

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Programa de Pós-Graduação
em Química



Síntese e caracterização de componentes nanoestruturados
de células a combustível de óxidos sólidos

Breno José Sousa Capistrano

Dissertação de Mestrado
Natal/RN, agosto de 2008

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Breno José Sousa Capistrano

Síntese e Caracterização de Componentes Nanoestruturados
de Células a Combustível de Óxidos Sólidos

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Dulce Maria de Araújo Melo

Natal – RN

2008

Divisão de Serviços Técnicos

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Setorial de Química

Capistrano, Breno José Sousa.

Síntese e caracterização de componentes nanoestruturados de células a combustível de óxidos sólidos / Breno José Sousa Capistrano. Natal, RN. 2008.

104 f.

Orientadora: Dulce Maria de Araújo Melo.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química.

1. Síntese – Dissertação. 2. Perovisquitas – Dissertação. 3. Cátodo – Dissertação. I. Melo, Dulce Maria de Araújo. II. Título.

RN/UFRN/BSE-Química

CDU 54.057(043.2)

BRENO JOSÉ SOUSA CAPISTRANO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPONENTES NANOESTRUTURADOS
DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDOS SÓLIDOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, área de concentração Química, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: 29 de agosto de 2008.

Comissão Examinadora:



Dr. Fábio Barboza Passos – UFF/RJ



Dra. Zelma Rocha da Silva – UFRN



Dra. Dulce Maria de Araújo Melo – UFRN (orientadora)

A minha família, especialmente ao meu pai
(in memoriam) e ao meu filho Eike.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo;

Aos meus familiares e em especial a minha mãe por me darem apoio e crença;

A minha Esposa Alyne Magda por estar sempre ao meu lado;

As minhas irmãs Débora e Brenda, por terem me acolhido e me protegido ao longo da minha vida acadêmica;

A minha orientadora professora Dra. Dulce Maria de Araújo Melo por ter acreditado, pela sua contribuição profissional, compreensão e paciência que sempre me tem prestado;

Ao professor Dr. Marcus Antonio de Freitas Melo por seus sábios conselhos e contribuição moral;

Ao meu grande amigo e irmão Júlio Freitas por me ajudar a encontrar e trilhar caminhos;

Aos meus amigos do LABTAM: Danilo, Rodrigo, Renata, Joana, Sibelli, Eliezer, Marcone, Karla, Auristela, Ary, Ylde, Alexandre e, em especial, ao Romerinho.

Aos meus amigos do ABCIM: Diego, Fernando, Ana Cecília, Ângelo, Erica, Daniele, Bene, Tiago, Roseana, Petrucia, Bruna, Elisangela e todas as pessoas que fazem parte do laboratório de síntese pelos momentos de descontração.

A CAPES, pela bolsa de estudo concedida;

Enfim, a todos, que de uma forma direta ou indireta, tenham contribuído para a conclusão desta dissertação.

RESUMO

Materiais cerâmicos do tipo perovisquita assumem a formula geral ABO_3 , onde A representa elemento terra rara ou metal alcalino e B é um metal de transição. Esses materiais são fortes candidatos para assumirem a posição de cátodo em Células a Combustível de Óxido Sólido (CCOS) por apresentar estabilidade térmica em temperaturas elevadas e propriedades físicas e químicas interessantes, como supercondutividade, dieletricidade, magnetoresistividade, piezoeletricidade, ferroeletricidade, atividade catalítica e eletrocatalítica e propriedades óticas. No presente trabalho, os cátodos de Células a Combustível de Óxido Sólido com a estrutura perovisquita de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0,15; 0,22; 0,30$) e o eletrólito composto por ítria estabilizada com zircônia foram sintetizados pelo método Pechini. As resinas obtidas foram submetidas a um tratamento térmico de 300°C por 2h e os precursores obtidos foram caracterizados por Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial. Os pós precursores foram calcinados em temperaturas de 450 a 1350°C e foram estudados por Difração de Raios X, Espectroscopia na Região do Infravermelho, Granulometria a Laser, Fluorescência de Raios X, Área Específica por BET e Microscopia Eletrônica de Varredura. A partir dos pós foram confeccionadas (sinterizado) as pastilhas para fazer o estudo de densidade aparente e dilatação térmica.

Palavras- chave: Síntese. Perovisquitas. Cátodo. CCOS.

ABSTRACT

Perovskite-like ceramic materials present the general formula ABO_3 , where A is a rare earth element or an alkaline metal element, and B is a transition metal. These materials are strong candidates to assume the position of cathode in Solid Oxide Fuel Cells (SOFC), because they present thermal stability at elevated temperatures and interesting chemical and physical properties, such as superconductivity, dielectricity, magnetic resistivity, piezoelectricity, catalytic activity and electrocatalytic and optical properties. In this work the cathodes of Solid Oxide Fuel Cells with the perovskite structure of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0.15, 0.22, 0.30$) and the electrolyte composed of zirconia-stabilized-yttria were synthesized by the Pechini method. The obtained resins were thermal treatment at 300 °C for 2h and the obtained precursors were characterized by thermal analysis by DTA and TG / DTG. The powder precursors were calcined at temperatures from 450 to 1350°C and were analyzed using XRD, FTIR, laser granulometry, XRF, surface area measurement by BET and SEM methods. The pellets were sintered from the powder to the study of bulk density and thermal expansion.

Key Words: Synthesis. Perovskites. Cathode. SOFC.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Célula a combustível de alta potência[27].....	25
Figura 2 - Representação esquemática de uma célula SOFC de tecnologia tubular[29].....	26
Figura 3 - Representação esquemática de uma célula de chapas planas[29]	27
Figura 4 - Perdas de voltagem na célula a combustível[29]	30
Figura 5 - Representação esquemática de uma célula a combustível	33
Figura 6 - Estrutura cristalina da perovisquita cúbica ABX ₃	41
Figura 7 - Estrutura cristalina da perovisquita romboédrica[54]	41
Figura 8 - Estrutura cristalina da perovisquita ortorrômbica[54]	41
Figura 9 - Representação esquemática da estrutura Fluorita	43
Figura 10 - Diagrama de fases do sistema zircônia ítria[64].	44
Figura 11 - Reações envolvidas no método Pechini[66]	45
Figura 12 - Representação esquemática do sistema utilizado para análise termogravimétrica	47
Figura 13 - Fluxograma da síntese do LSM	55
Figura 14 - Fluxograma da síntese da zircônia estabilizada com ítria.....	57
Figura 15 - Representação esquemática da matriz de prensagem usada na confecção das pastilhas.	62
Figura 16 - Exemplo de balança utilizada para medição de densidade através do método de Arquimedes.....	63
Figura 17 - Curva TG/DTG e DTA do pó precursor da fase La _{0,85} Sr _{0,15} MnO ₃ tratado termicamente a 300°C por 2 horas com razão de aquecimento de 10°C/min.....	66
Figura 18 - Curva TG/DTG e DTA do pó precursor da fase La _{0,78} Sr _{0,22} MnO ₃ tratado termicamente a 300°C por 2 horas com razão de aquecimento de 10°C/min.....	66
Figura 19 - Curva TG/DTG e DTA do pó precursor da fase La _{0,70} Sr _{0,30} MnO ₃ tratado termicamente a 300°C por 2 horas com razão de aquecimento de 10°C/min.....	67

Figura 20 - Curva TG/DTG e DTA do pó precursor da fase ZEI tratado termicamente a 300°C por 2 horas com razão de aquecimento de 10°C/min.	69
Figura 21 - Espectros de absorção na região do infravermelho para os sistemas LSM calcinados a 450°C por 4 horas com razão de aquecimento de 5°C/min.	70
Figura 22 - Espectros de absorção na região do infravermelho para os sistemas LSM calcinados a 700°C por 4 horas com razão de aquecimento de 5°C/min.	71
Figura 23 - Espectros de absorção na região do infravermelho para os sistemas LSM calcinados a 950°C por 4 horas com razão de aquecimento de 5°C/min.	72
Figura 24 - Espectros de absorção na região do infravermelho para os sistemas ZEI8 calcinados a 500°C por 2 horas com razão de aquecimento de 5°C/min.	73
Figura 25 - Difratogramas de raios X do sistema $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ tratados em temperaturas de 600 a 1000°C.	76
Figura 26 - Difratograma de raios X do sistema $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ calcinado a 1350°C.	76
Figura 27 - Difratogramas de raios X do sistema $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$ tratados em temperaturas de 600 a 1000°C.	77
Figura 28 - Difratograma de raios X do sistema $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$ calcinado a 1350°C.	78
Figura 29 - Difratogramas de raios X do sistema $\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$ tratados em temperaturas de 600 a 1000°C.	79
Figura 30 - Difratograma de raios X do sistema $\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$ calcinado a 1350°C.	79
Figura 31 - Difratogramas de raios X da zircônia estabilizada com ítria (ZEI8) calcinada a 500°C e 1350°C.	80
Figura 32 - Evolução do tamanho médio de cristalito com a temperatura de calcinação.	82
Figura 33 - Distribuição de tamanho de partículas para os sistemas calcinados a 450°C por 4 horas com razão de aquecimento de 5°C/min.	83
Figura 34 - Distribuição de tamanho de partículas para os sistemas calcinados a 700°C por 4 horas com razão de aquecimento de 5°C/min.	84

Figura 35 - Distribuição de tamanho de partículas para os sistemas calcinados a 950°C por 4 horas com razão de aquecimento de 5°C/min	85
Figura 36 - Evolução do tamanho médio de partícula em µm das amostras La _{1-x} Sr _x MnO ₃ (x = 0,15; 0,22 e 0,30) calcinadas a 450°C, 700°C e 950°C. ...	86
Figura 37 - Distribuição de tamanho de partículas para a zircônia estabilizada com ítria (ZEI) os sistemas calcinada a 500°C por 2 horas com razão de aquecimento de 5°C/min.	87
Figura 38 - Área superficial específica (m ² .g ⁻¹) e densidade aparente (g.cm ³) dos sistemas calcinados a 450°C por 4h com razão de aquecimento de 5°C/min.....	88
Figura 39 - Área superficial específica (m ² .g ⁻¹) e densidade aparente (g.cm ³) dos sistemas La _{0,85} Sr _{0,15} MnO ₃ , La _{0,78} Sr _{0,22} MnO ₃ e La _{0,70} Sr _{0,30} MnO ₃ calcinados a 700°C por 4h com razão de aquecimento de 5°C/min.....	89
Figura 40 - Área superficial específica (m ² .g ⁻¹) e densidade aparente (g.cm ³) dos sistemas La _{0,85} Sr _{0,15} MnO ₃ , La _{0,78} Sr _{0,22} MnO ₃ e La _{0,70} Sr _{0,30} MnO ₃ calcinados a 950°C por 4h com razão de aquecimento de 5°C/min.....	90
Figura 41 - Área superficial específica dos sistemas LSM (m ² .g ⁻¹) em função da temperatura (a) e em função da concentração de Sr (b).....	91
Figura 42 - Densidade aparente (g.cm ³) em função da concentração de Sr dos sistemas LSM (a) e em função da temperatura (b).	91
Figura 43 - Dilatação térmica das amostras sinterizadas a 1350°C por 4 horas com razão de 5°C/min.	92
Figura 44 - Micrografia eletrônica de varredura da célula a combustível pronta com anodo/zircônia estabilizada com ítria cátodo (sistema	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características de operação, materiais catalisadores, componentes externos e possibilidade de combustíveis para aplicação nas tecnologias atuais[29].	25
Tabela 2 - Reações do processo de oxidação do gás natural e equações de Nernst[29]	28
Tabela 3 - Características gerais necessárias aos componentes de uma CCOS[33].	32
Tabela 4 - Reagentes utilizados na síntese das manganitas de lantânio e estrôncio, e da zircônia estabilizada com ítria.....	53
Tabela 5 - Resultados das análises TG /DTG para as etapas de decomposição.	67
Tabela 6 - Valores percentuais teórico, prático e prático calculados para os elementos químicos presentes nas amostras (% elemento).....	74
Tabela 7 - Tamanho médio de cristalito (nm) do $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$ obtidos a partir da equação de Debye-Scherrer.	81
Tabela 8 - Tamanho médio de partícula (μm) em função da temperatura.....	86

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	13
1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	14
CAPÍTULO 2	19
2 REVISÃO DA LITERATURA	20
2.1 GÁS NATURAL E COMPONENTES DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	20
2.2 SÍNTESES DOS ÓXIDOS MISTOS	36
2.3 ESTRUTURA PEROVISQUITA – MANGANITAS DE LANTÂNIO E ESTRÔNCIO	36
2.4 ZIRCÔNIA ESTABILIZADA COM ÍTRIA – ESTRUTURA FLUORITA	42
2.5 O MÉTODO PECHINI	45
2.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	46
2.6.1 Análise térmica	46
2.6.1.1 Análise termogravimétrica	46
2.6.1.2 Análise térmica diferencial.....	47
2.6.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	48
2.6.3 Difração de raios X.....	48
2.6.4 Distribuição do tamanho de partículas	49
2.6.5 Área específica.....	49
2.6.6 Dilatometria	50
2.6.7 Microscopia eletrônica de varredura	50
2.6.8 Fluorescência de raios X.....	51
CAPÍTULO 3	52
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	53
3.1 MATERIAIS	53
3.2 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES E OBTENÇÃO DO LSM E ZEI	54
3.2.1 Solução aquosa de citratos metálicos	54
3.2.2 Preparação dos manganitas de lantânio e estrôncio.....	54
3.2.3 Preparação da zircônia estabilizada com ítria (ZEI)	56
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS DE LSM.....	58
3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS E ZEI	58

3.5 METODOLOGIA DE CARACTERIZAÇÃO.....	59
3.5.1 Análise térmica.....	59
3.5.1.1 Análise termogravimétrica.....	59
3.5.1.2 Análise térmica diferencial.....	59
3.5.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	59
3.5.3 Difração de raios X.....	60
3.5.4 Distribuição do tamanho de partículas.....	60
3.5.5 Área superficial específica.....	61
3.5.6 Dilatometria.....	61
3.5.7 Microscopia eletrônica de varredura.....	61
3.5.8 Fluorescência de raios X.....	61
3.6 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS PASTILHAS.....	62
3.6.1 Prensagem e sinterização das pastilhas de LSM e ZE18.....	62
3.6.2 Calcinação dos pós de LSM e ZE1.....	62
3.6.3 Medidas de densidade.....	63
CAPÍTULO 4.....	64
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	65
4.1 ANÁLISE TÉRMICA (TG/DTG e DTA).....	65
4.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	69
4.3 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX).....	73
4.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	75
4.5 DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS.....	82
4.6 ÁREA ESPECÍFICA / DENSIDADE APARENTE.....	88
4.7 DILATOMETRIA.....	92
4.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	93
CAPÍTULO 5.....	95
5 CONCLUSÕES.....	96
REFERÊNCIAS.....	99

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O gás natural é um combustível fóssil com fortes atrativos do ponto de vista energético. É encontrado na natureza, normalmente em reservatórios profundos no subsolo, associado ou não ao petróleo. Tal como o petróleo, ele resulta da degradação da matéria orgânica de forma anaeróbica, matéria orgânica esta oriunda de quantidades extraordinárias de microorganismos que, nos tempos pré-históricos, se acumulavam nas águas litorâneas dos mares. Por efeito de movimentos de acomodação da crosta terrestre, essa matéria orgânica foi soterrada a grandes profundidades e, por isso, sua degradação se deu, normalmente, sem contato com o ar, a altas temperaturas e sob fortes pressões.

A queima e a perda para a atmosfera de gás natural representam um desperdício significativo de recursos. Estima-se que o volume queimado varie de 102 a 135 bilhões de metros cúbicos por ano, dos quais cerca de 50 % na África e nos países resultantes do desmembramento da antiga União Soviética[1]. Além do dispêndio de recursos energéticos, a queima também se constitui em sério problema ambiental, podendo causar danos à saúde dos habitantes e aos ecossistemas vizinhos aos locais onde ocorre.

O gás natural produzido pelo segmento upstream (exploração e produção) da indústria do petróleo, quando não é aproveitado como fonte energética é reinjetado nos poços para aumentar o fator de recuperação, ou ainda pode ser injetado em outras formações para utilização futura. Quando nenhuma dessas alternativas é tomada, o gás é queimado liberando CO₂, ou jogando simplesmente o CH₄ na atmosfera[2].

A Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis - ANP, órgão regulador da indústria de petróleo e gás natural vem incentivando o desenvolvimento de fontes alternativas de energia e incremento do gás natural na matriz energética brasileira[3]. Seguindo estes preceitos algumas empresas deste setor estão deixando de se caracterizar apenas como de Exploração e Produção (E & P) para centralizarem-se como empresas de energia, focando o seu desenvolvimento em pesquisas direcionadas para fontes alternativas para produção de eletricidade. A Petrobrás, British Petroleum, Exxon Mobil, Shell e Conoco Phillips, são exemplos desse comportamento.

Energias geradas por outras fontes alternativas também estão sendo desenvolvidas no Brasil e a Petrobras tem investido maciçamente em projetos envolvendo a energia solar, a eólica, e energias alternativas a partir de biomassa, como é o caso da produção de bio-óleo para a produção de bio-diesel. Outras tecnologias, como as células a combustível estão sendo desenvolvidas no mundo inteiro e no Brasil[4], onde o Ministério de Ciência e Tecnologia, a Petrobras e alguns centros de pesquisa e Universidades têm se empenhado nos últimos quatro anos para colocar no mercado uma célula geradora de energia com tecnologia puramente nacional.

Desta forma, na indústria do petróleo o indicio de mau aproveitamento energético e o desequilíbrio entre a oferta de gás explorado e as parcelas de demanda poderiam ser minimizadas se o desperdício representado pela queima do gás “excedente” pudesse ser eliminado de forma adequada e satisfatória podendo-se, por exemplo, aproveitar a capacidade energética do gás natural para gerar eletricidade[5]. Uma célula a combustível oferece tal possibilidade com eficiência de aproximadamente 90% utilizando-se sistemas de recuperação de calor.

No Brasil, em particular, os potenciais candidatos para utilização como combustível é o hidrogênio, entretanto isso só poderá ser concretizado em longo prazo, devido aos entraves tecnológicos relacionados ao seu armazenamento. O etanol, também é uma fonte potencial para a geração de hidrogênio porém necessita de reformadores para processá-lo, o que o torna menos acessível do que o gás natural para sua utilização em células a combustível de óxidos sólidos[6].

Existem diversos tipos de células à combustível e dentre elas, a célula à combustível de óxido sólido (CCOS) que se destaca como promissora para a indústria do petróleo, pois permite a geração de elevada potência elétrica, bom rendimento, modularidade e a possibilidade de ter como combustível o próprio gás natural produzido nas plataformas. Tais células são constituídas de materiais cerâmicos com estrutura cristalina cúbica ou distorcidas para romboédrica e/ou ortorrômbica denominada perovisquita[7].

Os materiais de cátodo empregados nas CCOS são óxidos mistos metálicos cujas estruturas cristalinas estão diretamente relacionadas com suas propriedades físicas e químicas, sendo que a perovisquita tem estrutura do tipo ABO_3 , onde A e B são íons metálicos de tamanhos aproximados, sendo que o A normalmente é um elemento terra rara ou um metal do grupo 2[7]. É possível que alguns desses óxidos

não possuem composições definidas, formando compostos não estequiométricos com os metais de transição d, apresentando múltiplos estados de oxidação e favorecendo assim o surgimento das mais variadas propriedades exibidas por essa classe de materiais[8].

A estrutura tipo perovisquita, vêm sendo exaustivamente investigada por apresentar estabilidade térmica em temperaturas elevadas e propriedades físicas e químicas interessantes, tais como: supercondutividade, dieletricidade, magnetoresistividade, piezoeletricidade, ferroeletricidade, atividade catalítica e eletrocatalítica e propriedades óticas, com possibilidade de aplicações nas mais diversas áreas da tecnologia[9].

A dopagem é uma das estratégias utilizadas pelos pesquisadores da área de catálise para implementar um aumento na atividade catalítica das perovisquitas. Várias mudanças nessa estrutura podem ser obtidas pela introdução de um ou mais átomos dopantes. O controle de valência e vacância, o efeito sinérgico e a mudança no número de oxidação dos elementos constituintes da estrutura são algumas delas. Isso pode acarretar aumento na condutividade elétrica do material, bem como na sua estabilidade térmica em altas temperaturas[8].

As manganitas de lantânio e estrôncio possuem fórmula geral $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, onde os átomos de estrôncio ($\text{Sr}^{+2} = 1,13$ Ångstrons) substituem o lantânio ($\text{La}^{+3} = 1,15$ Ångstrons) na estrutura cristalina do óxido. A substituição na rede cristalina pode proporcionar, além dos efeitos citados anteriormente, o surgimento de vacâncias de oxigênio e distorção da estrutura do cristal. A adição de tais efeitos determina as propriedades globais do óxido[7].

O eletrólito de uma CCOS também é composto por óxidos mistos metálicos que assumem a estrutura de fórmula geral MNO_2 (baseada na estrutura fluorita), onde M e N são íons de tamanhos aproximados[9]. A manufatura deste componente deve considerar que o mesmo tenha alta condutividade iônica e estrutura cristalina cúbica.

Para que a zircônia possa ser utilizada em aplicações eletrônicas como eletrólito sólido, ela não poderá sofrer a transição da fase tetragonal para a monoclinica, pois se isso ocorrer alterações estruturais provocariam falhas no material, o que inviabilizaria seu uso como eletrólito sólido. O óxido de zircônia apresenta propriedades refratárias e de condução iônica as quais encontram aplicações tecnológicas, quando este é estabilizado com óxidos metálicos com

estado de oxidação menor que 4[10]. Isso é obtido através de um processo de dopagem com ítria (8 a 10% em mol), gerando defeitos na estrutura, tais como vacâncias de oxigênio. As soluções sólidas com estabilização total da fase cúbica na zircônia são condutoras de íons oxigênio em uma ampla faixa de temperatura e pressão parcial de oxigênio[11].

Os materiais considerados para aplicações em células CCOS de alta temperatura são as manganitas de lantânio e estrôncio, denominadas de cátodo, a zircônia estabilizada com ítria, eletrólito, e óxido de níquel suportado em zircônia, ânodo[12].

A compatibilidade entre os materiais do cátodo/eletrólito e ânodo representa um dos principais desafios tecnológicos para a produção industrial deste tipo de célula. Encontrar uma combinação cátodo/eletrólito que minimize os problemas de tensões residuais, estanqueidade, fadiga térmica, segregação de impurezas e aderência se constituem como um dos principais problemas.

A alta temperatura de fabricação impede o uso de metais, os quais possuem baixo custo de fabricação em comparação com as cerâmicas, além de possibilitarem o desenvolvimento de trincas devido ao ciclo térmico e formação de fases secundárias na interface da célula[7].

Para se eliminar os problemas descritos acima algumas alternativas podem ser empregadas, tais como: dopagem, variação no teor de dopante e alteração nas condições de processamento dos componentes sólidos, passando pelos métodos de síntese, tais como deposição por spin-coating e síntese hidrotérmica ou ainda deposição em fase de vapor[13].

Um dos primeiros métodos de síntese de óxidos metálicos usado foi o método convencional costumeiramente chamado de método cerâmico[14, 15]. Neste método materiais de partida, óxidos e/ou carbonatos metálicos são misturados mecanicamente e postos a reagir. Uma reação no estado sólido ocorre à temperatura e pressão elevadas[16], com moagem intermediárias frequentes, permitindo assim a interdifusão entre as espécies. No entanto, uma série de problemas tecnológicos foram constatados, pós geralmente polifásicos, de baixa homogeneidade e alta porosidade[17]. Para evitar os problemas citados, outros métodos tem sido utilizados na preparação desses óxidos a partir de rotas químicas[18].

A utilização de métodos químicos e o desenvolvimento de novas rotas de síntese têm permitido sintetizar pós em baixas temperaturas, ultra-finos ou nanométricos, monofásicos e quimicamente puros. A preparação de cerâmicas com estas características vêm despertando interesse crescente, uma vez que a morfologia e a pureza química desses materiais são fatores que poderão aperfeiçoar as propriedades já conhecidas, reduzindo vários problemas tecnológicos enfrentados pelos materiais constituintes de células a combustível de óxido sólido[19].

Este trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar, pelo método Pechini, materiais cerâmicos do tipo perovisquita com a estequiometria $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,15; 0,22; 0,30$) para serem aplicados em cátodos de Células a Combustível de Óxido Sólido.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 GÁS NATURAL E COMPONENTES DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Segundo a lei 9.478 de 06 de agosto de 1997, o gás natural ou gás é “todo hidrocarboneto que permaneça em estado gasoso nas condições atmosféricas normais, extraído diretamente a partir de reservatórios petrolíferos ou gaseíferos, incluindo gases úmidos, secos, residuais e gases raros” [20].

O gás natural é um combustível fóssil – fortemente atrativo do ponto de vista ecológico – que se encontra na natureza, normalmente em reservatórios profundos no subsolo, associado ou não ao petróleo. Tal como o petróleo, ele resulta da degradação da matéria orgânica de forma anaeróbica, matéria orgânica esta oriunda de quantidades extraordinárias de microorganismos que, nos tempos pré-históricos, se acumulavam nas águas litorâneas dos mares. Por efeito de movimentos de acomodação da crosta terrestre, essa matéria orgânica foi soterrada a grandes profundidades e, por isso, sua degradação se deu, normalmente, sem contato com o ar, a altas temperaturas e sob fortes pressões.

Quando há predominância do petróleo, quem define as condições de exploração da jazida é a produção do petróleo e, então, o gás natural associado será um subproduto da produção do primeiro. Se não houver demanda, cabe à Petrobras queimar parte do gás – apesar dos investimentos que a companhia vem realizando na área. A própria Petrobras consome parte dessa produção nas regiões produtoras e nas refinarias, e re-injeta nos reservatórios a outra parcela. Isto também evita a criação de uma atmosfera rica em gases combustíveis no entorno das instalações de produção. Quando o gás é dominante, ou seja, não-associado, o seu aproveitamento econômico é condição essencial ao desenvolvimento da produção[21].

