

Pós de manganito de lantânio dopado com estrôncio utilizado como catodo em células a combustível de óxido sólido

STRONTIUM-DOPED LANTHANUM MANGANITE POWDERS USED AS CATHODE IN SOLID OXIDE FUEL CELLS

Rubens Chiba
Reinaldo Azevedo Vargas
Marco Andreoli
Emília Satoshi Miyamaru Seo
Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais - CCTM
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN /
Universidade de São Paulo - USP

RESUMO

Atualmente, o manganito de lantânio dopado com estrôncio (LSM - $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$) é um dos mais comuns materiais catódicos mais comuns utilizados em células a combustível de óxido sólido (CaCOS). A dopagem com estrôncio aumenta a condutividade elétrica do material, além de apresentar um excelente desempenho eletroquímico, estabilidade e compatibilidade química e térmica relativamente boa com o eletrólito sólido de zircônia estabilizada com ítria (YSZ - $\text{ZrO}_2 / \text{Y}_2\text{O}_3$). Neste trabalho, é apresentada uma contribuição ao estudo de síntese dos pós de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ com concentrações a 15 e 50 % mol de estrôncio pela técnica dos citratos é apresentada. Nesta síntese, adotaram-se diferentes concentrações do dopante para identificação da melhor composição desse material como catodo das CaCOS. As resinas foram caracterizadas por análise termogravimétrica (ATG) e análise térmica diferencial (ATD); e os pós sintetizados foram caracterizados por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), absorção gasosa (LECO), granulometria por espalhamento de feixe de laser (CILAS), adsorção gasosa (BET), picnometria por gás hélio, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difratometria de raios X (DRX). As características adequadas desses pós foram avaliadas visando à utilização na preparação de suspensões catódicas de filmes finos das CaCOS.

PALAVRAS-CHAVE

células a combustível de óxido sólido, manganito de lantânio dopado com estrôncio, catodo, técnica dos citratos.

ABSTRACT

Nowadays, the strontium-doped lanthanum manganite (LSM - $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$) is one of the most common cathodic materials used in the solid oxide fuel cells (SOFC). The dopant strontium increases the electronic conductivity of the material, besides presenting an excellent electrochemical performance, relatively good chemical and thermal stability and compatibility with solid electrolyte of yttria stabilized zirconia (YSZ - $\text{ZrO}_2 / \text{Y}_2\text{O}_3$). In this work, a contribution to the study of synthesis of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ with 15 and 50 mol % strontium concentrations by the citrate technique is presented. In this synthesis, it was adopted different concentrations of dopant for identification of the best composition of this material as cathode of SOFC. The resins have been characterized by Thermal Gravimetric Analysis (TGA) and Thermal Differential Analysis (TDA); and the powders have been characterized by Gas Absorption (LECO), X Ray Fluorescence Spectroscopy (XRF), Granulometry by Laser Scattering (CILAS), Gas Adsorption (BET), Picnometry by Gas Helium, Scanning Electron Microscopy (SEM), X Ray Diffractometry (XRD) and Dilatometry. The adequate characteristics of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ have been evaluated aiming at the use in

the preparation of cathodic suspensions for fine films of the SOFC.

KEY-WORDS

Solid Oxide Fuel Cells, Strontium-Doped Lanthanum Manganite, Cathode, Citratetechnique.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, os problemas ambientais como a falta de energia e a poluição do ar vêm aumentando mundialmente. Neste sentido, as pesquisas vêm sendo desenvolvidas para solucionar esses problemas, desafiando as novas tecnologias que envolvam processos de geração e distribuição de energia, associados a baixo impacto ambiental. Nesse cenário, podem-se destacar as células a combustível (CGEE, 2002).

As células a combustível (CaC) são dispositivos que convertem diretamente a energia de reações químicas em água e em energias elétrica e térmica. Essa conversão ocorre por meio de reações de oxidações e reduções eletroquímicas do combustível com o oxigênio, e a sua eficiência de conversão não está limitada pelo Ciclo de Carnot, pois ocorrem diretamente, sem a necessidade da produção intermediária de energia térmica.

As vantagens das CaC em relação a outros dispositivos conversores de energia são a elevada eficiência de conversão (40 a 60 %), possibilidade de construção modular, baixa emissão de poluentes, baixo nível de ruídos, produção simultânea de energia elétrica e térmica e baixa restrição quanto à localização (Minh, 1993 e Fuller, 1997).

