3 dopado com Co em temperaturas bem inferiores aos 1600°C . Seo et al. (2004) demonstraram que a composição $\text{LaCr}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$ apresenta elevado valor de densidade quando sinterizado a 1500°C em ar.

Em seus estudos Morelli et al. (1996b), observou que quando se utiliza o Ca e o Co simultaneamente, ocorre a densificação do LaCrO_3 em temperaturas inferiores a 1500°C . O sistema contendo os dois dopantes (Ca e Co), quando na proporção molar de 2 (CaO) para 3 (CoO) favorece a formação de um líquido de composição eutética na temperatura de aproximadamente 1400°C , conduzindo ao mecanismo de sinterização via fase líquida transiente.

Para adições de Ca ou Sr, a densificação do LaCrO_3 também aumenta devido à formação de fase líquida transiente durante a sinterização, de composição CaCrO_4 , e SrCrO_4 , respectivamente. Ambas formam-se em temperaturas próximas a 1050°C em ar (Mori et al., 1999; Sakai et al., 1993) e, após a sinterização, não aparecem como fases secundárias (Chakraborty et al., 2000).

Esta opinião, no entanto, não é compartilhada por Sammes et al. (1994). Para estes autores, quando adicionado SrO, a sinterização ocorre pela formação da fase SrCrO_3 que funde em temperaturas intermediárias promovendo a sinterização via fase líquida. Ele acredita que o estágio inicial desta forma de sinterização, ocorra durante os dez primeiros minutos após a formação do líquido, o qual, por capilaridade, promove o molhamento das partículas com rápida densificação. Em seus resultados, para uma mesma concentração de dopantes (Ca e Sr) adicionados ao LaCrO_3 , mostraram valores de densidades iguais, mas obtidos em temperaturas bem distintas. Para a composição contendo Ca a temperatura de sinterização utilizada foi de 1400°C e contendo Sr, 1700°C . Porém, o mecanismo que explica esta diferença nos valores não é plenamente compreendido (Sammes et al., 1994; Simner et al., 1999, 2000a e 2000b).

Compostos de LaCrO_3 dopados com Ca, com tamanho de partículas submicrônicas, apresentaram temperaturas de sinterização abaixo de 1250°C , com valores de densidade bastante elevados ($\sim 99\%$) (Chakraborty et al., 2000).

O principal problema com a fase líquida transiente é que, na sinterização simultânea do LaCrO_3 com outro componente da SOFC, a fase líquida poderá se difundir para outros componentes causando mudanças em suas propriedades finais (Tai & Lessing, 1991).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

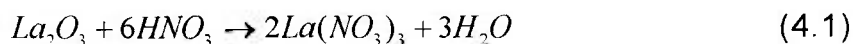
4.1. Reagentes utilizados

Para a síntese do LaCrO_3 puro e dopado com Sr e Co utilizou-se como materiais de partida os seguintes reagentes: - Nitrato de cromo (III) nonahidratado P.A. ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), Marca Aldrich (99% de pureza); - Nitrato de lantânio hexahidratado P.A. ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), marca Aldrich (99,99% de pureza); - Nitrato de estrôncio P.A. ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, marca Casa americana (99% de pureza); - Nitrato de cobalto (II) hexahidratado P.A. ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), marca Vetec (98% de pureza); - Uréia P.A. ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$), marca Nuclear; - Óxido de lantânio P.A. (La_2O_3), marca Nuclear (99,9% de pureza) e - Ácido nítrico P.A. (HNO_3), marca Quimis (65% de concentração).

4.2. Preparação das amostras

Numa primeira etapa de composições, os reagentes foram misturados em proporções estequiométricas, de acordo com as formulações $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$, com x variando entre 0 e 0,2 e $\text{LaCr}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ com y variando entre 0 e 0,3. A escolha destas composições foi baseada em trabalhos anteriores (Fornari et al., 2000, Deshpande et al., 2003, Mori et al., 1997 e 1999), buscando estudar a influência destes dopantes, separadamente, nas propriedades do cromito de lantânio. Numa segunda etapa, prepararam-se compostos com ambos dopantes, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$, com x = 0,1 e 0,2 e, com y = 0,05, 0,08 e 0,1. Estas composições foram escolhidas em função do parâmetro de TEC referencial, estudados em diversos trabalhos (Mori et al., 2001; Mori & Sammes, 2002; Zhu & Deevi, 2003 e Duran et al., 2004) e tiveram como objetivo, além de aumentar a densificação, verificar a influência dos dopantes nas propriedades. O nitrato de lantânio utilizado nas

composições contendo Sr e Co, simultaneamente, foi obtido por reação de nitração, onde se misturou o La_2O_3 a uma solução 4M de HNO_3 com agitação até completa solubilização. Esta reação é apresentada na equação 4.1.



As composições estudadas com seus respectivos símbolos são apresentadas na TAB 4.1.

TABELA 4.1 - Representação das composições estudadas com seus respectivos símbolos e formulações.

Símbolo	Composição
LC	$LaCrO_3$
LCSr5	$La_{0,95}Sr_{0,05}CrO_3$
LCSr10	$La_{0,90}Sr_{0,10}CrO_3$
LCSr15	$La_{0,85}Sr_{0,15}CrO_3$
LCSr20	$La_{0,80}Sr_{0,20}CrO_3$
LCCo10	$LaCr_{0,90}Co_{0,10}O_3$
LCCo15	$LaCr_{0,85}Co_{0,15}O_3$
LCCo20	$LaCr_{0,80}Co_{0,20}O_3$
LCCo25	$LaCr_{0,75}Co_{0,25}O_3$
LCCo30	$LaCr_{0,70}Co_{0,30}O_3$
LS10CCo5	$La_{0,90}Sr_{0,10}Cr_{0,95}Co_{0,05}O_3$
LS10CCo8	$La_{0,90}Sr_{0,10}Cr_{0,92}Co_{0,08}O_3$
LS10CCo10	$La_{0,90}Sr_{0,10}Cr_{0,90}Co_{0,10}O_3$
LS20CCo5	$La_{0,80}Sr_{0,20}Cr_{0,95}Co_{0,05}O_3$
LS20CCo8	$La_{0,80}Sr_{0,20}Cr_{0,92}Co_{0,08}O_3$
LS20CCo10	$La_{0,80}Sr_{0,20}Cr_{0,90}Co_{0,10}O_3$

4.3. Reação de combustão

Para cada composição fez-se a mistura mecânica com um agitador magnético para promover a homogeneização dos nitratos em meio aquoso, com simultânea adição de uréia. A relação de uréia utilizada nas reações de síntese foi de 4 para 1 (em mol) em relação ao nitrato de

lantânio (Fornari et al. 2000; Setz et al., 2003; Setz et al., 2004 e Setz & Mello Castanho 2004). Todas as sínteses foram realizadas em cuba pirex, envolta em manta aquecedora com controle de temperatura. As misturas foram aquecidas lentamente, controladas pelo termostato da manta, acompanhadas de evaporação até o início da reação, que é auto-propagante. Em seguida, após a síntese, as esponjas como obtidas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura. Os pós, antes e depois de desagregados em moinho atritor, em meio isopropanol, por duas horas, e mantidos em estufa a 60°C por 24h, foram caracterizados, determinando-se as suas áreas de superfície específica, morfologia no MEV, fases presentes, estrutura cristalina e densidade utilizando-se difratometria de raios X e o método de Rietveld.

Estudou-se também o efeito da concentração de combustível, variando-se as relações de uréia de 3 para 1, 4 para 1, 5 para 1 (estequiométrica) e 6 para 1 em relação ao nitrato de lantânio (em mols), tendo sido comparados os valores de BET das amostras como obtidas e após moagem em moinho atritor em meio isopropanol por 2 horas. As fases presentes identificadas por difratometria de raios X.

4.4. Conformação

Os pós obtidos, após moagem e secagem foram conformados na forma de pastilhas cilíndricas, com diâmetro de 10 mm, utilizando uma prensa hidráulica a uma pressão uniaxial de 90MPa. Após a compactação determinou-se a densidade a verde das pastilhas pelo método de densidade geométrica.

4.5. Sinterização

O estudo de sinterização fez-se utilizando as temperaturas de 1500 e 1600°C, de acordo com diversos trabalhos descritos na literatura (Mori et al., 2001; Mori & Sammes, 2002 e Suda et al., 2002), com patamares de 2, 4, 6, 8 e 10 horas. Os tratamentos térmicos de sinterização foram realizados utilizando-se navículas de Al₂O₃ vedadas e com leito de pó

de CoO para reduzir a perda de Co por volatilização (~1400°C) (Oxide, 2005). Após sinterização, a densidade aparente dos materiais foi determinada. As sinterizações foram realizadas em forno vertical LindbergBlue modelo n°CF56724C.

Estudou-se, neste trabalho, a influência das condições de condicionamento, composição de dopantes, tempo e temperatura de sinterização, na densidade e microestrutura final das amostras.

4.6. Técnicas de caracterização

Neste estudo utilizaram-se as seguintes técnicas de caracterização:

4.6.1. Área de superfície específica (BET)

A área de superfície específica é definida como a área da superfície de 1 grama de material (m²/g). Utilizando-se os princípios estabelecidos por Brunauer, Emmett e Teller (1938) que emprestam as siglas de seus nomes para a citação popular da técnica – BET, é possível se medir o volume ocupado por uma monocamada de gás adsorvida na superfície da amostra na forma de pó, de massa conhecida, em temperaturas próximas às de condensação do gás. O volume da monocamada é medido quando o gás é dessorvido com o aumento da temperatura. Para esta análise em geral se utiliza o N₂.

O valor de BET obtido pode ser relacionado com o tamanho médio das partículas do material através da equação de Johnson (equação 4.2.), que admite morfologia esférica para as partículas (Ricci & Ambrózio Filho, 1984).

$$d = \frac{6}{S_w \cdot \rho} \quad (4.2)$$

Onde: d é o diâmetro médio do pó (μm), S_w é a área específica do pó (m²/g) e ρ é a densidade da amostra (g/cm³).

Os valores de BET foram obtidos com equipamento Micromeritics modelo ASAP 2000 utilizando nas medidas o gás N₂. Todas as medidas foram realizadas em cinco ciclos.

4.6.2. Espectrometria por difração de raios X (DRX)

As análises de difração por raios X foram realizadas para se identificarem os compostos formados após cada síntese utilizando-se os padrões da *Powder Diffraction File* (PDF). Para obter os difratogramas, utilizou-se um difratômetro Rigaku - RINT2000 com ânodo rotatório de cobre e um difratômetro Rigaku - DMAX com lâmpada de cromo; onde as medidas foram realizadas nos intervalos angulares de 15 a 120° e 20 a 140°, com $\Delta 2\theta$ de 0,020°, respectivamente.

Nas composições LCCo e LCSr, os difratogramas foram obtidos no difratômetro da Rigaku - DMAX com lâmpada de cromo nas composições LSCCo, os difratogramas foram obtidos no difratômetro da Rigaku - Rint2000, com ânodo rotatório de cobre.

4.6.2.1. Método de Rietveld

O método de Rietveld realiza um ajuste do padrão de difração, refinando de forma simultânea os fatores instrumentais e os parâmetros estruturais característicos da amostra a ser analisada (parâmetros de rede, posições atômicas, anisotropia, parâmetros de alargamento relacionado com tensões da rede e tamanho de cristalitos). O método permite refinar as características de uma estrutura, a partir de um modelo estrutural conhecido. A função minimizada no refinamento é o resíduo, S . A diferença entre o difratograma experimental e um difratograma baseado num modelo estrutural de partida resulta em uma função denominada função minimizada que expressa o resíduo (S), de acordo com a equação 4.3, onde, y_i e y_{cal} são, respectivamente, as intensidades observadas (experimentalmente) e calculada no i -ésimo passo do difratograma.

$$S = \sum_i w_i (y_i - y_{cal})^2, \quad \text{onde } w_i = \frac{1}{y_i}, \quad (4.3)$$

A FIG.4.1 mostra o gráfico de Rietveld que representa as diferenças entre os valores calculado e observado para uma amostra qualquer.



y_i intensidade observada no i -ésimo ponto

y_{cal} intensidade calculada no i -ésimo ponto

FIGURA 4.1 - Gráfico de Rietveld

Neste método deve-se ter o cuidado de verificar se o modelo estrutural de partida está suficientemente próximo do real, com o risco do procedimento de mínimos quadrados no qual se busca o ajuste não chegar a um mínimo global.

Os programas apresentam uma série de indicadores que devem ser observados antes de se afirmar que se alcançou o melhor ajuste possível. Alguns dos critérios numéricos utilizados para estimar a validade de um ajuste são descritos a seguir, nas equações 4.4 e 4.5.

$$R_g = \frac{\sum_k |I_k(obs) - I_k(cal)|}{\sum_k I_k(obs)} \quad (4.4)$$

$$R_w = \frac{\sum w_i (y_i(obs) - y_i(cal))}{\sum w_i (y_i(obs))^2} \quad (4.5)$$

Onde I_k é a intensidade da k -ésima reflexão de Bragg ao final dos ciclos de refinamento.

Outro parâmetro a se levar em conta é a qualidade do ajuste, χ^2 (equação 4.6):

$$\chi^2 = \left[\frac{S}{(N-P)} \right] = R_{wp} / R_{exp} \quad \text{sendo } R_{exp} = \frac{(N-P)}{\sum w_i y_i (obs)^2} \quad (4.6)$$

N é o número de pontos medidos e P é o número de parâmetros refinados. Quanto mais próximo de um (1,0) for o valor de χ^2 , melhor, ou seja, o R_{wp} obtido no refinamento deve ficar próximo do valor estatisticamente esperado para ele (R_{exp}) (Corrêa, 2001).

