

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

**SÍNTESE DE $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ (LSCF) PELO MÉTODO SOL-GEL
PARA DEPOSIÇÃO EM $\text{ZrO}_2\text{-}8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ POR SPIN-COATING**

LÍVIA CRISTINA DE OLIVEIRA FELIPE

NATAL – RN

2014

LÍVIA CRISTINA DE OLIVEIRA FELIPE

**SÍNTESE DE $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ (LSCF) PELO MÉTODO SOL-GEL
PARA DEPOSIÇÃO EM $\text{ZrO}_2\text{-8\%Y}_2\text{O}_3$ POR SPIN-COATING**

**Dissertação apresentada a
Universidade Federal do Rio Grande do
Norte, em cumprimento às exigências
para obtenção do grau de Mestre em
Ciência e Engenharia de Materiais.**

**Orientador: Prof. Dr. Maurício Roberto
Bomio Delmonte**

NATAL – RN

2014

LÍVIA CRISTINA DE OLIVEIRA FELIPE

**SÍNTESE DE $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ (LSCF) PELO MÉTODO SOL-GEL
PARA DEPOSIÇÃO EM $\text{ZrO}_2\text{-8\%Y}_2\text{O}_3$ POR SPIN-COATING**

Dissertação apresentada a
Universidade Federal do Rio Grande do
Norte, em cumprimento às exigências
para obtenção do grau de Mestre em
Ciência e Engenharia de Materiais.

Natal, 14 de novembro de 2014.

Banca Examinadora

Prof. Dr. Maurício Roberto Bomio Delmonte - UFRN (Orientador)

Prof. Dr. Rubens Maribondo do Nascimento - UFRN (Examinador Interno)

Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo - UFPB (Examinador Externo)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, João Maria e Izabel;

Ao meu irmão, Levi;

E ao meu primo, Natanael (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus que me sustentou nos momentos difíceis e me deu sabedoria necessária.

Ao meu orientador, professor Dr. Maurício Bomio, por sua orientação, pelas peculiares discussões e comprometimento.

Ao professor Dr. Rubens Maribondo, pela sua atenção e incentivo.

Ao colega e professor Dr. Daniel Araújo pelas discussões envolvendo células a combustível.

Aos amigos Larissa Bezerra, Paulo Chibério, Ana Paula e Antônio, e ao professor Dr. Wilson Acchar, do Laboratório de Propriedades Físicas dos Materiais Cerâmicos/LaPFiMC, pela prestatividade e disponibilidade sempre que precisei fazer sinterização e refinamento.

À Henrique, do Laboratório de Ensaios Mecânicos, por realizar as prensagens isostáticas.

Aos amigos Heloísa Pimenta, Rodolfo Luiz e Rodrigo Melo, e a professora Dr^a Dulce Maria, do Laboratório de Tecnologia Ambiental/LABTAM, pelo apoio, conversas, pelas análises de DRX, de MEV e pelos refinamentos.

Aos amigos de laboratório, Armando Monte e João Paulo Grilo, pelo auxílio nas ideias, nos experimentos e nas análises.

À Roberto do Laboratório de Análises Térmicas e a July, do Laboratório de Caracterização dos Materiais/LCM, pela prestatividade nos momentos em que precisei.

Ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais/PPGCEM, pelo apoio e incentivo aos alunos.

À Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis/ANP, à Financiadora de Estudos e Projetos/FINEP e ao Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação/MCTI por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor

Petróleo e Gás-PRH-ANP/MCTI, pelo apoio financeiro e a todos aqueles que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho.

*“Feliz o homem que acha sabedoria, e o
homem que adquire conhecimento”.*

Provérbios 3:13

RESUMO

Células a combustível são uma das soluções mais eficientes e eficazes para os problemas ambientais que enfrentamos. São dispositivos que convertem eletroquimicamente energia química em eletricidade. Perovskitas a base de Cobaltita Ferrita de Lantânio dopada com Estrôncio (LSCF) têm sido largamente estudadas para aplicação como catodos de células a combustível de óxido sólido (SOFC) por possuírem alta condutividade elétrica, alta estabilidade química e térmica, baixa diferença no coeficiente de expansão térmica e compatibilidade físico-química com os outros componentes da célula. O objetivo deste trabalho foi produzir meia célula a combustível, catodo/eletrólito. Sintetizando perovskitas do tipo $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ pelo método sol-gel. Depositando-as na forma de filmes finos em substrato $\text{ZrO}_2\text{-}8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ pela técnica de spin-coating. Avaliando as condições de deposição, tais como, velocidade de deposição e número de camadas, assim como também, a aderência do filme ao substrato. O pó de $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ como obtido, foi pré-calcinado a $350^\circ\text{C}/2\text{h}$ e caracterizado por análise térmica (TG-DTA). Depois foi dividido em quatro porções, calcinado a $500, 700, 900$ e $1100^\circ\text{C}/2\text{h}$ e caracterizado por difratometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG-MEV). As pastilhas de $\text{ZrO}_2\text{-}8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ foram sinterizadas a $1400, 1500$ e $1600^\circ\text{C}/6\text{h}$, e caracterizadas por difratometria de raios X (DRX) e densidade pelo Método de Arquimedes. Os filmes foram obtidos em duas etapas, utilizando spin em dois estágios. A etapa I utilizou (1º) 1500rpm por 10seg e (2º) 3200rpm por 40seg , e a etapa II, (1º) 1500rpm por 10seg e (2º) 4000rpm por 40seg . Depois foram tratados termicamente a $900^\circ\text{C}/2\text{h}$. A caracterização microestrutural dos filmes foi feita utilizando a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O método de síntese utilizado proporcionou a obtenção de nanopós com estrutura perovskita e morfologias adequadas para utilização como catodo em células a combustível de óxido sólido. Porém com o método de deposição empregado, não se obteve uma superfície com estrutura de poros uniformemente distribuídos, apropriada para aplicação como catodo em SOFC.

Palavras chaves: LSCF, sol-gel, catodo, spin-coating, célula a combustível de óxido sólido.

ABSTRACT

Fuel cells are one of the most efficient and effective solutions for environmental problems we face. Full cells are devices that convert chemical energy into electricity through an electrochemical process. Lanthanum Strontium Cobalt Ferrite (LSCF) perovskites have been widely studied for use as cathodes in solid oxide fuel cells (SOFC) because they have high electrical conductivity, high thermal and chemical stability, low difference in coefficient of thermal expansion and physical-chemical compatibility with others components of the cell. The aim of this work was to produce half solid oxide fuel cell, cathode/electrolyte. Synthesizing $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ perovskites by sol-gel method. Depositing them in the form of thin films on substrate $\text{ZrO}_2 - 8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ by spin-coating technique. Evaluating the deposition conditions such as deposition rate and number of layers, as well as the adhesion of the film to the substrate. The $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ powder was precalcined at $350\text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}$ and characterized by thermal analysis (TG-DTA). Then it was divided into four portions, calcined at 500, 700, 900 and $1100\text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}$ and characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy with a field emission gun (FEG-SEM). The pellets of $\text{ZrO}_2 - 8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ were sintered at 1400, 1500 and $1600\text{ }^\circ\text{C}/6\text{h}$, and characterized by X-ray diffraction (XRD) and density by the Archimedes Method. The films were obtained in two steps using spin in two stages. The step I used (1 $^\circ$) 1500rpm for 10seg and (2 $^\circ$) 3200rpm for 40seg, and the step II (1 $^\circ$) 1500rpm for 10seg and (2 $^\circ$) 4000rpm for 40seg. After were heat treated at $900\text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}$. The microstructural characterization of the films was made using the technique of Scanning Electron Microscopy (SEM). The used synthesis method provided the attainment of nanopowders with perovskite structure and suitable morphologies for application as cathode in the cell solid oxide fuel. However with the deposition method used, was not obtained a surface with structure uniformly distributed pores, suitable for use as SOFC cathode.