Para fabricação de uma CaC são necessários 4 componentes básicos: anodo, catodo, eletrólito e interconector. Esses componentes possuem funções distintas, apresentando para cada uma, propriedades particulares e específicas, sendo, portanto, importante estudá-los individualmente.

As células a combustível são classificadas de acordo com o tipo de eletrólito e, conseqüentemente, a temperatura de operação é uma variável determinante (Kordesch & Simader, 1996; Jorgensen, 2001 e Linardi et al., 2002). Em particular, as células a combustível de óxido sólido (CaCOS) têm vantagens como alta eficiência (cinética favorável) e reforma interna na célula. Por isso são, de grande importância na aplicação em unidades estacionárias e em cogeração de eletricidade/calor. Entretanto, ainda apresentam desafios com

relação à compatibilidade de materiais e estabilidade química entre os componentes que as constituem como uma célula unitária.

A aplicação das CaCOS em demonstrações significativas tem atestado a viabilidade em unidades estacionárias na faixa de dezenas de KW a alguns MW de potência em hospitais, condomínios residenciais, repartições públicas e outros (Minh, 1993 e Fuller, 1997). Devido a sua alta temperatura de operação (800 a 1000 °C), o processo gera também certa quantidade de energia térmica e vapor d'água condensado. O calor liberado, como o vapor d'água, pode ser reaproveitado no processo de geração de energia em turbina a gás, aumentando seu rendimento global acima de 80% (RISO, 2002).

O estado da arte dos componentes de uma CaCOS de alta temperatura são zircônia estabilizada com ítria (ZrO_2/Y_2O_3 - YSZ) como eletrólito, manganito de lantânio dopado com estrôncio ($La_{1-x}Sr_xMnO_3$ - LSM) como catodo e *cermet* de zircônia - ítria - níquel ($ZrO_2/Y_2O_3/Ni$ - YSZ/Ni) como anodo e cromito de lantânio dopado como interconector ($LaCrO_3$ - LC) (Tiffée et al., 2001 e Minh, 2004).

O estudo e o desenvolvimento do material catódico cerâmico da CaCOS, $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, de estrutura perovskita distorcida tem mostrado que este composto é bastante viável para ser utilizado como material catódico, pois exibe boa estabilidade química e térmica, alta atividade catalítica na redução do oxigênio, coeficiente de expansão térmica razoavelmente similar ao eletrólito sólido e alta condutividade elétrica, obtida com o aumento de formação de cátions Mn^{4+} e pela substituição de cátions La^{3+} por cátions Sr^{2+} (Minh, 1993, e Yamamoto, 2000).

A literatura técnica mostra diferentes rotas de síntese para obtenção de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (Aruna et al., 1997 e Ioroi et al., 1998) e bem como verificou que as concentrações molares de estrôncio mais estudadas foram os valores de $x = 0,20$; $0,30$ e $0,40$ (Tanasescu et al., 1997 e Zhang et al., 2000).

Nesse sentido, no presente trabalho é dada a ênfase na síntese do material catódico de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ para valores de $x = 0,15$ e $0,50$ (15 e 50% em mol de Sr), utilizando-se a técnica dos citratos (ou de mistura líquida), derivada do método Pechini. Pretende-se que este trabalho contribua para o desenvolvimento tecnológico do processo de obtenção do material catódico com características adequadas para uso em CaCOS e bem como para o avanço da tecnologia de

energia renovável no âmbito nacional.

MATERIAIS E MÉTODOS

Nos experimentos para obtenção do manganito de lantânio dopado com estrôncio a partir da técnica dos citratos, empregam-se as seguintes matérias-primas: nitrato de lantânio hexahidratado, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, com 99,99 % de pureza (Aldrich); nitrato de estrôncio, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, com 99,93 % de pureza (Aldrich); nitrato de manganês tetra hidratado, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, com 99,99 % de pureza (Aldrich); ácido cítrico, $\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3$, P.A.. (Merck); e etileno glicol, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, P.A. (Merck).

Os compostos de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ foram sintetizados pela técnica dos citratos e, posteriormente, caracterizados por diferentes técnicas de análise, como apresenta o fluxograma na Figura 1.

