

Síntese do Anodo cerâmico $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ pela Técnica dos Precursores Poliméricos

M. P. Ramos¹, D. Z. de Florio², F. C. Fonseca¹

¹ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP
Travessa R, 400, 05508-170, São Paulo-SP

e-mail: marcela.amos@poli.usp.br, cfonseca@ipen.br

² Instituto de Química, UNESP, Araraquara-SP

e-mail: dzflorio@posgrad.iq.unesp.br

RESUMO

Compostos da família $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ são apontados como potenciais anodos cerâmicos de células a combustível de óxidos sólidos. A utilização de anodos cerâmicos tem como objetivo eliminar os problemas de depósito de carbono na superfície do níquel e a baixa resistência a ciclos de redução/oxidação observados no compósito cerâmica-metal à base de zircônia estabilizada e níquel, que é o material anódico mais usado nestas células. Neste estudo são apresentados os resultados da síntese pela técnica dos precursores poliméricos e da caracterização de compostos com $x = 0,5$, estequiométrico e com 5% de deficiência catiônica no sítio A da estrutura perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ e $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0,95}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$, respectivamente. Os resultados evidenciam que o composto estudado possui altos valores de condutividade elétrica e baixa reatividade com eletrólitos à base de zircônia.

Palavras chaves: Anodo cerâmico, síntese dos precursores poliméricos, célula a combustível de óxido sólido.

Synthesis of the Ceramic Anode $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ by the Polymeric Precursor Technique

ABSTRACT

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ perovskites have been pointed out as potential ceramic anode materials for solid oxide fuel cell. The use of a ceramic anode is desirable in order to overcome both the coke formation on the Ni surface and the redox cycling instability of the stabilized-zirconia/Ni cermets, which is the most used anode in solid oxide fuel cells. In the present study, it is reported the results of the synthesis by the polymeric precursor technique and the characterization of compounds with $x = 0.5$, stoichiometric and with 5% A-site cationic deficiency $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ and $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0,95}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$, respectively. The results reveal that such a ceramic has high electrical conductivity values and low reactivity with zirconia based electrolytes.

Keywords: Ceramic anode, polymeric precursor synthesis, solid oxide fuel cell.

1 INTRODUÇÃO

Óxidos com estrutura do tipo perovskita, de fórmula geral ABO_3 , exibem diversas propriedades importantes e podem ser utilizados em diferentes aplicações [1]. Estas cerâmicas podem ser utilizadas, por exemplo, como componentes de célula a combustível de óxidos sólidos (SOFC) [2]. Uma SOFC é um dispositivo que converte eletroquimicamente a energia química de um combustível em eletricidade, com alta eficiência e baixo impacto ambiental [2].

Na SOFC, já é estabelecida a utilização de perovskitas em catodos ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, por exemplo), e interconectores à base de LaCrO_3 [2-4]. Mais recentemente, estes óxidos têm sido estudados como potenciais candidatos para a substituição dos compósitos cerâmica-metal (cermet) à base de $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3/\text{Ni}$, que é o material mais usado como anodo da SOFC [2-4]. Apesar de ter ótima atividade catalítica e boa condutividade elétrica, o cermet apresenta algumas limitações [2-5]. Entre essas, destacam-se a baixa resistência a ciclos de oxidação-redução e a formação de depósitos de carbono na superfície do Ni quando são utilizados hidrocarbonetos como combustível [2-5]. Esta característica é um fator limitante para a utilização de cermets

à base de Ni em SOFC, uma vez que estas células têm como propriedade importante a flexibilidade de combustível, favorecida pelas altas temperaturas de operação.

Vários materiais alternativos têm sido pesquisados para substituir os cermets e viabilizar o uso de combustíveis como o gás natural, metanol e etanol, sem a necessidade de circulação de um excesso de vapor de água no anodo da SOFC. Óxidos cerâmicos são candidatos promissores, pois geralmente apresentam atividade catalítica muito baixa para deposição de carbono e, ao mesmo tempo, podem exibir atividade catalítica apreciável para a oxidação de hidrocarbonetos. Por outro lado, estes óxidos têm geralmente valores de condutividade elétrica inferiores aos do cermet e, de fato, ainda não foram encontrados compostos que apresentem o mesmo desempenho dos cermets de Ni. Entretanto, óxidos do tipo $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ foram apontados recentemente como materiais alternativos para anodo de SOFC [5, 6]. Estas cerâmicas são estáveis em atmosfera redutora e apresentaram boas propriedades elétricas e catalíticas. No entanto, ainda são pesquisadas composições e microestruturas mais adequadas destes anodos para SOFC de alto desempenho [4-6].