Keywords: LSCF, sol-gel, cathode, spin-coating, solid oxide fuel cell.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Configuração típica de uma célula a combustível com eletrólito polimérico.....	16
Figura 2 - Representação esquemática de uma célula a combustível de óxido sólido	22
Figura 3 - Ponto de contato triplo em um catodo de célula a combustível	23
Figura 4 - Componentes de uma SOFC nas configurações (a) planar e (b) tubular	23
Figura 5 - Ilustração esquemática da estrutura da perovskita	28
Figura 6 - Esquema de uma perovskita perfeita e outra distorcida	28
Figura 7 - Diagrama de fases da zircônia dopada com ítrio	31
Figura 8 - Estruturas cristalográficas das fases da zircônia: (a) cúbica, (b) tetragonal e (c) monoclinica	32
Figura 9 - Esquema da obtenção do filme pela técnica de spin-coating, a partir das etapas de (a) deposição, (b) Espalhamento por rotação, (c) secagem. (d) camada fina sobre a superfície do substrato	36
Figura 10 - Etapas de produção de uma meia célula a combustível de óxido sólido	37
Figura 11 - Fluxograma das etapas de obtenção dos eletrólitos	38
Figura 12 - Fluxograma das etapas de obtenção do LSCF, pelo método sol-gel ..	40
Figura 13 - Digratograma de raios X do pó de 8-YSZ comercial	46
Figura 14 - Digratograma de raios X das pastilhas sinterizadas a: (a) 1400°C, (b) 1500°C e (c) 1600°C	46
Figura 15 - - Análise termogravimétrica (TG/DTA) do pó de LSCF, pré-calcinado a 350°C	49
Figura 16 - Difratoograma de raios X de LSCF calcinado a 500°C	50
Figura 17 - Difratoograma de raios X de LSCF calcinado a 700°C	51
Figura 18 - Difratoograma de raios X de LSCF calcinado a 900°C	51
Figura 19 - Difratoograma de raios X de LSCF calcinado a 1100°C	52
Figura 20 - Micrografia feita em FEG-MEV para amostra de LSCF calcinada a 900°C (a) Mag = 55.23KX; (b) Mag = 65.00KX	54

Figura 21 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da (a) superfície, (b) da seção transversal e (c) análise química por EDS de filmes de LSCF com deposição de 4 camadas, na etapa I, em pastilha de 8-YSZ sinterizada a 1500°C	55
Figura 22 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da (a) superfície e (b) da seção transversal de filmes de LSCF com deposição de 4 camadas, na etapa I, em pastilha de 8-YSZ sinterizada a 1600°C	56
Figura 23 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da (a) superfície, (b) da seção transversal e (c) análise química por EDS de filmes de LSCF com deposição de 5 camadas, na etapa I, em pastilha de 8-YSZ sinterizada a 1500°C	57
Figura 24 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da (a) superfície e (b) da seção transversal de filmes de LSCF com deposição de 5 camadas, na etapa I, em pastilha de 8-YSZ sinterizada a 1600°C	57
Figura 25 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da (a) superfície, (b) da seção transversal e (c) análise química por EDS de filmes de LSCF com deposição de 4 camadas, na etapa II, em pastilha de 8-YSZ sinterizada a 1500°C	58
Figura 26 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da (a) superfície e (b) da seção transversal de filmes de LSCF com deposição de 4 camadas, na etapa II, em pastilha de 8-YSZ sinterizada a 1600°C	59
Figura 27 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da (a) superfície, (b) da seção transversal e (c) análise química por EDS de filmes de LSCF com deposição de 5 camadas, na etapa II, em pastilha de 8-YSZ sinterizada a 1500°C	59
Figura 28 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da (a) superfície e (b) da seção transversal de filmes de LSCF com deposição de 5 camadas, na etapa II, em pastilha de 8-YSZ sinterizada a 1600°C	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Emissões atmosféricas de célula a combustível a partir de 1 ano de operação	19
Tabela 2 - Tipos de células a combustível	20
Tabela 3 - Matérias-primas utilizadas na síntese de 1g dos pós de LSCF	39
Tabela 4 - Parâmetros de rede e índices de refinamento para a zircônia estabilizada com 8% em mol de ítrio comercial	45
Tabela 5 - Valores médios das densidades aparentes obtidas utilizando o princípio de Arquimedes para amostras de $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ sinterizadas a 1400, 1500 e 1600°C/6h.....	48
Tabela 6 - Valores médios das densidades relativas	48
Tabela 7 - Porcentagem e tamanho do cristalito das fases identificadas na análise de difração de raios X.....	53
Tabela 8 - Porcentagem das fases de LSCF e das fases secundárias	53

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

SOFC: Célula a Combustível de Oxido Sólido.

AFC: Célula a Combustível Alcalina.

PEMFC: Célula a Combustível de Membrana Polimérica.

PAFC: Célula a Combustível de Ácido Fosfórico.

MCFC: Célula a Combustível de Carbonato Fundido.

LSCF: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, Cobaltita Ferrita de Lantânio dopada com Estrôncio.

LSM: LaSrMnO_3 , Manganita de Lantânio dopada com Estrôncio.

HT-SOFC: Célula a Combustível de Óxido Sólido de Temperatura Alta.

IT-SOFC: Célula a Combustível de Óxido Sólido de Temperatura Intermediária.

TPB: Ponto de Contato Triplo.

8-YSZ: $\text{ZrO}_2\text{-8\%Y}_2\text{O}_3$: Zircônia estabilizada com 8% em mol de ítrio.

DRX: Difractometria de raios X.

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura.

TG/DTA: Termogravimetria/Análise Térmica Diferencial

FEG-MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura com Canhão de Elétrons por Emissão de Campo.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	15
1.1 Objetivos	17
2 REVISÃO DA LITERATURA	18
2.1 Células a Combustível	18
2.2 Célula a Combustível de Óxido Sólido (SOFC)	20
2.2.1 Componentes das SOFCs	24
2.2.1.1 Catodo	24
2.2.1.2 Eletrólito	24
2.2.1.3 Anodo	25
2.2.1.4 Interconectores	26
2.3 Perovskita	27
2.3.1 Cobaltitas Ferritas de Lantânio Dopadas com Estrôncio (LSCF)	29
2.4 Zircônia Estabilizada com Ítrio	30
2.5 Síntese de Pós Cerâmicos	33
2.5.1 Método Sol-Gel	33
2.6 Spin-Coating	35
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	37
3.1 Preparação das Pastilhas de 8-YSZ	38
3.2 Síntese de LSCF pelo Método sol-gel	38
3.3 Caracterização dos Pós Cerâmicos	40
3.3.1 Difração de Raios-X	40
3.3.2 Método de Arquimedes	41
3.3.3 Análise Termogravimétrica	41
3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura com Canhão de Elétrons por Emissão de Campo (FEG-MEV)	42
3.4 Deposição dos Filmes	42
3.4.1 Substrato Utilizado	42
3.4.2 Filmes de LSCF em 8-YSZ	43
3.5 Caracterização dos Filmes	44
3.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	44

