

HAMILTON PEREZ SOARES CORRÊA

Análise do LaCrO_3 dopado com Sr e Co, preparados via reação de combustão, utilizando difração de raios X com aplicação do Método de Rietveld

Araraquara
2007

HAMILTON PEREZ SOARES CORRÊA

Análise do LaCrO_3 dopado com Sr e Co, preparados via reação de combustão, utilizando difração de raios X com aplicação do Método de Rietveld

Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química

Orientador: Prof. Dr. Carlos de Oliveira Paiva Santos
Co-orientadora: Prof.^a Dr.^a Sonia R. H. de Mello Castanho

Araraquara
2007

Ao meu filho Miguel e minha esposa Bel.
Aos meus familiares e amigos.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Marcílio e Maria, pelo amor deles, e a mim, por ter conseguido vencer muitos obstáculos para chegar até aqui.

Ao orientador Prof. Dr. Carlos O. Paiva-Santos, pela paciência, apoio e orientação durante todo o desenvolvimento do trabalho.

À co-orientadora Dr.^a Sonia R. H. de Mello-Castanho, pela acolhida, apoio, co-orientação e por disponibilizar as condições para que fosse possível a síntese e sinterização dos materiais.

À minha esposa, por toda paciência, carinho, dedicação e pelas preciosas contribuições para a conclusão da tese. À minha sogra, Marita, pelo carinho e atenção nas horas mais difíceis. Aos meus amigos Marcos e Luis, por tudo que eles representam como pessoas e profissionais.

Ao Luiz Fernando Setz, como pessoa, pela amizade e companheirismo, como profissional, pela ajuda na obtenção dos materiais.

Aos amigos do laboratório de raios X, pela convivência agradável: Neide, Selma, Vegner, Márcio, Daniela, Graça, Mírzia e a todos que nele passaram. Aos amigos do IPEN, pela acolhida e convivência agradável: AC, Chiba, Reinaldo, Marcão, Egberto, Ana e a todos que por ventura tenha esquecido.

Ao Instituto de Química da UNESP de Araraquara e ao IPEN de São Paulo, pelas instalações e disponibilidade de pessoal para a execução deste trabalho. Aos professores do departamento de Física da UFMS, pelo apoio na disponibilidade dos laboratórios de preparação e medidas térmicas.

À Capes, pela concessão da bolsa de doutorado, que sem ela este trabalho seria de difícil realização.

“Eu
Gostaria
de ser
lembrado
como
alguém
que amou
o mundo,
as pessoas,
as árvores,
os bichos,
a terra,
a água,
a vida.”

(Paulo Freire)

RESUMO

Neste trabalho, são apresentados os resultados da síntese, sinterização e caracterização dos óxidos de composição nominal $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{Cr}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ (para $y = 0,05$; $0,08$ e $0,10$), obtidos via reação de combustão, utilizando nitratos como materiais de partida e uréia como combustível. Estes óxidos foram produzidos por pesquisadores do IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares), no CCTM (Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais), para uso em células a combustível de óxidos sólidos (SOFC). Os produtos de síntese e sinterização são caracterizados estruturalmente utilizando difração de raios X (DRX) com aplicação do Método de Rietveld. Além disto, são feitas caracterização morfológica por MEV, medida de expansão térmica e de resistividade elétrica AC, por método da sonda quatro pontos (ou de quatro terminais). As propriedades apresentadas pelos materiais estudados são comparadas com as especificações exigidas para a aplicação como interconector em SOFC, o que significa: um material que permita a produção de corpos cerâmicos de alta densidade (acima de 95% de densificação), com coeficiente de expansão o mais próximo possível do valor de referência para as SOFC ($10,5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) e com boa propriedade de transporte de carga (condutividade eletrônica maior que $1,0 \text{ S.cm}^{-1}$). As comparações mostraram que as composições contendo a dopagem com 5% e 8% de Co em mol apresentam potencial de uso promissor como interconector em SOFC.

Palavras-chaves: difração de raios X; método de Rietveld; estrutura cristalina; cromito de lantânio; SOFC

ABSTRACT

The results of the synthesis, sintering and characterization of oxides of nominal composition $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{Cr}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ (with $y = 0.05, 0.08$ and 0.10), obtained via combustion synthesis, using nitrates as reagents and urea as fuel, are presented. The oxides were produced by researchers from IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares), at CCTM (Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais), aiming at their use in solid oxide fuel cells (SOFC). The synthesis and sintering products are analyzed by means of X-ray diffraction (DRX) and the Rietveld Method. Further, morphological SEM (scanning electron microscopy) analysis, thermal expansion and AC electric resistivity, through the 4-point (or 4-terminal) method, are performed. The properties presented by the investigated materials are compared to the specifications needed to their use as interconnect component in SOFC, namely, a material which allows the production of high density ceramics (densification above 95%), with expansion coefficient as closest as possible to the reference value for SOFC ($10.5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) and good charge transport property (electric conductivity above 1.0 S.cm^{-1}). The comparisons indicate that the compositions containing 5% and 8% of Co-doping in mol represent promising materials for use as interconnect component in SOFC.

Keywords: X-ray diffraction; Rietveld method; crystal structure; lanthanum chromite; SOFC

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura do LaCrO_3 ortorrômbica, grupo espacial $Pnma$, do tipo “perovskita distorcida”.	20
Figura 2: Representação esquemática da estrutura perovskita.	21
Figura 3: Padrões de difração de raios X com diferentes temperaturas para LaCrO_3 , medidas com DSC-XRD simultâneos.	22
Figura 4: Variantes observadas para os cromitos de lantânio: a) ortorrômbica (representado com os eixos orientados na convenção $Pnma$), romboédrica (representado pela cela unitária não-primitiva hexagonal ($R\bar{3}cH$)) e cúbica ($Pm-3m$).	23
Figura 5: Representação de uma microestrutura típica composta de grãos e poros.	25
Figura 6: Densidade relativa do $\text{La}_{1-x}\text{AE}_x\text{CrO}_3$ após aquecimento a 1600°C por 20 h em atmosfera oxidante.	27
Figura 7: Curvas de DTA e TGA para $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CrO}_3$ indicando o “melting” do SrCrO_4 em 1256°C .	28
Figura 8: Densidade relativa para $(\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15})_x\text{CrO}_3$ ($0,95 \leq x \leq 1,05$) após aquecimento até 1650°C por 2 h em atmosfera oxidante.	28
Figura 9: Densidade relativa do $\text{La}_{0,9}\text{AE}_{0,1+\gamma}\text{CrO}_3$, após aquecimento a 1600°C por 20 h em atmosfera oxidante.	29
Figura 10: Expansão térmica linear para o cromito de lantânio dopado com Sr, Ca, e Mg, da temperatura ambiente até 1000°C , em atmosfera oxidante.	32
Figura 11: A não estequiometria do $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{CrO}_{3-\delta}$ (LSC20) e $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{Cr}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCV) a 1000°C .	36
Figura 12: Condutividade elétrica a 1000°C do $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0,1; 0,2$ e $0,3$).	36
Figura 13: A dependência na temperatura de $\sigma \propto \Delta$ em ar e $\bullet \blacktriangle \blacksquare$ em H_2 ($p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-19}$ atm) para $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0,1 \circ \bullet; 0,2 \Delta \blacktriangle$ e $0,3 \square \blacksquare$).	37
Figura 14: Condutividade do cromito de lantânio dopado com Sr em ar a 1000°C .	38
Figura 15: Condutividade do cromito de lantânio dopado com Ca em ar a 1000°C .	38
Figura 16: Fator de espalhamento (parte real) do Cr e Co para a radiação de cobre.	38
Figura 17: Fator de espalhamento (parte real) do Cr e Co para a radiação de crômio.	45
Figura 18: Representação de um gráfico de Rietveld obtido durante um refinamento.	46
Figura 19: Desenho esquemático da coluna do MEV.	48
Figura 20: Curva da variação da energia potencial (U) em função da distância interatômica (r).	49
Figura 21: Esquema representativo do sistema usado para medir resistência AC em função da temperatura, na frequência de 43 Hz .	50
Figura 22: Aspecto de esponja das amostras: (a) LCSr5 (escala $200\text{ }\mu\text{m}$) e (b) LC (escala $2\text{ }\mu\text{m}$).	53
Figura 23: Aspecto de esponja das amostras: (a) LC (escala $1\text{ }\mu\text{m}$) e (b) LCCo20 (escala $2\text{ }\mu\text{m}$).	53

Figura 24: Partículas aciculares presentes na amostra LCSr20.	54
Figura 25: Regiões com crescimento orientado presentes na: (a) na amostra LCCo20 e (b) na amostra LCCo30, em que se observa o aparecimento de placas formadas por finas partículas.	54
Figura 26: Micrografias da amostra LS20CCo8: (a) escala 1 μm e (b) escala 200 nm.	55
Figura 27: Difratograma obtido com radiação de cobre para a amostra LC.	58
Figura 28: Detalhes dos picos dentro do intervalo 2θ de 22° a 42° no difratograma da amostra LC, indicando a presença das fases LaCrO_3 e LaCrO_4 .	58
Figura 29: Gráfico de Rietveld do ajuste com a radiação de cobre para a amostra LC.	60
Figura 30: Difratogramas obtidos com radiação de cobre para a série LCCo.	61
Figura 31: Gráfico de Rietveld do ajuste com a radiação de cobre para as amostras: a) LCCo10, b) LCCo20 e c) LCCo30.	63
Figura 32: Gráfico de Rietveld do ajuste com a radiação de cromo para as amostras: a) LCCo10, b) LCCo20 e c) LCCo30.	64
Figura 33: Volume da cela unitária em função da concentração de Co, para a série LCCo.	66
Figura 34: Representação da cela unitária para a simetria ortorrômbica vista: a) na direção do eixo a e b) na direção do eixo b .	67
Figura 35: Difratogramas obtidos com radiação de cobre para a série LCSr.	69
Figura 36: Detalhes dos picos dentro do intervalo 2θ de 21° a 37° no difratograma da amostra LCSr10, indicando a presença das fases LaCrO_3 , LaCrO_4 e SrCrO_4 .	69
Figura 37: Gráfico de Rietveld do ajuste com a radiação de cobre para as amostras: a) LCSr5, b) LCSr10, c) LCSr15 e d) LCSr20.	71
Figura 38: Difratogramas obtidos com radiação de cobre para a série LS20CCo.	74
Figura 39: Detalhes dos picos dentro do intervalo 2θ de 21° a 34° no difratograma da amostra LS20CCo10, indicando a presença de cinco fases.	74
Figura 40: Gráfico de Rietveld do ajuste com a radiação de cobre para as amostras: a) LS20CCo5, b) LS20CCo8 e c) LS20CCo10.	76
Figura 41: Micrografias obtidas a partir das superfícies das pastilhas: (a) LS10CCo8P e (b) LS20CCo10P.	79
Figura 42: Difratogramas das pastilhas da série LS20CCo, obtidos com radiação de cromo.	80
Figura 43: Detalhe dos picos dentro do intervalo 2θ de 34° a 65° , no difratograma da amostra LS20CCo5P, obtido com a radiação de cromo.	81
Figura 44: Gráfico de Rietveld do ajuste com a radiação de cromo para as amostras: a) LS20CCo5P, b) LS20CCo8P e c) LS20CCo10P.	82
Figura 45: Difratogramas das amostras LS20CCo8 obtidos com radiação de cobre, para as quatro diferentes concentrações de combustível.	88

Figura 46: Detalhes dos difratogramas das fases presentes nas amostras: a) LS20CCo8(1:5) e b)LS20CCo8(1:6).	89
Figura 47: Gráfico de Rietveld do ajuste com a radiação de cobre para as amostras: a) LS20CCo8(1:5) e b) LS20CCo8(1:6).	90
Figura 48: Densidade relativa da $\text{La}_{1-x}\text{AE}_x\text{CrO}_3$ tratado a 1600 °C por 20 h em ar, com a inclusão do resultado obtido para LS20CCo8P(1:5).	93
Figura 49: Difratogramas das pastilhas LS20CCo5P(1:5) e LS20CCo8P(1:5), medidas realizadas com radiação de cobre.	94
Figura 50: Difratogramas das pastilhas LS20CCo5P(1:5) e LS20CCo8P(1:5), medidas realizadas com radiação de cromo.	95
Figura 51: Gráfico de Rietveld das pastilhas LS20CCo5P(1:5) para medidas realizadas com radiação de: a) cobre e b) cromo.	96
Figura 52: Gráfico de Rietveld das pastilhas LS20CCo8P(1:5) para medidas realizadas com radiação de: a) cobre e b) cromo.	97
Figura 53: Micrografias (MEV) obtidas para a pastilha LS20CCo5P(1:5): a) aumento de 1500X e b) aumento de 5000X.	98
Figura 54: Micrografias (MEV) obtidas para a pastilha LS20CCo8P(1:5): a) aumento de 1500X e b) aumento de 5000X.	98
Figura 55: Gráfico de expansão térmica para as pastilhas LS20CCo5P e LS20CCo8P.	99
Figura 56: Resistividade como função da Temperatura para as amostras LS20CCo5P(1:5) e LS20CCo8P(1:5).	100
Figura 57: $\ln(\sigma T)$ vs $\frac{1}{T}$ para as amostras LS20CCo5P(1:5) e LS20CCo8P(1:5).	100

LISTA DE TABELA

Tabela 1: Tipos e Mecanismos de sinterização.	26
Tabela 2: Propriedades físicas e mecânicas do cromito de lantânio.	30
Tabela 3: Variação do CET em função de Y para $\text{LaCr}_{1-Y}\text{Co}_Y\text{O}_3$, em atmosfera oxidante (250 a 1100 °C).	31
Tabela 4: Coeficientes de expansão térmica linear (CET), para diferentes composições de cromito de lantânio dopado, em atmosfera oxidante (50 a 1000 °C).	33
Tabela 5: Representação das composições estudadas com sua formulação e nomenclatura.	41
Tabela 6: Representação das amostras de diferentes relações de uréia e suas nomenclaturas.	42
Tabela 7: Valores de área superficial obtidos para o LC, as séries LCCo e LCSr.	55
Tabela 8: Valores de área superficial obtidos para a série LS20CCo antes e depois da moagem..	56
Tabela 9: Resultado da quantificação das fases presentes na amostra LC.	59
Tabela 10: Parâmetros estruturais refinados para a fase LaCrO_3 presente na amostra LC.	60
Tabela 11: Resultado da quantificação das fases presentes nas amostras da série LCCo.	65
Tabela 12: Parâmetros estruturais obtidos para LaCrO_3 dopado presentes na série LCCo.	65
Tabela 13: Parâmetros geométricos obtidos para a fase LaCrO_3 ortorrômbico da série LCCo.	67
Tabela 14: Análise do tamanho médio de cristalito para a série LCCo.	68
Tabela 15: Resultado da quantificação das fases presentes nas amostras da série LCSr.	72
Tabela 16: Parâmetros estruturais obtidos para LaCrO_3 dopado presentes na série LCSr.	72
Tabela 17: Análise anisotrópica de tamanho de cristalito para a série LCSr.	73
Tabela 18: Resultado da quantificação das fases presentes nas amostras da série LS20CCo.	76
Tabela 19: Parâmetros estruturais refinados e composição do LaCrO_3 dopado presentes na série LS20CCo.	77
Tabela 20: Análise anisotrópica de tamanho de cristalito para a série LS20CCo.	77
Tabela 21: Densidade relativa a verde (%) das pastilhas da série LS20CCo.	78
Tabela 22: Densidade das pastilhas sinterizadas da série LS20CCo.	79
Tabela 23: Resultado da quantificação das fases presentes nas pastilhas da série LS20CCo.	83
Tabela 24: Parâmetros estruturais refinados e composição do LaCrO_3 dopado presentes nas pastilhas da série LS20CCo.	83
Tabela 25: Densidade relativa das pastilhas da série LS20CCo.	83

Tabela 26: Coeficiente de expansão térmica (CET) obtido no intervalo de temperatura de 250 a 1000 °C, em atmosfera oxidante.	84
Tabela 27: Valores de área de superfície para as amostras com relações de uréia (1:3), (1:5) e (1:6).	87
Tabela 28: Resultado da quantificação das fases presentes nas amostras LS20CCo8(1:5) e LS20CCo8(1:6).	91
Tabela 29: Densidade relativa a verde das amostras LS20CCo8(1:5) e LS20CCo8(1:6).	91
Tabela 30: Densidade relativa das pastilhas LS20CCo8P(1:5) e LS20CCo8P(1:6).	92
Tabela 31: Resultado da quantificação das fases presentes nas amostras LS20CCo5P(1:5) e LS20CCo8P(1:5).	97
Tabela 32: Densidades das pastilhas LS20CCo5P(1:5) e LS20CCo8P(1:5).	98

LISTA DE ABREVIATURAS

AC	Alternating Current
AT	alcalinos terrosos
CCTM	Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais
CET	coeficiente de expansão térmica
CFC	cúbica de face centrada
CNEN	Comissão Nacional de Energia Nuclear
DRX	Difração de Raios X
DSC-XRD	Differential Scanning Calorimeter and X-Ray Diffraction
DTA	Differential Thermal Analysis
EDS	Energy Dispersive Spectrometer
GSAS	General Structure Analysis System
ICDD	International Centre for Diffraction Data
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MHD	Magneto Hydro Dynamic
P&D	Pesquisa e Desenvolvimento
S_{BET}	área de superfície específica
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
TC	tamanho de cristalito
$TC_{\perp}$	tamanho de cristalito perpendicular ao eixo de anisotropia
$TC_{\parallel}$	tamanho de cristalito paralelo ao eixo de anisotropia
TGA	Thermogravimetric Analysis
YSZ	Yttria-Stabilized Zirconia

LISTA DE SÍMBOLOS

s	fator de tolerância para estabilidade da estrutura.
r_A	raio iônico do íon A.
r_B	raio iônico do íon B.
r_O	raio iônico do íon O^{2-} .
V_{La}''	vacâncias de La.
V_{Cr}''	vacâncias de Cr.
$V_O^{\circ\circ}$	vacância de oxigênio.
O_O^x	oxigênio localizado em seu sítio regular.
Cr_{Cr}^x	crômio localizado em seu sítio regular.
h°	vazio eletrônico (buraco).
P_{O_2}	pressão parcial de O_2 .
σ	condutividade elétrica.
ρ	resistividade elétrica.
k_B	constante de Boltzmann.
U^a	energia de ativação para o salto na banda de condução.
F_K	fator de estrutura de k-ésima reflexão de Bragg.
α	coeficiente de expansão térmica linear.
Z	número de fórmulas por cela unitária.
V_{CU}	volume da cela unitária.
ρ_x	densidade calculada com base no volume e massa da cela unitária.
ρ	densidade média ponderada da amostra ($= \Sigma(\%massa * \rho_x)/100$).
$R_{wp}, R_{exp}, R_F, R_{Bragg}, S (= \sqrt{\chi^2})$	índices de qualidade do refinamento.

1. INTRODUÇÃO	16
1.1. Cromito de lantânio: sua importância e os desafios tecnológicos	16
1.2. Objetivos	17
1.3. Organização do trabalho	18
2. CROMITO DE LANTÂNIO: CONSIDERAÇÕES GERAIS	20
2.1. Estrutura cristalina.....	20
2.2. Métodos de síntese	23
2.3. Sinterização.....	25
2.4. Alteração nas propriedades físicas do cromito de lantânio com o uso de dopantes.....	29
2.4.1. Influência na expansão térmica.....	31
2.4.2. Influência na propriedade de transporte de carga.....	33
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	39
3.1. Materiais	39
3.2. Método de preparação.....	40
3.2.1. Preparação dos materiais: 1ª etapa	40
3.2.2. Preparação dos materiais: 2ª etapa	42
3.3. Métodos de caracterização.....	44
3.3.1. Superfície específica (S_{BET})	44
3.3.2. Difratomia de raios X.....	44
3.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	47
3.3.4. Expansão térmica (Dilatometria).....	48
3.3.5. Medidas de transporte: resistência elétrica AC.....	49
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO: 1ª PARTE	53
4.1. Caracterização dos pós de cromito de lantânio puro e dopado.....	53
4.1.1. Microscopia eletrônica de varredura.....	53
4.1.2. Medida da área de superfície específica (S_{BET})	55
4.1.3. Análise por difração de raios X	56
4.1.3.1. Resultado de drx para amostra LC	57
4.1.3.2. Resultado de drx para a série LCCo	61
4.1.3.3. Resultado de drx para a série LCSr	68
4.1.3.4. Resultado de drx para a série LS20CCo.....	73
4.2. Caracterização das pastilhas sinterizadas da série LS20CCo.....	78
4.2.1. Análise da difração de raios X.....	80
4.2.2. Medida de expansão térmica	84
4.3. Conclusão parcial das atividades realizadas na 1ª etapa.....	85
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO: 2ª PARTE	87
5.1. Influência da concentração de combustível na síntese e sinterização do LS20CCo8.....	87
5.1.1. Análise das amostras LS20CCo8(1:3), LS20CCo8(1:5) e LS20CCo8(1:6).....	87
5.1.2. Análise das pastilhas LS20CCo8P(1:5) e LS20CCo8P(1:6).	91

5.2.	Sinterização de corpos cerâmicos de alta densidade a partir dos pós das amostras LS20CCo5(1:5) e LS20CCo8(1:5).....	94
5.3.	Propriedade de transporte das pastilhas LS20CCo5P(1:5) e LS20CCo8P(1:5).....	99
6.	CONCLUSÕES	103
7.	REFERÊNCIAS	105

1. INTRODUÇÃO

1.1. CROMITO DE LANTÂNIO: SUA IMPORTÂNCIA E OS DESAFIOS TECNOLÓGICOS

O cromito de lantânio (LaCrO_3) é um material cerâmico de propriedades refratárias com potencial de uso em catalisadores para queima de combustíveis (Russo et al., 2005; Biamino et al., 2005), sensor de NO_x em alta temperatura (West et al., 2005) e, quando confeccionado de forma apropriada, partes de dispositivos onde são necessárias a resistência mecânica e a estabilidade química em altas temperaturas. Nesta última categoria encontram-se: invólucro para plasma nos geradores magneto-hidrodinâmicos (MHD) (Mohan & Sivan, 1994; Sakai & Stolen, 1995), resistências para fornos de alta temperatura (Ichinose et al., 1997; Yamazaki et al., 2000; Setz, 2005), ânodo (Sfeir et al., 1999 e 2001; Sfeir, 2003; Vashook, 2004) e interconector em células a combustível de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cell – SOFC*)* (Minh, 1993 e 2004; Badwal, 2001; Fergus, 2004; Jiang et al., 2005).

Os **geradores magneto-hidrodinâmicos (MHD)** são dispositivos capazes de converter energia térmica ou energia cinética diretamente em eletricidade, a partir da movimentação de um plasma em seu interior (Mohan & Sivan, 1994; Sakai & Stolen, 1995). Para que se forme o plasma são necessárias temperaturas superiores a 2.000 K, o que exige o uso do cromito de lantânio como invólucro para o plasma nos geradores **MHD**, por suportar elevadas temperaturas de operação, além de coletar e conduzir a eletricidade gerada pela movimentação do plasma no sistema.

Quando utilizado como **resistência em fornos de alta temperatura** (até 1800 °C), o cromito de lantânio é adequado porque apresenta alta resistência mecânica, grande eficiência elétrica e estabilidade química em ambientes oxidantes e redutores (Carbolite, 2007; Burntstone, 2007).

As propriedades físico-químicas dos cromitos de lantânio são investigadas, quando dopados com Ca, Sr, Mg, Fe, Ni e Co, entre outros, para o uso como **ânodo alternativo** ao cermet **Ni-YSZ**, na oxidação direta do metano em **SOFC** (Sfeir et al., 2001). Até o momento, este material tem apresentando algumas desvantagens, tais como interação com o eletrólito e reduzida atividade catalítica, entre outras. No entanto, com o desenvolvimento de novos eletrólitos alternativos (céria-gadolínia) e a redução na temperatura de operação da **SOFC**, cresce o interesse neste material para uso em ânodo (Vashook, 2004).

* Para detalhes sobre célula a combustível de óxidos sólidos (SOFC), ver Anexo.

Como **interconector em SOFC**, o cromito de lantânio tem apresentado sua aplicação mais nobre. Quando **dopado**, este material cumpre a maioria dos requisitos exigidos para uso como interconector, ou seja, **alta resistência mecânica, estabilidade química em ambientes oxidantes e redutores, condutividade elétrica adequada (tipo *p*), baixa condutividade iônica e coeficiente de expansão térmica próximo aos dos outros componentes da SOFC** (Fergus, 2004). Todavia, a sua utilização em maior escala ainda encontra algumas **barreiras tecnológicas**, entre elas a **elevada temperatura e longo tempo de sinterização** (próximo de 1800 °C e em torno de 10 horas, respectivamente), **difículdade na obtenção de corpos cerâmicos densos e de baixa condutividade térmica** (menor que $5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ – Badwal, 2001 e Zhu & Deevi, 2003), entre outros. Além disso, para aplicações como interconector há outro complicador: o comportamento de expansão térmica é diferente quando opera em ambientes oxidantes e redutores (Mori et al., 1997, 2001 e Badwal, 2001), o que leva à ocorrência de deformações durante aquecimento da célula, causando falhas e rupturas dos *stacks*. Adiciona-se a esses problemas a desvantagem do alto custo associado à sua produção (Badwal, 2001 e Zhu & Deevi, 2003).

Apesar dessas dificuldades, dentre os materiais disponíveis para a confecção de interconectores para uso em Células a Combustível de Óxido Sólido (***Solid Oxide Fuel Cell* – SOFC**), o cromito de lantânio dopado é ainda o material mais indicado. Por este motivo, dominar as técnicas de produção, processamento e caracterização do cromito de lantânio é de fundamental importância para a pesquisa e desenvolvimento (**P&D**) de pilhas a combustível, o que constitui ponto estratégico para o desenvolvimento tecnológico e auto-suficiência energética de nosso país.

Seguindo uma tendência mundial, em 1998, o **IPEN** (*Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares*) – CNEN/SP iniciou uma nova frente de estudos na área de fontes energéticas eficientes e de baixo impacto ambiental, escolhendo o estudo e desenvolvimento de sistemas associados à tecnologia de células a combustível. Os estudos inicialmente foram focados na área de materiais, valendo-se da experiência no desenvolvimento da área nuclear acumulada durante seus cinquenta anos de existência. Este programa de **P&D** em célula a combustível atua em três grandes áreas, sendo uma delas a **SOFC**.

1.2. OBJETIVOS

Dentre as complexas competências necessárias para o desenvolvimento do conhecimento e da tecnologia de fabricação de células a combustível do tipo **SOFC** e seus componentes, o

objetivo maior deste trabalho é contribuir para o desenvolvimento de um material adequado para o uso como interconector em células a combustível do tipo **SOFC**.

Neste contexto, o objetivo específico deste trabalho é a síntese, sinterização e caracterização dos óxidos com composição nominal $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{Cr}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ (para $y = 0,05; 0,08$ e $0,10$), obtidos via reação de combustão. Estes óxidos foram produzidos com a colaboração de Luiz Fernando Setz, sob a orientação da prof.^a Dr.^a Sônia R. H de Mello Castanho, do **IPEN** (*Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares*), no **CCTM** (*Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais*), para uso em *células a combustível de óxidos sólidos (SOFC)*. Os produtos de síntese e sinterização foram caracterizados estruturalmente através da difração de raios X (**DRX**) utilizando o **Método de Rietveld**. Além disto, foram feitas caracterização morfológica por **MEV** e medidas de expansão térmica e de resistividade elétrica **AC**, por método da sonda quatro pontos (ou de quatro terminais).

Finalmente, as propriedades apresentadas pelos materiais estudados foram comparadas com as especificações exigidas para a aplicação como interconector em **SOFC**. Um material com este **potencial de uso** deve apresentar alta densificação, coeficiente de expansão próximo ao valor de referência[†] e boa propriedade de transporte de carga (com condutividade eletrônica superior a $1,0 \text{ S.cm}^{-1}$) (Fergus, 2004).

1.3. ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

No Capítulo 2 apresenta-se uma descrição dos aspectos estruturais e das propriedades físicas, térmicas e de transporte de carga, do cromito de lantânio, juntamente com um breve resumo discutindo sobre o estado da arte na síntese e na sinterização em ambientes oxidantes, **com ênfase na importância da caracterização cristalográfica** para a obtenção de materiais adequados e potencialmente aplicáveis.

No Capítulo 3 encontra-se uma descrição dos procedimentos experimentais adotados na síntese e processamento dos pós e as técnicas utilizadas para caracterização (Difração de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura, Expansão Térmica, Resistividade Elétrica **AC** e Área de Superfície Específica) dos materiais. Ao se descrever o procedimento adotado para a síntese e processamento dos pós, teve-se o cuidado em transcrevê-lo em duas etapas: na primeira etapa é apresentado o procedimento adotado, até aquele momento, pelos pesquisadores do **CCTM** na produção do cromito de lantânio, assim como a caracterização

[†] Em geral, o componente utilizado como referência para as **SOFC** é YSZ (zircônia estabilizada com ítria, material utilizado para a confecção do eletrólito) que possui coeficiente de expansão térmica em torno de $10,5 \times 10^{-6} (\text{°C}^{-1})$ (Zhu & Deevi, 2003 e Minh, 1993).

cristalográfica, e na segunda etapa um novo procedimento é proposto, baseado nos resultados das conclusões obtidas na primeira etapa do trabalho. Nesta perspectiva, além da contribuição para o estudo e caracterização das propriedades do cromito de lantânio dopado[‡], este trabalho colabora também no diagnóstico dos problemas de síntese e processamento encontrados pelos pesquisadores do CCTM, sugerindo soluções visando à produção de materiais com propriedades otimizadas.

A parte de “Resultados e Discussão” é apresentada em dois capítulos. No Capítulo 4, encontram-se os resultados preliminares para dois diferentes estudos: a influência dos dopantes Sr e Co na qualidade dos pós e a influência dos dopantes na qualidade das pastilhas sinterizadas. No Capítulo 5, encontra-se um estudo sobre a influência da concentração do combustível na qualidade dos pós e pastilhas e a proposta de um novo procedimento otimizado, de síntese e processamento, que permite produzir pós de melhor qualidade e sinterização de corpos cerâmicos de cromito de lantânio com alta densidade.

No Capítulo 6, os resultados são sumarizados e as conclusões são apresentadas, ressaltando-se as contribuições geradas por este trabalho no sentido da adequação dos procedimentos de síntese à otimização dos materiais-produtos, com ênfase principalmente na importância de uma análise adequada dos resultados de difração de raios X. Como encerramento do capítulo, juntamente com outras possíveis colaborações, trabalhos futuros são indicados.

[‡] Neste texto, será usado o termo “**dopado**” como tradução literal do inglês “*doped*”, usado internacionalmente na literatura, apesar de neste caso tratar-se, mais propriamente, de espécies atômicas adicionadas ou substituídas.

2. CROMITO DE LANTÂNIO: CONSIDERAÇÕES GERAIS

2.1. ESTRUTURA CRISTALINA

Os primeiros estudos que reportam a estrutura cristalina do cromito de lantânio (LaCrO_3) datam de 1943 e 1954, por Naray-Szabo e por Wold & Ward, respectivamente. Em ambos os trabalhos, os autores admitem para o composto uma estrutura cúbica do tipo perovskita, grupo espacial $Pm\bar{3}m$, com parâmetro de rede de aproximadamente 3,90 Å. Em 1977, por difração de nêutrons, Khattak & Cox verificaram que o LaCrO_3 , à temperatura ambiente, apresenta uma estrutura ortorrômbica, grupo espacial $Pnma$ [§], com parâmetros de rede 5,475 Å, 7,754 Å e 5,513 Å (Figura 1). Diversos autores (Taguchi et al., 1995 e 1999; Sakai et al., 1996; Oikawa et al., 2000; Hashimoto et al., 2000) se referem ao LaCrO_3 como um composto que apresenta, à temperatura ambiente, uma estrutura do tipo perovskita distorcida.

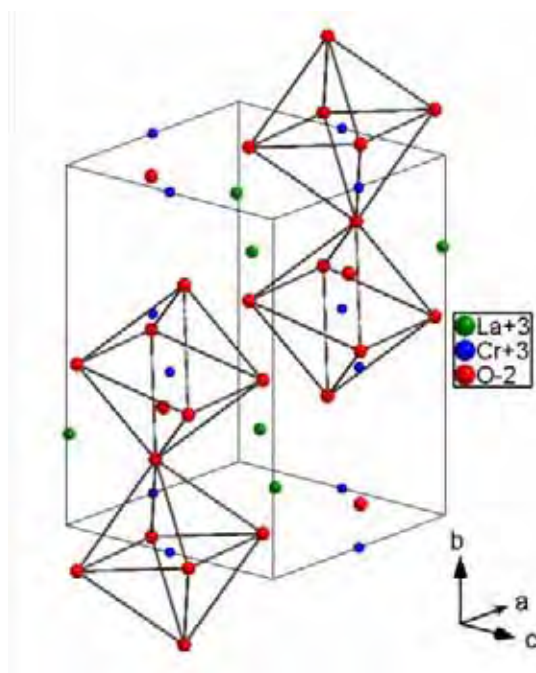


Figura 1: Estrutura do LaCrO_3 ortorrômbica, grupo espacial $Pnma$, do tipo “perovskita distorcida”.

Hoje é de conhecimento que muitos compostos ternários ABO_3 , cujos cátions A e B (Figura 2) diferem consideravelmente no tamanho, podem cristalizar-se na estrutura perovskita. Esta estrutura pode ser considerada uma estrutura derivada da estrutura cúbica de face centrada (CFC), onde os cátions maiores (A) e os átomos de oxigênio (O) juntos formam um reticulado do tipo CFC. Por outro lado, os cátions menores (B) ocupam os centros da estrutura CFC.

[§] Pode também ser representado pelo seu enantimorfo $Pbnm$ (Zaitseva et al, 1977).

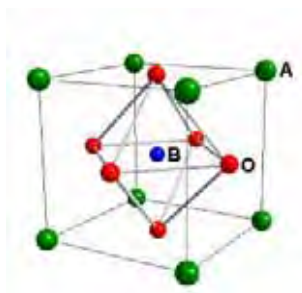


Figura 2: Representação esquemática da estrutura perovskita.

O átomo A , tipicamente um elemento terra rara ou alcalino terroso, sendo o maior dos átomos, será responsável pelo tamanho total da estrutura ABO_3 (CFC). O átomo B , tipicamente um metal de transição, terá a posição mais provável no centro do octaedro de oxigênios. No entanto, há estruturas em que as posições de mínima energia ocorrem descentralizadas do octaedro original (Chiang et al., 1997).

Na representação ideal de simetria cúbica, o cátion maior A se localiza nos vértices, o cátion menor B se localiza no centro e os oxigênios, nos centros das faces. A distância entre o íon A e o oxigênio é igual à distância entre o íon B e o oxigênio multiplicada por um fator $\sqrt{2}$. Nesta configuração, os sítios A , B e O na estrutura perovskita apresentam números de coordenação 12, 6 e 6, respectivamente. Usando o modelo de empacotamento geométrico e considerando todos os íons como esferas rígidas, o seguinte fator de tolerância foi proposto por Goldshmidt, para a estabilidade desta estrutura ternária (Ramadass et al., 1978):

$$s = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}, \quad (1)$$

sendo r_A , r_B e r_O os raios iônicos dos íons A , B e O^{2-} , respectivamente.

Para uma estrutura perovskita ideal, $s = 1$, sendo a estrutura cúbica (Figura 2). No entanto, se $s \neq 1$, tensões elásticas tenderão a distorcer a estrutura perovskita ideal, geralmente sob a forma de rotações dos octaedros de oxigênio (Figura 1). Dependendo dos eixos em que os octaedros são rotacionados, diferentes variantes da estrutura perovskita são geradas. Uma característica interessante dos compostos com estrutura perovskita é apresentar transições de fase induzidas por temperatura e/ou por pressão em diferentes variantes (Kuzmin et al., 1996; Houser & Ingalls, 2000).

Oikawa et al. (2000), por difração de raios X e de nêutrons em alta temperatura, observaram uma transição da fase ortorrômbica ($Pnma$) para romboédrica ($R\bar{3}c$), com uma discreta redução volumétrica associada à redução do octaedro $[CrO_6]$. Medidas com **DSC-XRD** (*Differential Scanning Calorimeter and X-Ray Diffraction*) simultâneos, com taxa de

aquecimento de 5 °C/min e passo do goniômetro de 5 °/min, indicaram que esta transição de fase se inicia em 250 °C e se completa em 270 °C (Figura 3), sendo que, durante esta transição, não se observaram outras fases intermediárias (Hashimoto et al., 2000).

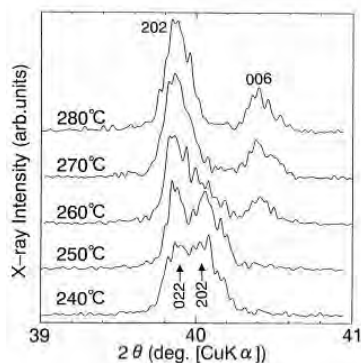


Figura 3: Padrões de difração de raios X com diferentes temperaturas para LaCrO_3 , medidas com DSC-XRD simultâneos (Hashimoto et al., 2000).

A variação dos picos no padrão de difração de raios X com a temperatura, mostrado na Figura 3, permite fazer uma análise mais minuciosa desta transformação da variante ortorrômbica para a romboédrica. Entre 240 °C e 250 °C são observados dois picos (ou dubleto) indexados como **022** e **202** da fase ortorrômbica. A partir de 260 °C há uma mudança na relação entre as intensidades dos picos do dubleto e o surgimento de um pequeno pico próximo, o que sugere o início da formação da fase romboédrica. Próximo a 270 °C, o dubleto muda para um único pico acompanhado pela definição do pico menor, indexados como **202** e **006** da fase romboédrica, sugerindo o fim da transição de fase (Hashimoto et al., 2000).

Hashimoto et al. (1998) investigaram a variação da estrutura cristalina do LaCrO_3 por difração de raios X quando submetido à pressão, usando uma fonte de radiação síncrotron com comprimento de onda de 0,62 Å. Uma amostra de LaCrO_3 ortorrômbico, em pressão atmosférica e à temperatura ambiente, foi submetida ao aumento da pressão até 5,4 GPa, apresentando uma transição de fase, alterando sua simetria de ortorrômbica ($Pnma$) para romboédrica ($R\bar{3}c$), o que mostrou estar em conformidade com a transformação de fase observada a temperatura de 250 °C.

Pode-se dizer que o composto LaCrO_3 , onde os átomos de lantânio e crômio correspondem, respectivamente, às posições *A* e *B* da estrutura perovskita, apresenta-se em três diferentes variantes:

- ortorrômbica ($Pnma$), estável até a temperatura de 250 °C (Figura 4a),
- romboédrica ($R\bar{3}c$), até próximo da temperatura de 1650 °C (Figura 4b), e

- cúbica ($Pm\bar{3}m$), para temperaturas superiores (Figura 4c) (Minh, 1993), submetidas à pressão atmosférica.

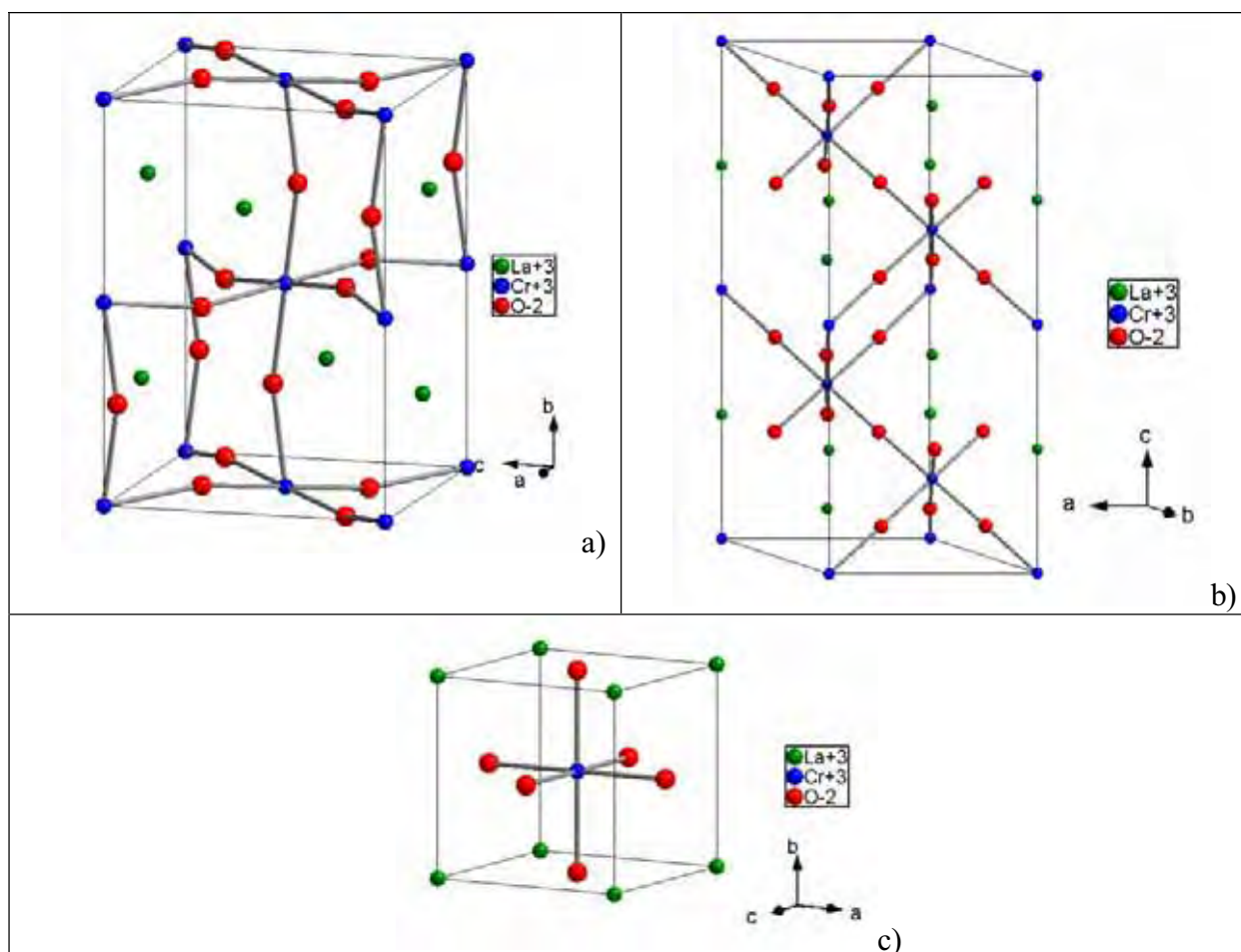


Figura 4: Variantes observadas para os cromitos de lantânio: a) ortorrômbica (representado com os eixos orientados na convenção $Pnma$), romboédrica (representado pela cela unitária não-primitiva hexagonal ($R\bar{3}cH$)) e cúbica ($Pm\bar{3}m$).

2.2. MÉTODOS DE SÍNTESE

Os métodos de preparação têm grande influência nas propriedades físicas e microestruturais dos compostos cerâmicos. Nos últimos anos, uma atenção especial tem sido dada à preparação dos pós cerâmicos na forma de óxidos monodispersos sub-micrométricos (nanométricos). Estes pós encontram aplicações na indústria cerâmica e de alta tecnologia devido a seu elevado desempenho (Chen et al., 2002). Por exemplo, **o tempo e a temperatura de sinterização podem ser significativamente reduzidos se os pós apresentarem pequeno tamanho médio de partícula com distribuição de tamanhos estreita** (Viswanathan et al., 2006).

Inúmeros trabalhos reportam as mais variadas rotas de síntese para a obtenção do cromito de lantânio. A mistura de óxidos, ou rota de estado sólido, também conhecida como método

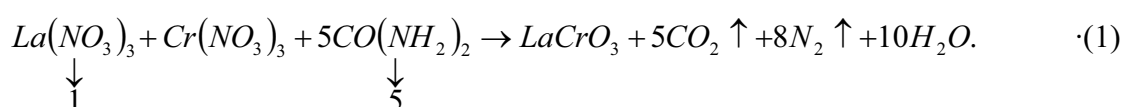
cerâmico, é uma das mais antigas e ainda muito utilizada. Neste método, os óxidos ou carbonatos dos metais são misturados, em proporções estequiométricas, até a completa homogeneização, sendo em seguida tratados termicamente até a temperatura de formação da fase desejada (Hayashi et al., 1988; Sakai et al., 1993; Sammes et al., 1994; Mori et al., 1997; Hilpert et al., 2003; Vashook et al., 2004; Chakraborty et al., 2006). Esta rota convencional, para obtenção de pós cerâmicos dopados, muitas vezes não se mostra adequada para aplicações avançadas, por favorecer a formação de aglomerados fortemente ligados, que acarretam dificuldades na sinterização e na homogeneidade (fases indesejáveis, crescimento anormal de grão e baixa reprodutibilidade).