O gás natural é constituído, fundamentalmente, por hidrocarbonetos (compostos químicos formados, exclusivamente, por átomos de carbono e de hidrogênio). Outras substâncias também fazem parte da constituição, como impurezas, em face da existência de outros elementos químicos na matéria orgânica

que lhes deu origem, ou devido a contatos com rochas onde eles se formaram ou acumularam.

A utilização das reservas brasileiras de gás natural e a redução da queima do gás residual nas refinarias estão sendo um ponto de grande interesse estratégico para o Governo e para a Petrobrás, que pretendem aumentar a participação do gás natural em nossa matriz energética.

Algumas alternativas para o uso do gás natural devem ser consideradas, incluindo sua utilização direta como matéria prima para produção de produtos de maior valor agregado como combustíveis líquidos e/ou produtos petroquímicos e como gerador de energia, uma vez que o gás natural queimado anualmente no mundo ainda representa um grande desperdício de cerca de mais de 100 bilhões de metros cúbicos que poderiam ser usados na geração de energia elétrica.

As emissões de CO₂ resultantes da queima de combustíveis fósseis geram problemas ambientais imensuráveis no mundo, contribuindo sobremaneira para o aquecimento global com conseqüentes mudanças climáticas e catástrofes decorrentes das mesmas.

Dentro desse contexto, os sistemas eletroquímicos configurados em dispositivos conhecidos como células (ou pilhas) a combustíveis de óxido sólido (CCOS) convertem a energia química de um combustível e de um oxidante diretamente em energia elétrica, tendo como produto da reação basicamente vapor d'água, sem haver combustão. As CCOS são compostas de cátodo, ânodo e um denso eletrólito condutor de íons oxigênio entre eles. Entretanto, difere da bateria por não haver necessidade de recarga, produzindo energia desde que os gases combustíveis e oxidantes sejam fornecidos [22, 23].

Teoricamente, vários tipos de combustíveis podem ser utilizados. O gás hidrogênio é o que apresenta melhor rendimento e pode ser gerado a partir da dissociação do metanol, etanol e do gás natural, reforma do vapor de hidrocarbonetos leves (cadeias carbônicas situadas entre o metano e a nafta), eletrólise da água e gaseificação de resíduos agrícolas. Vale salientar que nas CCOS a reforma do gás pode ser interna ou externa e com a reforma interna, portanto, é possível alimentar a célula com gás natural diretamente e gerar energia sem a necessidade de um aparato de reforma. As CCOSs apresentam potencial para redução de impactos ambientais em relação aos combustíveis fósseis com emissão praticamente zero dos óxidos de carbono, nitrogênio, enxofre e particulados

sendo, portanto, um suprimento alternativo para geração de energia elétrica, confiável e de qualidade [22].

Na configuração básica de uma célula a combustível, no lado do cátodo o oxigênio reage com elétrons vindos da carga externa, enquanto que no lado do ânodo, o combustível é oxidado pelos íons oxigênio que chegam para liberar os elétrons que fluem através do circuito externo. O fluxo de carga do circuito externo é balanceado pelo fluxo de corrente iônica dentro do eletrólito. O oxigênio é dissociado e então convertido em íons oxigênio na interface cátodo/eletrólito, onde a oxidação eletroquímica do combustível acontece na interface ânodo/eletrólito [20-23].

Outras categorias de células combustíveis desenvolvidas atualmente são baseadas em eletrólitos condutores de prótons, íons hidroxila, íons hidrogênio e íons carbonato operando em diferentes faixas de temperaturas.

A queima do gás natural tem despertado preocupação em todo o mundo, seja no âmbito da indústria do petróleo, seja dentre os ecologistas, ou, ainda, nas inúmeras organizações governamentais, multilaterais e não governamentais.

O gás associado ao petróleo é uma mistura de vários hidrocarbonetos. A composição e quantidade desse gás variam entre os diversos campos produtores. A queima do gás que vem associado, em certas ocasiões, como em paradas de emergência, manutenções não previstas e vazamentos para o sistema de processo, é um elemento vital para a segurança. Entretanto, a queima rotineira, levada o efeito para o descarte do gás associado não desejado (gás excedente) deve ser evitada a todo custo[1].

O gás natural queimado anualmente no mundo representa um desperdício de energia de mais de 100 bilhões de metros cúbicos que poderiam ser utilizados de forma produtiva na geração de energia elétrica. Esse volume é capaz de fornecer uma potência de 540,54 TWh que representa com sobras o consumo de todo continente africano[5]. Assim sendo, é importante tratar o assunto queima de gás, suas implicações ao meio ambiente e o que as empresas, as organizações e os governos estão fazendo para mitigar ou eliminar o problema.

As emissões de dióxido de carbono resultantes da queima e as emissões de metano decorrentes da perda para a atmosfera se constituem como um dos principais problemas ambientais, contribuindo assim para o aquecimento global, e conseqüente mudança no clima. O metano é muito mais potente como gás causador do efeito estufa do que o CO₂. A sua queima pode, também, em alguns lugares,

causar efeitos danosos à saúde da população e ao meio ambiente próximo aos locais onde ocorre. As emissões globais de CO₂ resultantes da queima representam quase dez por cento das emissões que os países membros se comprometeram a reduzir até o período-alvo de 2008 a 2012 de acordo com o Protocolo de Kyoto[24]. Como foi mencionado acima, tanto a queima quanto a perda para a atmosfera são fontes primárias de CO₂ e CH₄. Além do mais, a queima de gases ricos em líquidos pode produzir fumaça, com efeitos aerossóis, que também contribuem para o aquecimento global.

A relação entre o gás queimado e o gás perdido para a atmosfera é crucial porque o impacto do metano no aquecimento global é cerca de 20 vezes maior do que o do CO₂. Portanto, uma pequena variação nessa relação provoca uma alteração desproporcional no impacto ao meio ambiente. O gás natural ainda pode conter frações significativas de compostos sulfurosos (H₂S) e de CO₂. A queima de gás natural "impuro" provocará impacto sobre a mudança no clima diferente do causado por hidrocarbonetos puros[25].

Dentro desse contexto, as células a combustível se apresentam como fontes tecnológicas promissoras para redução do impacto ambiental, conservação de energia e incremento do gás natural na política energética nacional. Isso é possível, pois o gás excedente produzido nas plataformas pode ser usado como combustível da célula gerando energia elétrica de maneira eficiente, reduzindo assim a quantidade de metano e dióxido de carbono lançados na atmosfera, sem contar o aproveitamento global conferido pela utilização da capacidade energética desse combustível.

O princípio da célula a combustível não é tão recente, foi descoberto por William Grove, em 1839, mas permaneceu até 1959, apenas como uma curiosidade científica. Foi demonstrada, na prática por Francis T. Bacon e J.C. Frost, da Universidade de Cambridge, nessa mesma época. Desde essa demonstração, as células a combustível têm sido usadas amplamente no programa espacial, mas seu alto custo tem impossibilitado sua utilização como fonte de energia terrestre[26]. Só recentemente, começou a parecer provável que os problemas de custo poderiam ser superados e que as células poderiam tornar-se comercialmente viáveis. A partir de então surgiram uma variedade de células a combustível (nove tipos diferentes) dentre as quais destacam-se: a célula a combustível de eletrólito polimérico (CCEP), a de carbonato fundido (CCCF) e a célula a combustível de óxido sólido (CCOS),

sendo esta promissora para as plataformas de petróleo. Na Tabela 1 estão listadas as três tecnologias emergentes juntamente com a tecnologia de ácido fosfórico (CCAF), a pioneira em células de alta temperatura de operação e que atualmente está perdendo espaço para a CCOS e a CCCF, ambas de alta temperatura de operação. As outras tecnologias têm sido pouco exploradas comercialmente, são elas: a alcalina, de metanol direto, de ácido sulfúrico, as regenerativas e a de etanol direto, sendo que a última tem despertado interesse do Brasil, devido à facilidade de obtenção de etanol[27].

No mundo atualmente existem cerca de 650 sistemas de células à combustível de larga escala construídos e em operação. Este número inclui unidades com uma potência de saída de 0,5kW a 10 kW, habilitadas, por exemplo, a suprir residências e escritórios com energia elétrica, unidades com potência de saída acima de 10kW habilitadas para prover o suprimento de energia em hospitais, indústrias (plataformas de petróleo) e grandes centros comerciais agindo como atenuantes em situações de black-out de energia, paradas para manutenção, ou até mesmo agindo como fonte de energia ininterrupta. Porém, a média se encontra em sistemas de alta potência, 200kW[28].

Tabela 1 - Características de operação, materiais catalisadores, componentes externos e possibilidade de combustíveis para aplicação nas tecnologias atuais[29].

Tipo de célula	CCEP	CCAF	CCCF	CCOS
Transportador de carga	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ⁻²	O ⁻²
Temp. operação	50 – 80°C	160 – 220°C	550 – 660°C	700 – 1000°C
Reformador	externo	interno ou externo	interno ou externo	interno ou externo
Componentes primários da célula	baseados em carbono	baseados em grafite	aço inoxidável	cerâmicos
Catalisador	Platina	Platina	Níquel	perovisquitas
Eletrólito	NafionR	H ₃ PO ₄	K ₂ CO ₃ /LiCO ₃ (nitratos, sulfatos...)	ZrO ₂ /Y ₂ O ₃
Reagentes	H ₂ de reforma/O ₂ /ar	H ₂ de reforma/O ₂ /ar	gás natural, H ₂ , CO	gás natural, metanol, H ₂
Eficiência (%)	40 a 50	40 a 50	> 60	> 60 (90% c/ recuperação do calor)

No Brasil, estão em demonstração três células a combustível CCAF de 200 kW fabricados pela UTC Fuel Cells. Duas delas estão instaladas em Curitiba, numa das sedes da Copel, e no Lactec, dentro da Universidade Federal do Paraná. E a outra está instalada no Rio de Janeiro, no Cenpes - Centro de Pesquisas da Petrobrás, como mostrado na Figura 1.



Figura 1 - Célula a combustível de alta potência[27].

As células a combustível são sistemas eletroquímicos que produzem energia elétrica a partir da energia proveniente da reação entre um combustível e um

comburente, sendo estes sistemas termodinamicamente espontâneos, o que equivale a dizer que não necessitam de energia externa para que produzam eletricidade[30].

As células a combustível de óxido sólido são construídas atualmente sob duas configurações principais, a tubular (mostrada na Figura 2), desenvolvida pela empresa “Westinghouse Electric Corporation” desde meados de 1950, onde a manufatura só tem sido possível mediante uso de técnicas muito caras, tais como deposição eletroquímica de vapor[27], motivo este que tem impulsionado o desenvolvimento de projetos que utilizam chapas planas (mostrada na Figura 3), ou a tecnologia de filmes finos.

O princípio de funcionamento da célula independe do projeto, entretanto os componentes auxiliares eventualmente podem não se fazer presentes em um ou outro projeto. Um exemplo disso são as células que se baseiam na tecnologia planar (flat-plates) que usam materiais selantes vítreos, como auxiliares, enquanto que a tecnologia tubular dispensa o uso de tal componente.

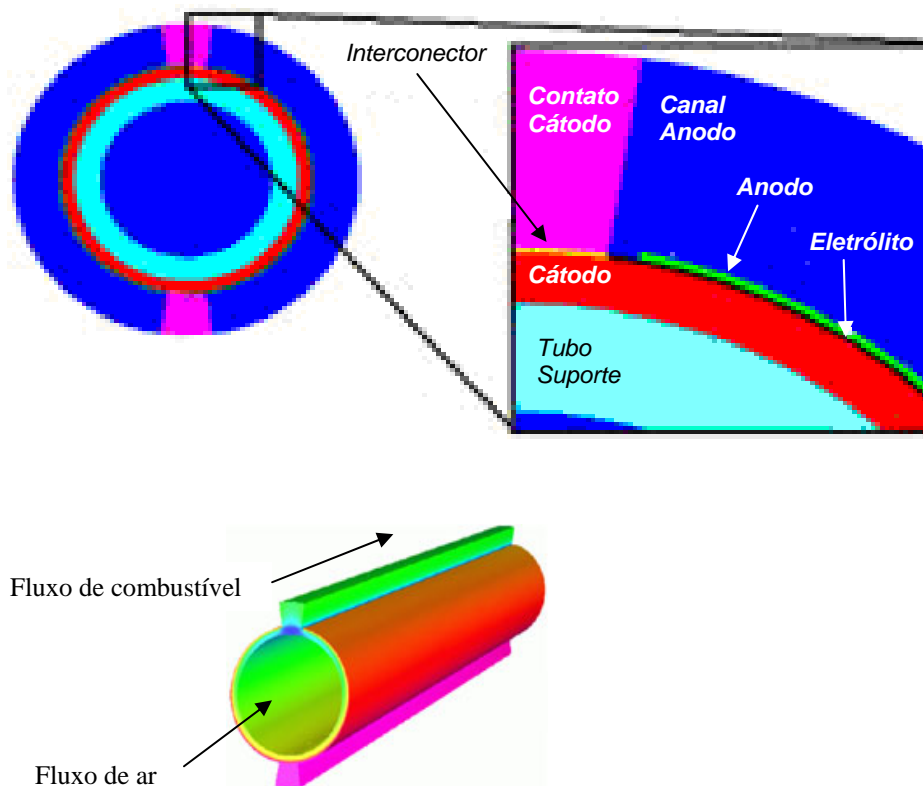


Figura 2 - Representação esquemática de uma célula SOFC de tecnologia tubular[29].

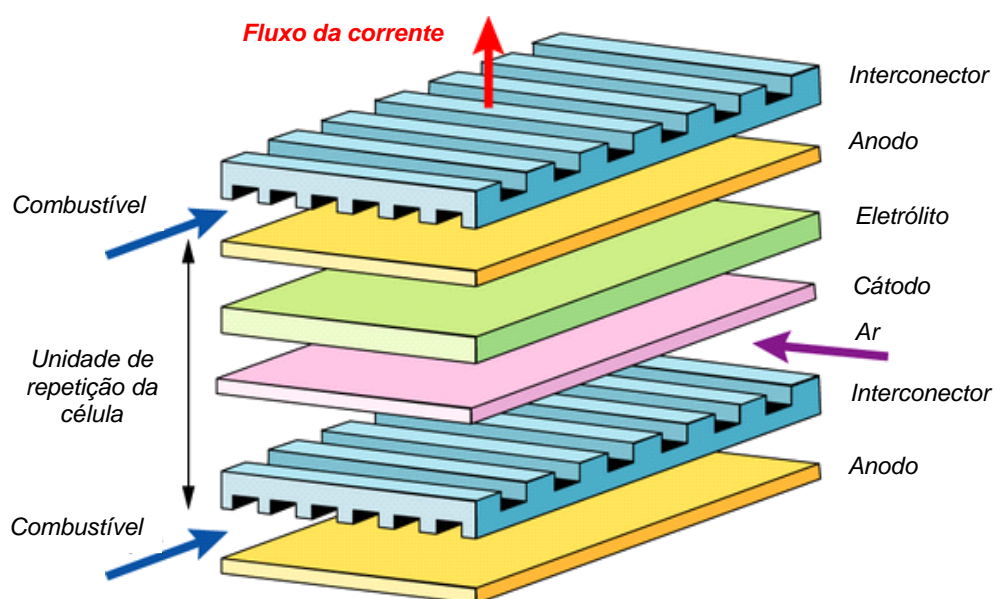


Figura 3 - Representação esquemática de uma célula de chapas planas[29].

As células podem ser acopladas em série, paralelo, série-paralelo ou unidades simples, dependendo do tipo de aplicação e da densidade de energia, onde o número de células determina a voltagem total e a superfície de cada uma delas, a corrente total.

O funcionamento da célula envolve os seguintes mecanismos: o combustível é injetado na célula através de canais que o conduzem até a superfície do ânodo, onde ocorrerá a oxidação do mesmo pela combinação com os íons provenientes do eletrólito, reduzindo-se então a concentração de oxigênio. Neste processo ocorre produção de elétrons, vapor d'água e dióxido de carbono. De maneira similar o oxigênio do ar é injetado na superfície do cátodo, gerando um processo de redução do oxigênio do ar pela reação com os elétrons provenientes do circuito externo gerando ânions de oxigênio que migrarão através do eletrólito movidos pela força motriz criada pelo gradiente de concentração existente[29-32].

Uma conexão elétrica existente entre o cátodo e o ânodo permitirá que os elétrons fluam do ânodo para o cátodo, enquanto o suprimento de íons oxigênio e combustível é mantido. Esses íons são os responsáveis por manterem um balanço de carga elétrica global, gerando como produtos energia útil, calor, vapor d'água e CO_2 oriundos das reações eletroquímicas existentes no processo de oxidação e redução.

A alta temperatura de operação permite a reforma interna do gás natural e promove uma rápida eletrocatalise dispensando o uso de metais preciosos, produzindo ainda, vapor de alta qualidade que pode ser utilizado em cogeração de energia. A eficiência deste tipo de célula a combustível pode alcançar 70% com um adicional de 20% com recuperação de calor[29].

As reações eletroquímicas promovidas no ânodo da célula operando com gás natural são listadas na Tabela 2 juntamente com as respectivas equações de Nernst.

Tabela 2 - Reações do processo de oxidação do gás natural e equações de Nernst[29]

Reações no ânodo da célula	Equações de Nernst
$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$E = E^\circ + (RT/2F) \ln[P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}] + (RT/2F) \ln[P^{1/2}_{\text{O}_2}]$
$\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	$E = E^\circ + (RT/2F) \ln[P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}] + (RT/2F) \ln[P^{1/2}_{\text{O}_2}]$
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	$E = E^\circ + (RT/8F) \ln[P_{\text{CH}_4}/P^2_{\text{H}_2\text{O}}P_{\text{CO}_2}] + (RT/8F) \ln[P^2_{\text{O}_2}]$

As equações mostradas na Tabela 2 representam o potencial de Nernst, ou voltagem da célula. Elas relacionam o potencial padrão da célula (E°) para a ocorrência de determinadas reações em condições normais com o potencial de equilíbrio (E) em outras condições de temperatura e pressão para esses mesmos reagentes e produtos.

O trabalho elétrico máximo (W_{el}) obtido em uma célula a combustível operando em condições de temperatura e pressão constantes, é dado pela mudança na energia livre de Gibbs (ΔG) da reação eletroquímica que ocorre no ânodo da célula, de acordo com a equação (1).

$$\Delta G = W_{el} = -nFE \quad (1)$$

Onde n é o número de elétrons participantes na reação, F é a constante de Faraday e E o potencial ideal da célula. Considerando-se que os reagentes e produtos estão em condições padrões de temperatura e pressão (25°C e 1atm), assume-se que a energia livre de Gibbs depende do potencial padrão (E°) conforme equação (2).

$$\Delta G^\circ = W_{el} = -nFE^\circ \quad (2)$$

Onde ΔG° é a energia livre de Gibbs padrão.

Os produtos das reações apresentados na Tabela 2 são calor, vapor d'água, CO_2 e energia elétrica. Desta forma o trabalho máximo disponível proveniente da fonte de energia é relacionado ao ΔG das reações eletroquímicas. Neste processo considera-se que a entalpia da reação (ΔH) seja correspondente ao calor produzido. Portanto, a quantidade máxima de energia elétrica disponível é o próprio ΔG , e a energia térmica total disponível é o ΔH , de acordo com a equação (3).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3)$$

Onde T é a temperatura de operação.

Na equação 3 entropia (ΔS) varia proporcionalmente com a diferença entre ΔH e ΔG . A mudança no valor de entropia é dependente das condições para que se processe as reações, tais como: absorção ou liberação de calor. A quantidade de calor que é produzido reversivelmente é representada pelo termo $T\Delta S$. Quando o valor de entropia é negativo, calor está sendo gerado, fato este bem comum em virtude da temperatura de operação do sistema. Enquanto que um valor de entropia positivo significa que o calor é extraído das vizinhanças.

O ΔG pode ser expresso também, considerando-se a concentração de reagentes e produtos de uma determinada reação ($aA + bB \rightarrow cC + dD$) envolvidos conforme a equação (4).

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (4)$$

Onde R é a constante universal dos gases.

Assim, para uma dada reação: $\text{CH}_4 + 4\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$, a equação acima, conhecida como forma geral da lei de Nernst, assume a seguinte forma:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2 [\text{CO}_2]}{[\text{CH}_4] [\text{O}_2]^4} \quad (5)$$

De acordo com esta equação o potencial padrão da célula aumenta com o aumento da concentração dos reagentes e decresce com a atividade dos produtos.

A existência de fenômenos indesejados em uma célula a combustível provoca uma diminuição em seu potencial ideal. Assim, o potencial real da célula (V) é dado pela diferença entre o ideal (E) e as perdas existentes, como mostrados na equação (6).

$$V = E - \text{perdas} \quad (6)$$

Essas perdas são chamadas de sobrepotencial, polarização ou sobrevoltagem (η) e originam-se principalmente de três fontes: a polarização por ativação ($\eta_{\text{ativação}}$), polarização ôhmica (η_{ohm}) e a polarização por concentração ($\eta_{\text{conc.}}$). Na Figura 4 é mostrado um gráfico da perda na voltagem com o aumento na densidade de corrente.

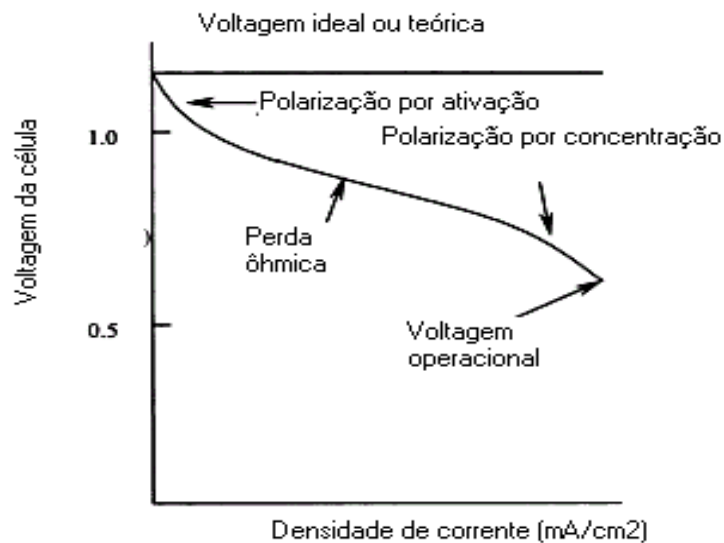


Figura 4 - Perdas de voltagem na célula a combustível[29].

A perda por ativação ocorre quando a taxa da reação eletroquímica no eletrodo é controlada pela sua cinética, ou seja, a reação tem que vencer uma barreira de potencial (barreira de ativação) para que possa ocorrer. Neste caso, para reações em que $\eta_{\text{ativação}} \geq 50-100$ mV, a perda pode ser estimada pela equação (7), chamada de equação de Taffel :

$$\eta_{\text{ativação}} = [(R.T)/(\alpha.n.F)] \cdot \ln(i/i_0) \quad (7)$$

Onde **R** é a constante universal dos gases, **F** é constante de Faraday, **T** é a temperatura de operação, **n** é o número de mols de elétrons, **i** é a densidade de corrente de operação da célula, **i₀** é a densidade de corrente de troca no eletrodo, e **α** é o coeficiente de transferência eletrônica.

A polarização ôhmica ocorre por causa da resistência ao fluxo de íons no eletrólito e resistência ao fluxo de elétrons nos materiais de eletrodo. A maior perda ôhmica ocorre no eletrólito, e em virtude disso, procura-se diminuir sua espessura e aumentar a sua condutividade. Os eletrodos e eletrólito da célula obedecem à lei de ohm e desta forma suas perdas podem ser estimadas de acordo com a equação (8).

$$\eta_{\text{ohm}} = i.R \quad (8)$$

Sendo **i** a corrente que circula na célula e **R** a resistência total.

A polarização por concentração ocorre em virtude do gradiente de concentração existente quando o reagente é consumido no eletrodo por meio de uma reação eletroquímica. Neste momento ocorre uma perda de potencial associado à falta de capacidade dos materiais da vizinhança de manterem a concentração inicial do fluido. A equação (9) representa a perda por concentração.

$$\eta_{\text{conc.}} = [(RT)/(nF)]. \ln(1 - i/i_L) \quad (9)$$

Onde **i_L** é a corrente limitante.

As perdas acima mencionadas constituem-se como um dos principais problemas na operação de uma célula a combustível. As metas para reduzir essas perdas estão sendo estudadas, dentre elas, pode citar: modificações nos projetos da célula, tais como desenvolvimento de materiais que apresentem estabilidade térmica a temperaturas elevadas, sejam capazes de aumentar a cinética das reações e tenham maior poder de condução iônica. O uso da tecnologia de filmes-finos tem sido uma das principais alternativas.

Para uma CCOS é possível modificar o desempenho da célula através de mudanças nas condições de operação. Aplicações de altas pressões, altas temperaturas, mudanças na composição do gás e diminuição da concentração de impurezas são as principais alternativas. Para isso os materiais constituintes de uma CCOS devem possuir características químicas e físicas excepcionais para trabalhar sob ambientes severos. Na Tabela 3 estão listados alguns dos principais requisitos. Nas demais células a possibilidade de aumentar a performance pela mudança de tais parâmetros é restringido por problemas associados à estabilidade e durabilidade dos componentes sob tais condições.

Tabela 3 - Características gerais necessárias aos componentes de uma CCOS[33].