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1 Caracterização do Pó e das Pastilhas de 8-YSZ	45
4.1.1 Difração de Raios-X (DRX)	45
4.1.2 Densidade pelo Método de Arquimedes	47
4.2 Caracterização dos Pós de LSCF	48
4.2.1 Análise Termogravimétrica (TG/DTA)	49
4.2.2 Difração de Raios-X (DRX)	49
4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura com Canhão de Elétrons por Emissão de Campo (FEG-MEV)	54
4.3 Caracterização dos Filmes Cerâmicos	55
5 CONCLUSÕES.....	61
REFERÊNCIAS	62

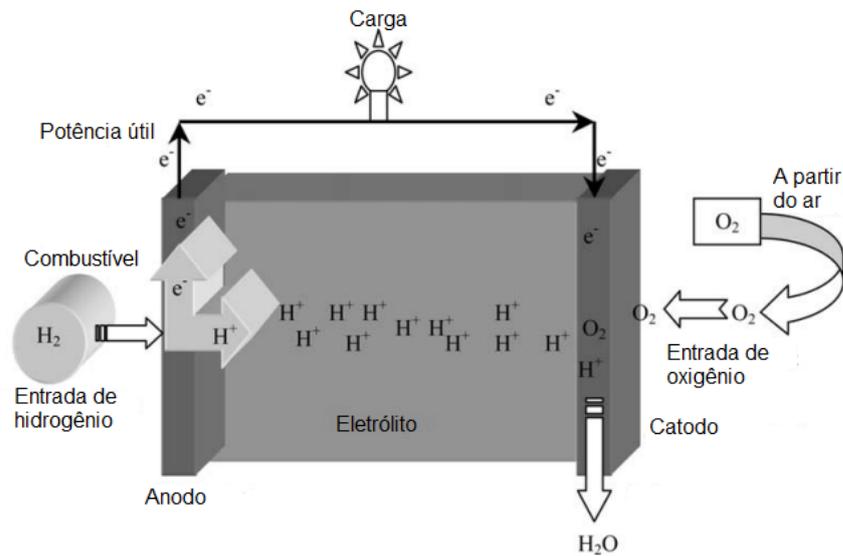
1 INTRODUÇÃO

A geração de energia eficiente e que respeita o meio ambiente é um dos maiores desafios para os engenheiros e cientistas. Em resposta à necessidade crítica de uma tecnologia de energia limpa, algumas possíveis soluções evoluíram, incluindo a redução do consumo de energia através da melhoria da eficiência energética, redução do consumo de combustíveis fósseis, e um aumento na oferta de energia sustentável, como fontes renováveis e células a combustível [1].

Célula a combustível é um dispositivo de conversão de energia que produz eletricidade (e calor) diretamente de um combustível gasoso por combinação eletroquímica do combustível com um oxidante. Tal dispositivo evita a conversão de energia química do combustível em energia térmica e mecânica, e, assim, alcança uma eficiência teórica significativamente mais elevada do que a dos métodos convencionais de produção de energia [2].

Uma célula a combustível consiste essencialmente de dois eletrodos (anodo e catodo) separados por um eletrólito. O combustível (hidrogênio, é o preferido) é alimentado no anodo e o oxigênio (a partir do ar) entra na célula através do catodo. No mecanismo de funcionamento uma célula a combustível de membrana polimérica (PEMFC), por exemplo, o hidrogênio sob a ação do catalisador, se divide em prótons (íons de hidrogênio) e elétrons, que tomam caminhos diferentes em direção ao catodo. Os íons de hidrogênio passam através do eletrólito e chegam ao catodo para junto com o oxigênio formar moléculas de água e calor, e os elétrons criam uma corrente separada que pode ser utilizado antes de atingir o catodo [3], como ilustra a Figura 01.

Figura 01 - Configuração típica de uma célula a combustível com eletrólito polimérico.



Fonte: adaptado de STAMBOULI, 2001. [3]

O princípio de funcionamento da célula a combustível é semelhante ao de uma bateria, ou seja, a combinação de reagentes eletroquímicos para gerar eletricidade é feita a partir de um combustível gasoso (hidrogênio) e um gás oxidante (oxigênio do ar) através dos eletrodos e de um condutor de íons, o eletrólito. Uma célula a combustível funciona enquanto combustível e oxidante são fornecidos aos eletrodos e a influência que exerce sobre o meio ambiente é insignificante [1].

Os eletrólitos mais utilizados em células a combustível de óxido sólido são de zircônia estabilizada com ítrio (YSZ), visto que essas cerâmicas apresentam alta condutividade iônica (íons O^{2-}) e estabilidade em atmosferas oxidantes e redutoras. Para os eletrodos é comum o emprego de materiais que apresentam condução mista, iônica e eletrônica, e alta atividade catalítica [4]. O óxido misto $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (LSCF) é um material com estrutura do tipo perovskita que vem sendo investigado como um excelente candidato para aplicação como catodo em SOFC, devido a sua elevada condutividade mista (iônica e eletrônica) entre 600 e 800°C [5, 6].

Dentre as diferentes rotas para obtenção dos óxidos em estudo, destaca-se o método sol-gel, que vem sendo amplamente adotado na obtenção de materiais com estrutura e propriedades desejadas, através da seleção adequada do precursor, para posterior deposição em substratos cerâmicos, pois possibilita a obtenção de

materiais com controle do tamanho, forma e propriedades das partículas, com área superficial elevada e propriedades mecânicas superiores quando comparada com outras rotas de síntese [7].

As técnicas para fabricação da camada fina de eletrodo podem ser divididas em físicas e químicas. As técnicas físicas, “Pulsed Laser Deposition”, “Laser Spraying”, “RF-Sputtering”, “Reactive DC Current Magnetron Sputtering”, são adequadas, porém, em geral, tem custo elevado. As técnicas químicas “Tape Casting”, “Tape Calendering”, “Screen Printing”, “Dip Coating”, “Spray Coating”, “Wet Spray”, “Spin Coating”, apresentam a vantagem de serem mais econômicas [8].

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo principal a produção de meia célula a combustível, catodo/eletrolito, sintetizando perovskitas do tipo $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ pelo método sol-gel, e depositando-as na forma de filmes em substrato $\text{ZrO}_2\text{-8\%Y}_2\text{O}_3$ pela técnica de spin-coating.

1.1 Objetivos

Os objetivos deste trabalho são:

I – Estudar o efeito da sinterização na densificação da YSZ;

II – Síntese de perovskitas do tipo LSCF ($\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$) pelo método sol-gel;

III – Estudar os efeitos das temperaturas de calcinação na estrutura e morfologia dos pós de LSCF;

IV – Obter meia células (catodo/eletrolito) usando o método spin-coating;

V – Avaliar os efeitos da velocidade de deposição e do número de camadas depositadas, na morfologia dos filmes e na aderência filme/substrato.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Células a Combustível

As células a combustível, na verdade, são conhecidas na ciência a mais de 160 anos e tornaram-se assunto de intensa pesquisa e desenvolvimento, especialmente desde a Segunda Guerra Mundial [1]. A origem das células a combustível é de meados do século XX, seu princípio foi primeiramente descrito por William Grove [9], passando a ter fundamental importância na geração de energia elétrica, pois possui um baixo nível de ruído, baixo impacto ambiental e alta eficiência energética, pois é capaz de produzir eletricidade diretamente a partir de reações eletroquímicas, gerando água e calor como produtos [10]. No final do século passado Wilhelm Ostwald e Walther Nernst demonstraram a vantagem da produção eletroquímica a frio em relação à produção de eletricidade [11].