Os nitratos de estrôncio, manganês e de lantânio, nas proporções requeridas, são dissolvidos, individual-

mente, em 10 mL de água destilada. O ácido cítrico e etileno glicol na proporção 60:40 (Lessing, 1989) em peso são misturados em um béquer e mantidos sob agitação e aquecimento a 60 °C. As soluções individuais de cada precursor são adicionadas à solução de ácido cítrico mais etileno glicol sob agitação e aquecimento à temperatura entre 80 e 110 °C. Nessa fase, a água é evaporada até a obtenção de um líquido viscoso. O nitrato na forma de NO_2 é inicialmente evaporado, ocorrendo uma poliesterificação, fixando e distribuindo os cátions ao longo da cadeia orgânica e obtendo-se uma resina (gel polimérico) de cor marrom. A etapa seguinte consiste na evaporação do nitrato residual e a de transformação da resina em pó de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, calcinando o material resinoso à temperatura de 300 °C por 4 horas e, posteriormente, a 1100 °C ao ar por 24 horas para uma síntese completa da reação e eliminação do carbono residual.

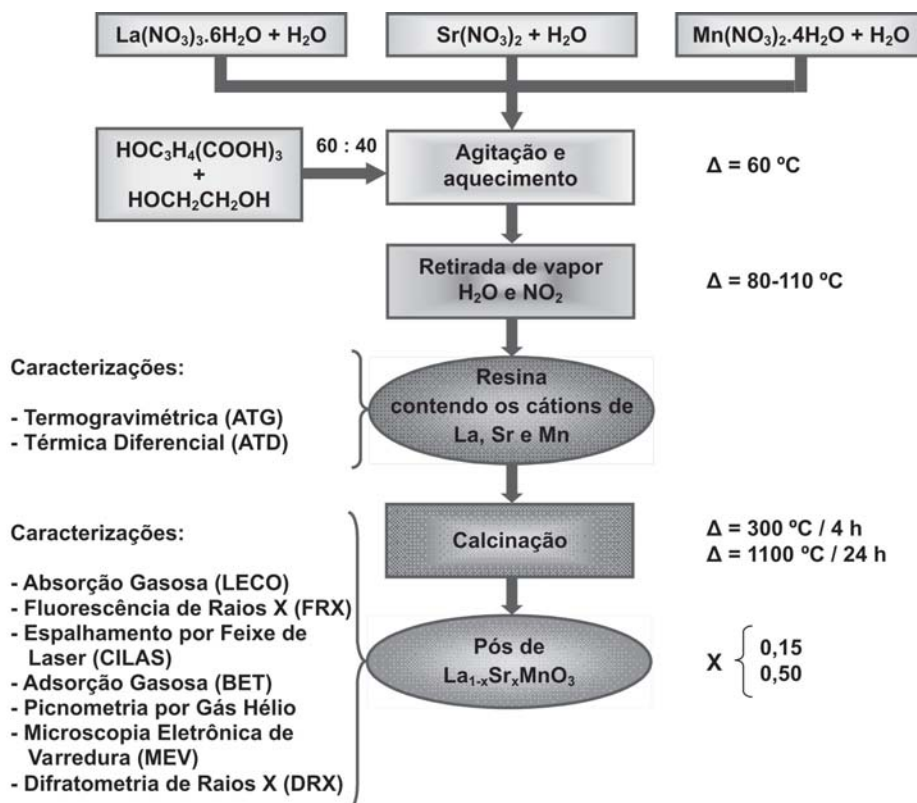


Figura 1 - Seqüência experimental para preparação e caracterização de pós de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

Os pós de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ foram sintetizados com diferentes concentrações de estrôncio. Os experimentos estão direcionados para obtenção de compostos para x iguais a 15 e 50 % em mol de Sr.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para análise termogravimétrica (ATG) e análise térmica diferencial (ATD), avaliaram-se os compostos voláteis da reação. Partiu-se da amostra $\text{La}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{MnO}_3$ (LSM 50) constituída de resina previamente seca a 90 °C.

Os resultados apresentados na ATG (Figura 2), mostram o processo de decomposição em duas regiões bem distintas para temperaturas até 1000 °C, sendo que:

Ø Na faixa de temperatura de 25 a ~190 °C, não há variação de perda de massa. Tal resultado pode estar, possivelmente, relacionado com a calibração do instrumento de medida. Entretanto, nessa faixa de temperatura, experimentalmente observou-se uma ligeira perda de massa de vapor d'água e início da liberação de íons NO_2^- ;

Ø De ~190 a ~510 °C, uma perda acentuada de 62,7 % em massa constituída da liberação de íons NO_2^- e de carbono na forma de CO_2 . Nessa fase há formação de resina polimérica composta de elementos La, Sr, Mn, C, H e O;

Ø De ~510 a ~630 °C, correspondente à perda de 2,2 % em massa, resultante da quebra de polímero e liberação do carbono residual na forma de CO_2 ;

Ø A partir de 630 °C, o composto mostrou-se estável.