As caracterizações estruturais das amostras dopadas com Sr e Co sintetizadas foram feitas pelo método de Rietveld dos padrões de difração de raios X das amostras dos pós. Para identificação de possíveis fases secundárias das amostras estudadas utilizou-se o banco de dados PDF-2 2000 e como programa para o refinamento utilizou-se o GSAS.

4.6.3. Distribuição granulométrica utilizando-se a técnica de espalhamento de feixe de laser (CILAS)

A determinação da distribuição dos diâmetros médios das partículas utilizando-se o espalhamento de feixe de laser consiste em medir o tamanho de partículas (pós, suspensões e emulsões) usando os fenômenos de difração e a interferência de um feixe de laser ao atravessar o meio onde se encontram as partículas em suspensão. Duas teorias são usadas dependendo do tamanho das partículas: a teoria de *Fraunhöffer* (difração) de que, quanto menor o tamanho da partícula, maior o ângulo de difração de um feixe luminoso que atravessa uma população de partículas, e a teoria de *Mie* (difração – difusão) que é válida para partículas bastante maiores do que o comprimento de onda da luz utilizada.

O equipamento utilizado foi o CILAS modelo granulometer 1064 e as medidas foram feitas em água com pirofosfato de sódio.

4.6.4. Expansão térmica (dilatometria)

Expansão térmica é o termo comum utilizado para descrever mudanças nas dimensões que ocorrem com a maioria dos materiais quando a temperatura é aumentada ou reduzida (retração). Valores de expansão térmica são tipicamente

reportados em termos do coeficiente de expansão térmica linear (α) utilizado na equação 4.7 (Richerson, 1992), onde, Δl é a Variação no comprimento do corpo ($l - l_0$); l_0 , o comprimento inicial do corpo e ΔT a variação da temperatura ($T_f - T_i$)

$$\alpha = \frac{\Delta l / l_0}{\Delta T} \quad (4.7)$$

As mudanças nas dimensões resultam do aumento na amplitude vibracional entre os átomos do material na temperatura analisada. A variação dimensional é determinada pela força de ligação e pelo arranjo atômico do material (Richerson, 1992). A causa da dilatação térmica é melhor esclarecida observando-se a FIG.4.2, considerando a curva que expressa a variação da energia potencial (U) entre dois átomos adjacentes de um sólido em função da distância entre eles (r). Esta curva apresenta uma assimetria na direção vertical da figura. Com o aumento da temperatura, a energia interna (do par de átomos) passa, por exemplo, do estado de energia E_1 para o estado E_2 . e assim, a amplitude das vibrações térmicas atômicas aumenta, aumentando também a distância média entre os átomos, passando de r_1 para r_2 , justamente pela assimetria mencionada. Este último fator é o responsável pela dilatação (Callister, 1997).

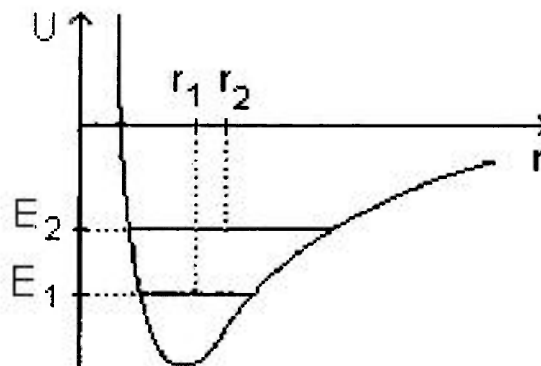


FIGURA 4.2 - Curva da variação da energia potencial (U) em função da distância interatômica (r).

Há uma estreita relação entre a expansão térmica, a temperatura de fusão e as forças de ligações interatômicas em estruturas com empacotamento denso. Tanto a temperatura de fusão quanto a expansão térmica são primariamente controladas pelas forças de ligação e pela magnitude das

vibrações térmicas. O aumento das forças de ligação aumenta a temperatura de fusão e reduz o coeficiente de expansão térmica.

As estruturas com empacotamento denso e simetria cúbica, têm expansão térmica uniforme ao longo dos três eixos cristalográficos (isotrópicas). Muitos materiais cerâmicos têm alterações estruturais em temperaturas específicas, através de transformações polimórficas. Estas transformações podem resultar na brusca mudança na taxa de expansão térmica ou em brusca alteração de volume (Richerson, 1992).

As amostras utilizadas nestes ensaios foram prensadas em prensa isostática com pressão de 90MPa, na forma de pequenos cilindros com diâmetro de 10mm e comprimento de 16mm e sinterizadas a 1600°C por 4 horas.

A análise de dilatométrica foi executada no equipamento NETZSCH modelo DIL 402 C, medindo a variação no comprimento do material na faixa de 100 a 1000°C.

4.6.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento versátil capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 x) e que permite a obtenção de informações estruturais e químicas de amostras diversas.

O princípio de funcionamento do MEV (FIG.4.3) consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar que pode ser de tungstênio, ou Hexaboreto de Lantânio (LaB_6) (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 kV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons e, também, provoca o aquecimento do filamento.

A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo.

A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada.

O fino feixe de elétrons, ao atingir a superfície da amostra promove

interações, parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem (imagem de elétrons retroespalhados) – e parte interage na amostra emitindo elétrons produzindo a chamada imagem de elétrons secundários. Ocorre também a emissão de raios X que fornece a composição química elementar de um ponto ou região da superfície, possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento presente (Postek et al., 1980 e Loretto, 1984).

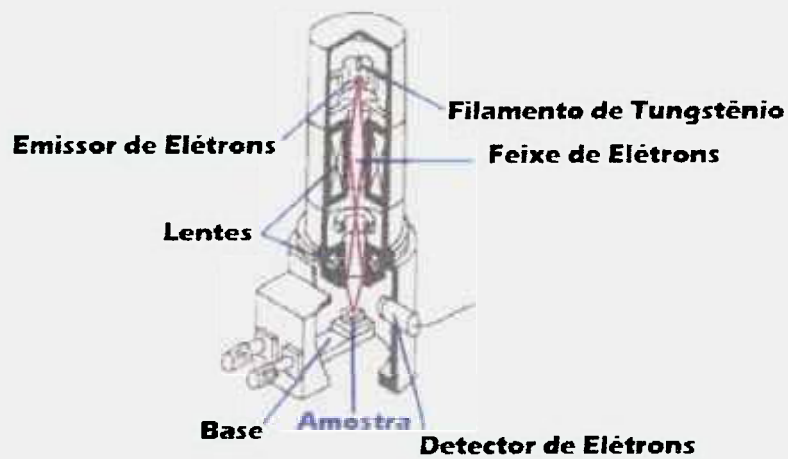


FIGURA 4.3 - Estrutura de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) (Microscópio, 2005).

As amostras dos pós/esponjas foram coladas com fita dupla face em suporte adequado, recobertas com ouro em um *sputtering* e colocadas na câmara do microscópio para análise. As pastilhas com as superfícies polidas, foram coladas em suporte adequado com cola de prata, recobertas também com ouro e colocadas na câmara do microscópio para análise.

A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada em um equipamento Philips modelo XL30. Neste equipamento observou-se a morfologia das esponjas como obtidas, das esponjas desaglomeradas e microestruturas das pastilhas após sinterização. As amostras sinterizadas foram polidas e atacadas termicamente. O polimento fez-se utilizando pastas de diamante com diâmetros 15, 6 e 1 μ m, respectivamente seguido de ataque térmico realizado no mesmo forno da sinterização a 1450°C por 10 minutos, para as amostras sinterizadas a 1600°C e 1350°C por 10 minutos para as amostras sinterizadas a 1500°C.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Reação de combustão

Inicialmente estudou-se a síntese do cromito de lantânio (LaCrO_3) puro e com as adições de estrôncio (Sr) e de cobalto (Co). Da literatura sabe-se que o Sr auxilia principalmente as propriedades elétricas e o Co facilita os processos de sinterização (Minh, 1993; Sammes & Ratnaraj, 1995; Morelli et al. 1996c; Koc & Anderson, 1992 e Zhu & Deevi, 2003). Nestes ensaios preliminares fez-se a síntese com adições em separado dos dopantes no LaCrO_3 , com o objetivo de se verificar a influência destes aditivos no comportamento por reação de combustão.

O acompanhamento das diversas etapas da reação de síntese é ilustrado na FIG.5.1. Os tempos indicados na figura, em cada momento, representam em segundos, os instantes relativos em que se encontra a reação, estimados a partir do início do processo de auto-ignição ($t = 0\text{s}$). O tempo total de reação por combustão foi de 34 segundos, para a obtenção de 10g de cromito de lantânio, utilizando-se a proporção nitrato de lantânio:uréia de 1:4 (em mols).

Praticamente o mesmo comportamento e tempo de reação, foram observados para todas as composições estudadas.

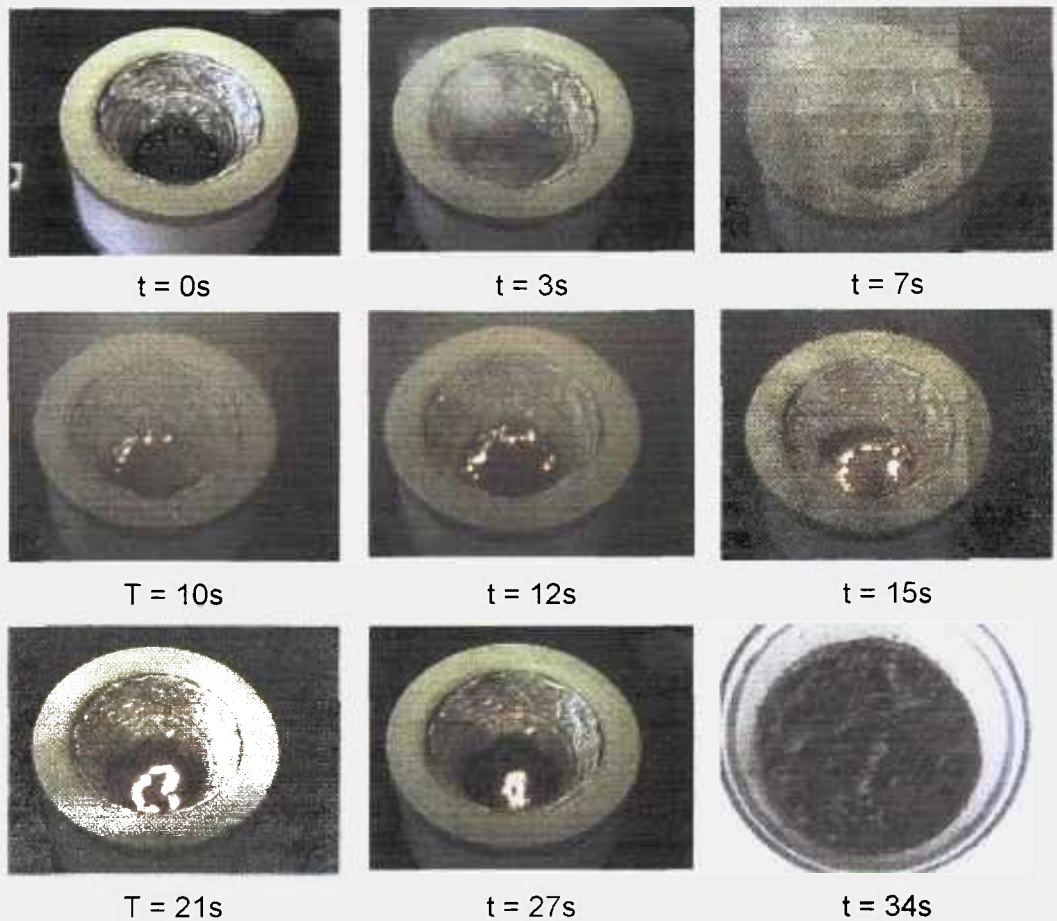


FIGURA 5.1 Reação de combustão desde o início da auto-ignição até a formação da esponja de cromito de lantânio.

5.1.1. Influência da relação de combustível e de reagentes nos pós obtidos.

A relação estequiométrica, reagentes:combustível, na reação de síntese do LaCrO_3 puro é de 1:5 (em mol) (Biamino & Badini, 2004). Entretanto, em estudos realizados anteriormente (Fornari et al., 2000), utilizando-se varias relações de combustível (uréia), observou-se que tanto para o LaCrO_3 puro como dopado com Co, a relação nitrato de lantânio:uréia de 1:4, como condição de síntese, foi a que resultou em pós com a maior área de superfície específica, ou seja, mais reativos.

Baseando-se nestas informações, neste trabalho estudou-se a influência da concentração de uréia na síntese de LaCrO_3 dopado com Sr e Co simultaneamente (LS20CCo8). Variando-se a relação nitrato de lantânio:uréia de 1:3, 1:4, 1:5 e 1:6, comparando-se os valores de BET dos pós como obtidos.

Estes valores são apresentados na TAB.5.1, juntamente com as características observadas durante e após as reações.

TABELA 5.1 – Variação nos valores de BET, coloração e comentários para a amostra LS20CCo8.

Relação nitrato de lantânio:uréia (mol)	BET (m ² /g)	Coloração da esponja	Observações
1:3	7,40 ± 0,04	Amarelo e Verde	Pouca liberação de gases e coloração amarelada.
1:4	13,34 ± 0,05	Verde	Aproximadamente 34s. Presença de pequena chama com grande liberação de gases
1:5	10,97 ± 0,05	Marrom	Presença de maior chama com maior liberação de gases
1:6	11,05 ± 0,04	Cinza escuro	Semelhante a relação 1:5

Além das variações de BET, as variações nas cores das esponjas obtidas também indicam a possibilidade de ocorrência de síntese de distintos produtos. A fim de se verificar esta observação fez-se a análise por difração de raios X a partir dos pós obtidos nas várias concentrações de uréia.