Requisitos	Cátodo	Ânodo	Eletrólito
Densidade	Poroso	Poroso	Denso
Condução	Elétrica	Elétrica	Iônica
Atividade catalítica	Redução do comburente	Oxidação do combustível	Não possui
Expansividade térmica	Coefficiente de expansão térmica similar	Coefficiente de expansão térmica similar	Coefficiente de expansão térmica similar
Estabilidade	dimensional/ morfológica	dimensional/ morfológica	dimensional/ morfológica

O ânodo, eletrodo negativo da célula, tem geralmente em sua composição o níquel, elemento responsável por oxidar eletroquimicamente o combustível. Quando o gás de síntese entrar em contato com a CFT (interface entre os poros do material de eletrodo, preenchidos pelo gás, o eletrodo e o eletrólito), íons O^{2-} provenientes do eletrólito reagirão com este gás produzindo elétrons, vapor d'água e CO_2 , como já mencionado. A diferença de potencial do sistema gera uma força motriz responsável pelo processo de condução eletrônica em direção ao circuito externo.

O cátodo, pólo positivo da célula, distribui o oxigênio em toda a sua superfície e em seguida, quando o mesmo atinge o contorno de fase tripla (CFT), ocorre a redução pela reação com os elétrons provenientes do circuito externo gerando íons O^{2-} que atravessarão o eletrólito (como ilustrado na Figura 5), motivados pelo gradiente de concentração de oxigênio. Suas principais funções são, portanto,

catalisar a reação de redução do oxigênio e conduzir os elétrons do circuito externo até o sítio de redução.

A reação global para redução do oxigênio no cátodo é[32]:

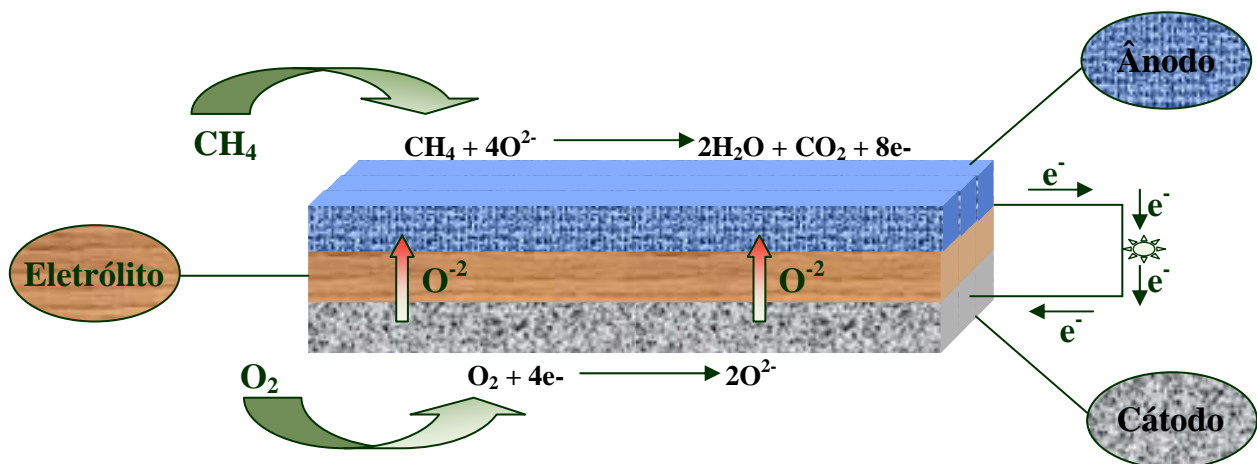
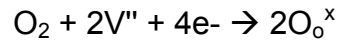


Figura 5 - Representação esquemática de uma célula a combustível.

O eletrólito é quem determina a temperatura de operação da célula a combustível serve como barreira eletrônica para prevenir o contato eletrônico entre os dois eletrodos e permite o fluxo de cargas iônicas de um eletrodo para outro mantendo o balanço elétrico global. Esses íons de oxigênio saltam de vacância em vacância na estrutura do eletrólito até alcançar o ânodo. Ele pode ser condutor, não só de íons oxigênio, mas também de íons de hidrogênio (prótons). A diferença neste caso é o lado em que a água é produzida. Quando o eletrólito é um condutor de prótons a água é produzida no cátodo e quando é um condutor de ânions é formada no ânodo[32].

As baixas pressões parciais de oxigênio presentes no ânodo de uma CCOS tornam possível o uso de metais, como o níquel e o cobalto[34]. O ânodo é um composto formado por óxido de níquel e zircônia estabilizada com ítria. As proporções usadas são geralmente em torno de 50/50 ocorrendo uma redução no local (in-situ) na fase ativa dispersa nos poros da matriz de YSZ reduzindo o óxido a

níquel metálico. Esse metal age como inibidor da sinterização de partículas e catalisador, sendo também de baixo custo.

A porosidade final do ânodo deve estar entre 20-40% em volume para facilitar o transporte de massa dos gases que compõem os reagentes.

Os materiais interconectores são cromitas de lantânio dopadas com Sr, Ca ou Mg. A função deste componente é conduzir a corrente elétrica, permitir o fluxo de hidrogênio e oxigênio nas unidades repetidas e conectar o ânodo de uma célula ao cátodo da célula seguinte, tratando-se de um empilhamento. Este material é difícil de processar, pois a cromia volatiliza facilmente em altas temperaturas, induzindo a pobres densificações[35].

Os interconectores devem ter estabilidades dimensional, química e microestrutural na temperatura de operação da célula a combustível, e também em atmosferas redutoras e oxidantes, uma vez que estão expostos a ambos os gases reagentes. As dimensões desse material devem permanecer inalteradas, quando os mesmos forem expostos a um acentuado gradiente de pressão parcial de oxigênio entre as faces em contato com o anodo e com o catodo (seus dois lados), para evitar o desenvolvimento de tensões mecânicas, capazes de resultar em deformações ou mesmo quebra deste componente, que levariam a perdas significativas de desempenho da célula.

A microestrutura deste componente não deve ser modificada pelo gradiente de potencial químico para que não haja variação da condutividade elétrica durante o funcionamento do dispositivo. Outra propriedade desejável do interconector é que possua alta condutividade térmica. Especialmente no projeto planar operando com reforma interna do combustível, uma alta condutividade térmica permite que o calor gerado no catodo seja conduzido ao anodo facilitando a reação endotérmica de reforma.

Os materiais selantes devem ser isolantes e promoverem estanqueidade ao empilhamento planar de células unitárias em uma célula a combustível de óxido sólido.

A literatura sobre os materiais selantes é muito limitada, porém sabe-se que os selantes em CCOS são materiais cerâmicos vítreos. O sistema SiO_2 - CaO- Al_2O_3 tem apresentado boa compatibilidade com os demais componentes[36]. Esse material deve possuir temperatura de transição vítrea mais baixa possível para evitar tensões devidas às diferenças de valores do coeficiente de expansão térmica. Os

materiais comumente citados são os silicatos alcalinos terrosos e de borosilicatos alcalinos.

A alta temperatura de operação de uma CCOS restringe o uso de muitos elementos que apresentam algumas das propriedades desejadas para os componentes da célula. Somente metais nobres ou óxidos que conduzem eletronicamente podem ser usados como materiais de cátodo. Metais nobres são impróprios para aplicações práticas porque tem alto custo e não possuem longa estabilidade térmica[37].

A natureza do material do eletrodo (composição estequiométrica, inércia química em relação ao eletrólito, coeficiente de expansão térmica), sua microestrutura e valores de condutividade iônica e eletrônica são os critérios de escolha, que devem ser considerados na seleção de catodos de alto desempenho para as CCOS.

Manganitas de lantânio estrôncio (LSM) com estrutura perovisquita e teor de dopante variando de 0,15 a 0,25 (em mol) e manganitas de lantânio e cálcio (LCM) oferecem uma expansão térmica compatível com os demais componentes e bom desempenho em temperaturas de operação maiores que 800°C[38]. Para aplicações que requerem baixas temperaturas de operação (600–800°C) vários materiais cerâmicos de estrutura perovisquitas estão sendo testados. Eles incluem: Ferritas de lantânio estrôncio (LSF), LaSrFeO_3 [39]; Cobaltitas de lantânio estrôncio (LSC), (LaSrCoO_3) ; Ferritas de Cobalto; lantânio estrôncio (LSCF), (LaSrCoFeO_3) ; Ferritas de manganês lantânio estrôncio (LSMF), (LaSrMnFeO_3) ; Cobaltitas de samário estrôncio (SSC), (SmSrCoO_3) ; Ferritas de cobalto lantânio cálcio (LCCF), (LaCaCoFeO_3) ; Manganitas de praseodímio estrôncio (PSM), (PrSrMnO_3) ; Ferritas de manganês praseodímio estrôncio (PSMF), (PrSrMnFeO_3) [29, 31-32].

A incorporação de material de eletrólito no material do cátodo para formar um compósito tem acontecido para melhorar o desempenho do eletrodo a baixas temperaturas pelo aumento do volume de sítios ativos disponíveis para reações eletroquímicas, além de facilitar a adesão do cátodo ao eletrólito.

Similar ao ânodo, o cátodo deve ter uma estrutura porosa entre 20-40% em volume para permitir o transporte do gás oxigênio[29].

A CCOS pode operar com gasolina, diesel, gás natural, hidrogênio e outros combustíveis baseados em hidrocarbonetos, porém para alguns deles um reformador simples de oxidação parcial é necessário para pré-processar o

combustível. A natureza da emissão da célula a combustível vai variar de acordo com a mistura do combustível utilizada. Usando hidrocarbonetos, a infra-estrutura disponível pode ser utilizada. Pois os mesmos são mais fáceis de transportar e estocar, sendo alguns bastante estáveis em condições ambientes, não requerendo assim processamento antes do uso. Além disso, hidrocarbonetos são mais eficientes na produção de energia. Metano por exemplo produz oito elétrons por molécula enquanto que o hidrogênio produz somente dois elétrons de energia. Esta vantagem pode ser aumentada com o uso de hidrocarbonetos mais complexos, como o pentano[40, 41].

2.2 SÍNTESES DOS ÓXIDOS MISTOS

Diversos métodos de síntese têm sido empregados para obtenção de componentes de células a combustível de óxido sólido. A síntese por combustão[42], o processo sol-gel[43, 44], método dos precursores poliméricos[45, 46], síntese hidrotérmica[47] síntese via plasma[48], síntese por microondas[49], método da co-precipitação[50], liofilização (*freeze drying*), pirólise por nebulização (*spray pyrolysis*)[7] são os comumente encontrados. Dentre os processos químicos, o método dos precursores poliméricos tem sido amplamente utilizado para a obtenção de cátodo e anodo de células a combustível[45, 51]. Neste método, o processo de complexação dos cátions conduz a uma maior homogeneidade e possibilita a obtenção de fases cristalinas em temperatura mais baixas. Ele permite também a produção de pós com grande reatividade superficial.

2.3 ESTRUTURA PEROVISQUITA – MANGANITAS DE LANTÂNIO E ESTRÔNCIO

As perovisquitas são estruturas com fórmula química ABO_3 , em que A é um cátion metálico geralmente mono, di ou trivalente e B é um cátion tri, tetra ou pentavalente, como Ti, Zr, etc.; em geral, elas são cerâmicas combinando elementos metálicos com não-metálicos, normalmente oxigênio. Esta estrutura tem um arranjo

atômico particular, como ilustrado na Figura 6. O nome de tal arranjo é derivado do titanato de cálcio, CaTiO_3 (CT), conhecido como perovisquita. Observando a estrutura perovisquita, pode-se tomar como origem o átomo **B** (Figura 6a), mostrando as unidades de octaedro compartilhando os vértices, formando o esqueleto estável da estrutura. Os octaedros possuem seus eixos orientados ao longo das arestas da célula e estão unidos pelos vértices, formando um arranjo tridimensional. Estes arranjos contêm grandes buracos que são ocupados pelos átomos **A**. O cátion **A** – o maior dos dois cátions – ocupa a posição de corpo centrado sendo rodeado por 12 ânions **O** numa coordenação dodecaédrica; cada átomo **B**, por sua vez, está no centro de 6 átomos **O**, situados nos vértices de um octaedro regular e, os ânions **O** são coordenados por dois cátions **B** e quatro cátions **A**[52, 53].

A estabilidade das estruturas tipo perovisquita, ABO_3 , é primeiramente derivada da energia eletrostática (Madelung) atingida se os cátions ocupam as posições de octaedros unidos pelos vértices. Assim, o primeiro pré-requisito para uma perovisquita ABO_3 estável é a existência de blocos estruturais estáveis em sítios octaédricos. Isto, por sua vez, requer que o cátion **B** tenha uma preferência pela coordenação octaédrica e que se tenha uma carga efetiva sobre este cátion. Como qualquer cátion **A** deve ocupar o interstício aniônico criado pelos octaedros de vértices compartilhados, um segundo pré-requisito é que o cátion **A** tenha o tamanho adequado. Quando este é grande demais, o comprimento de ligação **B – O** não pode ser otimizado e um empilhamento hexagonal com octaedros de faces compartilhadas aparece como arranjo competitivo. Quando o cátion **A** é muito pequeno, as ligações **A-O** estabilizam em estruturas com coordenação aniônica menor ao redor do cátion **A**. Ainda que se tenha um grande número de perovisquita simples, ABO_3 , o número de compostos é multiplicado quando um ou mais dos íons originais são substituídos por outros íons[54]. Na maioria dos casos, esta substituição acontece nos sítios dos cátions e gera um grupo numeroso de compostos conhecidos como perovisquitas duplas ou compostas, AABBO_6 . Quando tais substituições acontecem, os íons podem ocupar o sítio do íon original da estrutura simples numa maneira ordenada ou aleatória. Segundo PEREZ[54], se eles adotam um arranjo ordenado, a simetria e em muitos casos, o tamanho da cela unitária, muda[54].

As manganitas de lantânio com estrutura perovisquita são semicondutores intrínsecos do tipo p e sua condutividade elétrica pode ser aumentada pela dopagem tanto dos sítios A quanto dos sítios B [7, 32]. As estabilidades químicas e propriedades elétricas desses compostos $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ (LSM) são determinadas pela estrutura cristalina e composição química. Um exemplo é a decomposição do LSM formando óxido de lantânio e óxido de manganês sob atmosferas redutoras (em pressões parciais de oxigênio abaixo de 10^{-13} - 10^{-14} atm na temperatura de 1000°C) [32].

Nas manganitas de lantânio e estrôncio a substituição de pequenas quantidades de Sr nos sítios A aumenta a estabilidade química frente aos eletrólitos de zircônia-ítria, contribuindo assim para diminuição da tendência na formação de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. À medida que se aumenta a razão entre as quantidades dos elementos Sr e La, ocorre uma tendência de formação da fase SrZrO_3 [39]. A condutividade de ambas as fases $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ e SrZrO_3 é várias ordens de grandeza menor que a condutividade do eletrodo e do eletrólito, e dessa forma essas fases bloqueiam o transporte de íons oxigênio nessas interfaces, contribuindo para o aumento da resistividade do sistema.

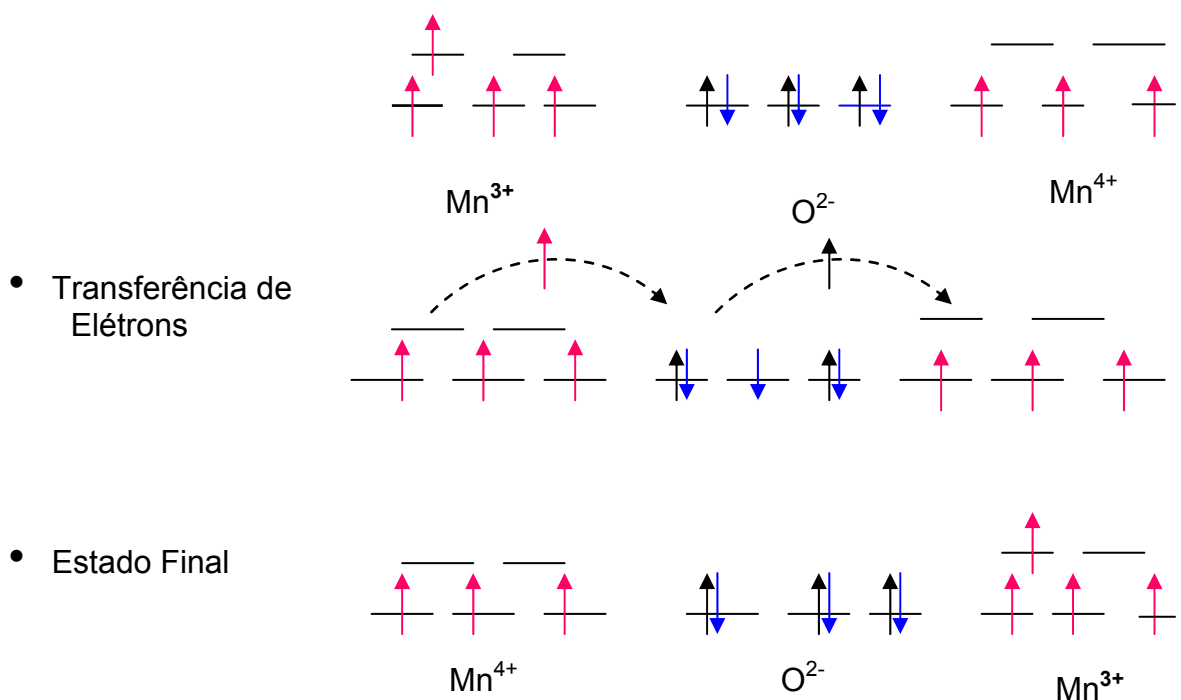
Além disso, o excesso de La no material dificulta a adesão entre o eletrodo e o eletrólito. A partir de cálculos termodinâmicos [7, 32], foi determinado que uma deficiência de 10 - 15% de La nos sítios A aumenta a estabilidade do LSM em relação à zircônia estabilizada. No entanto, à medida que a deficiência de La aumenta nos sítios A, a atividade do Mn aumenta nos sítios B. A precipitação do MnO_x é possível se a deficiência nos sítios A for maior que 10%.

A estrutura cristalina é uma função da composição estequiométrica, número de oxidação dos elementos que estão sendo utilizados e estequiometria do oxigênio, a qual é influenciada pela temperatura e pressão parcial de oxigênio. As manganitas com substituição parcial do lantânio são romboédricas à temperatura ambiente, enquanto que a estrutura do LaMnO_3 é ortorrômbica. Entretanto, a transição da estrutura romboédrica para a estrutura tetragonal e até mesmo cúbica pode ocorrer, dependendo das quantidades estequiométricas nos sítios A e B e da temperatura (quanto maior a concentração de estrôncio, menor a temperatura de transição) [32].

Óxidos que se cristalizam assumindo a forma de uma estrutura cristalina do tipo ABO_3 têm mostrado alta oxidação catalítica e boa estabilidade térmica até temperaturas da ordem de 1000°C . Devido ao fato dos cátions A e/ou B serem

facilmente substituídos na sua estrutura, resultando na fórmula geral $A_xA'_{1-x}B_yB'_{1-y}O_3$, existe um grande número de perovskitas com potencial de utilização como catalisadores e eletrodos para células a combustível de óxidos sólidos[9]. O sítio *A* pode ser substituído por diferentes cátions, principalmente Sr, Ba, ou terras raras enquanto o sítio *B* por Fe e Co. Em particular, o aumento no conteúdo de estrôncio nos sítios *A* em cátodos de LSM aumenta a condutividade eletrônica devido a uma mudança na razão Mn^{3+}/Mn^{4+} . Esta razão, por sua vez, sofre influência da temperatura e pressão parcial de oxigênio[55]. Segundo Melo et al [56] nesse caso os orbitais “d” do manganês são afetados pelo número de oxigênios intersticiais existentes na estrutura da perovskita, permitindo que carga elétrica móvel de um átomo para outro se localize temporariamente na rede, conservando a direção inicial do spin, fazendo com que a interação entre Mn^{4+} e Mn^{3+} se realize através do O^{2-} : dupla troca. Os íons Mn^{4+} capturam um elétron 3d de um Mn^{3+} vizinho e a carga se transfere a um orbital não ocupado similar ao de origem e acopla os momentos de átomos vizinhos em forma paralela. É uma interação de acoplamento ferromagnético. Os processos são simultâneos. O mecanismo pode ser observado a seguir e denomina-se “interações de dupla troca”.

Interações de Dupla Troca



Na literatura diversos métodos de síntese possibilitam a formação da estrutura perovisquita, entretanto alguns autores apontam a forte queda de área específica durante a combustão como principal desvantagem dessas rotas tradicionais[57].

A estrutura perovisquita é densamente empacotada e pode ser considerada derivada da estrutura CFC, com os cátions grandes (A) no centro do cubo e os cátions pequenos (B) ocupando os vértices tendo seis íons óxidos (O^{2-}) como íons circunvizinhos em um arranjo octaédrico e A alcançado número de coordenação 12. A soma dos estados de oxidação dos cátions deve ser +6. Os cátions A e B podem apresentar diferentes estados de oxidação, tais como: +2, +4, +1 e +5 para A e B respectivamente, ou +3 para ambos os cátions e a relação entre a distância A-O e B-O é:

$$d_{A-O} = 2^{1/2} \cdot d_{B-O} \quad (11)$$

As distâncias são dadas pela soma dos raios iônicos dos respectivos cátions e os íons de oxigênio (O^{2-}) r_{a-o} e r_{b-o} . Dependendo da relação entre o tamanho dos cátions A e B, a estrutura cristalina apresenta-se distorcida. A magnitude desta distorção está relacionada com as distâncias relativas d_{A-O} e d_{B-O} que podem ser discutidas através do fator de tolerância t , definido como:

$$t = d_{A-O} / 2^{1/2} \cdot d_{B-O} \quad (12)$$

Geralmente, ocorre a formação de estrutura perovisquita quando t se encontra entre $0,8 \leq t \leq 1$, e $r_A > 0,090$ nm, $r_B > 0,051$ nm. Estudos relacionados à entalpia de formação e o fator de tolerância mostram que à medida que t se aproxima de 1, os óxidos tornam-se mais estáveis.

A estrutura formada pode ser cúbica ideal para altas temperaturas e em baixas temperaturas distorções estruturais podem ocorrer como resultado do deslocamento atômico (mostrada na figura 6). Essas distorções podem ser geradas por "tilting" dos octaedros, distorções dos octaedros, causadas pelo efeito Jahn-Teller, e deslocamento dos cátions dentro dos octaedros[54]. A estrutura romboédrica e ortorrômbica que podem ser geradas a partir destes fenômenos são mostradas nas figuras 7 e 8 respectivamente.

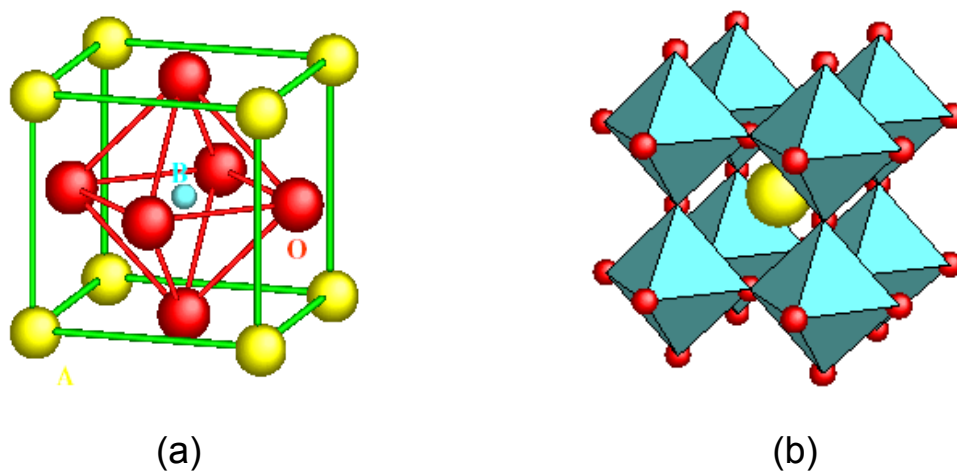


Figura 6 - Estrutura cristalina da perovisquita cúbica ABX_3 .

(a) cátion B (centro do octaedro) na origem;

(b) cátion A em posição dodecaédrica; cátion A na origem[58, 59].

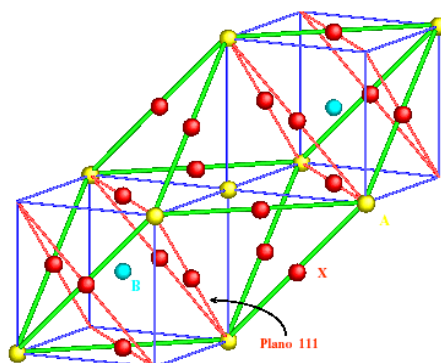


Figura 7 - Estrutura cristalina da perovisquita romboédrica[54].

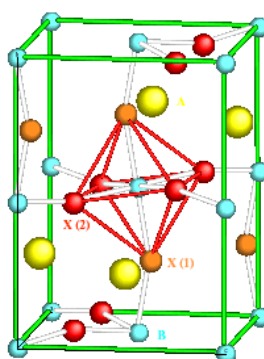


Figura 8 - Estrutura cristalina da perovisquita ortorrômbica[54].

Existem inúmeras vantagens em se trabalhar com essas estruturas, dentre elas pode-se citar: a possibilidade de alteração da valência, estequiometria e vacâncias; a opção de substituição de elementos no sítio B, e o efeito sinérgico produzido por elementos que contribuem mutuamente para aumentar a atividade catalítica ocupam o sítio B e aumento da área de superfície pela formação de partículas finas e dispersas sobre suportes. Embora os óxidos tipo perovisquitas possam formar várias soluções sólidas de acordo com o fator de tolerância, defeitos na rede são produzidos. Os cátions do sítio A possuem número de coordenação 12 e por essa razão podem apresentar algum defeito, que mesmo assim a estrutura perovisquita formada será estável. Por outro lado, vacâncias nos sítios B são menos favoráveis energeticamente por causa da grande carga formal e do tamanho pequeno dos cátions do sítio B.