Na transformação dos nitratos correspondente ao LSM 50, houve perda de massa total em torno de 64,9 % em peso na faixa de 190 a 630 °C.

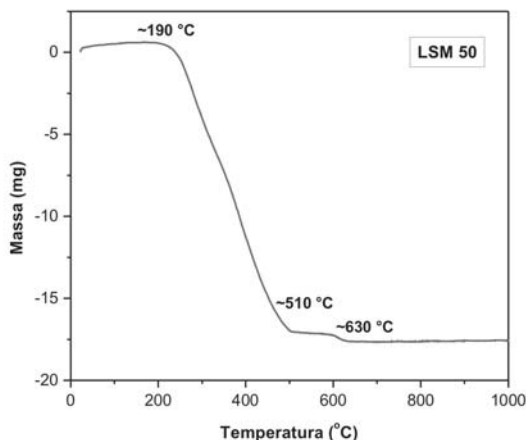


Figura 2 - Curva da ATG para LSM 50 na forma de gel polimérico.

Na análise térmica diferencial (ATD) realizada para essa amostra (Figura 3), na faixa de temperatura de ~130 a ~270 °C ocorre a variação de energia liberada, devido à vaporização dos nitratos provenientes dos precursores, à combustão da matéria orgânica e à liberação do gás CO_2 . E, conseqüentemente, na faixa de temperatura de ~270 a ~530 °C, ocorre à formação da fase manganita (Lessing, 1989), com a cristalização do material na temperatura de ~440 °C, apresentado como pico exotérmico mais intenso na curva de ATD.

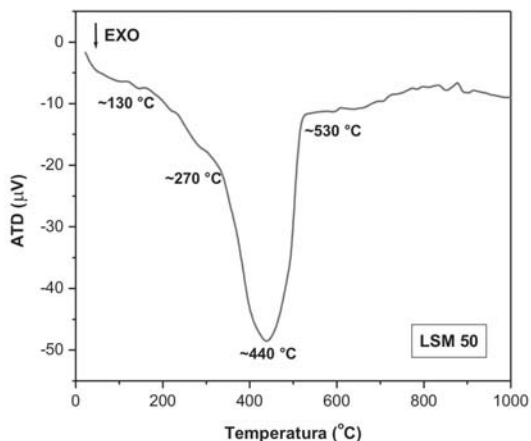


Figura 3 - Curva da ATD para LSM 50 na forma de gel polimérico.

Na análise de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), as amostras $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ (LSM 15) e $\text{La}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{MnO}_3$ (LSM 50) apresentaram os teores dos elementos em percentagem massa, e por meio de cálculos, obtiveram-se os valores em percentagem molar para os compostos de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, como mostra a Tabela 1.

Tabela 1 - Composição química de LSM 15 e LSM 50 obtida pela análise FRX.

Samples	Elements (mass %)	Compounds
LSM 15	La = 49.52 ± 0.02 Sr = 7.15 ± 0.04 MnO ₃ = 43.33 ± 0.06	$\text{La}_{0,81}\text{Sr}_{0,19}\text{MnO}_3$
LSM 50	La = 30.2 ± 0.1 Sr = 23.70 ± 0.05 MnO ₃ = 46.1 ± 0.1	$\text{La}_{0,45}\text{Sr}_{0,55}\text{MnO}_3$

Os valores das concentrações dos elementos constituintes das amostras calculados estequiometricamente antes da reação estão próximos aos determinados e obtidos por esta análise.

Para análise do carbono residual nas amostras pro-

veniente da adição de ácido cítrico e etileno glicol como reagentes da reação, utilizou-se a técnica de cromatografia de absorção gasosa.

Os resultados são mostrados na Tabela 2, em porcentagem das quantidades de carbono residuais contidas nas amostras LSM 15 e LSM 50, após calcinação a 1100 °C por 12 e 24 horas.

Tabela 2 - Quantidade residual de carbono presente nas amostras LSM 15 e LSM 50 após calcinação a 1100 °C / 12 e 24 h.

Samples	%C after calcination the 1,100 °C	
	12 h	24 h
LSM 15	0.0544 ± 0.0001	0.0446 ± 0.0001
LSM 50	0.0724 ± 0.0001	0.0593 ± 0.0001

Segundo (Baythoun & Sale, 1982), temperaturas superiores a 1000 °C são necessárias para remover carbono do produto, pois em temperaturas mais baixas de calcinação, observa-se a presença de carbono na forma de carbonatos ou carbono livre resultante da decomposição do citrato. Conforme esses autores, abaixo dessa temperatura, há uma forte influência do tempo de calcinação.