Com o intuito de melhorar as características dos pós, os chamados métodos químicos, tais como: sol-gel (Bilger et al., 1997), coprecipitação (De Guire et al., 1993), precursores poliméricos (Tai & Lessing, 1992), combustão auto-sustentável (Morelli et al., 1996; Biamino & Badini, 2004 e Setz, 2005), entre outros, têm sido investigados nos últimos anos para a síntese do cromito de lantânio. De uma forma geral, **os métodos químicos permitem a síntese de pós cerâmicos com maior controle da estequiometria, do tamanho e morfologia das partículas e melhor sinterabilidade** (Lopes-Quintela et al., 2003).

Entre as diversas rotas de síntese para a obtenção do cromito de lantânio, o método de combustão (ou combustão auto-sustentável) mostra-se uma opção muito interessante. Ao comparar esta rota com outras, Morelli et al. (1996) observaram que **os pós obtidos por combustão apresentam maior sinterabilidade**.

O método de combustão, após o início da reação, é auto-sustentável e atinge altas temperaturas, que garantem a cristalização e formação dos pós em curto período de tempo. O grande volume de gases liberado tende a minimizar o estado de aglomeração das partículas que se formam. Considerado “simples”, não envolve muitas etapas e quase sempre se obtêm **pós com partículas em escala nanométrica** (Minami, 2001; Costa et al., 2001).

Para a síntese pelo método de combustão do LaCrO_3 , Biamino & Badini (2004) propõem a razão de 1:5 (em mol) como relação estequiométrica entre reagente (nitrato de lantânio) e combustível (uréia),



Entretanto, em estudo anterior realizado por Fornari et al (2000), para várias relações de combustível (uréia), foi observado que a relação (nitrato de lantânio):(uréia) de 1:4 (em mol)

como condição de síntese, resultou também em pós de LaCrO_3 e, em particular, com maior área de superfície específica, o que, em hipótese, poderia representar maior reatividade.

Surge uma questão importante: se, por um lado, a utilização da relação 1:5 (em mol) leva a um rendimento maior na formação da fase LaCrO_3 , por outro lado, nesta condição a área de superfície específica é menor. Em contrapartida, para 1:4 (em mol) os pós se apresentam mais reativos, com área de superfície específica maior, porém, observa-se uma diminuição no rendimento na formação da fase LaCrO_3 , conforme será exposto adiante.

2.3. SINTERIZAÇÃO

A sinterização é um processo no qual, os pós compactados recebem tratamento térmico em alta temperatura (menor que a temperatura de fusão, o suficiente para causar difusão atômica ou fluxo viscoso). Este processo ocorre pelo rearranjo e crescimento das partículas ou evaporação-condensação, seguido pela remoção dos poros entre as partículas iniciais combinada com a retração e aumento da resistência mecânica. Para o processo de sinterização ocorrer são necessárias duas condições: (i) haver mecanismos de transporte de massa e, (ii) haver uma fonte de energia para ativar e manter esses mecanismos (Richerson, 1982). A força motriz para a sinterização é a redução da área superficial (e da energia superficial) obtida pela substituição de um pó tendo superfícies com alta energia (sólido-vapor) por um sólido ligado tendo contornos de grão com energia mais baixa (Richerson, 1982). O sucesso na sinterização geralmente resulta em um sólido policristalino com propriedades físicas e mecânicas desejadas. A distribuição final de grãos e poros denomina-se de microestrutura (Figura 5).

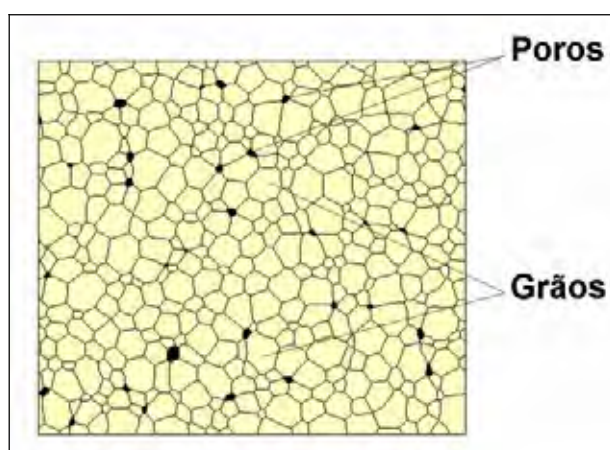


Figura 5: Representação de uma microestrutura típica composta de grãos e poros.

A evolução da microestrutura e densificação apresentada pelo sólido é uma consequência direta dos diferentes tipos possíveis de sinterização, que ocorre sob uma variedade de

mecanismos de transporte de massa (Tabela 1), sendo que cada mecanismo pode agir sozinho ou combinado com outro de forma a favorecer a densificação (Richerson, 1982).

Tabela 1: Tipos e Mecanismos de sinterização.

Tipo de sinterização	Mecanismos 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

O **cromito de lantânio puro** com composição estequiométrica é **conhecido** por ser quimicamente estável, tanto em atmosfera oxidante como redutora, e também **pela sua baixa sinterabilidade em atmosfera oxidante** (Flandermeyer et al., 1985). A baixa sinterabilidade decorre da formação de uma fina camada intergrãos de $\text{Cr}_2\text{O}_{3(s)}$ produzida pelo $\text{CrO}_{3(g)}$ vaporizado das partículas de LaCrO_3 . Esta fina camada se deposita nas regiões de contato entre as partículas (pescoços), durante o primeiro estágio da sinterização, acima de 1000 °C. A formação desta camada inibe o transporte de massa via estado sólido e paralisa a sinterização. Com isso há pouca remoção de poros e, conseqüentemente, baixa densificação (Hayashi et al., 1988; Yokokawa et al., 1991 e Minh, 1993).

Para diminuir a pressão de vapor da espécie CrO_3 e aumentar a sinterabilidade até altos valores de densidade, o LaCrO_3 com composição estequiométrica deve ser sinterizado em atmosfera com baixa pressão parcial de oxigênio a alta temperatura, acima de 1700 °C. Com a redução da pressão parcial de oxigênio, diminui significativamente a pressão de vapor da espécie CrO_3 (Group & Anderson, 1976). No entanto, é possível com pequenas deficiências de Cr na estrutura do LaCrO_3 puro, (composição não estequiométrica) aumentar significativamente a sinterabilidade. Este comportamento se deve à formação de vacâncias que favorecem o processo de difusão via estado sólido com conseqüente densificação (Yokokawa et al., 1991). Porém, há uma desvantagem: a deficiência de Cr na estrutura provoca excesso de La, levando à formação de óxido de lantânio durante o tratamento térmico (Simner et al., 1999). A existência deste óxido no material provoca sua instabilidade à temperatura ambiente. Com a presença do La_2O_3 , higroscópico, há a formação do hidróxido de lantânio, que por sua vez reage facilmente com o CO_2 da atmosfera, produzindo carbonato de lantânio (Florio et al., 2004).

A adição de metal alcalino terroso (AT), principalmente Ca e Sr, têm mostrado ser indispensável para a obtenção de maior sinterabilidade do cromito de lantânio em atmosfera oxidante (Sakai et al, 1990 e 1993). Resultados obtidos por Mori et al. (2000), para a série $\text{La}_{1-x}\text{AT}_x\text{CrO}_3$ (AT = Ca e Sr; $x = 0,1, 0,2$ e $0,3$), sintetizados pela mistura dos óxidos por reação de estado sólido e sinterizados em atmosfera oxidante à temperatura de $1600\text{ }^\circ\text{C}$ por 20 h, são apresentados na Figura 6. Apesar de os valores obtidos por Mori et al. (2000) serem baixos, menores que 70%, verifica-se a forte influência da concentração dos dopantes (Ca e Sr) na densificação.

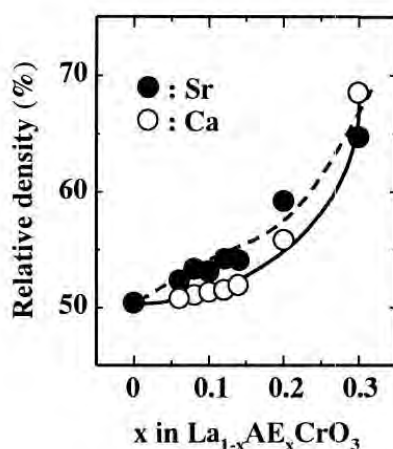


Figura 6: Densidade relativa do $\text{La}_{1-x}\text{AE}_x\text{CrO}_3$ após aquecimento a $1600\text{ }^\circ\text{C}$ por 20h em atmosfera oxidante (Mori et al., 2000).

A presença de Ca ou Sr favorece a formação das fases CaCrO_4 e SrCrO_4 , respectivamente, durante a sinterização. De acordo com Yokokawa et al. (1991), a temperatura de sinterização pode ser abaixada e a sinterabilidade aumentada se certas quantidades de cromatos e oxicromatos de baixa temperatura de fusão forem adicionadas ao cromito de lantânio. A fase SrCrO_4 funciona como uma fase líquida transiente, fundindo-se à estrutura do LaCrO_3 em temperaturas próximas de $1250\text{ }^\circ\text{C}$ em ar (Figura 7), sendo suprimida após a sinterização (Simner et al., 1999). Comportamento semelhante é verificado para a fase CaCrO_4 , porém próximo da temperatura de $1050\text{ }^\circ\text{C}$ (Mori et al., 2000). Acredita-se que o estágio inicial desta forma de sinterização ocorra logo após a formação do líquido, que por capilaridade promove o molhamento das partículas (Sammes, 1994). Ao se analisar as curvas de **DTA** e **TGA** obtidas por Simner et al. (1999), observa-se que a formação da fase líquida ocorre a $1256\text{ }^\circ\text{C}$, próximo ao ponto de fusão do SrCrO_4 ($1253\text{ }^\circ\text{C}$), o que corrobora análise de Yokokawa et al. (1991).

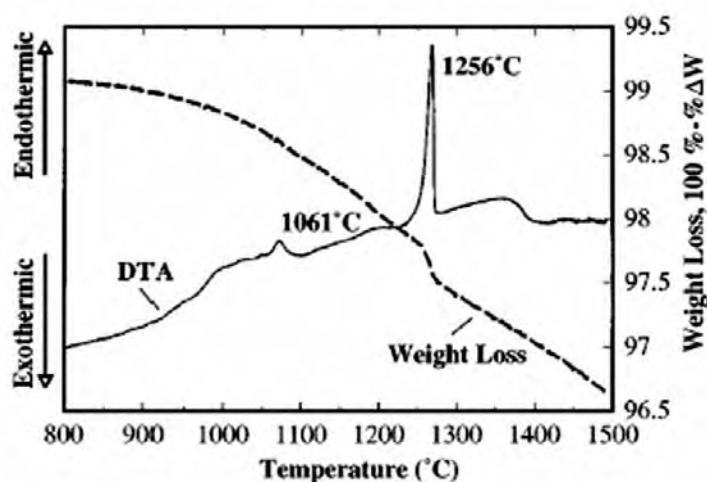


Figura 7 – Curvas de DTA e TGA para $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CrO}_3$ indicando o “melting” do SrCrO_4 em 1256 °C (Simner et al., 1999)

Resultados obtidos por Simner et al. (2000), para corpos produzidos com composições de $(\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15})_x\text{CrO}_3$ ($0,95 \leq x \leq 1,05$), tratados à temperatura de 1650 °C por duas horas em atmosfera oxidante, apresentaram densidades relativas próximas de 95%. Os valores mais altos de densidades são conseguidos para composições não estequiométricas com deficiência de crômio, portanto com enriquecimento do sítio A ($x = 1,05$), conforme mostrado na Figura 8.

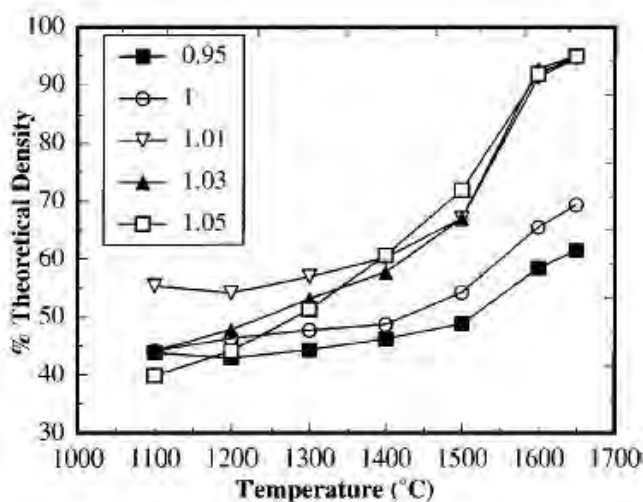


Figura 8: Densidade relativa para $(\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15})_x\text{CrO}_3$ ($0,95 \leq x \leq 1,05$) após aquecimento até 1650 °C por 2h em atmosfera oxidante (Simner et al., 2000).

Em composições de $(\text{La}_{1-y}\text{AT}_y)_x\text{CrO}_3$, onde AT pode ser Sr ou Ca e $x > 1$ (excesso de AT), o excesso de Sr tem um efeito inferior na sinterização quando comparado com o excesso de Ca. De acordo com Mori et al. (1999), verificou-se que a sinterabilidade do $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1+\gamma}\text{CrO}_3$ aumenta com o aumento da quantidade γ , porém muito menos que a do $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1+\gamma}\text{CrO}_3$, conforme mostrado na Figura 9.

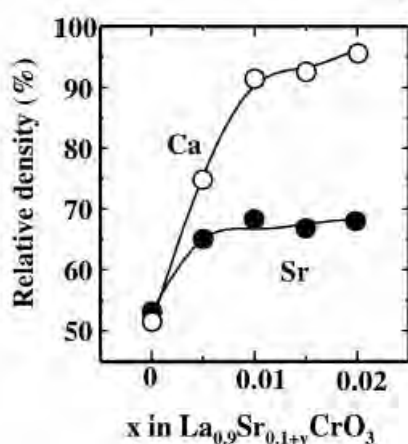


Figura 9: Densidade relativa do $\text{La}_{0,9}\text{AE}_{0,1+y}\text{CrO}_3$, após aquecimento a 1600 °C por 20h em atmosfera oxidante (Mori et al., 1999).

Se a síntese do cromito de lantânio dopado produzir compostos com partículas de tamanho nanométrico (pó ultrafino), a temperatura de sinterização poderá ser reduzida a valores abaixo de 1600 °C e a densidade elevada a valores ainda maiores (>95%) (Chakraborty et al., 2000).

Segundo Morelli, quando da adição de Co, verifica-se um forte aumento na densificação devido à formação do cobaltito de lantânio **, que possui alta sinterabilidade e ponto de fusão mais baixo (1400 °C), quando comparado ao cromito de lantânio (2450 °C) (Morelli et al., 1996). O cromito e o cobaltito de lantânio formam solução sólida para qualquer concentração de Co, tendo, para maiores concentrações, menor temperatura de fusão e, portanto, menor temperatura necessária à sinterização. Com a adição de 30% em mol de Co, composições de $\text{LaCr}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$ apresentam valores elevados de densidade quando sinterizadas a 1500 °C em atmosfera oxidante (Seo et al., 2004).

As presenças de Ca e Co simultaneamente favorecem ainda mais a densificação em temperaturas inferiores a 1500 °C em atmosfera oxidante. O sistema contendo os dois dopantes (Ca e Co), quando na proporção molar de 2(CaO) para 3(CoO), produz uma mistura eutética em aproximadamente 1400 °C, conduzindo ao mecanismo da sinterização pela formação de uma fase líquida transiente. Desta forma, o material fica com microestrutura homogênea e grãos de tamanho pequeno (Morelli et al., 1996).

2.4. ALTERAÇÃO NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DO CROMITO DE LANTÂNIO COM O USO DE DOPANTES

A adição de outras espécies em substituição ao cromo e o lantânio permite melhorar ou modificar uma ou mais propriedades do cromito de lantânio (Tabela 2). As substituições

** LaCoO_3 , estrutura romboédrica com parâmetro de rede muito próximo ao do cromito de lantânio romboédrico.

ocorrem quando são adicionados estequiometricamente elementos que possam substituir tanto átomos da posição *A* (La) quanto da posição *B* (Cr) da estrutura perovskita, podendo ocorrer também na forma intersticial, sendo os átomos adicionados acomodados nos espaços existentes na estrutura. Esta substituição pode influenciar na transformação de fase, na condutividade elétrica, na estequiometria de oxigênio e na expansão térmica, entre outras alterações.

Tabela 2: Propriedades físicas e mecânicas do cromito de lantânio (Fergus, 2004).

Densidade teórica (g/cm ³)	6,76
Temperatura de Fusão (°C)	2450
Coeficiente de expansão térmica linear até 1000 °C (1/°C)	$9,5 \times 10^{-6}$
Condutividade térmica, W/m°C	2,4
Capacidade calorífica (kJ/kg°C)	0,75
Resistência à compressão (MPa)	120
Resistência à flexão (MPa)	30
Microdureza (GPa)	8,0
Módulo de elasticidade (GPa)	60
Condutividade (S/m) a 25 °C	1,5 a 5,0
Condutividade (S/m) a 1000 °C	60 a 100

Os elementos mais empregados nas substituições no LaCrO₃ dopado são:

- Sr e Ca na posição *A*;
- Mg, Co, Cu, Zn, Ni, Fe, Al e Ti na posição *B*.

Quando da adição de Sr ao cromito de lantânio, verifica-se redução na temperatura de transição de fase de ortorrômbica para romboédrica (Hayashi et al., 2001). Armstrong et al. (1999) observaram que **para valores superiores a 15% em mol de Sr, a estrutura romboédrica se estabiliza em temperaturas inferiores a 25 °C**. Por outro lado, a substituição por Ni ou Ca acarreta um aumento na temperatura de transição. Já a substituição por Mg não afeta a temperatura de transição (Appleby & Foulkes, 1989; Tal & Lessing, 1991 e Minh, 1993).

Zhu & Deevi (2003) observaram que **substituições por Sr e Ca promovem um aumento na condutividade eletrônica** e na estabilidade química em atmosfera oxidante e redutora a alta temperatura. O aumento na condutividade eletrônica também foi observado para o Mg dopante. O Co, Cu e Fe **reduzem a porosidade final do produto aumentando sua densificação**. Enfim, as principais substituições realizadas no cromito de lantânio têm como objetivo: baixar a temperatura de sinterização, aumentar a densificação do corpo, alterar a

expansão térmica, aumentar a resistência mecânica e, principalmente, melhorar as propriedades de transporte de carga.

2.4.1. INFLUÊNCIA NA EXPANSÃO TÉRMICA

A adição de Co permite atingir altos valores de densidade relativa com os menores tempos e temperaturas de sinterização em atmosfera oxidante. Porém, esta substituição leva a um grande aumento nos valores do coeficiente de expansão térmica (**CET**). De acordo com Zhu & Deevi (2003), o aumento da concentração de Co no LaCrO_3 está diretamente relacionado com o aumento do valor de **CET**, conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3: Variação de CET em função de Y para $\text{LaCr}_{1-Y}\text{Co}_Y\text{O}_3$, em atmosfera oxidante (250 – 1100 °C) (Zhu & Deevi, 2003).

Composição (Y)	CET ($\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)
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

Na substituição por Sr ou Ca o coeficiente de expansão térmica aumenta com o aumento da concentração do dopante contido, porém, o parâmetro de rede da cela unitária decresce com este aumento. Isto é creditado ao aumento da concentração de Cr^{4+} , com menor raio iônico (0,069 Å), em comparação com o Cr^{3+} (0,0755 Å), no sítio do octaedro (Mori et al., 1997). A Figura 10 mostra o comportamento da expansão térmica de diferentes composições de cromitos de lantânios dopados com Ca, Sr e Mg, para diferentes concentrações de dopantes.

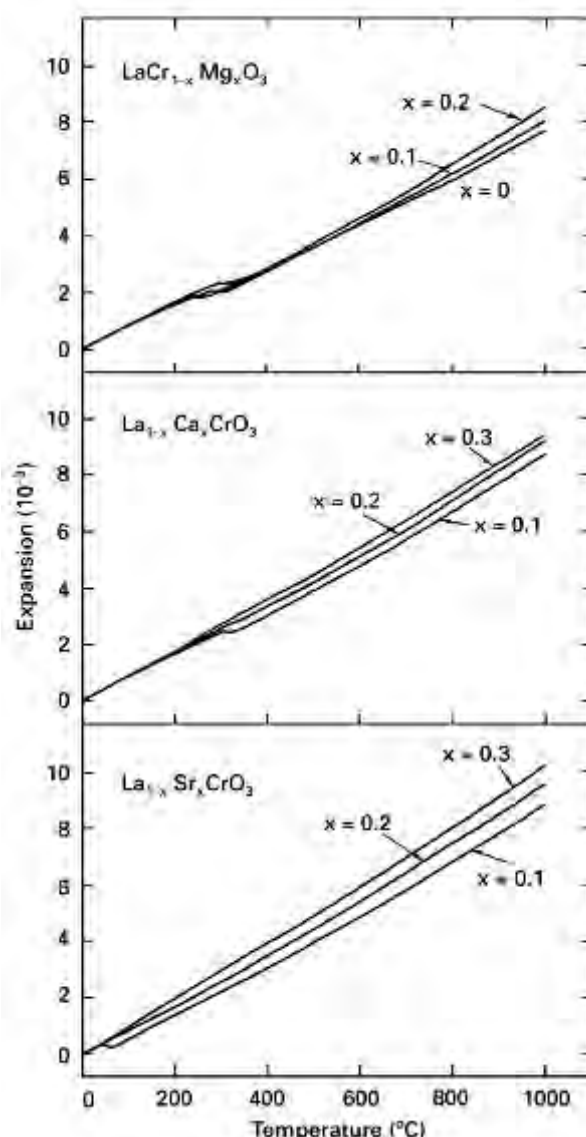


Figura 10: Expansão térmica linear para o cromito de lantânio dopado com Sr, Ca, e Mg, da temperatura ambiente até 1000 °C, em atmosfera oxidante (Mori et al., 1997).

A anomalia no início das curvas de expansão térmica é devida à transição de fase de ortorrômbico para romboédrico, com mudança no volume (Mori et al., 1997). No cromito de lantânio não dopado esta transição ocorre próximo de 250 °C. Nos casos do cromito dopado com Mg ($\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$), Ca ($\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CrO}_3$) e Sr ($\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$), a transição de fase ocorre próximo de 330 °C, 350 °C e 80 °C, respectivamente. Já as composições **$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$** e **$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CrO}_3$** se mantêm estáveis na fase romboédrica à temperatura ambiente, não sofrendo nenhuma alteração na variação linear de volume até a temperatura de 1000 °C.

Na Tabela 4, são apresentados os valores dos coeficientes de expansão térmica (**CET**) para as diferentes composições de cromitos de lantânio dopados com Sr, Ca e Mg (Fergus, 2004). O valor do coeficiente da zircônia estabilizada (**8YSZ**) representa o valor de referência do coeficiente de expansão térmica dos componentes da célula a combustível do tipo **SOFC**.

Uma das fortes aplicações do cromito de lantânio dopado é a sua utilização na produção de interconector da **SOFC** (Anexo), sendo para essa aplicação esperado o valor do coeficiente de expansão o mais próximo possível da referência. Assim, a maioria dos trabalhos sobre expansão térmica destes materiais mostra uma forte preocupação em apresentar diferentes composições do LaCrO_3 dopado com valores de **CET** o mais próximo possível ao da **8YSZ**.

Tabela 4: Coeficientes de expansão térmica linear (CET), para diferentes composições de cromito de lantânio dopado, em atmosfera oxidante (50 – 1000 °C) (Fergus, 2004).

Composição	CET ($\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)
8YSZ	10,2
LaCrO_3	9,5
$\text{LaCr}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_3$	9,5
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CrO}_3$	10,7
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CrO}_3$	11,1
$\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{CrO}_3$	9,1
$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CrO}_3$	9,5

2.4.2. INFLUÊNCIA NA PROPRIEDADE DE TRANSPORTE DE CARGA

Uma das características mais interessantes do LaCrO_3 é possuir condutividade eletrônica do tipo *p*, em atmosfera oxidante e redutora, a alta temperatura (Nakamura et al., 1979 e Akashi et al., 2003). O LaCrO_3 puro apresenta uma condutividade entre 0,6 e 1,0 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 1000 °C, em atmosfera oxidante (Mori et al., 1997). Para sua aplicação como interconector da **SOFC**, a condutividade do LaCrO_3 puro não é suficientemente alta (Fergus, 2004), sendo necessárias adições de dopantes para que sua condutividade se torne maior que 1,0 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Vielstich et al., 2003). Em geral, são adicionados elementos alcalinos terrosos, os quais atuam como receptores eletrônicos nas posições dos íons trivalentes lantânio e cromo e, assim, aumentam a condução tipo *p* por mecanismos de “small-polaron”, sendo os elementos comumente utilizados para este fim o Sr e Ca (Vielstich et al, 2003). É possível também a adição de elementos na posição do cromo, tal como Mg, para se obter aumento na condutividade (Flandermeyer et al., 1985). Entretanto, a condutividade do LaCrO_3 dopado com Mg é inferior às condutividades obtidas quando dopado com elementos alcalinos terrosos (Yasuda & Hishinuma, 1995)

Para o LaCrO_3 puro, a condução eletrônica pelo mecanismo de “small-polaron” ocorre via difusão de vacâncias eletrônicas (*electron holes*), existentes na banda de valência do orbital *3d* dos íons.

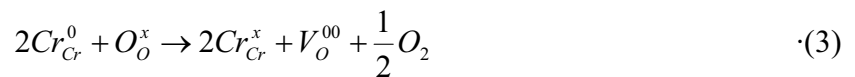
A condutividade eletrônica pode ser aumentada por substituições por espécies atômicas de valências menores (M^{2+}), seja no sítio La_{La} ou Cr_{Cr} . No caso do cromito de lantânio dopado com Sr, a carga negativa Sr'_{La} pode ser compensada por meia vacância de oxigênio ou uma transição $Cr^{3+} \rightarrow Cr^{4+}$ (Minh, 1993; Fergus, 2004). Em atmosfera oxidante ($p_{O_2} > 10^{-8}$ atm), a deficiência de oxigênio é desprezível e, conseqüentemente, neste caso toda a compensação de carga ocorre via alteração de valência do Cr.

Em notação Kröger-Vink, a formação de defeito em $La_{1-x}Sr_xCrO_{3-\delta}$ pode ser descrito pela equação geral,

$$(1-x)La_{La}^x + xSr'_{La} + Cr_{Cr}^x + \left(3 - \left(\frac{x+\delta}{2}\right)\right)O_O^x + \left(\frac{x+\delta}{2}\right)V_O^{00} + \left(\frac{x+\delta}{4}\right)O_2 =$$

$$(1-x)La_{La}^x + xSr'_{La} + (1-x)Cr_{Cr}^x + xCr_{Cr}^0 + 3O_O^x \quad (2)$$

que mostra como o aumento da concentração do dopante (x) pode aumentar a quantidade de Cr^{4+} (Cr_{Cr}^0) e/ou vacância de oxigênio (V_O^{00}), onde Cr_{Cr}^x representa o Cr localizado em seu sítio regular na rede cristalina e O_O^x o do O (Fergus, 2004). A formação de vacâncias de oxigênio pode ser descrito pela reação,



com a constante de equilíbrio

$$K = \frac{[V_O^{00}] \cdot [Cr_{Cr}^x]^2 \cdot p_{O_2}^{1/2}}{[O_O^x] \cdot [Cr_{Cr}^0]^2} \quad (4)$$

Esta reação não explicita os defeitos extrínsecos da espécie Sr'_{La} presente na equação (2), mas a concentração de defeitos extrínsecos está presente na condição de neutralidade

$$[Sr'_{La}] = [Cr_{Cr}^0] + 2[V_O^{00}] \quad (5)$$

Em atmosfera oxidante (alta pressão parcial de O_2) a concentração de vacância de oxigênio pode ser negligenciado, quando comparado com a quantidade da espécie Cr^{4+} , isto é $[Cr_{Cr}^0] \gg [V_O^{00}]$, o que permite simplificar a condição de neutralidade a

$$[Sr'_{La}] = [Cr_{Cr}^0] \quad (6)$$

De uma forma geral, para outras adições a condição de neutralidade será

$$[M'_{La}] ou [N'_{Cr}] = [Cr_{Cr}^0] \quad (7)$$

onde M se refere a Sr ou Ca, N se refere a Mg, Fe, Ni, Cu ou Co. Nesta situação, o transporte

de carga é dominado pelo mecanismo “small-polaron hopping”^{††} de portadores de cargas localizados nos sítios de Cr, ou seja, Cr_{Cr}^0 . Usando a condição de neutralidade (7) e a suposição de que a condução por “small-polaron” aumenta com $[Cr_{Cr}^0]$, conclui-se que o cromito de lantânio dopado com Sr terá a condutividade eletrônica aumentada com Sr_{La}' .

A condutividade decresce com a redução da pressão parcial de oxigênio ($p_{O_2} \approx 10^{-8} - 10^{-18}$ atm) e o material se torna deficiente em oxigênio ($LaCrO_{3-\delta}$, que, para o cromito de lantânio dopado com Sr, se expressa como $La_{1-x}Sr_xCrO_{3-\delta}$). Desta forma, pode-se dizer que os vazios eletrônicos são consumidos através da formação de vacâncias de oxigênio. Para isso, observe que a compensação de carga é obtida principalmente por vacâncias de oxigênio e o transporte de carga é de natureza predominantemente iônica, sendo a reação de defeitos expressa pela equação (3) e a condição de neutralidade pela equação (5). Isto significa que, sob atmosfera redutora, a posição do oxigênio se transforma em vacância de oxigênio com dupla carga, consumindo dois vazios eletrônicos simultaneamente. Ou seja, o desequilíbrio de carga causado pela introdução de dopantes aliovalentes^{‡‡} é compensado em ambiente redutor pela formação de vacâncias de oxigênio (Fergus, 2004).

Hilpert et al. (2003), através de medidas de termogravimetria, determinaram a formação de vacância de oxigênio para $La_{0,80}Sr_{0,20}CrO_3$ e $La_{0,80}Sr_{0,20}Cr_{0,97}V_{0,03}O_3$ em função da pressão parcial de oxigênio (entre 1 e 10^{-22} bar) e temperatura (entre 900 e 1100 °C). São apresentados na Figura 11 (Hilpert et al., 2003) os resultados na formação de defeitos para medidas realizadas à temperatura de 1000 °C. Observa-se que, para pressão parcial de O_2 abaixo de um valor crítico, a concentração de vacância do oxigênio aumenta com o decréscimo da pressão parcial de O_2 .

^{††} Condutor com deslocamento de densidade de carga promovido por mobilidade dos portadores positivos localizados nos sítios vizinhos de uma rede cristalina. O termo “hopping” se refere ao grau de mobilidade desses portadores.

^{‡‡} Aliovalente: ato de dopar um material com cátions de tamanho e polarizabilidade similares, mas com menor valência, resultando na expulsão química de oxigênio da rede cristalina.

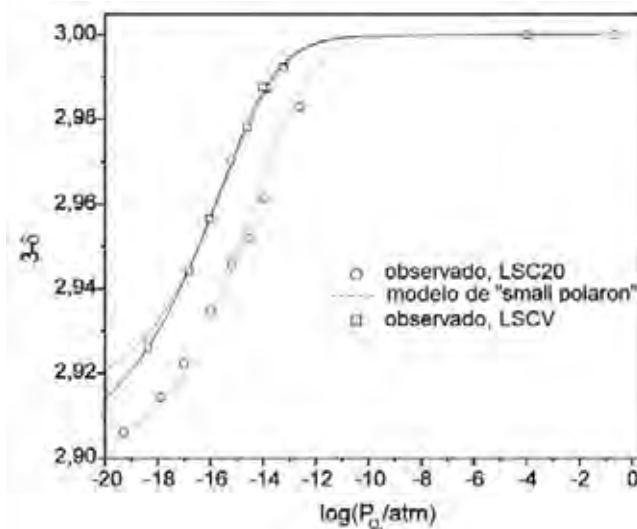


Figura 11: A não estequiometria do $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{CrO}_{3-\delta}$ (LSC20) e $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{Cr}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCV) a 1000 °C (Hilpert et al., 2003).

Zhu & Deevi (2003) obtêm para a condutividade (σ) resultados similares para $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ e $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$. A condutividade muda com a pressão parcial de oxigênio, de acordo com os mesmos mecanismos já descritos. A Figura 12 (Zhu & Deevi, 2003) mostra que, para a região de alta pressão parcial de O_2 , a condutividade é independente da pressão parcial de oxigênio e aumenta com $[\text{Ca}]$. Entretanto, quando a pressão parcial de O_2 é menor que certo limite, σ cai exponencialmente com a pressão parcial de oxigênio, refletindo uma redução na concentração de buracos. O repentino decréscimo em σ correlaciona-se bem com o aumento abrupto da concentração de vacâncias de oxigênio, indicando que mais vacâncias de oxigênio são geradas à custa dos buracos para compensar o defeito de carga do sítio A (La). Comportamento similar a este é observado para o cromito de lantânio dopado com Sr.

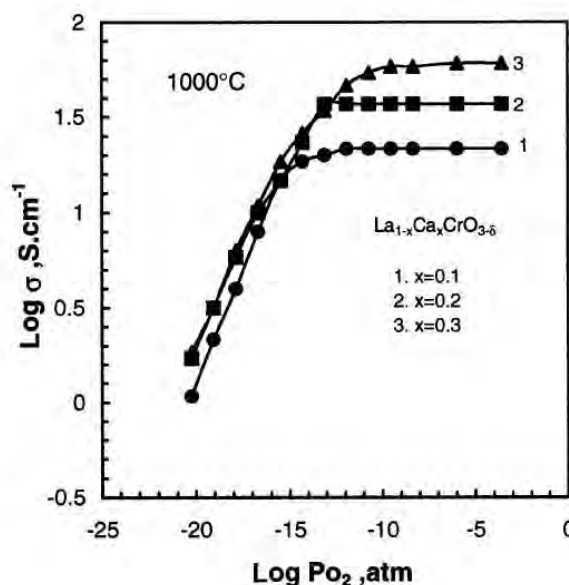


Figura 12: Condutividade elétrica a 1000 °C do $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0,1; 0,2$ e $0,3$) (Zhu & Deevi, 2003).

O efeito da temperatura na condutividade elétrica para cromitos dopados é bem conhecido. Tipicamente, para um condutor do tipo p , a condutividade (σ) com a temperatura (T) obedece à relação:

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{U^a}{k_B T}\right), \quad (8)$$

onde A é uma constante característica do material, k_B é a constante de Boltzmann e U^a é a energia de ativação para o salto na banda de condução.

Mori et al. (1997) estudaram o comportamento da condutividade do $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ para $x = 0,1$; $0,2$ e $0,3$ (Figura 13). Observou-se que a dependência da condutividade com a temperatura é bem representada pela expressão (8) em atmosfera oxidante, ao passo que desvia dela em atmosfera de H_2 . Este desvio se deve ao aumento da concentração de defeitos de oxigênio em baixa pressão parcial de O_2 a alta temperatura.

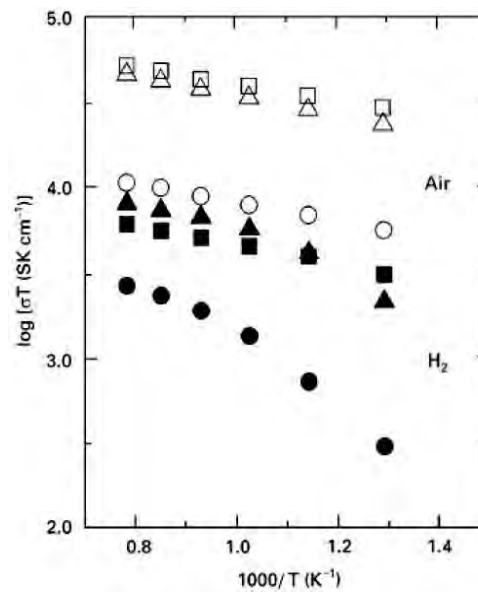


Figura 13 – A dependência na temperatura de σ em ar $\circ\Delta\Box$ e em H_2 $\bullet\blacktriangle\blacksquare$ ($p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-19}$ atm) para $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0,1 \circ\bullet$; $0,2 \Delta\blacktriangle$ e $0,3 \Box\blacksquare$) (Mori et.al., 1997).

É observado também um **aumento de σ com o aumento da [Sr] em ar**. Contudo, este aumento se apresenta muito pequeno para as composições com $x = 0,2$ e $x = 0,3$. De acordo com Devi et al. (1992), o **valor máximo da condutividade ocorre em $x = 0,2$** e argumentam que um acréscimo na [Sr] resulta na criação de mais vacâncias de oxigênio, provocando um decréscimo efetivo na condutividade.

Cromitos de lantânio dopados com Sr e Ca apresentam valores próximos entre si para a condutividade, sendo levemente maiores para concentrações elevadas de Ca (Fergus, 2004), conforme mostram as Figuras 14 e 15. As maiores condutividades nas composições contendo

Ca se devem ao fato de o raio iônico do Ca^{2+} (0,134 nm) ser muito próximo ao raio iônico do La^{3+} (0,136 nm), quando comparado com o raio do Sr^{2+} (0,144 nm). Numa substituição, uma menor distorção no retículo cristalino resulta em maior mobilidade de carga e, assim, valores maiores de condutividade, para uma mesma concentração de defeitos (Zhu & Deevi, 2003).

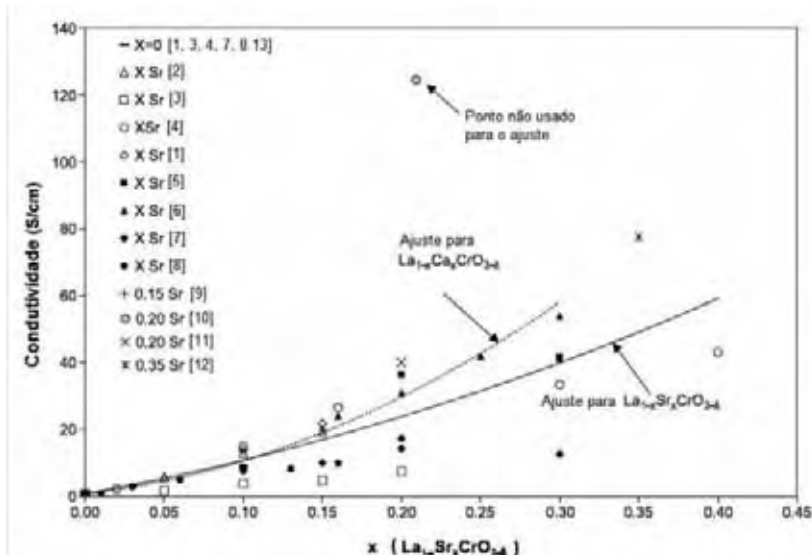


Figura 14 – Condutividade do cromito de lantânio dopado com Sr em ar a 1000 °C (Fergus, 2004).

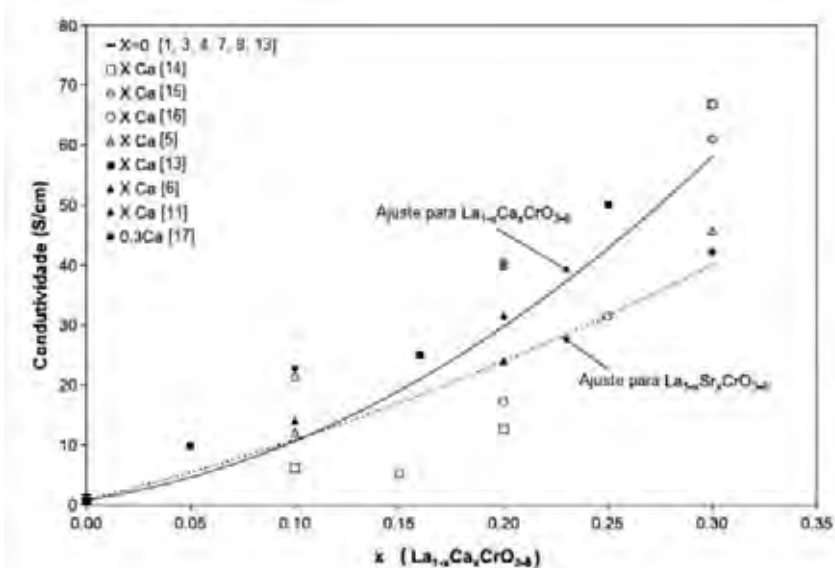


Figura 15 – Condutividade do cromito de lantânio dopado com Ca em ar a 1000 °C (Fergus, 2004).

Os índices nas legendas das Figuras 14 e 15 referem-se aos artigos dos quais os valores foram extraídos: [1] Zhu & Deevi (2003); [2] Weber et al. (1987); [3] Webb et al. (1977); [4] Karim et al. (1979); [5] Mori et al. (1997); [6] Schafer et al. (1987); [7] Yang et al. (2000); [8] Meadowcroft (1969); [9] Simner et al. (2001); [10] Deshpande et al. (2003); [11] Stakkestad et al. (1996); [12] Yasuda et al. (1995); [13] Koc et al. (1992); [14] Sakai et al. (1990); [15] Yasuda et al. (1993); [16] Armstrong et al. (1998); [17] Chakraborty et al. (2000).

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As amostras estudadas neste trabalho foram produzidas com a colaboração de Luiz Fernando Setz, sob a orientação da prof.^a Dr.^a Sônia R. H de Mello Castanho, no **CCTM** (*Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais*) do **IPEN** (*Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares*), através do método de combustão, para uso em *células a combustível de óxidos sólidos* (Setz, 2005).

Durante o desenvolvimento do trabalho, a síntese e o processamento dos materiais sempre tiveram como um dos focos o potencial de uso dos materiais produzidos como interconectores em **SOFC**. Portanto, as técnicas de caracterização utilizadas procuraram sempre orientar o trabalho na obtenção de materiais dentro das especificações necessárias para tais fins, ou seja: os materiais estudados devem apresentar alta densificação, coeficiente de expansão próximo ao valor de referência^{§§} e boa propriedade de transporte de carga (com condutividade eletrônica superior a $1,0 \text{ S.cm}^{-1}$) (Fergus, 2004).

O desenvolvimento experimental para a produção dos materiais se dividiu em duas etapas distintas e complementares: na **primeira etapa**, os materiais foram elaborados e produzidos por Setz et al. (2004), sendo os procedimentos estabelecidos e desenvolvidos por estes pesquisadores; na **segunda etapa**, os materiais foram elaborados e produzidos por Corrêa e Setz, segundo um novo procedimento proposto. Esta mudança nos procedimentos decorreu do fato de os resultados obtidos para os materiais produzidos na primeira etapa não se encontrarem dentro das principais especificações necessárias para seu uso, conforme discutido em maior detalhe no capítulo de “Resultados e discussão”.

3.1. MATERIAIS

Os materiais utilizados para a síntese do LaCrO_3 puro e dopado com Sr e Co foram:

- $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Nitrato de cromo (III) nonahidratado P.A. – Marca Aldrich, 99% de pureza),
- $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Nitrato de lantânio hexahidratado P.A. – Marca Aldrich, 99,99% de pureza),
- $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Nitrato de estrôncio P.A. – Marca Casa Americana, 99% de pureza),

^{§§} Em geral, o componente utilizado como valor de referência para as **SOFC** é YSZ (zircônia estabilizada com ítria, material utilizado para a confecção do eletrólito) que possui coeficiente de expansão térmica em torno de $10,5 \times 10^{-6} (\text{°C}^{-1})$ (Zhu & Deevi, 2003 e Minh, 1993).

- $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Nitrato de cobalto (II) hexahidratado P.A. – Marca Vetec, 98% de pureza),

como reagentes precursores (oxidantes) e

- $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (uréia P.A. – Marca Nuclear),

como agente redutor.

3.2. MÉTODO DE PREPARAÇÃO

3.2.1. PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS: 1ª ETAPA

Os reagentes foram misturados nas proporções adequadas para a produção de três séries, de acordo com as composições nominais $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ (para $x = 0,05; 0,10; 0,15$ e $0,20$), $\text{LaCr}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ (para $y = 0,10; 0,20$ e $0,30$) e $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{Cr}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ (para $y = 0,05; 0,08$ e $0,10$). As proporções iniciais das misturas foram calculadas de acordo com a química de propelentes (Jain et al., 1981), baseado na razão estequiométrica pré-estabelecida dos íons metálicos de forma a obter a fase desejada.