Os íons metálicos podem apresentar ainda valências anormais, na perovisquita LaSrCoO_3 , por exemplo Co tetravalente é produzido pela introdução de Sr bivalente nos sítios A. Uma vez que o Co tem uma valência anormal, ele tende a ser reduzido pela liberação de oxigênio da rede. O mesmo efeito pode ser observado em perovisquitas de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, mas neste caso em particular, Mn^{3+} e Mn^{4+} se difundem no contorno de grão da zircônia estabilizada quando o sistema é tratado a 1200°C (durante sua fabricação), mesmo apesar da baixa difusividade do manganês[60].

2.4 ZIRCÔNIA ESTABILIZADA COM ÍTRIA – ESTRUTURA FLUORITA

Os materiais cerâmicos a base de zircônia podem ser usados em diferentes aplicações tecnológicas de acordo com o dopante usado. O teor deste elemento determina também o poder de estabilização da estrutura[61].

Um sistema $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ com teor de ítrio de 3% em mol tem uma estrutura cristalina tetragonal e é normalmente utilizado como cerâmica estrutural em função de sua alta resistência mecânica e tenacidade à fratura, constituindo a família de cerâmicas Y - TZP. Contudo essas cerâmicas apresentam, em função de sua metaestabilidade, um fenômeno de envelhecimento abaixo de 550°C que é acompanhado pela transformação da fase tetragonal para monoclinica, resultando

em uma drástica redução nas suas propriedades mecânicas e elétricas. A baixa condutividade iônica restringe a utilização de Y-TZP como eletrólito. Zircônia contendo entre 3 e 6,5 % em mol de Y_2O_3 (Y-PSZ) é conhecida como parcialmente estabilizada. O Y-PSZ é uma mistura das fases cúbica e monoclinica ou tetragonal e possui boa estabilidade térmica e condutividade iônica. O comportamento elétrico depende da simetria da rede cristalina, já tendo sido determinado que $\sigma_c > \sigma_t > \sigma_m$ (σ : condutividade elétrica; c: cúbica; t: tetragonal; m: monoclinica)[61].

A zircônia totalmente estabilizada na estrutura cúbica (mostrada na figura 9), com teor de Y_2O_3 entre 6,5 e 9% molar são mais utilizadas em aplicações que utilizam a alta condutividade iônica, tais como, eletrólitos sólidos de células a combustível.

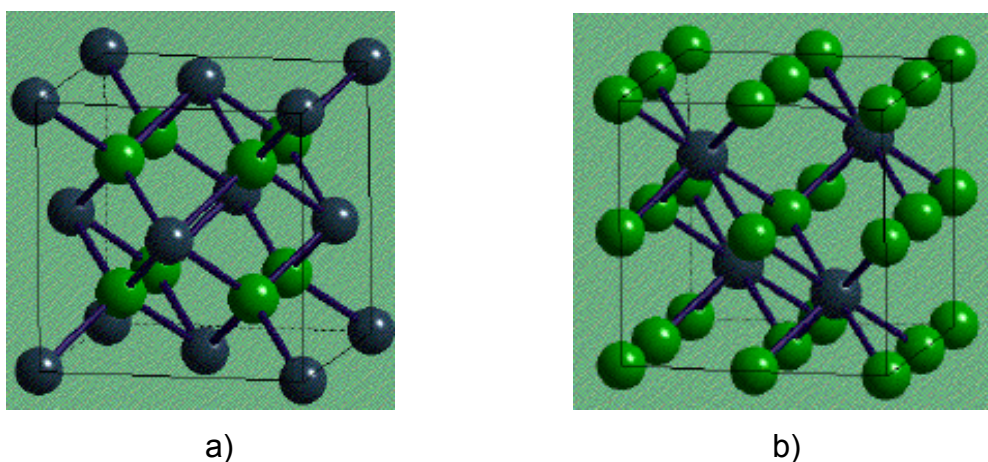


Figura 9 - Representação esquemática da estrutura Fluorita.

(a) tipo A e em (b) tipo B[58].

A formação de solução sólida zircônia-ítria tem dupla função: estabilizar a estrutura cristalina cúbica tipo fluorita e formar vacâncias de oxigênio em concentrações proporcionais ao teor de ítria. A incorporação da ítria na rede cristalina da zircônia pode ser descrita por uma reação de defeitos, utilizando a notação de Kröger e Vink[58]: $Y_2O_3 \rightarrow 2Y_{Zr}' + 3 O_o^X + V_o''$. Isto significa que para cada mol de dopante é criada uma vacância de oxigênio duplamente ionizada (V_o'').

A YSZ exhibe puramente condutividade iônica de íons oxigênio (com nenhuma condutividade eletrônica). O arranjo cristalino da ZrO_2 tem dois oxigênios para cada

íon zircônio. Mas na Y_2O_3 são somente 1,5 íons de oxigênio para cada íon de ítrio. O resultado são vacâncias na estrutura do cristal onde íons oxigênio estão ausentes. Então, os dopantes mais comuns usados como estabilizantes são o CaO, MgO, Y_2O_3 , Sc_2O_3 e alguns óxidos de terras raras como Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Yb_2O_3 . Outros óxidos podem ser usados, tais como: Cério dopado com samário (SDC), Cério dopado com gadolínio (GDC); Cério dopado com céria (YDC); Cério dopado com cálcio (CDC); Galatos de lantânio estrôncio e magnésio (LSGM); óxidos de ítrio Bismuto (BYO)[29].

A zircônia estabilizada com ítria é um sistema particularmente interessante, pois apresenta um grande campo de solução sólida cúbica, de acordo com a figura 10 (% em mol de Y_2O_3).

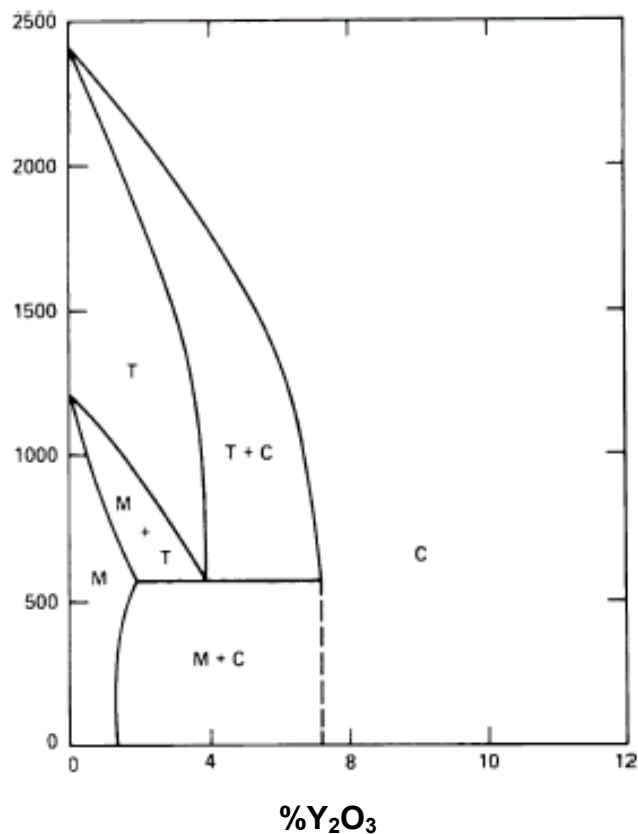


Figura 10 - Diagrama de fases do sistema zircônia ítria[64].

2.5 O MÉTODO PECHINI

O desenvolvimento de materiais cerâmicos para produção de pós visando sua aplicação em células a combustível exige a utilização de rotas de síntese adequadas e de baixo custo. O método Pechini permite a obtenção de pós cerâmicos nanométricos à baixa temperatura e pressão atmosférica[65]. Os métodos químicos têm se mostrado mais eficientes, pois apresentam controle de estequiometria, boa sinterabilidade, produção de pós com cristalitos de dimensões nanométricas e valores de área superficial bastante razoáveis. A vantagem desses métodos está na dispersão quase atômica em nível molecular, favorecendo a síntese de pós cristalinos e monofásicos, com valores de tamanho de partícula bem reduzidos.

O método dos precursores poliméricos, conhecido também como método Pechini fundamenta-se na formação de uma resina polimérica pela poliesterificação entre os citratos metálicos e um polihidroxiálcool (etilenoglicol). Nitratos, carbonatos e sulfatos podem ser usados como fonte de cátions necessários a constituição do óxido com a estrutura desejada. Na Figura 11 está representada esquematicamente uma das várias maneiras de quelação do ácido cítrico com os cátions metálicos (M^{n+}).

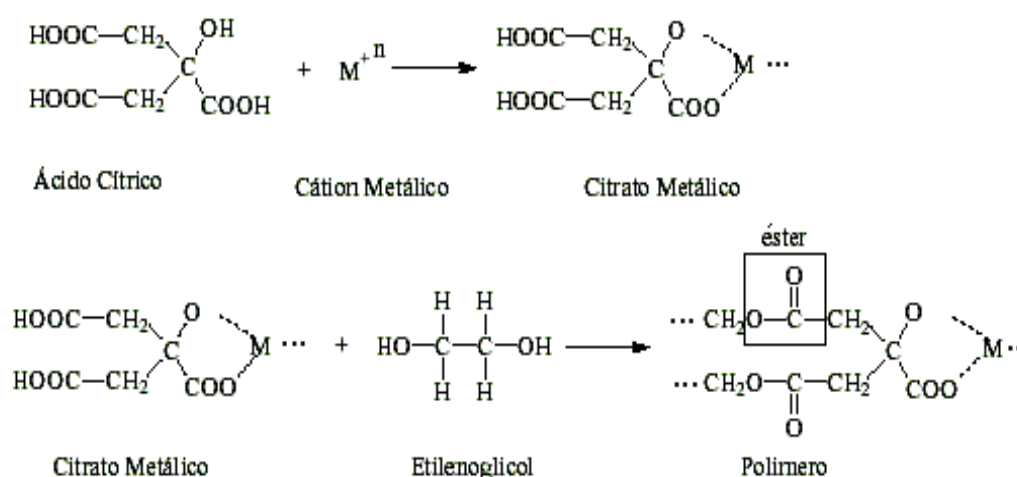


Figura 11 - Reações envolvidas no método Pechini[66].

As soluções de nitratos de lantânio, estrôncio e manganês são misturadas e posteriormente adiciona-se o ácido cítrico para obtenção dos citratos metálicos. A

reação do citrato com o etilenoglicol, a temperatura moderada, induz a poliesterificação e a liberação de água, resultando em uma resina polimérica como mostrado na Figura 11 Assim, os cátions presentes estão aprisionados em uma rede rígida de poliéster, sem qualquer possibilidade de precipitação imediata. Os precursores metálicos se combinam quimicamente para formar os compostos na estequiometria desejada, formando-se o pó durante a pirólise.

2.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.6.1 Análise térmica

2.6.1.1 Análise termogravimétrica

A termogravimetria é uma técnica termoanalítica responsável pelo monitoramento de perdas ou ganho de massa em função da temperatura[67].

A informação obtida a partir de uma curva termogravimétrica conduz à obtenção de informações acerca da estabilidade térmica dos compostos, da composição das fases intermediárias que venham a se formar e da composição dos resíduos, se estes existirem.

O instrumento básico da termogravimetria consiste numa balança de precisão acoplada a um forno como mostrado na Figura 12 que permite programar o aumento de temperatura de forma linear com o tempo. Os resultados são apresentados sob a forma de curvas (TG), podendo-se obter uma termogravimétrica diferencial (DTG), na qual a primeira derivada da curva TG é plotada em relação à temperatura ou tempo. A curva DTG é útil para determinações mais complexas, pois torna evidente qualquer variação em massa, através das inflexões da curva[68].

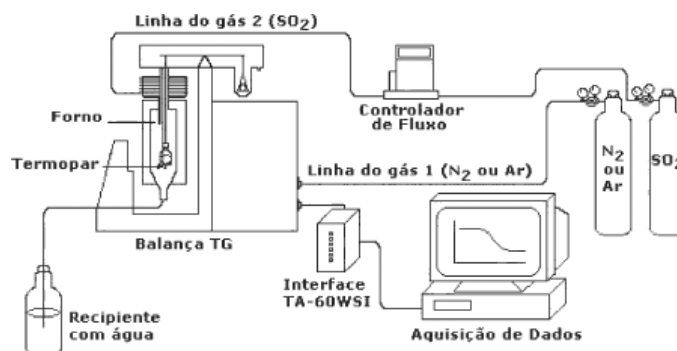


Figura 12 - Representação esquemática do sistema utilizado para análise termogravimétrica

Os fenômenos geralmente observados em curvas TG/DTG obtidas de materiais sintetizados através de rotas químicas são: desidratação, processos de evaporação, combustão de compostos orgânicos, oxidação catiônica e decomposição dos carbonatos[69].

2.6.1.2 Análise térmica diferencial

A análise térmica diferencial é utilizada para monitorar reações endotérmicas ou exotérmicas que ocorrem com a amostra em análise. Quando um material sofre mudança de estado físico ou quando reage quimicamente, calor é absorvido ou liberado correspondendo, portanto, a mudanças endotérmicas e exotérmicas. O método de análise térmica diferencial detecta as mudanças de entalpia que ocorrem na amostra quando ela é aquecida ou resfriada sob determinadas condições.

Para reações exotérmicas a temperatura da amostra é maior do que a referência, portanto ($\Delta T > 0$). Enquanto que para processos endotérmicos a temperatura da amostra é menor do que a da referência e portanto ($\Delta T < 0$).

A área sob o pico da curva, depende da massa da amostra (m) usada, do calor de reação ou mudança de entalpia (ΔH) da amostra, e ainda dos fatores adicionais como geometria da amostra e condutividade térmica.

2.6.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A técnica de Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho é utilizada para identificar as unidades estruturais dos compostos, com base nas frequências vibracionais das moléculas. As bandas registradas são decorrentes da absorção da radiação eletromagnética resultante dos movimentos de torção, deformação, rotação e vibração dos átomos numa molécula[70].

Segundo TARTE et al.[71], o espectro vibracional de um sólido é determinado principalmente pelas forças das ligações cátion-oxigênio e pelas interações vibracionais entre grupos coordenados, que determinam as propriedades simétricas das bandas vibracionais ou atribuem as frequências observadas para vibrações de átomos definidos ou grupos de átomos.

A técnica de Absorção na Região do Infravermelho baseia-se na incidência de um feixe coerente e colimado, de radiação eletromagnética sobre a amostra. Da quantidade (intensidade) e qualidade (comprimento de onda) de luz que passa, é possível detectar e identificar as variações ao longo do comprimento de onda varrido, obtendo um espectro de absorção ou transmissão, característico da amostra[72].

2.6.3 Difração de raios X

A difração de raios-X é uma técnica fundamental na caracterização das estruturas cristalinas dos materiais. Os raios-X são radiações eletromagnéticas de comprimento de onda da ordem de magnitude dos espaçamentos atômicos dos sólidos. Eles são difratados pelo cristal quando são obedecidas as condições da lei de Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$), que estabelece a relação entre as posições angulares (2θ) dos feixes difratados, o comprimento de onda (λ) da radiação de raios-X e as distâncias interplanares (d) dos planos cristalinos[73].

A análise de difração de raios-X pelo método do pó foi utilizada para a determinação da estrutura cristalina e avaliar a homogeneidade dos materiais

sintetizados. Nesta técnica, a radiação monocromática incide sobre uma amostra em pó, onde a distribuição aleatória das orientações dos cristalitos encontra-se aproximadamente contínua. Os raios-X incidentes serão difratados pelos cristalitos que estejam orientados casualmente em uma direção capaz de formar um ângulo θ com o feixe, satisfazendo, portanto a lei de Bragg[73].

2.6.4 Distribuição do tamanho de partículas

A estrutura de grãos de pós cristalinos e a presença de porosidade dentro das partículas tem forte influência no comportamento do pó, durante os processos de compactação e sinterização, além de influenciar as propriedades do produto final. Nos pós, geralmente as partículas não têm o mesmo tamanho, sendo necessário considerar-se a distribuição de tamanho de partícula para descrevê-lo. Com relação à distribuição, deve-se considerar ainda que os estados de aglomeração são freqüentemente observados, principalmente em pós finos[75].

2.6.5 Área específica

A natureza da superfície individual das partículas, com área superficial específica (área/unidade de massa) e topografia são parâmetros relevantes no processo de sinterização[76]. Pós cerâmicos produzidos por métodos químicos podem apresentar superfície rugosa o que irá influenciar sua área superficial específica (ASS). Este valor é inversamente proporcional ao tamanho de partícula, além de aumentar consideravelmente com o acréscimo da rugosidade superficial de tais partículas. Pós que apresentam porosidade elevada geralmente assumem altos valores de ASS. O método de síntese utilizado na preparação dos pós é determinante sobre a morfologia das partículas, devendo ser, portanto escolhido criteriosamente.

O método padrão para determinação da área específica de um pó é por adsorção de nitrogênio a baixa temperatura e pressão. O procedimento é conhecido como método BET, porque Brunauer, Emmett e Teller foram os pioneiros de sua descoberta. Eles propuseram um modelo para a determinação da área específica (A_{BET}) de sólidos a partir das isotermas de adsorção[77].

2.6.6 Dilatometria

A Dilatometria é uma técnica na qual a mudança nas dimensões de uma amostra é medida em função da temperatura enquanto a mesma é submetida a uma programação controlada de tempo, temperatura e/ou atmosfera. A representação das curvas dilatométricas é feita geralmente dispondo a expansão térmica ($DL/L_0 \times 10^{-3}$) no eixo das ordenadas e o tempo ou a temperatura no eixo das abscissas.

2.6.7 Microscopia eletrônica de varredura

O MEV consiste, basicamente, de uma coluna ótico-eletrônica, câmara para a amostra, sistema de vácuo e controle eletrônico, e sistema de imagem[78]. Tensões de 1 a 40 kV são geradas por um filamento de tungstênio que aceleram os elétrons na coluna através de um ânodo e em seguida através de duas lentes eletromagnéticas (lentes condensadoras), que têm a função de colimar o feixe (50 a 200 Å de diâmetro) a atingir a superfície da amostra[78]. Esta técnica, por apresentar excelente profundidade de foco (ordem de 300 vezes a mais que o microscópio ótico, resultando em imagens tri-dimensional), permite a análise de superfície irregular, como superfícies de fraturas, e superfícies polidas.

2.6.8 Fluorescência de raios X

A fluorescência de raios-X utiliza sinais de raios-X para excitar elétrons presentes na amostra a ser analisada. Os elementos individuais presentes emitem raios-X característicos, os quais são detectados e interpretados, sendo convertidos em medidas qualitativa e semi-quantitativa dos elementos químicos presentes nas amostras.

CAPÍTULO 3

MATERIAS E MÉTODOS

3 MATERIAIS E MÉTODOS

As fontes de cátions utilizadas para sintetizar as manganitas de lantânio, bem como aquelas utilizadas para obtenção de zircônia estabilizada com ítria foram, em sua maioria nitratos dos respectivos metais, exceto a fonte de zircônio, onde o reagente utilizado foi o N-propóxido de zircônio.

3.1 MATERIAIS

Na tabela 4, estão relacionadas as substâncias usadas como reagentes no procedimento experimental de síntese dos óxidos.

Tabela 4 - Reagentes utilizados na síntese das manganitas de lantânio e estrôncio, e da zircônia estabilizada com ítria.

Substâncias	Procedência	Pureza (%)
Nitrato de lantânio	Alfa Aesar	>99,0%
Nitrato de estrôncio	Vetec	>99,0%
Nitrato de manganês	Vetec	>99,0%
Ácido cítrico	Chromato	>99,0%
Etilenoglicol	Vetec	>99,5%
N-propóxido de zircônio	NOAH	>99,9%
Nitrato de ítria	Merck	>99,0%

3.2 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES E OBTENÇÃO DO LSM E ZEI

3.2.1 Solução aquosa de citratos metálicos

A solução aquosa de citrato de manganês foi preparada partindo-se de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e ácido cítrico com relação molar metal : ácido cítrico de 1:2,5 respectivamente, sob agitação a 70°C , por 1h.

A solução de citrato de zircônio foi preparada partindo-se de $\text{Zr}(\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)_4$ e ácido cítrico mantendo-se a relação molar zircônia : ácido cítrico de 1:2,5 sob agitação a $80^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$, em um intervalo de 1h.

3.2.2 Preparação dos manganitas de lantânio e estrôncio

Pós de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,15; 0,22; 0,30$) foram sintetizados seguindo a proposta de Pechini[65]. Os materiais de partida utilizados neste estudo foram: soluções de nitratos de lantânio $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nitratos de estrôncio $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, nitratos de manganês $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ácido cítrico $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e etilenoglicol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$. Em seguida, preparou-se a solução dos citratos de manganês partindo-se de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e ácido cítrico com a seguinte relação molar 1:2,5 (metal / ácido cítrico) sob agitação a 70°C por 1 hora. As demais soluções foram adicionadas, uma, a cada intervalo de 1 hora. A mistura dos citratos metálicos foi submetida à agitação na temperatura de 90°C , onde se adicionou etilenoglicol na proporção em massa 60:40 (ácido cítrico / etilenoglicol). A solução foi mantida sob agitação e aquecimento a 90°C por 2 horas para formação de uma resina, O fluxograma da síntese é mostrado na Figura 13.

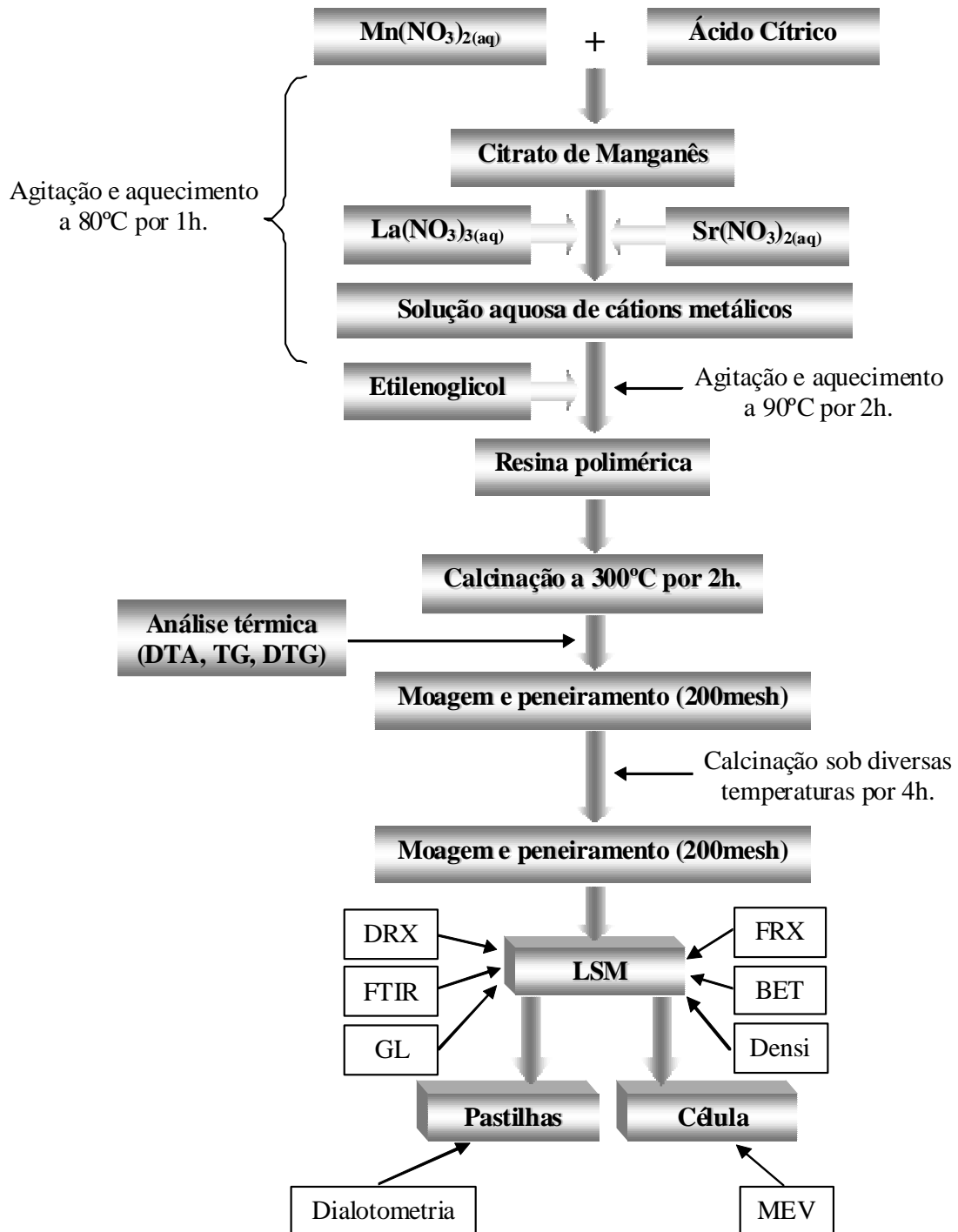


Figura 13 - Fluxograma da síntese do LSM.

A resina foi calcinada a temperatura de 300°C por 2 horas em forno EDG com razão de aquecimento de 10°C/min. O produto da combustão, um sólido esponjoso e frágil, foi desagregado em almofariz e moído em um moinho planetário da marca Pulverisete, modelo 2000 por 2 horas com álcool isopropílico, três esferas de carbeto de tungstênio e 2g de material. Posteriormente o material foi moído e calcinado nas temperaturas de 450° 700°C e 950°C por 4 horas com taxa de aquecimento de 3°C/min para eliminar resíduos de matéria orgânica e obter a estrutura perovisquita. Em seguida, estes pós foram novamente desaglomerados em moinho planetário, secado e peneirado em malha de 200 mesh.