Neste sentido, a síntese de cerâmicas da família $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ com boa homogeneidade e propriedades controladas é relevante para a fabricação de anodos cerâmicos de alto desempenho. Neste contexto, a técnica dos precursores poliméricos, ou dos citratos, é considerada uma técnica eficiente para a síntese de diversas cerâmicas [7]. Esta técnica consiste na preparação de material cerâmico através da calcinação de resinas obtidas por polimerização de citratos metálicos com etileno glicol. A técnica dos citratos permite a obtenção de pós finos com uma distribuição homogênea de cátions em nível atômico e, conseqüentemente, amostras com alta qualidade fabricadas em temperaturas relativamente mais baixas, quando comparadas com o procedimento tradicional de mistura de óxidos no estado sólido [7].

O presente estudo tem como objetivo o desenvolvimento de cerâmicas com estrutura do tipo perovskita de composição geral $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ (LSCM), com fase única e microestrutura controlada, pelo método dos precursores poliméricos. São apresentados os resultados relativos à preparação dos compostos com $x = 0,5$, e a caracterização das fases e das propriedades elétricas de amostras estequiométricas e com 5% de deficiência catiônica no sítio A da estrutura cristalina.

2 EXPERIMENTAL

Foram preparadas, pela técnica dos citratos, resinas precursoras para duas composições do composto de interesse com $x = 0,5$: $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ (L5SCM) e $(\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})_{0,95}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ (L5S0,95CM).

A preparação das resinas seguiu o seguinte processo. Inicialmente, foram pesadas as quantidades calculadas dos materiais de partida para a obtenção de 4 g do composto, a quantidade de ácido cítrico (AC) a ser consumido no processo e o volume calculado de etileno glicol (EG), na proporção 60:40 (AC:EG) em massa; todos os reagentes da marca Sigma-Aldrich de grau PA. Em um béquer contendo 150 ml de H_2O deionizada aquecida a 60 °C e sob agitação, foram adicionados os reagentes na seguinte ordem: $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sendo que cada sal foi adicionado somente após a dissolução total do anterior. Após cerca de 5 min, foi adicionado o AC e a solução foi mantida sob agitação constante a 60 °C. Após ~1 h, foi acrescentada ao béquer uma solução homogênea de EG e um excesso de 50% em mol de AC, que foi previamente aquecida a 60 °C e mantida sob agitação por ~20 min. Em seguida, a temperatura do sistema foi aumentada para ~100 °C sob agitação por ~40 min até a obtenção de uma resina viscosa. A decomposição térmica da resina polimérica precursora foi estudada por meio de análise termogravimétrica (TG) até 800 °C com razão de aquecimento de 10 °C/min ao ar.

Baseado nos resultados das análises de TG, os tratamentos térmicos para a eliminação da matéria orgânica foram realizados a 300 °C e 600 °C. A oxidação completa da resina polimérica e a formação da fase foram realizadas por meio de calcinação a 1000 °C / 10 h ao ar. Os pós obtidos foram desaglomerados em almofariz de ágata e analisados por meio de difratometria de raios X (DRX) para o estudo da formação da fase de interesse. Amostras cilíndricas (diâmetro 10 mm e espessura ~1 mm) foram compactadas uniaxialmente (1 ton / cm^2) e sinterizadas a 1400 °C / 12 h ao ar.