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 nitrato de lantânio** utilizada nesta etapa **nas reações de síntese foi de 1:4 (em mol) em relação à uréia** *** (Fornari et al., 2000; Setz et al., 2004; Setz et al., 2006). Todas as sínteses foram realizadas em cuba pirex, envolta em manta aquecedora com controle de temperatura. As misturas foram aquecidas lentamente, com controle de temperatura através do termostato da manta, acompanhadas de evaporação até o início da reação, que é auto-sustentável.

Após a reação, uma pequena porção foi coletada e encaminhada para análise por microscopia eletrônica de varredura (**MEV**). Em seguida, os pós foram pulverizados em Gral de Ágata e submetidos a medidas de área de superfície específica por isothermas de adsorção/dessorção de N_2 e de **DRX** dos pós, com posterior caracterização estrutural e quantificação das fases presentes pelo Método de Rietveld.

A escolha das composições foi baseada em estudos apresentados em diversos trabalhos (Fornari et al., 2000; Deshpande et al., 2003; Mori et al., 1997, 1999 e 2001; Mori & Sammes, 2002; Zhu & Deevi, 2003; Duran et al., 2004) que tiveram como objetivo, além de obter corpos de alta densidade, apresentar valores do coeficiente de expansão térmica (**CET**) o mais

*** Uma modificação da relação **1:5** que seria o normal.

próximo possível de $10,5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. As composições estudadas com sua respectiva nomenclatura são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5: Representação das composições estudadas com sua formulação e nomenclatura.

Formulação	Nomenclatura	Séries
LaCrO_3	LC	-
$\text{LaCr}_{0,90}\text{Co}_{0,10}\text{O}_3$	LCCo10	LCCo
$\text{LaCr}_{0,80}\text{Co}_{0,20}\text{O}_3$	LCCo20	
$\text{LaCr}_{0,70}\text{Co}_{0,30}\text{O}_3$	LCCo30	
$\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{CrO}_3$	LCSr5	LCSr
$\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{CrO}_3$	LCSr10	
$\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CrO}_3$	LCSr15	
$\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{CrO}_3$	LCSr20	
$\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{Cr}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_3$	LS20CCo5	LS20CCo
$\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{Cr}_{0,92}\text{Co}_{0,08}\text{O}_3$	LS20CCo8	
$\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{Cr}_{0,90}\text{Co}_{0,10}\text{O}_3$	LS20CCo10	

A preparação dos pós para o estudo de sinterização envolveu a operação de moagem e compactação. Os pós foram desagregados em moinho atritor, em meio isopropanol por duas horas, mantidos em estufa a $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 h e selecionados em peneiras de malha 250 mesh. Como resultado desta operação de moagem, um aumento significativo nos valores de área de superfície específica foi observado, ou seja, ocorreu um aumento na desagregação das partículas e conseqüentemente redução no tamanho médio, indicando um aumento na reatividade dos pós.

Os pós foram então conformados uniaxialmente na forma cilíndrica com diâmetro de 10 mm (três para **LS20CCo5**, três para **LS20CCo8** e três para **LS20CCo10**), em uma prensa hidráulica à pressão de 90 MPa. Após a compactação, foram determinadas as densidades a verde das pastilhas pelo método geométrico.

Para a sinterização das pastilhas utilizou-se uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por minuto, com patamar de 4 horas à temperatura de $1600 \text{ }^{\circ}\text{C}$, em navículas de Al_2O_3 seladas contendo um leito de CoO , sendo as pastilhas totalmente encobertas pelo pó. Até aquele momento, os pesquisadores envolvidos no desenvolvimento do trabalho entendiam que este procedimento contribuía para reduzir a perda de Co por volatilização durante o tratamento térmico, permitindo a maior densificação dos corpos cerâmicos.

Após sinterização, foram determinadas as densidades das pastilhas pelo método hidrostático e comparadas com os valores obtidos por **DRX**, para se ter uma estimativa do grau de densificação das pastilhas. Uma pastilha de cada uma das composições foi pulverizada em Gral (almofariz) de Ágata e os pós selecionados em peneiras de 250 mesh e usados para a medida de difração de raio X. Três pastilhas, uma de cada composição, foram embutidas em resina e tiveram as superfícies polidas. Após o polimento, foram retiradas da resina e submetidas a ataque térmico à temperatura de 1450 °C por 10 minutos, em seguida acomodadas em suportes e coladas com cola de prata, recobertas com ouro por sputtering e então realizadas as micrografias por **MEV**. As três últimas pastilhas foram encaminhadas para medida de expansão térmica para determinação do coeficiente de expansão térmica linear (**CET**).

3.2.2. PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS: 2ª ETAPA

Inicialmente, um **estudo** de sinterização, para a amostra **LS20CCo8**, foi realizado com três pastilhas feitas dos pós preparados segundo as relações de nitrato de lantânio de **(1:3)**, **(1:5)** e **(1:6)** em relação à uréia (em mols), permitindo elucidar a **influência da concentração de combustível (uréia) na qualidade dos pós e consequentemente na sinterização**. Para facilitar a identificação dos pós, fruto de diferentes relações de combustível (uréia), serão acrescentadas aos nomes das amostras as extensões (1:3), (1:4), (1:5) e (1:6), conforme exemplo apresentado na Tabela 6.

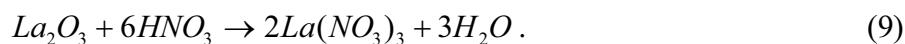
Tabela 6: Representação das amostras de diferentes relações de uréia e suas nomenclaturas.

Relação nitrato de lantânio:uréia (mol)	Nomenclatura
1:3	LS20CCo8(1:3)
1:4	LS20CCo8(1:4)
1:5	LS20CCo8(1:5)
1:6	LS20CCo8(1:6)

Para a sinterização destas pastilhas utilizou-se uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto, com patamar de 4 horas à temperatura de 1600 °C, em navículas de Al₂O₃ seladas. Neste estudo, optou-se por não se utilizar o leito protetor de CoO. Após a sinterização, foram determinadas as densidades das pastilhas pelo método hidrostático e comparadas com os valores obtidos por **DRX**, para se ter uma estimativa do grau de densificação das pastilhas.

Em seguida, o trabalho priorizou a produção de corpos com a maior densificação possível, para as amostras de composições nominais La_{0,80}Sr_{0,20}Cr_{0,95}Co_{0,05}O₃ e

$\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{Cr}_{0,92}\text{Co}_{0,08}\text{O}_3^{\dagger\dagger\dagger}$. O procedimento adotado na síntese seguiu basicamente o mesmo da 1ª etapa, com exceção do nitrato de lantânio utilizado e da relação de uréia. O sal de nitrato de lantânio foi obtido a partir da reação com ácido nítrico, onde se misturou o La_2O_3 a uma solução 4M de HNO_3 , com agitação até completa solubilização,



As amostras **LS20CCo5(1:5)** e **LS20CCo8(1:5)** foram obtidas pelo método de combustão, sendo a **relação de nitrato de lantânio** utilizada nesta etapa **de 1:5** (em mol) **em relação à uréia** (relação estequiométrica).

Os pós das composições foram conformados uniaxialmente na forma cilíndrica em seis pastilhas, três para **LS20CCo5(1:5)** e três para **LS20CCo8(1:5)** com diâmetro de 10 mm, em uma prensa hidráulica à pressão de 90 MPa. Os pós destas mesmas composições também foram pré-formados uniaxialmente em uma prensa hidráulica à pressão de 60 MPa na forma de prisma quadrangular (15 mm × 15 mm × 4 mm) e posteriormente conformados através de compactação isostática a frio à pressão de 30.000 Psi. Após a compactação foram determinadas as densidades a verde pelo método geométrico.

Para a sinterização utilizou-se uma taxa de aquecimento de 25 °C por minuto, com patamar de 4 horas à temperatura de 1600 °C, em navículas de Al_2O_3 seladas contendo um leito de ZrO_2 , no qual as pastilhas foram acomodadas sobre o pó. Realizou-se este procedimento para evitar a reação entre as faces de contato das pastilhas com o cadinho de Al_2O_3 . Após sinterização, foram determinadas as densidades das pastilhas pelo método hidrostático e comparadas com os valores obtidos por **DRX**, para uma estimativa do grau de densificação das pastilhas.

Uma pastilha cilíndrica de cada uma das composições foi pulverizada em Gral (almofariz) de Ágata e os pós selecionados em peneiras de 250 mesh e usados para as medidas de difração de raios X. Outras duas pastilhas cilíndricas de cada uma das composições foram encaminhadas para medida de expansão térmica para determinação do coeficiente de expansão térmica linear (**CET**). Foram cortadas duas peças de cada composição no formato de um paralelepípedo (2 mm × 2 mm × 10 mm), a partir das pastilhas quadrangulares. Uma peça de cada composição foi preparada (segundo o mesmo procedimento descrito na 1ª Etapa) para realização das micrografias em **MEV**. A outra foi utilizada para a medida da condutividade elétrica **AC**.

^{†††} Os motivos que levaram a trabalhar com estas duas composições serão discutidos no Capítulo 5, “Resultados e Discussão”, no item 5.2.

3.3. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

3.3.1. SUPERFÍCIE ESPECÍFICA (S_{BET})

A primeira etapa de caracterização, após a síntese e processamento dos pós, foi medir a área de superfície específica. Os valores de área superficial dos pós das amostras dopadas foram comparados com o da amostra de cromito de lantânio puro (LC) e buscou-se estabelecer a relação entre os tipos de dopantes (e suas concentrações) e a área superficial das partículas. A superfície específica, S_{BET} , dos materiais preparados foi determinada a partir de isotermas de adsorção-desorção de N_2 usando o método **BET**. As medidas foram realizadas em um equipamento Medidor de Superfície Específica ASAP 2000 – Micrometrics (IPEN-SP).

O método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (1938)^{†††} permite estudar com detalhes o fenômeno de adsorção física, permitindo estimar o volume da monocamada de N_2 formada na superfície do material analisado e, portanto, conhecer a área superficial do material. Segundo o modelo por eles proposto, para a determinação da superfície específica de sólidos, as isotermas de adsorção podem ser descritas por

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C-1)}{CV_m} \cdot \frac{P}{P_0}, \quad (10)$$

sendo V o volume de N_2 adsorvido à pressão relativa P/P_0 , V_m o volume requerido para cobrir a superfície do adsorvente com uma camada monomolecular de adsorbato (N_2), P_0 a pressão de saturação do nitrogênio líquido e C a constante que depende das características físico-químicas do sólido adsorvente, chamada de constante de **BET**.

A área de superfície específica (S_{BET}) é definida como a área superficial recoberta por uma molécula de gás, multiplicada pelo número de moléculas contidas em V_m , assim,

$$S_{BET}(m^2 g^{-1}) = \frac{4,35 V_m}{m}, \quad (11)$$

quando tomado o valor de V_m (cm^3) nas **CNTP**, a massa m (g) do adsorvente utilizada no experimento e considerada a adsorção de nitrogênio a 77K (Webb & Orr, 1997).

3.3.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A caracterização por difração de raios X foi realizada em um difratômetro Rigaku - RINT2000 (IQ/UNESP-Araraquara), com ânodo rotatório de cobre, e em um difratômetro Rigaku – DMAX2000 (IPEN-SP), com tubo selado com ânodo de cromo (ambos com

^{†††} **BET** vem do empréstimo das iniciais dos nomes de seus criadores, para a citação popular da técnica.

geometria Bragg-Bretano), no intervalo de 15 a 120° (2 θ) e 25 a 125° (2 θ), respectivamente, com $\Delta 2\theta$ de 0,02°. Em cada série de medidas foram feitos, também, difratogramas de padrões de Al₂O₃ e LaB₆ (NIST XRD Standard Reference Materials) nas mesmas condições experimentais das amostras, para obtenção dos parâmetros instrumentais.

A realização de medidas com tubo selado com ânodo de cromo foi motivada pelo fato de as análises preliminares, com radiação de cobre, para as amostras contendo cobalto na 1ª Etapa, apresentarem um contraste insuficiente entre o Cr e Co, conforme mostrado na Figura 16.

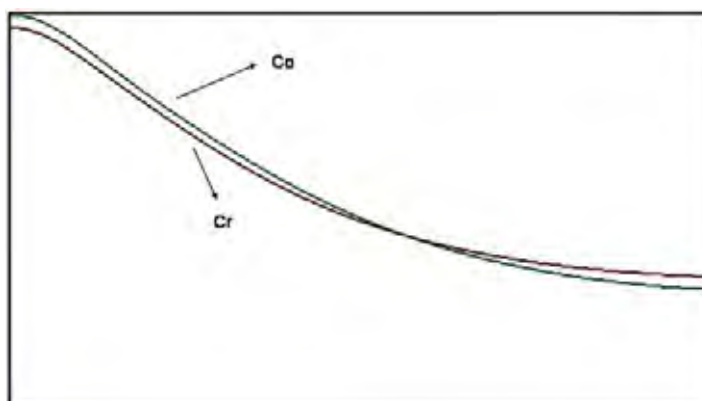


Figura 16: Fator de espalhamento (parte real) do Cr e Co para a radiação de cobre (Program "FPRIME" disponibilizado junto com o GSAS, Don T. Cromer).

As medidas feitas no difratômetro DMAX2000 com tubo selado com ânodo de cromo permitiram ressaltar o espalhamento entre os átomos Cr e Co, pela técnica de espalhamento anômalo de raios X (Cromer & Liberman, 1970; Cullity, 1978; Hammond, 1997), conforme pode ser observado na Figura 17.

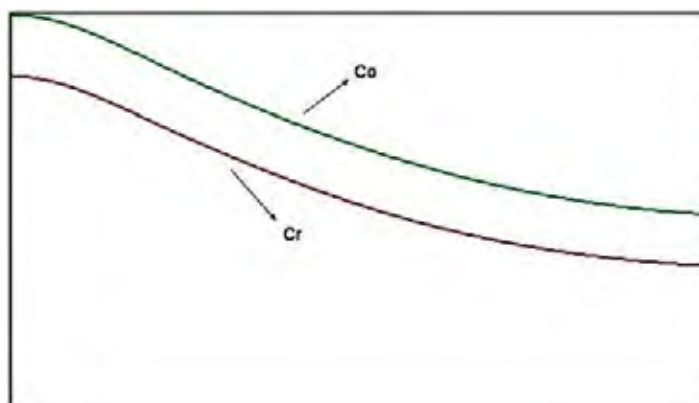


Figura 17: Fator de espalhamento (parte real) do Cr e Co para a radiação de cromo (Program "FPRIME" disponibilizado junto com o GSAS, Don T. Cromer).

Para a identificação das fases presentes nas amostras estudadas e suas respectivas estruturas, foram utilizados os bancos de dados ICDD PDF-1 e PDF-2 de 2003 e o "Inorganic Crystal Structure Database" (ICSD) de 2005.

Através do método de Rietveld foi possível realizar o refinamento estrutural e quantificação das fases a partir dos padrões de difração de raios X das amostras em pó. O programa utilizado para o refinamento foi o General Structure Analysis System (GSAS) (Larson & Von Dreele, 2000), de distribuição livre para uso acadêmico, excelente para esses fins, além de permitir a análise anisotrópica de tamanho de cristalito e microdeformação de rede (dada pelo formalismo de P. Stephens, 1999).

O **método de Rietveld** consiste em realizar um ajuste do padrão de difração da amostra que se quer analisar, refinando de forma simultânea os fatores instrumentais e os parâmetros estruturais característicos (parâmetros de rede, posições atômicas, anisotropia, parâmetros de alargamento relacionados com tensões da rede, tamanho de cristalitos). O método permite refinar as características de uma estrutura, porém, não resolve uma estrutura desconhecida. Assim, deve-se ter um modelo estrutural de partida para o refinamento. A função a ser minimizada durante o refinamento estrutural é o resíduo, S , resultado da comparação entre o difratograma experimental e um difratograma simulado (Figura 18) baseado num modelo estrutural de partida

$$S = \sum_i w_i (y_i(obs) - y_i(cal))^2, \quad \text{onde} \quad w_i = 1/y_i(obs), \quad (12)$$

y_i e y_{cal} são, respectivamente, as intensidades observada (experimentalmente) e calculada no i -ésimo passo do difratograma.

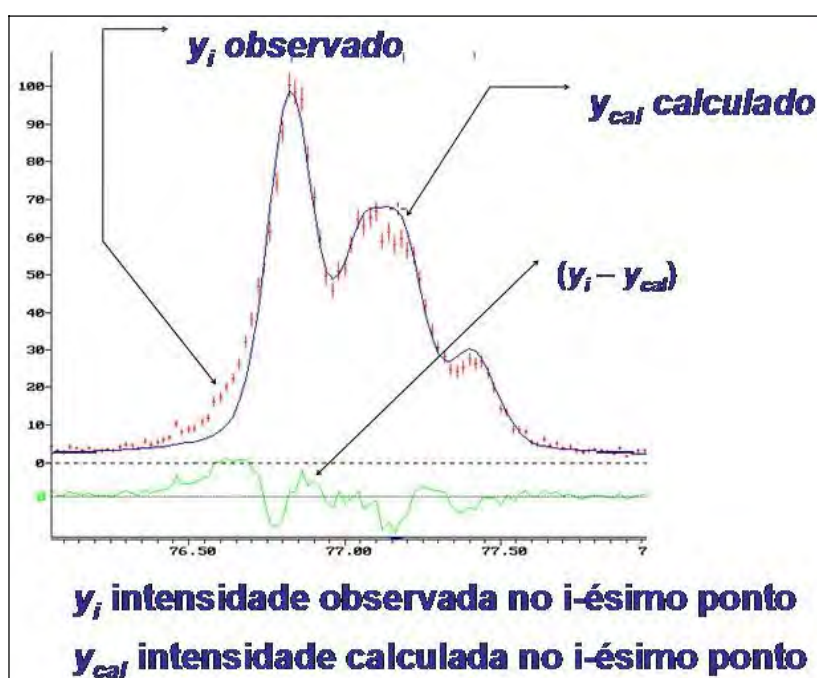


Figura 18: Representação de um gráfico de Rietveld obtido durante um refinamento.

O modelo estrutural de partida deve estar suficientemente próximo do real ou o procedimento de mínimos quadrados, pelo qual se busca o ajuste, não chegará a um mínimo global.

O método de Rietveld apresenta uma série de indicadores que devem ser observados para se poder afirmar que foi alcançado o melhor ajuste possível. Alguns dos critérios numéricos mais utilizados para se estimar a validade de um ajuste são R_F e χ^2 , definidos como

$$R_F = \frac{\sum_k |F_k(obs) - sF_k(cal)|}{\sum_k |F_k(obs)|}, \quad (13)$$

onde F_k é o fator de estrutura da k -ésima reflexão de Bragg ao final dos ciclos de refinamento e “ s ” é o fator de escala, e

$$\chi^2 = R_{wp} / R_{exp}, \text{ sendo } S = \sqrt{\chi^2} \quad (14)$$

com

$$R_{wp} = \frac{\sum_i w_i (y_i(obs) - y_i(cal))^2}{\sum_i w_i (y_i(obs))^2} \quad (15)$$

e

$$R_{exp} = \left[\frac{(N - P)}{\sum_i w_i y_i(obs)^2} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (16)$$

sendo N o número de pontos medidos e P o número de parâmetros refinados. Quanto menor for o valor de R_F e mais próximo de um (1,0) for o valor de S , melhor. Ou seja, o valor de R_{wp} obtido no refinamento deve ficar próximo do valor estatisticamente esperado para ele (R_{exp}).

3.3.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica (**MEV**) permite a obtenção de informações morfológicas e estruturais, através da observação da imagem da superfície e da forma da amostra, e químicas através da análise por dispersão de energia – **EDS**.

O princípio de funcionamento do microscópio (**MEV**) consiste no seguinte: dentro da coluna de alto vácuo, os elétrons gerados a partir de um filamento termiônico de tungstênio, aquecido por aplicação de corrente, são acelerados por uma diferença de potencial entre cátodo e ânodo entre 0,3 keV e 30 keV. O feixe gerado passa por lentes condensadoras que reduzem o seu diâmetro e por uma lente objetiva que o focaliza sobre a amostra. Logo acima da lente objetiva existem dois estágios de bobinas eletromagnéticas responsáveis pela varredura do feixe sobre a amostra (Figura 19).

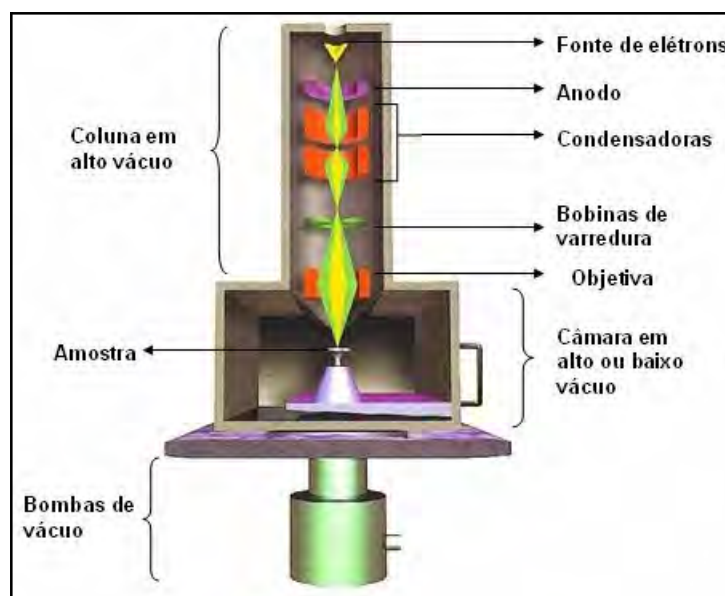


Figura 19: Desenho esquemático da coluna do MEV^{§§§}.

O feixe interage com a região desde a superfície da amostra até uma profundidade que pode variar de $\sim 1 \mu\text{m}$ a $\sim 6 \mu\text{m}$, dependendo da natureza da amostra. Esta região é conhecida por volume de interação, que gera os sinais que são detectados e utilizados para a formação da imagem e para microanálise. Quando a amostra é varrida, a tela do computador é varrida simultaneamente, com correspondência nas posições x,y. As intensidades nos detectores de elétrons retroespalhados ou secundários, localizados dentro da câmara de vácuo, são utilizadas para ajudar a construir a imagem da superfície na tela.

A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada em um equipamento Philips modelo XL30 (IPEN-SP). As micrografias obtidas permitiram observar a morfologia dos pós obtidos logo após a síntese (ainda na forma de esponjas) e as microestruturas das pastilhas após sinterização. As amostras sinterizadas foram polidas e atacadas termicamente. O polimento fez-se utilizando pastas de diamante com diâmetros de 15, 6 e $1 \mu\text{m}$, seguido de ataque térmico realizado no mesmo forno da sinterização a 1450°C por 10 minutos.

3.3.4. EXPANSÃO TÉRMICA (DILATOMETRIA)

Expansão térmica é o termo utilizado para descrever mudanças nas dimensões que ocorrem com a maioria dos materiais quando a temperatura é aumentada ou reduzida. Valores de expansão térmica são tipicamente reportados em termos do coeficiente de expansão térmica (CET) que, quando tomado em uma única dimensão, é chamado de coeficiente de expansão linear (α), expresso pela equação (Richerson, 1982)

^{§§§} <http://fap01.if.usp.br/~lff/mev.html>, acesso em novembro de 2006.

$$\alpha = \frac{\Delta l / l_0}{\Delta T}, \quad (17)$$

sendo Δl a variação no comprimento do corpo ($l - l_0$), l_0 o comprimento inicial do corpo e ΔT a variação da temperatura ($T_f - T_i$).

As mudanças nas dimensões durante as variações térmicas são determinadas pela força de ligação e pelo arranjo atômico do material (Richerson, 1982). A curva na Figura 20, que expressa a energia potencial (U) entre dois átomos adjacentes como função da distância entre eles (r), apresenta uma assimetria vertical. Com o aumento da temperatura, a energia (do par de átomos) passa do estado E_1 para o estado E_2 e assim, a amplitude das vibrações térmicas atômicas aumenta, aumentando concomitantemente a distância média entre os átomos, de r_1 para r_2 (Callister, 1997).

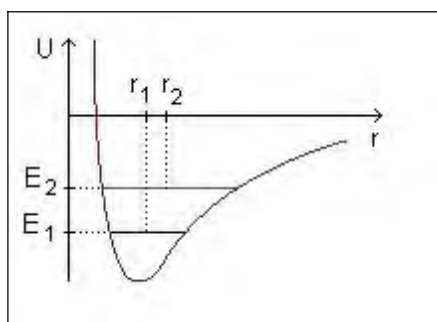


Figura 20: Curva da energia potencial (U) em função da distância interatômica (r)

Há uma estreita relação entre a expansão térmica, a temperatura de fusão e as forças de ligações interatômicas em estruturas com forte empacotamento. Tanto a temperatura de fusão quanto a expansão térmica são primariamente controladas pelas forças de ligação e pela magnitude das vibrações térmicas. O aumento da intensidade das forças de ligação aumenta a temperatura de fusão e reduz o coeficiente de expansão térmica.

Neste trabalho, as medidas de expansão térmica foram feitas nos equipamentos NETZSCH modelo DIL 402 C (IPT-SP) e SHIMADZU modelo TMA-60 (Departamento de Física – CCET/UFMS), tendo as amostras analisadas o formato de pequenos cilindros com dimensões de $\sim 10 \text{ mm} \times 16 \text{ mm}$ e $10 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ (diâmetro x comprimento), respectivamente.

3.3.5. MEDIDAS DE TRANSPORTE: RESISTÊNCIA ELÉTRICA AC

As medidas de resistividade elétrica foram realizadas no laboratório PRESLAB - High Pressure Laboratory, do Departamento de Física da Universidade Federal do Espírito Santo, sob a supervisão do Prof. Dr. Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando. Para a realização das medidas, as amostras foram cortadas no formato de um paralelepípedo, de dimensões $2 \text{ mm} \times$

2 mm × 10 mm. A curva de resistência em função da temperatura foi obtida através do aparato experimental mostrado na Figura 21.

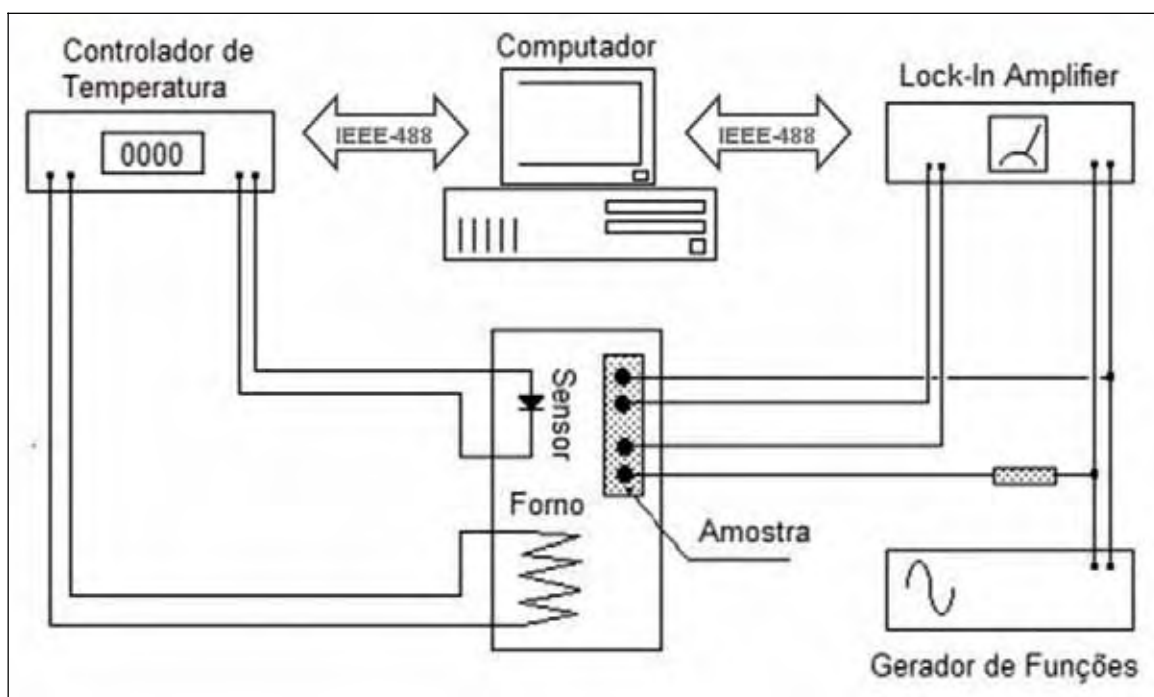


Figura 21: Esquema representativo do sistema usado para medir resistência AC em função da temperatura, na frequência de 43 Hz.

O controle e a medida da temperatura foram feitos por um sistema desenvolvido no próprio PRESLAB, que permite controlar a potência elétrica aplicada ao pequeno forno no qual a amostra está inserida. Esse sistema usa a porta paralela de um microcomputador (PC) para controlar a potência aplicada no forno, enquanto um termopar instalado dentro do forno fornece a temperatura do mesmo. Para calibração da medida de temperatura foi usado um Pirômetro digital com mira laser marca Raynger, modelo MX4, que analisa a radiação infravermelha emitida pelo corpo aquecido e fornece a sua temperatura com precisão de $\pm 1^\circ\text{C}$. As medidas foram realizadas com taxa de aquecimento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Foi utilizado um “Lock-in Amplifier” da marca Stanford, modelo SR-830, sendo que para todas as medidas empregou-se um sinal de excitação AC de 43 Hz, com ruído máximo de 100 nV.

O método de medida de resistividade utilizado foi de sonda de quatro pontas, sendo os contatos feitos de fios de Au (99,99%) mecanicamente pressionados ao corpo da amostra. O método da sonda de quatro pontas é útil para medidas que requerem rapidez e precisão nos resultados. É também o método recomendado pela norma padrão ASTM (F43-99) para a medida de resistividade em materiais cerâmicos e semicondutores. Neste método, as sondas que monitoram a corrente e a tensão são contatos pontuais, usualmente montados em um

suporte especial com as pontas da sonda dispostas em linha, eqüidistantes umas das outras (Giroto & Santos, 2002).

Na Figura 21 mostra-se esquematicamente como foram conectados os equipamentos de medida e o gerador de sinal na sonda de quatro pontas. Observa-se que na montagem experimental as pontas externas foram conectadas a uma fonte de tensão AC e a um canal do “Lock-in”, que permitiu a tomada dos valores de corrente (i) entre estas pontas. As pontas internas foram conectadas a outro canal do “Lock-in”, que permitiu monitorar a tensão (V) entre as mesmas. A tensão monitorada nas pontas internas foi originada pelo campo elétrico gerado pela aplicação da tensão entre as pontas externas, e é esta tensão monitorada que deve ser considerada para a medida da resistividade elétrica.

Em um condutor sujeito à ação de um campo elétrico $\vec{E}$, os portadores de carga (positiva) fluem na direção deste campo. Sendo assim, podemos definir a densidade de corrente elétrica nesse condutor como $J = i/A$, sendo A a área da seção transversal do condutor. A densidade de corrente elétrica no material se relaciona com o campo elétrico aplicado da seguinte maneira:

$$\vec{E} = \rho \vec{J}, \quad (18)$$

sendo ρ a resistividade elétrica, que é uma grandeza intrínseca do material analisado. Podemos também definir a condutividade elétrica (σ), que é o inverso da resistividade elétrica, ou seja

$$\sigma = \frac{1}{\rho}. \quad (19)$$

Partindo das definições de densidade de corrente elétrica e campo elétrico e levando em consideração fatores geométricos associados ao formato e arranjo das amostras, a relação usada para calcular o valor da resistividade pode ser escrita como (Giroto & Santos, 2002)

$$\rho = \frac{V}{i} w \cdot F, \quad (20)$$

sendo V o potencial elétrico medido nas pontas internas (em Volts), i a corrente elétrica medida nas pontas externas (em ampères), w a espessura da amostra e F o fator de correção que depende do formato da amostra (circular, retangular ou arbitrário), de suas dimensões e de onde são colocadas as pontas para a medida.

Para uma amostra cortada no formato de um paralelepípedo e pontas dispostas eqüidistantes com espaçamento (s) da ordem da espessura (w), o fator de correção é dado por (Giroto & Santos, 2002).

$$F = \frac{2s \ln 2}{\left\{ w + 4s \left[\sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{\sqrt{\left(\frac{s}{w}\right)^2 + (2n)^2}} - \frac{1}{\sqrt{\left(2\frac{s}{w}\right)^2 + (2n)^2}} \right) \right] \right\}}. \quad (21)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO: 1ª Parte

4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS DE CROMITO DE LANTÂNIO PURO E DOPADO

A presença do Sr e/ou Co na estrutura do cromito de lantânio faz com que surjam alterações estruturais que podem ser percebidas e acompanhadas por modificações nos parâmetros de rede, volume da cela unitária, comprimentos de ligações, ângulos de ligações, valores das frações de ocupação, entre outras. Além disso, podem produzir também alterações morfológicas e microestruturais, tais como variações no valor da área de superfície específica e no tamanho médio de cristalito.

4.1.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As micrografias obtidas para as amostras **LC**, série **LCSr** e série **LCCo**, resultantes da reação de combustão, mostram que os pós apresentam uma estrutura de flocos, ou seja, superfícies com aspectos de esponjas. De maneira geral, a forma observada foi semelhante para todas as amostras estudadas: esponjas constituídas por partículas finas e pequenas de dimensões submicrométricas, apresentando formas irregulares e aspecto poroso, como pode ser observado nas Figuras 22 (a e b) e 23 (a e b).

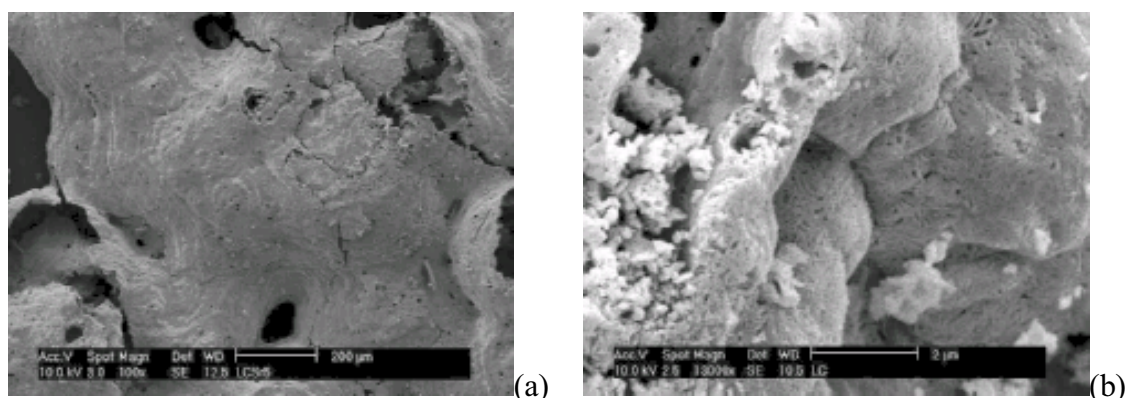


Figura 22 – Aspecto de esponja das amostras: (a) LCSr5 (escala 200 µm) e (b) LC (escala 2 µm).

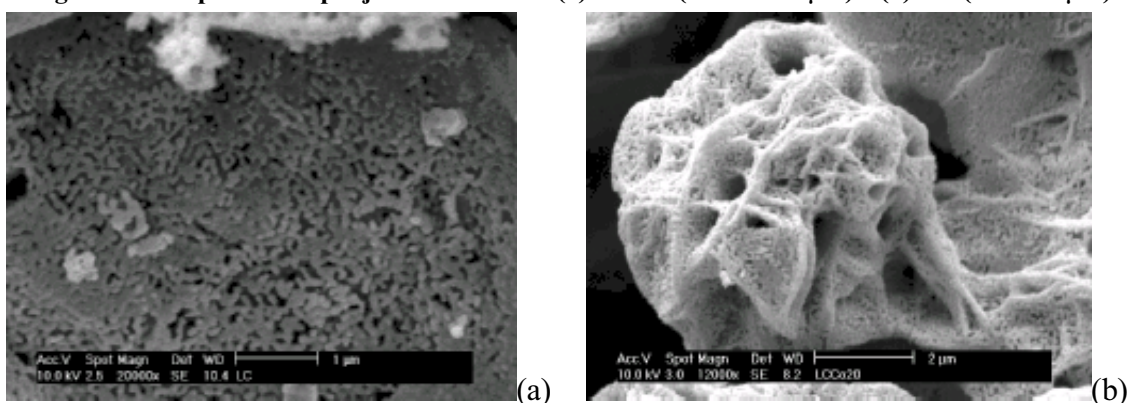


Figura 23 – Aspecto de esponja das amostras: (a) LC (escala 1 µm) e (b) LCCo20 (escala 2 µm).

Nas amostras **LCSr15** e **LCSr20**, observa-se o aparecimento de partículas aciculares (Figura 24) com aspecto delgado e afilar, o qual foi associado à presença nestas amostras da fase nitrato de estrôncio, conforme será comentado no item 4.1.3.3, página 68.

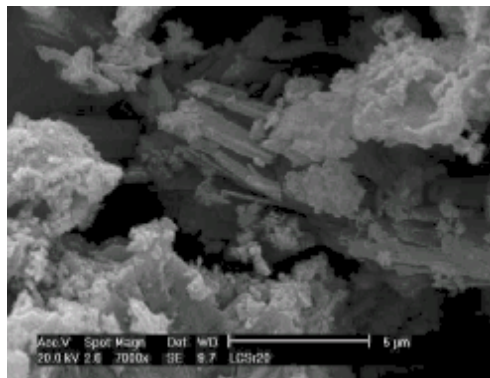


Figura 24 – Partículas aciculares presentes na amostra **LCSr20**.

Ao aumentar a concentração de cobalto para as amostras da série **LCCo**, observa-se a tendência a uma orientação na formação da esponja, como observado nas Figuras 25 (a e b) para as amostras **LCCo20** e **LCCo30**, respectivamente. Este fato pode estar associado ao nitrato de cobalto presente na reação de combustão que, em maior quantidade, produz uma maior liberação de gás e calor, conforme observado durante os procedimentos de síntese da série **LCCo**.

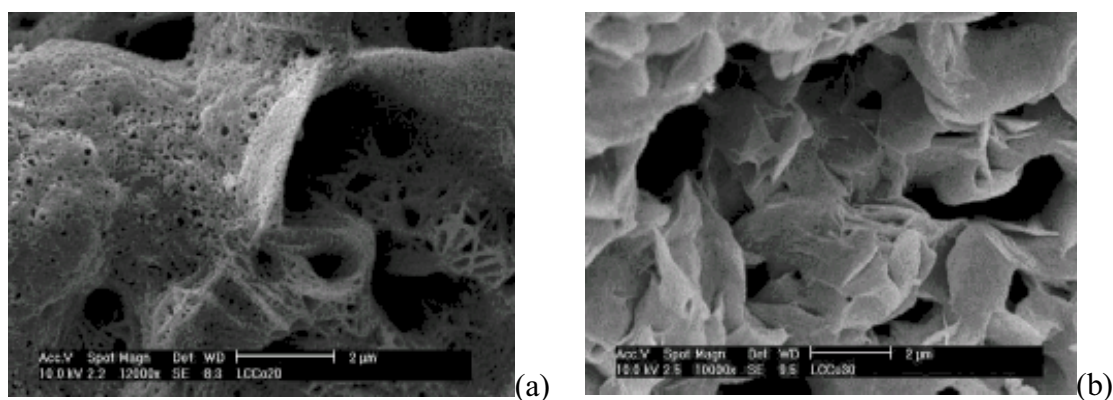


Figura 25 – Regiões com crescimento orientado presentes: (a) na amostra **LCCo20** e (b) na amostra **LCCo30**, em que se observa o aparecimento de placas formadas por finas partículas.

Para a amostra **LS20CCo8** foi obtida uma micrografia com resolução maior (Figura 26, a e b), onde se verifica que os pós apresentam a formação de aglomerados com aspecto poroso formados por partículas de aproximadamente 200 nm.

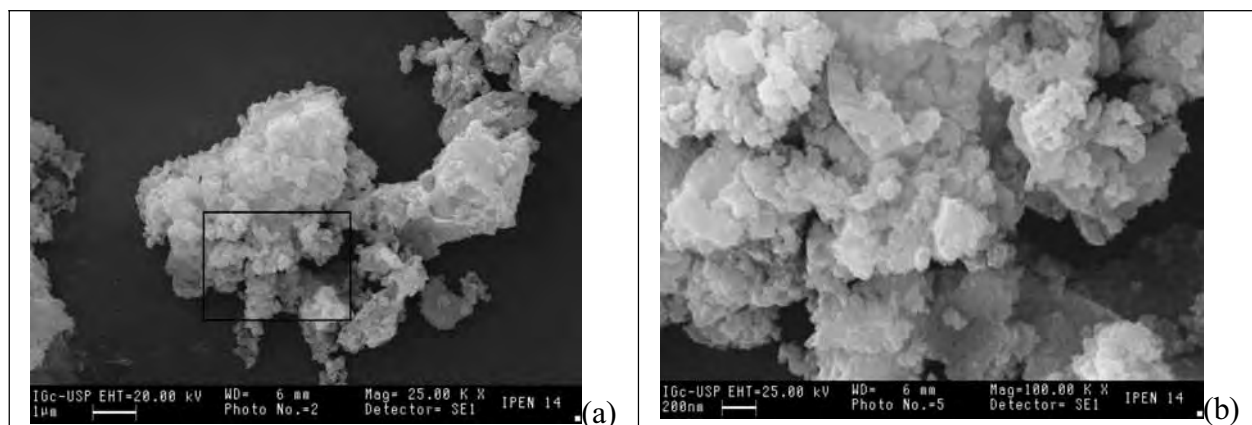


Figura 26 – Micrografias da amostra LS20CCo8: (a) escala 1 μm e (b) escala 200 nm.

4.1.2. MEDIDA DA ÁREA DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA (S_{BET})

Para a determinação da área de superfície específica das amostras **LC**, da série **LCCo** e da série **LCSr**, os pós foram pulverizados em Gral de Ágata e em seguida submetidos à medida. Os valores de área de superfície específica das amostras são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Valores de área superficial obtidos para o LC e para as séries LCCo e LCSr.

Amostra	S_{BET} (m^2/g)
LC	6,06(5)
LCCo10	6,10(3)
LCCo20	6,51(5)
LCCo30	7,24(4)
LCSr5	8,05(4)
LCSr10	7,98(5)
LCSr15	8,37(6)
LCSr20	8,44(6)

Observa-se que as amostras com adições de Co apresentam valores de áreas de superfície maiores que o valor obtido para a amostra **LC**, apresentando um pequeno aumento do valor com o aumento na concentração. Para as amostras com adições de Sr as áreas de superfícies apresentam valores ainda maiores que os obtidos para as amostras **LC** e para a série **LCCo**, apresentando também um pequeno aumento do valor com o aumento na concentração.

Para a série **LS20CCo**, os pós foram preparados em duas etapas: primeiramente pulverizados em Gral de Ágata e em seguida, submetidos a uma operação de moagem, visando aumentar a desagregação das partículas, o que conseqüentemente leva a um aumento no valor de área de

superfície. Na Tabela 8, são apresentados os valores de área de superfície específica determinados para os pós, antes e depois da moagem.

Tabela 8 – Valores de área superficial obtidos para a série LS20CCo, antes e depois da moagem.

Amostra	S_{BET} (m ² /g) antes	S_{BET} (m ² /g) depois
LS20CCo5	13,25(6)	16,85(8)
LS20CCo8	13,34(5)	17,84(7)
LS20CCo10	13,98(5)	18,55(7)

As amostras apresentam valores de área de superfície duas vezes maiores que os obtidos para **LC**, com uma ligeira diferença entre si, sendo maior para a composição com maior quantidade de dopagem (**LS20CCo10**), portanto, observa-se que a dupla adição resulta em pós com valores de áreas maiores. Com a operação de moagem, os pós tiveram um aumento em média de 30% no valor da área, o que representou um ganho significativo na reatividade dos pós, importante para confecção de pastilhas mais densas.

4.1.3. ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Neste estudo preliminar – uma vez que um dos objetivos foi estudar os pós nas condições de síntese – as análises foram realizadas com as amostras sem tratamento. Para analisar o padrão de difração obtido pelas amostras, utilizando o método de Rietveld, os seguintes passos foram adotados:

- identificação das fases presentes,
- análise quantitativa de fases,
- refinamento da estrutura e
- cálculo do tamanho médio de cristalito.

Para esta análise foram utilizados os difratogramas obtidos no difratômetro **Rigaku – RINT2000**, com anodo rotatório de cobre, sendo que, para a série **LCCo** e **LS20CCo** também foram utilizados os difratogramas obtidos no difratômetro **Rigaku – DMax2000**, com tubo selado de cromo. Como modelo estrutural de partida para o refinamento utilizou-se a estrutura descrita por Taguchi et al. (1999) (**89098 – ICSD/2005**), ou seja, o cromito de lantânio com simetria *Pnma* (ortorrômbica). A única exceção encontrada foi para a amostra **LCCo30**, que revelou uma fase cromito de lantânio com simetria romboédrica, $R\bar{3}c$, similar à estrutura descrita por Tezuka et al. (1998).