3.2.3 Preparação da zircônia estabilizada com ítria (ZEI)

Zircônia estabilizada com 8% mol de ítria (ZEI8) foi sintetizada também com base no método dos precursores poliméricos. Os materiais de partida utilizados foram: soluções de nitrato de ítrio, n-propóxido de zircônio, ácido cítrico e etilenoglicol. A solução de citrato de zircônio foi preparada a partir de n-propóxido de zircônio e ácido cítrico com a relação molar metal:ácido cítrico de 1:2,5 sob agitação mecânica a 70°C por 2 horas, analogamente, o citrato de ítrio foi preparado. A mistura do citrato de zircônio com citrato de ítrio foi submetida à agitação mecânica e novamente aquecida até 90°C ao ar para promover a reação de condensação. Adicionou-se etilenoglicol na proporção em massa de 60:40 etilenoglicol:ácido cítrico, mantendo estas condições por 2 horas. Durante este aquecimento ocorre a poliesterificação e grande parte da água é removida, resultando em uma resina polimérica sem precipitados. Esta resina foi submetida a um tratamento térmico a 300°C por 2 horas em mufla da marca EDG com razão de aquecimento de 10°C/min. O produto da calcinação, um sólido poroso e frágil, foi desagregado e moído com as mesmas condições e equipamento com que foi tratado o LSM. Posteriormente este pó foi submetido a um tratamento térmico com patamares de 2 horas a 300, 400 e 500°C ao ar com taxa de aquecimento de 3°C/min, sendo novamente desaglomerado no moinho planetário, secado e peneirado em malha de 200 mesh. O fluxograma do procedimento experimental está representado na Figura 14.

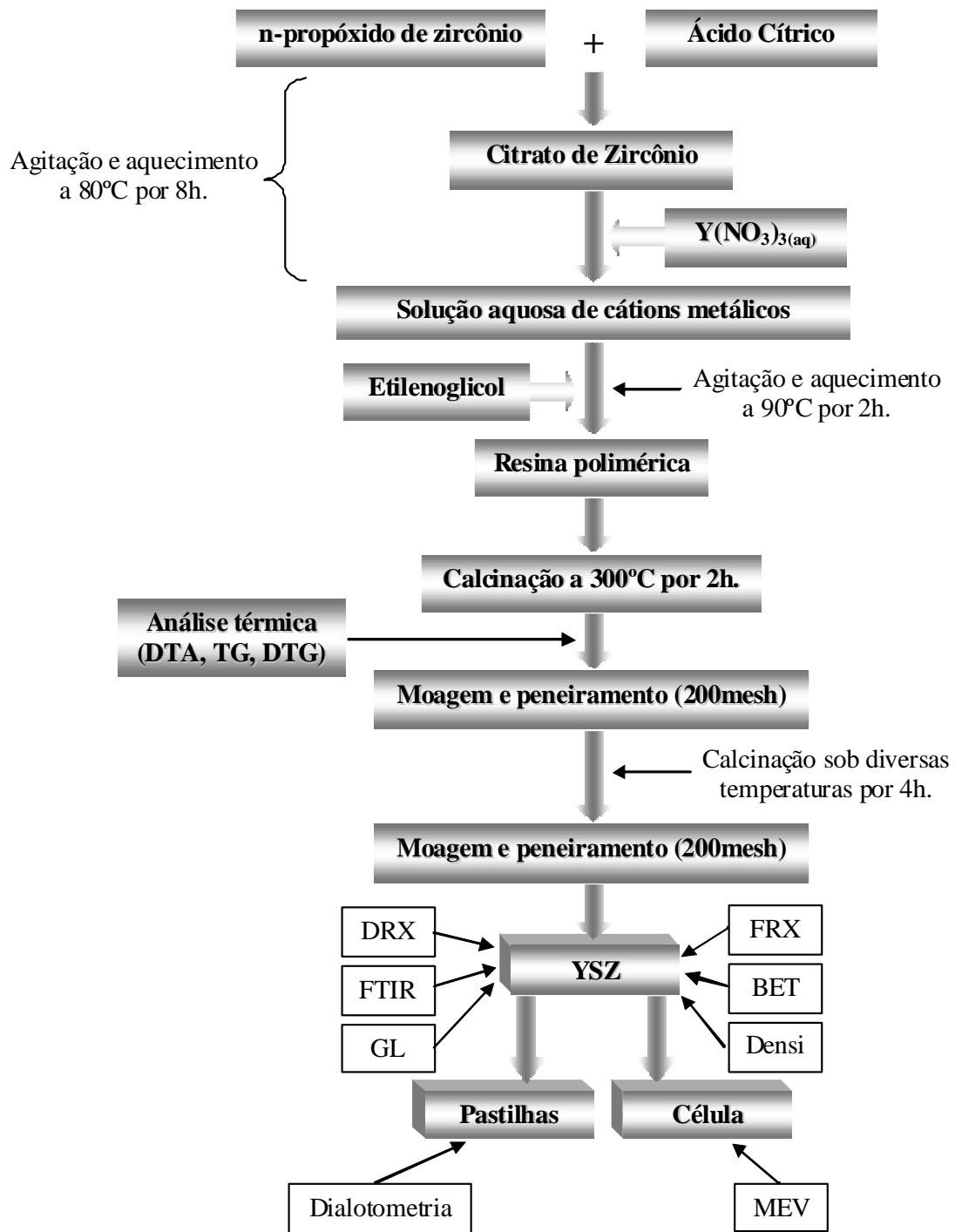


Figura 14 - Fluxograma da síntese da zircônia estabilizada com ítria

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS DE LSM

O gel preparado de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ com as concentrações $x = 0,15; 0,22; 0,30$ foram submetidos a um tratamento térmico da temperatura ambiente até 300°C e em seguida foram analisados através da termogravimetria para se observar qual seria a temperatura final de obtenção da estrutura perovisquita. Calcinações subseqüentes nas temperaturas de 450°C , 700°C e 950°C foram realizadas para obtenção da fase pretendida. Em seguida procederam-se as caracterizações desses materiais através das técnicas físico-químicas de análise e técnicas estruturais e morfológicas. Os pós foram analisados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), área superficial específica pelo método BET, e granulometria a laser (GL). A fluorescência de raios-X foi realizada para os pós calcinados a 450°C e 950°C e a microscopia eletrônica de varredura (MEV) apenas no sistema compactado Cátodo/Eletrólito/Anodo.

As amostras de $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$ foram compactadas e sinterizadas a 1350°C por 4 h com razão de aquecimento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ até 500°C e $5^\circ\text{C}/\text{min}$ até 1350°C . As pastilhas obtidas foram submetidas a dilatometria, medidas de densidade aparente e retração volumétrica.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS E ZEI

Os materiais da zircônia estabilizada com ítria após tratamento térmico a 300°C foram submetidos à análise termogravimétrica e térmica diferencial. Os calcinados a 500°C foram caracterizados também por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), área específica pelo método BET, fluorescência de raios-X e granulometria a laser (GL).

Os pós de zircônia estabilizada com ítria foram compactados e sinterizados a 1350°C por 4 h com razão de aquecimento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ até 500°C e $5^\circ\text{C}/\text{min}$ até 1350°C . As pastilhas obtidas foram submetidas à análise dilatométrica.

3.5 METODOLOGIA DE CARACTERIZAÇÃO

3.5.1 Análise térmica

3.5.1.1 Análise termogravimétrica

As curvas de termogravimetria foram obtidas em equipamento de marca SHIMADZU, modelo TGA-50H, em atmosfera dinâmica de oxigênio, com fluxo de 50 mL.min⁻¹, cuja razão de aquecimento foi 10 °C min⁻¹, no intervalo de 27 – 1000 °C, usando 0,3 mg de amostra.

3.5.1.2 Análise térmica diferencial

As curvas de análise térmica diferencial foram realizadas em equipamento da marca PERKIN-ELMER, série 7/4, em atmosfera dinâmica de oxigênio com fluxo de 50mL.min⁻¹, cuja razão de aquecimento foi 10 °C min⁻¹, no intervalo de 27 – 1000 °C, onde também foi usada uma massa de amostra de aproximadamente 0,3 mg.

3.5.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

As amostras em estudo foram misturas ao KBr e trituradas em um almofariz até a obtenção de um pó fino. Posteriormente, estes pós foram colocados em um pastilhador e prensados em forma de pastilhas. As pastilhas resultantes foram analisadas em um espectrômetro de infravermelho marca THERMO NICOLET - Modelo Nexus FT-IR 470, na região de 2000 a 400 cm⁻¹.

3.5.3 Difração de raios X

Os pós precursores referentes ao sistema LSM8515 e LSM7030 foram analisados por difração de raios-X, método do pó. As análises foram feitas utilizando-se um difratômetro de raios-X, Shimadzu modelo XRD-6000, com radiação monocromática de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) obtida por 40 kV em corrente de filamento de 30mA. Os dados foram coletados no intervalo 2θ de 10° - 60° e 10° - 80° , com passo de $0,02^\circ$ e tempo de 0,6s por passo.

O tamanho médio de cristalito (D_{hkl}) foi calculado através da equação de Debye-Scherrer usando-se os 5 picos mais intensos, correspondentes a fase desejada[74].

$$D_{hkl} = \lambda \cdot K / \beta \cos \theta \quad (13)$$

Sendo λ , o comprimento de onda da radiação utilizada, θ o ângulo de difração, K uma constante, considerada 0,9 e β , a largura a meia-altura do pico de difração (FWHM). O valor de B foi determinado segundo a seguinte equação:

$$B = (\beta^2 - b^2)^{1/2} \quad (14)$$

Sendo o β , o FWHM relacionado à amostra e b , o FWHM o do padrão interno, a sílica.

3.5.4 Distribuição do tamanho de partículas

Para a aquisição da distribuição do tamanho de partículas dos pós, atribuiu-se da técnica de granulometria a laser, após um tratamento ultra-sônico em água por 120s em granulômetro CILAS modelo 920L e “software” versão 2.56. O material foi previamente disperso em álcool isopropílico por meio de agitação magnética.

3.5.5 Área superficial específica

As medidas de área específica foram obtidas utilizando-se um equipamento Quanta Chrome, modelo NOVA 2000, utilizando N₂ como gás de adsorção/desorção.

3.5.6 Dilatometria

A dilatometria das pastilhas sinterizadas a 1350°C foi obtida em dilatômetro RB150, da BP Engenharia com o programa RB3000. A análise foi conduzida a 5°C/min até 1350°C por 15 min.

3.5.7 Microscopia eletrônica de varredura

As manganitas de lantânio e estrôncio na forma de pós foram observados por microscopia eletrônica de varredura. As micrografias foram obtidas utilizando um equipamento Philips XL-30-ESEM, com diferença de potencial de 20 kV. As amostras foram dispostas em um porta-amostra metálico com fita adesiva de carbono e recobertas com filme de ouro para assegurar a condutividade elétrica adequada ao experimento.

3.5.8 Fluorescência de raios X

A composição química das amostras calcinadas foi determinada a partir dos resultados de fluorescência de raios-X. As concentrações de La, Sr, Mn, Zr e Y obtidas através de análise de área foram determinadas em equipamento da Shimadzu modelo EDX-800. A massa utilizada para obtenção dos espectros de fluorescência de raios-X foi de 0,5g.

3.6 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS PASTILHAS

3.6.1 Prensagem e sinterização das pastilhas de LSM e ZEI8

A prensagem dos pós foi realizada utilizando-se uma matriz de aço inoxidável (ver Figura 15) aplicando-se uma pressão de 37MPa em prensa hidráulica. A massa de material usada na prensagem foi aproximadamente 2g, sendo a forma dos compactos verdes, cilíndrica com dimensões de 12mm de diâmetro e 2mm de espessura.

A sinterização das amostras foram realizadas em forno Jung com taxa de aquecimento de 2°C/min até 500°C e de 5°C/min até 1350°C com patamar de 4 horas em ar.

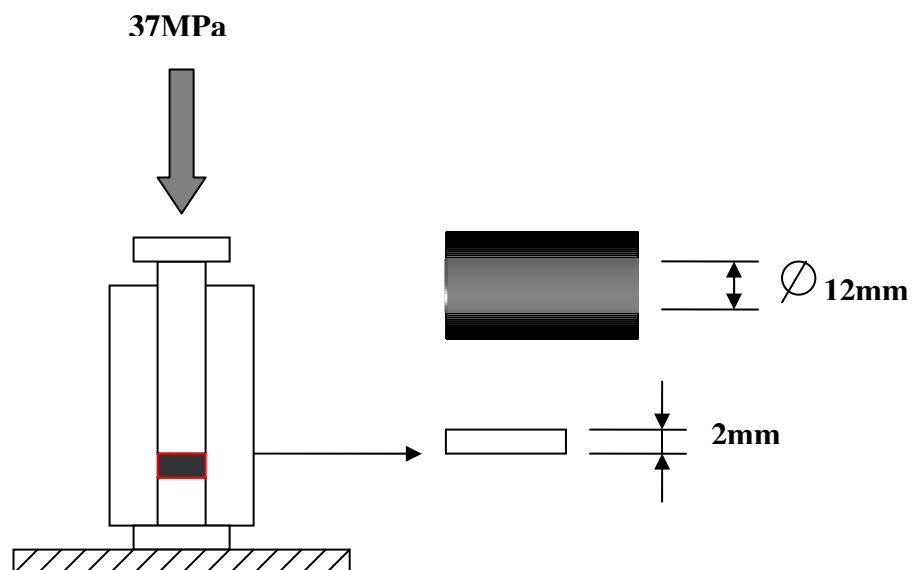


Figura 15 - Representação esquemática da matriz de prensagem usada na confecção das pastilhas.

3.6.2 Calcinação dos pós de LSM e ZEI

As amostras de LSM e YSZ foram calcinadas em forno modelo KK260 SO 1060 na temperatura de sinterização das pastilhas.

3.6.3 Medidas de densidade

A metodologia para a obtenção das medidas de densidade envolve o peso das amostras sinterizadas, as quais são mergulhadas em água durante 24 horas. Para se obter tais medidas, confeccionaram-se pastilhas que foram pesadas sob condições seca, úmida e imersa em água. A determinação da densidade de uma amostra imersa em água é feita através da utilização de uma haste metálica acoplada a uma balança. Esta haste é mergulhada em água e em sua extremidade é colocada a amostra que será pesada, conforme mostrado na Figura 16.

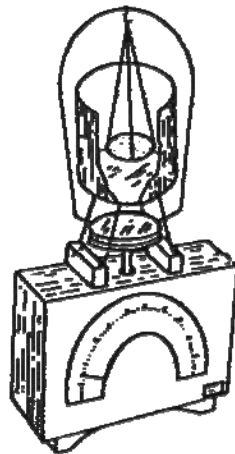


Figura 16 - Exemplo de balança utilizada para medição de densidade através do método de Arquimedes.

Após essa operação os cálculos são efetuados e as medidas de densidade aparente são obtidas, conforme equação 15.

$$d_a \text{ (g/cm}^3\text{)} = P_s / (P_{\text{sat}} - P_{\text{imerso}}) 100 \quad (15)$$

Onde,

P_s – Peso da amostra seca

P_{sat} – Peso da amostra saturada em água

P_{imerso} – Peso da amostra imersa na água

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE TÉRMICA (TG/DTG e DTA)

As curvas termogravimétricas dos pós precursores tratados termicamente a 300°C em atmosfera dinâmica de ar estão indicadas nas Figuras 17 a 19. Os sistemas tiveram comportamento semelhante com o que diz respeito à decomposição de suas massas. A perda de massa, abaixo de 200°C, é devido à perda de água e gases adsorvidos (T_{p1}), e, acima desta temperatura, a perda de massa corresponde à matéria orgânica e a carbonatos (T_{p2} a T_f) e por fim a temperatura final (T_f) mostra a formação do óxido. O sistema $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$ apresentou cinco etapas de decomposição enquanto que os sistemas $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$ apresentaram quatro etapas, sendo que o sistema $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ apresentou sobreposição de picos evidenciados pela DTG nas duas últimas etapas. Os resultados estão listados na Tabela 5.

O acréscimo de estrôncio na estrutura apresentou um aumento na temperatura final de decomposição, provavelmente o aumento da concentração de estrôncio na posição dodecaédrica pode estar aumentando o tamanho da cadeia carbônica, ou formação de carbonatos, tal observação também foi feita por SOUZA M.A.F[79] que trabalhava com perovisquitas do sistema $\text{Sr}_{1-y}\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_{x+y}\text{O}_3$ ($x, y = 0$ à $0,2$) com a mesma metodologia de síntese. Em seu sistema o aumento da concentração de cobalto na estrutura era que promovia o aumento da temperatura final de decomposição. Também não é descartada a possibilidade de ser maior a estabilidade da coordenação dos ligantes orgânicos e/ ou carbonatos com o estrôncio.

A metodologia de obtenção do material, a partir do precursor, proporcionou um rendimento do óxido de aproximadamente 90% para todos os sistemas LSM, o que não foi observado por SOUZA M.A.F[79], onde o rendimento do óxido foi de 34 a 47%. Provavelmente a explicação pode dar-se através da razão de metal:ácido cítrico que foi de 1:3.

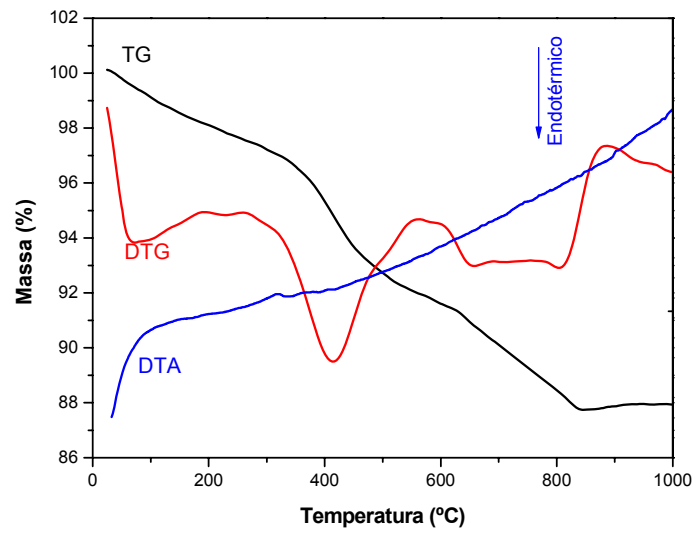


Figura 17 - Curva TG/DTG e DTA do pó precursor da fase $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ tratado termicamente a 300°C por 2 horas com razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

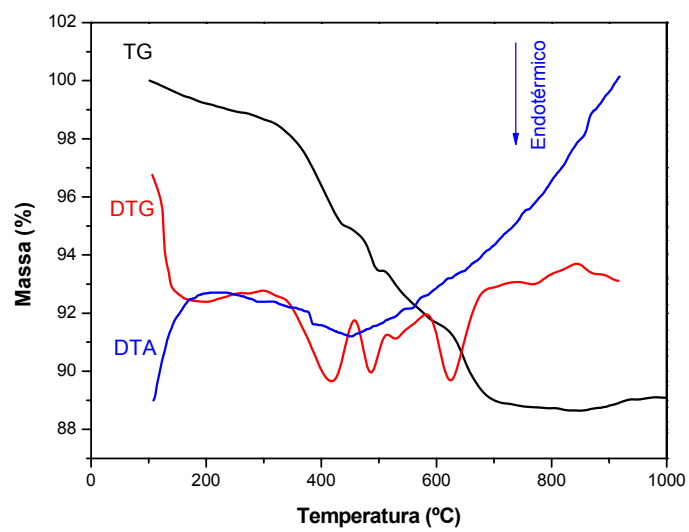


Figura 18 - Curva TG/DTG e DTA do pó precursor da fase $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$ tratado termicamente a 300°C por 2 horas com razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

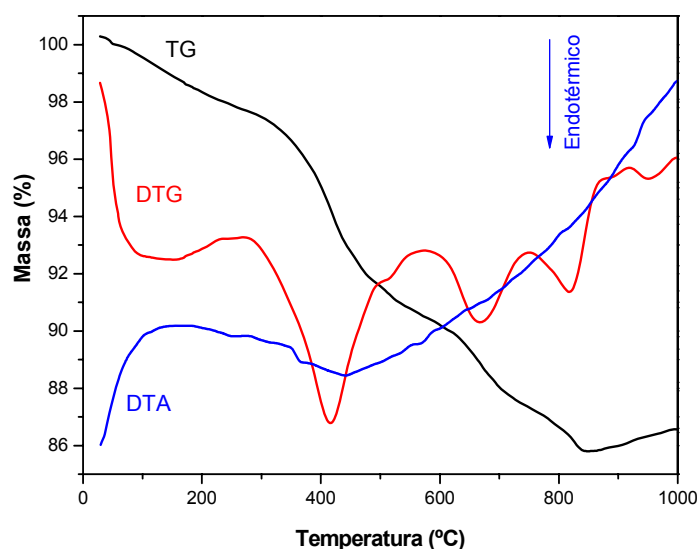


Figura 19 - Curva TG/DTG e DTA do pó precursor da fase $\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$ tratado termicamente a 300°C por 2 horas com razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Tabela 5 - Resultados das análises TG /DTG para as etapas de decomposição.

Amostra	Ti ($^\circ\text{C}$)	Tp ₂ ($^\circ\text{C}$)	Tp ₃ ($^\circ\text{C}$)	Tp ₄ ($^\circ\text{C}$)	Tf ($^\circ\text{C}$)	% Massa remanescente
$\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$	30 - 230	230 - 563	563 - 734	-	734 - 848	87
$\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$	30 - 300	300 - 457	457 - 514	514 - 583	583 - 848	89
$\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$	30 - 270	270 - 573	573 - 749	-	749 - 851	86

As manganitas de lantânio estrôncio tornam-se estáveis em relação à perda de massa nas temperaturas de 848°C para o $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$, 848°C no $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$ e 851°C para o sistema $\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$. Em temperaturas subsequentes há apenas um ganho de massa atribuído ao processo de oxidação das manganitas de lantânio e estrôncio. Esse ganho de massa pode estar relacionado com a capacidade particular de espécies do tipo perovisquita como catalisador de oxidação, uma vez que tal material possui alta capacidade de capturar o oxigênio[80]. Sabe-se através de estudos de diversos autores que a atividade catalítica das perovisquitas está mais fortemente relacionado com o cátion B da estrutura ABO_3 . Através de uma minuciosa análise nas curvas de TG foi observado

que o maior ganho de massa, referente à oxidação, foi para o sistema $\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$ com 0,8%, contra 0,4% para o $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$. Tal diferença poderá estar relacionada com o maior teor de Mn para o $\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$ que foi observado por FRX.

As curvas de análise térmica diferencial (DTA) não mostram com clareza as transições entálpicas dos materiais LSM. Ghosh[81] sintetizou o LSM por precipitação utilizando óxido de lantânio e carbonato dos outros metais, e em sua análise térmica foram observados três picos endotérmicos referentes a decomposição de hidróxidos e carbonatos e nenhum pico exotérmico. SOUZA M.A.F[79] utilizando o método Pechini observou vários picos exotérmicos em todas as suas análises por DTA.

Observe-se que nas figuras correspondentes aos gráficos de FTIR, várias absorções referentes a carbonatos e ligações H-C, referentes à matéria orgânica, são detectadas. O que se propõe como uma explicação para o comportamento das análises por DTA, é que ao submeter o material a uma rampa crescente de temperatura a matéria orgânica que sofre combustão cede tal energia para a decomposição dos hidróxidos nas primeiras etapas, e para as últimas etapas a energia da combustão é cedida para a decomposição dos carbonatos, e assim o sistema cede e ganha durante todo o percurso de análise. Observa-se que nas Figuras 18 e 19 há um mínimo na curva de DTA caracterizando um evento endotérmico por volta dos 450°C evidenciando que a absorção de energia é maior do que a energia despreendida da combustão do material orgânico, subtendendo que a proporção em massa do material que absorve o calor é maior. Também não fica descartada a possibilidade de tal comportamento (DTA) estar relacionado com a pequena quantidade do material a ser decomposto.

A curva TG/DTG e DTA para a zircônia estabilizada com ítria é mostrada na Figura 20. Neste sistema o processo de decomposição térmica ocorre em três etapas. A primeira e a segunda etapa (processo endotérmico) ocorre até aproximadamente 200°C e corresponde a desidratação, ocorrendo uma queda brusca em 180°C devido à perda de água estrutural. A segunda etapa entre aproximadamente 280 e 550°C, refere-se à pirólise da matéria orgânica (observar pico exotérmico da DTA) que resulta em 10,5% de perda de massa total para o sistema. Acima da temperatura de 550°C ocorre a oxidação da zircônia.

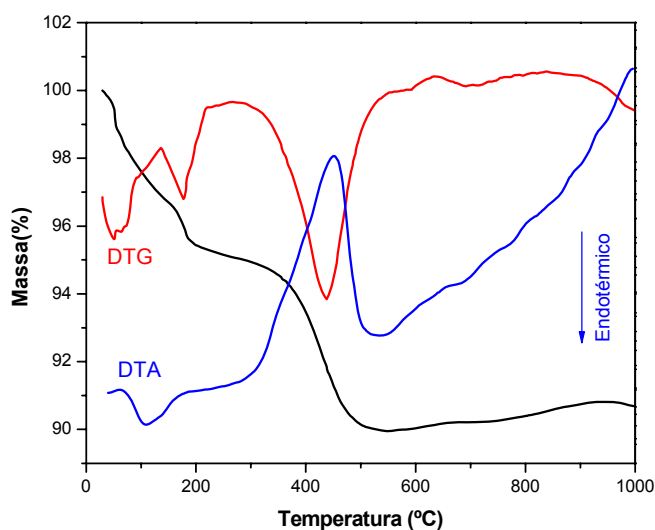


Figura 20 - Curva TG/DTG e DTA do pó precursor da fase ZEI tratado termicamente a 300°C por 2 horas com razão de aquecimento de 10°C/min.