Os resultados da calcinação a 1100 °C por 12 e 24 horas, conforme os dados da Tabela 2, apresentam valores bastante próximos de teor de carbono residual e observou-se que a remoção do carbono não é influenciado pelo tempo de calcinação nessa temperatura adotada. Os teores de carbono residuais a 1100 °C / 24 h mostraram-se abaixo da temperatura de 1400 °C / 4 h utilizado por (Baythoun & Sale, 1982).

Na análise granulométrica por espalhamento de feixe de laser, o diâmetro médio equivalente por massa acumulada é apresentado na Figura 4.

Os resultados obtidos mostram que para a amostra LSM 15 (sem a moagem após a calcinação) foi identificado um diâmetro médio equivalente de 0,68 mm e para LSM 50 (com a moagem de 4 h da amostra calcinada) foi de 0,88 mm. Tais granulometrias obtidas são adequadas para o processamento cerâmico dos pós, conforme a literatura. Entretanto, para a amostra LSM 50 calcinada realizou-se moagem dos pós, devido a essa amostra apresentar um diâmetro médio de partículas de 4,27 mm e, conseqüentemente, dificultando

a etapa de processamento de pós.

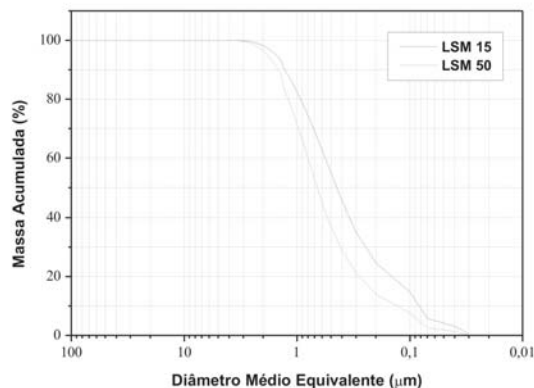


Figura 4 - Curvas de distribuição granulométrica dos pós LSM 15 e LSM 50.

Na análise de adsorção gasosa (BET), os valores das áreas superficiais específicas das amostras estão apresentados na Tabela 3. Os pós submetidos para esta análise foram calcinados a 1100 °C por 24 horas e submetidos à moagem em moinho atritor por 4 horas (para amostra LSM 50).

O diâmetro médio de partícula (D) foi possível ser calculado, usando-se os valores da área superficial específica (S) e a densidade teórica (ρ) do material calculado, por meio dos parâmetros de rede disponíveis em microfichas JCPDS desses materiais. Os resultados são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Área superficial específica, densidade teórica e diâmetro médio de partículas das amostras LSM 15 e LSM 50.

Amostras	S (m ² /g)	ρ (g/cm ³)	D (µm)
LSM 15	4,27 ± 0,05	6,59	0,21
LSM 50	3,32 ± 0,02	6,08	0,30

O valor do diâmetro médio de partículas para amostra LSM 15, apresentado na Tabela 3, é menor do que o da amostra LSM 50. Comparando-se os valores de diâmetro médio das partículas dessas duas amostras com os resultados obtidos na análise granulométrica por feixe de laser (Figura 4), verificou-se que os valores obtidos por esta última técnica são relativos aos diâmetros médios equivalentes de aglomerados.

Na análise de picnometria por gás hélio, as amostras LSM 15 e LSM 50 apresentaram os resultados de densidade real conforme a Tabela 4.

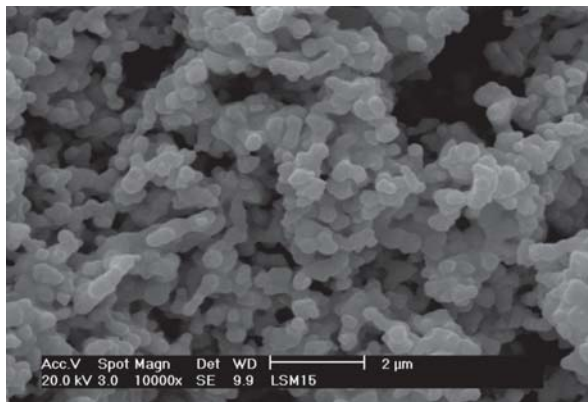
Nesta análise, verificou-se que quanto maior a dopagem de estrôncio, menor é o valor da densidade.

Tabela 4 - Densidade das amostras LSM 15 e LSM 50.