Para a determinação do tamanho de cristalito utilizaram-se os parâmetros de perfil associados ao alargamento das linhas de difração. No programa **GSAS**, a função de perfil adotada durante os refinamentos foi a de número 4****, que incorpora o modelo fenomenológico de Stephens (1999) para o alargamento de linha anisotrópico, aplicado ao Método de Rietveld.

Segundo procedimento padrão para a determinação do tamanho de cristalito pelo alargamento das linhas de difração, é necessário determinar a contribuição instrumental e deconvolui-la do alargamento total para, só então, se obter a contribuição gerada pela amostra. Isso se faz pela determinação do alargamento das linhas de difração para uma amostra padrão, que neste trabalho foi o Al_2O_3 (NIST XRD Standard Reference Materials), obtida nas mesmas condições experimentais das amostras. Os parâmetros de perfil obtidos no refinamento do padrão foram utilizados como parâmetros de perfil de partida para as amostras, por representarem a contribuição instrumental para o alargamento (Andrade, 2003). Estes parâmetros, relacionados com a contribuição instrumental, permaneceram fixos durante todo o refinamento, sendo ajustados apenas os parâmetros de perfil relacionados com o alargamento gerado pela amostra.

As estruturas cristalinas obtidas no final do refinamento tiveram como modelo estrutural de partida a estrutura do cromito de lantânio puro, com a substituição do Sr na posição do La (sítio *A*) e do Co na posição do Cr (sítio *B*). As ocupações dos sítios *A* e *B* nos modelos foram baseadas nas composições nominais e durante os ciclos de refinamento estes parâmetros foram liberados para serem ajustados. Para uma determinação adequada da ocupação do sítio *B* nas composições contendo Co foram utilizados, durante o refinamento, simultaneamente os difratogramas obtidos com a radiação de cobre e de cromo.

4.1.3.1. RESULTADO DE DRX PARA AMOSTRA LC

Para se estabelecer uma base de comparação, primeiramente analisou-se a amostra **LC**, uma vez que esta apresenta o cromito de lantânio na sua forma não dopada. Na Figura 27, mostra-se o difratograma obtido com radiação de cobre.

**** A função de perfil 4 usa a convolução da função pseudo-Voigt e da função de assimetria devida à divergência axial descrita por Finger, Cox & Jephcoat (1994) e por Van Laar & Yelon (1984). Esta função também descreve o alargamento por microdeformação descrita por Stephens (1999).

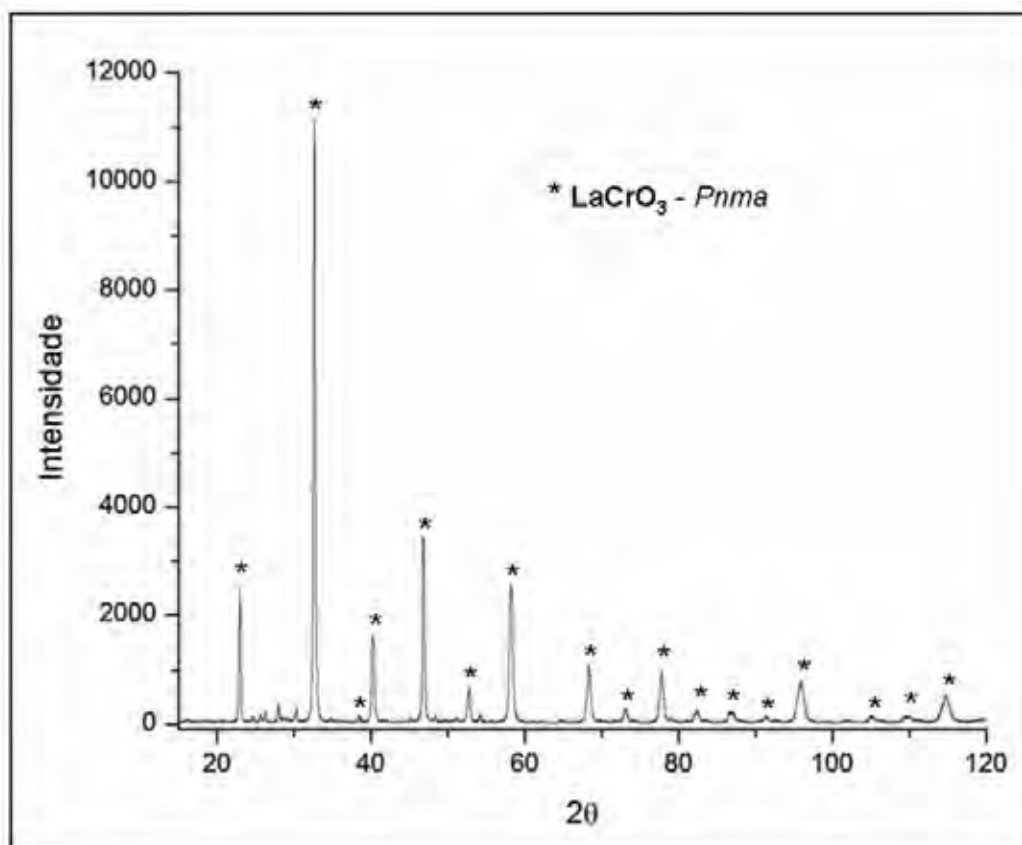


Figura 27: Difratoograma obtido com radiação de cobre para a amostra LC.

Na Figura 28, os picos observados em detalhe, dentro do intervalo 2θ de 22° a 41° , indicam a presença de duas fases. Na legenda são indicados os números das fichas do banco de dados do ICDD[®]-2005 utilizadas na identificação.

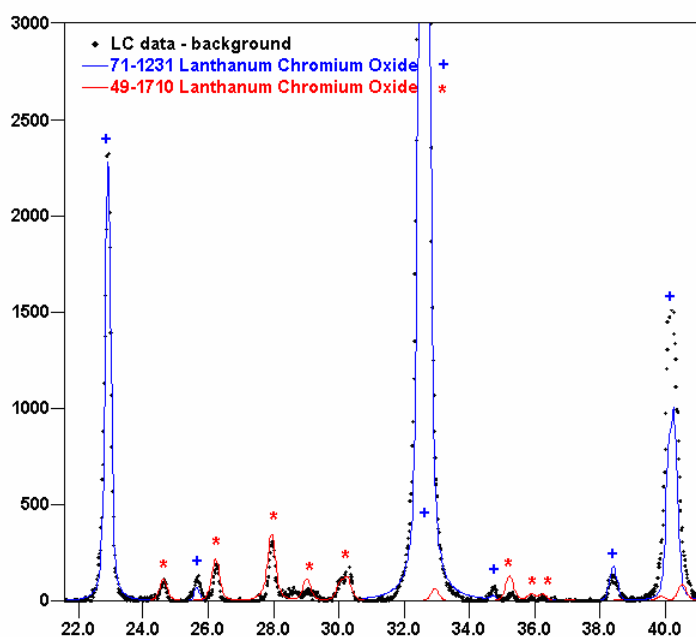


Figura 28: Detalhes dos picos dentro do intervalo 2θ de 22° a 42° no difratograma da amostra LC, indicando a presença das fases LaCrO_3 e LaCrO_4 .

Os picos marcados com + no difratograma são característicos da fase cromito de lantânio (LaCrO_3 – ortorrômbica $Pnma$), identificada através da ficha 71-1231 (ICDD-2005). Os picos marcados com * são da fase LaCrO_4 (cromato de lantânio – monoclinico $P2_1/n$), identificada através da ficha 49-1710 (ICDD-2005).

Gobichon et al. (2000) verificaram, através de **TDXD** (Temperature Dependent X-ray Diffraction), que o $\text{LaCrO}_{4(s)}$ se mantém termicamente estável em ambiente oxidante até próximo da temperatura de 800 °C, decompondo-se em $\text{LaCrO}_{3(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)}$ em temperaturas superiores. Caso seja necessário ou de interesse a obtenção do LaCrO_3 puro, pode-se tratar termicamente a amostra **LC**, adequando-se o tempo e a temperatura, para proceder a total transformação do LaCrO_4 em LaCrO_3 .

A partir do resíduo (diferença entre a intensidade observada e a intensidade calculada), durante os ciclos iniciais do ajuste, verificou-se a presença de uma terceira fase, identificada através da ficha 43-461 (ICDD-2005) como CrO_2 (dióxido de crômio – tetragonal $P4_2/mnm$), sendo esta acrescida na seqüência dos ciclos de refinamento até a convergência final. Na Tabela 9, são apresentadas as fases presentes com suas respectivas porcentagens e densidades calculadas (ρ_x) e ponderada para a amostra (ρ) e, na Figura 29, apresenta-se o gráfico de Rietveld obtido no final do ajuste, para a amostra **LC**.

Tabela 9 – Resultado da quantificação das fases presentes na amostra $\text{LC}^{\dagger\dagger\dagger}$.

Amostra	Fases presentes	% em massa	ρ_x (g/cm ³)	ρ (g/cm ³)
LC	LaCrO_3	90,84(2)	6,76	6,61
	LaCrO_4	7,40(7)	5,14	
	CrO_2	1,76(12)	5,28	

A ampliação, entre 20 e 40° (2 θ) na Figura 29, indica as posições dos picos de Bragg de cada fase presente. Na legenda, ordenadas segundo a mesma seqüência das marcas dos picos de Bragg, encontram-se as indicações das fases correspondentes. Esta mesma representação será utilizada nos próximos gráficos de Rietveld.

Na Tabela 10, são apresentados os parâmetros estruturais refinados para a fase cromito de lantânio e os indicadores que refletem a qualidade do ajuste. Os resultados estruturais marcados em negrito (parâmetros de rede, volume da cela unitária, comprimento de ligação e fração de ocupação dos sítios *A* e *B*) são os obtidos para a fase LaCrO_3 e são importantes na comparação com o LaCrO_3 dopado presentes nas outras amostras.

^{††††} ρ_x é a densidade calculada com base no volume e massa da cela unitária obtida nos refinamentos e ρ é a densidade média ponderada da amostra ($= \sum(\% \text{massa} * \rho_x) / 100$).

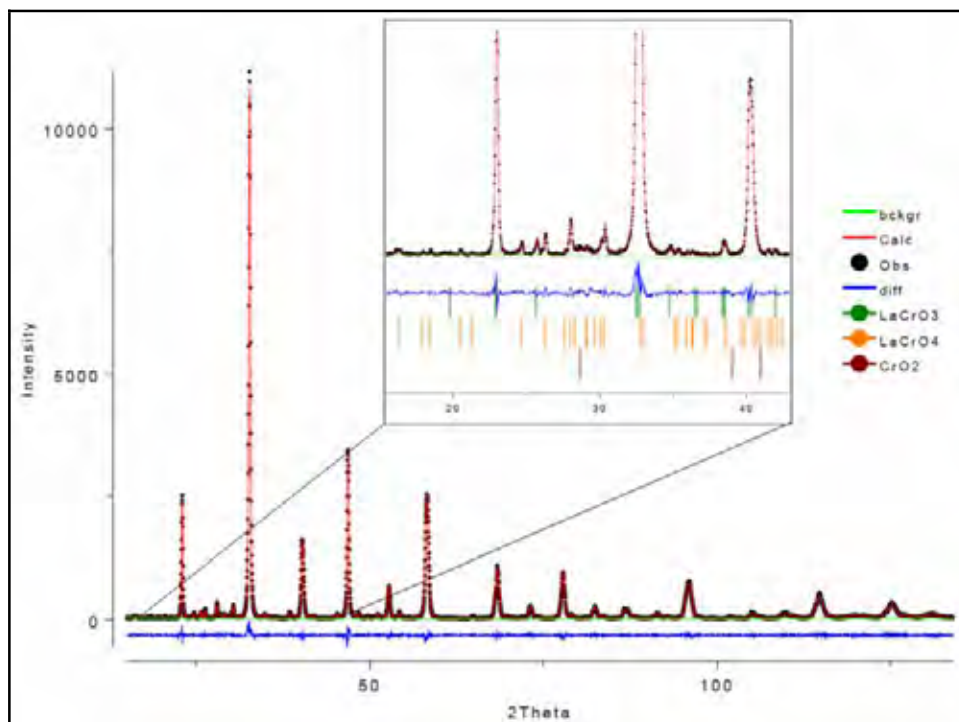


Figura 29: Gráfico de Rietveld do ajuste com a radiação de cobre para a amostra LC.

Tabela 10 – Parâmetros estruturais refinados para a fase LaCrO_3 presente na amostra LC.

Parâmetros estruturais calculados							
LaCrO ₃							
Formula weight	238,90						
Crystal system	orthorhombic						
Space group	P n m a (no. 62)						
Unit cell dimensions	a = 5,4800(1) Å b = 7,7631(2) Å c = 5,5195(1) Å						
Cell volume	234,82(1) Å ³						
Z	4						
Atomic coordinates and isotropic displacement parameters (in Å ²)							
Atom	Ox.	Wyck.	Occ.	x	y	z	U
La1	+3	4c	1	0,01818(10)	1/4	0,00412(23)	0,0066(1)
Cr1	+3	4b	1	0	0	1/2	0,0035(2)
O1	-2	4c	1	0,4904(12)	1/4	-0,0616(15)	0,0121(4)
O2	-2	8d	1	-0,2729(15)	0,5354(8)	0,7291(15)	0,0122(15)
Geometric parameters (Å, °)							
Cr1—O2 ⁱ			1,978(8)	Cr1—O1 ⁱⁱⁱ			1,971(1)
Cr1—O2 ⁱⁱ			1,965(8)				
Symmetry codes:							
(i) -x, -y, 1-z; (ii) 0,5-x, -y, 0,5+z; (iii) 0,5-x, -y, -0,5+z; (iv) 0,5+x, y, 1,5-z;							
(v) 0,5+x, 0,5-y, 0,5-z.							
Indicadores da qualidade do refinamento							
Powder data statistics		Fitted		-Bknd			
		wRp	Rp	wRp	Rp	DWd	
		0,1043	0,0699	0,0833	0,0615	1,2981	
χ ² = 1,625		R(F ²) = 0,0312					

A análise de tamanho médio de cristalito (**TC**) revelou um valor de cristalito da ordem de $2,0 \times 10^2$ nm. O alargamento das linhas permite determinar tamanhos que estejam dentro do intervalo $10 \text{ nm} < \text{TC} < 200 \text{ nm}$, sendo que o tamanho de cristalito obtido no caso em questão está no limite superior da técnica.

4.1.3.2.RESULTADO DE DRX PARA A SÉRIE LCCo

Na Figura 30, são mostrados os difratogramas obtidos com radiação de cobre para as amostras da série **LCCo**.

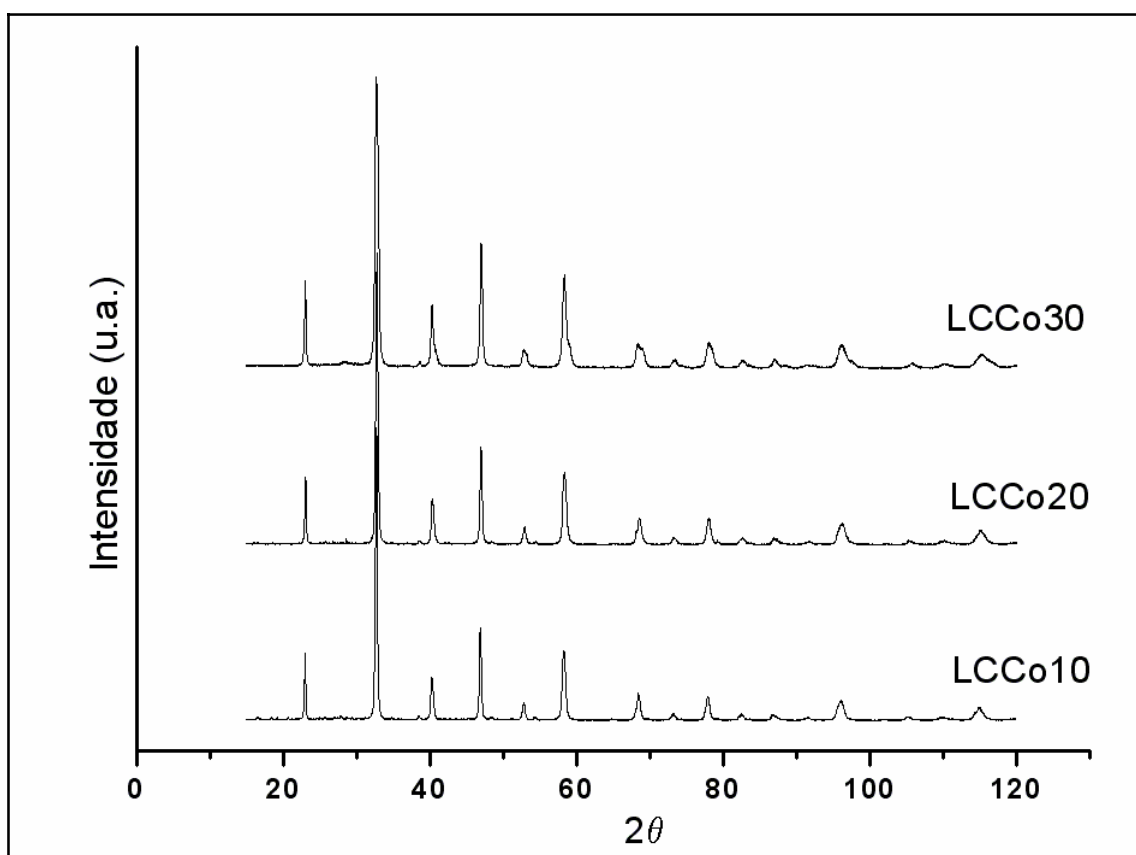
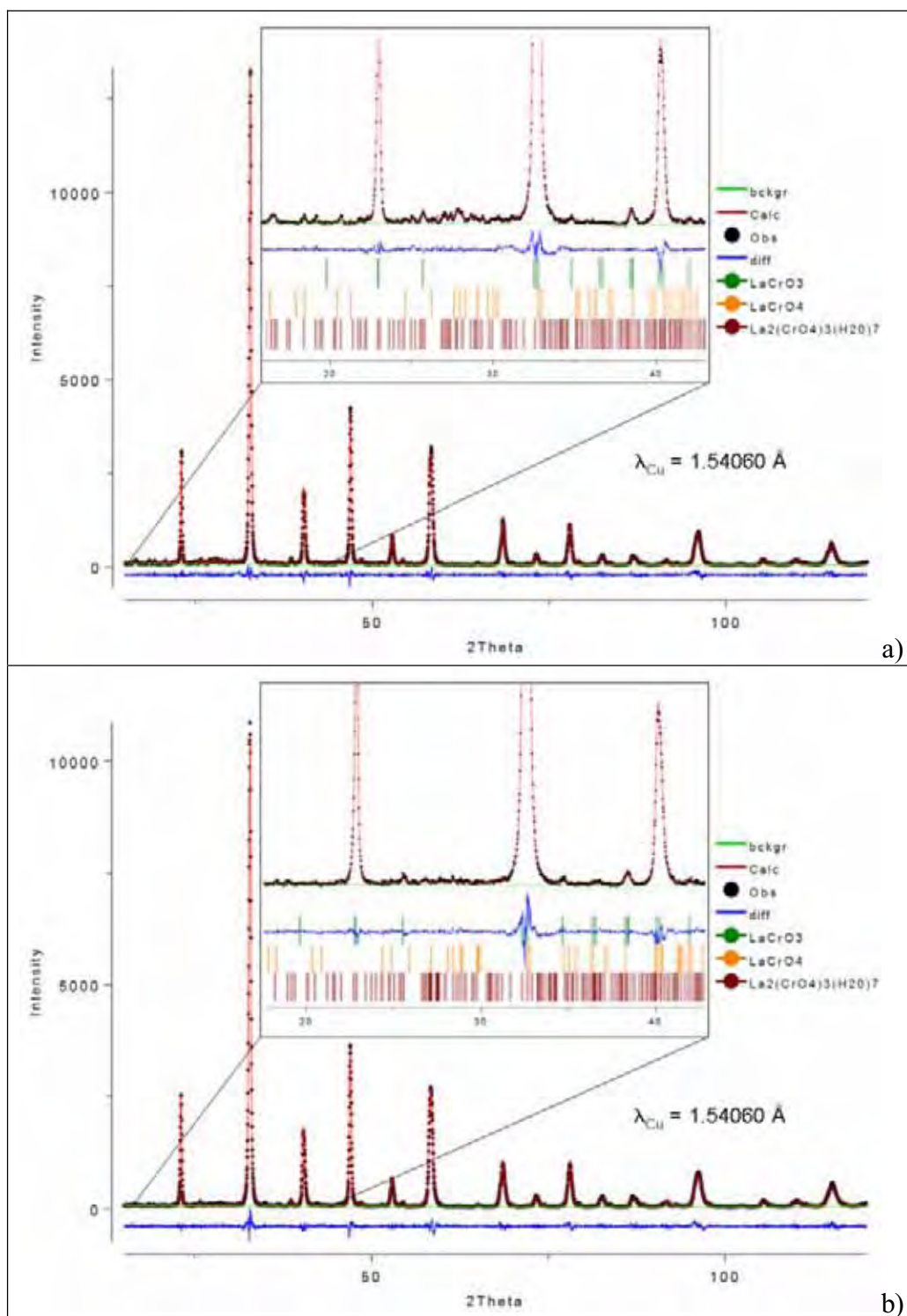


Figura 30: Difratogramas obtidos com radiação de cobre para a série **LCCo**.

Para as amostras **LCCo10** e **LCCo20** observaram-se os picos característicos do cromito de lantânio ortorrômbico, indicando que estas apresentam estruturas cristalinas similares à apresentada na amostra **LC**, ou seja, simetria *Pnma*, com pequenas diferenças nos parâmetros de rede (*a, b, c*). A amostra **LCCo30** apresentou duas fases de cromito de lantânio, uma identificada através da ficha 86-1552 (ICDD-2005) como romboédrico – simetria $R\bar{3}c$, e outra como ortorrômbico (simetria *Pnma*). Isto indica que para adições maiores que 30% de Co possivelmente o cromito de lantânio se manterá estável na fase romboédrica na temperatura ambiente. Foi observada também a presença das já conhecidas fases LaCrO_4 e CrO_2 , além da fase $\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_7$, identificada através da ficha 80-1692 (ICDD-2005).

Na Figura 31 (a, b e c) e Figura 32 (a, b e c) são apresentados os gráficos de Rietveld, obtidos ao final do ajuste para as amostras da série **LCCo** com a radiação de cobre e de crômio, respectivamente^{††††}.



†††† Detalhes dos resultados do refinamento, tais como coordenadas atômicas e parâmetros geométricos, juntamente com os indicadores da qualidade dos ajustes, são apresentados no Apêndice.

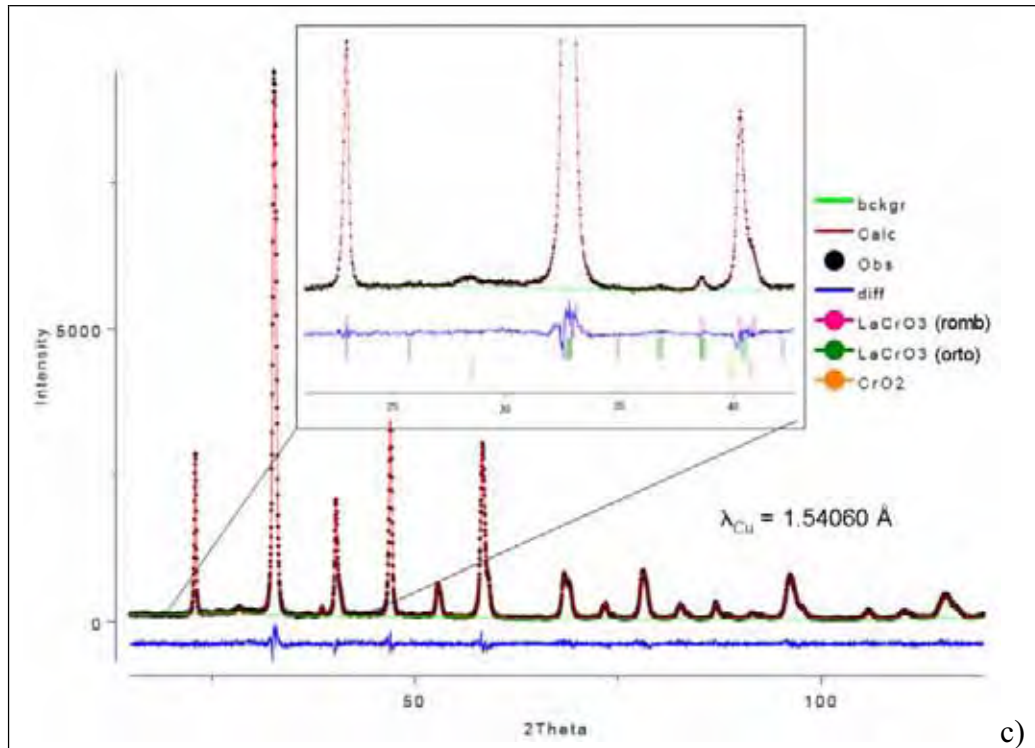
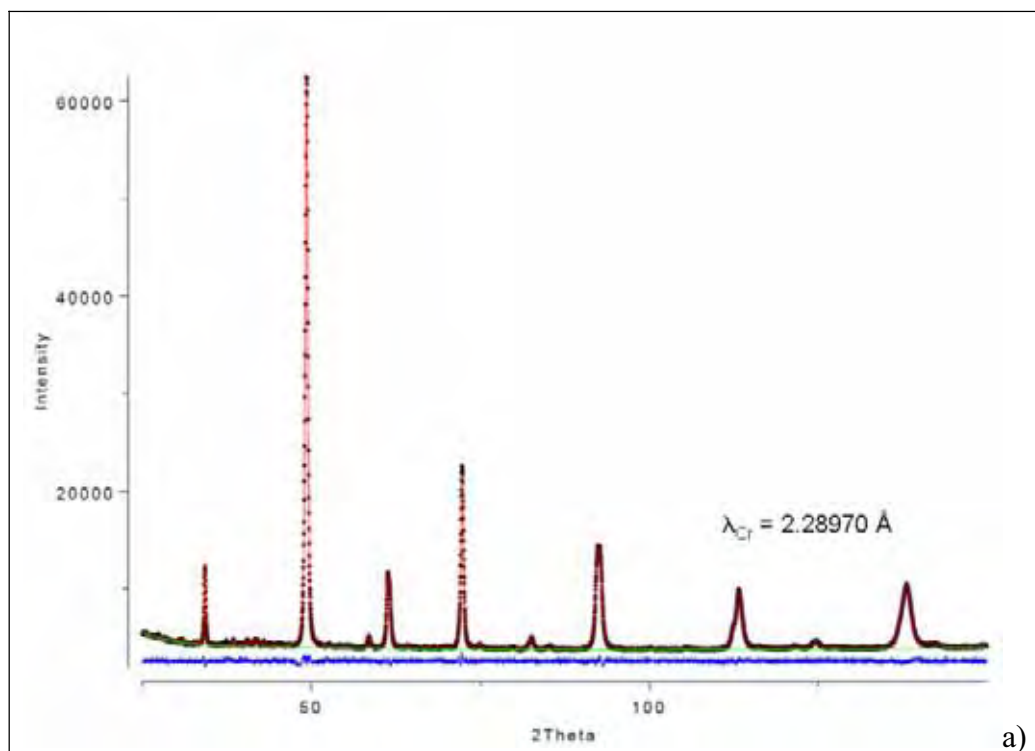


Figura 31: Gráfico de Rietveld do ajuste com a radiação de cobre para as amostras:
a) LCCo10, b) LCCo20 e c) LCCo30



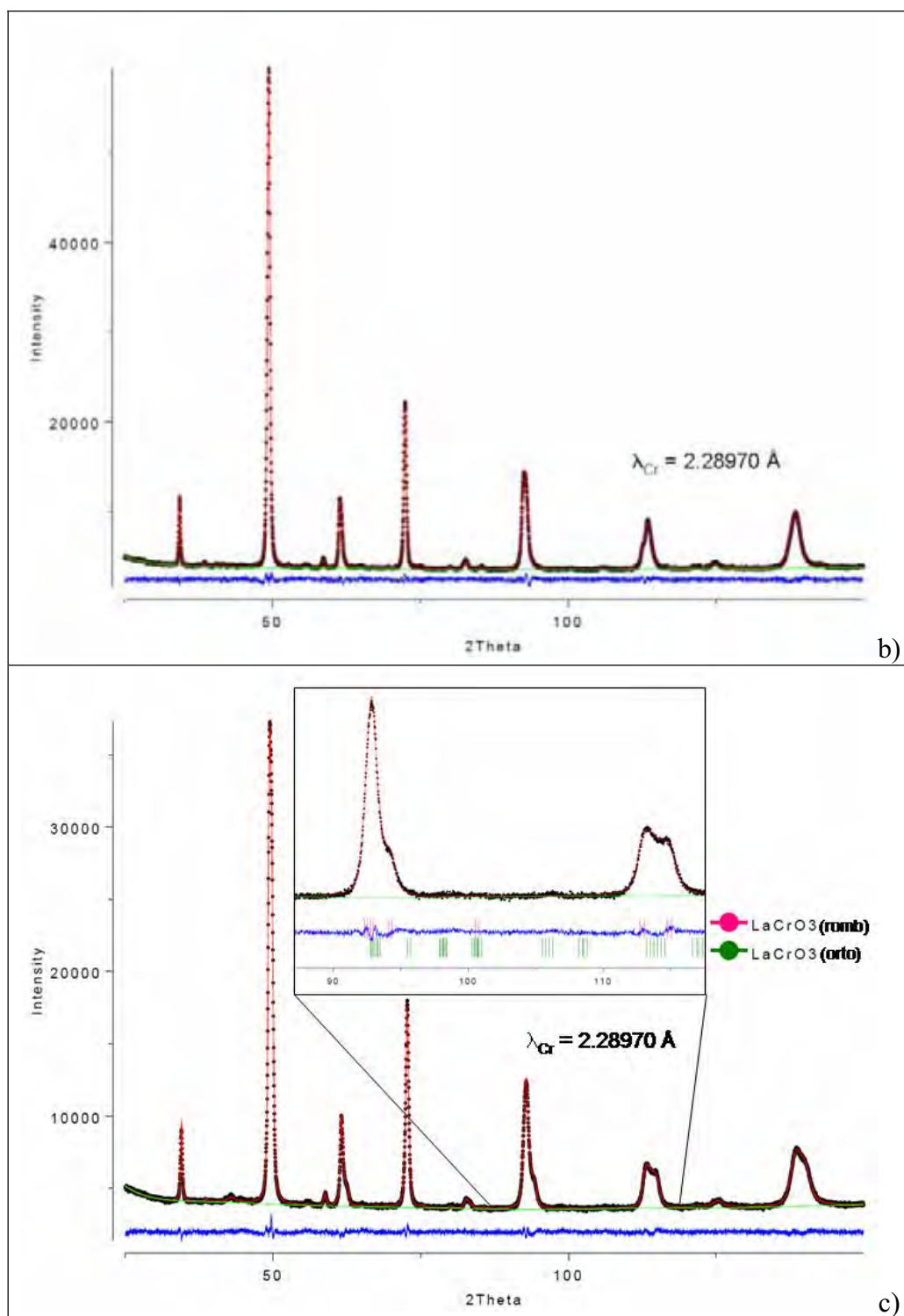


Figura 32: Gráfico de Rietveld do ajuste com a radiação de cromo para as amostras: a) LCCo10, b) LCCo20 e c) LCCo30.

A ampliação da Figura 32c, na região entre 88 e 118 $^{\circ}(2\theta)$, indica as posições dos picos de Bragg das fases LaCrO_3 presentes na amostra **LCCo30**, sendo que as marcas seguem a mesma sequência das fases indicadas na legenda, a primeira relacionada à fase romboédrica e a segunda, à fase ortorrômbica.

Na Tabela 11, são apresentadas as fases presentes com suas respectivas porcentagens, densidades calculadas (ρ_x) e ponderadas para as amostras (ρ). Observa-se que, em quase todas as amostras, a porcentagem da fase esperada (LaCrO_3 dopado) é superior a 90%.

Tabela 11 – Resultado da quantificação das fases presentes nas amostras da série LCCo.

Amostra	Fases presentes	% em massa	ρ_x (g/cm ³)	ρ (g/cm ³)
LCCo10	LaCrO_3 dopado	90,30(2)	6,81	6,68
	LaCrO_4	3,55(10)	5,14	
	$\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_7$	6,15(12)	2,92	
LCCo20	LaCrO_3 dopado	93,84(1)	6,86	6,86
	LaCrO_4	3,31(13)	5,16	
	$\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_7$	2,85(13)	2,91	
LCCo30	LaCrO_3 dopado romb.	60,26(8)	6,92	6,76
	LaCrO_3 dopado orto.	33,77(10)	6,92	
	CrO_2	5,97(18)	5,41	

Na Tabela 12, são apresentados os resultados dos ajustes para os parâmetros de rede e volumes das celas unitárias obtidos para a fase cromito de lantânio.

Tabela 12 – Parâmetros estruturais obtidos para LaCrO_3 dopado presentes na série LCCo.

Amostra	Fase cromito de lantânio dopado	Parâmetros de rede					$Z^{§§§§}$
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	α	Volume (Å ³)	
LCCo10	ortorrômbico	5,4709(1)	7,7510(1)	5,5115(1)	90°	233,72(1)	4
LCCo20	ortorrômbico	5,4633(1)	7,7402(1)	5,5050(1)	90°	232,79(1)	4
LCCo30	ortorrômbico	5,4511(2)	7,7341(2)-	5,4844(1)	90°	231,22(1)	4
	romboédrico	5,4377(1)	-	-	60,749(1)°	115,61(1)	2

Com a substituição do Cr por Co no sítio *B* da estrutura, verifica-se um decréscimo dos parâmetros rede a , b e c , o que leva a redução no volume da cela unitária. Isto ocorre com frequência nos casos de soluções sólidas: a cela unitária sofre uma contração ou uma expansão com a mudança na composição. A variação do volume da cela unitária com o teor do dopante muitas vezes obedece a uma relação linear, conhecida como lei de Vegard (Denton & Ashcroft, 1991). No gráfico da Figura 33, observa-se que as composições obtidas na série **LCCo** apresentam um comportamento linear equivalente ao descrito pela lei de Vegard.

§§§§ Z representa o número de fórmulas unitárias por cela unitária (C.U.).

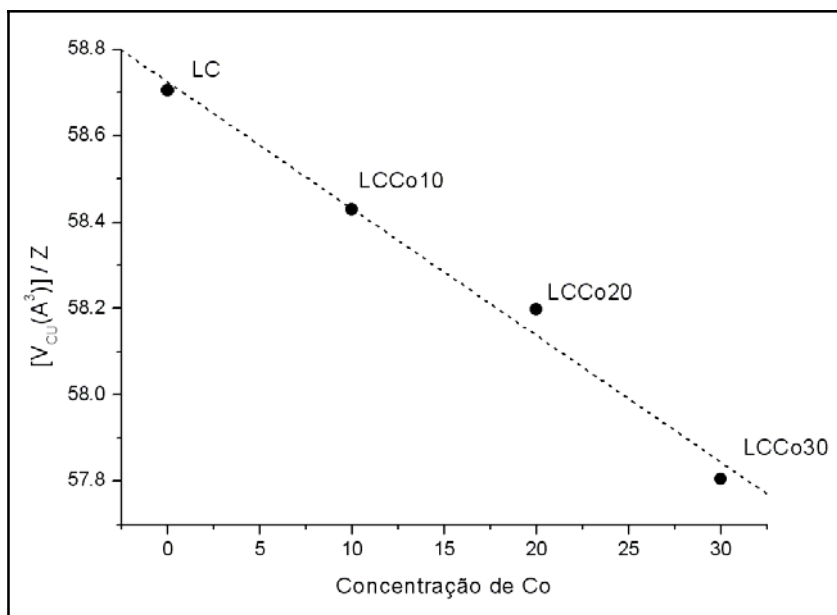


Figura 33: Volume da cela unitária em função da concentração de Co, para a série LCCo.

Para comparar os volumes das celas unitárias das diferentes estruturas fez-se uma normalização do volume da cela unitária pelo número de fórmulas por cela unitária (Z), uma vez que a estrutura ortorrômbica tem número Z igual a 4 e a estrutura romboédrica, igual a 2.

Uma primeira hipótese que pode explicar este comportamento na redução do volume da cela unitária é a troca do íon Cr^{3+} , de raio iônico 0,615 Å, pelo íon Co^{3+} , de raio iônico menor (0,545 Å). Esta substituição provoca uma redução no volume do octaedro, formado pelos oxigênios coordenados pelo átomo do sítio B , promovendo uma redução no volume da cela unitária. Outra hipótese que pode ser considerada é o aumento do grau de empacotamento atômico provocado pelas rotações geradas entre os octaedros, o que também provocaria uma redução no volume da cela unitária. Uma hipótese possível é que ambos os efeitos estão ocorrendo sinergicamente, ou seja, há uma redução no comprimento de ligação entre os átomos Cr e O, acompanhado da mudança nos ângulos formados entre os octaedros. Na Figura 34 (a e b), há uma representação esquemática, para a simetria ortorrômbica, dos octaedros formados pelos oxigênios coordenados vistos na direção dos eixos a e b . Na Tabela 13, são apresentados os valores calculados de comprimento e ângulo de ligação, para as estruturas ortorrômbicas, obtidos a partir das posições atômicas fornecidas pelo refinamento para cada composição.

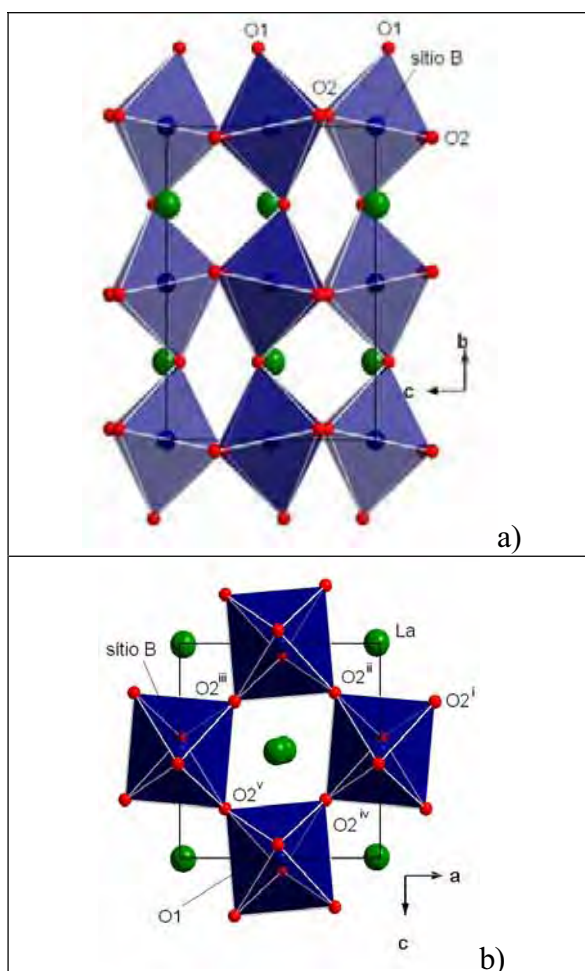


Figura 34: Representação da cela unitária para a simetria ortorrômbica vista:
a) na direção do eixo a e b) na direção do eixo b .

Tabela 13 – Parâmetros geométricos obtidos para a fase LaCrO_3 ortorrômbico da série LCCo.

Amostra	Fase cromito de lantânio	Parâmetros geométricos	
LC	ortorrômbico	Cr—O1	1,971(1) Å
		Cr—O2 ⁱ	1,978(8) Å
		Cr—O2 ⁱⁱ	1,965(8) Å
		O2 ⁱⁱⁱ —O2 ⁱⁱ —O2 ^{iv}	80,18(32)°
LCCo10	ortorrômbico	Cr—O1	1,970(1) Å
		Cr—O2 ⁱ	1,972(5) Å
		Cr—O2 ⁱⁱ	1,965(5) Å
		O2 ⁱⁱⁱ —O2 ⁱⁱ —O2 ^{iv}	78,26(18)°
LCCo20	ortorrômbico	Cr—O1	1,969(1) Å
		Cr—O2 ⁱ	1,969(3) Å
		Cr—O2 ⁱⁱ	1,964(3) Å
		O2 ⁱⁱⁱ —O2 ⁱⁱ —O2 ^{iv}	76,34(11)°
LCCo30	ortorrômbico	Cr1—O1 ⁱⁱⁱ	1,955(1) Å
		Cr1—O2 ⁱ	1,963(3) Å
		Cr1—O2 ⁱⁱ	1,958(3) Å
		O2 ^{iv} —O2—O2 ^v	74,45(13)°

De fato, a partir dos valores indicados na Tabela 13, pode-se observar que tanto os valores de comprimento de ligação dos átomos CrO1 e CrO2 quanto os ângulos entre os octaedros diminuem com o aumento da concentração de Co. Portanto, a hipótese se mostra adequada para explicar a redução do volume da cela unitária observado para a série **LCCo**.

Na Tabela 14, são apresentados os resultados dos tamanhos médios de cristalito obtidos para a série **LCCo**.

Tabela 14 – Análise do tamanho médio de cristalito para a série LCCo.

Amostra	Fase cromito de lantânio	TC (nm)
LC	ortorrômbico	200
LCCo10	ortorrômbico	156
LCCo20	ortorrômbico	137
LCCo30	ortorrômbico	-
	romboédrico	75

A análise do tamanho do cristalito revelou que, para as fases cromito de lantânio presentes nas amostras da série **LCCo**, TC decresce com o aumento da concentração de Co. Não foi possível obter o tamanho de cristalito da fase ortorrômbica na amostra **LCCo30**, pois, o valor de alargamento fornecido pelo refinamento para esta fase foi menor que o alargamento obtido para o padrão. Porém, é interessante notar que o valor do tamanho médio de cristalito para a fase romboédrica apresenta uma redução significativa em relação aos valores apresentados pelas fases ortorrômbicas.

4.1.3.3.RESULTADO DE DRX PARA A SÉRIE LCSr

Na Figura 35, são mostrados os difratogramas obtidos com radiação de cobre para as amostras da série **LCSr**.

Para as amostras da série **LCSr** observaram-se os picos característicos do cromito de lantânio ortorrômbico, indicando que estas apresentam estruturas cristalinas similares à apresentada na amostra **LC**, ou seja, simetria *Pnma*, com pequenas diferenças nos parâmetros de rede (*a,b,c*). Observaram-se também a presença das fases LaCrO_4 e SrCrO_4 (35-743 – ICDD), que apresentam seus picos mais intensos no intervalo 2θ de 24° a 32° . Na Figura 36, dentro do intervalo 2θ de 21° a 37° , são apresentados os picos da fase LaCrO_4 e da fase SrCrO_4 em detalhe, para uma melhor visualização.

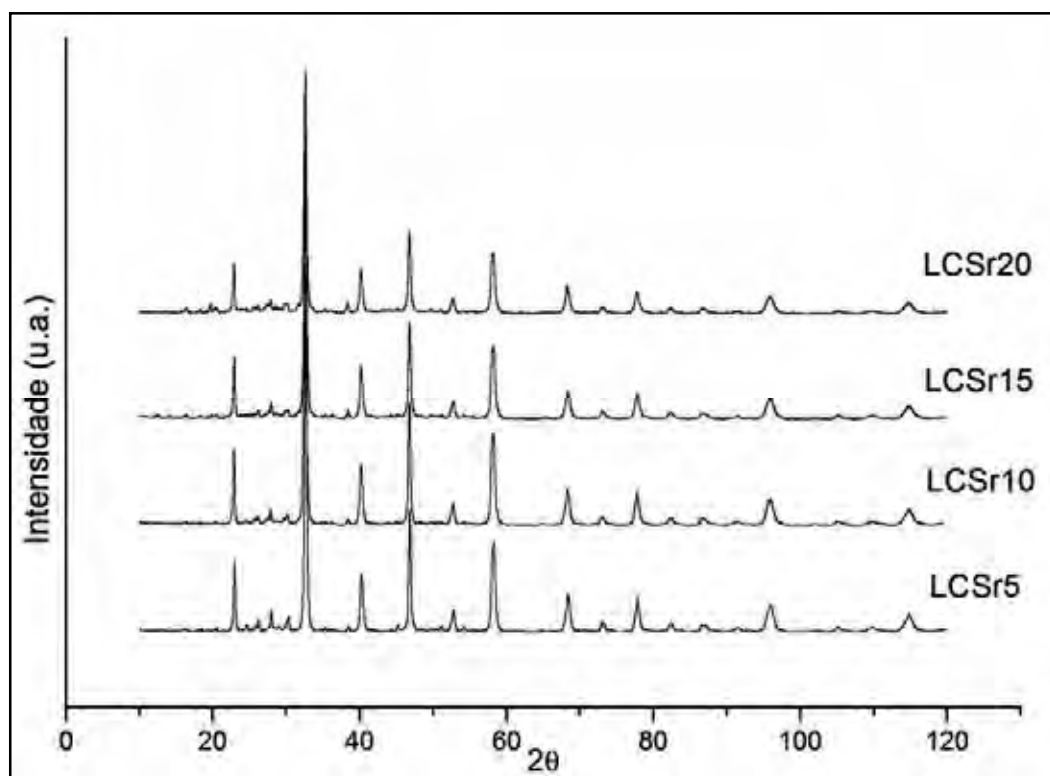


Figura 35: Difratomogramas obtidos com radiação de cobre para a série LCSr.