4.2 ESPECTOSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Nas Figuras 21, 22 e 23 são mostrados os espectros no infravermelho dos pós $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$, tratados termicamente a 450°C, 700°C e 950°C em atmosfera oxidante.

A banda larga arredondada na região de 3450 cm^{-1} é relativa ao estiramento do grupo O-H dos citratos remanescentes e/ou moléculas de água coordenadas aos metais. As absorções localizadas nas regiões 1640 , 1390 e 1064 cm^{-1} correspondem a modos vibracionais do carbonato[82]. A banda compreendida na região de 1460 cm^{-1} é atribuída à deformação angular de grupos CH_3 ligados ao oxigênio. Na região de 620 cm^{-1} encontra-se a absorção característica da ligação Mn-O, que também são observados por vários autores[83, 84]. A absorção que aparece para todos na região de 2370 cm^{-1} é característico do CO_2 atmosférico[85].

Observa-se que a 450 °C há evidências do óxido, justamente no segundo estágio de decomposição observado na análise térmica. Com essa confirmação e essa temperatura, propõe-se que a banda de absorção referente à água em 3450 cm^{-1} é mais provável corresponder a O-H coordenado ao metal. Também foi observado que a proporção das bandas de absorções que correspondem a

carbonatos foi maior que as absorções de grupos correspondentes à matéria orgânica, deixando claro que grande parte do material orgânico, a essa temperatura, entrou em decomposição.

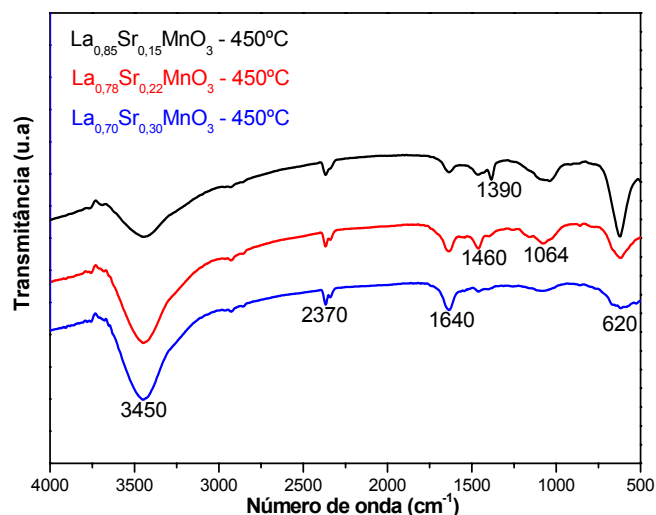


Figura 21 - Espectros de absorção na região do infravermelho para os sistemas LSM calcinados a 450°C por 4 horas com razão de aquecimento de 5°C/min.

Dos pós $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ com $x = 0,15; 0,22; 0,30$ calcinados a 700°C, mostrados na Figura 22, observa-se uma banda de absorção referente à vibração de carbonatos e à evolução do pico de absorção da ligação Mn-O em 615 cm^{-1} . Observa-se que a banda de absorção do carbonato passa a ser mais intensa nas amostras tratadas a 700°C. O material orgânico, fortemente coordenado aos metais, ao oxidar-se com as condições submetidas neste experimento (temperatura, pressão, atmosfera, etc), promove a formação de carbonatos que permanecem coordenados aos metais. Por fim, tais carbonatos, em temperaturas mais elevadas, decompõem-se restando somente o óxido metálico. Sabe-se que as perovisquitas possuem alta atividade catalítica no que diz respeito à oxidação, desse modo, a possibilidade de tal acontecimento é alta, pois segundo o que já foi discutido anteriormente na análise térmica, as perovisquitas possuem capacidade de ceder ou captar o oxigênio[80]. Esse dinamismo com o oxigênio está baseado na natureza do cátion na posição B (ABO_3), que influencia notavelmente na atividade catalítica do catalisador. Observa-se ainda que a intensidade do pico de absorção da ligação Mn-

O do sistema $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ que fica por volta de 620 cm^{-1} diminui e a banda de absorção atribuída ao carbonato aumenta da temperatura de tratamento de 450°C para 700°C , dando maior suporte para as afirmações anteriores.

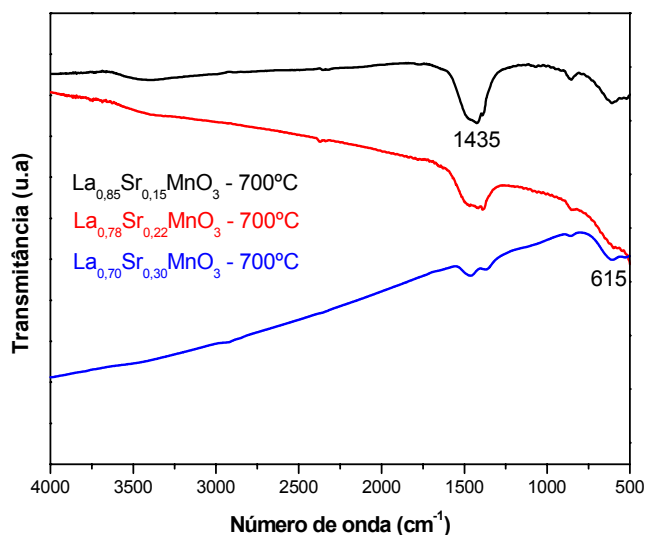


Figura 22 - Espectros de absorção na região do infravermelho para os sistemas LSM calcinados a 700°C por 4 horas com razão de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Os espectros de absorção das amostras $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ com $x = 0,15; 0,22; 0,30$ calcinadas a 950°C são mostrados na Figura 23. Nesta temperatura é observada uma única absorção correspondente à ligação metal – oxigênio em 615 cm^{-1} , indicando a formação do respectivo óxido, corroborando com as curvas termogravimétricas mostradas nas Figuras 17, 18 e 19.

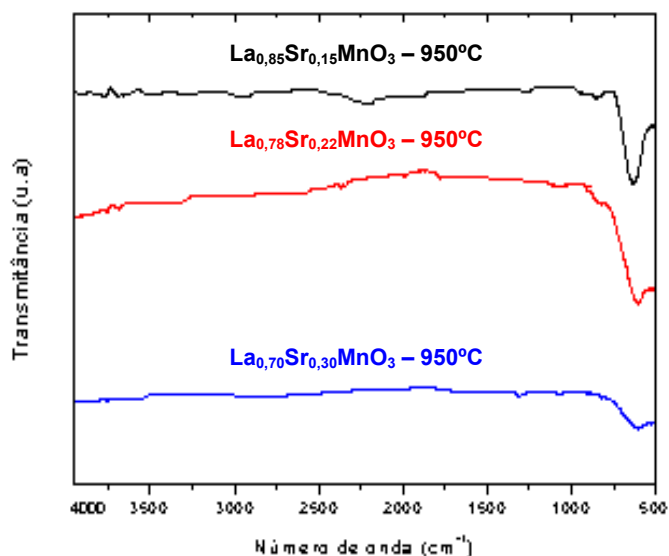


Figura 23 - Espectros de absorção na região do infravermelho para os sistemas LSM calcinados a 950°C por 4 horas com razão de aquecimento de 5°C/min.

Os espectros de infravermelho para os pós precursores de zircônia estabilizada com ítria e aqueles calcinados a 500°C por 2 horas são mostrados na Figura 24. A banda larga arredondada na região de 3500 cm^{-1} é relativa ao estiramento do grupo O-H referente aos citratos e/ou moléculas de água coordenadas aos metais. As bandas observadas entre 1546 e 1362 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de estiramento do grupo carboxilato (COO^-), ou ligações C-H. O pequeno pico nas proximidades de 2300 cm^{-1} refere-se ao CO_2 adsorvido da atmosfera. Observa-se que a 500 °C não são mais detectadas bandas e picos referentes ao material orgânico, tal observação corrobora com a análise térmica.

A absorção que aumenta nas proximidades de 500 cm^{-1} refere-se a absorções referentes às ligações metal-oxigênio.

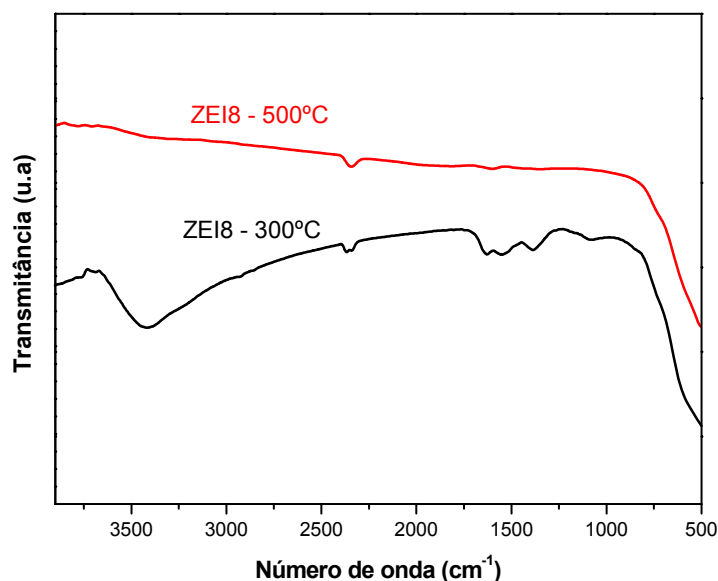


Figura 24 - Espectros de absorção na região do infravermelho para os sistemas ZEI8 calcinados a 500°C por 2 horas com razão de aquecimento de 5°C/min.

4.3 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)

Os valores percentuais para os elementos químicos constituintes das amostras $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ com $x = 0,15; 0,22; 0,30$ e ZEI podem ser vistos na Tabela 6, nela encontra-se os percentuais de elemento teórico, os percentuais de elemento encontrado pelo equipamento de fluorescência de raios-x e os percentuais corrigidos considerando que não foi detectada nenhuma impureza pelo equipamento.

Os valores em percentuais dos elementos corrigidos foram calculados considerando que a soma dos valores práticos de cada sistema era 100%. Após calculados foram comparados com os valores em percentual teórico, que também teve a mesma metodologia de cálculo, sem considerar o oxigênio.

Tabela 6 - Valores percentuais teórico, prático e prático calculados para os elementos químicos presentes nas amostras (% elemento)

AMOSTRAS	Temperatura de tratamento (°C)	Valor teórico dos elementos (%)			Valor prático dos elementos (%)			Valor dos elementos corrigido (%)		
		La	Sr	Mn	La	Sr	Mn	La	Sr	Mn
$\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$	950	42,5	7,5	50,0	49,5	5,1	22,7	64,01	6,60	29,39
$\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$	950	39,0	11,0	50,0	46,2	7,3	22,8	60,55	9,57	29,88
$\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$	950	35,0	15,0	50,0	42,6	9,1	28,5	53,12	11,35	35,54
		Zr	Y		Zr	Y		Zr	Y	
ZEI8	500	85,2	14,8		65,0	4,3		93,80	6,20	

Os percentuais listados na Tabela 6 (onde é encontrado o valor prático dos elementos) referentes aos sistemas LSM, segundo as análises feitas por fluorescência não totalizam 100%. Isso porque, tungstênio, cobre, promécio e ródio também foram detectados. O tungstênio é uma impureza oriunda das bolas de carbetto de tungstênio utilizadas no procedimento de moagem. Cobre e promécio são impurezas presentes nos reagentes, enquanto que o ródio é o material do tubo de raios-X.

Para a zircônia estabilizada com ítria (ZEI), estão presentes o fósforo, cério, háfnio e o ródio, com exceção do último, material empregado no tubo de raios-X, os demais também são impurezas pertencentes aos reagentes utilizados na síntese do pó. Por esse motivo foi feito um cálculo matemático simples que considera somente os elementos de interesse.

Observa-se que o teor é maior para o La nos sistemas LSM, porém seu decréscimo com a evolução de sua substituição por Sr condiz com o teórico. Esperava-se que o manganês mantivesse o maior valor percentual entre todos, cerca de 50%, como é previsto através do percentual teórico. Também era esperado que o elemento Mn mantivesse, ao longo da substituição do La por Sr, seu valor percentual igual, ou pelo menos aproximado. O sistema que apresentou maior quantidade de Mn foi $\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$, mostrando um percentual de 35,5% contra aproximadamente 29,6% das outras manganitas.

Sabe-se que nos sistemas tipo perovisquita (ABO_3) o cátion B é quem possui maior atividade catalítica[80], e uma maior flexibilidade em assimilar o oxigênio. Com essas informações e a observação feita por análise térmica, de que o mesmo

sistema com maior teor de Mn (no caso, o cátion B) foi quem obteve um maior ganho de massa numa temperatura acima de 800°C, é firmada a evidência para tal acontecimento.

Porém nenhuma conclusão feita através da FRX é segura no que diz respeito à composição percentual de elementos da perovisquita, pois como será observado mais adiante, fases secundárias como óxidos de La e Mn, foram encontradas através da caracterização feita por DRX.

Observou-se no sistema ZE18 através do percentual calculado, ou seja, considerando somente os metais em interesse, que a ítria não atingiu o percentual de 8% esperado. Através dos percentuais dos elementos Zr e Y, 93,80 e 6,20%, respectivamente, foi encontrado que a zirconia predominava com 96,8% e a ítria não 8 mas 3,2%. Com esse percentual de ítria, como foi visto anteriormente no Capítulo 2, a fase puramente cúbica pode não ter sido atingida, e sim a fase tetragonal (Y-TZP) ou uma mistura das fases cúbica e monoclinica ou tetragonal (Y-PSZ). Tal problema pode estar atribuído na etapa de síntese, talvez somada com a pureza dos reagentes.

Através da caracterização feita por difração de raios X poderá ser obtido mais informações para associação desta observação.

4.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A evolução da fase cristalina para as manganitas de lantânio dopadas com 15 %, 22% e 30% de estrôncio, foram acompanhadas por análise de difração de raios-X, como mostrado nas Figuras 25 a 30.

Os difratogramas indicam que a 600°C existem indícios da formação da estrutura perovisquita, $2\theta \sim 32,5^\circ$ para todas as amostras estudadas. A presença de fases secundárias e a confirmação da estrutura perovisquita foram obtidas através de comparação com carta padrão JCPDS 88-0061. Também foi detectado nas amostras em estudo, exceto para o $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ calcinado a 1350°C, picos de fases referentes à La_2O_3 e Mn_3O_4 .

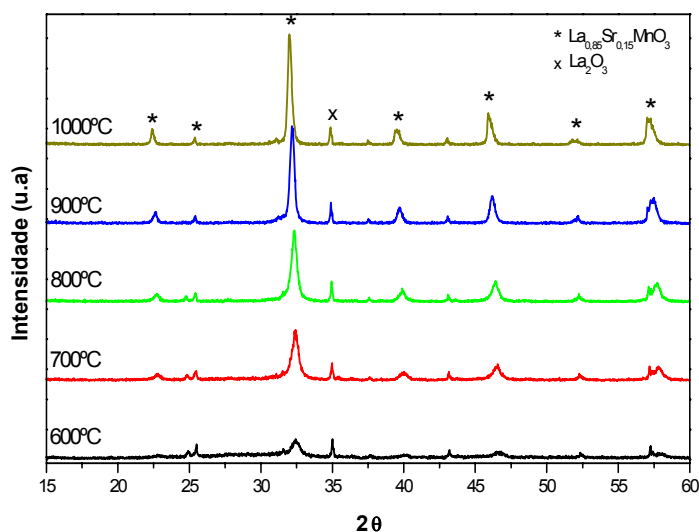


Figura 25 - Difratogramas de raios X do sistema $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ tratados em temperaturas de 600 a 1000°C.

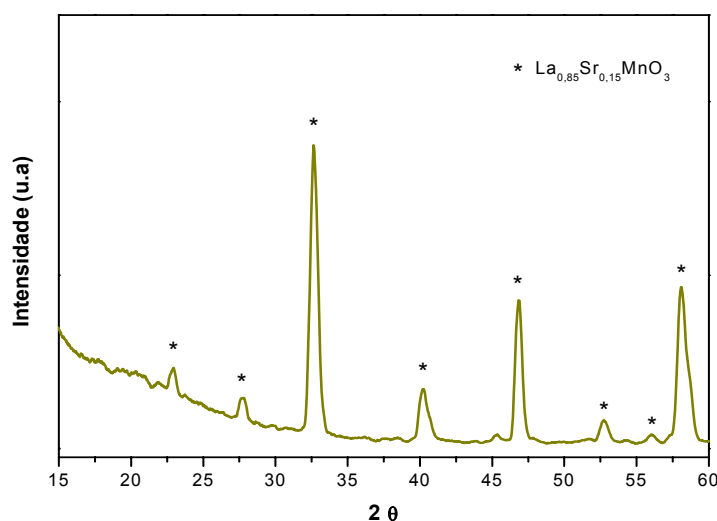


Figura 26 - Difratograma de raios X do sistema $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ calcinado a 1350°C

O sistema $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ com tratamento térmico de 1350°C foi o único a apresentar a fase perovisquita pura, alcançando assim, a estrutura desejada. Observa-se que o óxido La_2O_3 nesse sistema persiste até a temperatura de 1000°C, provavelmente o balanço de carga dos cátions para a estrutura perovisquita ABO_3 não tenha sido o ideal a essa temperatura, dando instabilidade e promovendo a fase secundária.

A mudança na linha de base entre 20° e 30° no difratograma da Figura 26 representa a característica amorfa da pasta de silicone adicionada juntamente com o material estudado. Desconsidera-se tal fato, pois os picos referentes à estrutura perovisquita não foram mascarados.

A reflexão em $2\theta \sim 25^\circ$ indica a formação de carbonato de estrôncio (SrCO_3) existente a 600, 700 e 800°C, nas amostras $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ (Figura 25) e $\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$ (Figura 29), corroborando-se com as análises de IV e com os dados referentes às curvas termogravimétricas mostradas nas Figuras 17 e 19, onde a decomposição de massa total fica acima de 800°C e abaixo de 900°C. O sistema $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$ também apresenta a mesma observação, quase imperceptível, até os 700°C.

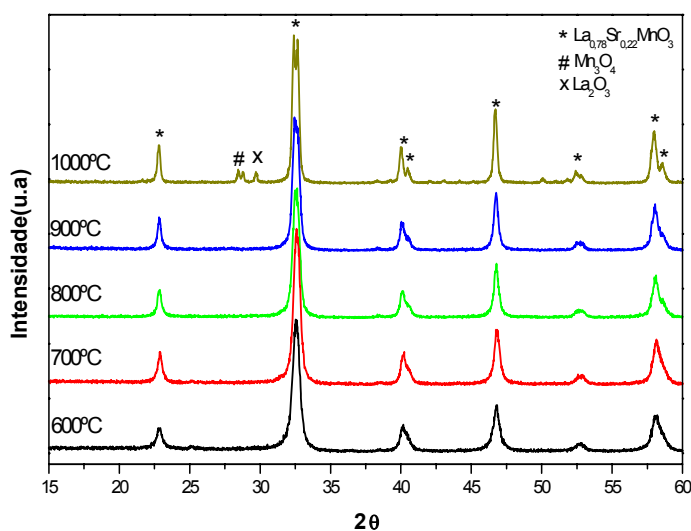


Figura 27 - Difratogramas de raios X do sistema $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$ tratados em temperaturas de 600 a 1000°C.

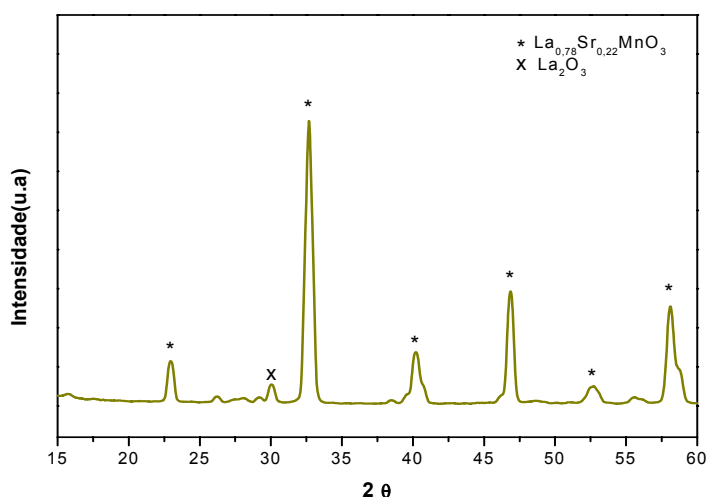


Figura 28 - Difratoograma de raios X do sistema $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$ calcinado a 1350°C .

Pode-se observar nos difratogramas apresentados nas Figuras 27 e 28 que o pico característico da estrutura perovisquita assume formas diferentes a 1000 e 1350°C . De acordo com carta padrão JCPDS 47-0444, os dois picos praticamente conjugados presentes na reflexão de Bragg em $2\theta \sim 32,5$ são pertinentes a perovisquitas com simetria romboédrica. A mudança de aspecto do pico de difração neste mesmo ângulo de reflexão deve-se a transição cristalina para simetria cúbica ou tetragonal[43]. Nesta mesma amostra, picos característicos da estrutura ortorrômbica foram detectados em $2\theta \sim 57^\circ$, sugerindo-se que nesse sistema coexista a simetria romboédrica e a ortorrômbica.

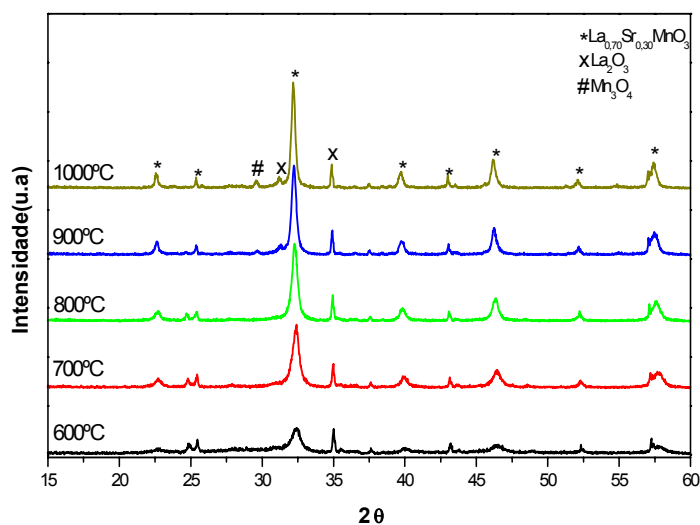


Figura 29 - Difratogramas de raios X do sistema $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$ tratados em temperaturas de 600 a 1000°C.

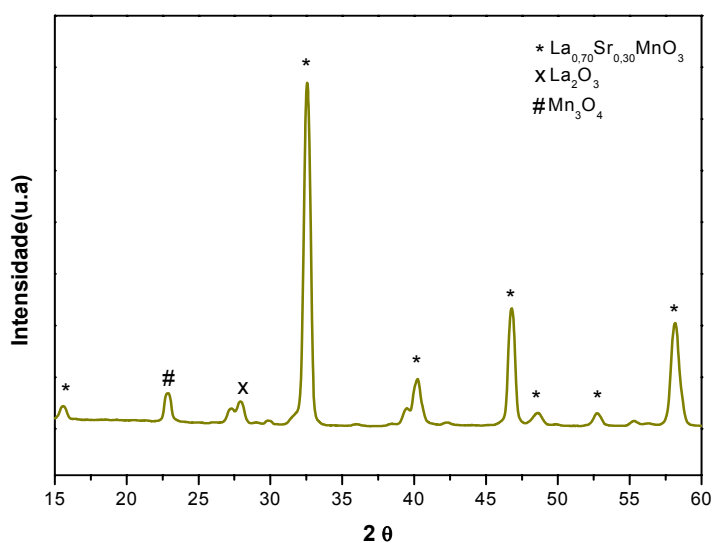


Figura 30 - Difratograma de raios X do sistema $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$ calcinado a 1350°C

Os difratogramas de raios-X para os pós de zircônia estabilizada com ítria calcinada a 500°C e 1350°C são mostrados na Figura 31. Na temperatura de 1350°C surgem dois picos nos ângulos de reflexão $2\theta = 62,48^\circ$ e $2\theta = 73,6^\circ$ indicando que a 500°C a fase não está completamente formada.

Os padrões de difração referentes a zircônia estabilizada com ítria foram idênticos àqueles relatados na literatura[76]. Uma sucinta análise através do banco

de dados JCPDS foi feita, e verificou-se que a carta que mais se adequou para o difratograma em questão foi a 48-0224. Tal carta informava que a fase do sistema era tetragonal. Essa observação associada com a informação adquirida pela análise feita por FRX, em que foi encontrado 3,2% em mol de ítria (Y_2O_3), deixa a certeza de que a estrutura cúbica (totalmente estabilizada) não foi adquirida.

Através da equação de Scherrer obteve-se o tamanho médio de cristalito para a ZEI calcinada a $500^\circ C$ e a $1350^\circ C$. Os valores foram respectivamente 3,9 nm e 117,34 nm.