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

Na análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), é observada a morfologia das partículas dos pós LSM 15 e LSM 50 obtidos após calcinação a 1100 °C / 24 h. A Figura 5 apresenta as micrografias dos pós LSM 15 e LSM 50.

(a)



(b)

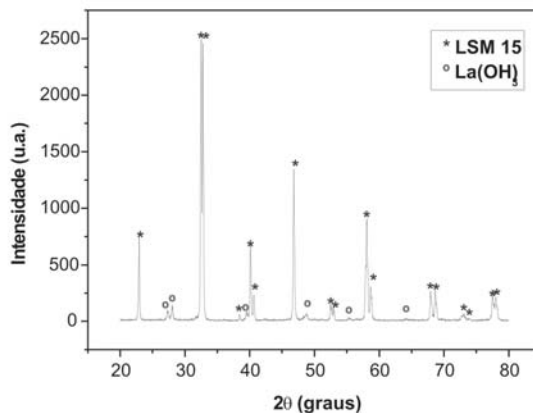


Figura 5 - Micrografias obtidas por MEV dos pós LSM 15 (a) e LSM 50 (b).

Na figura 5, pode-se observar que os pós se encontram na forma de aglomerados e os tamanhos das partículas são inferiores a 1 µm. Para amostra LSM 15, os tamanhos das partículas apresentam-se mais homogêneos do que para a amostra LSM 50.

Por difratometria de raios X (DRX) verificou-se a formação da estrutura cristalina característica para cada amostra. A Figura 6 apresenta os difratogramas dos pós de LSM 15 e LSM 50.

(a)



(b)

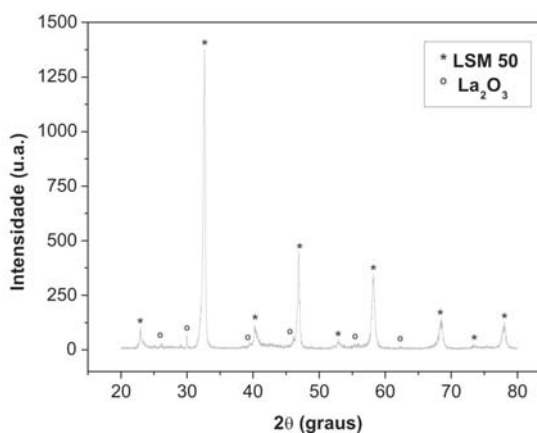


Figura 6 - Difratogramas dos pós LSM 15 (a) e LSM 50 (b).

As difratometrias de raios X referentes aos compostos LSM 15 e LSM 50 mostram uma possível formação da estrutura cristalina hexagonal com parâmetros de rede $a = 5,5156 \pm 0,0015 \text{ \AA}$ e $c = 13,3211 \pm 0,0003 \text{ \AA}$ para LSM 15 e tetragonal com seus parâmetros de rede $a = 5,4883 \pm 0,0070 \text{ \AA}$ e $c = 7,7393 \pm 0,0002 \text{ \AA}$ para LSM 50. Esses cálculos de parâmetros de rede foram possíveis devido aos programas *CSM* e *Celref*, e as microfichas *JCPDS* encontradas de suas respectivas estruturas cristalinas e grupos espaciais. De acordo com (Romark et al., 2002), essas transformações das estruturas cristalinas ocorreram para as amostras $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3,06}$ e $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{MnO}_3$.

Para as amostras LSM 15 e LSM 50, identificou-se também a possível presença de uma pequena quantidade de La_2O_3 e $\text{La}(\text{OH})_3$, proveniente da não total polimerização com os íons La^{3+} . Os resultados das estruturas cristalinas estão de acordo com os dados apresentados por (Gaudon et al., 2002). Segundo esses autores também verificou-se a presença de La_2O_3 .

Com esses resultados, fez-se um tratamento com relação aos compostos de La_2O_3 e $\text{La}(\text{OH})_3$. O tratamento consiste na dissolução nítrica (Waller et al., 1996) a 65 % de concentração (HNO_3) e lavagem com água destilada nas amostras LSM 15 e LSM 50, posterior secagem e calcinadas a $800^\circ\text{C} / 1\text{ h}$. A Figura 7 apresenta os difratogramas de raios X das amostras LSM 15 REC e LSM 50 REC, e observou-se que não existe a presença dos compostos $\text{La}(\text{OH})_3$ e La_2O_3 , apenas resultando os compostos LSM.