A partir do resíduo, obtido nos ciclos iniciais do ajuste para a amostra **LCSr15** e **LCSr20**, observou-se, além das duas fases secundárias mostradas na Figura 36, as fases La_2CrO_4 (27-1436 – ICDD) e $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (25-746 – ICDD), sendo estas incorporadas ao refinamento até a convergência final.

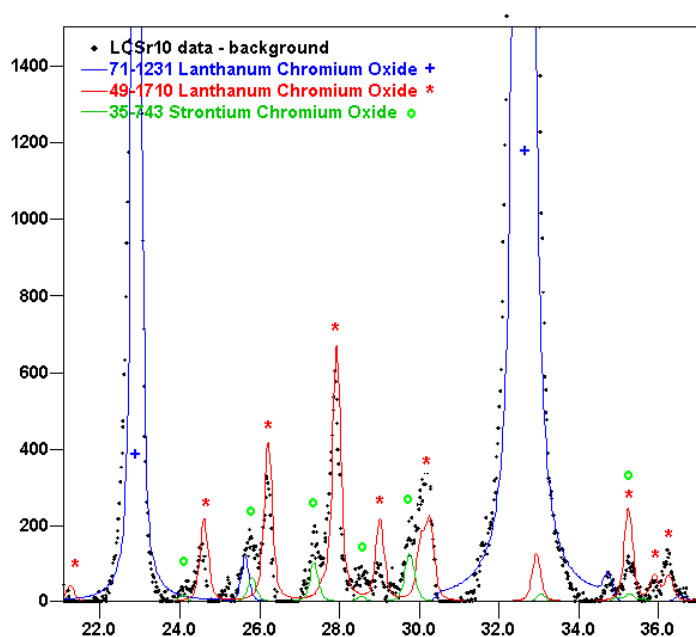
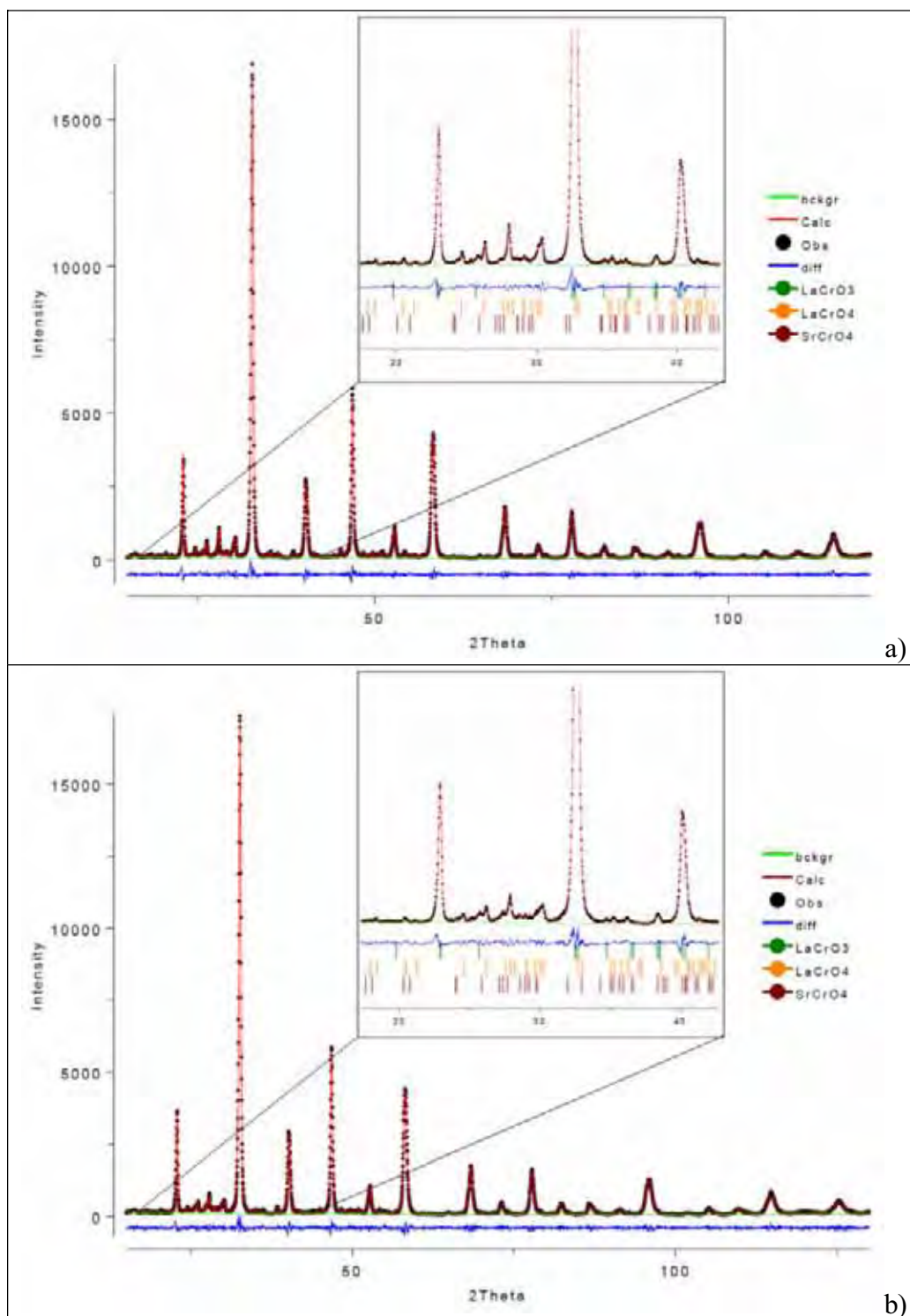


Figura 36: Detalhes dos picos dentro do intervalo 2θ de 21° a 37° no difratograma da amostra LCSr10, indicando a presença das fases LaCrO_3 , LaCrO_4 e SrCrO_4 .

Na Figura 37 (a, b, c e d) são apresentados os gráficos de Rietveld, obtidos ao final do ajuste para as amostras da série **LCSr** com a radiação de cobre, e na Tabela 15, são apresentadas as fases presentes com suas respectivas porcentagens, densidades calculadas (ρ_x) e ponderadas para as amostras (ρ).



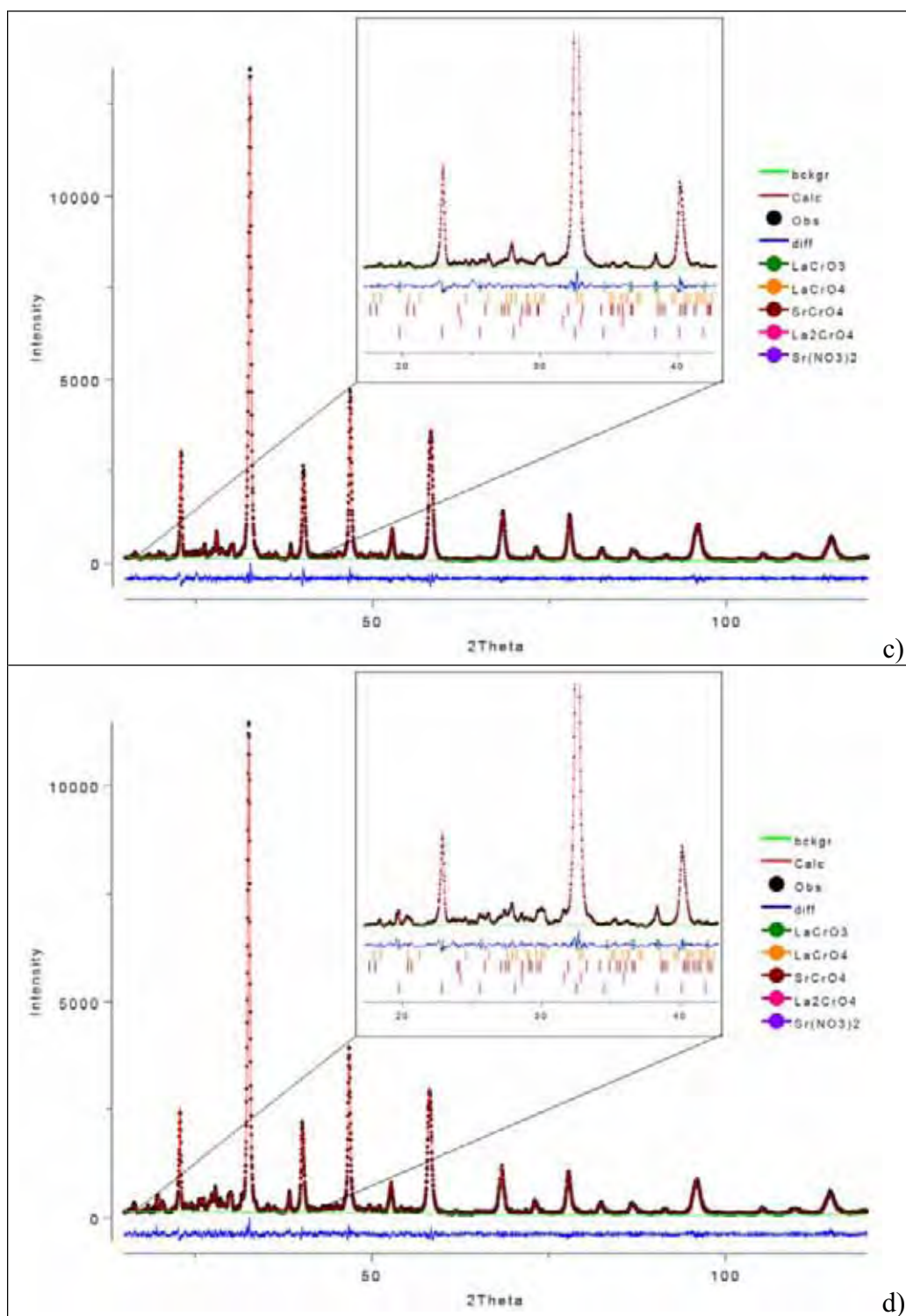


Figura 37: Gráfico de Rietveld do ajuste com a radiação de cobre para as amostras: a) LCSr5, b) LCSr10, c) LCSr15 e d) LCSr20.

Tabela 15 – Resultado da quantificação das fases presentes nas amostras da série LCSr.

Amostra	Fases presentes	% em massa	ρ_x (g/cm ³)	ρ (g/cm ³)
LCSr5	LaCrO ₃ dopado	84,87(3)	6,71	6,48
	LaCrO ₄	13,46(8)	5,13	
	SrCrO ₄	2,33(4)	3,88	
LCSr10	LaCrO ₃ dopado	87,20(2)	6,64	6,42
	LaCrO ₄	10,42(8)	5,13	
	SrCrO ₄	2,38(7)	3,92	
LCSr15	LaCrO ₃ dopado	79,61(3)	6,68	6,28
	LaCrO ₄	8,76(8)	5,13	
	SrCrO ₄	8,01(12)	3,95	
	La ₂ CrO ₄	1,11(7)	7,06	
	Sr(NO ₃) ₂	2,51(8)	2,98	
LCSr20	LaCrO ₃ dopado	74,10(5)	6,66	6,11
	LaCrO ₄	9,57(10)	5,13	
	SrCrO ₄	9,94(13)	3,94	
	La ₂ CrO ₄	2,57(7)	7,05	
	Sr(NO ₃) ₂	3,82(9)	2,97	

Observa-se, nas amostras da série **LCSr**, que as presenças das fases secundárias são superiores a 10%, sendo que para as amostras **LCSr15** e **LCSr20** estão acima de 20%. É importante apontar o aumento na quantidade da fase SrCrO₄ com a maior presença do Sr na mistura. Outra questão intrigante é a presença de nitrato de estrôncio nas amostras **LCSr15** e **LCSr20**. Credita-se o motivo destas ocorrências à baixa solubilidade do Sr (Yokokawa et al., 1991) no LaCrO₃ ortorrômbico e a diminuição da intensidade de reação da mistura produzida na síntese da série **LCSr**.

Na Tabela 16, são apresentados os parâmetros de rede, os volumes das celas unitárias e as composições obtidos para a fase do LaCrO₃ dopado, sendo que as composições apresentadas foram obtidas a partir da fração de ocupação de cada átomo extraída do refinamento^{****}.

Tabela 16 – Parâmetros estruturais obtidos para LaCrO₃ dopado presentes na série LCSr.

Amostra	Fase cromito de lantânio dopado	Parâmetros de rede				Composição
		<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>Volume</i> (Å ³)	
LCSr5	ortorrômbico	5,4770(1)	7,7573(1)	5,5164(1)	234,37(1)	La _{0,96} Sr _{0,04} CrO ₃
LCSr10	ortorrômbico	5,4757(2)	7,7551(2)	5,5128(1)	234,10(1)	La _{0,90} Sr _{0,10} CrO ₃
LCSr15	ortorrômbico	5,4760(2)	7,7634(3)	5,5112(2)	234,30(1)	La _{0,95} Sr _{0,05} CrO ₃
LCSr20	ortorrômbico	5,4750(2)	7,7606(3)	5,5109(2)	234,16(1)	La _{0,93} Sr _{0,07} CrO ₃

****Detalhes dos resultados do refinamento, tais como coordenadas atômicas e parâmetros geométricos, juntamente com os indicadores da qualidade dos ajustes, são apresentados no Apêndice.

Com a substituição do La por Sr no sítio *A* da estrutura perovskita, verifica-se menor alteração dos parâmetros rede *a*, *b* e *c* e no volume da cela unitária, quando comparado com as alterações verificadas para a série **LCCo**. Além disso, é importante observar a discrepância entre os valores esperados para a composição e os valores obtidos pelo refinamento, indicando que a simples substituição em mol de La por Sr não é suficiente para garantir o resultado desejado, e que maiores cuidados devem ser tomados durante o preparo das reações. O que se pode concluir é que o acréscimo de Sr, através de seu sal de nitrato, levou a uma maior formação de fases secundárias contendo Sr. Para a amostra **LCSr20**, onde a incorporação esperada seria da ordem de 20%, a porção encontrada na estrutura do cromito de lantânio foi da ordem de 7%, sendo o restante encontrado na forma de SrCrO₄ e como nitrato de estrôncio residual.

Para a análise de tamanho de cristalito foi necessário o ajuste dos parâmetros que determinam a anisotropia do cristalito. Na Tabela 17, são apresentados os resultados da análise nas direções paralela (**TC_{||}**) e perpendicular (**TC_⊥**) ao eixo de anisotropia (001), e o tamanho médio de cristalito (**TC médio**), obtidos para a série **LCSr**.

Tabela 17 – Análise anisotrópica de tamanho de cristalito para a série LCSr.

Amostra	TC (nm)	TC _⊥ (nm)	TC médio (nm)
LC	-	-	200
LCSr5	63,27	123,53	98,83
LCSr10	55,83	139,67	102,89
LCSr15	55,21	131,08	98,25
LCSr20	62,08	139,37	106,44

Os resultados do tamanho de cristalito apresentam pouca dispersão nos valores, o tamanho é relativamente constante tanto para a componente paralela como para a componente perpendicular. Ao se comparar os valores de **TC médio** obtido para a série **LCSr** com o da amostra **LC**, observa-se uma redução no seu valor pela metade. Assim, pode-se concluir que ambas as dopagens, tanto para o Co como para o Sr, levam à redução no tamanho de cristalito da fase cromito de lantânio.

4.1.3.4. RESULTADO DE DRX PARA A SÉRIE LS20CCo

Na Figura 38, são mostrados os difratogramas obtidos com radiação de cobre para as amostras da série **LS20CCo**.

Para as amostras da série **LS20CCo**, com adição simultânea de Sr e Co, observaram-se os picos característicos do cromito de lantânio ortorrômbico, indicando que estas apresentam estruturas cristalinas similares à apresentada na amostra **LC**, ou seja, simetria *Pnma*, com pequenas diferenças nos parâmetros de rede (*a,b,c*). As amostras da série **LS20CCo** apresentaram, além do cromito dopado, as fases LaCrO_4 , SrCrO_4 , La_2CoO_4 (34-1296 – ICDD) e $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.

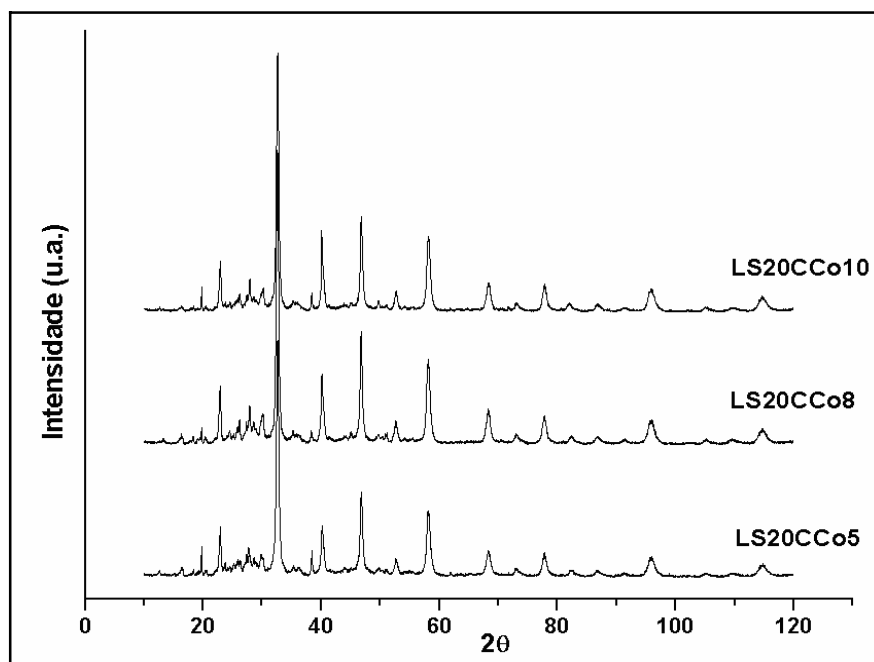


Figura 38: Difratogramas obtidos com radiação de cobre para a série LS20CCo.

Na Figura 39, dentro do intervalo 2θ de 21° a 34° , são apresentados os picos das fases presentes em maior detalhe, para uma melhor visualização.

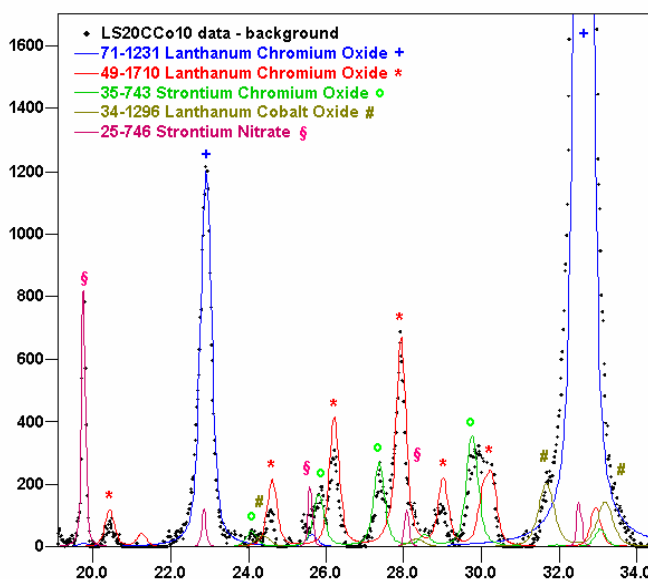
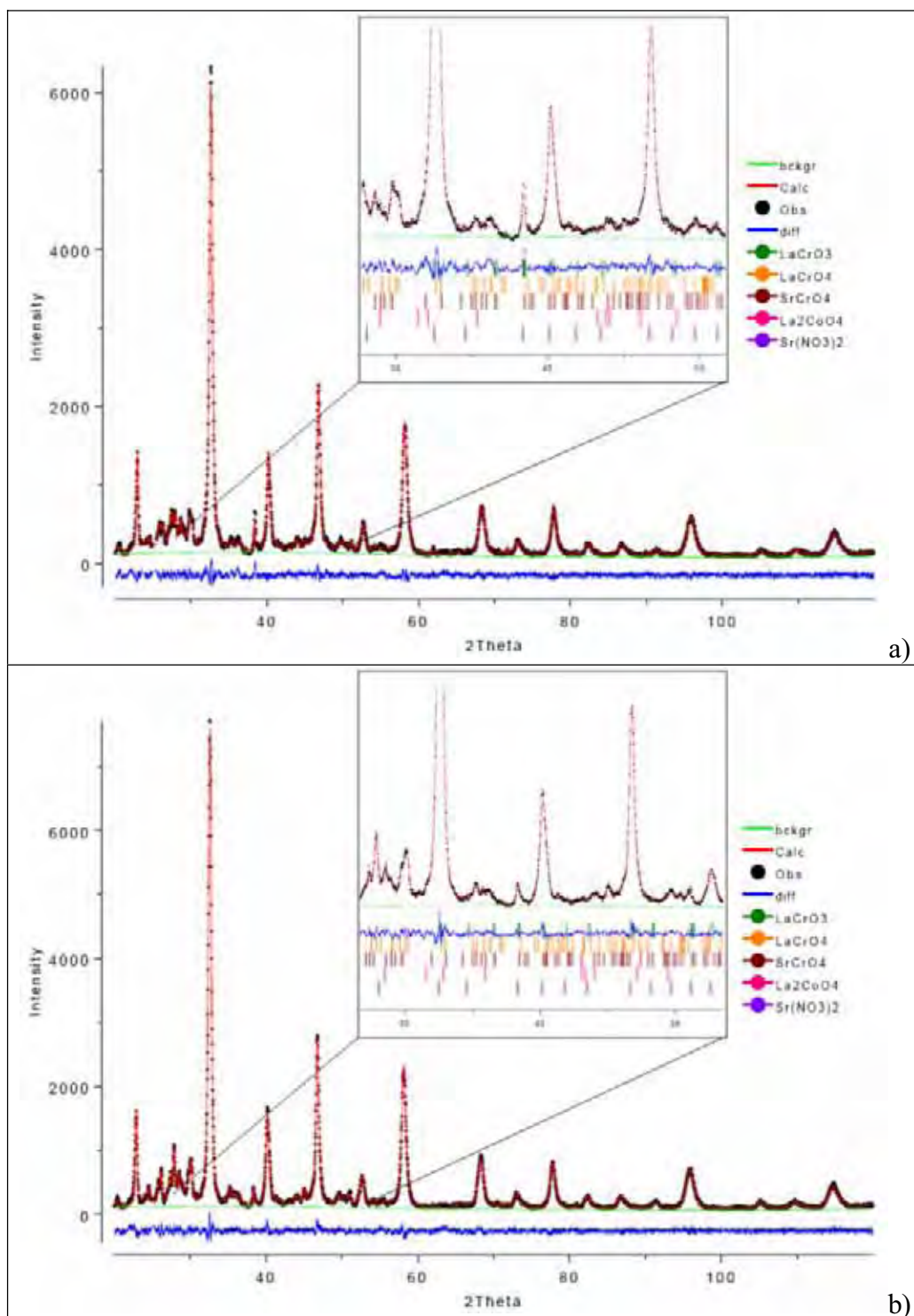


Figura 39: Detalhes dos picos dentro do intervalo 2θ de 21° a 34° no difratograma da amostra LS20CCo10, indicando a presença de cinco fases.

Na Figura 40 (a, b e c), são apresentados os gráficos de Rietveld, obtidos ao final do ajuste para as amostras da série **LS20CCo** com a radiação de cobre, e na Tabela 18, são apresentadas as fases presentes com suas respectivas porcentagens, densidades calculadas (ρ_x) e ponderadas para as amostras (ρ)^{††††}.



^{††††}Detalhes dos resultados do refinamento, tais como coordenadas atômicas e parâmetros geométricos, juntamente com os indicadores da qualidade dos ajustes, são apresentados no Apêndice.

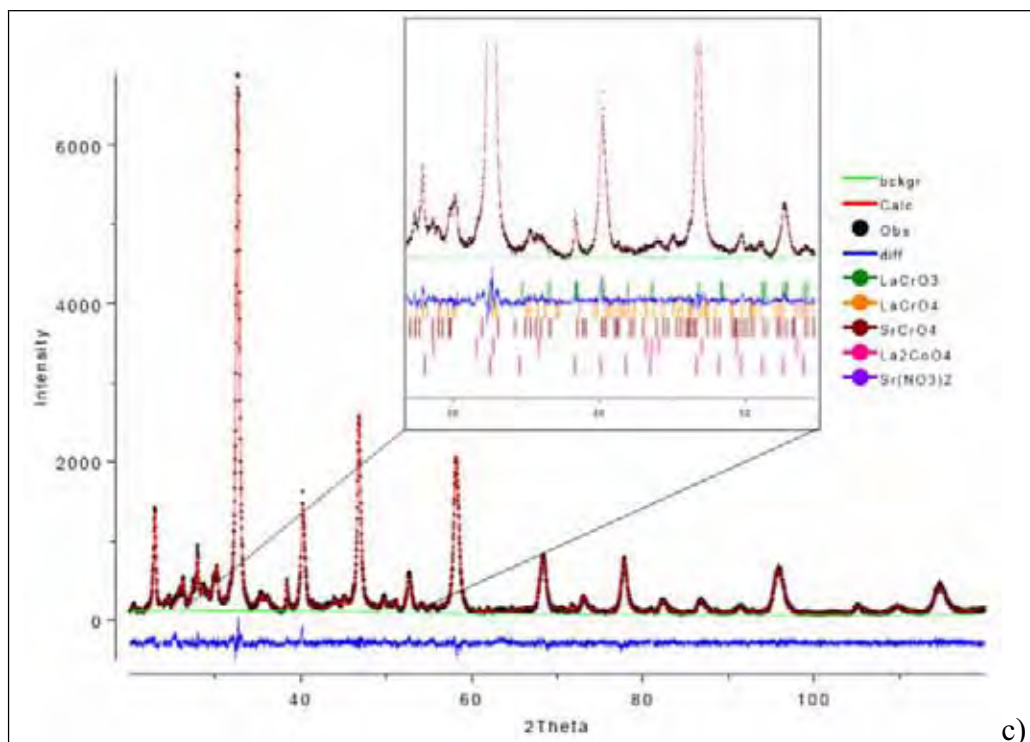


Figura 40: Gráfico de Rietveld do ajuste com a radiação de cobre para as amostras:
a) LS20CCo5, b) LS20CCo8 e c) LS20CCo10.

Tabela 18 – Resultado da quantificação das fases presentes nas amostras da série LS20CCo.

Amostra	Fases presentes	% em massa	ρ_x (g/cm ³)	ρ (g/cm ³)
LS20CCo5	LaCrO ₃ dopado	61,35(7)	6,70	5,87
	LaCrO ₄	17,89(13)	5,11	
	SrCrO ₄	14,54(14)	3,92	
	La ₂ CoO ₄	2,26(11)	6,94	
	Sr(NO ₃) ₂	3,96(13)	2,98	
LS20CCo8	LaCrO ₃ dopado	59,99(7)	6,70	5,89
	LaCrO ₄	18,73(10)	5,12	
	SrCrO ₄	16,31(15)	3,93	
	La ₂ CoO ₄	3,13(10)	7,14	
	Sr(NO ₃) ₂	1,94(10)	2,97	
LS20CCo10	LaCrO ₃ dopado	63,14(6)	6,73	5,98
	LaCrO ₄	16,05(11)	5,13	
	SrCrO ₄	14,03(16)	3,93	
	La ₂ CoO ₄	3,64(11)	7,14	
	Sr(NO ₃) ₂	3,14(14)	2,98	

A fase esperada, LaCrO₃ dopado, apresenta-se com frações % em massa de $\approx 60\%$, com pequena variação. Esta fração indica que a fase esperada está abaixo do desejado, que seria no mínimo próximo de 75%, considerando que ao final da síntese não se deva observar a presença de sais de nenhuma espécie. Este comportamento de redução na fração da fase

desejada foi observado também nas amostras **LCSr15** e **LCSr20** da série **LCSr**, indicando que a presença do dopante Sr acima de 10% em mol induz a formação de outras fases. Como já comentado anteriormente, este comportamento está relacionado com os limites de solubilidade do Sr no LaCrO_3 ortorrômbico e também com a diminuição da intensidade da reação da mistura produzida durante a síntese destas amostras.

Na Tabela 19, são apresentados os parâmetros de rede, os volumes das celas unitárias e as composições obtidos para a fase do LaCrO_3 dopado.

Tabela 19 – Parâmetros estruturais refinados e composição do LaCrO_3 dopado presentes na série LS20CCo.

Amostra	Fase cromito de lantânio dopado	Parâmetros de rede				Composição
		<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	Volume (Å ³)	
LS20CCo5	ortorrômbico	5,4756(4)	7,7642(4)	5,5140(3)	234,42(2)	$\text{La}_{0,94}\text{Sr}_{0,06}\text{Cr}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_3$
LS20CCo8	ortorrômbico	5,4845(3)	7,7632(4)	5,5052(2)	234,40(2)	$\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{Cr}_{0,92}\text{Co}_{0,08}\text{O}_3$
LS20CCo10	ortorrômbico	5,4794(2)	7,7642(4)	5,5091(2)	234,38(2)	$\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{Cr}_{0,90}\text{Co}_{0,10}\text{O}_3$

Na série **LS20CCo**, o resultado do ajuste para a fase LaCrO_3 dopado indica que a solubilidade do Sr nesta estrutura fica em torno de 5% a 6% em mol. O La e Co não incorporado pela fase LaCrO_3 dopado precipitaram na forma de outro óxido, no caso como La_2CoO_4 . Na Tabela 19, observa-se que o volume da cela unitária da fase cromito de lantânio dopado, para as três amostras, apresenta uma variação muito pequena, praticamente constante, e seu valor fica em torno de 234,4 Å³, o que indica que as composições destas fases são muito próximas entre si, conforme se observa na coluna “**Composição**” desta tabela.

Para a análise de tamanho de cristalito foi necessário o ajuste dos parâmetros que calculam a anisotropia de tamanho de cristalito. Na Tabela 20, são apresentados os resultados da análise nas direções paralela (**TC_{||}**) e perpendicular (**TC_⊥**) ao eixo de anisotropia (001) e o tamanho médio de cristalito (**TC médio**), obtidos para a série **LS20CCo**.

Tabela 20 – Análise anisotrópica de tamanho de cristalito para a série LS20CCo.

Amostra	TC (nm)	TC _⊥ (nm)	TC médio (nm)
LS20CCo5	28,22	102,89	66,85
LS20CCo8	29,99	127,68	78,78
LS20CCo10	29,07	132,84	80,05

Os resultados do tamanho de cristalito para a série indicaram que: na direção paralela houve pouca dispersão nos resultados, ficando em torno da média, que foi de 29 nm; na direção

perpendicular apresentou um pequeno aumento no seu valor. Ao se comparar os valores de **TC médio** obtidos para a série **LS20CCo** com os tamanhos das amostras **LC**, da série **LCSr** e **LCCo**, verifica-se que estes ficaram ainda menores. Assim, pode-se concluir que a dopagem com ambos os cátions (Sr e Co) leva a uma redução ainda maior no tamanho de cristalito da fase cromito de lantânio.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS PASTILHAS SINTERIZADAS DA SÉRIE LS20CCo

Neste trabalho, optou-se por uma descrição sucinta dos procedimentos adotados na produção das pastilhas. Um estudo sistemático e detalhado sobre a sinterização destes materiais foi objeto de estudo de Setz, durante o seu mestrado (Setz, 2005). Assim, será feita uma rápida descrição de aspectos gerais sobre a produção das pastilhas e, em seguida, a discussão dos resultados obtidos da análise de **DRX** e da medida de expansão térmica.

Após a operação de moagem e conformação dos pós, sob a forma cilíndrica, os valores de densidade relativa à verde (%) das pastilhas compactadas foram determinados pelo método geométrico (Tabela 21). Em todas as amostras, os valores permanecem em torno de 35% da densidade ponderada ρ (Tabela 18), apresentando um pequeno aumento com o aumento da concentração dos dopantes.

Tabela 21: Densidade relativa a verde (%) das pastilhas (série LS20CCo).

Amostra	Densidade a verde (%)
LS20CCo5	35,49(15)
LS20CCo8	35,57(16)
LS20CCo10	36,55(14)

Após tratamento térmico a 1600 °C por 4 horas, as pastilhas foram preparadas e encaminhadas para a microscopia (**MEV**). As micrografias da superfície das pastilhas revelaram que estas apresentavam aspecto homogêneo na microestrutura, com grãos de aproximadamente 5 μm , porosidade localizada principalmente nos contornos (poros abertos) e alguns poros internos aos grãos (poros fechados). Nas Figuras 41(a) e 41(b), são apresentadas as micrografias das pastilhas **LS20CCo8P** e **LS20CCo10P⁺⁺⁺⁺**, respectivamente.

++++ Ao se referir a uma determinada pastilha sinterizada, utilizar-se-á o nome usado para o pó, apresentado na Tabela 5 e 6, acrescido da letra P no final.

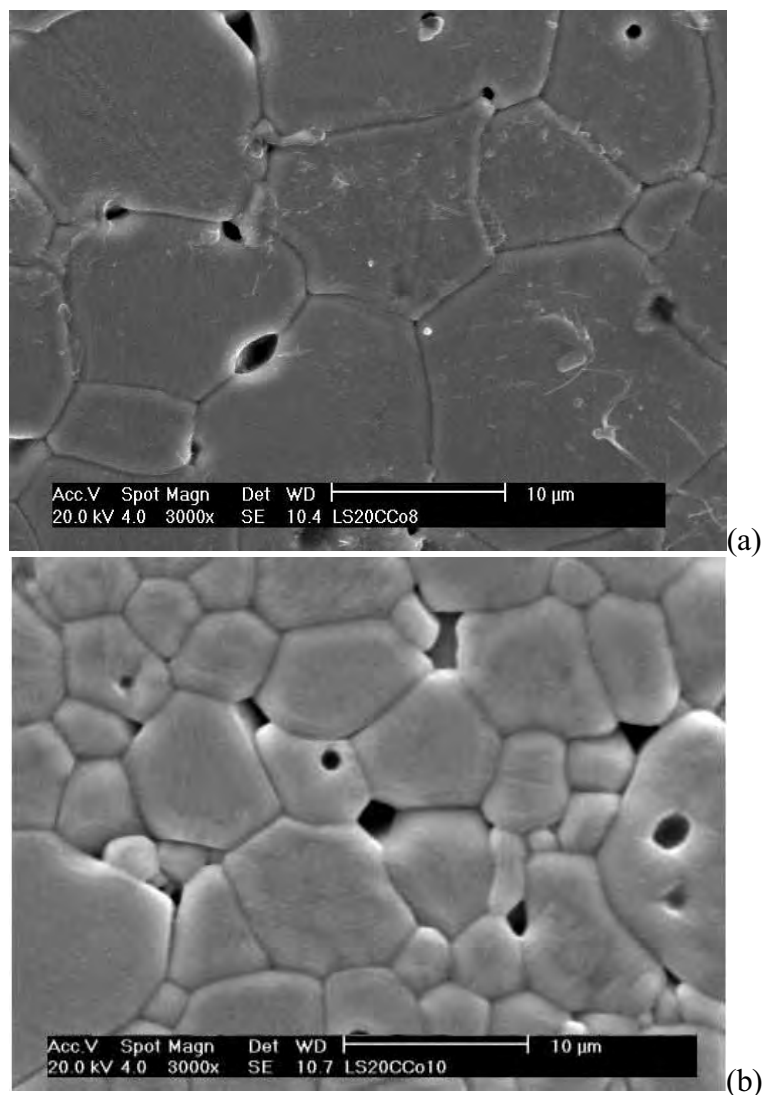


Figura 41: Micrografias obtidas a partir das superfícies das pastilhas:
(a) LS10CCo8P e (b) LS20CCo10P.

Na Tabela 22, são apresentadas as medidas das densidades das pastilhas sinterizadas obtidas pelo método hidrostático.

Tabela 22 – Densidade das pastilhas sinterizadas da série LS20CCo.

Amostra	Densidade (g/cm ³)
LS20CCo5P	5,32(2)
LS20CCo8P	5,72(2)
LS20CCo10P	5,93(3)

Os valores obtidos para as pastilhas estão abaixo do valor esperado para as composições, próximo do valor de 6,5 g/cm³, porém, compatíveis com o verificado através das micrografias, pois a existência de poros leva a uma diminuição no valor da densidade da pastilha, distanciando-o do valor esperado.

4.2.1. ANÁLISE DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As pastilhas da série **LS20CCo** foram pulverizadas em Gral de Ágata, e os pós selecionados em peneiras de 250 mesh, para a realização da difração de raios X. Na Figura 42, são apresentados os difratogramas obtidos para a série, com a radiação de cromo.

A análise dos difratogramas obtidos para as pastilhas da série **LS20CCo** indicou que o LaCrO_3 dopado encontra-se na sua fase romboédrica, simetria $R\bar{3}c$, e observou-se a presença de uma segunda fase, identificada através da ficha 80-1668 (ICDD-2005) como CoCr_2O_4 – espinélio de cromo cobalto.

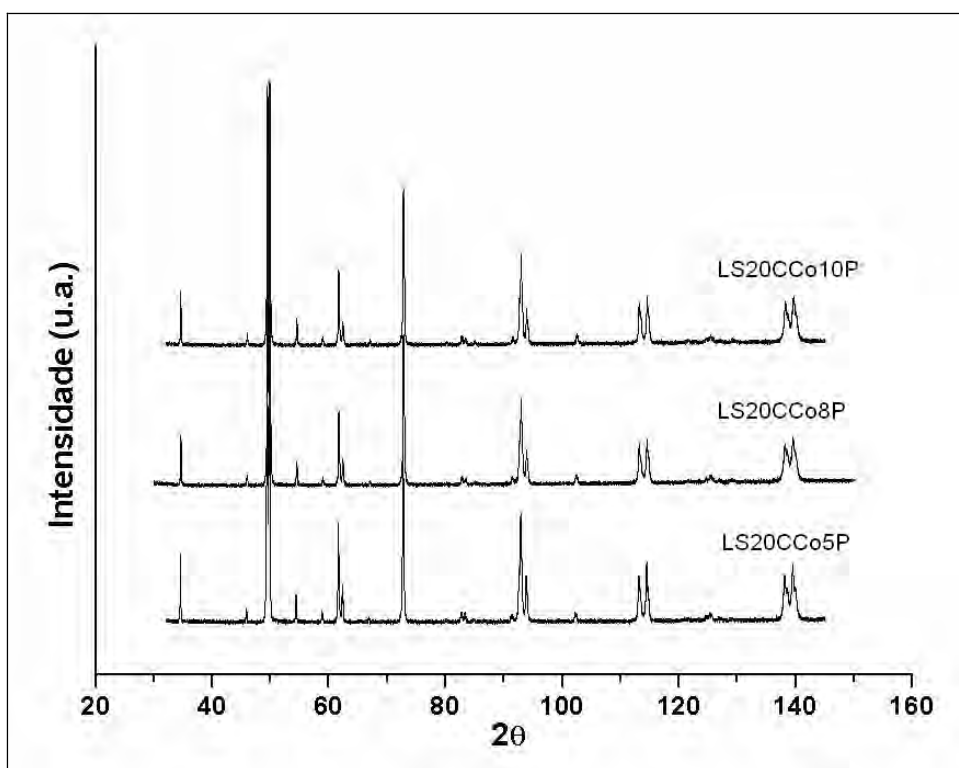


Figura 42: Difratogramas das pastilhas da série **LS20CCo**, obtidos com radiação de cromo.

Na Figura 43, dentro do intervalo 2θ de 34° a 65° , são apresentados detalhes dos picos das fases presentes na amostra **LS20CCo5P**, para uma melhor visualização.

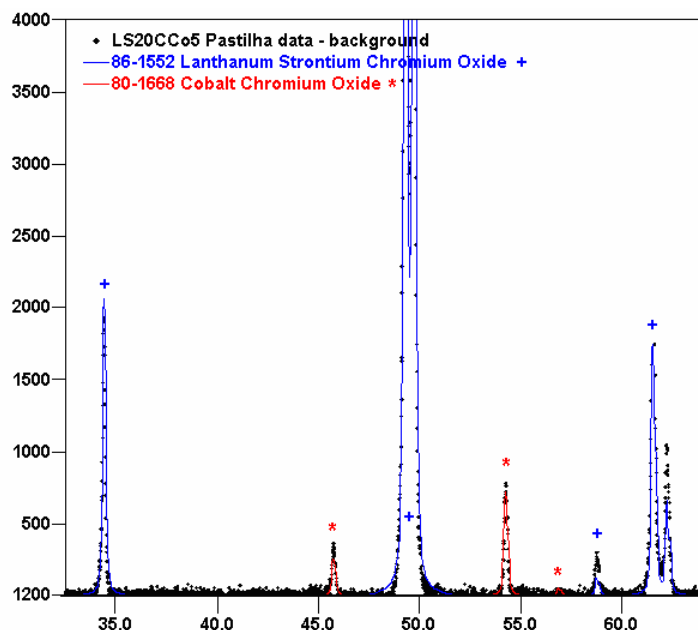
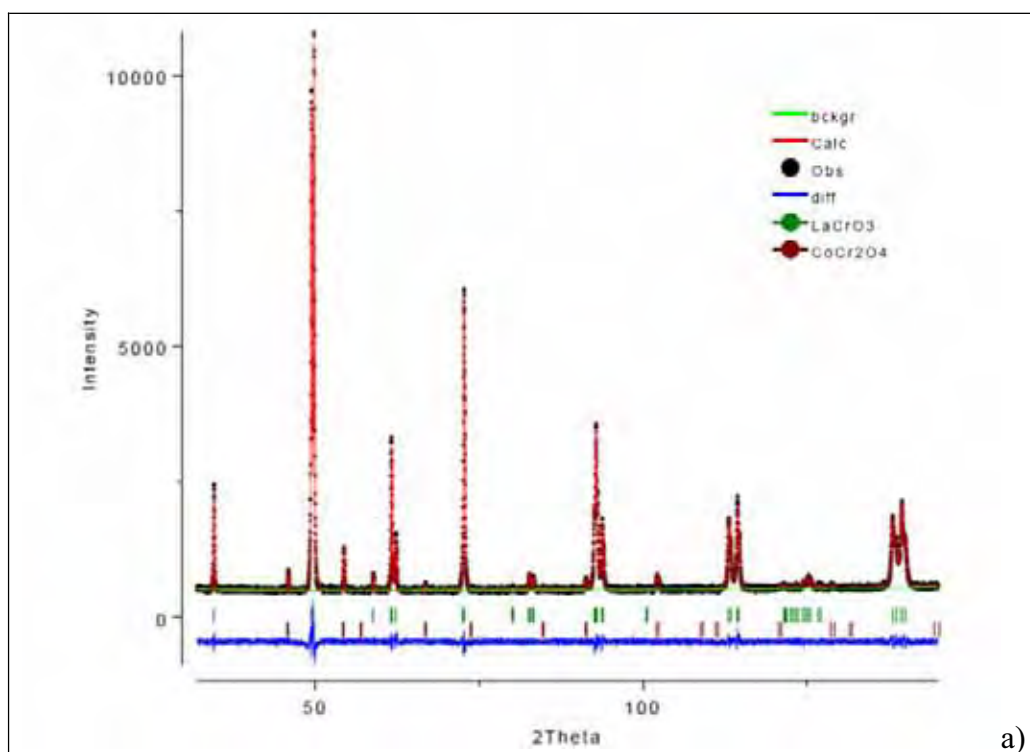


Figura 43: Detalhe dos picos dentro do intervalo 2θ de 34° a 65°, no difratograma da amostra LS20CCo5P, obtido com a radiação de cromo.

Na Figura 44 (a, b e c), são apresentados os gráficos de Rietveld obtidos ao final do ajuste para as pastilhas da série **LS20CCo** com a radiação de cromo e, na Tabela 23, são apresentadas as fases presentes com suas respectivas porcentagens, densidades calculadas (ρ_x) e ponderadas (ρ)^{§§§§§}.



a)

^{§§§§§} A análise quantitativa das fases e o refinamento estrutural foram realizados a partir dos difratogramas obtidos com a radiação de cromo; detalhes dos resultados do refinamento se encontram no Apêndice.