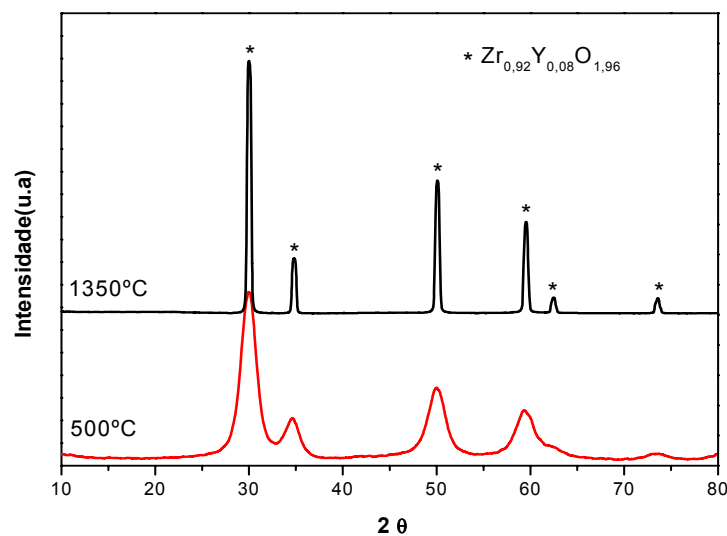


Figura 31 - Difratogramas de raios X da zircônia estabilizada com ítria (ZEI8) calcinada a $500^\circ C$ e $1350^\circ C$.

O tamanho médio de cristalito, D_{hkl} , obtido para as três composições de LSM em estudo em várias temperaturas de calcinação foi determinado aplicando a equação (12) e estão listados na Tabela 7. A representação gráfica também é ilustrada na Figura 32.

Este parâmetro aumenta com a elevação da temperatura de calcinação para todos os sistemas em estudo, sendo que dentre eles a amostra $La_{0,70}Sr_{0,30}MnO_3$ apresentou maiores valores de tamanho médio de cristalito. Tal observação permite considerar que, para o crescimento dos cristalitos, o aumento da temperatura de tratamento é promissor[86], e, mais uma vez a maior contribuição química para o sistema em questão pode estar relacionado com o manganês. Essa observação,

novamente, pode ser associada com a atividade do cátion B das perovisquitas, como também foi observado por PENA et Al[87].

A amostra $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$ apresentou valores de tamanho médio de cristais inferiores as demais composições estudadas. Este fato pode ser atribuído à oxidação dos íons Mn^{+3} e Mn^{+4} ou então pela redução das forças eletrostáticas devido ao aparecimento das vacâncias de oxigênio, fatores estes que reduzem o tamanho da célula unitária[43].

Tabela 7 - Tamanho médio de cristalito (nm) do $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$ obtidos a partir da equação de Debye-Scherrer.

Amostra/temperatura	Tamanho médio de cristalito (nm)					
	600°C	700°C	800°C	900°C	1000°C	1350°C
$\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$	17,0	20,1	23,4	24,7	31,2	32,5
$\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$	15,1	16,8	18,4	19,8	23,4	26
$\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$	18,2	22,9	24,0	25,0	34,8	35,5

Na literatura são encontrados valores médios de tamanho de cristalito na faixa de 50-90 nm para pós calcinados a 800°C sintetizados pelo método Pechini, o mesmo empregado neste trabalho[65]. Os valores de tamanho médio obtidos para a mesma temperatura de calcinação estão na faixa de 18 a 24nm, como listados na Tabela 7.

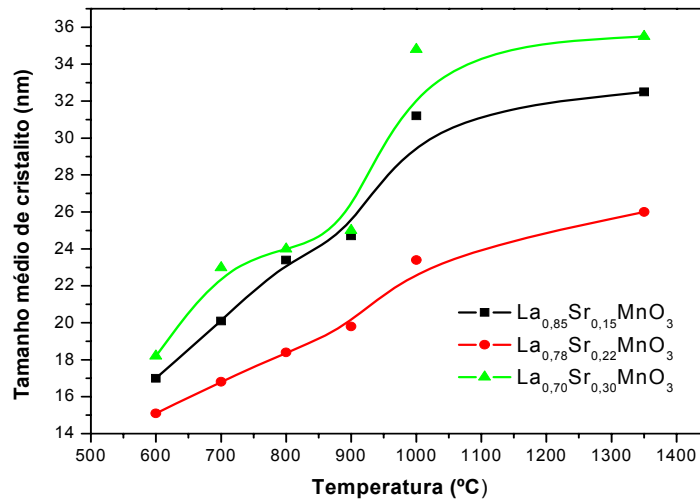


Figura 32 - Evolução do tamanho médio de cristalito com a temperatura de calcinação.

4.5 DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS

A distribuição de tamanho de partículas para os sistemas em estudo foi medida utilizando-se a técnica de granulometria a laser, após o tratamento ultrassônico em água por 120s. As manganitas de lantânio estrôncio apresentaram uma larga faixa de distribuição de tamanho de partículas, com D50 variando de 0,7 μm a 4,7 μm .

As curvas de distribuição do tamanho de partículas para as amostras calcinadas a 450°C, 700°C e 950°C apresentaram distribuição bi e trimodais como mostrado nos histogramas das figuras 33, 34 e 35. Este fato indica a presença de aglomerados nos sistemas em estudo, aparentando uma distribuição aberta mesmo após as duas etapas de moagem realizadas.

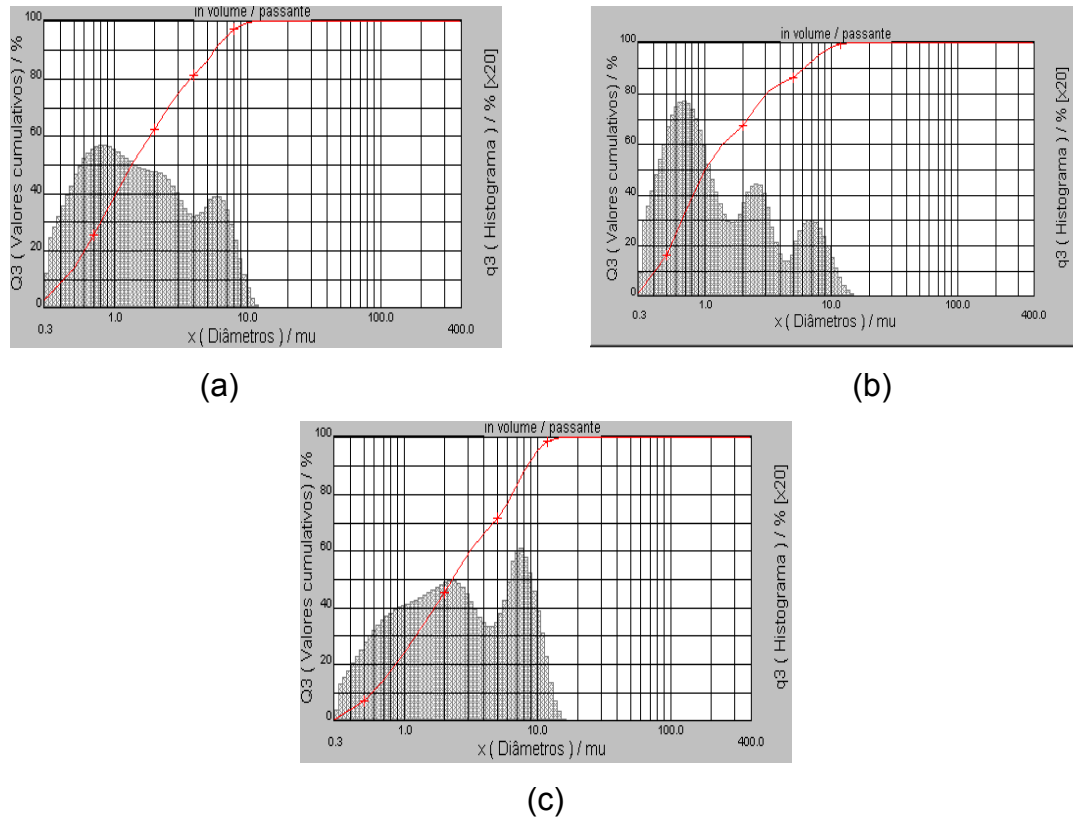
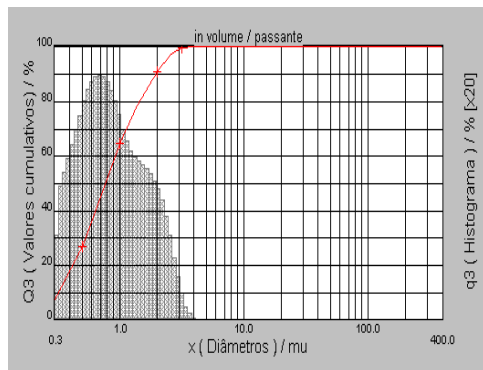
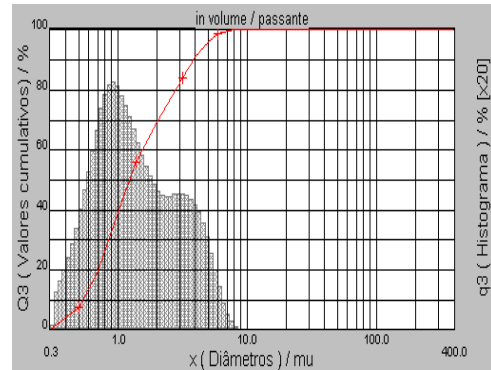


Figura 33 - Distribuição de tamanho de partículas para os sistemas calcinados a 450°C por 4 horas com razão de aquecimento de 5°C/min. (a) $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$; (b) $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$ e (c) $\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$.

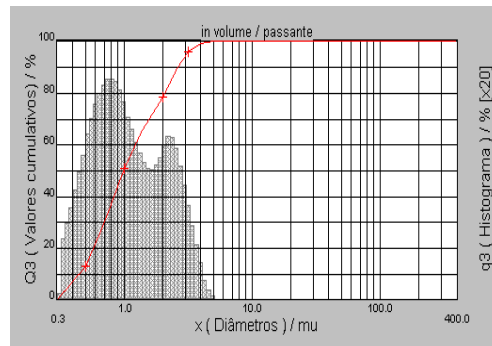
As amostras de $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ calcinadas a 700°C e $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$ calcinadas a 950°C apresentaram partículas com diâmetro inferiores a 0,3µm e D50 igual a 0,76 µm e 0,7 µm respectivamente como pode ser constatado nos histogramas das figuras 34(a) e 35(b), sendo que na primeira o processo de moagem deve ter sido mais eficaz, pois obteve-se uma faixa de distribuição de aproximadamente 1,1 µm. Essa distribuição pode ser considerada estreita, quando comparada as distribuições presentes nos histogramas das demais amostras, indicando que problemas referentes a gradientes de densidade em compactação e sinterização podem ser facilmente eliminados.



(a)



(b)



(c)

Figura 34 - Distribuição de tamanho de partículas para os sistemas calcinados a 700°C por 4 horas com razão de aquecimento de 5°C/min. (a) $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$; (b) $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$ e (c) $\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$.

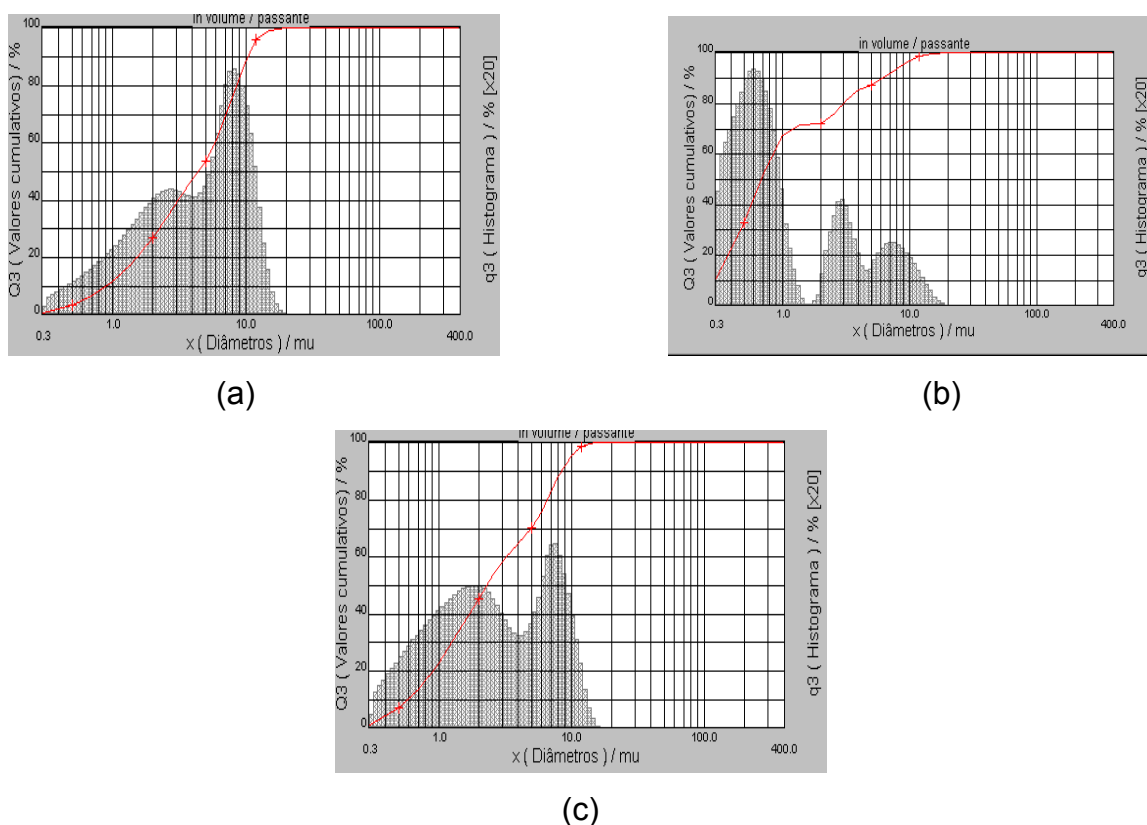


Figura 35 - Distribuição de tamanho de partículas para os sistemas calcinados a 950°C por 4 horas com razão de aquecimento de 5°C/min. (a) $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$; (b) $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$ e (c) $\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$.

O tamanho médio de partícula do sistema $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ calcinado 950°C foi o maior dentre todos os listados, enquanto que na temperatura de 450°C, o mesmo apresentou tamanho médio bastante promissor, de acordo com a Tabela 8. Isso era esperado, já que o histograma do $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ calcinado nesta mesma temperatura apresentou a maior faixa de distribuição granulométrica. Isso está de acordo com a maior distribuição granulométrica apresentada no histograma da Figura 35a.

As demais amostras apresentaram comportamento similar em todas as temperaturas de calcinação estudadas.

Tabela 8 - Tamanho médio de partícula (μm) em função da temperatura.

Amostra/temperatura	Tamanho médio de partícula (μm)		
	450°C	700°C	950°C
$\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$	0,98	1,36	4,40
$\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$	1,78	2,14	2,10
$\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$	1,32	2,30	2,31

Como pode ser visto na Figura 36 e na Tabela 8 o $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ aumenta seu tamanho médio de partícula de forma crescente com o aumento da temperatura, enquanto que para os demais sistemas a partir da temperatura de 700°C seus valores tendem a permanecer constante.

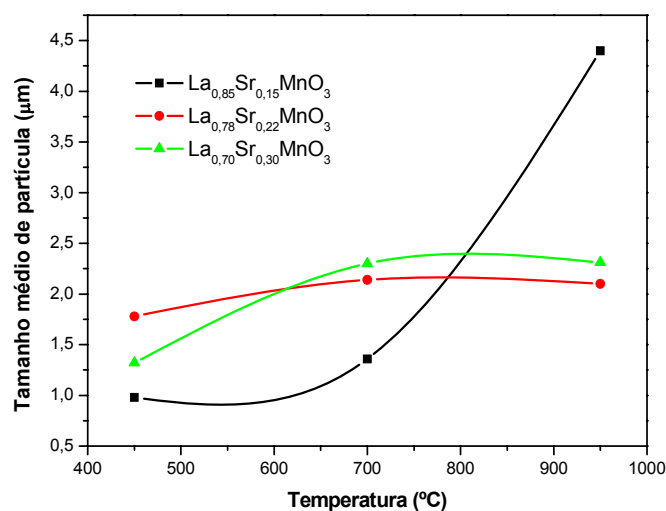


Figura 36 - Evolução do tamanho médio de partícula em μm das amostras $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,15$; $0,22$ e $0,30$) calcinadas a 450°C, 700°C e 950°C.

Os valores encontrados para o tamanho médio de partícula corroboram com as tendências da área específica, enquanto que o tamanho médio das partículas tende a aumentar com o aumento da temperatura (Figura 36), a área específica tende a diminuir com o aumento da temperatura (Figura 41a). Porém os valores de tamanho e área, para esse material em questão, não possuem uma correlação

lógica, pois o sistema que possui o menor tamanho médio de partícula não é o sistema que possui a maior área específica. Esse fato pode ser entendido pela larga ou estreita faixa granulométrica dos materiais.

O histograma dos pós de zircônia estabilizada com ítria (ZEI) submetidos às duas moagens, antes e após a calcinação, seguidos de peneiramento em malha de 200 mesh é mostrado na Figura 37.

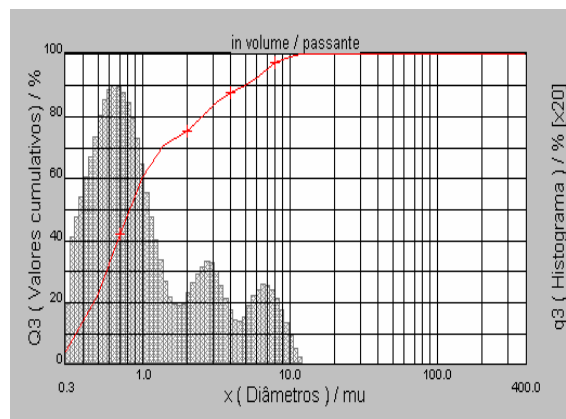


Figura 37 - Distribuição de tamanho de partículas para a zircônia estabilizada com ítria (ZEI) os sistemas calcinada a 500°C por 2 horas com razão de aquecimento de 5°C/min.

O tamanho médio de partícula obtido foi 0,80 µm com distribuição trimodal no histograma. O maior pico de concentração de partículas com diâmetro esférico equivalente é de 0,65 µm, apresentando-se como o mais largo, em relação ao de 2,90 e 6,80. Isto indica um excesso de partículas na região de finos. Este fato pode ser considerado como um indicador da presença de aglomerados remanescentes da moagem separados entre as partículas na região de grossas. O excesso de partículas na região de finos pode ter influência na estabilidade de suspensões de zircônia, caso a mesma venha a ser utilizada em processos de deposição de filmes finos.

4.6 ÁREA ESPECÍFICA / DENSIDADE APARENTE

Os valores de área específica obtidos para as amostras $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ com $x = 0,15; 0,22$ e $0,30$ calcinados a 450°C , 700°C e 950°C , juntamente com os valores de densidade aparente são listados nos gráficos das Figuras 38 a 40.

Os valores de área superficial para os sistemas calcinados a 450°C se tornaram menores à medida que se aumentou o teor de estrôncio, enquanto que a densidade aparente não apresentou comportamento linear, porém estes valores são promissores, pois estão dentro da faixa de densidade determinada para materiais de cátodo. A porcentagem de redução da área superficial específica é o equivalente a 9%, 6% e 15%, tendo como base de cálculo o valor de área superficial do $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$.

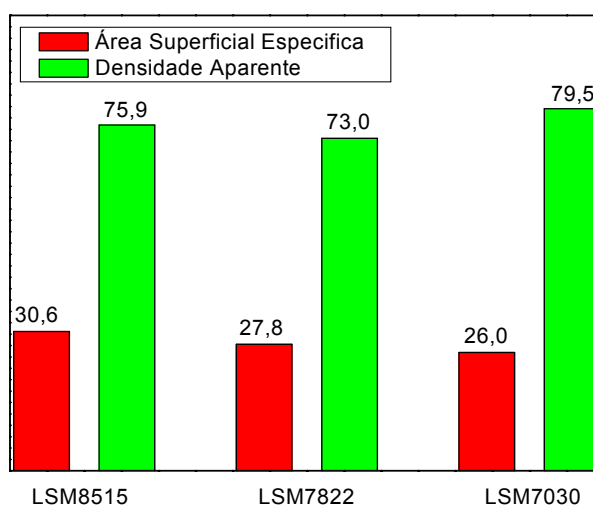


Figura 38 - Área superficial específica ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) e densidade aparente ($\text{g}.\text{cm}^3$) dos sistemas calcinados a 450°C por 4h com razão de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Na literatura valores de área específica compreendidos entre $10,2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e $25,2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ são encontrados para manganitas de lantânio e estrôncio sintetizadas pelo método Pechini[68]. Neste trabalho o menor valor de área superficial encontrado foi $14,0 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, obtido para o sistema $\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$ calcinado a 950°C

enquanto que o maior $58,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ é pertinente ao sistema $\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$ calcinado a 700°C .

Para as amostras calcinadas a 700°C a área específica aumentou com o teor de estrôncio. Os valores em porcentagem foram respectivamente 53%, 1,8% e 54%. Ainda para essa mesma temperatura, a amostra $\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$ apresentou maior densidade aparente, $82,4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, valor este incompatível para aplicações em cátodos de células a combustível[32].

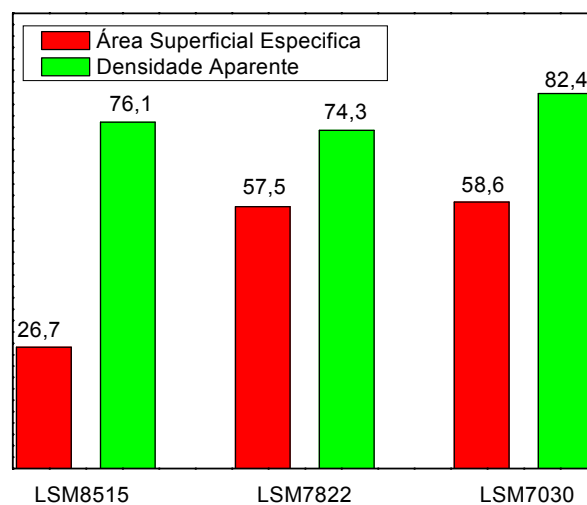


Figura 39 - Área superficial específica ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) e densidade aparente ($\text{g} \cdot \text{cm}^3$) dos sistemas $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$ calcinados a 700°C por 4h com razão de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Na Figura 40 são mostrados os valores de área específica e densidade aparente obtidos para os sistemas calcinados a 950°C .

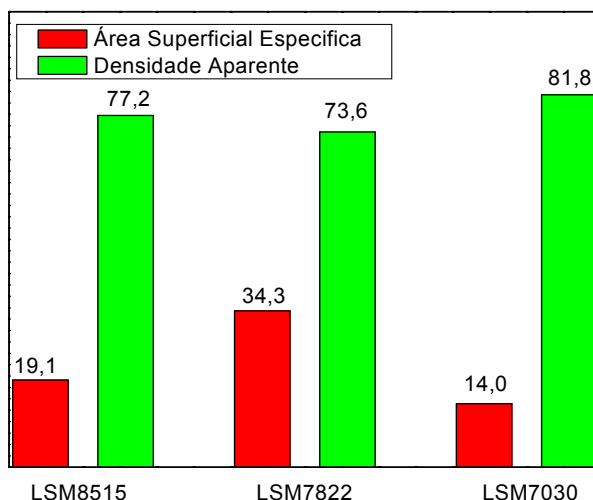


Figura 40 - Área superficial específica (m².g⁻¹) e densidade aparente (g.cm³) dos sistemas La_{0,85}Sr_{0,15}MnO₃, La_{0,78}Sr_{0,22}MnO₃ e La_{0,70}Sr_{0,30}MnO₃ calcinados a 950°C por 4h com razão de aquecimento de 5°C/min.

Para efeito de uma melhor visualização as áreas foram plotadas em gráficos em função da temperatura e em função da percentagem de estrôncio (Figuras 41). O gráfico referente à área específica em função da temperatura mostra que a maior área específica é para os sistemas La_{0,78}Sr_{0,22}MnO₃ e La_{0,70}Sr_{0,30}MnO₃ tratados a 700°C, observe também que a substituição de La por Sr na rede possui uma função crescente a 700°C (Figura 41b). Tais resultados estão de acordo com o tamanho médio de partícula, enquanto que a área superficial diminui com o aumento da temperatura de tratamento o tamanho da partícula aumenta com a mesma variável física. Essa observação pode estar relacionada com a união entre as partículas por uma possível transferência de massa do material em questão.

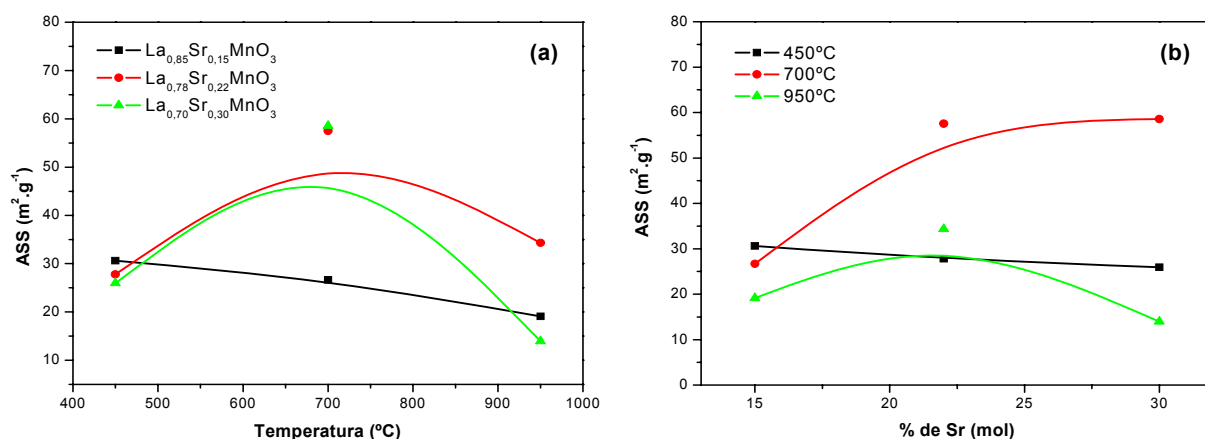


Figura 41 - Área superficial específica dos sistemas LSM ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) em função da temperatura (a) e em função da concentração de Sr (b).