Além das vantagens de alta eficiência energética, redução do impacto ambiental e do baixo ruído, os desenvolvimentos da economia do hidrogênio e de células a combustível apresentam também a possibilidade de melhor aproveitamento energético (eficiência) das fontes disponíveis, mais oportunidades para empresas e geração de empregos.

A célula a combustível é um dispositivo de conversão de energia que gera eletricidade e calor, pela combinação eletroquímica de um combustível gasoso (hidrogênio) e um gás oxidante (oxigênio do ar). As Células a Combustível possuem a eficiência termodinâmica não limitada pelo “Ciclo de Carnot” e são sistemas extremamente silenciosos e com agressão mínima ao meio ambiente, se comparados com os processos convencionais de geração de energia elétrica (Tabela 1). Essa vantagem depende, entretanto, de como combustíveis contendo carbono podem ser reformados para produzir hidrogênio (H_2) ou dióxido de carbono (CO_2) [12].

Tabela 1 - Emissões atmosféricas de célula a combustível a partir de 1 ano de operação.

Emissões atmosféricas*	SO_x	NO_x	CO	Partículas	Compostos Orgânicos	CO₂
Combustível Fóssil	28.000	41.427	28.125	500	468	4.044,000
Célula a Combustível	0	0	72	0	0	1.860,000

*Quilos de emissões por 1650 MWh de um ano pleno funcionamento

Fonte: adaptada de STAMBOULI, 2001. [3]

Cada célula a combustível unitária tem três componentes básicos: o anodo, o eletrólito e o catodo. Os eletrodos (catodo e anodo) são porosos, apresentam condutividade eletrônica e de preferencia também, condutividade iônica à temperatura de operação. O eletrólito deve ser denso e bom condutor de íons [13]. Os componentes presentes nas diferentes tecnologias de células a combustível são fabricados com diversos materiais, tais como cerâmicos, metálicos, poliméricos e compósitos. Os materiais cerâmicos têm sido amplamente estudados durante várias décadas para utilização em células a combustível [5].

As células a combustível são classificadas pela sua temperatura de operação e a sua especificação em geral é feita de acordo com a natureza do eletrólito utilizado. Na Tabela 2 estão representados os diferentes tipos de células a combustível, bem como suas características principais [11].

Tabela 2 - Tipos de células a combustível.

Tipo	Eletrólito (espécie transportada)	Faixa de Temp. (°C)	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Alcalina (AFC)	KOH (OH ⁻)	60 - 90	Alta eficiência (83% teórica)	Sensível a CO ₂ ; Gases ultra puros, sem reforma do combustível	Espaçonaves; Aplicações militares
Membrana (PEMFC)	Polímero Nafion® (H ₃ O ⁺)	80 - 90	Operação flexível	Custo da membrana, potência e eficiência; Contaminação do catalisador com CO	Veículos automotores e catalisador; Espaçonaves; Mobilidade
Ácido Fosfórico (PAFC)	H ₃ PO ₃ (H ₃ O ⁺)	160 - 200	Maior desenvolvimento tecnológico	Controle da porosidade do eletrodo; sensibilidade a CO; Eficiência limitada pela corrosão	Unidades estacionárias (100kW a alguns MW); Cogeração eletricidade/calor
Carbonatos fundidos (MCFC)	Carbonatos fundidos (CO ₃ ²⁻)	650 - 700	Tolerância a CO/CO ₂ ; Eletrodos à base de Ni	Problemas de materiais; Necessidade da reciclagem de CO ₂ ; Interface trifásica de difícil controle	Unidades estacionárias de algumas centenas de kW; Cogeração eletricidade/calor
Cerâmicas (SOFC)	ZrO ₂ (O ²⁻)	800 - 900	Alta eficiência (cinética favorável); A reforma do combustível pode ser feita na célula	Problemas de materiais; Expansão térmica; Necessidade de pré-reforma	Unidades estacionárias de 10 a algumas centenas de kW; Cogeração eletricidade/calor

Fonte: WENDT, 2000. [11]

2.2 Célula a Combustível de Óxido Sólido (SOFC)

Células a combustível de óxido sólido (SOFC) são sistemas de conversão de energia sustentável, por produzir energia elétrica com mínimo impacto ambiental. Eles tem várias vantagens adicionais em relação aos sistemas convencionais de geração de energia, tais como alta densidade de potência, alta eficiência de conversão de energia, baixas emissões de CO₂, CO, NO_x, SO₂, flexibilidade de combustível, modularidade, capacidade de utilizar escape de alta

temperatura para a cogeração ou aplicações híbridas (com eficiência de até cerca de 70% neste caso) [14, 15].

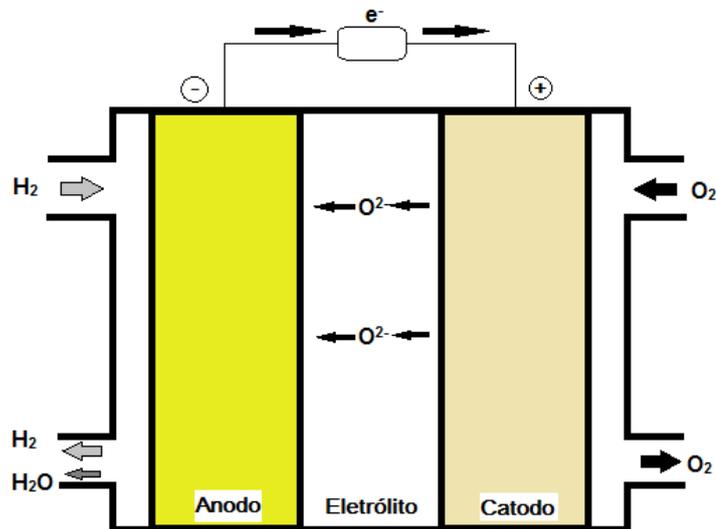
Emil Baur, um cientista suíço, e seu colega H. Preis experimentaram o uso de óxidos sólidos como eletrólito, usando materiais como óxidos de zircônio, ítrio, cério, lantânio e tungstênio, no final de 1930. A primeira célula a combustível cerâmica, operando a 1000°C, desenvolvida por Baur e Preis, foi alcançada somente em 1937. Na década de 1940, O. K. Davtyan, da Rússia, adicionou monazita em uma mistura de carbonato de sódio, trióxido de tungstênio e vidro, a fim de aumentar a condutividade e a resistência mecânica. O projeto de Davtyan, no entanto, também experimentou reações químicas indesejadas e avaliações de vida curta [1].

Atualmente as SOFCs apresentam duas variações em função de sua temperatura de operação: a Célula a Combustível de Óxido Sólido de Temperatura Alta (*High Temperature Solid Oxide Fuel Cell*, HT-SOFC), que opera entre 800°C e 1000°C, e a Célula a Combustível de Óxido Sólido de Temperatura Intermediária (*Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell*, IT-SOFC) que opera entre 600°C e 800°C. Esta classificação se deve principalmente aos desafios encontrados nas propriedades físicas, químicas, térmicas, elétricas e microestruturais dos componentes constituintes em altas temperaturas de operação [5]. A principal dificuldade com SOFC operando a temperaturas intermediárias é a redução significativa no desempenho, principalmente devido à diminuição da condução de íons no eletrólito, e uma forte polarização catódica. Soluções para melhorar o desempenho das células incluem a utilização de eletrólitos e de eletrodos de materiais alternativos, assim como uma diminuição da espessura de eletrólito [16]. Esta alta temperatura de operação permite a reforma interna, promove eletrocatalise rápida com metais não preciosos, e produz alta qualidade pelo calor do produto para a cogeração. A eficiência para este tipo de célula a combustível pode chegar a até 70%, com um adicional de 20% como recuperação de calor [1]. Elas prometem ser extremamente úteis em aplicações de grande porte, de alta potência, como estações industriais de grande escala e estações de geração de energia elétrica em larga escala [16].