Os difratogramas, apresentados na FIG.5.2, mostram que apenas para a relação 1:3 não foram observados os picos relativos à formação de LaCrO₃. Os picos presentes no material, nesta condição de síntese, referem-se aos nitratos precursores, a fase cromato de lantânio e alguns outros compostos de lantânio e cromo, em menores proporções. A relação 1:3, é portanto, pobre em combustível e não tem energia suficiente para a formação do LaCrO₃ e dessa forma, não é adequada. Quando se utilizam as relações 1:4 e 1:5, observa-se a presença predominante do LaCrO₃ e também a presença de alguns picos de menor intensidade identificados como possíveis formações dos cromatos de lantânio, estrôncio e, possivelmente, algum nitrato residual (LaCrO₄, SrCrO₄, Sr(NO₃)₂). Quando se utiliza a proporção de 1:6, observa-se praticamente a presença dos mesmos compostos, exceto picos relativos ao Sr(NO₃)₂. A presença destes cromatos como fases secundárias, pode estar relacionada às fases transitórias formadas durante a síntese do LaCrO₃.

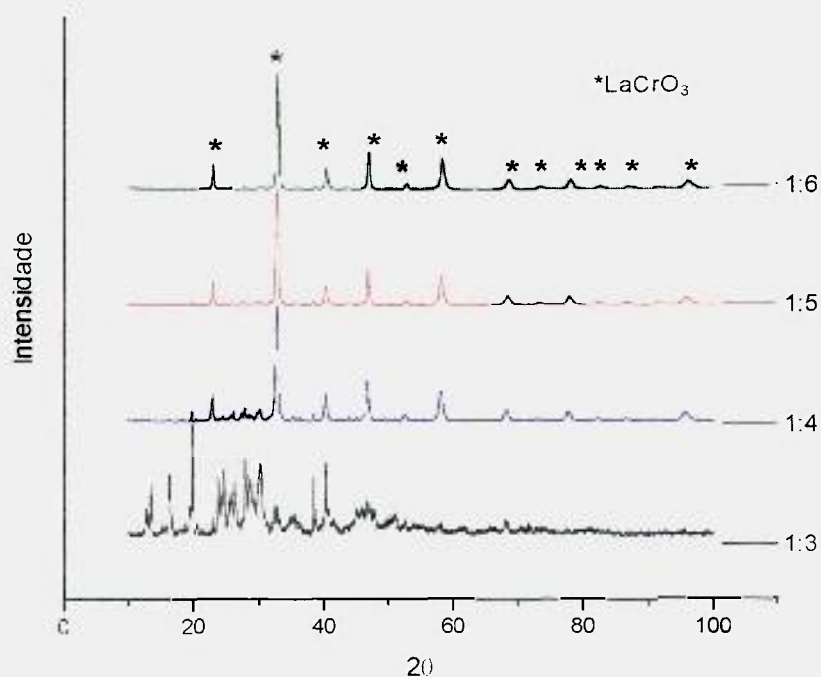


FIGURA 5.2 – Difratogramas para as amostras LS20CCo8 obtidas com diversas relações de combustível.

Importante destacar que, para a formação do LaCrO_3 , não há a necessidade de se utilizar a relação estequiométrica reagente:combustível (1:5), ela ocorre na relação de 1:4.

Comparando os resultados (DRX) com os valores de BET calculados, para a mesma composição, observa-se que a proporção de 1:6 resulta em pós com maiores concentrações de LaCrO_3 , no entanto, os valores de BET indicam melhor reatividade para os pós obtidos utilizando a proporção nitrato de lantânio:uréia de 1:4.

Baseando-se nestes resultados de BET e da DRX, selecionou-se para as demais reações de síntese a proporção de 1:4.

5.1.2. Morfologia das esponjas obtidas por reação de combustão

Após as reações de síntese, as esponjas obtidas foram analisadas utilizando-se microscópio eletrônico de varredura (MEV). As micrografias das esponjas para as amostras de LaCrO_3 puro e, dopadas com 10% (mol) de Sr (LCSr10) e 10%(mol) de Co (LCCo10), respectivamente, são apresentadas nas FIGs 5.3 (a, b e c). Na ampliação destas micrografias não se observam diferenças

significativas no aspecto das esponjas, que apresentam de uma maneira geral, superfície densa, com poros grandes e isolados (aproximadamente 5 μm de diâmetro máximo), resultantes da intensa eliminação de gases e formação do composto durante a reação de síntese.

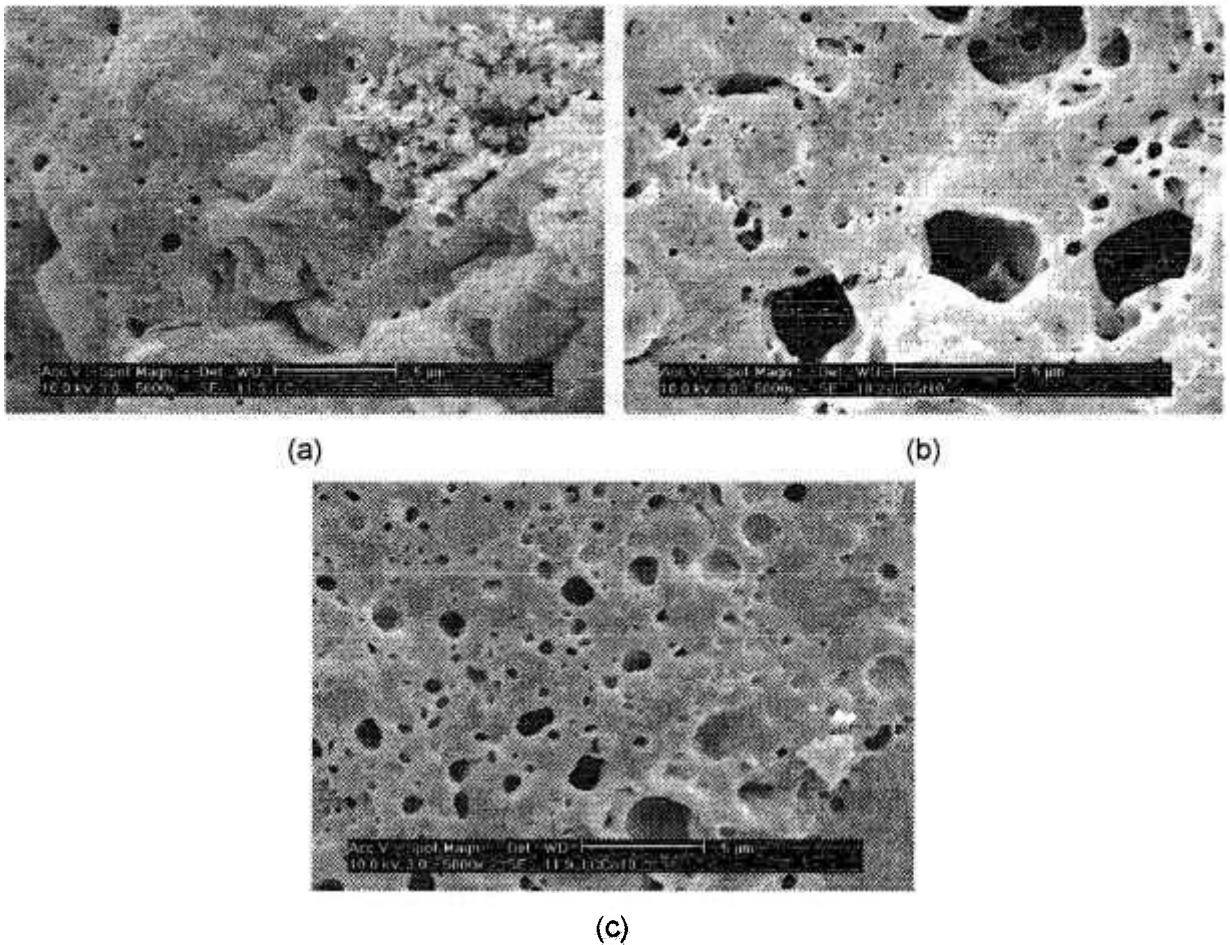


FIGURA 5.3 – Aspecto da superfície da esponja para as composições (a) LC, (b) LCSr10 e (c) LCCo10 obtidas por reação de combustão.

Analisando as esponjas com maior aumento, observa-se que estas são constituídas por aglomerados formados com partículas submicrônicas (FIG.5.4 (a e b)).

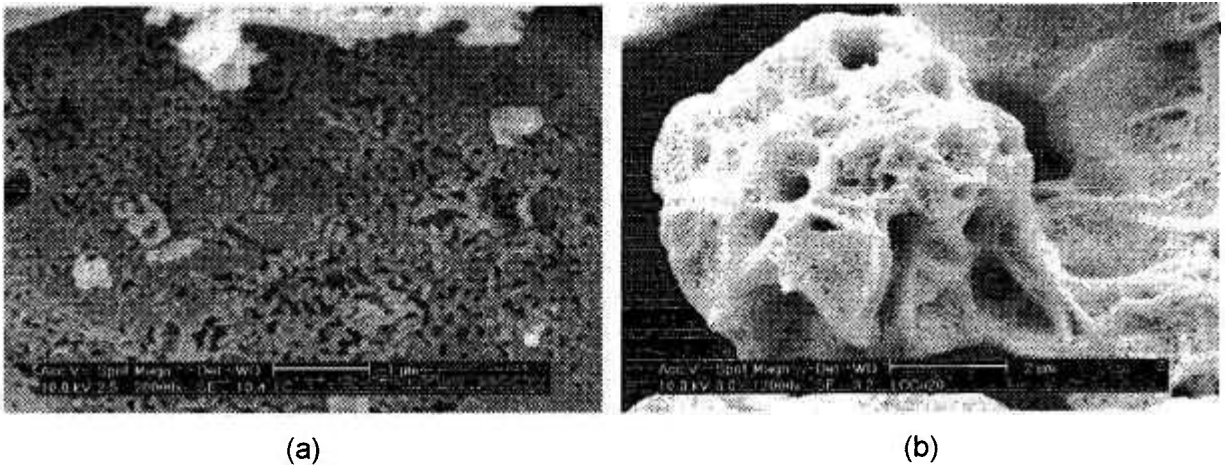


FIGURA 5.4 – Tamanho submicrônico das partículas nas composições (a) LC e (b) LCCo20.

Para as amostras contendo apenas Sr, observa-se, além das partículas finas, a presença de estruturas na forma de lâminas sobrepostas (FIG.5.5 (a e b)), com morfologias de fibras e placas irregulares. Estas formações referem-se a fase SrCrO_4 e provavelmente ocorrem devido aos limites de solubilidade do Sr na estrutura do LaCrO_3 durante a síntese.

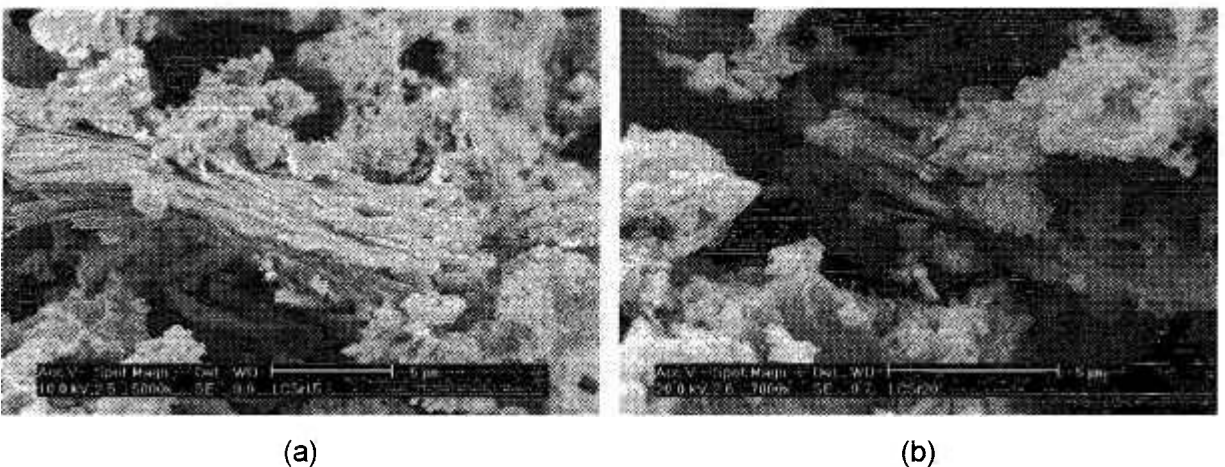


FIGURA 5.5 – Aspecto da estrutura orientada para as composições (a) LCSr15 e (b) LCSr20.

As amostras obtidas com adições simultâneas de Sr e Co também foram caracterizadas por MEV. O aspecto geral das composições observadas é semelhante ao das amostras obtidas com adições de somente Sr ou de Co, que apresentaram uma superfície densa com poros grandes e isolados (tamanho próximo de $5\mu\text{m}$), como se observa nas FIGs.5.6(a e b). Nestas esponjas, se observa a formação de lamelas sobrepostas de forma

análoga às observadas nas amostras de cromito de lantânio dopados somente com estrôncio, FIG.5.6(c).