Os resultados encontrados através das análises de área específica e densidade aparente não tiveram correlação direta. Ao observarmos a Figura 42a vemos que o comportamento da densidade aparente com relação à temperatura ao longo da substituição do La por Sr é semelhante. Comparando os sistemas em função da temperatura observa-se que o sistema $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$ possui a maior densidade aparente.

Ao analisar com particularidade o $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$ observa-se que seus valores de tamanho médio de cristalito (Figura 32) e densidade aparente (Figura 42b) são os mais elevados, enquanto que a área superficial específica é a mais baixa, corroborando para tal comportamento.

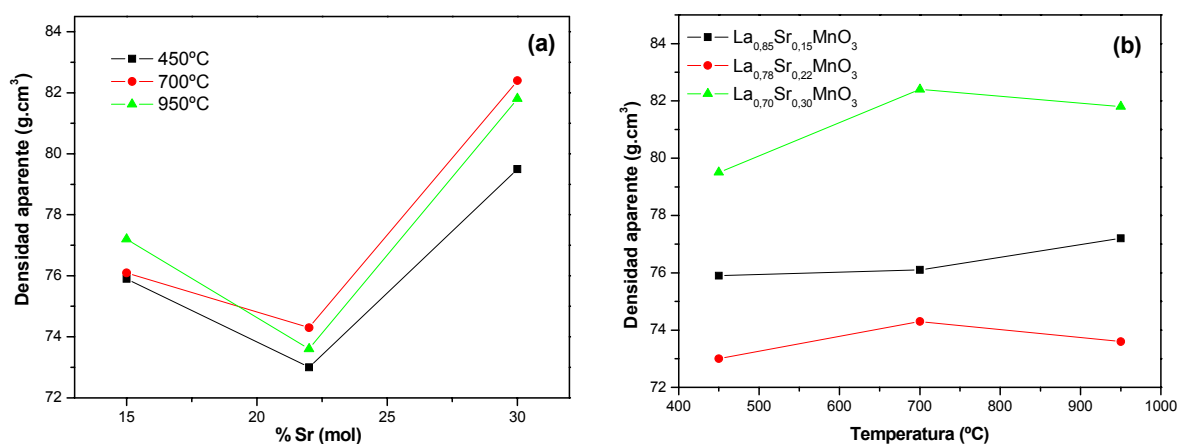


Figura 42 - Densidade aparente ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) em função da concentração de Sr dos sistemas LSM (a) e em função da temperatura (b).

A zircônia estabilizada com ítria calcinada a 500°C por duas horas obteve área superficial específica de 88,0 m².g⁻¹. Este valor é relativamente elevado para o método de síntese utilizado, quando comparado com a literatura[88].

4.7 DILATOMETRIA

As amostras de La_{1-x}Sr_xMnO₃ com x = 0,15; 0,22 e 0,30 previamente calcinadas a 450°C, compactadas e sinterizadas a 1350°C foram analisadas por dilatometria.

Uma amostra de zircônia estabilizada com ítria pré-calcinada a 500°C por 2 horas, compactada e também sinterizada a 1350°C, foi confeccionada visando-se estabelecer comparações com as três composições utilizadas para as manganitas de lantânio estrôncio.

O comportamento dilatométrico dos materiais de eletrodo e eletrólito deve ser similar, pois os mesmos devem formar uma interface, a qual é responsável pelo processo de transição eletrônica e iônica. Diferenças significativas no comportamento à dilatação destes materiais provocam a delaminação[32].

Na Figura 43 são mostradas as curvas dilatométricas para as amostras em estudo.

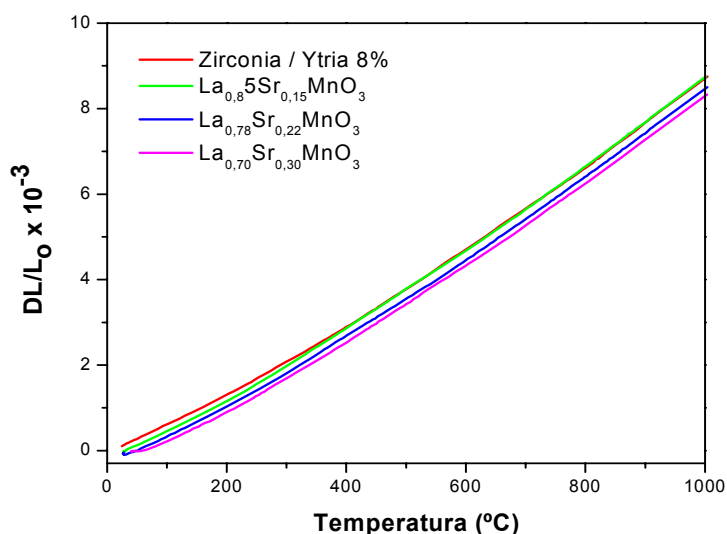


Figura 43 - Dilatação térmica das amostras sinterizadas a 1350°C por 4 horas com razão de 5°C/min.

A dilatação térmica de todas as amostras foi similar ao longo de toda a faixa de temperatura estudada. Porém, o sistema $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ foi o que apresentou maior compatibilidade com a zircônia estabilizada com ítria.

A análise dilatométrica permite que se perceba que o coeficiente linear de dilatação térmica é similar para todos os materiais estudados. É importante notar também, que a linearidade observada indica que não houve nenhuma transformação de fase com variação volumétrica no LSM e na ZEI durante o ciclo térmico estudado.

4.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

O resultado da análise de microscopia eletrônica de varredura foi obtido a partir de uma célula a combustível confeccionada pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Materiais da UFRN utilizando como o eletrólito e catodo o material (pó cerâmico) adquirido conforme as descrições anteriores desta dissertação. A confecção da célula foi através da metodologia spin coating, foi utilizado uma suspensão de álcool isopropílico e o pó cerâmico para a deposição. O pó utilizado para a confecção do catodo foi o sistema que possuía a fase $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$, tal sistema foi escolhido por apresentar coeficiente de dilatação térmica mais próximo do eletrólito zircônia estabilizada com ítria, por apresentar densidade aparente dentro da faixa de aplicação ao qual se destina e por não apresentar, de acordo com o DRX, fases secundárias. Depois da deposição por *spin coating* o material foi submetido a um tratamento térmico de 1200°C para o processo de sinterização. O anodo da célula foi composto pelos metais Ni, Zr e Y.

O resultado mostra que o eletrólito obtido com a formulação deste trabalho alcançou uma forma densa, a qual era desejada. O catodo confeccionado nesta célula com a estequiometria $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$, obteve um aspecto poroso com um volume de poro maior que o eletrólito. Observa-se que os poros do cátodo interligam-se e os poros do eletrólito não, esse aspecto morfológico é desejado para que os gases que sofrerão redução permeabilizem somente o catodo.

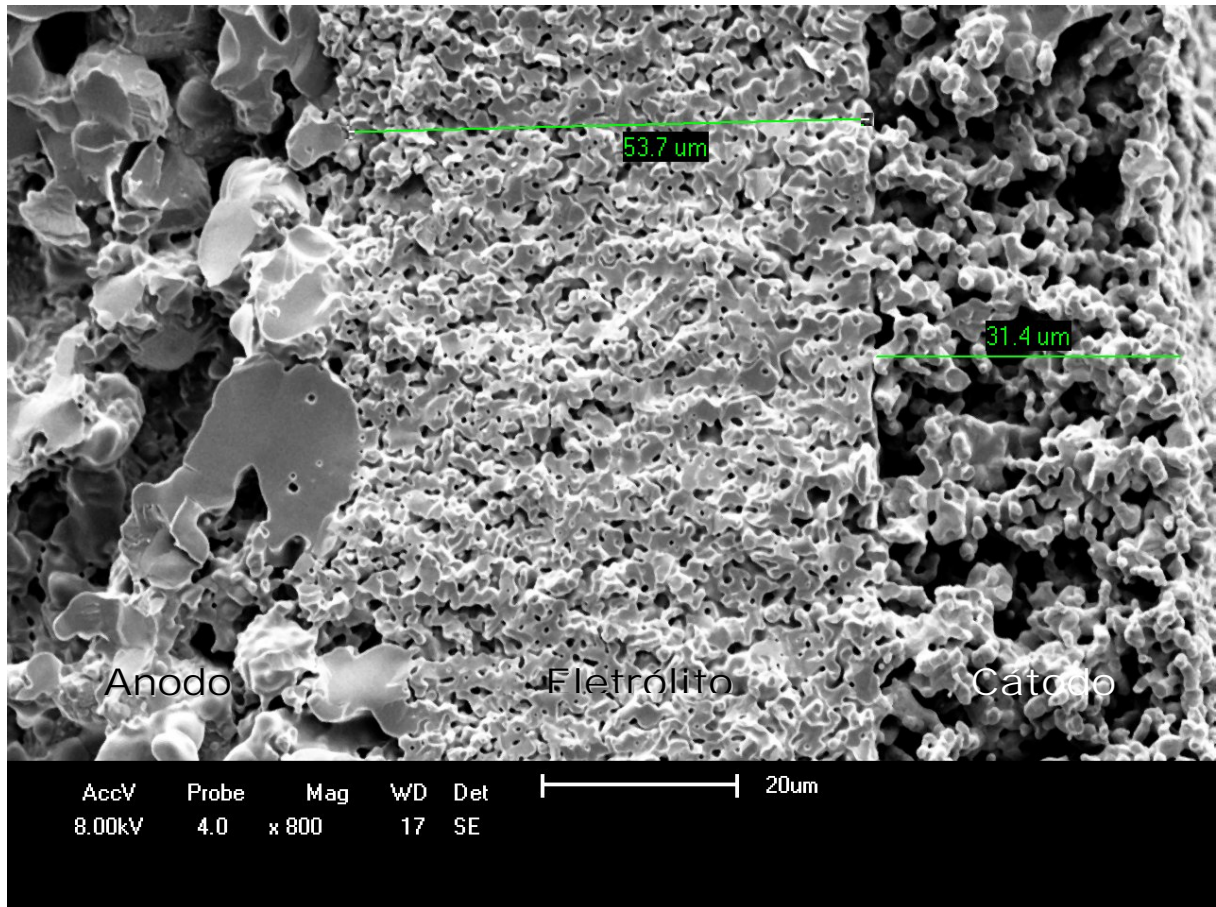


Figura 44 - Micrografia eletrônica de varredura da célula a combustível pronta com anodo/zircônia estabilizada com ítria cátodo (sistema $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$).

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

5 CONCLUSÕES

Dos sistemas estudados aquele que apresentou uma única fase foi o tratado a 1350°C, cuja forma é a seguinte: $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$.

As fases secundárias existentes nos outros sistemas sugerem que procedimentos de calcinação e sinterização sejam realizados em fornos com atmosfera inerte, eliminando os riscos associados a oxidações indesejadas provenientes da atmosfera de ar e controlando a razão de aquecimento com rampas programadas a 2,5 a 5°Cmin⁻¹.

O Mn_3O_4 presente nas amostras em estudo pode ter contribuído para o aumento do coeficiente de expansão térmica das manganitas, fato este que torna o LSM8515 (isento de Mn_3O_4) o mais compatível com a zircônia estabilizada com ítria.

A zircônia estabilizada com ítria, após análise de FRX apresentou um percentual de 3,2% de ítria na estrutura e não 8% como foi planejado. Tal resultado associado à DRX conclui que a estrutura obtida foi a tetragonal e não a cúbica, como era esperada.

O sistema $\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$ apresentou:

- Segundo TG, maior temperatura de decomposição e maior ganho de massa referente a oxidação;
- maior tamanho médio de cristalito, proveniente de alguma espécie de hábito de crescimento e;
- conseqüentemente maior densidade aparente;

A explicação mais indicada para tais acontecimentos pode estar associada com a maior quantidade de manganês na estrutura (observado por FRX), pois sabe-se que o manganês assume a posição do cátion B na perovisquita (ABO_3), onde é dada uma maior ênfase com relação a atividade catalítica.

O cátodo $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ deste trabalho apresentou maior possibilidade de aplicação para o sistema eletrólito / cátodo, por apresentar:

- Maior compatibilidade com a dilatação térmica do eletrólito;
- densidade aparente dentro da faixa de compatibilidade para aplicação em cátodos de células a combustível;
- sistema monofásico, observado por DRX;

O sistema $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ apresentou maior tamanho médio de partícula e consequentemente baixa área superficial específica se comparado com o sistema $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$ tratados a 950°C . Essa diferença pode ser corrigida com maior tempo e maior energia no processo de moagem.

Os resultados da deposição do catodo sobre a zircônia estabilizada com ítria demonstram que é possível a obtenção, em escala de laboratório, desses componentes da célula com a porosidade desejada e que a interconexão entre o catodo e o anodo e o eletrólito é exequível desde que a síntese seja bem planejada e os métodos escolhidos sejam passíveis de ajustes e correções. O método de Pechini atende perfeitamente essas prerrogativas.

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

- [1] REVISTA TN PETRÓLEO, Ano V, 200, Número 26. Disponível em: <<http://www.tnpetroleo.com.br/>>. Acesso em: 25 jul. 2004.
- [2] O CONTEXTO das energias renováveis no Brasil. Disponível em: <<http://www.crcambiente.com/documento>> . Acesso em: 17 Abr 2005.
- [3] RELATÓRIO ANUAL 2002. ANP. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 17 abr. 2005.
- [4] LEITE, M. A. H. Cogeração, Microturbinas e Células a Combustível: perspectivas para geração distribuída no Brasil. **Anais do Rio Oil & Gás 2004 Expo and Conference**. Rio de Janeiro, 2004.
- [5] Informativo tecnológico do Ctgás. Edição Nº 028/2005. Disponível em <<http://www.ctgas.com.br>> . Acesso em: 05 ago. 2005.
- [6] Anuário estatístico brasileiro do petróleo e do gás Natural. Disponível em <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 26 jun. 2005.
- [7] FLORIO, D. Z., FONSECA, F. C., MUCCILLO, E. N. S. **Cerâmica v, 50** (2004) 275-290.
- [8] TANAKA, H.; MISONO, M., **Current Opinion in Solid State & Science Materials**, (2001) 381 – 387.
- [9] SOSSINA, M. H.; **Acta Materialia**, 51 (2003) 5981-6000.
- [10] FILGUEIRAS, M. R. T., CARMO, D. C., OLIVEIRA, A. N., OLIVEIRA, R. F., SOUZA, G. B., BARROS, R. S., REISZEL, F. P. **Anais do 48º Congresso brasileiro de Cerâmica** (2004).
- [11] Electrolyte Fuel Cell Review, *Ceramics International*, 22 (1996) 257-265.
- [12] IVERS, E., WEBER, A., HERBSTTRITT, D. **Journal of the European Ceramic Society**, 21 (2001) 1805–1811
- [13] GAUDON, M., ROBERT, C. L., ANSART, F., STEVENS, P., ROUSSET, A. **Solid State Sciences**, 5 (2003) 1377–1383.
- [14] TIWARA, A., RAJEEV, K. P., NARAYAN, J. **Solid State Communications**, 121 (2002) 357 – 361.
- [15] HARRIS, D. C., HEWSTON, T. **Thermochimica Acta**, 148 (1989) 219-227.
- [16] PASQUEZ, V. C., KUGLLER, P., LÓPEZ, Q. M. A. **Journal Materials Research**, 13 (1998)451 – 456.

- [17] FRAND, G., BOHNKE, O., LACORRE, P., FOURQUET, J. L. **Journal Solid State Chemistry**, 120 (1995) 157 – 163.
- [18] TIWARI, A., RAJEEV, K. P., NARAYAN, J. **Solid State Communications**, 135 (2003) 357 – 361.
- [19] SUO, H., WU, F., WANG, Q., LIU, G., QIU, F., XU, B., ZHAO, M. **Sensors and Actuators**, 45 (1997) 245 – 249.
- [20] Anuário estatístico 2004. Agência Nacional do Petróleo, Disponível em: <www.anp.gov.br/conheca/anuario_2005.asp>. Acessado em: 12 fevereiro, 2006.
- [21] SANTOS, E. M., ZAMALLOA, G. C., VILLANUEVA, L. D., FAGÁ, M. T. W. **Gás Natural: Estratégias para uma energia nova no Brasil**. São Paulo: Annablume, 2002.
- [22] HAILE, S. M. **Fuel cell materials and components, Ac. Mater**, 51 (2003) 5981-6000.
- [23] ZHU, W. Z., DEEVI, S. C. **A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells, Mat. Sci. and Eng. A**, 362 (2003) 228-239.
- [24] Protocolo de Kyoto. Disponível em <[http:// www.mct.gov.br/clima/quioto](http://www.mct.gov.br/clima/quioto)>. Acesso em 16 de fevereiro de 2005.
- [25] Fiscalização. Disponível em <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em 30 de dezembro de 2004.
- [26] HAMMOND, L. A., METZ D. W., MAUGH H. T. **O futuro energético do mundo**, 1975, editora: ZAHAR.
- [27] Principais tecnologias. Disponível em <<http://www.portalcac.com.br>>. Acesso em 18 de janeiro de 2005.
- [28] Instalações de células a combustível, disponível em <[http:// www.fuelcells.org](http://www.fuelcells.org)>. Acesso em 25 de agosto de 2004.
- [29] **Fuel cell Handbook, Science applications International Corporation**, (2000) Eg & Services.
- [30] WRIGHT, S. E. **Renewable Energy**, 29 (2004) 179–195.
- [31] STAMBOULI A. B., TRAVERSA, E. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 6 (2002) 433–455.
- [32] SUBHASH, C., SINGHAL, A., KENDALL, K. **High Temperature Solid Oxide Fuel Cells**, (2003) Elsevier.

- [33] ELLEN I., WEBER, A. **Journal of the European Ceramic Society**, 21 (2001) 1805–1811.
- [34] DICKS, L., A. **Journal of power Sources**, 71 (1998) 111-122.
- [35] DEEVI, S. C. **Materials Science and Engineering**, 348 (2003) 227-243
- [36] WEN, T. L., WANG, D., CHEN, M., and et al. **Solid State Ionics**, 148 (2002) 513– 519
- [37] SINGHAL, S. C. **Solid State Ionics**, 135 (2000) 305-313.
- [38] Mori, M., SAMMES, N. M., SUDA, E., TAKEDA, Y. **Solid State Ionics**, 497 (2003) 1-15.
- [39] SIMNER, S. P., BONNETT, J. F., CANFIELD, N. L., MEINHARDT, K. D., SHELTON, J. P., SPRENKLE, V. L., STEVENSON, J. W. **Journal of power sources**, (2003).
- [40] PETERS R., RIENSCHKE, E., CREMER, P. **Journal of Power Sources**, 86 (2000) 432–441.
- [41] SONG, C. **Catalysis Today**, 77 (2002) 17–49.
- [42] MAGRASO, A., CALLEJA, A., CAPDEVILA, X. G. **Solid State Ionics**, 166 (2004) 359–364.
- [43] GAUDON, M., LABERTY-ROBERT, C., ANSART, F., STEVENS, P., ROUSSET, A. **Journal Solid State Sciences**, 4 (2002) 125–133.
- [44] HAN, Y. S., KIM H. G. **Journal of Power Sources**, 88 (2000) 161–168
- [45] SIMÕES A. Z., ZAGHETE M. A., STOJANOVIC B. D., RICCARDI C. S., RIES A., GONZALES A. H., VARELA J. A. **Materials Letters**, 57 (2003) 2333– 2339.
- [46] LIN, S. P., FUNG, K. Z., HON, Y. M., HON, M. H. **Journal of Crystal Growth**, 226 (2001) 148–157.
- [47] DELL'AGLI, G., MASCOLO, G. **Journal of the European Ceramic Society**, 24 (2004) 915–918.
- [48] CHEN, X., J., KHOR, K. A., CHAN, S. H., YU, L. G. **Materials Science and Engineering**, A341 (2003) 43-48.
- [49] COMBEMALE, L., CABOCHE, G., STUERGA, D., CHAUMONT, D. **Materials Research Bulletin**, 40 (2005) 529–536.
- [50] SONGLI L., RUISONG G., JINYOU L., YURU C., WENXI L. **Ceramics International**, 29 (2003) 883–886.

- [51] STOJANOVIC, B. D., et all. **Ceramics International**, 26 (2000) 625 – 630.
- [52] WOODWARD P.M., **Octahedral tilting in perovskites. I. Geometrical considerations. Acta Cryst**, 53:32 (1997).
- [53] PINHEIRO C. D., **Estudos Mecanico-Quantico de Compostos com Propriedades Luminescente**. 2003, 129 f. Tese (Doutorado em Quimica) – Programa de para pos-Graduação em Quimica, Universidade de São Carlso, São Paulo.
- [54] PEREZ O. A. G., **Estudos Estruturais a baixas temperaturas em composto de Estrutura perovisquita**. 2000, 181p. Tese (Doutorado em Fisica) , Universidade estadual de campinas (Ucamp), São Paulo.
- [55] VAN ROOSAMALEN, J. A. M. HUIJSMANS, J. P. P. **Solid State Ionics**, 66 (1993) 279.
- [56] MELO, D. M. A., et all. **Chemical Physics**, 322 (2006) 477-484.
- [57] BADWAL, S., FORGER, K. **Materials Forum** 21 (1997) 187.
- [58] Crystals Structure. Disponível em <<http://wb.chem.lsu.edu>>. Acesso em 25 de maio de 2005.
- [59] Crystals Structure. Disponível em <<http://www.psigate.ac.uk>>. Acesso em 25 de maio de 2005.
- [60] BADWAL, S., P. FORGER, K. **Materials Fórum**, 21 (1997) 187.
- [61] STUBICAN, V. S., HELLMANN, J. R. **Advances In Ceramics**, 3 (1981).
- [62] FLORIO, D. Z. **Estudos de Sinterização e de Envelhecimento Térmico de cerâmicas de Zircônia – Ítria por Espectroscopia de Impedância**.1998. 119 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [63] KROGER, R. A. **The chemistry of imperfect Crystals**, Amsterdam. Netherlands, vol 2 (1974).
- [64] GAUDON, M., ANSART, F., STEVENS, P. **Solid State Sciences**, 5 (2003) 1377–1383.
- [65] PECHINI, M. P. **U. S. Patent** 3330697, 1967.
- [66] ANDRADE, I. M., NASAR, M. C., NASAR, R. S. **Caracterização Físico-Química do Pó de Zircônia Estabilizada com o uso do Método Pechini**, (2003).
- [67] DOUGLAS, A., SKOOG, F., TYMOTLY, J. H. **Princípios de Análise Instrumental**. 5, ed. Porto Alegre: Bookman (2002).

- [68] CAVALHEIRO, E. T. G., IONASHIRO, M. **Química Nova**, 18 (1995) 305-307.
- [69] BROWN, M. E. **Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications** London: Chapman and Hall (1998).
- [70] BRITO, M. S. L. **Síntese, caracterização, estrutural e magnética dos sistemas $\text{Co}_{7-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_2\text{O}_{12}$** , Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB (2003).
- [71] TARTE, P., et all. **Vibrational spectroscopy and solid state chemistry**, Solid State Ionics, 42 (1990) 177-196.
- [72] KAKIRANA, M., ARIMA, M. **Spectroscopic characterization of precursors used in the Pechini-type polymerizable complex processing of barium titanate**, Chem. Mater, 11 (2000) 438-450.
- [73] FALCON, H., GOETA, A. E. T. G., CARBONIO, R. E. **Journal Solid State Chemistry**, 133 (1997) 379 -385.
- [74] VASQUEZ, C., et all. **Journal Materials Research**, 13 (1998) 451–456.
- [75] TAGLIERI, G., TERSIGNI, M., VILLA, P.L., MONDELLI, C. **International Journal of Inorganic Materials**, 1 (1999) 103–110.
- [76] GOMES, U. U. **Tecnologia dos pós: fundamentos e aplicações**. Natal: UNIVERSITÁRIA, (1993).
- [77] ETTRE, L.S., LEWIS, P.A. **Pigment Surfaces**. IN: **Pigment Handbook**. Ed. Ohio, Wiley-Interscience publication, (1987) p. 139-153.
- [78] PADILHA, A. F., AMBROZIO FILHO, F. **Técnica de Análise Micro-estrutural**. O-hemus, São Paulo, (1985).
- [79] SOUZA M. A.F. **Síntese e caracterização do sistema $\text{Sr}_{1-y}\text{Co}_{x+y}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($x, y = 0$ a $0,2$) para pigmentos cerâmicos**, dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB (2004).
- [80] MARTINELLI D. M. H. **Síntese e caracterização de catalisadores de LaNiO_3 suportados e não suportados em Al_2O_3 e ZrO_2 para a reforma a vapor do metano**, dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, UFRN (2007).
- [81] GHOSH, A., et all. **Scripta Materialia**, 52 (2005) 1305–1309.
- [82] NAKAMOTO K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**, Willey and Sons, New York, (1986).
- [83] KUZNETSOVA T., et all. **React.Kinet.Catal.Lett.**, 86 (2005) 249-256.

- [84] GOMES D.K.S. **Efeito da substituição do Ni pelo Mn nas propriedades técnicas e estruturais da perovisquita $\text{LaNi}_{1-y}\text{Mn}_x\text{O}_{3+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$)**, dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, UFRN (2005).
- [85] FERNANDES, J. D. G. **Materials Letters** 53 (2002) 122–125.
- [86] SOUZA, M. A. F. **Materials Letters** 59 (2005) 549– 553.
- [87] PENA, M. A. **Perovskitas ACoO_3 . Papel dei Cátion en las Propiedades Catalíticas y de Superfície**, tese de doutorado, Universidad Complutense de Madrid, (1990).
- [88] LABERTY-ROBERT, C., et all. **Materials Research Bulletin** 36 (2001) 2083–2101.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)