Os compostos tratados, LSM 15 REC e LSM 50 REC, apresentam estruturas cristalinas hexagonal e tetragonal, e parâmetros de rede calculados da estrutura cristalina $a = b = 5,5096 \pm 0,0021 \text{ \AA}$ e $c = 13,3218 \pm 0,0002 \text{ \AA}$, e $a = b = 5,4673 \pm 0,0064 \text{ \AA}$ e $c = 7,7373 \pm 0,0004 \text{ \AA}$, respectivamente.

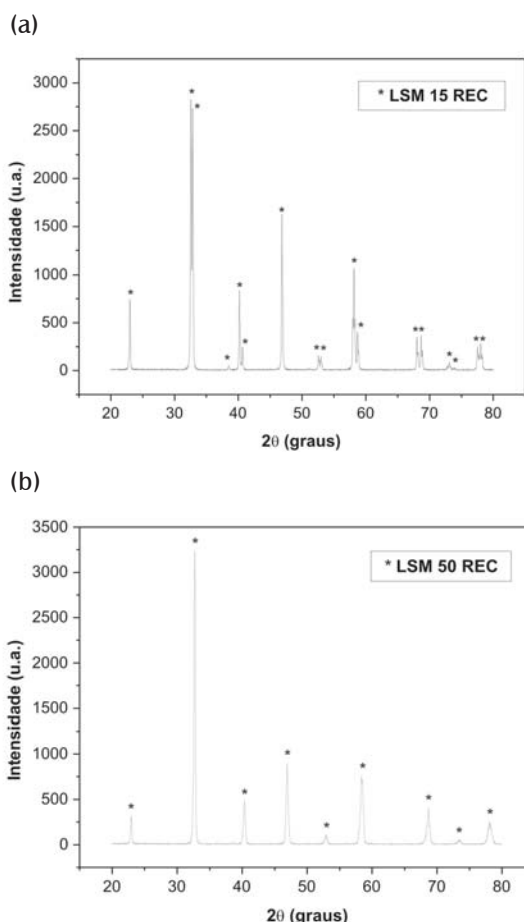


Figura 7 - Difratogramas dos pós LSM 15 REC (a) e LSM 50 REC (b).

A composição química dos compostos tratados foi também verificada, após a dissolução ácida, por FRX (Tabela 5). Para as amostras LSM 15 e LSM 50, as composições apresentadas antes e após o tratamento não

mostram uma diferença significativa.

Tabela 5 - Composição química dos compostos tratados.

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

Com os resultados apresentados na Tabela 5, a redução na concentração do lantânio se deve à dissolução nítrica, eliminando-se a fase secundária La_2O_3 e $\text{La}(\text{OH})_3$, conseqüentemente, ocasionando a mudança no valor da concentração molar na composição. Nos compostos obtidos após a síntese, os valores das concentrações molares de La são relativos ao composto formado e à fase secundária.

Neste sentido, o tratamento com HNO_3 , apresentou-se eficiente para as duas amostras, eliminando-se as fases secundárias e ainda obtendo-se uma composição química com mínima perda dos elementos constituintes.

CONCLUSÕES

A técnica dos citratos foi eficiente para a realização da síntese dos pós de manganito de lantânio dopado a 15 e 50 % mol de estrôncio aproximadamente. A reação de síntese foi completa na obtenção das composições LSM 15 e LSM 50, com valores próximos aos calculados estequiometricamente; e bem como, as condições para a remoção do carbono residual, a 1100°C por 24 horas foram adequadas.

Houve grande perda de massa (64,9 %), relativa aos precursores poliméricos liberados durante a formação do óxido.

Os tamanhos das partículas são inferiores a 1 μm e a forma dos aglomerados para LSM 15 é bastante homogênea comparada com amostra LSM 50. Os resultados obtidos na análise granulométrica por espalhamento de feixe de laser comprovam os mesmos resultados.

Nos difratogramas de raios X das amostras dos pós LSM 15 e LSM 50 identificou-se a formação da fase principal LSM e das fases secundárias de La_2O_3 e $\text{La}(\text{OH})_3$ decorrente da não polimerização de alguns cátions La^{3+} na cadeia principal para a formação dos compostos LSM 15 e LSM 50.

Os resultados obtidos na dissolução nítrica foram satisfatórios, possibilitando a eliminação das fases secundárias presentes.

As estruturas cristalinas encontradas para as amostras LSM 15 e LSM 15 REC são hexagonais e para as amostras

LSM 50 e LSM 50 REC são tetragonais.