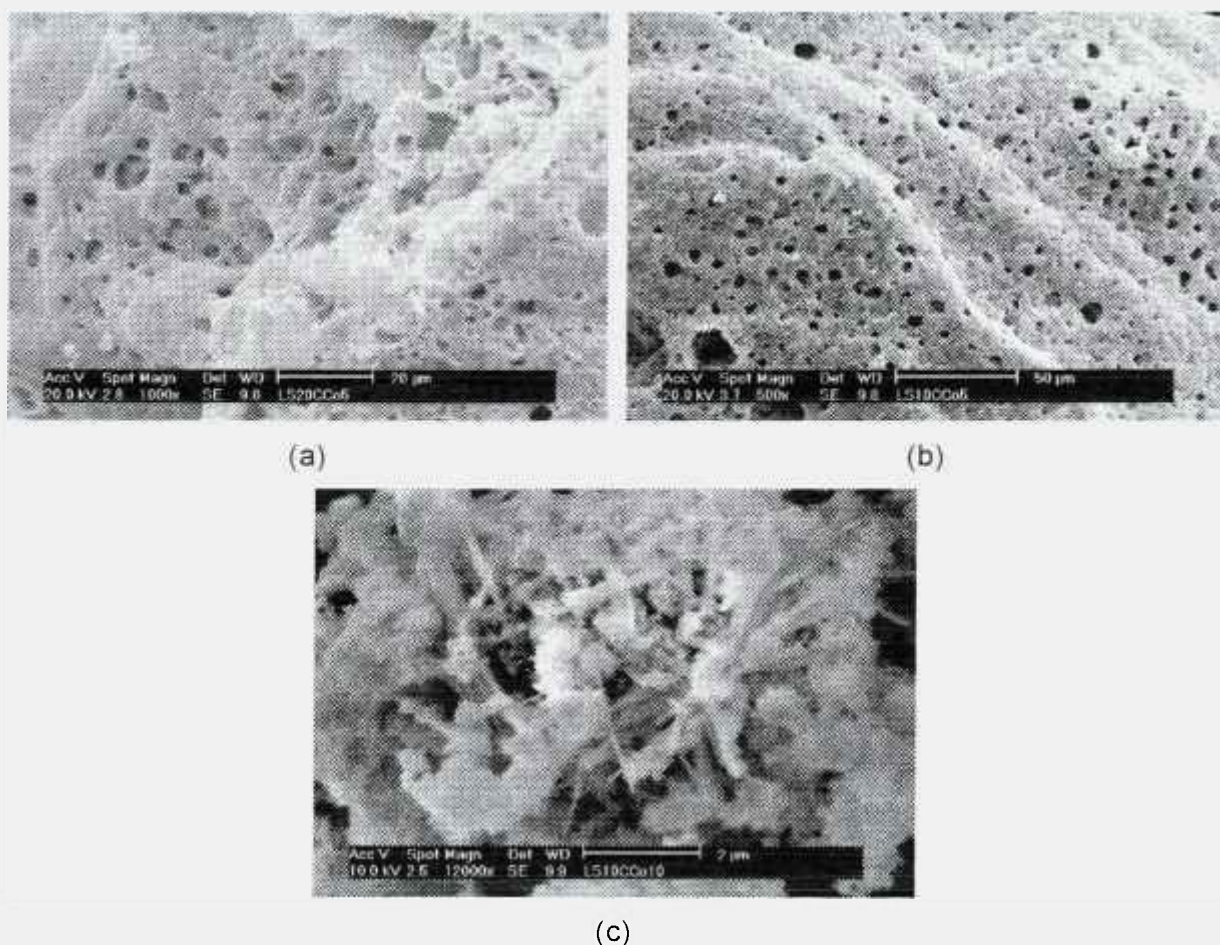


FIGURA 5. 6 – Esponjas resultantes das reações de síntese a partir das seguintes composições (a) LS20CCo5, (b) LS10CCo5 e (c) LS10CCo10.

5.2. Estudo da influência da adição de estrôncio no cromito de lantânio

A adição de Sr no LaCrO_3 tem como principal objetivo o aumento na condutividade elétrica do material (Paulik et al., 1998; Mori et al., 1999; Yang et al., 2000 e Zhu & Deevi, 2003).

Os difratogramas dos pós obtidos com adições de apenas Sr são apresentados na FIG.5.7, que mostra que o LaCrO_3 (ficha nº 71-1231 - ICDD) se forma em todas as composições. Ainda nesta figura, observa-se a presença de alguns picos distintos, em menor intensidade, indicando a possível formação de outras fases. Estas fases são ilustradas em detalhes, para a amostra LCSr20, na

FIG.5.8 e de acordo com os padrões 49-1710 e 35-743 – ICDD, foram identificadas como sendo LaCrO_4 e SrCrO_4 , respectivamente.

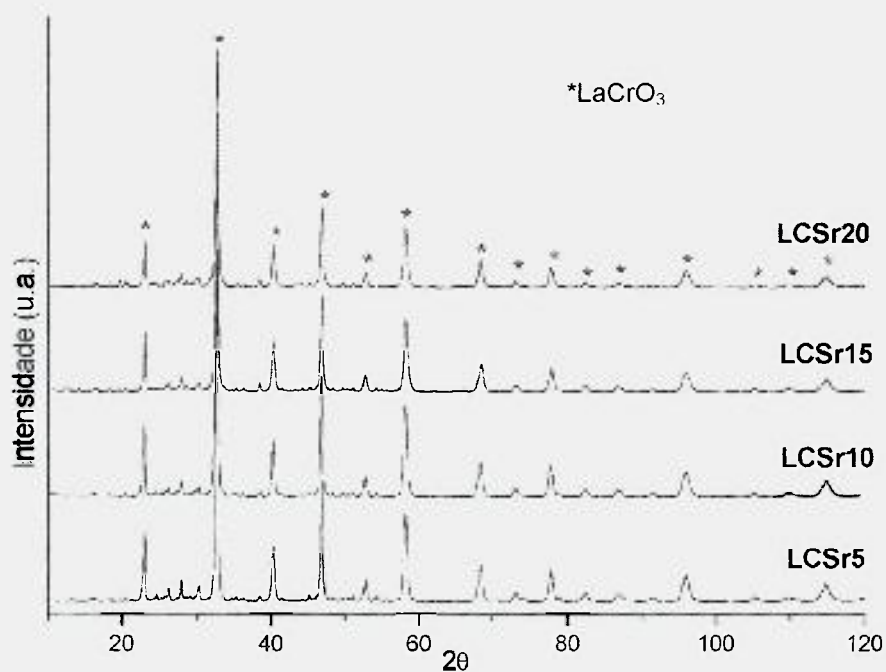


FIGURA 5.7 - Difratomogramas obtidos a partir dos pós de cromito de lantânio dopados com Sr.

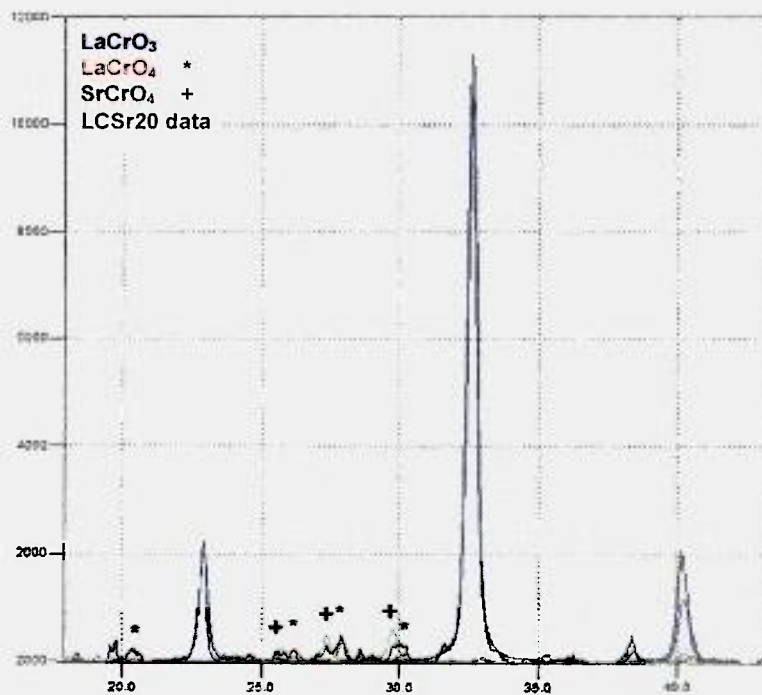


FIGURA 5.8 - Difratomograma analisado a partir da amostra LCSr20, onde os picos identificados ilustram a presença de LaCrO_4 e SrCrO_4 .

Utilizando o método de Rietveld na análise das amostras, as fases identificadas foram quantificadas e, por meio dos parâmetros de célula unitária calculados em cada composição, as densidades teóricas foram calculadas. Estes resultados são apresentados na TAB.5.2. Observa-se que, em todas as composições, a quantidade de fase secundária formada é superior a 10% em massa das amostras analisadas.

A concentração de SrCrO_4 , aumenta com o aumento da quantidade de Sr adicionado. Possivelmente este fato está relacionado com os limites de solubilidade do Sr no LaCrO_3 . O LaCrO_4 presente é considerado como uma fase intermediária na formação de cromito de lantânio, pois em torno de 600°C , ela se transforma na fase LaCrO_3 pela perda de oxigênio (Carter et al., 1996 e Gobichon et al., 2000). Os valores de densidade, apresentados na TAB.5.2, referem-se apenas aos calculados para a fase esperada em cada composição. Como se observa, à medida que se aumenta a concentração de Sr na composição do LaCrO_3 , os valores de densidade diminuem, pois o Sr apresenta menor massa atômica que o lantânio reduzindo o volume da célula unitária e, conseqüentemente, a densidade da célula diminui com o aumento da sua concentração.

TABELA 5.2 – Estruturas presentes, porcentagens e densidades calculadas para as amostras LC e LCSr.

Amostra	Fases presentes	% em massa	Densidade calculada (g/cm³)
LC	- LaCrO ₃	- 91,93	6,76
	- LaCrO ₄	- 8,07	-
LCSr5	- La _{0,95} Sr _{0,05} CrO ₃	- 85,99	6,70
	- LaCrO ₄	- 11,68	-
	- SrCrO ₄	- 2,33	-
LCSr10	- La _{0,90} Sr _{0,10} CrO ₃	- 87,91	6,63
	- LaCrO ₄	- 7,48	-
	- SrCrO ₄	- 4,61	-
LCSr15	- La _{0,85} Sr _{0,15} CrO ₃	- 86,86	6,56
	- LaCrO ₄	- 3,86	-
	- SrCrO ₄	- 9,28	-
LCSr20	- La _{0,80} Sr _{0,20} CrO ₃	- 82,44	6,55
	- LaCrO ₄	- 7,86	-
	- SrCrO ₄	- 9,70	-

Os valores de área de superfície específica determinados para os pós dopados com Sr são apresentados na TAB.5.3. Comparando-se os valores obtidos com o valor determinado para o LaCrO₃ puro, observa-se que as adições de Sr resultam em pós com valores de área de superfície maiores.

TABELA 5.3 - Valores de área de superfície específica (BET) obtidos para os pós de cromito de lantânio dopado com estrôncio.

Amostra	BET (m²/g)
LC	6,06 ± 0,05
LCSr5	8,05 ± 0,04
LCSr10	7,98 ± 0,05
LCSr15	8,37 ± 0,06
LCSr20	8,44 ± 0,04

Os diâmetros médios dos aglomerados de partículas dos pós obtidos para cada composição sintetizada foram determinados utilizando-se a técnica de espalhamento com feixe de laser (CILAS) e são apresentados na TAB.5.4, onde, D_{10} , D_{50} e D_{90} correspondem aos diâmetros em μm , medidos a 10, 50 e 90% em massa acumulada.

TABELA 5.4 - D_{10} , D_{50} e D_{90} em massa acumulada e diâmetro médio calculado (D_m) das partículas, para as amostras LC e LCSr.

Amostra	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)	D_m (μm)
LC	0,66	6,69	28,02	10,86
LCSr5	0,45	2,40	11,27	4,20
LCSr10	0,64	4,37	16,81	6,74
LCSr15	0,74	6,24	19,69	8,46
LCSr20	0,63	5,03	18,85	7,67

O valor médio medido para os aglomerados/agregados é superior ao observado nas micrografias da FIG.5.4. Fazendo-se os cálculos do tamanho médio de partícula utilizando-se os valores de BET (TAB.5.3), as densidades calculadas (TAB.5.2) e a equação 4.2, obtém-se tamanho de partículas da ordem de nanômetros como se apresenta na TAB. 5.5.

Comparando os resultados do LaCrO_3 puro e dopado (TAB.5.5) observa-se que, os valores calculados de tamanho das partículas são menores quando se dopa com Sr. Este resultado, também se reflete no aumento dos valores de BET que foram usados para calcular os valores da TAB.5.5, e do tamanho médio de aglomerados (TAB.5.4). Entretanto, deve se destacar que nas condições de síntese utilizadas, os tamanhos médios das partículas de LaCrO_3 dopado com Sr, calculados segundo a equação 4.2, não se alteram com a variação da concentração de Sr utilizada.

TABELA 5.5 – Diâmetros médios das partículas para as amostras LC e LCSr.

Amostra	Diâmetro médio (μm)
LC	0,15
LCSr5	0,11
LCSr10	0,11
LCSr15	0,11
LCSr20	0,11

5.3. Estudo da influência da adição de cobalto no cromito de lantânio

Adições de Co no LaCrO_3 têm como principal objetivo favorecer os processos de sinterização (Koc & Anderson, 1992; Morelli et al., 1996c e Zhu & Deevi, 2003). Os difratogramas de raios X obtidos para as amostras LCCo são apresentados na FIG.5.9. Como se observa ocorre a formação de LaCrO_3 em todas as composições. Entretanto, também se observa um ligeiro “alargamento” dos picos à medida que a concentração de Co aumenta, que está relacionado à formação de solução sólida, com o Co substituindo o Cr.