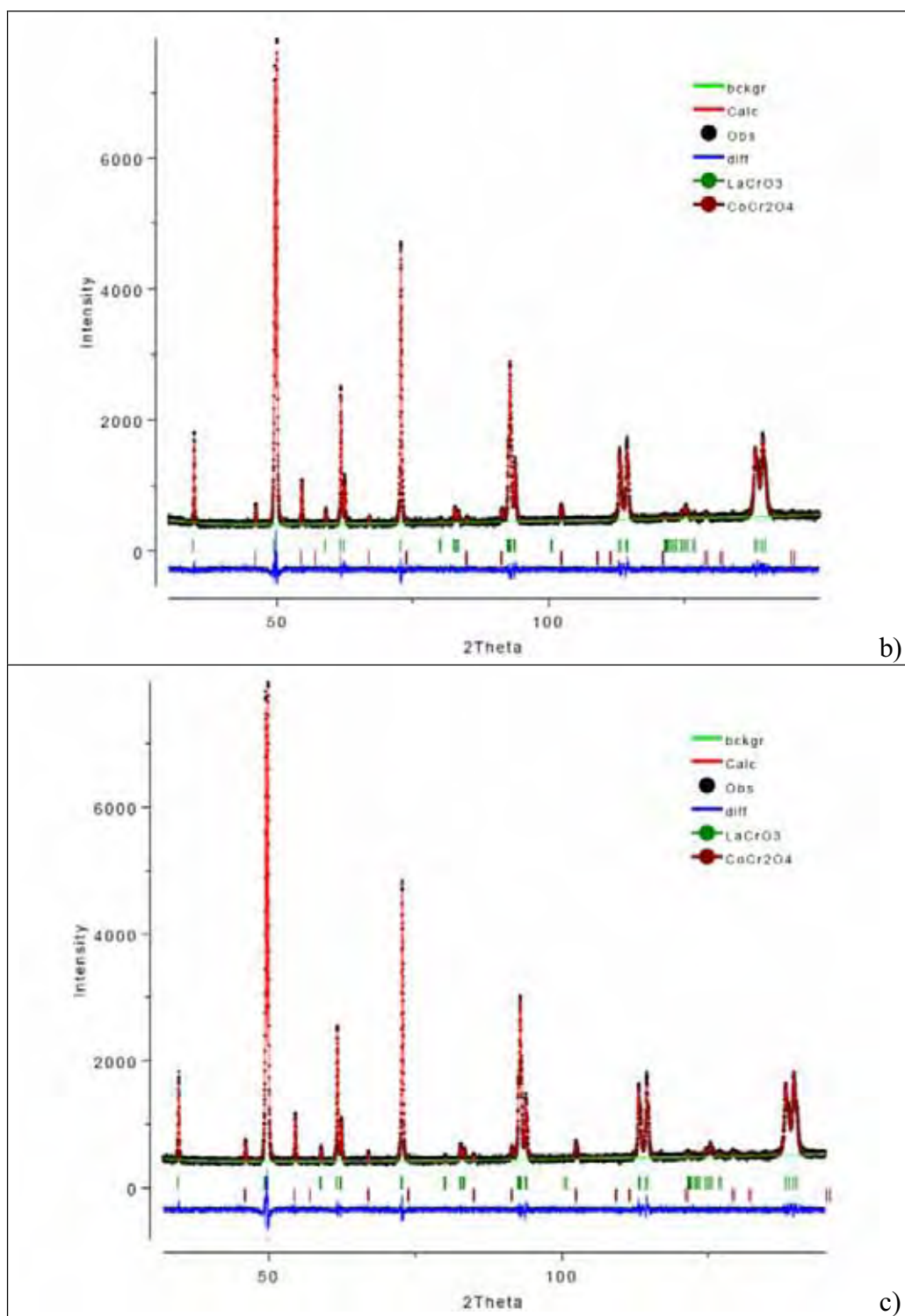


Figura 44: Gráfico de Rietveld do ajuste com a radiação de cromo para as amostras: a) LS20CCo5P, b) LS20CCo8P e c) LS20CCo10P.

Tabela 23 – Resultado da quantificação das fases presentes nas pastilhas da série LS20CCo.

Amostra	Fases presentes	% em massa	ρ_x (g/cm ³)	ρ (g/cm ³)
LS20CCo5P	LaCrO ₃ dopado	93,70(1)	6,57	6,48
	CoCr ₂ O ₄	6,30(6)	5,22	
LS20CCo8P	LaCrO ₃ dopado	92,55(1)	6,58	6,48
	CoCr ₂ O ₄	7,45(7)	5,22	
LS20CCo10P	LaCrO ₃ dopado	92,44(1)	6,60	6,50
	CoCr ₂ O ₄	7,56(7)	5,25	

Na Tabela 24, são apresentados os parâmetros de rede, volumes das celas unitárias e as composições obtidos para a fase do LaCrO₃ dopado.

Tabela 24 – Parâmetros estruturais refinados e composição do LaCrO₃ dopado presente nas pastilhas da série LS20CCo.

Amostra	Fase cromito de lantânio dopado	Parâmetros de rede			Composição
		<i>a</i> (Å)	α	Volume (Å ³)	
LS20CCo5P	romboédrico	5,4502(1)	60,492(2)°	115,75(1)	La _{0,80} Sr _{0,20} Cr _{0,95} Co _{0,05} O ₃
LS20CCo8P	romboédrico	5,4498(1)	60,490(2)°	115,72(1)	La _{0,80} Sr _{0,20} Cr _{0,94} Co _{0,06} O ₃
LS20CCo10P	romboédrico	5,4480(1)	60,496(2)°	115,62(1)	La _{0,80} Sr _{0,20} Cr _{0,90} Co _{0,10} O ₃

As composições, da fase LaCrO₃ dopado, nas amostras **LS20CCo5P** e **LS20CCo8P** apresentaram pouca variação, com diferença da ordem de 1% na dopagem de Co, o que explica a pequena diferença entre os parâmetros de rede, quando comparados com os valores da fase LaCrO₃ dopado na amostra **LS20CCo10P**.

Fazendo a razão entre os valores da densidade da Tabela 22 com os valores da densidade ponderada da Tabela 23, obtém-se a densidade relativa das pastilhas (%), o qual indica o grau de densificação alcançado na sinterização. Os resultados da densidade relativa são apresentados na Tabela 25.

Tabela 25 - Densidade relativa das pastilhas da série LS20CCo.

Amostra	Densidade relativa (%)
LS20CCo5P	81,8
LS20CCo8P	88,0
LS20CCo10P	91,2

O cálculo da densidade relativa das pastilhas indicou que a maior densificação alcançada foi para a pastilha **LS20CCo10P** (91%), seguido da pastilha **LS0CCo8P** (88%) e **LS20CCo5P**

(81%), o que corrobora com diversos trabalhos que indicam o Co como um bom aditivo para aumentar o grau de densificação do cromito de lantânio.

A fase CoCr_2O_4 desperta preocupação, primeiramente porque sua presença não era esperada e, em segundo lugar, porque a ocorrência de duas espécies diferentes de óxidos, em um mesmo corpo cerâmico (sinterizado), pode ser motivo de problemas futuros, principalmente quanto à ocorrência de rupturas durante sua utilização, quando submetido a *stress* térmico. Outro problema que pode ser apontado é a redução na condutividade do material. Neste caso, acredita-se que não deva ser observada redução na condutividade, uma vez que o CoCr_2O_4 é considerado um dos candidatos a material alternativo ao cromito de lantânio, na confecção de interconectores de células do tipo **SOFC**, conforme proposto por Minh (1993).

4.2.2. MEDIDA DE EXPANSÃO TÉRMICA

A presença do Co, que favoreceu a densificação do cromito de lantânio, contribuiu, ao mesmo tempo, para o aumento do seu coeficiente de expansão térmica (**CET**). Isto constitui uma das restrições para seu uso com alto teor de dopagem. Por este motivo, procurou-se reduzir a concentração de Co a valores menores que 10%, de forma a contribuir com o aumento na densificação e garantir valores compatíveis de **CET**, para uma possível aplicação do material como interconector em **SOFC**.

Medidas de expansão térmica, realizadas com as pastilhas (Setz, 2005), indicaram que os valores de **CET** foram elevados, conforme apresentado na Tabela 26.

Tabela 26 - Coeficiente de expansão térmica (CET) obtido no intervalo de temperatura de 250 a 1000 °C, em atmosfera oxidante (Setz, 2005).

Amostra	Valores de CET ($\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)
LS20CCo5P	13,0
LS20CCo8P	13,1
LS20CCo10P	14,0

Os valores de **CET** foram maiores que o esperado para aplicação em **SOFC**, especificado como referência o **CET** da YSZ ($10,5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), o que limita a sua utilização para este fim. Os valores crescentes de **CET** indicam um forte aumento para pequenas variações na concentração de Co. Outro fato interessante a ser observado é a pequena diferença entre os valores de **CET** apresentados pelas amostras **LS20CCo5P** e **LS20CCo8P**, o que pode ser explicado pela pequena diferença na composição do LaCrO_3 dopado obtido nestas amostras.

É fato que o aumento da concentração de Co contribuiu para o aumento da densidade das pastilhas, elevando o grau de densificação para valores acima de 90%. Mas, como verificado na Tabela 26, ele também é responsável pelo aumento no coeficiente de expansão térmica. Considerando-se conjuntamente os valores de densidade relativa e o coeficiente de expansão térmica, a pastilha **LS20CCo8P** foi a que apresentou os melhores resultados.

4.3. CONCLUSÃO PARCIAL DAS ATIVIDADES REALIZADAS NA 1ª ETAPA

- A rota por reação de combustão mostrou ser viável na produção dos cromitos de lantânio dopados com estrôncio e cobalto, embora a série **LS20CCo** tenha apresentado a formação de fase desejada (cromito de lantânio) abaixo do esperado ($\approx 75\%$). Aumentar a eficiência na obtenção da fase cromito de lantânio foi uma das metas perseguidas na segunda etapa do trabalho; uma otimização nos procedimentos de síntese foi então necessária para que este objetivo fosse alcançado.
- A análise da difração de raios X dos pós permitiu, através do método de Rietveld, obter as informações estruturais e **principalmente as proporções das fases presentes nas amostras**. A análise quantitativa de fases permitiu entender melhor como os procedimentos adotados na síntese estavam influenciando a qualidade dos pós produzidos.
- No estudo da síntese do LaCrO_3 dopado, observou-se a formação de fases secundárias, para todas as composições formuladas com adições de Sr, talvez uma consequência direta da diminuição da intensidade da reação destas misturas, conforme observado durante os procedimentos de preparação.
- As composições do LaCrO_3 dopado com Co (série **LCCo**) apresentaram as maiores concentrações da fase esperada - superiores a 90% - e , para a concentração de 30% Co, verificou-se a formação da fase cromito de lantânio romboédrico, indicando que, para concentrações superiores a 30% de Co, o cromito de lantânio dopado se estabiliza na forma romboédrica.
- As pastilhas sinterizadas a 1600 °C por apenas 4 horas, utilizando leito protetor de CoO, apresentaram valores de densidade adequados. A pastilha **LS20CCo10P**, com densidade de 5,93 g/cm³, atingiu 91% de densidade relativa. Esta ordem de densidade demonstra ser possível sinterizar, em atmosfera oxidante, o cromito de lantânio em tempos bem menores que os reportados em artigos, acima de 10 horas (Mori et al., 2000).

- Os valores de **CET** encontrados para as pastilhas foram muito acima do valor esperado. Das três amostras, a amostra **LS20CCo10P** apresentou o maior valor de **CET**, $\approx 14 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, o que, para uma possível aplicação como interconector, inviabiliza sua utilização. Assim, para os próximos estudos ela foi descartada. Além disso, cogitou-se a presença do leito de CoO como possível agente contribuindo para uma maior formação da fase CoCr_2O_4 e, portanto, de alguma forma interferindo nas propriedades térmicas do material.
- Maiores valores de densidade das pastilhas foram perseguidos na etapa seguinte e, para tal, foi necessário alterar e otimizar alguns dos procedimentos adotados para a sinterização.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO: 2ª Parte

5.1. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE COMBUSTÍVEL NA SÍNTESE E SINTERIZAÇÃO DO LS20CCo8

5.1.1. ANÁLISE DAS AMOSTRAS LS20CCo8(1:3), LS20CCo8(1:5) E LS20CCo8(1:6)

A síntese do cromito de lantânio dopado, tendo como base a composição nominal $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{Cr}_{0,92}\text{Co}_{0,08}\text{O}_3$, foi estudada variando-se as relações de nitrato de lantânio de 1:3, 1:5 e 1:6 em relação à uréia (em mols). A seguir, foram determinadas as suas áreas de superfície específica e realizadas medidas de **DRX**, com posterior análise pelo método de Rietveld. Os resultados foram então comparados com os obtidos para a amostra **LS20CCo8(1:4)**^{*****}, estudada no capítulo anterior.

Para a medida da área de superfície específica das amostras **LS20CCo8(1:3)**, **LS20CCo8(1:5)** e **LS20CCo8(1:6)** os pós foram preparados em duas etapas: primeiramente pulverizados em Gral de Ágata e, em seguida, submetidos a uma operação de moagem, visando aumentar a desagregação das partículas. Na Tabela 27, são apresentados os valores de área de superfície específica determinados para os pós, antes e depois da moagem.

Tabela 27 - Valores de área de superfície para as amostras com relações de uréia (1:3), (1:5) e (1:6).

Relação nitrato de lantânio:uréia (mol)	S_{BET} (m ² /g) antes	S_{BET} (m ² /g) depois
(1:3)	7,40(4)	9,75(4)
(1:5)	12,08(5)	16,74(7)
(1:6)	11,05(5)	15,55(7)

Das três amostras apresentadas na Tabela 26, a **LS20CCo8(1:5)** foi a que apresentou maior área de superfície específica, tanto antes da moagem como depois. Quando comparado com os valores de área obtidos para a amostra **LS20CCo8(1:4)** apresentados na Tabela 8 ($13,34 \text{ g/m}^2 - 17,84 \text{ g/m}^2$), verifica-se que para a amostra a (1:5) estes são inferiores, de $\approx 10\%$ antes da moagem e de $\approx 6\%$ depois da moagem.

Na Figura 45, são apresentados os difratogramas obtidos com radiação de cobre, para as quatro diferentes concentrações de combustível. Observa-se que para a relação 1:3 não se

^{*****} Neste item, a amostra **LS20CCo8** produzida com a relação de nitrato de lantânio de 1:4 em relação à uréia (em mols) será renomeada como **LS20CCo8(1:4)**.

verifica a presença dos picos característicos do cromito de lantânio ortorrômbico, facilmente observado para as outras três concentrações. Para a amostra **LS20CCo8(1:3)** foram observados picos identificados como sendo dos sais de nitratos, cromato de lantânio e alguns outros óxidos de lantânio e cromo, em menores proporções. Portanto, a relação 1:3 não se mostrou adequada para a síntese do cromito de lantânio.

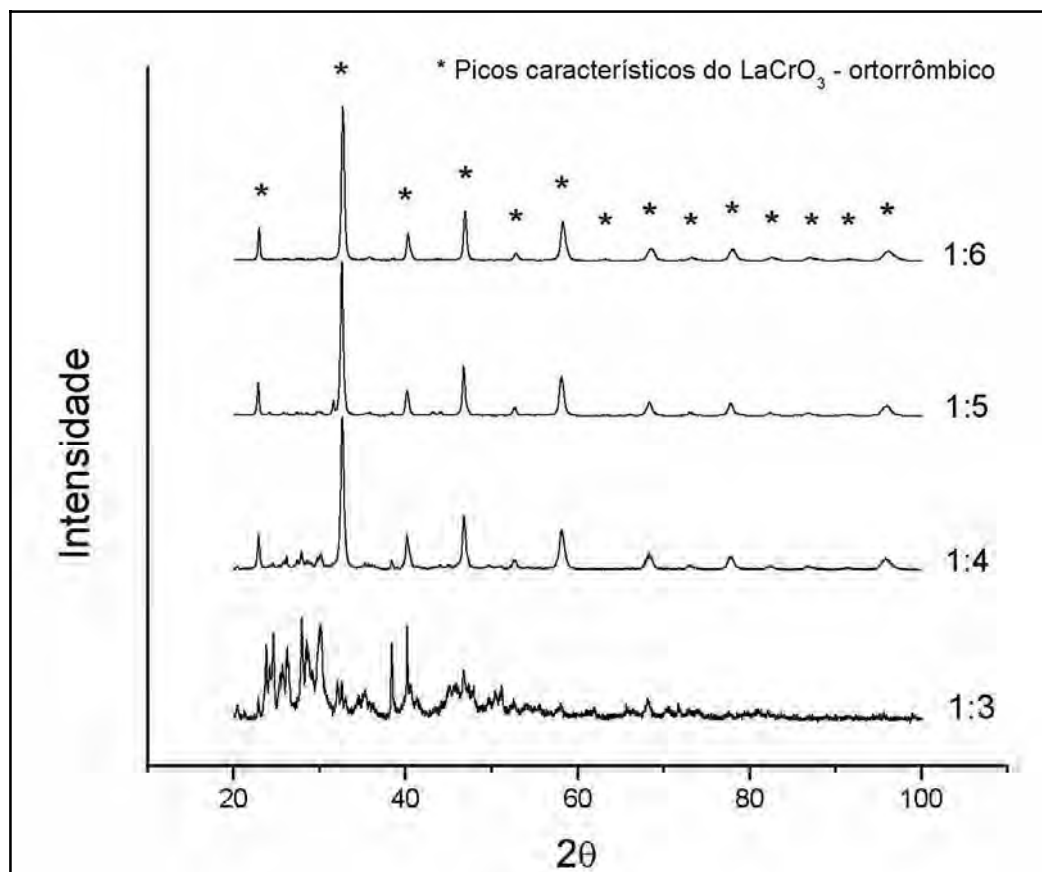


Figura 45 – Difratogramas das amostras LS20CCo8 obtidos com radiação de cobre, para as quatro diferentes concentrações de combustível.

Para a relação 1:5 e 1:6, observamos a presença predominante do LaCrO_3 ortorrômbico e, em pequenas quantidades, as fases LaCrO_4 , SrCrO_4 , CoCr_2O_4 e a fase Sr_2CrO_4 , identificada através da ficha 27-1436 (ICDD-2005). Na Figura 46, são apresentados detalhes dos picos das fases presentes nas amostras **LS20CCo8(1:5)** e **LS20CCo8(1:6)**.

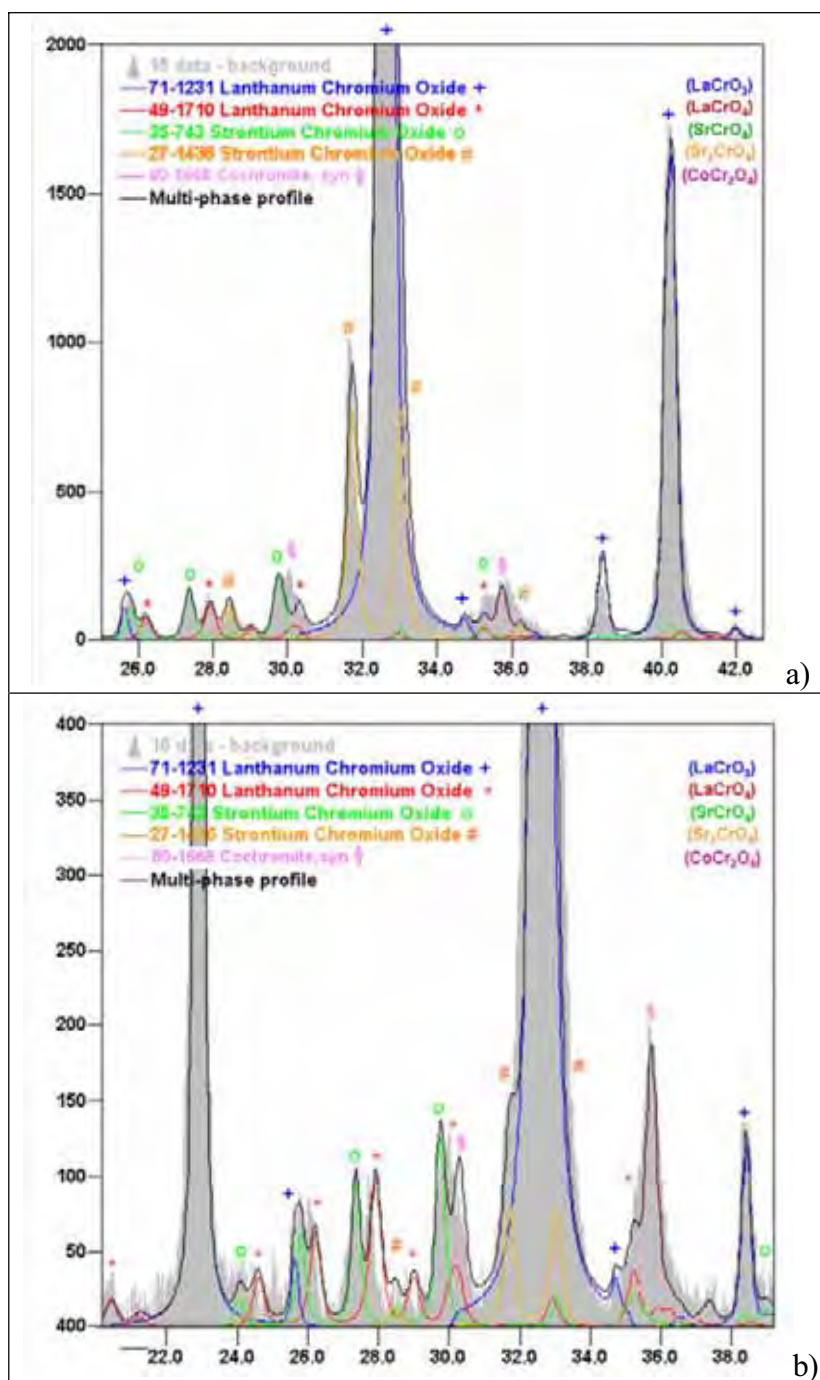


Figura 46 – Detalhes dos difratogramas das fases presentes nas amostras: a)LS20CCo8(1:5) e b)LS20CCo8(1:6).

Na Figura 47 (a e b), são apresentados os gráficos de Rietveld, obtidos ao final do ajuste para as amostras **LS20CCo8(1:5)** e **LS20CCo8(1:6)** com a radiação de cobre e, na Tabela 28, são apresentadas as fases presentes com suas respectivas porcentagens, densidades calculadas (ρ_x) e ponderadas (ρ)^{†††††}.

^{†††††} Detalhes dos resultados do refinamento, tais como coordenadas atômicas e parâmetros geométricos, juntamente com os indicadores da qualidade dos ajustes, são apresentados no Apêndice.

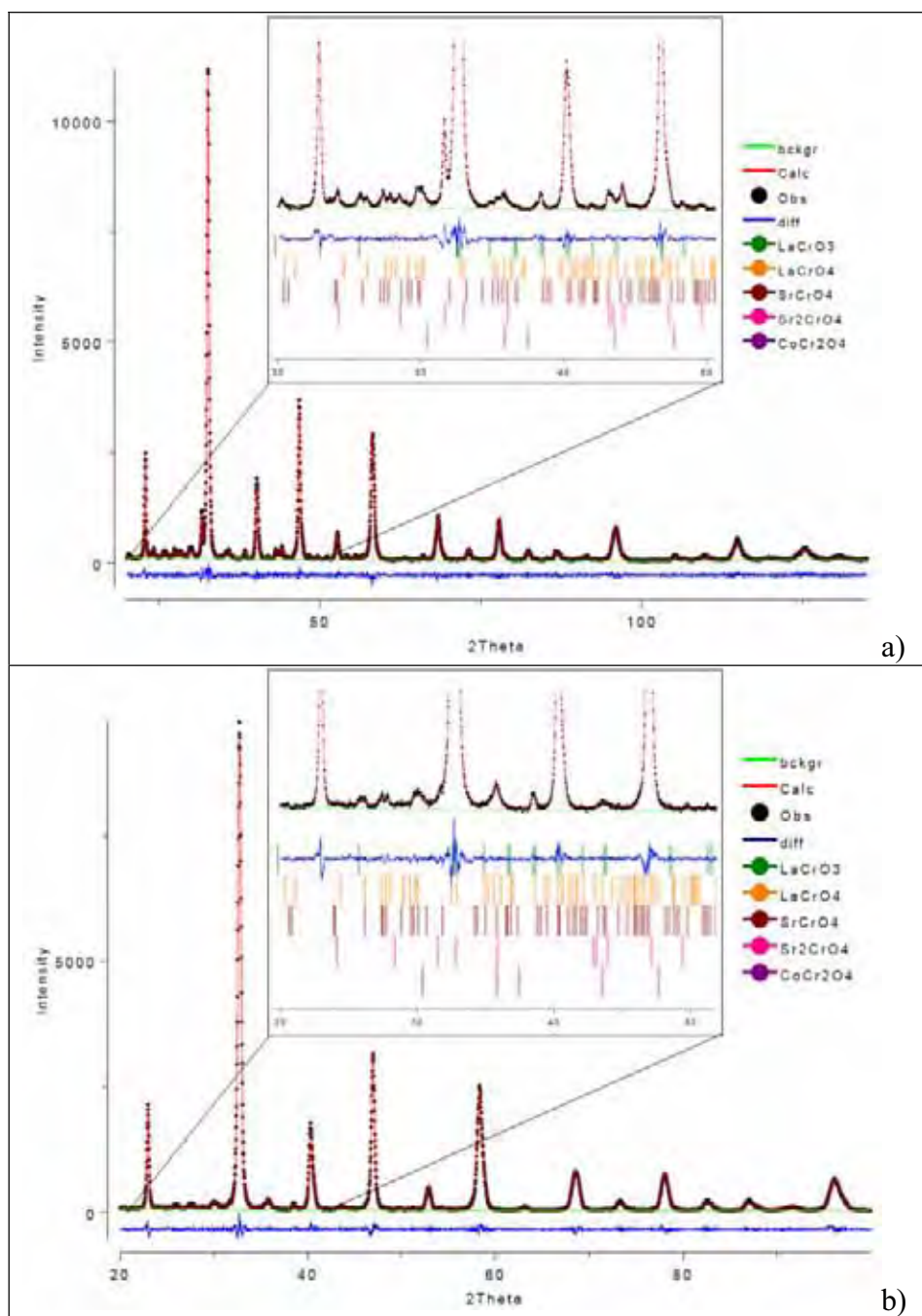


Figura 47: Gráfico de Rietveld do ajuste com a radiação de cobre para as amostras: a) LS20CCo8(1:5) e b) LS20CCo8(1:6).

Tabela 28 - Resultado da quantificação das fases presentes nas amostras LS20CCo8(1:5) e LS20CCo8(1:6).

Amostra	Fases presentes	% em massa	ρ_x (g/cm ³)	ρ_x (g/cm ³)
LS20CCo8 (1:5)	$\text{La}_{0,89}\text{Sr}_{0,11}\text{Cr}_{0,96}\text{Co}_{0,04}\text{O}_3$	83,95(5)	6,64	6,29
	LaCrO ₄	5,79(9)	5,12	
	SrCrO ₄	4,13(12)	3,94	
	Sr ₂ CrO ₄	3,78(8)	6,15	
	CoCr ₂ O ₄	2,35(11)	5,24	
LS20CCo8 (1:6)	$\text{La}_{0,86}\text{Sr}_{0,14}\text{Cr}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$	87,88(4)	6,56	6,34
	LaCrO ₄	4,87(10)	5,04	
	SrCrO ₄	2,01(10)	4,05	
	Sr ₂ CrO ₄	2,09(9)	6,06	
	CoCr ₂ O ₄	3,15(10)	5,23	

Ao se comparar os resultados de quantificação de fases para a amostra **LS20CCo8** na Tabela 18, página 78, com os da Tabela 28, conclui-se que a insuficiência de combustível (relação 1:4) levou à produção de um pó qualidade inferior, com fração de cromito de lantânio dopado menor e a presença de nitrato de estrôncio no final da síntese. A partir destes resultados, concluiu-se que as relações de 1:5 e 1:6 são mais apropriadas para obtenção dos pós com melhor qualidade.

5.1.2. ANÁLISE DAS PASTILHAS LS20CCo8P(1:5) E LS20CCo8P(1:6).

Os pós das amostras **LS20CCo8(1:5)** e **LS20CCo8(1:6)** foram conformados uniaxialmente na forma de pastilhas cilíndricas, com diâmetro de 10 mm. Após a compactação foram determinadas as densidades a verde pelo método geométrico. Os valores de densidade ponderada da Tabela 28 foram utilizados para o cálculo da densidade a verde, apresentada na Tabela 29.

Tabela 29: Densidade relativa a verde das amostras LS20CCo8(1:5) e LS20CCo8(1:6).

Amostra	Densidade a verde (%)
LS20CCo8 (1:5)	37,85(17)
LS20CCo8 (1:6)	33,65(17)

De forma geral, a densidade a verde não apresentou grande diferença entre as amostras, com uma densidade relativa próxima da observada para a amostra **LS20CCo8(1:4)**, que foi de 35,57%, apresentando um pequeno aumento para **LS20CCo8(1:5)** e uma pequena diminuição para **LS20CCo8(1:6)**.

Para a sinterização das pastilhas foi utilizada uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, com patamar de 4 horas à temperatura de 1600 °C, em navículas de Al₂O₃ seladas e sem a utilização do leito de CoO. Para este ensaio, optou-se por não utilizá-lo por acreditar que, apesar de aumentar a densificação, há a suspeita de que ele possa interferir no resultado final.

Após a sinterização, foi determinada a densidade das pastilhas e comparada com o valor de densidade de referência (6,5 g/cm³). Na Tabela 30, são apresentadas as densidades relativas das pastilhas.

Tabela 30: Densidade relativa das pastilhas LS20CCo8P(1:5) e LS20CCo8P(1:6).

Pastilhas sinterizadas	Densidade relativa (%)
LS20CCo8P(1:5)	85,1%
LS20CCo8P(1:6)	72,9%

Analisando os resultados da Tabela 30, pode-se notar que as densidades relativas estão abaixo das obtidas na 1ª Etapa para a amostra **LS20CCo8P(1:4)**, para a qual se obteve o valor de 88%, quando da utilização do leito protetor de CoO. A presença do leito contribui para uma maior densificação do corpo durante o tratamento térmico, mas causando alguns efeitos indesejados, tais como uma maior incorporação de Co ao material, aumentando a presença da fase CoCr₂O₄.

Assim, conclui-se que o ganho de área de superfície para a relação de combustível 1:4 não se justifica como condição de síntese, pois, com a relação 1:5, produz-se praticamente o mesmo resultado em termos de densificação, com a vantagem de se obter um pó de qualidade melhor, sem a presença de nitratos precursores. Por outro lado, a diferença entre as densidades relativas das pastilhas **LS20CCo8P(1:4)** e **LS20CCo8P(1:5)** é muito pequena, de apenas 3%, portanto, a presença do leito protetor de CoO não se faz necessária.

Na Figura 48, são apresentados os resultados obtidos por Mori et al. (2000), para a série La_{1-x}AT_xCrO₃ (AT = Ca e Sr; x= 0,1; 0,2 e 0,3), sintetizados pela mistura dos óxidos por reação de estado sólido e tratados em atmosfera oxidante à temperatura de 1600 °C durante 20 h. O ponto acrescido ao gráfico representa a densidade relativa obtida para a amostra **LS20CCo8P(1:5)**.

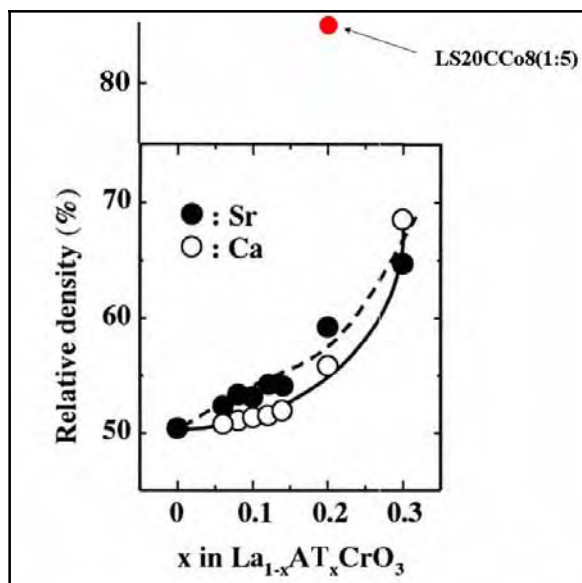


Figura 48 – Densidade relativa da $\text{La}_{1-x}\text{AT}_x\text{CrO}_3$ tratado a 1600 °C por 20h em ar (Mori et al., 2000), com a inclusão do resultado obtido para LS20CCo8P(1:5).

Pode-se dizer que o resultado obtido até aqui já representou um grande ganho na pesquisa para a obtenção de corpos cerâmicos densos de cromito de lantânio dopado, sinterizados em atmosfera oxidante. Os valores obtidos por Mori et al. (2000) foram todos abaixo de 70%, tanto para a série dopada com Ca como para a dopada com Sr. A amostra **LS20CCo8P(1:6)**, que apresentou menor densidade relativa, de $\approx 73\%$, tem um resultado melhor que o seu equivalente $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{CrO}_3$, de densidade relativa de $\approx 60\%$, obtido por Mori et al. (2000). Já a amostra **LS20CCo8P(1:5)** tem um valor ainda maior, de 85%, muito superior aos obtidos para $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{CrO}_3$, composição que no estudo citado apresentou melhor resultado.

A melhora nos resultados da densificação pode ser justificada pelo mecanismo de sinterização por fase líquida. Yokokawa et al. (1991) fizeram uma importante discussão termodinâmica do mecanismo de sinterização em atmosfera oxidante do cromito de lantânio dopado com AT. Nesta análise, os autores previram que a temperatura de sinterização poderia ser abaixada se certa quantidade de fases de baixa temperatura de fusão, tais como os cromatos e os oxicromatos, fossem adicionadas ao cromito de lantânio.

A síntese por combustão apresenta uma grande vantagem comparada com a síntese por reação de estado sólido, por permitir, quando da adição do Sr e/ou outro dopante de metal alcalino terroso (AT), a formação do cromito de lantânio com fases secundárias de cromatos e oxicromatos, conforme pode ser observado na Tabela 27. Estas fases secundárias durante a sinterização funcionam como uma fase líquida transiente, fundindo-se à estrutura do LaCrO_3 em temperaturas próximas de 1250 °C em ar, sendo estas fases suprimidas após a sinterização (Simner et al., 1999).

5.2. SINTERIZAÇÃO DE CORPOS CERÂMICOS DE ALTA DENSIDADE A PARTIR DOS PÓS DAS AMOSTRAS LS20CCo5(1:5) E LS20CCo8(1:5).

Os pós das amostras **LS20CCo5(1:5)** e **LS20CCo8(1:5)**, produzidas com relação de uréia de 5 mols para 1 mol de nitrato de lantânio (relação estequiométrica), foram sintetizadas e sinterizadas segundo os procedimentos descritos para a 2ª Etapa (item 3.2.2). Após a sinterização, os corpos cerâmicos (pastilhas) foram analisados através da difração de raios X com radiação de cobre e crômio, microscopia eletrônica (MEV), expansão térmica e transporte de carga (condutividade elétrica AC), para aferir suas propriedades.

Nas Figuras 49 e 50, são apresentadas as medidas de difração de raios X das amostras **LS20CCo5P(1:5)** e **LS20CCo8P(1:5)** feitas com radiação de cobre e crômio, respectivamente.

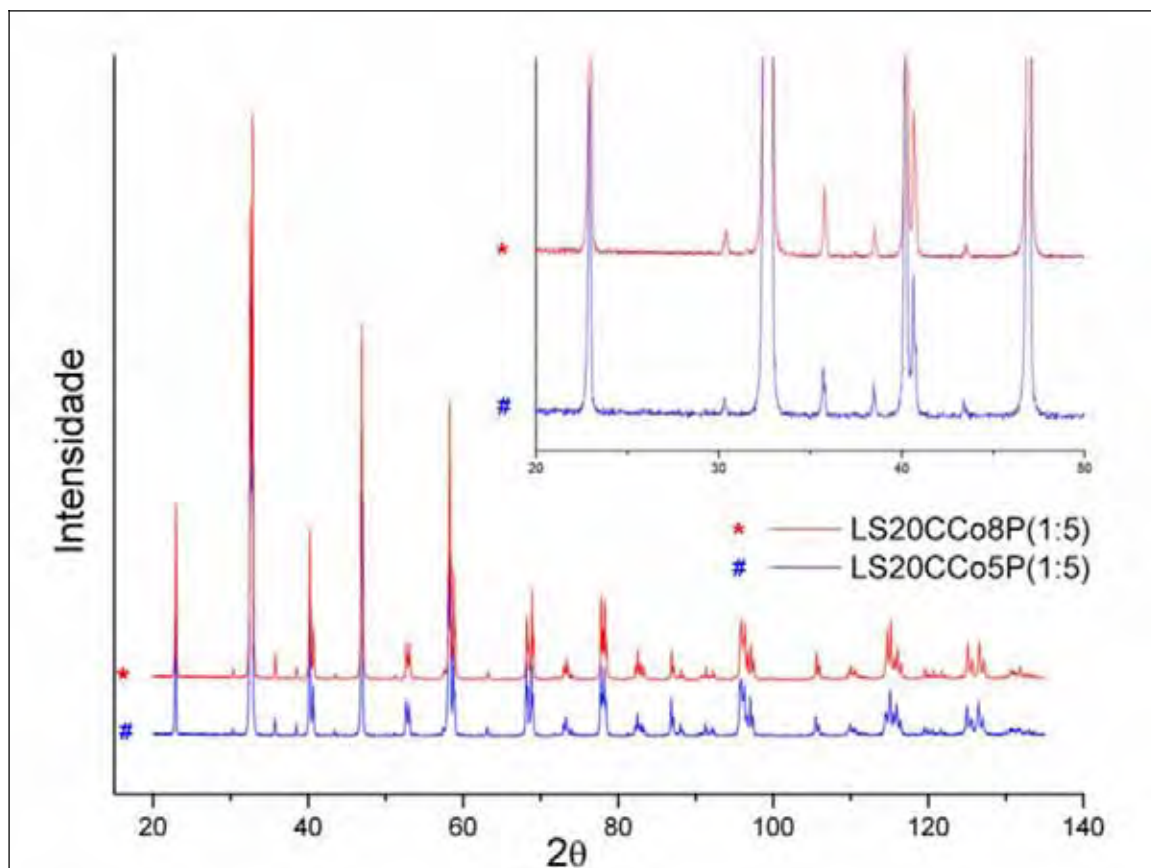


Figura 49 – Difrátogramas das pastilhas LS20CCo5P(1:5) e LS20CCo8P(1:5), medidas realizadas com radiação de cobre.

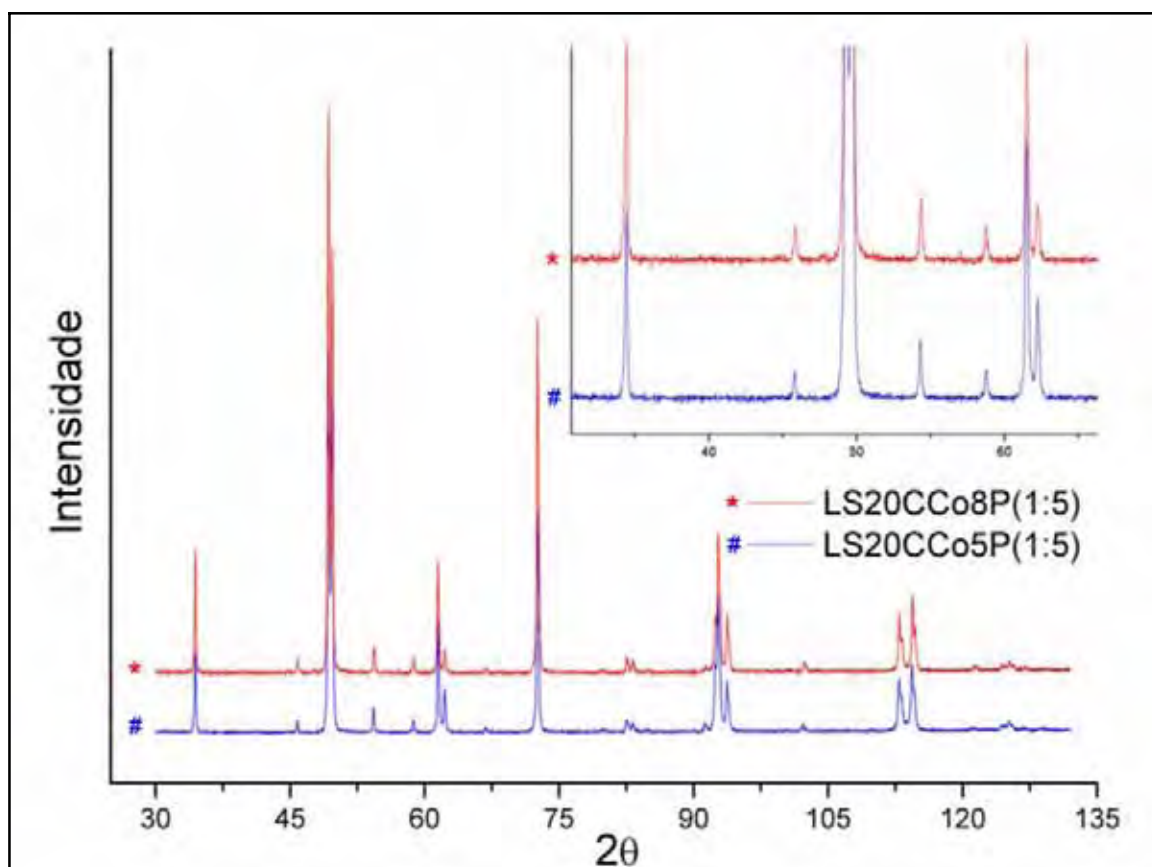
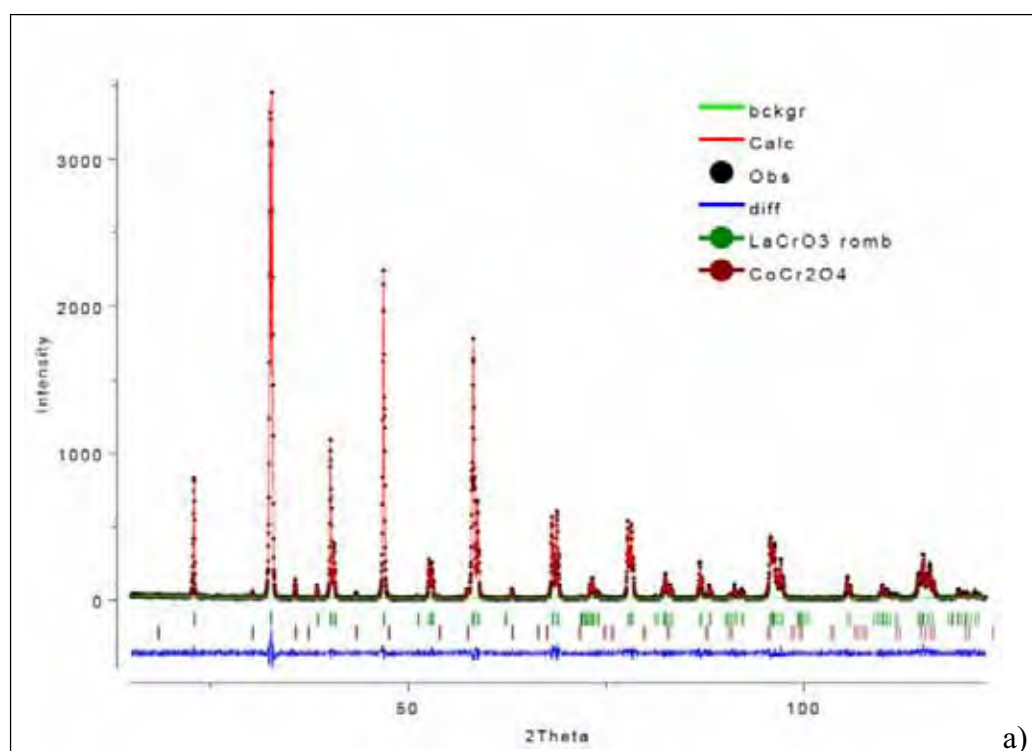


Figura 50 – Difrátogramas das pastilhas LS20CCo5P(1:5) e LS20CCo8P(1:5), medidas realizadas com radiação de cromo.