O funcionamento da SOFC difere dos demais tipos de células a combustível, pois neste caso são os ânions de oxigênio que migram para encontrar a molécula de

hidrogênio, como mostra a Figura 02. O combustível (H_2) reage com os ânions O^{2-} para formar H_2O .

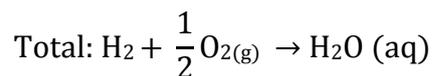
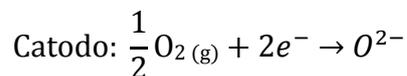
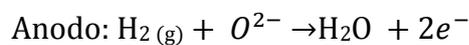
Figura 02 - Representação esquemática de uma célula a combustível de óxido sólido.



Fonte: adaptado de TAROCO, 2011. [16]

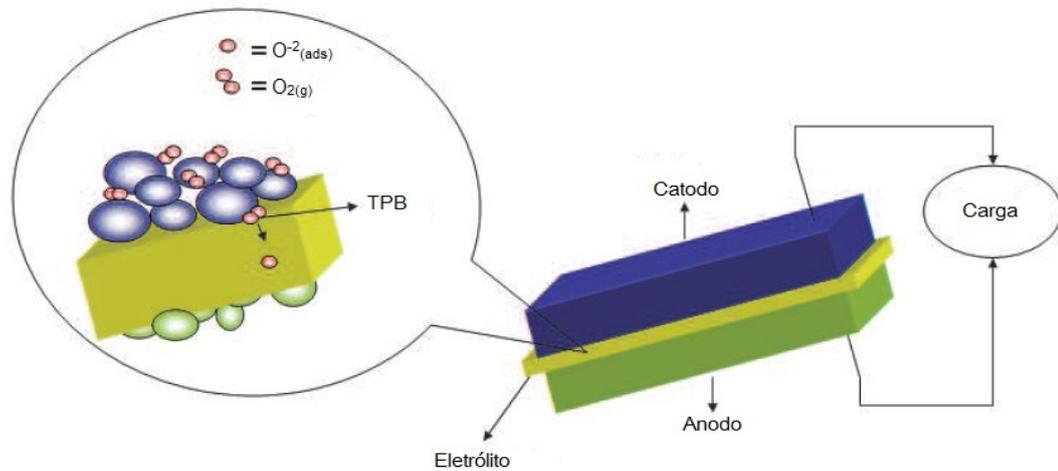
O fluxo de oxidante (normalmente o ar) passa pelos poros do catodo onde é reduzido a O^{2-} , que migra até o anodo. No anodo o combustível é oxidado, reagindo com os íons oxigênio provenientes do eletrólito, liberando elétrons e formando água. Os elétrons produzidos no anodo são transportados pelo circuito externo até o catodo onde o oxigênio é reduzido e os íons formados atravessam o eletrólito em direção ao anodo, completando a reação. O trabalho elétrico é realizado pelos elétrons do circuito externo [17].

As reações que acontecem em uma SOFC são [11]:



A maioria das reações eletroquímicas ocorre nas regiões de contato triplo (TPB), que são definidos como os locais onde o condutor iônico, condutor eletrônico e a fase gasosa estão em contato, como ilustrado na Figura 03. Características TPB tem uma grande influência sobre o desempenho eletroquímico da célula [16].

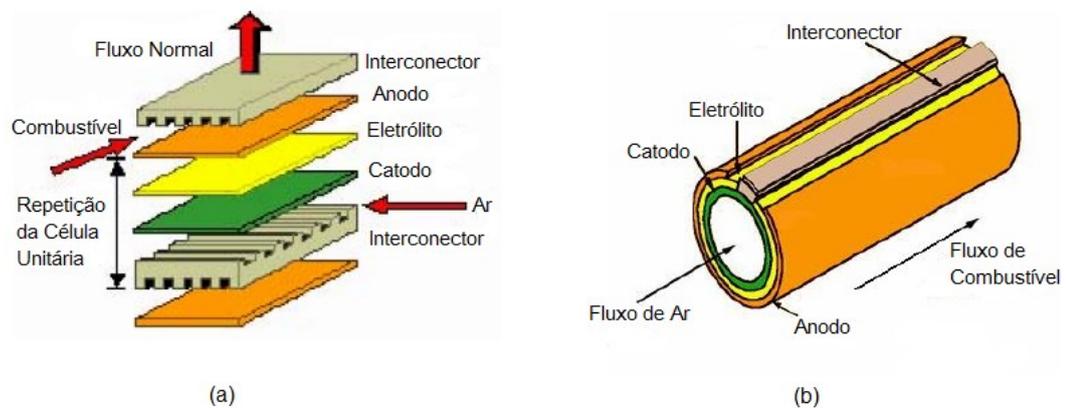
Figura 03 - Ponto de contato tripo em um catodo de célula a combustível.



Fonte: adaptado de TAROCO, 2011. [16]

As SOFC estão sendo construídas em duas configurações principais, ou seja, células tubulares ou tubos laminados, e uma configuração de placas planas (Figura 04), empregadas atualmente pela indústria eletroeletrônica [16].

Figura 04 - Componentes de uma SOFC nas configurações (a) planar e (b) tubular.



Fonte: VARGAS, 2007. [12]

2.2.1 Componentes das SOFCs

Os principais componentes das SOFCs são: catodo, anodo, eletrólito e interconectores. Cada componente da SOFC tem propriedades específicas e deve, portanto, atender a certos requisitos [1, 2, 17].

2.2.1.1 Catodo

O catodo de uma célula a combustível é a interface entre o ar (ou oxigênio) e o eletrólito; suas principais funções são catalisar a reação de redução do oxigênio e conduzir os elétrons do circuito externo até o sítio da reação de redução. Como os demais materiais utilizados em células a combustível de óxido sólido, os catodos devem obedecer alguns critérios gerais como [18],

- Baixo custo e facilidade de fabricação;
- Diferenças mínimas entre os coeficientes de expansão térmica dos diversos componentes da célula;
- Estabilidade de fase e microestrutural durante a operação da célula;
- Estabilidade química;
- Compatibilidade com os outros componentes da célula, com os quais mantém contato, durante a sua fabricação e operação;
- Alta condutividade mista, iônica e eletrônica;
- Microestrutura estável, mas porosa durante toda a operação da célula;
- Alta atividade catalítica para reduzir o oxigênio e ser estável em atmosferas altamente oxidantes.

A escolha do material catódico está em grande parte dependente do tipo de eletrólito [16].

2.2.1.2 Eletrólito

Eletrólitos sólidos são compostos nos quais ocorre condução iônica em uma faixa de temperatura e de pressão parcial dos elementos que os compõem. Idealmente, um eletrólito sólido é um condutor iônico e um isolante eletrônico. São empregados em células eletroquímicas, nas quais os reagentes químicos nos dois eletrodos são gasosos ou líquidos. Eles desempenham três funções críticas: I - separar os reagentes; II - bloquear toda condução eletrônica para que não flua

internamente; III - promover a condução de portadores de carga iônicos, fornecendo uma corrente iônica interna que deve balancear a corrente eletrônica do circuito externo [18].