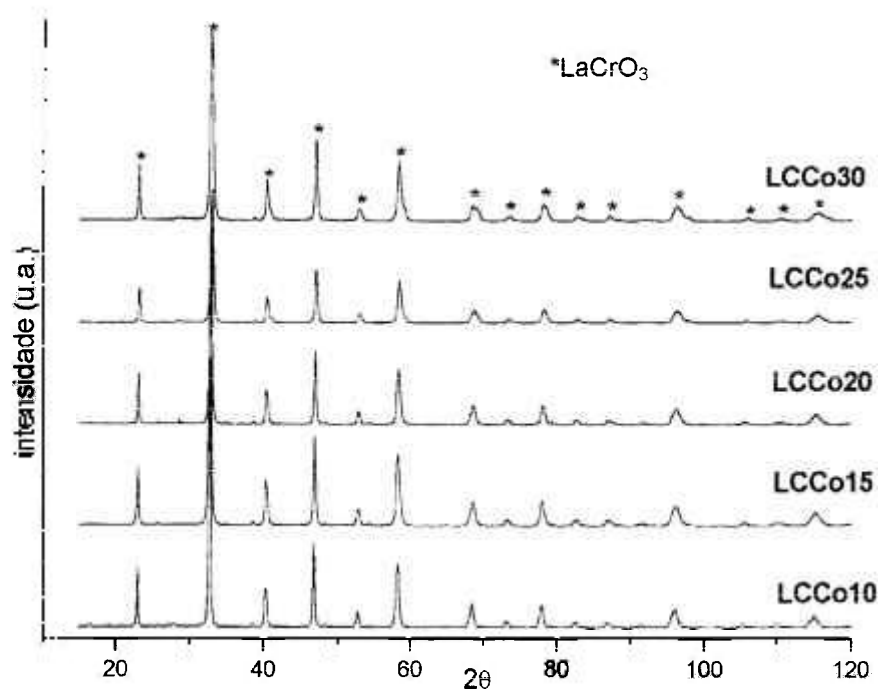


FIGURA 5.9 - Difratogramas obtidos a partir dos pós de cromito de lantânio dopados com Co.

A TAB.5.6 ilustra as fases presentes, suas porcentagens e densidades calculadas, determinadas pelo método de Rietveld para o cromito de lantânio dopado com Co. Observa-se nesta tabela que, em quase todas as composições, a porcentagem da fase esperada (LaCrO_3) é superior a 95%. Como fase secundária, observou-se pelo método de Rietveld, uma pequena quantidade de LaCrO_4 nas amostras LCCo10 e LCCo25.

TABELA 5.6 – Estruturas presentes, porcentagens e densidades calculadas para as amostras LCCo.

Amostra	Fases presentes	% em massa	Densidade calculada (g/cm^3)
LCCo10	- $\text{LaCr}_{0,90}\text{Co}_{0,10}\text{O}_3$	- 94,87	6,81
	- LaCrO_4	- 5,13	-
LCCo15	- $\text{LaCr}_{0,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_3$	- 100	6,84
LCCo20	- $\text{LaCr}_{0,80}\text{Co}_{0,20}\text{O}_3$	- 100	6,86
LCCo25	- $\text{LaCr}_{0,75}\text{Co}_{0,25}\text{O}_3$	- 99,60	6,89
	- LaCrO_4	- 0,40	-
LCCo30	- $\text{LaCr}_{0,70}\text{Co}_{0,30}\text{O}_3$	- 96,89	6,92
	- CrO_2	- 3,11	-

Os valores de área de superfície específica, determinados para os pós com Co, são apresentados na TAB.5.7. Como se observa, em quase todas as amostras com adições de Co, os valores das áreas de superfície específica são maiores do que o valor do LaCrO_3 puro, exceto para a amostra LCCo10. Diferentemente das amostras LCSr, os valores de BET das amostras LCCo, não apresentam uma regularidade conforme se varia a concentração de cobalto.

TABELA 5.7 - Valores de área de superfície específica (BET) obtidos para os pós de cromito de lantânio puro e dopados com cobalto.

Amostra	BET (m²/g)
LC	6,06 ± 0,05
LCCo10	5,70 ± 0,03
LCCo15	9,18 ± 0,06
LCCo20	6,51 ± 0,05
LCCo25	8,59 ± 0,05
LCCo30	7,24 ± 0,04

Os diâmetros médios dos pós obtidos para cada composição sintetizada, também foram determinados utilizando-se a técnica de espalhamento com feixe de laser (CILAS) e são apresentados na TAB.5.8, onde, D₁₀, D₅₀ e D₉₀ correspondem aos diâmetros em μm, medidos a 10, 50 e 90% em massa acumulada.

TABELA 5.8 - D₁₀, D₅₀ e D₉₀ em massa acumulada e diâmetro médio calculado (D_m) das partículas, para as amostras LC e LCCo.

Amostra	D₁₀ (μm)	D₅₀ (μm)	D₉₀ (μm)	D_m (μm)
LC	0,66	6,69	28,02	10,86
LCCo10	0,54	3,69	13,09	5,36
LCCo15	0,73	5,17	13,08	6,11
LCCo20	0,80	6,66	16,45	7,80
LCCo25	0,74	7,12	19,47	8,74
LCCo30	0,63	6,56	28,51	10,81

Da mesma forma que nas composições LCSr, o valor médio das partículas verificado por esta técnica, para as composições LCCo é superior ao observado nas micrografias (FIG.5.4), indicando que estes valores também se referem a medidas de aglomerados/agregados das partículas. Entretanto, quanto maior a concentração de Co, maior é o valor do tamanho médio do aglomerado. Este comportamento pode estar relacionado à energia de formação do composto.

Os valores de tamanho médio de partícula, determinados pela equação 4.2, a partir dos valores de BET (TAB.5.7) e das densidades calculadas (TAB.5.6) das amostras LC e LCCo, são apresentados na TAB.5.9.

Diferentemente do comportamento observado com adições somente de Sr (TAB.5.5), os tamanhos de partículas não conservam o mesmo valor com a variação da concentração de Co.

TABELA 5.9 – Diâmetros médios das partículas para as amostras LC e LCCo.

Amostra	Tamanho médio (μm)
LC	0,15
LCCo10	0,15
LCCo15	0,10
LCCo20	0,13
LCCo25	0,10
LCCo30	0,12

5.4. Estudo da influência da adição simultânea de estrôncio e cobalto no cromito de lantânio

Em todas as composições sintetizadas observou-se a formação de cromito de lantânio, repetindo os mesmos picos característicos encontrados nas amostras LCCo e LCSr, conforme se verifica na FIG.5.10. Observa-se também, a existência de picos não identificados como LaCrO_3 . Estes picos possivelmente se referem a fases secundárias, tais como LaCrO_4 , SrCrO_4 e $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.

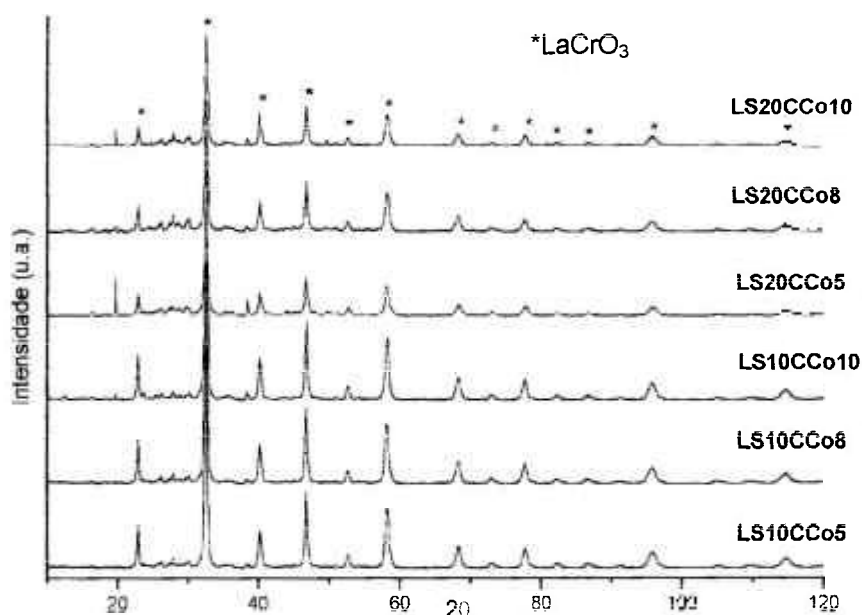


FIGURA 5.10 - Difratomogramas dos cromitos de lantânio dopados com estrôncio e cobalto.

Todas as estruturas cristalinas refinadas por método de Rietveld tiveram como partida as estruturas do cromito de lantânio puro (LC), com a substituição do Sr na posição do lantânio e o Co na posição do cromo, numa simetria *Pnma* (ortorrômbica), indicada pela ficha 89098 – ICSD. As ocupações consideradas foram baseadas nas estequiometrias dos reagentes de partida e, durante o refinamento, mantiveram-se os seus valores nominais. Em todos os refinamentos, os resíduos obtidos ficaram dentro dos valores tipicamente aceitos com *goodness of fit* (*S*) abaixo de 1,7.

Percebe-se pelo difratograma da FIG.5.10 a presença de picos diferentes dos observados na série LCSr e LCCo; estes picos são correspondentes ao $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, (fichas nº 87-557 e 25-746 – ICDD). A FIG.5.11, mostra com maior detalhe alguns dos picos característicos que indicam a presença de nitrato, na amostra LS20CCo5.

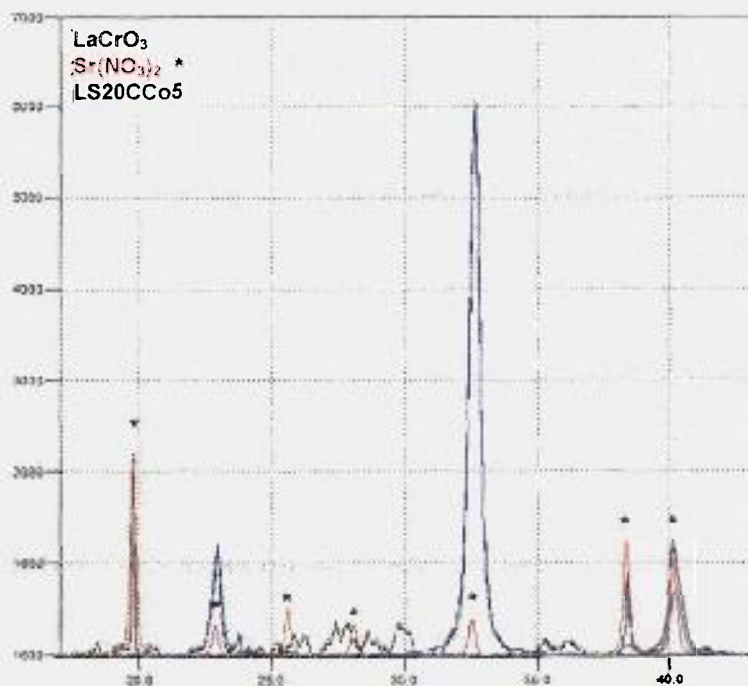


FIGURA 5.11 – Difractograma analisado a partir da amostra LS20CCo5, onde os picos identificados ilustram a presença de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.

Todas as amostras LSCCo, apresentaram além de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ a existência das fases LaCrO_4 e SrCrO_4 . Para o refinamento por método de Rietveld foi considerada a presença das 4 fases nas composições. As quantificações das fases e as densidades calculadas das fases desejadas, são apresentadas na TAB.5.10. Observa-se, nesta tabela, que à medida que a concentração de Co aumenta, para uma mesma concentração de Sr, os valores de densidade também aumentam. E, quando a quantidade de Sr aumenta, mantendo-se a concentração de Co constante, os valores das densidades são menores. Este comportamento provavelmente se deve à diferença entre as massas atômicas dos constituintes da estrutura básica (La e Cr) e dos elementos dopantes (Sr e Co) e é consistente com o observado com cada dopante isolado.

O LaCrO_3 é a fase dominante identificada em todas as composições sintetizadas. Entretanto, a sua concentração varia sensivelmente em função das concentrações de dopantes utilizadas. Este mesmo comportamento também foi observado nas amostras contendo somente Sr (LCSr), indicando que a presença deste dopante induz a formação de outras fases secundárias.

TABELA 5.10 – Estruturas presentes, porcentagens e densidades calculadas para as amostras LSCCo.