A caracterização das fases foi feita por meio de medidas de DRX de pós, na faixa angular de 20°-80° (2θ), com passo de 0,05 (2θ) e tempo de contagem de 2 s, usando radiação $K\alpha$ do Cu em um difratômetro Brucker-AXS modelo D8 Advance. A caracterização elétrica foi realizada em um sistema construído para medidas de resistividade (ρ) pelo método das quatro pontas de prova dc. Este sistema consiste, essencialmente, de um forno resistivo vertical com atmosfera controlada, de uma câmara porta-amostras de Inconel 600, equipada com termopar tipo K, peças de alumina e fios de Pt. As medidas são realizadas utilizando fonte de corrente/tensão e multímetro digital da marca Keithley, modelos 2400 e 2000, respectivamente. Os equipamentos de medida são controlados por microcomputador através de interface GPIB. A preparação das amostras para as medidas de ρ envolve o corte dos espécimes cilíndricos na forma de barras (tipicamente, 8 x 2 x 1 mm^3), a deposição dos contatos elétricos com tinta de Ag e a cura dos contatos a 500 °C / 30 min. As medidas de ρ foram realizadas ao ar e sob fluxo de Argônio (equivalente a ~1

$\times 10^{-5}$ atm de pressão parcial de oxigênio neste sistema de medidas), na faixa de temperatura entre a temperatura ambiente e 800 °C com excitação dc de 2 mA.

Com o objetivo de estudar a reatividade dos compostos sintetizados com os eletrólitos à base de zircônia, os pós previamente calcinados de LSCM foram tratados termicamente a 1400 °C / 10 h e foram misturados em almofariz de ágata com pó de ZrO_2 : 8 mol% Y_2O_3 (Tosoh), na proporção 1:1 em massa. Estas amostras foram tratadas termicamente a 1300 °C / 5 h e a reatividade dos materiais foi avaliada por meio de medidas de DRX, nas mesmas condições descritas anteriormente.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O comportamento térmico das resinas precursoras foi estudado por meio de análise termogravimétrica (TG), como mostrado na Figura 1 para a amostra de L5SCM.

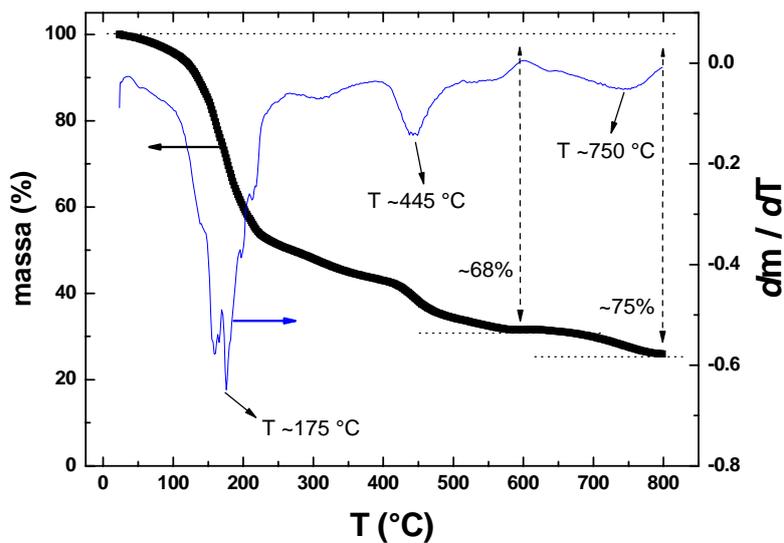


Figura 1: Análise termogravimétrica (eixo y à esquerda) e termogravimétrica diferencial (eixo y à direita) da resina precursora do composto $La_{0,5}Sr_{0,5}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$.

Os dados de TG evidenciaram que a perda de massa da resina ocorre em três etapas principais em $T \sim 175$ °C, 445 °C e 750 °C. Estas temperaturas são provavelmente relacionadas com a eliminação de água e da matéria orgânica da resina. A perda de massa mais significativa ($\sim 68\%$) ocorreu até 600 °C; e a 800 °C a perda de massa total foi de $\sim 75\%$. Resultados similares de TG foram obtidos para as resinas precursoras dos dois compostos estudados. Baseados nos resultados de TG, foram estabelecidas as temperaturas de calcinação das resinas para a remoção da matéria orgânica. A formação da fase e a completa oxidação da resina foram feitas simultaneamente por meio de tratamento térmico a 1000 °C / 10 h.

Com o objetivo de estudar a formação da fase de interesse foram realizadas análises de (DRX) das amostras tratadas a 1000 °C e das amostras sinterizadas a 1400 °C. Os resultados de DRX para os compostos L5SCM e L5S0,95CM são mostrados na Figura 2.