A condutividade elétrica de eletrólitos sólidos para uso em células a combustível deve ser exclusivamente iônica, o portador de carga sendo um íon associado com o oxidante (O_2) ou com o combustível (H_2 , hidrocarbonetos, etc). Então a escolha se reduz geralmente a eletrólitos sólidos condutores de íons O^{2-} ou H^+ [18].

As propriedades que os eletrólitos devem necessariamente apresentar, fixadas por considerações eletroquímicas e pela alta temperatura de operação, são [18]:

- Alta condutividade iônica (maior que $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ a 900°C);
- Baixo número de transferência eletrônico ($< 10^{-3}$ a 900°C);
- Estabilidade de fase desde a temperatura ambiente até $\sim 1100^\circ\text{C}$;
- Expansão térmica compatível com a dos demais componentes da célula;
- Compatibilidade química com os materiais de eletrodos e de interconexão, e com o oxigênio e o material combustível;
- Impermeabilidade a gases;
- Mecanicamente resistente, com resistência à fratura maior que 400 MPa à temperatura ambiente.

A estes requisitos tecnológicos deve-se somar o requisito econômico, ou seja, os custos dos materiais de partida e de fabricação devem ser moderados [18].

2.2.1.3 Anodo

O anodo proporciona locais de reação para a oxidação eletroquímica do gás combustível. Um anodo adequado tem [16]:

- Elevada condutividade elétrica;
- Tamanho de partícula fina;

- Compatibilidade química com outros componentes da célula (eletrólito e interconector) sob uma atmosfera de redução na temperatura de funcionamento;
- Grande TPB;
- Atividade eletroquímica ou catalítica elevada para a oxidação do gás combustível selecionado;
- Alta porosidade (20-40%) adequada para o abastecimento de combustível e a remoção do produto da reação.

Materiais alternativos que exibem condutividade iônica e eletrônica mista têm sido investigados como potenciais anodos em SOFC capazes de reformar hidrocarbonetos [16].

2.2.1.4 Interconectores

O interconector é um componente que exige rigorosos requisitos nas condições de operação da SOFC, tais como [15]:

- Alta condutividade elétrica;
- Estabilidade química, dimensional e estrutural, sob atmosferas oxidantes e redutoras;
- Coeficiente de expansão térmica compatível com os materiais da célula, desde a temperatura ambiente à temperatura de operação da célula para evitar tensões mecânicas;
- Estabilidade microestrutural sob gradiente de potencial químico;
- Impermeabilidade ao oxigênio e/ou hidrogênio;
- Alta condutividade térmica e resistência mecânica em altas temperaturas;
- Baixo custo de fabricação para viabilizar a comercialização das SOFCs.

Dentre suas funções, destacam-se: separar fisicamente o catodo e anodo das células unitárias, conectar eletricamente o anodo de uma célula unitária ao catodo da outra e distribuir os gases nas superfícies dos eletrodos [15].

As pesquisas com possíveis materiais que possam ser empregados como interconectores tem se concentrado nas últimas décadas em óxidos de terras raras com a estrutura perovskita. Entretanto, poucos óxidos podem satisfazer os rigorosos requisitos deste componente, sendo que os possíveis materiais são a cromita de ítrio (YCrO_3) e a cromita de lantânio (LaCrO_3) [18].

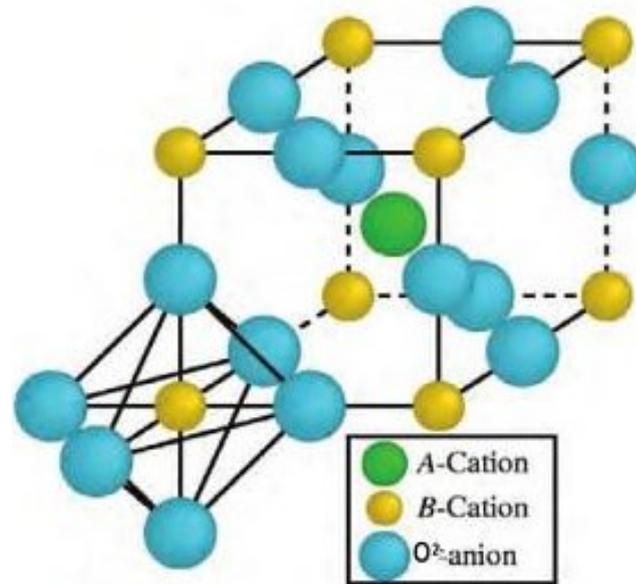
2.3 Perovskita

A estrutura de uma perovskita ideal é a estrutura cúbica, que tem estequiometria ABO_3 , como ilustrado na Figura 05 [19]. Na estrutura perovskita o cátion do sítio A apresenta coordenação com 12 íons oxigênio e o cátion do sítio B, com 6 íons oxigênio. As perovskitas podem ter ambos os sítios A e B substituídos por outros cátions. Na rede cristalina, B é o cátion metálico formador da rede, e A é um cátion diferente do primeiro, um cátion maior, como terra rara, chamado de modificador de rede. Cátions com o raio iônico relativamente grande (Sr^{2+} , por exemplo) substituem preferencialmente os cátions do sítio A e cátions com o raio relativamente pequeno (Co, Fe, Ni, Mn e Cr) ocupam os sítios B. A estrutura cristalina é uma função da composição (substituição nos sítios A e B) e estequiometria do oxigênio, a qual é influenciada pela temperatura e pressão parcial [19, 20].

De acordo com a combinação de composição química em estruturas perovskita, várias propriedades foram descobertas, como a supercondutividade, ferroeletricidade, piezoeletricidade, magnetorresistência, condutividade mista, (iônica e eletrônica) [19].

Materiais do tipo perovskita, tem sido extensivamente investigados para aplicação em membranas de separação de oxigênio, além de oxidação parcial do metano a gás de síntese e eletrodos de células a combustível de óxido sólido (SOFC). As condutividades iônicas podem aumentar através da substituição dos cátions de valência mais baixos de ambos os pontos A e B (tal como a substituição parcial de La^{3+} por Sr^{2+} na LaCoO_3), devido a deficiência da substituição, gera um aumento de vacâncias de íons de óxido [19].

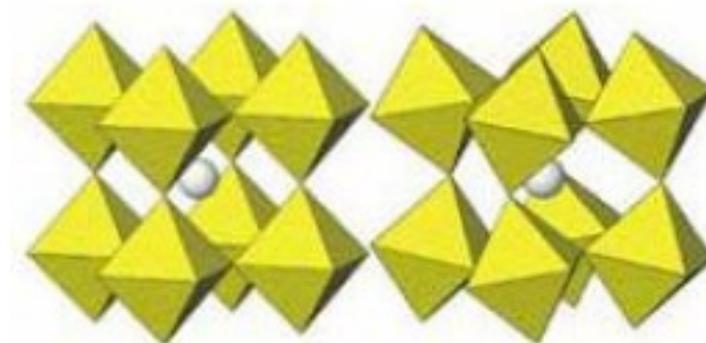
Figura 05 - Ilustração esquemática da estrutura da perovskita.



Fonte: MOON, 2012. [19]

Mesmo tendo simetria cúbica em altas temperaturas, a maioria das perovskitas apresenta distorções com perda de simetria em baixas temperaturas, como resultado de deslocamentos atômicos. Distorções da estrutura ideal podem ser geradas por três mecanismos: inclinação dos octaedros, distorções dos octaedros e deslocamentos dos cátions dentro dos octaedros, como mostrado na Figura 06 [19].

Figura 06 - Esquema de uma perovskita perfeita e outra distorcida.