Amostra	Fases presentes	% em massa	Densidade calculada (g/cm³)
LS10CCo5	- La _{0,90} Sr _{0,10} Cr _{0,95} Co _{0,05} O ₃	- 83,21	6,63
	- LaCrO ₄	- 7,74	-
	- SrCrO ₄	- 7,23	-
	- Sr(NO ₃) ₂	- 1,82	-
LS10CCo8	- La _{0,90} Sr _{0,10} Cr _{0,92} Co _{0,08} O ₃	- 81,01	6,64
	- LaCrO ₄	- 6,82	-
	- SrCrO ₄	- 10,15	-
	- Sr(NO ₃) ₂	- 2,02	-
LS10CCo10	- La _{0,90} Sr _{0,10} Cr _{0,90} Co _{0,10} O ₃	- 79,38	6,65
	- LaCrO ₄	- 5,63	-
	- SrCrO ₄	- 12,27	-
	- Sr(NO ₃) ₂	- 2,72	-
LS20CCo5	- La _{0,90} Sr _{0,20} Cr _{0,95} Co _{0,05} O ₃	- 68,19	6,50
	- LaCrO ₄	- 11,64	-
	- SrCrO ₄	- 14,44	-
	- Sr(NO ₃) ₂	- 5,73	-
LS20CCo8	- La _{0,90} Sr _{0,20} Cr _{0,92} Co _{0,08} O ₃	- 69,26	6,50
	- LaCrO ₄	- 15,69	-
	- SrCrO ₄	- 13,07	-
	- Sr(NO ₃) ₂	- 1,98	-
LS20CCo10	- La _{0,90} Sr _{0,20} Cr _{0,90} Co _{0,10} O ₃	- 71,78	6,51
	- LaCrO ₄	- 14,15	-
	- SrCrO ₄	- 11,03	-
	- Sr(NO ₃) ₂	- 3,04	-

Os valores de área de superfície específica determinados para os pós de cromito de lantânio dopado com estrôncio e cobalto simultaneamente, são apresentados na TAB.5.11. Observa-se que quanto maior a concentração de dopantes, maiores serão os valores de BET.

TABELA 5.11 - Área de superfície específica (BET) para as composições LSCCo.

Amostra	BET (m²/g)
LS10CCo5	12,76 ± 0,06
LS10CCo8	13,08 ± 0,05
LS10CCo10	12,93 ± 0,04
LS20CCo5	13,25 ± 0,06
LS20CCo8	13,34 ± 0,05
LS20CCo10	13,98 ± 0,05

Calculando-se o tamanho médio das partículas a partir dos valores de BET (TAB.5.11), dos valores de densidade calculada (TAB.5.10) e utilizando a equação 4.2, observa-se na TAB.5.12 que, os tamanhos médios de partículas permanecem constantes para todas as amostras LSCCo e, quando comparadas às amostras LCSr e LCCo, apresentam também menores tamanhos médios de partículas.

TABELA 5.12 – Diâmetros médios das partículas para as amostras LSCCo.

Amostra	Tamanho médio (µm)
LS10CCo5	0,07
LS10CCo8	0,07
LS10CCo10	0,07
LS20CCo5	0,07
LS20CCo8	0,07
LS20CCo10	0,07

5.5. Condicionamento dos pós

A preparação dos pós para o processo de sinterização envolveu as operações de moagem e compactação. Como resultado da operação de moagem/desagregação das esponjas, observou-se um significativo aumento nos valores de BET (TAB.5.13), ou seja ocorreu um aumento na desagregação das partículas e conseqüentemente redução no tamanho médio das partículas indicando um aumento na reatividade dos pós.

TABELA 5.13 – Valores de BET para as amostras LSCCo, antes e após moagem em moinho atritor.

Amostra	BET (m²/g)	BET moído (m²/g)
LS10CCo5	12,76 ± 0,06	17,66 ± 0,08
LS10CCo8	13,08 ± 0,05	18,35 ± 0,07
LS10CCo10	12,93 ± 0,04	18,53 ± 0,05
LS20CCo5	13,25 ± 0,06	16,85 ± 0,08
LS20CCo8	13,34 ± 0,05	17,84 ± 0,07
LS20CCo10	13,98 ± 0,05	18,55 ± 0,07

Os pós, após a etapa de moagem, foram conformados sob a forma de pastilhas. Os valores de densidade relativa a verde, geométrica são apresentados TAB.5.14. Estes valores, em todas as composições obtidas, permanecem em torno de 35% da densidade teórica, tendendo a aumentar, à medida que a concentração de dopantes, aumenta.

TABELA 5.14 - Densidade relativa a verde (%) das amostras LSCCo.

Amostra	Densidade a Verde (%)
LS10CCo5	33,94 ± 0,09
LS10CCo8	34,08 ± 0,12
LS10CCo10	34,69 ± 0,09
LS20CCo5	35,49 ± 0,15
LS20CCo8	35,57 ± 0,26
LS20CCo10	36,55 ± 0,14

5.6. Sinterização

Os estudos de sinterização foram realizados utilizando-se adições simultâneas de Sr e Co no LaCrO₃.

5.6.1. Estudo da perda de massa durante a sinterização

Visando reduzir as perdas por volatilização de Co (item 4.5.), durante a sinterização, neste estudo utilizou-se um leito protetor de CoO e cadinho de Al_2O_3 selado. Analisando-se as variações de massa com o tempo e temperatura de sinterização, e mantendo-se a concentração de Co constante (10% em mol), em todas as amostras, observa-se que mesmo com leito protetor ocorre a perda de massa. Este comportamento, ilustrado na FIG.5.12, também mostra que esta perda aumenta com o tempo de sinterização até 4 horas de tratamento e que a partir deste valor, torna-se constante.

Independente da temperatura de tratamento, quanto maior a concentração de Sr maior é a perda de massa. Em amostras sinterizadas nas mesmas condições experimentais (1600°C/10h), verificou-se uma perda de massa de 6,14% para a composição LCSr10 e de 9,77% para a amostra de composição LCSr20. Estes resultados mostram que a perda de massa durante a sinterização do cromito é mais influenciada pelo tempo e pela composição do que pela temperatura utilizada pois, valores similares foram obtidos para a mesma composição sinterizada a 1500 e 1600°C. A perda de massa, provavelmente ocorre devido a volatilização de compostos à base de Sr, Cr e talvez Co, mesmo utilizando leito protetor.

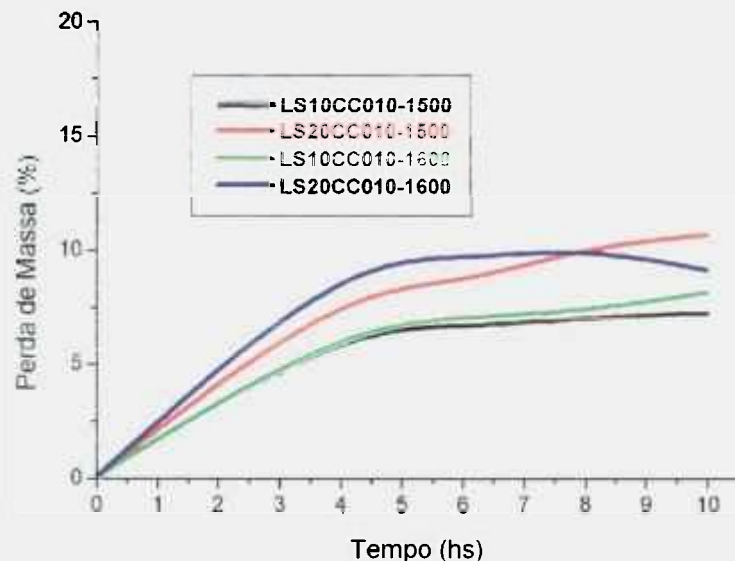


FIGURA 5.12 - Variação da perda de massa a partir das amostras sinterizadas em temperatura de 1500 e 1600°C em função do tempo de sinterização.

5.6.2. Influência do tempo e da temperatura de sinterização

Para os estudos de sinterização com o tempo e temperatura, fixou-se, baseando-se em estudos anteriores, a composição LS20CCo10 e estudou-se a sinterização utilizando-se patamares de tempo entre 4 a 10 horas de tratamento em temperaturas de 1500 e 1600°C.

O gráfico da FIG.5.13, mostra que as densidades sinterizadas são atingidas já a partir de 4 horas de sinterização, entretanto observa-se que os valores de sinterização, podem ser otimizados com estudos posteriores de variação da composição de aditivos.

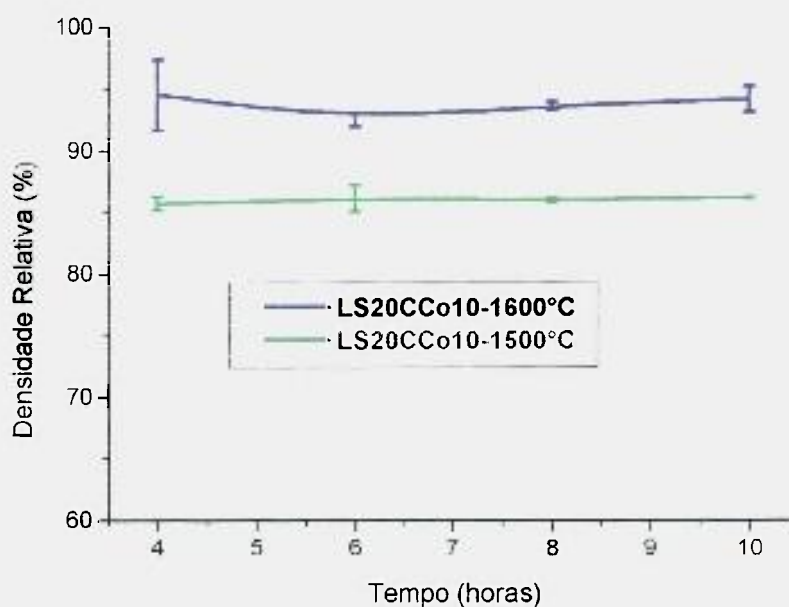


FIGURA 5.13 - Variação da densidade relativa para as composições contendo 10% (em mol) de Co, sinterizadas em temperatura de 1500 e 1600°C em função do tempo de sinterização.

Entre os tempos e temperaturas estudados os maiores valores de densidade foram obtidos sinterizando-se o cromito de lantânio dopado na temperatura de 1600°C por 4 horas, utilizando-se leito protetor de CoO na forma de pó.

5.6.3. Influência das adições de estrôncio no comportamento de densificação

Mantendo-se a concentração de Co em 10% em mol, estudaram-se as composições contendo 10 e 20% em mol de adições de Sr. Observa-se na FIG.5.14 que, aumentando-se a concentração de Sr, os valores de densidade após sinterização aumentam e tendem a diminuir com o aumento do tempo de sinterização.

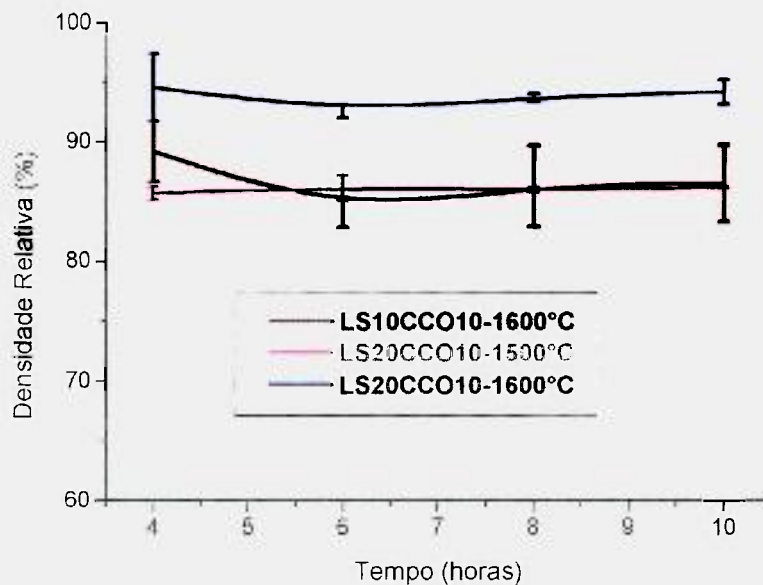


FIGURA 5.14 - Variação da densidade relativa para as composições contendo 10%(mol) de Co, sinterizadas em temperatura de 1500 e 1600°C em função do tempo de tratamento térmico.

Ainda nesta figura é interessante observar que, embora o Co seja comprovadamente um grande auxiliar na densificação, também se observa uma significativa contribuição do Sr no mesmo fenômeno. Os valores de densidade obtidos a 1500°C para a composição com 20% de Sr (mol) são praticamente os mesmos que a 1600°C com 10% de Sr (mol).

5.6.4. Influência das adições de cobalto no comportamento de densificação

Neste estudo variou-se a adição de Co de 5 a 10% em mol, fixando-se as concentrações de Sr em 20% em mol. Após os tratamentos térmicos de sinterização, os resultados de densidade com o tempo e temperatura de tratamento são apresentados na FIG. 5.15. Em todas as condições de sinterização utilizadas, a composição LS20CCo10 apresentou maiores valores de densidade mesmo utilizando-se patamar de 2 horas de sinterização. As amostras sinterizadas utilizando-se 5% em mol de Co apresentaram valores de densidade relativa de $78,68 \pm 0,17\%$

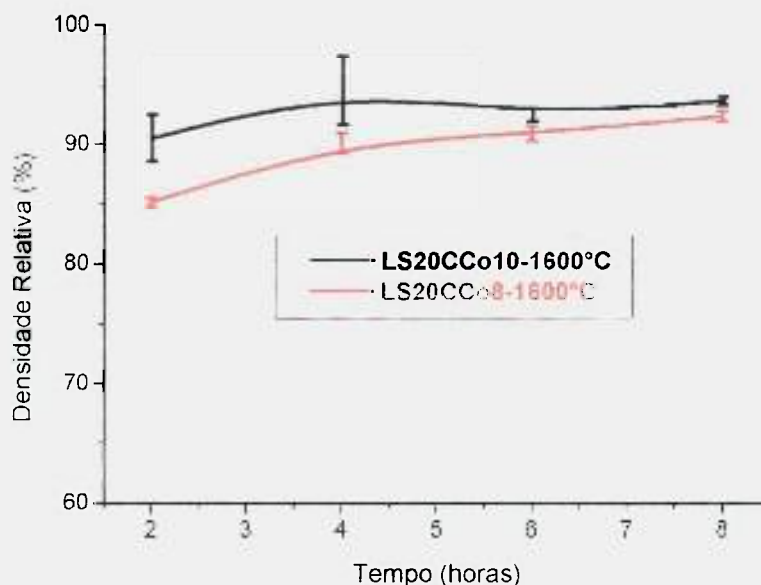


FIGURA 5.15 – Densidade relativa das composições LS20CCo8 e LS20CCo10, sinterizadas a 1600°C por 2, 4, 6 e 8 horas.