Nas Figuras 51 e 52, são apresentados os gráficos de Rietveld obtidos nas radiações Cu e Cr para as amostras **LS20CCo5P(1:5)** e **LS20CCo8P(1:5)**, respectivamente.



a)

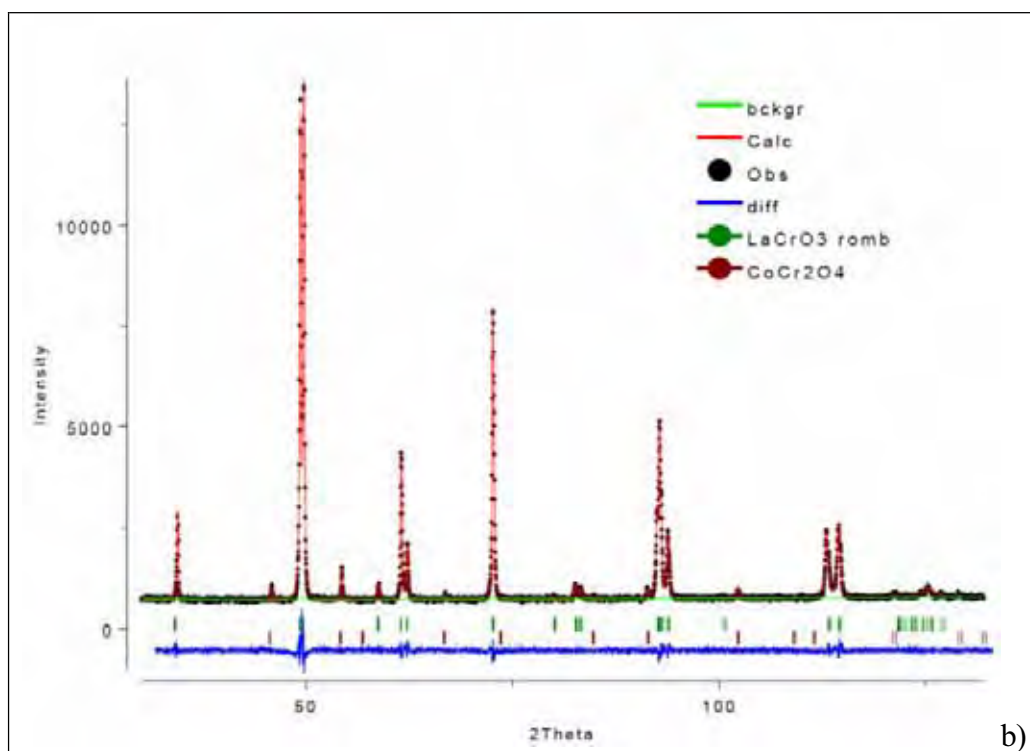
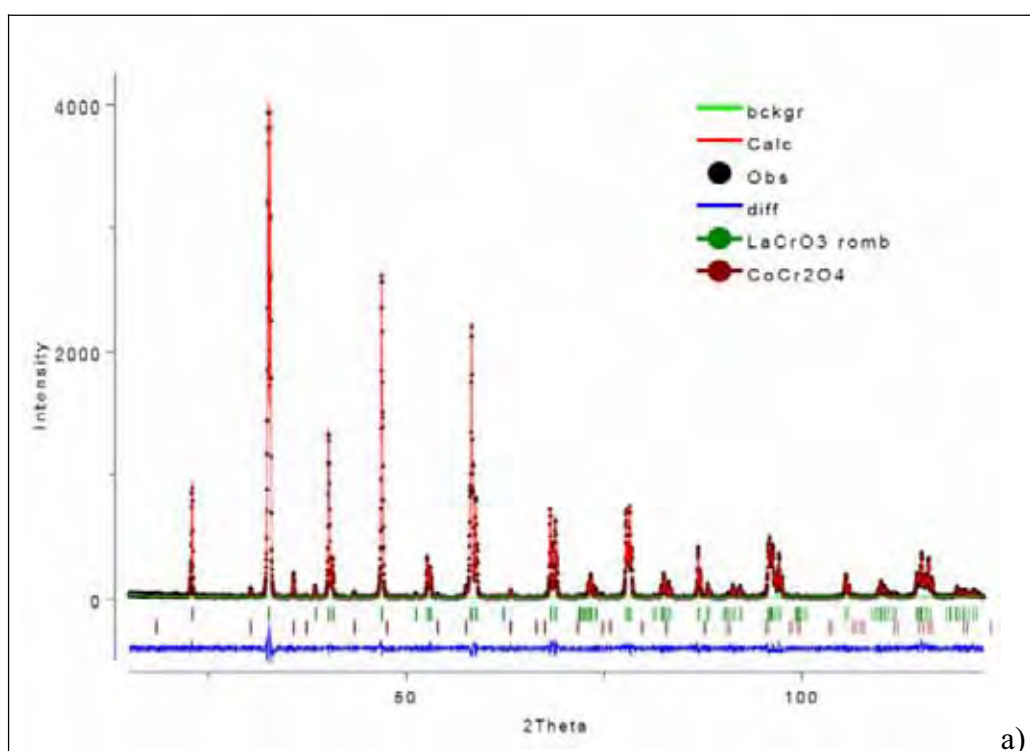


Figura 51 – Gráfico de Rietveld das pastilhas LS20CCo5P(1:5) para medidas realizadas com radiação de:
a) cobre e b) cromo.



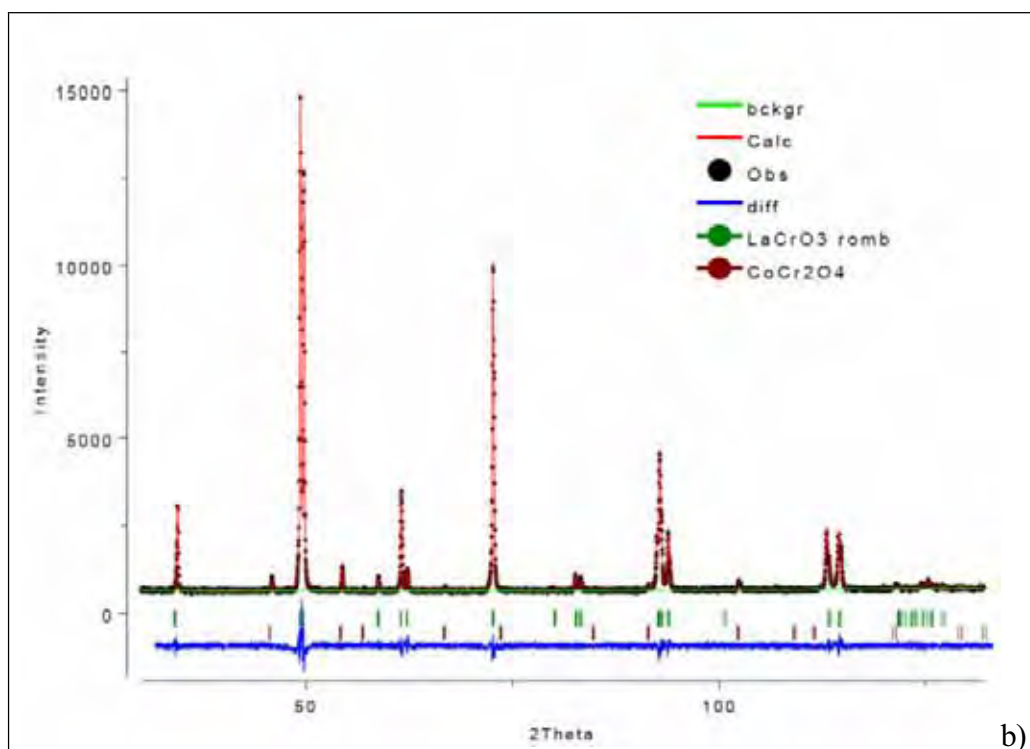


Figura 52 - Gráfico de Rietveld das pastilhas LS20CCo8P(1:5) para medidas realizadas com radiação de: a) cobre e b) cromo.

Na Tabela 31, são apresentadas as fases presentes com suas respectivas porcentagens, densidades calculadas (ρ_x) e ponderadas (ρ).

Tabela 31: Resultado da quantificação das fases presentes nas amostras LS20CCo5P(1:5) e LS20CCo8P(1:5)

Amostra	Fases presentes	% em massa	ρ_x (g/cm ³)	ρ_x (g/cm ³)
LS20CCo5P(1:5)	La _{0,81} Sr _{0,19} Cr _{0,99} Co _{0,01} O ₃	95,40(2)	6,56	6,50
	CoCr ₂ O ₄	4,60(12)	5,22	
LS20CCo8P(1:5)	La _{0,80} Sr _{0,20} Cr _{0,97} Co _{0,03} O ₃	94,36(2)	6,56	6,49
	CoCr ₂ O ₄	5,64(12)	5,24	

Na coluna **Fases presentes** da Tabela 31, são apresentadas as composições da fase obtida para o cromito de lantânio dopado. A amostra **LS20CCo5P(1:5)** apresentou a fase cromito de lantânio dopado com a composição La_{0,81}Sr_{0,19}Cr_{0,99}Co_{0,01}O₃, com fração em massa de 95,4%, sendo que o Co não incorporado foi segregado como CoCr₂O₄, com fração em massa de 4,6%. A amostra **LS20CCo8P(1:5)**, com composição La_{0,80}Sr_{0,20}Cr_{0,97}Co_{0,03}O₃ e fração 94,36%, apresentou uma maior incorporação de Co, tendo o restante segregado como CoCr₂O₄, com fração de 5,64%. Estes resultados sugerem que a fase CoCr₂O₄ disputa, com certa vantagem, o Co com o cromito de lantânio, de forma que na amostra **LS20CCo5P(1:5)** o Co disponível para formação do cromito foi muito pouco ou quase nenhum.

Os resultados das medidas de densidade e do cálculo da densidade relativa das pastilhas são apresentados na Tabela 32; observa-se que os valores se aproximam de $6,56 \text{ g/cm}^3$, valor da densidade esperada para o cromito de lantânio na fase romboédrica. Trata-se de uma superação em relação aos valores apresentados na 1ª Etapa, como consequência direta das alterações propostas no preparo das pastilhas na 2ª Etapa, conforme descrito no item 3.2.2. Credita-se o alto valor de densidade relativa, principalmente, à utilização de compactação isostática a frio feita à pressão de 30.000 Psi e a mudança da taxa de aquecimento de 10 °C/min para 25 °C/min , com patamar de 4 horas à temperatura de 1600 °C . Para o cálculo da densidade relativa, utilizaram-se os valores de densidade ponderada da Tabela 31 e os valores de densidade medidos para as pastilhas pelo método hidrostático.

Tabela 32: Densidades das pastilhas LS20CCo5P(1:5) e LS20CCo8P(1:5).

Amostras	Densidade (g/cm^3)	Densidade relativa (%)
LS20CCo5P(1:5)	5,84(2)	89,85%
LS20CCo8P(1:5)	6,33(3)	97,53%

As microestruturas observadas para as composições **LS20CCo5P(1:5)** e **LS20CCo8P(1:5)** são apresentadas nas Figuras 53 e 54, respectivamente.

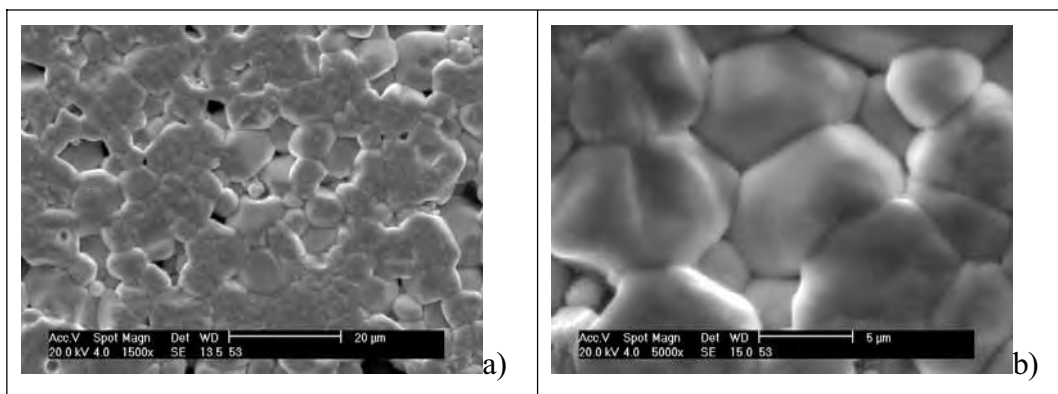


Figura 53 - Micrografias (MEV) obtidas para a pastilha LS20CCo5P(1:5): a) aumento de 1500X e b) aumento de 5000X.

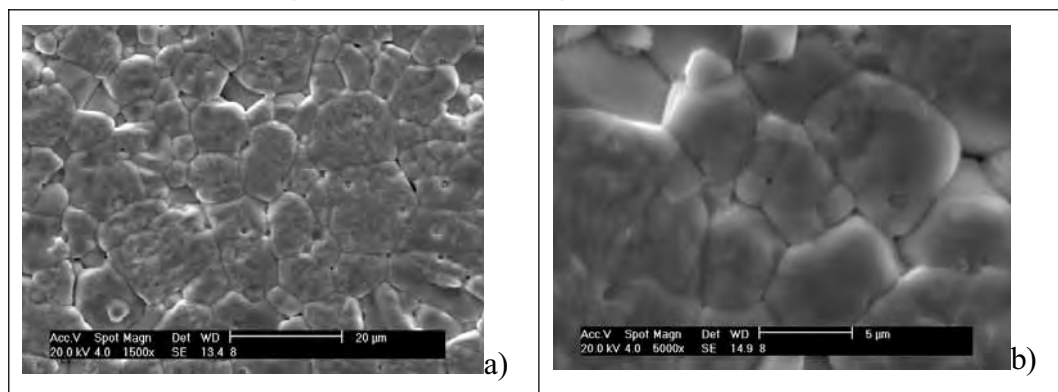


Figura 54 – Micrografias (MEV) obtidas para a pastilha LS20CCo8P(1:5): a) aumento de 1500X e b) aumento de 5000X.

As micrografias das amostras, de forma geral, revelam um aspecto microestrutural homogêneo, com grãos de aproximadamente 5 μm , a presença de muito poucos poros abertos e quase nenhum poro fechado, compatíveis com os valores de densidade obtidos. Na Figura 54a, com ampliação de 1500X, uma inspeção da superfície da pastilha **LS20CCo8P(1:5)** confirma o que é desejado para um corpo cerâmico de alta densidade: uma superfície formada com poucos poros nos contatos entre grãos (intergranular) e quase nenhum poro intragranular.

Os resultados das medidas de expansão térmica são apresentados no gráfico da Figura 55. Conforme ajuste realizado para o gráfico $\Delta L(\mu\text{m})$ vs $T(^{\circ}\text{C})$, verificou-se que a pastilha **LS20CCo8P(1:5)** apresentou um coeficiente de expansão térmica maior que o da pastilha **LS20CCo5P(1:5)**, o que de certa forma já era esperado, uma vez que a pastilha **LS20CCo8P(1:5)** apresentou uma maior incorporação de Co na composição do cromito de lantânio dopado.

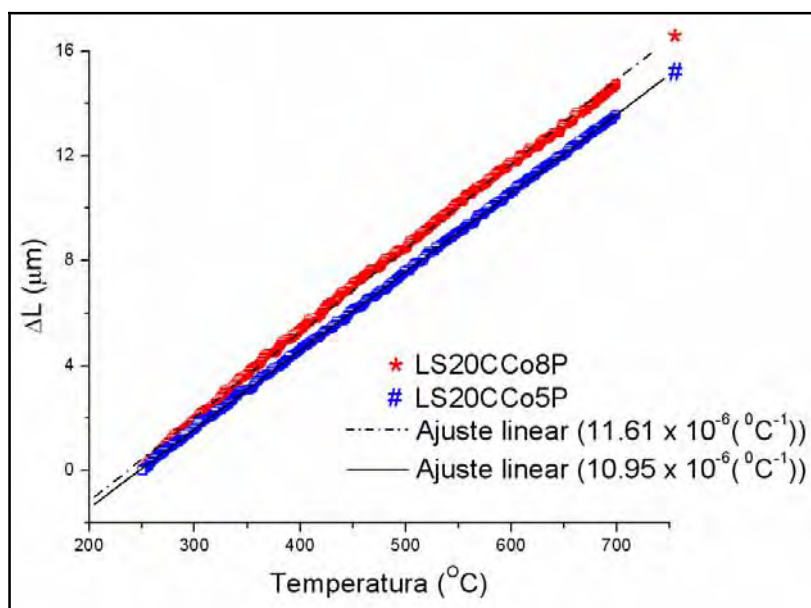


Figura 55 – Gráfico de expansão térmica para as pastilhas LS20CCo5P e LS20CCo8P.

Os valores de **CET** apresentados pelas amostras se mostraram bastante adequados para aplicação dos materiais como interconectores de célula do tipo **SOFC**, com valores próximos do valor de referência $10,5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ para esta aplicação, conforme era desejado.

5.3. PROPRIEDADE DE TRANSPORTE DAS PASTILHAS LS20CCo5P(1:5) E LS20CCo8P(1:5).

A resistividade elétrica em função da temperatura, apresentada pelas amostras **LS20CCo5P(1:5)** e **LS20CCo8P(1:5)**, em ar, é mostrada na Figura 56. Para as medidas, as amostras foram cortadas no formato de um paralelepípedo de dimensões $2 \times 2 \times 10 \text{ mm}$, as

pontas dispostas equidistantemente umas das outras com intervalo de 2 mm, a rampa de aquecimento a uma taxa de 1 °C/min e para todas as medidas empregou-se um sinal de excitação AC de 43 Hz com ruído máximo de 100 nV. Para o cálculo dos valores de resistividade foi aplicado um fator de correção de 0,9214, conforme indicado no item 3.3.5 (Giroto & Santos, 2002).

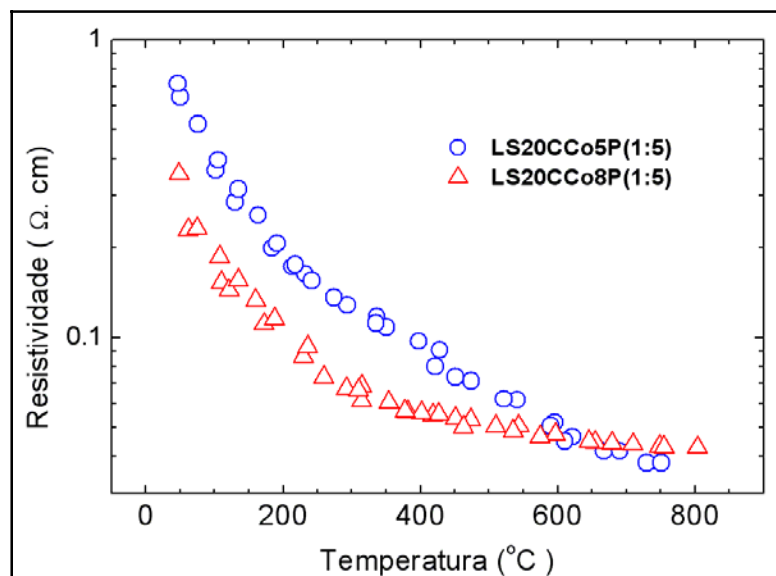


Figura 56 – Resistividade como função da Temperatura para as amostras LS20CCo5P(1:5) e LS20CCo8P(1:5).

A dependência da condutividade elétrica com a temperatura para as amostras LS20CCo5P(1:5) e LS20CCo8P(1:5) pode ser analisada conforme apresentado na Figura 57, sendo $\ln(\sigma T)$ vs $1/T$ um gráfico linear.

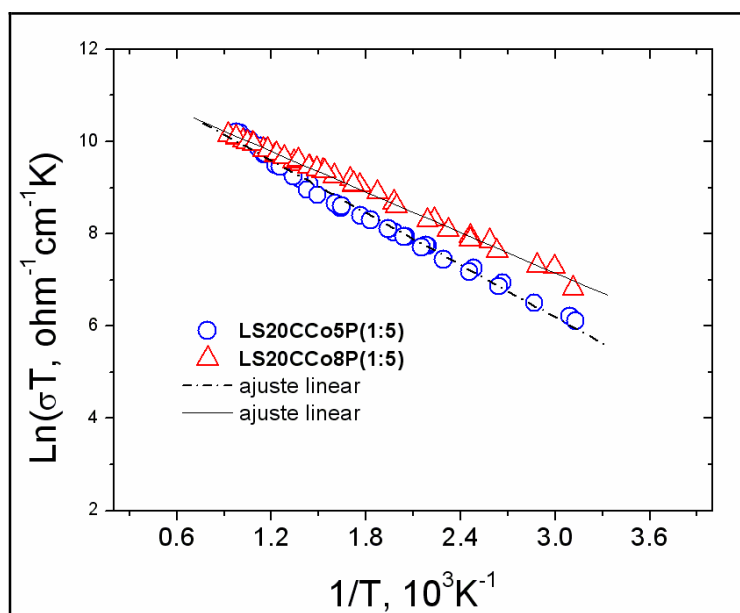


Figura 57 – $\ln(\sigma T)$ vs $1/T$ para as amostras LS20CCo5P(1:5) e LS20CCo8P(1:5).

Como já discutido anteriormente, o LaCrO_3 puro é um condutor do tipo- p e apresenta um valor de condutividade elétrica baixo, de aproximadamente $0,6 - 1,0 \text{ S.cm}^{-1}$ a 1000°C em ar. A condutividade é aumentada pelas substituições atômicas de valências iguais ou menores (M^{2+}), seja no sítio A (La_{La}) ou sítio B (Cr_{Cr}). Em ambas as situações resulta que devido à compensação de carga pela oxidação dos íons Cr^{3+} a Cr^{4+} em atmosfera oxidante, a condutividade elétrica atinge valores maiores que o do LaCrO_3 puro. Isto é frequentemente citado como evidência convincente de que a condutividade é ativada termicamente pelo mecanismo “small-polaron hopping”. A relação entre a condutividade elétrica σ e a temperatura T , típica para condutor do tipo- p , pode ser estabelecida pela seguinte expressão:

$$\sigma = \frac{1}{T} \frac{e^2 a^2}{6k_B \tau_0} [\text{Cr}^{3+}] [\text{Cr}^{4+}] \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right),$$

sendo T a temperatura em Kelvin, e a carga elétrica elementar, a a distância (tamanho) do salto, k_B a constante de Boltzmann, τ_0 o tempo médio entre colisões, $[\text{Cr}^{3+}]$ e $[\text{Cr}^{4+}]$ são as frações molares e E a energia de ativação para a condução (Mori et al., 1997).

Geralmente, a medida da condutividade elétrica de materiais cerâmicos contém informações do “bulk” (σ_b), do contorno de grão (σ_{cg}) e do contato elétrico (σ_e) (Abrantes, 2000). A medida elétrica aqui realizada compõe as contribuições destas três partes de forma inseparável e indistinguíveis. Porém, podemos inferir que:

- a contribuição do contato elétrico para o valor da condutividade é a mesma em ambas as amostras, uma vez que o arranjo foi o mesmo;
- a contribuição do contato entre os grãos é aproximadamente a mesma em ambas as amostras, uma vez que a microestrutura apresentada pelo **MEV** e o resultado da análise do padrão de difração de raios X pelo Método de Rietveld corroboram esta hipótese, pois o contato entre grãos em ambas as amostras são bastante efetivos e as quantidades da fase CoCr_2O_4 presentes nas pastilhas são muito próximas entre si. Soma-se também a este, o fato de as amostras terem sido produzidas dentro do mesmo rigor na síntese e processamentos dos pós precursores, e no tratamento térmico durante o processo de densificação.

Portanto, da diferença apresentada no comportamento da condutividade pode ser inferida a propriedade intrínseca do material e o elemento que os diferencia é a composição. Conforme observado a partir da análise da **DRX**, a amostra **LS20CCo8P(1:5)** apresentou uma maior

quantidade de Co e Sr em sua estrutura, coerente com o comportamento apresentado na dilatação. Embora não se possa atribuir valor absoluto à condutividade do “bulk”, pode-se concluir que a condutividade da amostra **LS20CCo5P(1:5)** é menor que a da **LS20CCo8P(1:5)**, e apresenta maior decréscimo da condutividade para valores menores de temperatura.

Na Figura 57, o ajuste das curvas indicou que, a 1000 °C, a amostra **LS20CCo5P(1:5)** apresenta valores de energia de ativação $E_5^* = 0,162 \text{ eV}$ e condutividade elétrica $23,50 \text{ S.cm}^{-1}$ e, para a amostra **LS20CCo8P(1:5)**, $E_8^* = 0,126 \text{ eV}$ e condutividade $26,50 \text{ S.cm}^{-1}$. É importante ressaltar que o resultado obtido para a energia de ativação não se refere à energia de ativação do “bulk”, mas reflete valores gerais das amostras.

6. CONCLUSÕES

- A análise da difração de raios X dos pós novamente permitiu, através do **método de Rietveld**, obter as informações estruturais necessários dos materiais estudados. A análise quantitativa de fases permitiu entender melhor como os procedimentos adotados na segunda etapa influenciaram na qualidade dos pós produzidos e das pastilhas sinterizadas. Os indicadores de qualidade dos ajustes se apresentaram adequados em todos os casos estudados.
- A rota por reação de combustão mostrou ser viável na produção dos cromitos de lantânio dopados com estrôncio e cobalto. A eficiência na obtenção da fase cromito de lantânio foi alcançada na segunda etapa do trabalho, com a obtenção de um pó de melhor qualidade, pela otimização dos procedimentos de síntese. Os pós produzidas com relação de nitrato de lantânio de 1 mol para 5 mol de uréia (relação estequiométrica) se mostraram mais adequados à produção de pastilhas de maior densidade.
- As densidades obtidas para as pastilhas foram superiores a 90% da densidade teórica, sendo que, para a amostra **LS20CCo8P(1:5)**, foi superior a 95%.
- Os valores do coeficiente de expansão se mostram adequados tanto para a composição **LS20CCo5P(1:5)** como para **LS20CCo8P(1:5)**, dentro da faixa de operação das células de **SOFC**.
- As duas composições estudadas, **LS20CCo5P(1:5)** e **LS20CCo8P(1:5)**, apresentaram altos valores de densificação, coeficiente de expansão térmica próximo a $11 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ e condutividade elétrica acima de 20 S.cm^{-1} , o que permite a produção de pós cerâmicos com bom potencial de uso para a confecção de interconectores em **SOFC** com ambas as composições.
- A segunda etapa de estudo se mostrou adequada e foi bem sucedida, pois se cumpriu o objetivo inicial de sintetizar e caracterizar os pós, sinterizar pastilhas de alta densidade, otimizar as condições do processo, além de produzir um material com potencial de uso como interconector em **SOFC**.

Sugestões para trabalhos futuros:

- Verificar a influência da fase secundária CoCr_2O_4 nas propriedades finais das pastilhas de LaCrO_3 dopado e, se possível, reduzir sua presença ou até mesmo eliminá-la.
- Utilizar o mesmo processo de síntese por reação de combustão, em que alguns parâmetros já foram estabelecidos, para se estudar a utilização de outros aditivos/dopantes alternativos, visando a produção de novos materiais com propriedades físicas, químicas e mecânicas dentro dos valores de referência para aplicações em **SOFC** e/ou para outras aplicações que exijam a presença de um material refratário de alta resistência mecânica e estabilidade química.

7. REFERÊNCIAS

- ABRANTES, J. C. C.; LABRINCHA, J. A.; FRADE, J. R. Representations of impedance spectra of ceramics - Part I. Simulated study cases. **Materials Research Bulletin**, v. 35, n. 6, p. 955-964, 2000.
- AKASHI, T.; MARUYAMA, T.; GOTO, T. Transport of lanthanum ion and hole in LaCrO_3 determined by electrical conductivity measurements. **Solid State Ionics**, v. 164, n. 3/4, p. 177-183, 2003.
- ALDABÓ, R. **Célula combustível a hidrogênio: fonte de energia da nova era**. São Paulo: Artliber, 2004.
- ANDRADE, A. V. C. **Análises estrutural, nanoestrutural e quantitativa de fases em materiais cerâmicos de interesse tecnológico, utilizando difração de raios X pelo método do pó**. 2003. 151 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.
- APPLEBY, A. J.; FOULKES, F. R. **Fuel cell handbook**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1989.
- ARMSTRONG T. R.; STEVENSON, J. W.; HASINSKA, K.; MCCREADY, D. E. Synthesis and properties of mixed lanthanide chromite perovskites. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 145, n. 12, p. 4282-4289, 1998.
- 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, 1999, Chicago. **Proceedings...** Chicago, 1999, ref. Fc7-2.pdf. 1 CD-ROM. Version 1:1999.
- BADWAL, S. P. S. Stability of solid oxide fuel cell components. **Solid State Ionics**, v. 143, n. 1, 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 Ionics**, v. 52, n. 1/3, 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. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 10/11, p. 3021-3034, 2004.
- BILGER, S.; BLAß, G.; FÖRTHMANN, R. Sol-gel synthesis of lanthanum chromite powder. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 17, n. 8, p. 1027-1031, 1997.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.
- BURNTSTONE CERAMIC LIMITED. Disponível em: <<http://www.burntstone.co.uk>>. Acesso em: 22 maio 2007.

CADLE, R. D. **Particle size determination**. New York: Interscience Publishers, 1955.

CALLISTER, W. D. Jr. **Materials science and engineering: an introduction**. 4th ed. New York: Wiley, 1997.

CARBOLITE. Industrial furnaces & industrial ovens, laboratory furnaces & laboratory ovens & incubators from Carbolite. **Carbolite®**, Hope Valley, 2003. Disponível em: <<http://www.carbolite.com>>. Acesso em: 22 maio 2007.

CARTER, J. D.; ANDERSON, H. U.; SHUMSKY, M. G. Structure and phase transformation of lanthanum chromate. **Journal of Materials Science**, v. 31, n. 2, p. 551-557, 1996.

CHAKRABORTY, A.; BASU, R. N.; MAITI, H. S. Low temperature sintering of La(Ca)CrO₃ prepared by an autoignition process. **Materials Letters**, v. 45, n. 3/4, p. 162-166, 2000.

CHAKRABORTY, K. R.; YUSUF, S. M.; KRISHNA, P. S. R.; RAMANADHAM, M.; TYAGI, A. K.; POMJAKUSHIN, V. Structural study of La_{0.75}Sr_{0.25}CrO₃ at high temperatures. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 18, n. 37, p. 8661-8672, 2006.

CHEN, Z. Z.; SHI, E. W.; ZHENG, Y. Q.; LI, W. J.; WU, N. C.; ZHONG, W. Z. Synthesis of mono-dispersed ZnAl₂O₄ powders under hydrothermal conditions. **Materials Letters**, v. 56, n. 4, p. 601-605, 2002.

CHIANG, Y. M.; BIRNIE III, D.; KINGERY, W. D. **Physical ceramics: principles for ceramic science and engineering**. New York: 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. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, n. 8, p. 2109-2120, 1997.

COSTA, A. C. F. M.; TORTELLA, E.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. Combustion synthesis: effect of urea on the reaction and characteristics of Ni-Zn ferrite powders. **Journal of Materials Synthesis and Processing**, v. 9, n. 6, p. 347-352, 2001.

CROMER, D. T.; LIBERMAN, D. Relativistic calculation of anomalous scattering factors for X-rays. **Journal of Chemical Physics**, v. 53, n. 5, p. 1891-1898, 1970.

CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. 2nd ed. California: Addison-Wesley, 1978.

DEGUIRE, M. R.; DORRIS, S. E.; POEPEL, R. B.; MORISSETTE, S.; BALANCHANDRAN, U. Coprecipitation synthesis of doped lanthanum chromite. **Journal of Materials Research**, v. 8, n. 9, p. 2327-2334, 1993.

DENTON, A. R.; ASHCROFT, N. W. Vegard law. **Physical Review A**, v. 43, n. 6, p. 3161-3164, 1991.

DESHPANDE, K.; MUKASYAN, A.; VARMA, A. Aqueous combustion synthesis of strontium-doped lanthanum chromite ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 86, n. 7, p. 1149-1154, 2003.

DEVI, P. S.; RAO, M. S. Preparation, structure, and properties of strontium-doped lanthanum chromites - $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 98, n. 2, p. 237-244, 1992.

DURAN, P.; TARTAJ, T.; CAPEL, F.; MOURE, C. Formation, sintering and thermal expansion behaviour of Sr- and Mg-doped LaCrO_3 as SOFC interconnector prepared by the ethylene glycol polymerized complex solution synthesis method. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 9, p. 2619-2629, 2004.

FERGUS, J. W. Lanthanum chromite-based materials for solid oxide fuel cell interconnects. **Solid State Ionics**, v. 171, n. 1/2, p. 1-15, 2004.

FERREIRA, H. S. **Processamento de pós de Al_2TiO_5 obtidos por reação de combustão, com e sem aditivos**. 2002. 130 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.

FINGER, L. W.; COX, D. E.; JEPHCOAT, A. P. A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence. **Journal of Applied Crystallography**, v. 27, p. 892-900, 1994.

FLANDERMEYER, B. F.; NASRALLAH, N. M.; SPARLIN, D. M.; ANDERSON, H. U. High-temperature stability of magnesium-doped lanthanum chromite. **High Temperature Science**, v. 20, n. 3, p. 259-269, 1985.

FLORIO, D. Z.; FONSECA, F. C.; MUCCILLO, E. N. S.; MUCCILLO, R. Materiais cerâmicos para células a combustível. **Cerâmica**, v. 50, n. 316, p. 275-290, 2004.

FORNARI, R. V.; SILVA, S.; MELLO-CASTANHO, S. R. H. Contribuição ao estudo da síntese do cromito de lantânio. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 44., 2000, Águas de São Pedro. **Anais...** São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2000. ref. 130-03.pdf. 1 CD-ROM. Version 1: 2000.

FUEL Cell Handbook. 6th ed. Morgantown: National Energy Technology Laboratory, 2002. v. 1.

FUMO, D. A.; MORELLI, M. R.; SEGADAES, A. M. Combustion synthesis of calcium aluminates. **Materials Research Bulletin**, v. 31, n. 10, p. 1243-1255, 1996.

GERMAN, R. **Sintering theory and practice**. New York: John Wiley & Sons, 1996.

GIROTTTO, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica dc em sólidos: como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 639-647, 2002.

GOBICHON, A. E.; AUFFREDIC, J. P.; LOUER, 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 Diffraction**, v. 15, n. 1, p. 23-25, 2000.

GROUPE, L.; ANDERSON, H. U. Densification of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 59, n. 9/10, p. 449-450, 1976.

HAMMOND, C. **The basics of crystallography and diffraction**. 3rd ed. New York: Oxford University Press, 1997.

HASHIMOTO, T.; TSUZUKI, N.; KISHI, A.; TAKAGI, K.; TSUDA, K.; TANAKA, M.; OIKAWA, K.; KAMIYAMA, T.; YOSHIDA, K.; TAGAWA, H.; DOKIYA, M. Analysis of crystal structure and phase transition of LaCrO_3 by various diffraction measurements. **Solid State Ionics**, v. 132, n. 3/4, p. 181-188, 2000.

HAYASHI, S.; FUKAYA, K.; SAITO, H. Sintering of lanthanum chromite doped with zinc or copper. **Journal of Materials Science Letters**, v. 7, n. 5, 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 Ionics**, v. 144, n. 3/4, p. 301-313, 2001.

HILPERT, K.; STEINBRECH, R. W.; BOROOMAND, F.; WESSEL, E.; MESCHKE, F.; TELLER, O.; NICKEL, H.; SINGHEISER, L. Defect formation and mechanical stability of perovskites based on LaCrO_3 for solid oxide fuel cells (SOFC). **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 16, p. 3009-3020, 2003.

HOUSER, B.; INGALLS, R. X-ray-absorption fine structure determination of pressure-induced bond-angle changes in ReO_3 . **Physical Review B**, v. 61, n. 10, p. 6515-6520, 2000.

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. **Journal of Materials Science Letters**, v. 14, n. 23, 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 . **Journal of Materials Science Letters**, v. 16, n. 2, p. 143-146, 1997.

HÜTTIG, G. F.; WORL, H.; WEITZER, H. H. Ein beitrage zu den reaktionen zwischen festen stoffen. Über die bildung von zinkaluminat aus zinkoxyd und aluminiumoxyd und die bildung von kupfer/nickellegierungen aus gemischen von kupfer- und nickelpulvern. **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie**, v. 283, n. 1/6, p. 207-216, 1956.

ICHINOSE, N. **Introduction to fine ceramics: applications in engineering**. Chichester: John Wiley & Sons, 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, n. 1, p. 71-79, 1981.

JANNEY, M. A.; CALHOUN, C. L.; KIMREY, H. D. Microwave sintering of solid oxide fuel-cell materials 1 zirconia - 8 mol - percent yttria. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 75, n. 2, p. 341-346, 1992.

JIANG, S. P.; ZHANG, S.; ZHEN, Y. D. A fast method for the investigation of the interaction between metallic interconnect and Sr-doped LaMnO_3 of solid oxide fuel cells. **Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology**, v. 119, n. 1, p. 80-86, 2005.

KARIM, D. P.; ALDRED, A. T. Localized level hopping transport in $\text{La}(\text{Sr})\text{CrO}_3$. **Physical Review B**, v. 20, n. 6, p. 2255-2263, 1979.

KHATTAK, C. P.; COX, D. E. Structural studies of $(\text{La},\text{Sr})\text{CrO}_3$ system. **Materials Research Bulletin**, v. 12, n. 5, p. 463-471, 1977.

KOC, R.; ANDERSON, H. U. Effect of cation substitution on the thermal-expansion coefficient of LaCrO_3 . **Journal of Materials Science Letters**, v. 11, n. 17, p. 1191-1192, 1992.

KUZMIN, A.; PURANS, J.; DALBA, G.; FORNASINI, P.; ROCCA, F. A high-temperature x-ray absorption spectroscopy study of ReO_3 . **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 8, n. 46, p. 9083-9102, 1996.

LANTERM TERMOKERAMIKA. Mechanical and physical properties of lanthanum chromite. Disponível em: < http://www.lanterm.ru/nagrev1_e.shtml >. Acesso em: 22 maio 2007.

LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. **Genereal structure analysis system (GSAS)**. Los Alamos: National Laboratory, 2001.

LINDEN, D. **Handbook of batteries and fuel cells**. New York: Mcgraw-Hill Book Company, 1984.

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. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, n. 8, p. 2109-2120, 1997.

LOPEZ-QUINTELA, M. A.; HUESO, L. E.; RIVAS, J.; RIVADULLA, F. Intergranular magnetoresistance in nanomanganites. **Nanotechnology**, v. 14, n. 2, p. 212-219, 2003.

LORETTO, M. H. **Electron beam analysis of materials**. London: Chapman & Hall, 1984.

MANOHARAN, S. S.; PATIL, K. C. Combustion synthesis of metal chromite powders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 75, n. 4, p. 1012-1015, 1992.

MEADOWCROFT, D. B. Some properties of strontium-doped lanthanum chromite. **Journal of Physics D-Applied Physics**, v. 2, n. 9, p. 1225-1233, 1969.

MIMANI, T. Instant synthesis of nanoscale spinel aluminates. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 315, n. 1/2, p. 123-128, 2001.

MINH, N. Q. Ceramic fuel-cells. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 76, n. 3, p. 563-588, 1993.

MINH, N. Q. Solid oxide fuel cell technology-features and applications. **Solid State Ionics**, v. 174, n. 1/4, p. 271-277, 2004.

MOHAN, N. R.; THIAGARAJAN, K.; SIVAN, V. Studies on $\text{La}(\text{Sr})\text{CrO}_3$ for use in a magnetohydrodynamic generator. **Ceramics International**, v. 20, n. 3, p. 143-146, 1994.

MORELLI, M. R.; DERBY, B.; BROOK, R. J. Combustion synthesis of LaCrO_3 powders. **Cerâmica**, v. 42, n. 276, p. 435-438, 1996.

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. **Journal of Materials Science**, v. 32, n. 9, 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 Ionics**, v. 123, n. 1/4, p. 103-111, 1999.

MORI, H.; HIEI, Y.; SAMMES, N. M. Sintering behavior of Ca- or Sr-doped LaCrO_3 perovskites including second phase of AECrO_4 (AE = Sr, Ca) in air. **Solid State Ionics**, v. 135, n. 1/4, p. 743-748, 2000.

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. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 4, 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 Ionics**, v. 146, n. 3/4, p. 301-312, 2002.

MORI, M.; YAMAMOTO, T.; ICHIKAWA, T.; TAKEDA, Y. Dense sintered conditions and sintering mechanisms for alkaline earth metal (Mg, Ca and Sr)-doped LaCrO_3 perovskites under reducing atmosphere. **Solid State Ionics**, v. 148, n. 1/2, p. 93-101, 2002.

MUKASYAN, A. S.; COSTELLO, C.; SHERLOCK, P.; LAFARGA, D.; VARMA, A. Perovskite membranes by aqueous combustion synthesis: synthesis and properties. **Separation and Purification Technology**, v. 25, n. 1/3, p. 117-126, 2001.

NAKAMURA, T.; PETZOW, G.; GAUCKLER, L. J. Stability of the perovskite phase LaBO_3 (B = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) in reducing atmosphere.1. Experimental results. **Materials Research Bulletin**, v. 14, n. 5, p. 649-659, 1979.

NARAY-SZABO, S. Die strukturen von verbindungen ABO_3 schwester strukturen. **Naturwissenschaften**, v. 31, p. 466-467, 1943.

OIKAWA, K.; KAMIYAMA, T.; HASHIMOTO, T.; SHIMOJYO, Y.; MORII, Y. Structural phase transition of orthorhombic LaCrO_3 studied by neutron powder diffraction. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 154, n. 2, p. 524-529, 2000.

OXIDE: CoO – Digitalfire oxide database. Disponível em:
<http://bccart.com/clay/insight/oxide/coo.htm> >. Acesso em: 22 maio 2007.

PASSOS, C. A. C.; ORLANDO, M. T. D.; PASSAMAI, J. L.; MELLO, E. V. L. de; CORREA, H. P. S.; MARTINEZ, L. G. Resistivity study of the pseudogap phase for (Hg,Re)-1223 superconductors. **Physical Review B**, v. 74, n. 9, p. 094514(1)-094514(10), 2006.

PAULIK, S. W.; BASKARAN, S.; ARMSTRONG, T. R. Mechanical properties of calcium- and strontium-substituted lanthanum chromite. **Journal of Materials Science**, v. 33, n. 9, p. 2397-2404, 1998.

RAMADASS, N. ABO_3 - Type oxides: their structure and properties. Birds eye view. **Materials Science and Engineering**, v. 36, n. 2, p. 231-239, 1978.

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

RICHERSON, D. W. **Modern ceramic engineering**: properties, processing and use in desing. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1982.

RUSSO, N.; FINO, D.; SARACCO, G.; SPECCHIA, V. Studies on the redox properties of chromite perovskite catalysts for soot combustion. **Journal of Catalysis**, v. 229, n. 2, p. 459-469, 2005.

SAKAI, N.; KAWADA, T.; YOKOKAWA, H.; DOKIYA, M.; IWATA, T. Sinterability and electrical-conductivity of calcium-doped lanthanum chromites. **Journal of Materials Science**, v. 25, n. 10, p. 4531-4534, 1990.

SAKAI, N.; KAWADA, T.; YOKOKAWA, H.; DOKIYA, M.; KOJIMA, I. Liquid-phase-assisted sintering of calcium-doped lanthanum chromites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 76, n. 3, p. 609-616, 1993.

SAKAI, N.; STOLEN, S. Heat-capacity and thermodynamic properties of lanthanum(III) chromate(III) - $LaCrO_3$, at temperatures from 298.15 K - evaluation of the thermal-conductivity. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 27, n. 5, p. 493-506, 1995.

SAKAI, N.; FJELLVAG, H.; HAUBACK, B. C. Structural, magnetic, and thermal properties of $La_{1-t}Ca_tCrO_{3-\delta}$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 121, n. 1, p. 202-213, 1996.

SAMMES, N. M.; RATNARAJ, R.; FEE, M. G. The effect of sintering on the mechanical-properties of SOFC ceramic interconnect. **Materials Journal of Materials Science**, v. 29, n. 16, p. 4319-4324, 1994.

SAMMES, N. M.; RATNARAJ, R. High-temperature mechanical-properties of $La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Co_yO_3$ for SOFC interconnect. **Journal of Materials Science**, v. 30, n. 18, 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. **Journal of Power Sources**, v. 101, n. 2, p. 259-266, 2001.

SCHAFER, W.; SCHMIDBERGER, R. **High tech ceramics**. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1987.