As características dos pós de LSM obtidas neste trabalho são adequadas para o estudo da preparação de suspensões do material catódico na fabricação de células unitárias na CaCOS.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo apoio financeiro, aos amigos e colegas, do CCTM-IPEN (Eliana N. S. Muccillo, Yone V. França, Nelson B. de Lima, Marilene M. Serna, Ivana C. Consentino, Rene R. Oliveira, Celso V. de Moraes e Nildemar A. M. Ferreira), do CQMA-IPEN (José O. V. Bustillos, Thais C. Prado e Vera L. R. Salvador), e do IQ-UNESP (Hamilton P. S. Corrêa) pelo auxílio e colaboração contidos neste trabalho.

REFERÊNCIAS

Aruna, S. T.; Muthuraman, M. & Kashinarh, P. C., 1997. Combustion synthesis and properties of strontium substituted lanthanum manganites $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0,3$). *Journal of Materials Chemistry*, vol. 7, n. 12, pp. 2499-2503. India.

Baythoun, M. S. G. & Sale, F. R., 1982. Production of strontium-substituted lanthanum manganite perovskite powder by the amorphous citrate process. *Journal of Materials Science*, vol. 17, pp. 2757-2769. United Kingdom.

BRASIL. Ministério da Ciência e Tecnologia. Centro de gestão e estudos estratégicos. *Programa Brasileiro de Células a Combustível*. CGEE, 2002.

Fuller, T. F., 1997. Is a fuel cell in your future? *The Electrochemical Society Interface*, vol. 6, n. 3, pp. 26-32. USA.

Gaudon, M.; Laberty-Robert, C.; Ansart, F.; Stevens, P. & Rousset, A., 2002. Preparation and characterization of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+d}$ ($0 \leq x \leq 0,6$) powder by sol-gel processing. *Solid State Sciences*, vol. 4, pp. 125-133. France.

Ioroi, T.; Hara, T.; Uchimoto, Y.; Ogumi, Z. & Takehara, Z., 1998. Preparation of perovskite-type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ films by vapor-phase processes and their electrochemical properties. *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 145, n. 6, pp. 1999-2004. Japan.

Jørgensen, M. J., 2001. *Lanthanum manganate based cathodes for solid oxide fuel cell*. Materials Research

Department. Riso National Laboratory. (Riso-R-1242). Denmark.

Kordesch, K. & Simader, G., 1996. *Fuel cells and their applications*. Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, VCH, pp. 51-54.

Lessing, P. A., 1989. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. *Ceramic Bulletin*, vol. 68, n. 5, pp. 1002-1007. New Mexico.

Linardi, M.; Aricó, E. M & Wendt, H., 2002. Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. *Química Nova*, vol. 25, n. 3, pp. 470-476. Brazil / Germany.

Minh, N. Q., 1993. Ceramic fuel cells. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 76, n. 3, pp. 563-588. USA.

Minh, N. Q., 2004. Solid oxide fuel cell technology - features and applications. *Solid State Ionics*, vol. 174, pp. 271-277. USA.

Riso Energy Report 1, 2002. New and emerging technologies - options for the future. Riso National Laboratory. (Riso-R-1351). Denmark.

Romark, L.; Wiik, K.; Stolen, S. & Grande, T., 2002. Oxygen stoichiometry and structural properties of $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ (A = Ca or Sr and $0 \leq x \leq 1$). *Journal of Materials Chemistry*, vol. 12, pp. 1058-1067. Norway.

Tanasescu, S.; Totir, N. D.; Marchidan, D. I. & Turcanu, A., 1997. The influence of compositional variables on the thermodynamic properties of lanthanum strontium ferrite manganites and lanthanum strontium manganites. *Materials Research Bulletin*, vol. 32, n. 7, pp. 915-923. Romania.

Tiffée, E. I.; Weber, A. & Herbstritt, D., 2001. Materials and technologies for SOFC - components. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 21, pp. 1805-1811. Germany.

Waller, D.; Lane, J. A.; Kilner, J. A. & Steele, B. C. H., 1996. The effect of thermal treatment on the resistance of LSCF electrodes on gadolinia doped ceria electrolytes. *Solid State Ionics*, vol. 86-88, pp. 767-772. United Kingdom.

Yamamoto, O., 2000. Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects. *Electrochimica Acta*, vol. 45, pp. 2423-2435. Japan.

Zhang, Q.; Nakagawa, T. & Saito, F., 2000. Mechanochemical

synthesis of $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ by grinding constituent oxides. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 308, pp. 121-125. Japan.