5.7. Análise microestrutural do cromito de lantânio sinterizado

Os estudos de microestruturas realizados a partir das amostras nas várias composições estudadas, revelam aspectos microestruturais homogêneos, tais como, grãos equiaxiais (aproximadamente $5\mu\text{m}$), porosidade localizada principalmente nos contornos de grãos, compatíveis com os valores de densidade obtidos. As microestruturas observadas para as composições LS10CCo10, LS20CCo8 e LS20CCo10 são apresentadas nas FIG.5.16 (a, b e c), respectivamente.

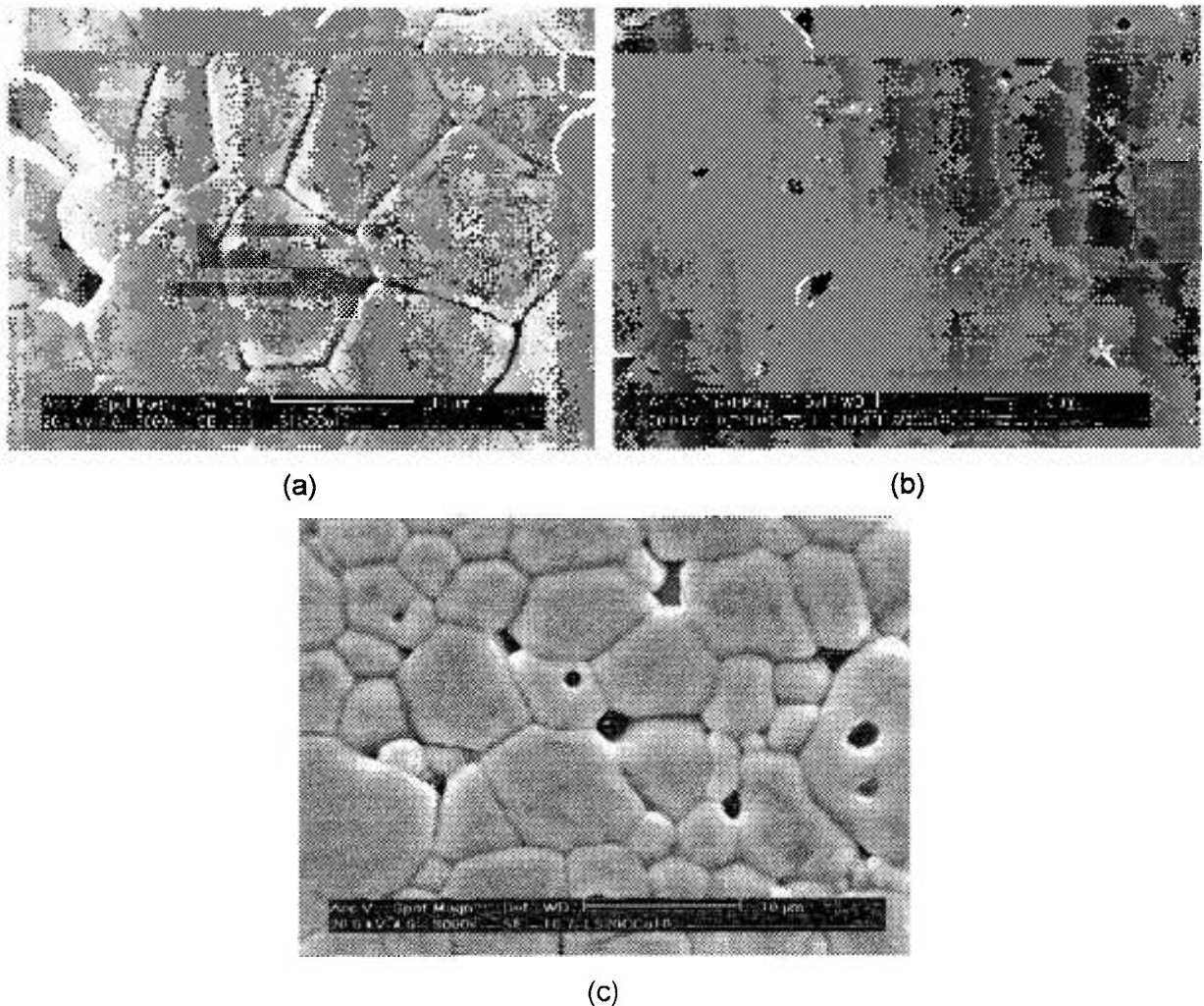


FIGURA 5.16 – Micrografias (MEV) obtidas a partir das composições (a) LS10CCo10, (b) LS20CCo8 e (c) LS20CCo10.

5.8. Comportamento de expansão térmica - TEC

A presença do Co no LaCrO_3 ao mesmo tempo que favorece a densificação, também contribui para o aumento do coeficiente de expansão térmica (TEC) do mesmo, que constitui uma das restrições para seu uso em células a combustível de óxido sólido. SOFC (item 3.3). Por este motivo, procurou-se reduzir a concentração de Co, de forma a contemplar alta densidade e coeficiente de expansão térmica (TEC) compatível com as especificações para aplicações em SOFC.

O comportamento térmico do cromito de lantânio dopado com estrôncio e cobalto até a temperatura de utilização na SOFC (1000°C), utilizando-se atmosfera de ar normal é reportado na FIG.5.17. Neste gráfico observa-se que

todas as composições ensaiadas apresentaram comportamentos similares de expansão térmica com o aumento da temperatura.

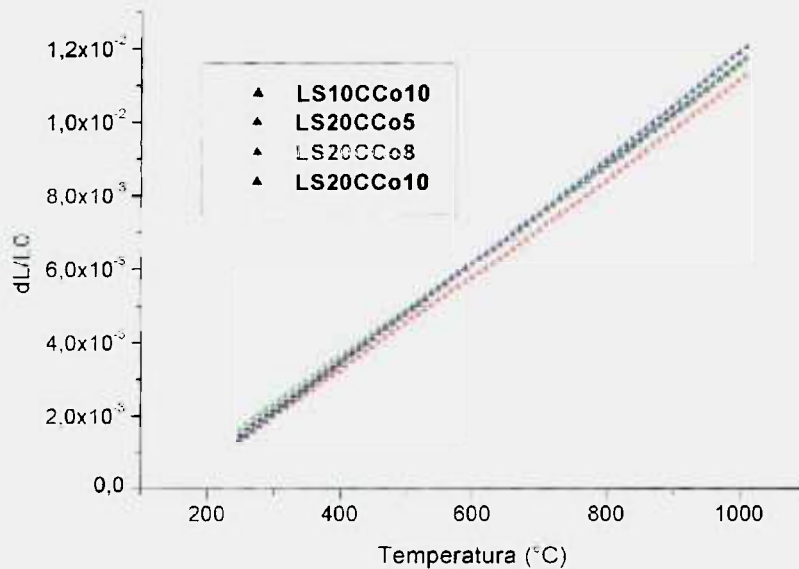


FIGURA 5.17 – Variação do comprimento (dL/L_0) em função da temperatura, no intervalo entre 250 e 1000°C.

Calculando-se o coeficiente de expansão térmica para cada composição (TAB.5.15), para o mesmo intervalo de temperatura, observa-se que este aumenta com o aumento da concentração de Co. Entretanto, comparando-se estes resultados com os especificados para aplicações em SOFC (YSZ – $10,5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$), verifica-se que ainda são necessários ajustes na concentração de dopantes utilizados.

TABELA 5.15 - Valores do coeficiente de expansão térmica (TEC), no intervalo de temperatura entre 250 e 1000°C, em ar.

Amostras	Valores de TEC ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)
	250 - 1000°C
LS10CCo10	13,4
LS20CCo5	13,0
LS20CCo8	13,1
LS20CCo10	14,0

Considerando-se os valores de densidade após a sinterização e de coeficiente de expansão térmica calculados para as composições estudadas, neste estudo de obtenção de LaCrO_3 dopado por reação de combustão, a composição LS20CCo8 correspondeu melhor aos resultados esperados.

6. CONCLUSÕES

Os estudos realizados sobre a síntese de cromito de lantânio dopado com estrôncio e cobalto utilizando-se a rota de síntese por reação de combustão permitiram concluir que:

- A rota de reação por combustão a partir de nitratos e uréia permitiu a obtenção de partículas nanométricas, da ordem de 70nm, de cromito de lantânio dopado com estrôncio e cobalto.
- Utilizando-se uréia como combustível para a reação, obteve-se para a composição $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{Cr}_{0,92}\text{Co}_{0,08}\text{O}_3$ área de superfície específica de $13,34 \pm 0,05 \text{ m}^2/\text{g}$, com uma relação molar entre nitrato de lantânio e uréia de 1:4.
- Nos estudos de síntese dos pós de cromito de lantânio dopados, observou-se a formação de fases secundárias para todas as composições formuladas com adições de estrôncio. Talvez consequência do caráter ligeiramente redutor da mistura, mas que é necessário para garantir uma área de superfície específica elevada.
- As fases secundárias encontradas nos pós de composição formulada $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$, foram identificadas como LaCrO_4 e SrCrO_4 e quantificadas pelo método de Rietveld.
- As composições de LaCrO_3 dopadas apenas com Co ($\text{LaCr}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$), apresentaram concentrações de LaCrO_3 superiores a 94,87%.
- O método de Rietveld se mostrou decisivo para os cálculos de quantificação de fase, parâmetros estruturais e densidades relativas das fases presentes nas amostras estudadas. Os resultados de refinamento se mostraram adequados apresentando valores residuais inferiores ao limite máximo considerado como *goodness of fit* (menor que 1,7).
- As amostras sinterizadas a 1600°C por apenas 4 horas utilizando-se leito protetor de CoO, apresentaram maiores valores de densidade sinterizada. Para a composição $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{Cr}_{0,90}\text{Co}_{0,10}\text{O}_3$ foi de $6,14\text{g}/\text{cm}^3$, ou seja, 94,86% em relação a densidade teórica. Esta ordem de densidade demonstra que é

possível sinterizar o cromito de lantânio em tempos bem menores que os reportados até o momento, que é no mínimo 10 horas.

- A utilização adequada dos dopantes e das condições otimizadas de sinterização permitiu o aumento na densidade do material compactado, em média, de 35 para 90% da densidade em relação às densidades teóricas para cada composição estudada.

- Os valores de densidade dos materiais sinterizados foram adequados, para aplicações como interconectores para SOFC (~90% densidade teórica).

- O menor valor do coeficiente de expansão térmica foi de $13,0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, obtido para a composição $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{Cr}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_3$.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros tem-se:

- Utilizar novas adições de Sr e Co ao LaCrO_3 , com o objetivo de aproximar os coeficientes de expansão térmica deste composto aos valores dos demais materiais utilizados nas SOFC.
- Estudo das condições de volatilização do Sr, Cr e Co durante a sinterização do LaCrO_3 dopado.
- Verificar a influência das fases secundárias na densificação e nas propriedades finais do LaCrO_3 dopado.
- Utilizar o mesmo processo, de síntese por reação de combustão, cujo alguns parâmetros já foram estabelecidos, para se estudar a utilização de aditivos/dopantes alternativos, visando aproximar o coeficiente de expansão térmica com os valores de referência para aplicações em SOFC.
- Estudar o comportamento de densificação do cromito de lantânio sem utilizar a operação de moagem durante o condicionamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALDABÓ, R. **Célula Combustível A Hidrogênio: fonte de energia da nova era.** São Paulo, S.P.: Artliber Editora Ltda, 2004.

APPLEBY, A.J.; FOULKES, F.R. **Fuel Cell Handbook.** New York, N.Y.: Van Nostrand Reinhold Co., 1989.

ARMSTRONG, T. R.; HARDY, J. S.; SIMNER, S. P.; STEVENSON, J. W. Optimizing lanthanum chromite interconnects for solid oxide fuel cells. In: JOINT FUEL CELL TECHNOLOGY REVIEW CONFERENCE - High-Temperature Fuel Cell Component Research, August 3-5, 1999, Chicago, Illinois – U.S. **Proceedings...** Chicago, 1999, ref. fc7-2.

BADWAL, S.P.S. Stability of solid oxide fuel cell components. **Solid State Ion.**, v. 143, p. 39-46, 2001.

BATES, J.L.; CHICK, L.A.; WEBER, W. J. Synthesis, air sintering and properties of lanthanum and yttrium chromites and manganites. **Solid State Ion.**, v. 52, p. 235-242, 1992.

BIAMINO, S.; BADINI, C. Combustion synthesis of lanthanum chromite starting from water solutions: investigation of process mechanism by DTA-TGA-MS. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 24, p. 3021-3034, 2004.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 60, p. 309-319, 1938.

BURNTSTONE Ceramic Limited. Disponível em: <<http://www.burntstone.co.uk>>. Acesso em: 5 mar. 2005.

CALLISTER JR, W.D. **Materials Science and Engineering: An Introduction.** 4.ed. New York, N.Y.: Wiley, 1997.

CARBOLITE. Disponível em: <<http://www.carbolite.com/>>. Acesso em: 5 mar. 2005.

CARTER, J.D.; ANDERSON, H.U.; SHUMSKY, M.G. Structure and phase transformation of lanthanum chromate. **J. Mater. Sci.**, v. 31, p. 551-557, 1996.