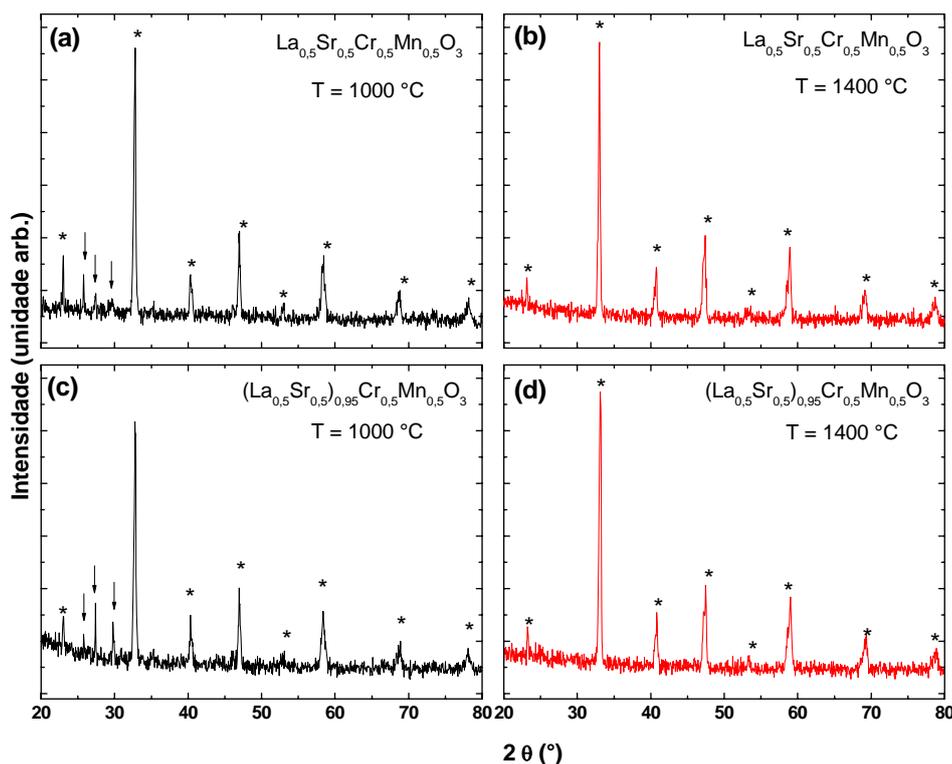


Figura 2: Difratogramas de raios X das amostras $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ e $(\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})_{0,95}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ tratadas termicamente a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (a, c) e sinterizadas a $1400\text{ }^\circ\text{C}$ (b, d), respectivamente. Os símbolos (*) marcam os picos de difração do composto e as setas apontam para os picos relativos à fase SrCrO_4 .

Os picos de difração observados nos difratogramas da Fig. 2 são similares ao padrão de difração relatado na literatura para compostos $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ com estrutura tetragonal e parâmetros de rede $a = b = 5,4427\text{ \AA}$ e $c = 7,7661\text{ \AA}$ (ICSD #85641). Já foi argumentado que é razoável admitir que o LSCM, com uma mistura de Mn e de Cr no sítio B, tenha a mesma estrutura dos compostos com apenas Mn devido ao raio iônico similar destes íons [8]. Os resultados das análises de DRX evidenciaram que a fase de interesse é formada no tratamento térmico a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (Figs. 2 a, c). Entretanto, a presença de raias de difração adicionais na faixa de 2θ entre 25° - 30° , possivelmente relativas à fase SrCrO_4 , indicou que tratamentos térmicos em temperaturas mais elevadas são necessários para completar as reações e a formação do composto LSCM.

De fato, as amostras sinterizadas a $1400\text{ }^\circ\text{C}$ (Figs. 2 b, d) têm fase única e todos os picos de difração foram indexados como sendo pertencentes à fase de interesse. Os compostos têm simetria tetragonal e parâmetros de rede calculados $a = b = 5,4465\text{ (6) \AA}$ e $c = 7,753\text{ (1) \AA}$ para amostra estequiométrica e $a = b = 5,4444\text{ (3) \AA}$ e $c = 7,749\text{ (1) \AA}$ para a amostra com deficiência de 5% no sítio A. Estes valores estão próximos aos relatados na literatura para compostos com estequiometria similar (ICSD #85641). Entretanto, vale ressaltar que não foram observadas diferenças significativas nos parâmetros de rede entre as amostras estequiométrica e com deficiência catiônica. Deve-se considerar que a tolerância máxima da deficiência estequiométrica no sítio A para a manutenção da estrutura é estimada em 10% [8].