Fonte: VARGAS, 2007. [12]

2.3.1 Cobaltitas Ferritas de Lantânio Dopadas com Estrôncio (LSCF)

As perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) foram identificadas como possíveis materiais catódicos para substituir o $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM). Isto é devido à elevada atividade catalítica da LSCF para a reação de redução de oxigênio, bem como a sua excelente condutividade iônica e eletrônica através de uma vasta gama de temperaturas [21].

Mistura de óxidos de lantânio, estrôncio, cobalto e ferro (LSCF), com estrutura do tipo perovskita, são bons candidatos para diversos dispositivos, como por exemplo, células a combustível de óxido sólido (SOFC), devido à sua alta condutividade mista (eletrônica e iônica) [22], atividade eletrocatalítica, alta estabilidade química e térmica, baixa diferença no coeficiente de expansão térmica e compatibilidade físico-química com outros componentes da célula [23]. Destaca-se também como membranas de separação de gás ou catalisadores para a oxidação de hidrocarbonetos [5].

Alguns autores, como Sherman e William [24], e Wang et al [25], estudaram as possibilidades de utilização $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ como uma membrana. Este tipo de membrana perovskita, exibe uma elevada permeabilidade ao oxigênio a temperaturas elevadas. Esta permeabilidade iônica é devido à deficiência dos cátions A e B na estrutura da perovskita, que forma vazios de oxigênio através de reações de defeitos. Habib et al [26] propuseram um modelo teórico de permeação de oxigênio através de uma membrana LSCF. Entretanto, para a utilização do material LSCF como catodo, o interessante é obter uma estrutura porosa, uma vez que facilita a transferência de gás e maximiza o número de locais ativos para a reação de redução do oxigênio [27]. No entanto, o aumento da condutividade é acoplado com o aumento da expansão térmica para composições com elevado teor de cobalto e de estrôncio na fórmula geral $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ [28].

Tai et al [23], estudaram a estrutura cristalina, o comportamento de expansão térmica, teor de oxigênio e condutividade elétrica das composições de LSCF com baixo teor de Sr ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$), e baixo teor de Co ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$). Teraoka et al [29] concluíram que as composições LSCF com maiores teores de Sr e Co tem maior permeabilidade ao oxigênio, que pode exceder em mais de uma ordem de grandeza que a da zircônia estabilizada.

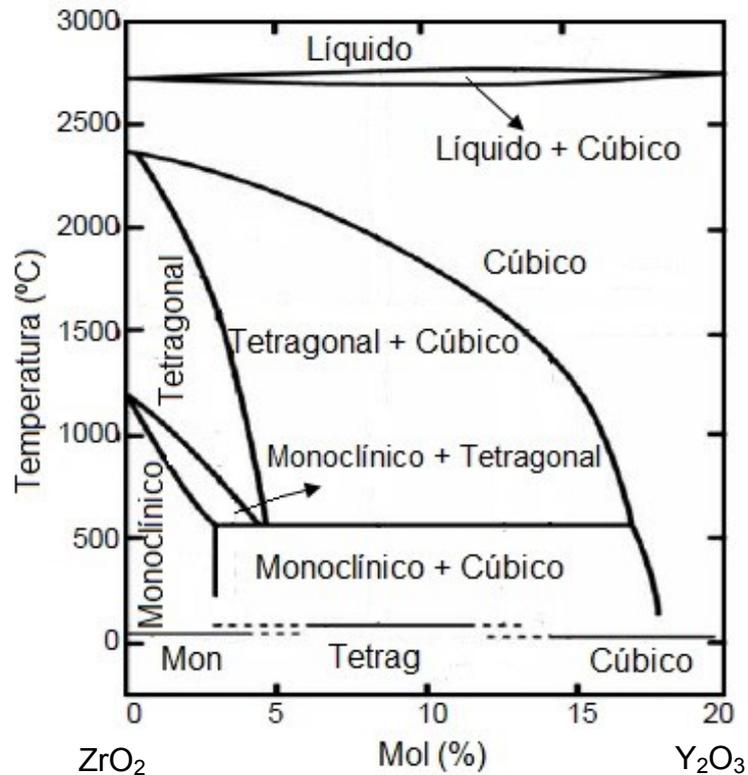
Catodos com estrutura perovskita de LSCF tem atraído muita atenção para SOFCs de baixa temperatura, porque eles não só tem alta condutividade mista, mas também mostram boa compatibilidade com eletrólito de 8-YSZ (zircônia estabilizada com 8% de ítrio) [30]. A permeação do fluxo de oxigênio através da perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ tem sido relatada ser comparável ou superior aos valores obtidos nas membranas de YSZ (zircônia estabilizada com ítrio) à mesma temperatura [31].

Dentre as diferentes rotas de obtenção encontradas na literatura para o LSCF, destacam-se o método dos precursores poliméricos (método Pechini) [32], reação em estado sólido [33], spray pyrolysis [34], o método sol-gel [6] e a síntese hidrotermal [35].

2.4 Zircônia Estabilizada com Ítrio

O desenvolvimento das cerâmicas à base de zircônia avançou de tal modo que o controle da composição, rota de fabricação, tratamento térmico e usinagem, determinam a microestrutura final. A adição de óxidos metálicos como MgO, CaO, Y_2O_3 e CeO_2 provoca a diminuição das temperaturas a que ocorrem as transições de fase, estabilizando a zircônia nas estruturas tetragonal e/ou cúbica, a temperaturas mais baixas. As fases presentes, sua quantidade, tamanho e distribuição de partículas tem grande influência nas propriedades do material [36]. O óxido de ítrio é um dos dopantes mais utilizados para estabilizar total ou parcialmente a zircônia. O diagrama de equilíbrio do sistema $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ da Figura 07 mostra como o material apresenta diferentes estruturas segundo a temperatura de trabalho e como a introdução de níveis crescentes de Y_2O_3 permite estabilizar as fases tetragonal e cúbica. Observa-se uma região com a presença de solução sólida cúbica acima de 8% em mol de Y_2O_3 , uma região com solução sólida tetragonal mais solução sólida cúbica, entre 5 e 7% em mol de Y_2O_3 , a qual só é estável acima de $\sim 550^\circ\text{C}$, uma região com solução sólida tetragonal mais solução sólida cúbica, com traços de solução monoclinica, entre 2 e 5% em mol de Y_2O_3 . E abaixo de 2% em mol de Y_2O_3 a presença de solução sólida monoclinica ou solução sólida monoclinica com pequenas quantidades de solução sólida tetragonal [37].

Figura 07 - Diagrama de fases da zircônia dopada com ítrio.