CHAKRABORTY, A.; BASU R.N.; MAITI, H.S. Low temperature sintering of La(Ca)CrO₃ prepared by an autoignition process. **Mater. Lett.**, v. 45, p. 162-166, 2000.

CHIANG, Y.M.; BIRNIE, D.; KINGERY, W.D. **Physical Ceramics - Principles for Ceramic Science and Engineering**. The MIT Series in Material Science and Engineering., 1. ed. John Wiley & Sons, 1997.

CHICK, L.A.; LIU, J.; STEVENSON, J.W.; ARMSTRONG, T.R.; MCCREADY D.E.; MAUPIN, G.D.; COFFEY, G.W.; COYLE, C.A. Phase transitions and transient liquid-phase sintering in calcium-substituted lanthanum chromite. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 80, p. 2109-2120, 1997.

CORRÊA, H.P.S. **Estudo da Estrutura Cristalina do ReO₃ Cúbico e do ReO₃ Monoclínico por Método de Difração de Raios-X de Pó**. 2001. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Espírito Santo, Espírito Santo.

DESHPANDE, K.; MUKASYAN, A.; VARMA, A. Aqueous combustion synthesis of strontium-doped lanthanum chromite ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 86, p. 1149-1154, 2003.

DURAN, P.; TARTAJ, T.; CAPEL, F.; MOURE, C. Formation, sintering and thermal expansion behavior of Sr- and Mg-doped LaCrO₃ as SOFC interconnector prepared by the ethylene glycol polymerized complex solution synthesis method. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 24, p. 2619-2629, 2004.

EG&G Technical Services, Inc.; Science Applications International Corporation. **Fuel Cell Handbook**. 6 ed. U.S. Department of Energy, 2002.

FERGUS, J.W. Lanthanum chromite-based materials for solid oxide fuel cell interconnects. **Solid State Ion.**, v. 171, p. 1-15, 2004.

FERREIRA, H.S. **Processamento de pós de Al₂TiO₅ Obtidos por reação de combustão, com e sem aditivos**. 2002. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de São Carlos, São Paulo.

FORNARI, R.V.; SILVA, S.; MELLO CASTANHO, S.R.H. Contribuição ao estudo da síntese do cromito de lantânio CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 44°, 31 Maio - 4 Jun., 2000, São Pedro, S.P. **Anais...** ref. 130-03, 2000.

FUMO, D.A.; MORELLI, M.R.; SEGADÃES, A.M. Combustion synthesis of calcium aluminates. **Mater. Res. Bull.**, v. 3, n. 10, p.1243-1255, 1996.

GERMAN, R. **Sintering Theory and Practice**. 1.ed. John Wiley & Sons, 1996.

GOBICHON, A.E.; AUFRÉDIC, J.P.; LOUËR, D. A temperature-dependent powder diffraction study of chromium lanthanum nitrate, $\text{LaCr}(\text{NO}_3)_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. **Powder Diffr.**, v. 15, p. 23-25, 2000.

GROUPE, L.; ANDERSON, H.U. Densification of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 59, p. 449-450, 1976.

HAYASHI, S.; FUKAYA, K.; SAITO, H. Sintering of lanthanum chromite doped with zinc or copper. **J. Mater. Sci. Lett.**, v. 7, p. 457-458, 1988.

HAYASHI, H.; WATANABE, M.; OHUCHIDA, M.; INABA, H.; HIEI, Y.; YAMAMOTO, T.; MORI, M. Thermal expansion of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$. **Solid State Ion.**, v. 144, p. 301-313, 2001.

HROVAT, M.; BERNIK, S.; HOLC, J.; KOLAR, D.; DACAR, B. Preliminary data on subsolidus phase equilibria in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ and $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ systems. **J. Mater. Sci. Lett.**, v. 14, p. 1684-1687, 1995.

HROVAT, M.; BERNIK, S.; HOLC, J.; KUSCER, D.; KOLAR, D. Preliminary data on solid solubility between LaCrO_3 and LaFeO_3 or LaMnO_3 . **J. Mater. Sci. Lett.**, v. 16, p. 143-146, 1997.

JAIN, S.R.; ADIGA, K.C.; VERNEHER, R.P. A new approach to thermo chemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixture. **Combustion and Flame**, v. 40, p. 71-79, 1981.

JANNEY, M.A.; CALHOUN, C.L.; KIMREY, H.D. Microwave sintering of solid oxide fuel cell materials: zirconia-8 mol [percent] yttria. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 75, p. 341-346, 1992.

KOC, R.; ANDERSON, H.U. Effect of cation substitution on the thermal expansion coefficient of LaCrO_3 . **J. Mater. Sci. Lett.** v. 11, p. 1191-1192, 1992.

LINDEN, D. **Handbook of Batteries and Fuel Cells**. New York, N.Y.: McGraw-Hill Book Company, 1984.

LORETTO, M.H. **Electron Beam Analysis Of Materials**. London, England. Chapman & Hall, 1984.

MANOHARAN, S.S.; PATIL, K.C. Combustion synthesis of metal chromite powders. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 75, p. 1012-1015, Abr. 1992.

MECHANICAL and physical properties of lanthanum chromite - Lanterm Termokeramika. Disponível em: <http://www.lanterm.ru/nagrev3_e.shtml>. Acesso em: 3 jan. 2005.

MICROSCÓPIO eletrônico de varredura – Disponível em: <<http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm>>. Acessado em: 8 fev. 2005.

MINH, N.Q. Ceramic Fuel Cells. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 76, p. 563-588, 1993.

MORELLI, M.R.; DERBY, B.; BROOK, R.J. Combustion synthesis of LaCrO₃ powders. **Cerâmica**, v. 42 (276), p.435-438, Jul/Ago. 1996a.

MORELLI, M.R.; DERBY, B.; BROOK, R.J. Sintering of LaCrO₃. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 12º, 8-11 dez., 1996, Águas de Lindóia, S.P. **Anais...** p. 414-417, vol. 1, 1996b.

MORELLI, M.R.; DERBY, B.; BROOK, R.J. Sinterização de LaCrO₃ com adição de LaCoO₃. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 12º, 8-11 dez., 1996, Águas de Lindóia, S.P. **Anais...** p. 418-421, vol. 1, 1996c.

MORI, M.; YAMAMOTO, T.; ITOH, H.; WATANABE, T. Compatibility of alkaline earth metal (Mg, Ca, Sr)-doped lanthanum chromites as separators in planar-type high-temperature solid oxide fuel cells. **J. Mater. Sci.**, v. 32, p. 2423-2431, 1997.

MORI, M.; HIEI, Y.; SAMMES, N.M. Sintering behavior and mechanism of Sr-doped lanthanum chromites with A site excess composition in air, **Solid State Ion.**, v. 123, p. 103-111, 1999.

MORI, M.; HIEI, Y.; YAMAMOTO, T. Control of the thermal expansion of strontium-doped lanthanum chromite perovskites by B-site doping for high-temperature solid oxide fuel cell separators. **J. Am. Ceram.Soc.**, v. 84, p. 781-786, 2001.

MORI, M.; SAMMES, N.M. Sintering and thermal expansion characterization of Al-doped and Co-doped lanthanum strontium chromites synthesized by the Pechini method. **Solid State Ion.**, v. 146, p. 301-312, 2002.

MUKASYAN, A.S.; COSTELLO, C.; SHERLOCK, P.; LAFARGA, D.; VARMA, A. Perovskite membranes by aqueous combustion synthesis: synthesis and properties. **Sep. & Purif. Tech.**, v. 25, p. 117-126, 2001.

ORTHORHOMBIC perovskite structure, The - Blanka Magyari-Köpe. Disponível em: <<http://www.theophys.kth.se/~blanka/indexRes.html>>. Acesso em: 7 jan 2005.

OXIDE: CoO - Digitalfire Oxide Database. Disponível em: <<http://digitalfire.com/oxide/coo.htm>>. Acesso em: 10 jan. 2005.

PAULIK, S.W.; BASKARAN, S.; ARMSTRONG, T.R. Mechanical properties of calcium- and strontium- substituted lanthanum chromite. **J. Mater. Sci.**, v. 33, p. 2397-2404, 1998.

POSTEK, M.T.; HOWARD, K.S.; JOHNSON, A.H.; McMICHAEL, K.L. **Scanning Electron Microscopy - A Student's Handbook**. Michael Postek Jr. And Ladd Research Industries, Inc.; 1980.

RICCI, D.R.; AMBRÓZIO FILHO, F. Caracterização de pós utilizando-se métodos de determinação de tamanho médio de partículas. **Cerâmica**, v. 30 (180), p.337-346, DEZ., 1984.

RICHERSON, D., **Modern Ceramic Engineering, properties, processing and use in design**. 2.ed. Marcel Dekker, 1992.

SAKAI, N.; KAWADA, T.; YOKOKAWA, H.; DOKIYA, M.; KOJIMA, I. Liquid-phase-assisted sintering of calcium-doped lanthanum chromites. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 76, p. 609-616, 1993.

SAMMES, N.M.; RATNARAJ, R.; FEE, M.G. The effect of sintering on the mechanical properties of SOFC ceramic interconnect materials. **J. Mater. Sci.**, v. 29, p. 4319-4324, 1994.

SAMMES, N.M.; RATNARAJ, R. High temperature mechanical properties of La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Co_yO₃ for SOFC interconnect. **J. Mater. Sci.**, v. 30, p. 4523-4526, 1995.

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

SEGADÃES, A.M.; MORELLI, M.R.; KIMINAMI, R.G.A. Combustion synthesis of aluminium titanate. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 18, p. 771-781, 1998.

SEO, E.S.M.; YOSHITO, W.K.; USSUI, V.; LAZAR, D.R.R.; MELLO CASTANHO, S. R.H.; PASCHOAL, J.O.A. Influence of the starting materials on performance of high temperature oxide fuel cells devices. *Mater. Res.*, v. 7, p. 215-220, 2004.

SETZ, L.F.G.; LIMA, S.S.; MELLO CASTANHO, S.R.H. Influência da concentração de Sr e Co nas características dos pós de LaCrO₃. CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 47°, 15-18 Jun., 2003, João Pessoa, P.B. *Anais...* ref. 4-49, 2003.

SETZ, L.F.G.; LIMA, S.S.; OLIVEIRA, R.R.; MELLO CASTANHO, S.R.H. Influência das variáveis de processo nas características dos pós de LaCrO₃ dopado com Sr e Co obtidos por reação de combustão. CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 48°, 28 jun.-1° Jul., 2004, Curitiba, P.R. *Anais...* ref. 4-34, 2004.

SETZ, L.F.G.; MELLO CASTANHO, S.R.H. Influência das Adições de Sr e Co nas características do LaCrO₃ sinterizado. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 15°, 28 nov.-2 dez., 2004, Porto Alegre, R.S. *Anais...* ref. 825, 2004.

SFEIR, J. LaCrO₃-based anodes: stability considerations. *J. Power Sources*, v. 118, p. 276-285, 2003.

SIMNER, S.; HARDY, J.; STEVENSON, J.; ARMSTRONG, T. Sintering mechanisms in strontium doped lanthanum chromite. *J. Mater. Sci.*, v. 34, p. 5721-5732, 1999.

SIMNER, S.; HARDY, J.; STEVENSON, J.; ARMSTRONG, T. Sintering of non-stoichiometric strontium lanthanum chromite. *J. Mater. Sci. Lett.*, v. 19, p. 863-865, 2000a.

SIMNER, S.P.; HARDY, J.S.; STEVENSON, J.W.; ARMSTRONG, T.R. Sintering of lanthanum chromite using strontium vanadate. *Solid State Ion.*, v. 128, p. 53-63, 2000b.

SOUSA, V.C. *Síntese de pós por reação de combustão para a obtenção de varistores de ZnO*. 2000. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de São Carlos, São Paulo.

STEVENSON, J.W.; HALLMAN, P.F.; ARMSTRONG, T.R. Sintering behavior of doped lanthanum and yttrium manganite. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 78, p. 507-512, 1995.

SUDA, E.; PACAUD, B.; SEGUELONG, T.; TAKEDA, Y. Sintering characteristics and thermal expansion behaviour of Li-doped lanthanum chromite perovskites

depending upon preparation method and Sr doping. *Solid State Ion.*, v. 151, p. 335-341, 2002.

TAI, L.W.; LESSING, P.A. Tape casting and sintering of strontium-doped lanthanum chromite for a planar solid oxide fuel cell bipolar plate. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 74, p. 155-160, 1991.

VAN VLACK, L.H. *Princípios de Ciência dos Materiais*. 7ª reimpressão, São Paulo, S.P.: Editora Edgard Blücher LTDA, 1985.

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

WELLER, M.T. *Inorganic Materials Chemistry*. v. 23, New York, N.Y.: Oxford University Press, Inc., 1994.

WENDT, H.; LINARDI, M.; ARICÓ, E.M. Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. *Quim. Nova*, v. 25, n. 3, p. 470-476, 2002.

ZHU, W.Z.; DEEVI, S.C. Development of interconnect materials for solid oxide fuel cells. *Mater. Sci. Eng. A*, v. 348, p. 227-243, 2003.

ZUPAN, K.; KOLAIR, D.; MARINŠEK, M. Influence of citrate-nitrate reaction mixture packing on ceramic powder properties. *J. Power Sources*, v. 86, p. 417-422, 2000.

ZUPAN, K.; MARINŠEK, M.; PEJOVNIK, J.; ZORE, K. Combustion synthesis and the influence of precursor packing on the sintering properties of LCC nanopowders. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 24, p. 1935-1939, 2004.