Os resultados experimentais sugerem que a deficiência estequiométrica não alterou a estrutura cristalina significativamente. Por outro lado, esta característica não resultou em um aumento da condutividade elétrica (σ) do LSCM. Na Figura 3 é mostrada a dependência da condutividade elétrica com a temperatura (T), obedecendo o mecanismo de salto de polarons adiabático, para as duas composições estudadas medidas ao ar e sob fluxo de Ar.

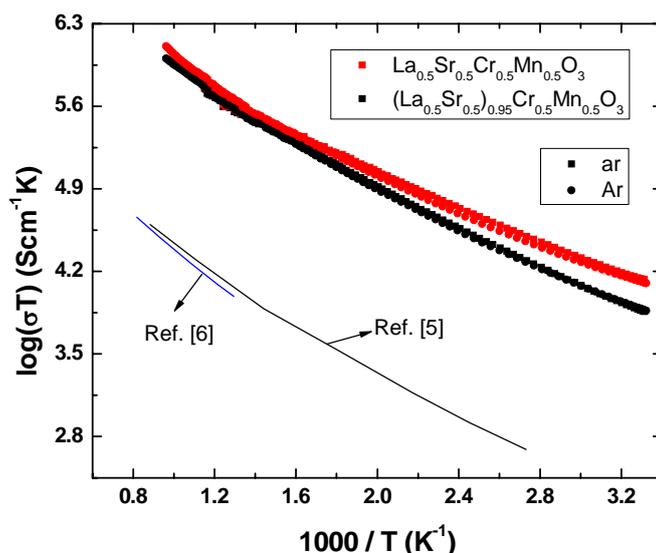


Figura 3: Dependência do logaritmo de σT com o inverso da temperatura absoluta dos compostos $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ e $(\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})_{0,95}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ medidos ao ar e sob fluxo de Ar. Dados das Refs. [5] e [6] referentes ao composto com $x = 0,25$ são reproduzidos.

Os resultados da Fig. 3 evidenciam que a resistividade elétrica dos compostos estudados tem um comportamento termicamente ativado em ampla faixa de temperatura. De maneira geral, ambas as composições não apresentaram uma alteração significativa entre as medidas realizadas ao ar ($p\text{O}_2 = 0,21$ atm) e sob fluxo de Ar ($p\text{O}_2 \sim 10^{-5}$ atm). De fato, estes compostos exibem uma dependência com a pressão parcial do oxigênio característica de semicondutores do tipo p para valores de $p\text{O}_2 < 10^{-5}$ atm a 900 °C, e na faixa de $p\text{O}_2$ e de temperatura investigadas a condutividade elétrica destes óxidos é essencialmente independente da $p\text{O}_2$ [8]. A amostra estequiométrica do composto com $x = 0,5$ tem valores de condutividade elétrica superiores ao do composto com 5% de deficiência estequiométrica no sítio A. Esta diferença é mais pronunciada em baixas temperaturas, e para $T > 400$ °C os valores de condutividade elétrica dos dois compostos são próximos. A introdução de deficiência catiônica no sítio A, alterando a razão A/B de óxidos do tipo ABO_3 , é um artifício usado na pesquisa de materiais para SOFC. O estudo de compostos com $A/B < 1$ tem como objetivo diminuir a reatividade das perovskitas dopadas com os eletrólitos à base de zircônia. Por outro lado, já foi relatado que a deficiência catiônica em compostos $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ diminui a condutividade elétrica total [9].

O mecanismo de transporte elétrico em altas temperaturas nestes materiais é o salto de polarons [8-11]. A condutividade elétrica destes compostos é bem descrita em uma ampla faixa de temperatura usando a expressão para o limite adiabático de salto de polarons, no qual é esperada uma dependência da condutividade elétrica com a temperatura da forma:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (1)$$

onde E_a é a energia de ativação do processo de condução, k é a constante de Boltzmann e σ_0 o termo pré-exponencial.