SEGADÃES, A. M.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. G. A. Combustion synthesis of aluminium titanate. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, n. 7, 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. **Materials Research**, 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 LaCrO_3 . In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 47., 2003, João Pessoa. **Anais...** São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2003. ref. 4-49.pdf. 1 CD-ROM. Version 1: 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 LaCrO_3 dopado com Sr e Co obtidos por reação de combustão. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 48., 2004, Curitiba. **Anais...** São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2004. ref. 4-34.pdf. 1 CD-ROM. Version 1: 2004.

SETZ, L. F. G. **Obtenção de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ por reação de combustão**. 2005. 75 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares de São Paulo, São Paulo, 2005.

SETZ, L. F.; CORREA, H. P. S.; PAIVA-SANTOS, C. O.; MELO-CASTANHO, S. R. H. Sintering of cobalt and strontium doped lanthanum chromite obtained by combustion synthesis. **Materials Science Forum**, v. 530, p. 671-676, 2006.

SFEIR, J.; VAN HERLE, J.; MCEVOY, A. J. Stability of calcium substituted lanthanum chromites used as SOFC anodes for methane oxidation. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 19, n. 6/7, p. 897-902, 1999.

SFEIR, J.; BUFFAT, P. A.; MOCKLI, P.; XANTHOPOULOS, N.; VASQUEZ, R.; MATHIEU, H. J.; VAN HERLE, J.; THAMPI, K. R. Lanthanum chromite based catalysts for oxidation of methane directly on SOFC anodes. **Journal of Catalysis**, v. 202, n. 2, p. 229-244, 2001.

SFEIR, J. LaCrO_3 based anodes: stability considerations. **Journal of Power Sources**, v. 118, n. 1/2, p. 276-285, 2003.

SIMNER, S.; HARDY, J.; STEVENSON, J.; ARMSTRONG, T. Sintering mechanisms in strontium-doped lanthanum chromite. **Journal of Materials Science**, v. 34, n. 23, p. 5721-5732, 1999.

SIMNER, S.; HARDY, J.; STEVENSON, J.; ARMSTRONG, T. Sintering of non-stoichiometric strontium doped lanthanum chromite. **Journal of Materials Science Letters**, v. 19, n. 10, p. 863-865, 2000.

SIMNER, S. P.; HARDY, J. S.; STEVENSON, J. W.; ARMSTRONG, T. R. Sintering of lanthanum chromite using strontium vanadate. **Solid State Ionics**, v. 128, n. 1/4, p. 53-63, 2000.

SIMNER, S. P.; HARDY, J. S.; STEVENSON, J. W. Sintering and properties of mixed lanthanide chromites. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 148, n. 4, p. A351-A360, 2001.

SOUSA, V. C. **Síntese de pós por reação de combustão para a obtenção de varistores de ZnO**. 2000. 160 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2000.

STAKKESTAD, G.; FAALAND, S.; SIGVARTSEN, T. Investigation of electrical conductivity and seebeck coefficient of Ca- and Sr-doped LaCrO_3 . **Phase Transitions**, v. 58, n. 1/3, p. 159-173, 1996.

STEPHENS, P. W. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, p. 281-289, 1999.

STEVENSON, J. W.; HALLMAN, P. F.; ARMSTRONG, T. R. Sintering behavior of doped lanthanum and yttrium manganite. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 78, n. 3, p. 507-512, 1995.

SUDA, E.; PACAUD, B.; SEGUELONG, T.; TAKEDA, Y. Sintering characteristics and thermal expansion behavior of Li-doped lanthanum chromite perovskites depending upon preparation method and Sr doping. **Solid State Ionics**, v. 151, n. 1/4, p. 335-341, 2002.

TAGUCHI, H.; NAGAO, M.; TAKEDA, Y. Relationship between the electrical-properties and crystal-structure of $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1.0$). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 114, n. 1, p. 236-241, 1995.

TAGUCHI, H.; MATSU-URA, S.; NAGAO, M.; KIDO, H. Electrical properties of perovskite-type $\text{La}(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}_{3+\delta}$. **Physica B**, v. 270, n. 3/4, p. 325-331, 1999.

TAI, L. W.; LESSING, P. A. Tape casting and sintering of strontium-doped lanthanum chromite for a planar solid oxide fuel-cell bipolar plate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, n. 1, p. 155-160, 1991.

TAI, L. W.; LESSING, P. A. Modified resin intermediate processing of perovskite powders .2. Processing for fine, nonagglomerated Sr-doped lanthanum chromite powders. **Journal of Materials Research**, v. 7, n. 2, p. 511-519, 1992.

TEZUKA, K.; HINATSU, Y.; NAKAMURA, A.; INAMI, T.; SHIMOJO, Y.; MORII, Y. Magnetic and neutron diffraction study on perovskites $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 141, n. 2, p. 404-410, 1998.

VAN LAAR, B.; YELON, W. B. The peak in neutron powder diffraction. **Journal of Applied Crystallography**, v. 17, p. 47-54, 1984.

VAN VLACK, L. H. **Princípios de ciência dos materiais**. 7. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1985.

VASHOOK, V.; VASYLECHKO L.; ZOSEL, J.; MQLLER, R.; AHLBORN, E.; GUTH, U. Lanthanum–calcium chromites–titanates as possible anode materials for SOFC. **Solid State Ionics**, v. 175, n. 1/4, p. 151-155, 2004.

VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H. **Handbook of fuel cells: fundamentals, technology and applications**. Chichester: John Wiley & Sons, 2003.

VISWANATHAN, V.; LAHA, T.; BALANI, K.; AGARWAL, A.; SEAL, S. Challenges and advances in nanocomposite processing techniques. **Materials Science & Engineering R-Reports**, v. 54, n. 5/6, p. 121-285, 2006.

WEBB, J. B.; SAYER, M.; MANSINGH, A. Polaronic conduction in lanthanum strontium chromite. **Canadian Journal of Physics**, v. 55, n. 19, p. 1725-1731, 1977.

WEBB, P. A.; ORR, C. **Analytical methods in fine particle technology**. Norcross: Micromeritics Instrument Corporation, 1997.

WEBER, W. J.; GRIFFIN, C. W.; BATES, J. J. Effects of cation substitution on electrical and thermal transport properties of YCrO_3 and LaCrO_3 . **Journal of the American Ceramic Society**, v. 70, n. 4, p. 265-270, 1987.

WELLER, M. T. **Inorganic materials chemistry**. New York: Oxford University Press, 1994.

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

WEST, D. L.; MONTGOMERY, F. C.; ARMSTRONG, T. R. Use of $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CrO}_3$ in high-temperature NO_x sensing elements. **Sensors and Actuators B**, v. 106, p. 758-765, 2005.

WOLD, A.; WARD, R. Perovskite-type oxides of cobalt, chromium and vanadium with some rare earth elements. **Journal of the American Chemical Society**, v. 76, n. 4, p. 1029-1030, 1954.

YAMAZAKI, D.; KATO, T.; YURIMOTO, H.; OHTANI, E.; TORIUMI, M. Silicon self-diffusion in MgSiO_3 perovskite at 25 GPa. **Physics of the Earth and Planetary Interiors**, v. 119, n. 3/4, p. 229-309, 2000.

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 Ionics**, v. 135, n. 1/4, p. 475-479, 2000.

YASUDA, I.; HIKITA, T. Electrical conductivity and defect structure of calcium-doped lanthanum chromites. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 140, n. 6, p. 1699–1704, 1993.

YASUDA, I.; HISHINUMA, M. Electrical conductivity and chemical diffusion coefficient of Sr-doped lanthanum chromites. **Solid State Ionics**, v. 80, n. 1/2, p. 141–150, 1995.

YOKOKAWA, H.; SAKAI, N.; KAWADA, T.; DOKIYA, M. J. Thermodynamic analysis of reaction profiles between LaMO_3 ($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$) and ZrO_2 . **Journal of the Electrochemical Society**, v. 138, n. 9, p. 2719-2727, 1991.

ZHU, W. Z.; DEEVI, S. C. Development of interconnect materials for solid oxide fuel cells. **Materials Science and Engineering A: Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, v. 348, n. 1/2, p. 227-243, 2003.

ZUPAN, K.; KOLAR, D.; MARINŠEK, M. Influence of citrate-nitrate reaction mixture packing on ceramic powder properties. **Journal of Power Sources**, v. 86, n. 1/2, p. 417-422, 2000.

ZUPAN, K.; MARINŠEK, M.; PEJOVNIK, S.; MACEK, J.; ZORE, K. Combustion synthesis and the influence of precursor packing on the sintering properties of LCC nanopowders. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 6, p. 1935-1939, 2004.

APÊNDICE

LC

Formula sum	La Cr O ₃
Formula weight	238.90
Crystal system	orthorhombic
Space group	<i>P n m a</i> (no. 62)
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 5.4800(1) Å <i>b</i> = 7.7631(2) Å <i>c</i> = 5.5195(1) Å
Cell volume	234.81(1) Å ³
Z	4
Density, calculated	6.757 g/cm ³

Atomic coordinates and isotropic displacement parameters (in Å²)

Atom	Ox.	Wyck.	x	y	z	U
La1	+3	4 <i>c</i>	0.01818(10)	1/4	0.00412(23)	0.0066(1)
Cr1	+3	4 <i>b</i>	0	0	1/2	0.0035(2)
O1	-2	4 <i>c</i>	0.4904(12)	1/4	-0.0616(15)	0.0121(4)
O2	-2	8 <i>d</i>	-0.2729(15)	0.5354(8)	0.7291(15)	0.0122(15)

Selected geometric parameters (Å, °)

Cr1—O2 ⁱ	1.978(8)	Cr1—O1 ⁱⁱⁱ	1.971(1)
Cr1—O2 ⁱⁱ	1.965(8)		

$$R_{wp} = 0.1043 \quad R_p = 0.0699 \quad DWd = 1.298$$

$$\chi^2 = 1.625$$

$$R_F^2 = 0.0312$$

LCCo10

Formula sum	La Cr _{0.9} Co _{0.1} O ₃
Formula weight	239.59
Crystal system	orthorhombic
Space group	<i>P n m a</i> (no. 62)
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 5.4709(1) Å <i>b</i> = 7.7510(1) Å <i>c</i> = 5.5115(1) Å
Cell volume	233.72(0) Å ³
Z	4
Density, calculated	6.809 g/cm ³

Atomic coordinates and isotropic displacement parameters (in Å²)

Atom	Ox.	Wyck.	Occ.	x	y	z	U
La1	+3	4 <i>c</i>		0.01704(9)	1/4	0.00282(25)	0.0060(1)
Cr1	+3	4 <i>b</i>	0.9	0	0	1/2	0.0027(2)
Co1	+3	4 <i>b</i>	0.1	0	0	1/2	0.0027(2)
O1	-2	4 <i>c</i>		0.4983(8)	1/4	-0.0647(8)	0.0111(2)
O2	-2	8 <i>d</i>		-0.2768(9)	0.5327(4)	0.7245(8)	0.0086(6)

Selected geometric parameters (Å, °)

Cr1—O2 ⁱ	1.972(5)	Cr1—O1 ⁱⁱⁱ	1.970(1)
Cr1—O2 ⁱⁱ	1.965(5)		

$$R_{wp} = 0.0929 \quad R_p = 0.0634 \quad DWd = 1.151 \text{ (Cu)} \quad R_{wp} = 0.0193 \quad R_p = 0.0149 \quad DWd = 1.150 \text{ (Cr)}$$

$$\chi^2 = 1.797$$

$$R_F^2 = 0.0638 \text{ (Cu)} \quad R_F^2 = 0.0602 \text{ (Cr)}$$

LCCo20

Formula sum	La Cr _{0.8} Co _{0.2} O ₃
Formula weight	240.29
Crystal system	orthorhombic
Space group	<i>P</i> n m a (no. 62)
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 5.4633(1) Å <i>b</i> = 7.7402(1) Å <i>c</i> = 5.5050(1) Å
Cell volume	232.79(0) Å ³
Z	4
Density, calculated	6.856 g/cm ³

Atomic coordinates and isotropic displacement parameters (in Å²)

Atom	Ox.	Wyck.	Occ.	x	y	z	U
La1	+3	4 <i>c</i>		0.01530(11)	1/4	0.00320(26)	0.0064(1)
Cr1	+3	4 <i>b</i>	0.8	0	0	1/2	0.0043(2)
Co1	+3	4 <i>b</i>	0.2	0	0	1/2	0.0043(2)
O1	-2	4 <i>c</i>		0.4951(10)	1/4	-0.0662(8)	0.0113(2)
O2	-2	8 <i>d</i>		-0.2809(5)	0.5291(5)	0.7202(5)	0.0090(7)

Selected geometric parameters (Å, °)

Cr1—O2 ⁱ	1.969(3)	Cr1—O1 ⁱⁱⁱ	1.969(1)
Cr1—O2 ⁱⁱ	1.964(3)		

$$R_{wp} = 0.1039 \quad R_p = 0.0720 \quad DWd = 1.067 \text{ (Cu)} \quad R_{wp} = 0.0219 \quad R_p = 0.0167 \quad DWd = 0.946 \text{ (Cr)}$$

$$\chi^2 = 2.126$$

$$R_F^2 = 0.0546 \text{ (Cu)} \quad R_F^2 = 0.0562 \text{ (Cr)}$$

LCCo30o

Formula sum	La Cr _{0.7} Co _{0.3} O ₃
Formula weight	240.98
Crystal system	orthorhombic
Space group	<i>P</i> n m a (no. 62)
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 5.4511(2) Å <i>b</i> = 7.7341(2) Å <i>c</i> = 5.4844(1) Å
Cell volume	231.22(1) Å ³
Z	4
Density, calculated	6.922 g/cm ³

Atomic coordinates and isotropic displacement parameters (in Å²)

Atom	Ox.	Wyck.	Occ.	x	y	z	U
La1	+3	4 <i>c</i>		0.01410	1/4	0.00246	0.0036
Cr1	+3	4 <i>b</i>	0.7	0	0	1/2	0.0016
Co1	+3	4 <i>b</i>	0.3	0	0	1/2	0.0016
O1	-2	4 <i>c</i>		0.48900	1/4	-0.04469	0.0083
O2	-2	8 <i>d</i>		-0.28089	0.52911	0.72021	0.0083

Selected geometric parameters (Å, °)

Cr1—O2 ⁱ	1.963(2)	Cr1—O1 ⁱⁱⁱ	1.955(1)
Cr1—O2 ⁱⁱ	1.958(2)		

$$R_{wp} = 0.1039 \quad R_p = 0.0720 \quad DWd = 1.067 \text{ (Cu)} \quad R_{wp} = 0.0219 \quad R_p = 0.0167 \quad DWd = 0.946 \text{ (Cr)}$$

$$\chi^2 = 2.126$$

$$R_F^2 = 0.0546 \text{ (Cu)} \quad R_F^2 = 0.0562 \text{ (Cr)}$$

LCCo30r

Formula sum	La Cr _{0.7} Co _{0.3} O ₃
Formula weight	240.98
Crystal system	trigonal
Space group	<i>R</i> -3 c (no. 167)
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 5.4377(1) Å
	$\alpha = 60.75(0)^\circ$
Cell volume	115.61(0) Å ³
Z	2
Density, calculated	6.922 g/cm ³

Atomic coordinates and isotropic displacement parameters (in Å²)

Atom	Ox.	Wyck.	Occ.	x	y	z	U
La1	+3	2 <i>a</i>		1/4	1/4	1/4	0.0065(1)
Cr1	+3	2 <i>b</i>	0.7	0	0	0	0.0037(1)
Co1	+3	2 <i>b</i>	0.3	0	0	0	0.0037(1)
O1	-2	6 <i>e</i>		0.1935(4)	0.3065(4)	3/4	0.0122(1)

Selected geometric parameters (Å, °)

Cr1—O1 ⁱ	1.958(2)	Cr1—O1 ⁱⁱⁱ	1.958(2)
Cr1—O1 ⁱⁱ	1.958(2)		

$R_{wp} = 0.0839$ $R_p = 0.0594$ DWd = 1.170 (Cu) $R_{wp} = 0.0190$ $R_p = 0.0152$ DWd = 1.179 (Cr)

$\chi^2 = 1.708$

$R_F^2 = 0.0311$ (Cu) $R_F^2 = 0.0181$ (Cr)

LCSr5

Formula sum	La _{0.961} Cr Sr _{0.039} O ₃
Formula weight	236.88
Crystal system	orthorhombic
Space group	<i>P</i> n m a (no. 62)
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 5.4770(1) Å
	<i>b</i> = 7.7573(2) Å
	<i>c</i> = 5.5164(1) Å
Cell volume	234.37(1) Å ³
Z	4
Density, calculated	6.713 g/cm ³

Atomic coordinates and isotropic displacement parameters (in Å²)

Atom	Ox.	Wyck.	Occ.	x	y	z	U
La1	+3	4 <i>c</i>	0.961	0.01737(10)	1/4	-0.00457(10)	0.0038(1)
Cr1	+3	4 <i>b</i>		0	0	1/2	0.0026(1)
Sr1	+2	4 <i>c</i>	0.039	0.01737(10)	1/4	-0.00457(10)	0.0038(1)
O1	-2	4 <i>c</i>		0.4932(13)	1/4	0.0577(13)	0.0046(1)
O2	-2	8 <i>d</i>		0.2738(17)	0.0307(9)	0.7204(12)	0.0125(1)

Selected geometric parameters (Å, °)

Cr1—O2 ⁱ	1.983(8)	Cr1—O1 ⁱⁱⁱ	1.966(1)
Cr1—O2 ⁱⁱ	1.955(8)		

$R_{wp} = 0.0850$ $R_p = 0.0584$ DWd = 0.902

$\chi^2 = 2.302$

$R_F^2 = 0.0264$

LCSr10

Formula sum	La _{0.903} Sr _{0.097} Cr O ₃
Formula weight	233.90
Crystal system	orthorhombic
Space group	<i>P n m a</i> (no. 62)
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 5.4757(2) Å <i>b</i> = 7.7551(2) Å <i>c</i> = 5.5128(1) Å
Cell volume	234.10(1) Å ³
Z	4
Density, calculated	6.636 g/cm ³

Atomic coordinates and isotropic displacement parameters (in Å²)

Atom	Ox.	Wyck.	Occ.	x	y	z	U
La1	+3	4 <i>c</i>	0.903	0.01642(11)	1/4	-0.00552(11)	0.0054(1)
Sr1	+2	4 <i>c</i>	0.097	0.01642(11)	1/4	-0.00552(11)	0.0054(1)
Cr1	+3	4 <i>b</i>		0	0	1/2	0.0038(2)
O1	-2	4 <i>c</i>		0.4910(14)	1/4	0.0613(13)	0.0085(30)
O2	-2	8 <i>d</i>		0.2757(19)	0.0229(12)	0.7177(12)	0.0188(17)

Selected geometric parameters (Å, °)

Cr1—O2 ⁱ	1.980(8)	Cr1—O1 ⁱⁱⁱ	1.969(1)
Cr1—O2 ⁱⁱ	1.967(9)		

$$R_{wp} = 0.0850 \quad R_p = 0.0599 \quad DWd = 0.897$$

$$\chi^2 = 2.404$$

$$R_F^2 = 0.0318$$

LCSr15

Formula sum	La _{0.948} Sr _{0.052} Cr O ₃
Formula weight	235.75
Crystal system	orthorhombic
Space group	<i>P n m a</i> (no. 62)
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 5.4760(2) Å <i>b</i> = 7.7634(3) Å <i>c</i> = 5.5112(2) Å
Cell volume	234.30(1) Å ³
Z	4
Density, calculated	6.683 g/cm ³

Atomic coordinates and isotropic displacement parameters (in Å²)

Atom	Ox.	Wyck.	Occ.	x	y	z	U
La1	+3	4 <i>c</i>	0.948	0.01581(15)	1/4	-0.00613(15)	0.0042(1)
Sr1	+2	4 <i>c</i>	0.052	0.01581(15)	1/4	-0.00613(15)	0.0042(1)
Cr1	+3	4 <i>b</i>		0	0	1/2	0.0031(1)
O1	-2	4 <i>c</i>		0.4847(19)	1/4	0.0677(19)	0.0051(1)
O2	-2	8 <i>d</i>		0.2776(24)	0.0233(15)	0.7332(26)	0.0142(1)

Selected geometric parameters (Å, °)

Cr1—O2 ⁱ	1.978(14)	Cr1—O1 ^{iv}	1.968(2)
Cr1—O2 ⁱⁱ	1.959(14)		

$$R_{wp} = 0.0851 \quad R_p = 0.0597 \quad DWd = 0.898$$

$$\chi^2 = 2.361$$

$$R_F^2 = 0.0290$$

LCSr20

Formula sum	La _{0.929} Sr _{0.072} Cr O ₃
Formula weight	234.72
Crystal system	orthorhombic
Space group	<i>P n m a</i> (no. 62)
Unit cell dimensions	$a = 5.4750(2) \text{ \AA}$ $b = 7.7606(3) \text{ \AA}$ $c = 5.5109(2) \text{ \AA}$
Cell volume	234.16(1) $\text{\AA}^3$
Z	4
Density, calculated	6.658 g/cm ³

Atomic coordinates and isotropic displacement parameters (in $\text{\AA}^2$)

Atom	Ox.	Wyck.	Occ.	x	y	z	U
La1	+3	4 <i>c</i>	0.929	0.01480(17)	1/4	-0.00714(17)	0.0056(1)
Sr1	+2	4 <i>c</i>	0.072	0.01480(17)	1/4	-0.00714(17)	0.0056(1)
Cr1	+3	4 <i>b</i>		0	0	1/2	0.0040(1)
O1	-2	4 <i>c</i>		0.4794(23)	1/4	0.0681(20)	0.0081(1)
O2	-2	8 <i>d</i>		0.2662(32)	0.0204(21)	0.7708(25)	0.0182(1)

Selected geometric parameters ($\text{\AA}$, $^\circ$)

Cr1—O2 ⁱ	1.955(16)	Cr1—O1 ^{iv}	1.959(2)
Cr1—O2 ⁱⁱ	1.962(16)		

$$R_{wp} = 0.0907 \quad R_p = 0.0647 \quad DWd = 0.858$$

$$\chi^2 = 2.447$$

$$R_F^2 = 0.0399$$

LS20CCo5 (1:4)

Formula sum	La _{0.944} Sr _{0.056} Cr _{0.953} Co _{0.047} O ₃
Formula weight	236.37
Crystal system	orthorhombic
Space group	<i>P n m a</i> (no. 62)
Unit cell dimensions	$a = 5.4756(4) \text{ \AA}$ $b = 7.7642(4) \text{ \AA}$ $c = 5.5140(3) \text{ \AA}$
Cell volume	234.42(2) $\text{\AA}^3$
Z	4
Density, calculated	6.697 g/cm ³

Atomic coordinates and isotropic displacement parameters (in $\text{\AA}^2$)

Atom	Ox.	Wyck.	Occ.	x	y	z	U
La1	+3	4 <i>c</i>	0.944	0.01574(28)	1/4	-0.00537(28)	0.0045(2)
Sr1	+2	4 <i>c</i>	0.056	0.01574(28)	1/4	-0.00537(28)	0.0045(2)
Cr1	+3	4 <i>b</i>	0.953	0	0	1/2	0.0030(2)
Co1	+3	4 <i>b</i>	0.047	0	0	1/2	0.0030(2)
O1	-2	4 <i>c</i>		0.485(4)	1/4	0.0687(27)	0.0040(2)
O2	-2	8 <i>d</i>		0.2632(33)	0.0374(13)	0.7785(29)	0.0080(2)

Selected geometric parameters ($\text{\AA}$, $^\circ$)

Cr1—O2 ⁱ	1.985(17)	Cr1—O1 ^{iv}	1.979(3)
Cr1—O2 ⁱⁱ	1.976(17)		

$$R_{wp} = 0.0848 \quad R_p = 0.0624 \quad DWd = 1.040 \quad (\text{Cu}) \quad R_{wp} = 0.0239 \quad R_p = 0.0173 \quad DWd = 0.996 \quad (\text{Cr})$$

$$\chi^2 = 1.972$$

$$R_F^2 = 0.0474 \quad (\text{Cu}) \quad R_F^2 = 0.0378 \quad (\text{Cr})$$

LS20CCo8 (1:4)

Formula sum	La _{0.951} Sr _{0.05} Cr _{0.92} Co _{0.08} O ₃
Formula weight	236.40
Crystal system	orthorhombic
Space group	<i>P</i> n m a (no. 62)
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 5.4845(3) Å <i>b</i> = 7.7632(5) Å <i>c</i> = 5.5052(2) Å
Cell volume	234.40(2) Å ³
Z	4
Density, calculated	6.699 g/cm ³

Atomic coordinates and isotropic displacement parameters (in Å²)

Atom	Ox.	Wyck.	Occ.	x	y	z	U
La1	+3	4 <i>c</i>	0.951	0.01588(22)	1/4	-0.00506(22)	0.0055(2)
Sr1	+2	4 <i>c</i>	0.05	0.01588(22)	1/4	-0.00506(22)	0.0055(2)
Cr1	+3	4 <i>b</i>	0.92	0	0	1/2	0.0040(2)
Co1	+3	4 <i>b</i>	0.08	0	0	1/2	0.0040(2)
O1	-2	4 <i>c</i>		0.4961(29)	1/4	0.0571(27)	0.0052(2)
O2	-2	8 <i>d</i>		0.2284(33)	0.0383(16)	0.7759(28)	0.0093(2)

Selected geometric parameters (Å, °)

Cr1—O2 ⁱ	1.977(17)	Cr1—O1 ⁱⁱⁱ	1.976(2)
Cr1—O2 ⁱⁱ	1.971(16)		

$$R_{wp} = 0.0827 \quad R_p = 0.0598 \quad DWd = 1.071 \text{ (Cu)} \quad R_{wp} = 0.209 \quad R_p = 0.0157 \quad DWd = 1.107 \text{ (Cr)}$$

$$\chi^2 = 1.999$$

$$R_F^2 = 0.0401 \text{ (Cu)} \quad R_F^2 = 0.0191 \text{ (Cr)}$$

LS20CCo10 (1:4)

Formula sum	La _{0.951} Sr _{0.049} Cr _{0.9} Co _{0.1} O ₃
Formula weight	237.36
Crystal system	orthorhombic
Space group	<i>P</i> n m a (no. 62)
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 5.4794(3) Å <i>b</i> = 7.7643(4) Å <i>c</i> = 5.5091(2) Å
Cell volume	234.38(2) Å ³
Z	4
Density, calculated	6.726 g/cm ³

Atomic coordinates and isotropic displacement parameters (in Å²)

Atom	Ox.	Wyck.	Occ.	x	y	z	U
La1	+3	4 <i>c</i>	0.951	0.01488(21)	1/4	-0.00598(21)	0.0038(1)
Sr1	+2	4 <i>c</i>	0.049	0.01488(21)	1/4	-0.00598(21)	0.0038(1)
Cr1	+3	4 <i>b</i>	0.9	0	0	1/2	0.0028(1)
Co1	+3	4 <i>b</i>	0.1	0	0	1/2	0.0028(1)
O1	-2	4 <i>c</i>		0.4764(27)	1/4	0.0688(22)	0.0043(1)
O2	-2	8 <i>d</i>		0.2402(28)	0.0360(15)	0.7798(23)	0.0088(1)

Selected geometric parameters (Å, °)

Cr1—O2 ⁱ	1.971(14)	Cr1—O1 ⁱⁱⁱ	1.972(3)
Cr1—O2 ⁱⁱ	1.966(14)		

$$R_{wp} = 0.0862 \quad R_p = 0.0619 \quad DWd = 1.088 \text{ (Cu)} \quad R_{wp} = 0.0210 \quad R_p = 0.0176 \quad DWd = 1.112 \text{ (Cr)}$$

$$\chi^2 = 1.983$$

$$R_F^2 = 0.0436 \text{ (Cu)} \quad R_F^2 = 0.0189 \text{ (Cr)}$$

LS20CCo5P (1:4)

Formula sum	La _{0.80} Sr _{0.20} Cr _{0.947} Co _{0.043} O ₃
Formula weight	228.47
Crystal system	trigonal
Space group	$R\bar{3}c$ (no. 167)
Unit cell dimensions	$a = 5.4502(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 60.49(0)^\circ$
Cell volume	$115.75(1) \text{ \AA}^3$
Z	6
Density, calculated	6.563 g/cm^3

Atomic coordinates and isotropic displacement parameters (in $\text{\AA}^2$)

Atom	Ox.	Wyck.	Occ.	x	y	z	U
La1	+3	$2a$	0.8	1/4	1/4	1/4	0.0051(1)
Sr1	+2	$2a$	0.2	1/4	1/4	1/4	0.0051(1)
Cr1	+3	$2b$	0.947	0	0	0	0.0027(3)
Co1	+3	$2b$	0.043	0	0	0	0.0027(3)
O1	-2	$6e$		-0.2035(4)	0.7035(4)	1/4	0.0140(6)

Selected geometric parameters ($\text{\AA}$, $^\circ$)

Cr1—O1 ⁱ	1.951(2)	Cr1—O1 ⁱⁱⁱ	1.951(2)
Cr1—O1 ⁱⁱ	1.951(2)		

$$R_{\text{wp}} = 0.0478 \quad R_p = 0.0374 \quad \text{DWD} = 1.377 \quad (\text{Cr})$$

$$\chi^2 = 1.502$$

$$R_F^2 = 0.0337 \quad (\text{Cr})$$

LS20CCo8P (1:4)

Formula sum	La _{0.803} Sr _{0.197} Cr _{0.939} Co _{0.061} O ₃
Formula weight	229.21
Crystal system	trigonal
Space group	$R\bar{3}c$ (no. 167)
Unit cell dimensions	$a = 5.4498(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 60.49(0)^\circ$
Cell volume	$115.72(1) \text{ \AA}^3$
Z	6
Density, calculated	6.578 g/cm^3

Atomic coordinates and isotropic displacement parameters (in $\text{\AA}^2$)

Atom	Ox.	Wyck.	Occ.	x	y	z	U
La1	+3	$2a$	0.803	1/4	1/4	1/4	0.0059(1)
Sr1	+2	$2a$	0.197	1/4	1/4	1/4	0.0059(1)
Cr1	+3	$2b$	0.939	0	0	0	0.0049(3)
Co1	+3	$2b$	0.061	0	0	0	0.0049(3)
O1	-2	$6e$		-0.2039(4)	0.7039(4)	1/4	0.0170(6)

Selected geometric parameters ($\text{\AA}$, $^\circ$)

Cr1—O1 ⁱ	1.950(2)	Cr1—O1 ⁱⁱⁱ	1.950(2)
Cr1—O1 ⁱⁱ	1.950(2)		

$$R_{\text{wp}} = 0.0486 \quad R_p = 0.0379 \quad \text{DWD} = 1.520 \quad (\text{Cr})$$

$$\chi^2 = 1.335$$

$$R_F^2 = 0.0354 \quad (\text{Cr})$$

LS20CCo10P (1:4)

Formula sum	La _{0.803} Sr _{0.197} Cr _{0.901} Co _{0.099} O ₃
Formula weight	229.50
Crystal system	trigonal
Space group	<i>R</i> -3 c (no. 167)
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 5.448(1) Å
	$\alpha = 60.5(1)^\circ$
Cell volume	115.62(1) Å ³
Z	6
Density, calculated	6.591 g/cm ³

Atomic coordinates and isotropic displacement parameters (in Å²)

Atom	Ox.	Wyck.	Occ.	x	y	z	U
La1	+3	2 <i>a</i>	0.803	1/4	1/4	1/4	0.0051(2)
Sr1	+2	2 <i>a</i>	0.197	1/4	1/4	1/4	0.0051(2)
Cr1	+3	2 <i>b</i>	0.901	0	0	0	0.0048(3)
Co1	+3	2 <i>b</i>	0.099	0	0	0	0.0048(3)
O1	-2	6 <i>e</i>		-0.2032(5)	0.7032(5)	1/4	0.0176(7)

Selected geometric parameters (Å, °)

Cr1—O1 ⁱ	1.950(3)	Cr1—O1 ⁱⁱⁱ	1.950(3)
Cr1—O1 ⁱⁱ	1.950(3)		

$$R_{wp} = 0.0499 \quad R_p = 0.0391 \quad DWd = 1.459$$

$$\chi^2 = 1.409$$

$$R_F^2 = 0.0330$$

LS20CCo8 (1:5)

Formula sum	La _{0.893} Sr _{0.107} Cr _{0.942} Co _{0.058} O ₃
Formula weight	233.82
Crystal system	orthorhombic
Space group	<i>P</i> n m a (no. 62)
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 5.4733(2) Å
	<i>b</i> = 7.7599(2) Å
	<i>c</i> = 5.5115(2) Å
Cell volume	234.09(1) Å ³
Z	4
Density, calculated	6.634 g/cm ³

Atomic coordinates and isotropic displacement parameters (in Å²)

Atom	Ox.	Wyck.	Occ.	x	y	z	U
La1	+3	4 <i>c</i>	0.893	0.01526(13)	1/4	-0.00622(13)	0.0078(1)
Sr1	+2	4 <i>c</i>	0.107	0.01526(13)	1/4	-0.00622(13)	0.0078(1)
Cr1	+3	4 <i>b</i>	0.942	0	0	1/2	0.0051(2)
Co1	+2	4 <i>b</i>	0.058	0	0	1/2	0.0051(2)
O1	-2	4 <i>c</i>		0.4938(18)	1/4	0.0887(18)	0.0092(11)
O2	-2	8 <i>d</i>		0.2174(17)	0.5193(11)	0.2237(18)	0.0092(11)

Selected geometric parameters (Å, °)

Cr1—O2 ⁱ	1.968(10)	Cr1—O1 ⁱⁱⁱ	1.971(2)
Cr1—O2 ⁱⁱ	1.974(10)		

$$R_{wp} = 0.0838 \quad R_p = 0.0649 \quad DWd = 1.260$$

$$\chi^2 = 1.653$$

$$R_F^2 = 0.0390$$

LC20CCo8 (1:6)

Formula sum	La _{0.856} Sr _{0.134} Cr _{0.92} Co _{0.08} O ₃
Formula weight	229.71
Crystal system	orthorhombic
Space group	<i>P n m a</i> (no. 62)
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 5.4567(2) Å <i>b</i> = 7.7463(3) Å <i>c</i> = 5.5016(2) Å
Cell volume	232.55(1) Å ³
Z	4
Density, calculated	6.560 g/cm ³

Atomic coordinates and isotropic displacement parameters (in Å²)

Atom	Ox.	Wyck.	Occ.	x	y	z	U
La1	+3	4 <i>c</i>	0.856	0.01093(16)	1/4	-0.00707(16)	0.0067(2)
Sr1	+2	4 <i>c</i>	0.134	0.01093(16)	1/4	-0.00707(16)	0.0067(2)
Cr1	+3	4 <i>b</i>	0.92	0	0	1/2	0.0059(3)
Co1	+2	4 <i>b</i>	0.08	0	0	1/2	0.0059(3)
O1	-2	4 <i>c</i>		0.4947(22)	1/4	0.0813(21)	0.0108(12)
O2	-2	8 <i>d</i>		0.2681(27)	0.5113(22)	0.251(5)	0.0108(12)

Selected geometric parameters (Å, °)

Cr1—O2 ⁱ	1.966(22)	Cr1—O1 ⁱⁱⁱ	1.968(3)
Cr1—O2 ⁱⁱ	1.970(23)		

$$R_{wp} = 0.0815 \quad R_p = 0.0546 \quad DWd = 1.372$$

$$\chi^2 = 1.518$$

$$R_F^2 = 0.0250$$

LS20CCo5P (1:5)

Formula sum	La _{0.806} Sr _{0.194} Cr _{0.987} Co _{0.013} O ₃
Formula weight	229.50
Crystal system	trigonal
Space group	<i>R</i> -3 <i>c</i> (no. 167)
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 5.4529(1) Å $\alpha = 60.53(0)^\circ$
Cell volume	116.03(1) Å ³
Z	6
Density, calculated	6.556 g/cm ³

Atomic coordinates and isotropic displacement parameters (in Å²)

Atom	Ox.	Wyck.	Occ.	x	y	z	U
La1	+3	2 <i>a</i>	0.806	1/4	1/4	1/4	0.0034(1)
Sr1	+2	2 <i>a</i>	0.194	1/4	1/4	1/4	0.0034(1)
Cr1	+3	2 <i>b</i>	0.987	0	0	0	0.0007(2)
Co1	+3	2 <i>b</i>	0.013	0	0	0	0.0007(2)
O1	-2	6 <i>e</i>		-0.2009(4)	0.7009(4)	1/4	0.0095(6)

Selected geometric parameters (Å, °)

Cr1—O1 ⁱ	1.954(2)	Cr1—O1 ⁱⁱⁱ	1.954(2)
Cr1—O1 ⁱⁱ	1.954(2)		

$$R_{wp} = 0.1458 \quad R_p = 0.0930 \quad DWd = 1.464 \quad (Cu) \quad R_{wp} = 0.0375 \quad R_p = 0.0292 \quad DWd = 1.508 \quad (Cr)$$

$$\chi^2 = 1.326$$

$$R_F^2 = 0.0398 \quad (Cu)$$

$$R_F^2 = 0.0336 \quad (Cr)$$

LS20CCo8P (1:5)

Formula sum	La _{0.803} Sr _{0.197} Cr _{0.966} Co _{0.034} O ₃
Formula weight	229.08
Crystal system	trigonal
Space group	$R\bar{3}c$ (no. 167)
Unit cell dimensions	$a = 5.4504(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 60.54(0)^\circ$
Cell volume	$115.89(1) \text{ \AA}^3$
Z	6
Density, calculated	6.564 g/cm^3

Atomic coordinates and isotropic displacement parameters (in $\text{\AA}^2$)

Atom	Ox.	Wyck.	Occ.	x	y	z	U
La1	+3	$2a$	0.803	1/4	1/4	1/4	0.0046(1)
Sr1	+2	$2a$	0.197	1/4	1/4	1/4	0.0046(1)
Cr1	+3	$2b$	0.966	0	0	0	0.0029(3)
Co1	+3	$2b$	0.034	0	0	0	0.0029(3)
O1	-2	$6e$		-0.2021(4)	0.7021(4)	1/4	0.0114(7)

Selected geometric parameters ($\text{\AA}$, $^\circ$)

Cr1—O1 ⁱ	1.953(2)	Cr1—O1 ⁱⁱⁱ	1.953(2)
Cr1—O1 ⁱⁱ	1.953(2)		

$R_{wp} = 0.1484$ $R_p = 0.0965$ DWd = 1.398 (Cu) $R_{wp} = 0.0400$ $R_p = 0.0302$ DWd = 1.596 (Cr)

$\chi^2 = 1.439$

$R_F^2 = 0.0504$ (Cu) $R_F^2 = 0.0294$ (Cr)

ANEXO

A1.CÉLULAS A COMBUSTÍVEL^{*}

Atualmente, as principais células a combustível estudadas e desenvolvidas são:

- a) Polímero condutor iônico (**PEMFC** – Proton Exchange Membrane Fuel Cell): utilizam como combustível o H_2 , como eletrólito uma membrana polimérica que permite a troca de prótons de hidrogênio, apresentam rendimento de cerca de 40 a 50%, trabalham a temperatura em torno de 60 °C a 80 °C e desenvolvidas para operarem nas potências de 1 W a 250 kW;
- b) Alcalina (**AFC** – Alkali Fuel Cell): utilizam como combustível o H_2 , como eletrólito hidróxido de potássio em meio aquoso, apresentam rendimento de cerca de 60%, trabalham a temperatura variando entre 80 °C e 200 °C e desenvolvidas para operarem nas potências de 300 W a 3k W;
- c) Ácido fosfórico (**PAFC** – Phosforic Acid Fuel Cell): utilizam como combustível o H_2 , como eletrólito ácido fosfórico, apresentam rendimento de 40 a 50%, trabalham a temperatura da ordem de 200 °C e desenvolvidas para operarem na potência da ordem de 200 kW, sendo que existe projeto de desenvolvimento de célula de 11 MW;
- d) Carbonato fundido (**MCFC** – Molten Carbonate Fuel Cell): utilizam como combustível H_2 e CH_4 , como eletrólito carbonato de sódio ou de magnésio, apresentam rendimento de 50 a 60%, trabalham a temperatura de 650 °C e desenvolvidas para operarem nas potências de 200 kW a 2 MW, sendo que existe projeto de desenvolvimento de células de 100 MW. Em função das altas temperaturas, elas permitem processo de co-geração de energia;
- e) Óxido sólido (**SOFC** – Solid Oxide Fuel Cell): utilizam como combustível H_2 , CH_4 e hidrocarbonetos, como eletrólito compostos cerâmicos, tal como zircônia estabilizada (YSZ), apresentam rendimento de 50% a 70%, trabalham a temperatura variando entre 800 °C e 1000 °C e desenvolvidas para operarem nas potências de até 200 kW. Também permitem processos de co-geração de energia.

^{*} Chen, C. **Solid oxide fuel electrolyte membrane fabrication**. 2003. 115 p. Master of Science (Engineering Physics) – Faculty of the School of Engineering and Applied Science, University of Virginia, 2003.

A2.CÉLULA A COMBUSTÍVEL DO TIPO SOFC

A célula a combustível de óxido sólido (SOFC) é formada por unidades produtoras de energia compostas de anodo-eletrólito-catodo e, na maioria das concepções, posicionadas em série e dispostas em camadas (Figura A-1).



Figura A-1 – Célula a Combustível de Óxido Sólido da GlobalThermoelectric.

Durante a operação destas células, os espaçadores/interconectores entre essas unidades produtoras de energia estão simultaneamente expostos às condições oxidantes do catodo de uma unidade e as condições redutoras do anodo de outra unidade. Os conectores, ou interconectores, além de fazerem a conexão elétrica entre as unidades de uma célula simples (anodo-eletrólito-catodo), separam os diferentes gases (oxigênio e hidrogênio/metano), responsáveis pelo funcionamento da célula, entre o anodo de uma unidade e o catodo da unidade seguinte, conforme mostrado na Figura A-2. A célula a combustível de óxido sólido (SOFC) pode se apresentar do tipo planar retangular, conforme mostrado na Figura A-3, em que as ranhuras são pequenos canais por onde os reagentes passam.

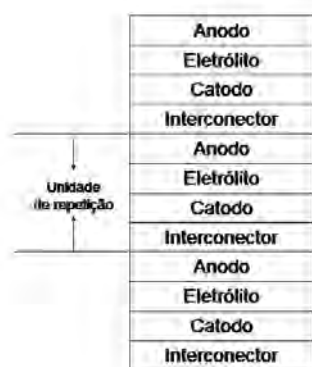


Figura A-2 – Esquema ilustrando a pilha de três células a combustível individual.

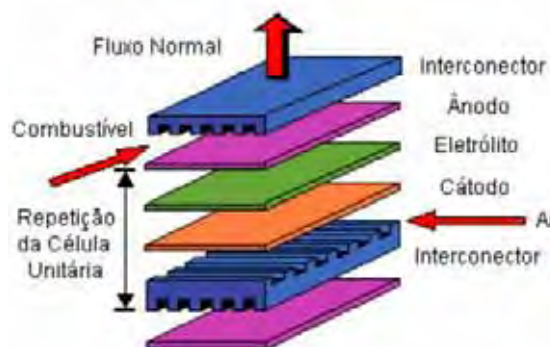


Figura A-3 – Célula planar retangular.

Para que o interconector funcione como uma barreira física entre os gases, estes corpos de conexão devem ser os mais densos possíveis, evitando a passagem dos gases reagentes e produtos. Em célula a combustível de geometria planar, o interconector também pode atuar

como suporte para dar estabilidade mecânica a pilha (Minh, 1993; Badwal, 2001; Zhu & Deevi, 2003).

O material interconector para **SOFC** deve apresentar: uma boa condutividade elétrica, alta densidade específica, baixa porosidade para isolar fisicamente os gases reagentes e produtos, e também deve ser um bom isolante iônico. Os materiais metálicos refratários seriam os mais indicados para uso como interconectores, devido ao menor custo, facilidade de usinagem e excelente condutividade eletrônica e térmica (para uma distribuição uniforme de calor entre os componentes) (Fergus, 2004). Entretanto, a maioria dos metais e ligas possui valor de coeficiente de expansão térmica muito maior 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, como as ligas contendo Cr e/ou Al, que formam Cr_2O_3 e Al_2O_3 . Entretanto, esses óxidos podem funcionar como isolantes elétricos, limitando a utilização destas ligas. Na medida em que as temperaturas de operação das **SOFCs** forem sendo reduzidas ($< 750^\circ\text{C}$), alguns aços inoxidáveis que tenham valores de coeficiente de expansão térmico próximos ao da YSZ e possuam baixos custos, passarão a ser opções interessantes no uso como interconectores (Badwal, 2001). Não esquecendo que os outros componentes (eletrodos e eletrólito) também devem ser adequados às novas condições de condutividade e estabilidade para as menores temperaturas (Badwal, 2001; Zhu & Deevi, 2003).