A Fig. 3 mostra que a condutividade elétrica segue o mecanismo de salto de polarons adiabático em uma ampla faixa de temperatura em bom acordo com dados relatados recentemente em compostos com $x = 0,25$ [5, 6]. A partir dos dados da Fig. 3, foram calculadas as energias de ativação para ambos os compostos, estequiométrico e com deficiência catiônica, e os resultados obtidos foram $E_a = 196$ meV e 211 meV, respectivamente. Estes valores são coerentes com os valores de compostos similares com $x = 0,25$ (210 meV) nesta mesma faixa de temperatura. Entretanto, os valores de condutividade elétrica dos compostos com $x = 0,5$ são consideravelmente maiores do que os compostos com $x = 0,25$ [5, 6]. Este fato é esperado, pois a introdução de portadores de carga, através da formação de pares $\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{4+}$, é promovida pela substituição de La^{3+} por Sr^{2+} nestes sistemas [1].

A reatividade dos anodos cerâmicos com eletrólitos à base de zircônia estabilizada com ítria foi investigada. As amostras, contendo uma mistura do eletrólito e da perovskita na proporção de 1:1 em massa,

foram tratadas termicamente a 1300 °C / 5 h e analisadas por DRX. Os resultados obtidos para ambos os compostos L5SCM e L5S0,95CM são mostrados na Fig. 4.

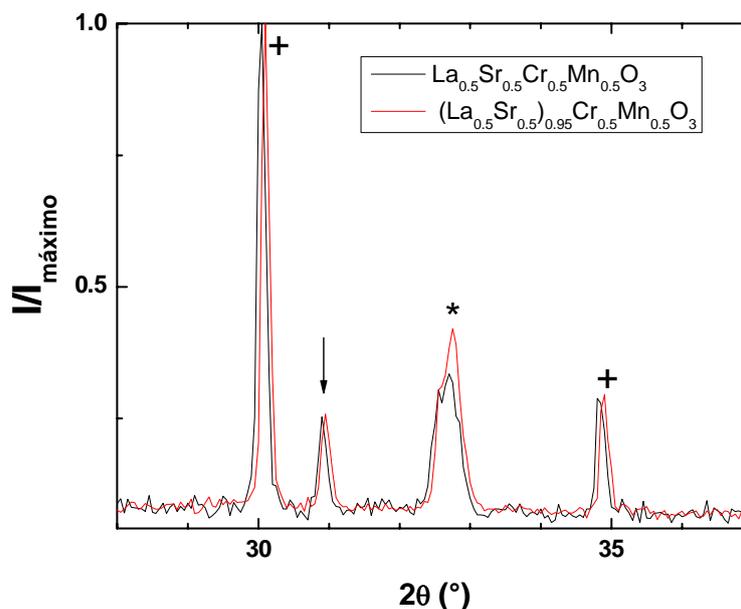


Figura 4: Difratogramas de raios X das misturas de ZrO_2 : 8 mol% Y_2O_3 com $La_{0,5}Sr_{0,5}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$ e com $(La_{0,5}Sr_{0,5})_{0,95}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$, tratadas termicamente a 1300 °C. Os símbolos (*) e (+) marcam os picos principais de difração do anodo e do eletrólito, respectivamente. A seta aponta para o pico relativo ao $SrZrO_3$.

Os padrões de difração indicam que o L5SCM reage com eletrólitos à base de zircônia, e raias relativas ao composto $SrZrO_3$ são identificadas quando a mistura é tratada termicamente a 1300 °C. A deficiência catiônica no sítio A da perovskita (amostra L5S0,95CM) reduz a reatividade entre os óxidos, como evidenciado pelo aumento da razão entre as intensidades das raias principais do LSCM e do $SrZrO_3$ em relação ao composto estequiométrico. Estes resultados sugerem que, para evitar a reação entre estes componentes, temperaturas mais baixas devem ser usadas no processamento de células unitárias. Uma outra alternativa investigada é que o anodo cerâmico deve ter limite máximo de substituição do íon Sr no sítio A da perovskita similar aos dos catodos de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, ou seja, $x < 0,5$. Resultados preliminares de estudos em andamento mostraram que a substituição de Sr nestes materiais deve ser de $x = 0,3$ para inibir a formação de fases resistivas.

4 CONCLUSÃO

Os resultados apresentados evidenciam que a técnica de síntese dos precursores poliméricos é eficiente na preparação dos anodos cerâmicos $La_{1-x}Sr_xCr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$. Compostos de fase única foram obtidos após sinterização a 1400 °C. O transporte elétrico deste composto obedece ao mecanismo de saltos de polarons adiabático em ampla faixa de temperatura, com energia de ativação de ~200 meV. Os resultados sugerem que a deficiência catiônica de ~5% no sítio A reduz a reatividade destes compostos com os eletrólitos à base de zircônia sem causar uma alteração significativa das propriedades estruturais e elétricas desta perovskita.

5 AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo auxílio N° 04/09803-0 (FCF) e bolsa N° 03/08793-8 (DZF). Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelas bolsas N° 301661/2004-9 (FCF) e CNEN-PROBIC N° 103343/2005-9 (MPR). Ao Dr. R. Muccillo e O. V. Correia pelas análises de DRX e TG, respectivamente. À Comissão Nacional de Energia Nuclear (IPEN-CNEN/SP) pelo apoio na realização deste trabalho.

6 BIBLIOGRAFIA

- [1] COEY, J.M.D., VIRET, M., VON MOLNÁR, S., “Mixed-valence Manganites”, *Advances in Physics*, v. 48, n. 2 pp. 167-293, 1999.
- [2] MINH, N.Q., “Ceramic Fuel Cells”, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 76, n. 3, pp. 563-88, Mar. 1993.
- [3] DE FLORIO, D.Z., FONSECA, F.C., MUCCILLO, E.N.S., MUCCILLO, R., “Materiais cerâmicos para células a combustível”, *Cerâmica*, v. 50, pp. 275-290, Dez. 2004.
- [4] ATKINSON, A., BARNETT, S., GORTE, R.J., IRVINE, J.T.S., MCEVOY, A.J., MOGENSEN, M., SINGHAL, S.C., VOHS, J., “Advanced Anodes for high-temperature Fuel Cells”, *Nature Materials*, v. 3, n. 1, pp. 17-27, Jan. 2004
- [5] TAO, S., IRVINE, J.T.S., “A Redox-stable Efficient Anode for Solid Oxide Fuel Cells”, *Nature Materials*, v. 2, n. 5, pp. 320-322, Mai. 2003.
- [6] ZHA, S., TSANG, P., CHENG, Z., LIU, M., “Electrical Properties and Sulfur Tolerance of $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ under Anodic Conditions”, *Journal of Solid State Chemistry*, v. 178, pp. 1844-1850, 2005.
- [7] MUCCILLO, R., MUCCILLO, E.N.S., COSENTINO, I.C., FONSECA, F.C., VIDOTO, Y., SAITO, N.H., “Synthesis of Reactive Ceramic Powders by the Citrate Technique”, *Materials Science Forum*, v. 299-300, pp. 80-90, 1999.
- [8] TAO, S., IRVINE, J.T.S., “Synthesis and Characterization of $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-d}$, a Redox-stable, Efficient Perovskite Anode for SOFCs”, *Journal of The Electrochemical Society*, v. 151, n. 2, pp. A252-A259, Fev. 2004.
- [9] SINGHAL, S.C., KENDALL, K., “High Temperature Solid Oxide Fuel Cells”, In: *Fundamentals, Design and Applications*, chapter 5, Elsevier, New York, NY, 2004.
- [10] RAFFAELLE, R., ANDERSON, H.U., SPARLIN, D.M., PARRIS, P.E., “Transport Anomalies in the High-temperature Hopping Conductivity and Thermopower of Sr-doped $\text{La}(\text{Cr},\text{Mn})\text{O}_3$ ”, *Physical Review B*, v. 43, n.10, pp. 7991-7999, Abr. 1991.
- [11] QUENNEVILLE, E., MEUNIER, M., YELON, A., MORIN, F., “Electronic Transport by Small Polarons in $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ ”, *Journal of Applied Physics*, v. 90, n. 4, pp. 1891-1897, Ago. 2001.