Fonte: adaptado de BECHER, 1992. [38]

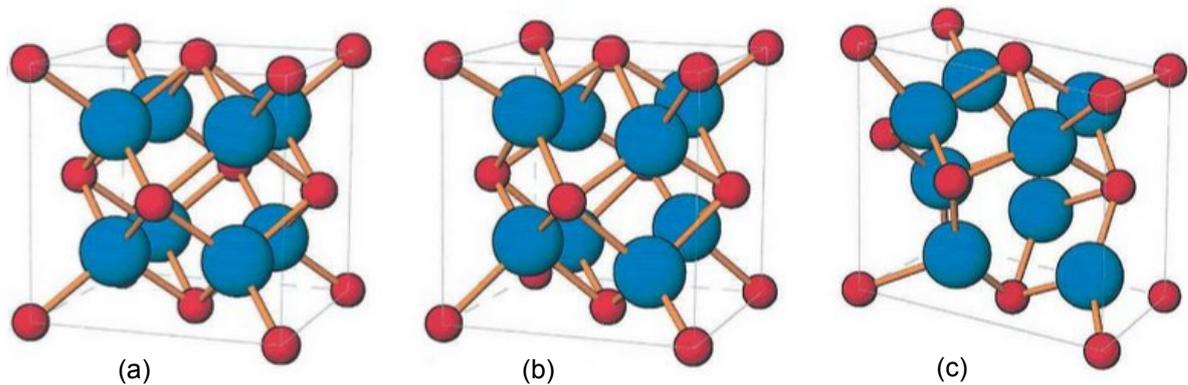
Na zircônia pura, à temperatura ambiente, a zircônia apresenta estrutura monoclinica. A fase monoclinica é estável até 1170°C, transformando-se em tetragonal, que é estável até 2370°C, quando se torna cúbica até próximo da fusão a 2680°C [2]. Sob pressão e temperatura ambiente, há uma predominância da fase monoclinica, sendo que à medida que se adiciona óxido estabilizante observa-se um aumento na quantidade de fase tetragonal presente. A fase cristalina tetragonal é metaestável e a partir de certo valor de concentração de dopante, a quantidade desta fase diminui e a estrutura tende a transformar-se na fase cúbica [39].

Os materiais comerciais de zircônia dopados com ítrio, com quantidade próxima de 100% da fase cristalina tetragonal na temperatura ambiente, são usualmente preparados no intervalo entre 1,75 a 3,5% mol de ítrio, teores de Y₂O₃ comumente estabelecido em 3%. A zircônia parcialmente estabilizada, que contém aditivos estabilizantes suficientes para permitir a formação de precipitados de

zircônia tetragonal numa matriz cúbica, consiste em quantidades superiores a 4% mol de Y_2O_3 , normalmente entre 5 e 8% mol de ítrio [38].

A fase cúbica, estável até à temperatura de fusão ($\sim 2680^\circ C$), tem uma estrutura do tipo fluorita, em que cada íon Zr^{4+} está coordenado por oito íons oxigênio equidistantes, estando cada íon oxigênio coordenado tetraedricamente com quatro íons de zircônio. A fase tetragonal resulta da distorção da fluorita, em que quatro dos íons Zr^{4+} estão a uma distância de 2.455 Å do oxigênio e os outros quatro a 2.065 Å. A fase monoclinica, por outro lado, representa um grau de distorção mais acentuado com os cátions Zr^{4+} situados em planos paralelos a (001) e separados por planos de ânions O^{2-} [2]. A Figura 08 mostra de forma esquematizada os diferentes polimorfos da zircônia.

Figura 08 - Estruturas cristalográficas das fases da zircônia: (a) cúbica, (b) tetragonal e (c) monoclinica.



Fonte: HANNINK, 2000. [40]

A excelente estabilidade termoquímica e bom comportamento mecânico podem, através de dopagem apropriada, ser complementados com elevada condutividade iônica por íons oxigênio, principalmente se estabilizada na fase cúbica [41]. A zircônia estabilizada com ítrio na fase cúbica é uma das melhores opções para aplicação como eletrólito nas células a combustível de óxido sólido (SOFC) [42].

2.5 Síntese de Pós Cerâmicos

Alguns dos parâmetros mais importantes a serem observados na escolha do método de síntese são aqueles que se direcionam a um melhor controle de área superficial, menor tamanho de partículas e baixo grau de aglomeração. O processamento destes materiais também tem uma influência significativa nas propriedades dos pós e comportamento de sinterização dos compactos. Os pós cerâmicos nanocristalinos obtidos através de métodos químicos apresentam como principais características intrínsecas a alta reatividade e homogeneidade química, além disso, permitem o emprego de menores temperaturas de sinterização e a obtenção de microestruturas mais homogêneas [43].

Diversos métodos de síntese têm sido empregados para obtenção de óxidos mistos, visando sua utilização como insumos para manufatura de componentes de células a combustível de óxido sólido. Os mais comuns métodos encontrados são: síntese por combustão, método dos precursores poliméricos, método da coprecipitação [44], síntese via plasma [45], síntese hidrotérmica [46], processo sol-gel [47], síntese por micro-ondas [48].

2.5.1 Método Sol-Gel

O método sol-gel, conhecido pelos químicos há mais de um século, começou a ser utilizado em escala industrial em 1939 com os trabalhos da Schott Glass e Klister sobre a deposição de camadas delgadas de óxidos em vidros. A partir da década de 80, houve um grande desenvolvimento na técnica sol-gel quando um grupo de pesquisadores preparou materiais compósitos constituídos por géis inorgânicos impregnados por polímeros orgânicos e copolímeros, formados por ligações químicas primárias entre cadeias poliméricas orgânicas e inorgânicas [49].

Além da possibilidade de obter os componentes orgânico e inorgânico altamente dispersos, o método sol-gel apresenta outras características interessantes, tais como: i) as reações de gelificação são processadas a baixas temperaturas, o que permite inserir à matriz sólida biomoléculas como enzimas, proteínas e anticorpos, de difícil incorporação por outros métodos que utilizem temperaturas

mais elevadas; ii) possibilidade de obter materiais sob diferentes configurações como fibras, corpos cerâmicos, monolitos, filmes, membranas e pós [50].

As características físicas e químicas dos materiais obtidos pelo método sol-gel, como tamanho de partícula, área superficial e propriedades mecânicas, podem ser bem variadas dependendo da temperatura de trabalho, condições de operação e do próprio precursor utilizado [7].

A palavra sol é empregada para definir uma dispersão estável de partículas coloidais (de 1 a 100 nm) em um fluido, enquanto que o gel é o resultado estrutural rígido dessas partículas coloidais (gel coloidal). Assim, os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias que ocorre com a alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão [49]. O processo sol-gel possui duas etapas principais. A primeira delas é a hidrólise de um alcóxido metálico (precursor) seguido de reações de condensação dos grupos hidroxila, a qual leva a formação do sol e, conseqüentemente a do gel. Durante a transformação sol-gel, a viscosidade da solução aumenta gradativamente até que a fase sol se torne interconectada de forma rígida, formando um gel. Durante o processo de secagem a pressão atmosférica, o solvente é removido, produzindo um xerogel (gel seco). O sistema, que é inicialmente fluido (sol) tem a viscosidade aumentada e à medida que as reações de hidrólise e condensação evoluem, o solvente evapora, formando a fase de gel. Esse processo é chamado de policondensação, que aumenta a interconectividade da rede, expulsando o solvente [51].

O interesse nos materiais obtidos através da rota sol-gel não está somente relacionado às propriedades dos materiais, mas também a facilidade no seu preparo. O processo sol-gel possui inúmeras vantagens. Dentre elas destacam-se a alta estabilidade térmica dos materiais produzidos por essa tecnologia, preparo de materiais com porosidade controlada, possibilidade de obtenção de materiais com estrutura e propriedades desejadas através da seleção adequada do precursor, controle do tamanho e forma e propriedades das partículas. Além disso, pode-se produzir materiais de composições diferentes, com uso de baixas temperaturas e os materiais obtidos são de alta pureza [52].

Da Conceição et al [53] utilizaram o método sol-gel para preparo da solução precursora dos filmes de $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (LSM), para depositá-las utilizando a técnica de dip-coating. Para preparar a solução metálica foram utilizados sais de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Mn}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, estes foram dissolvidos em água destilada em

proporções adequadas. Esta solução foi então adicionada a uma solução orgânica contendo ácido acético, hexametiltetramina (HTMA) e acetilacetona (acac) para promover poliesterificação e policondensação nas reações.

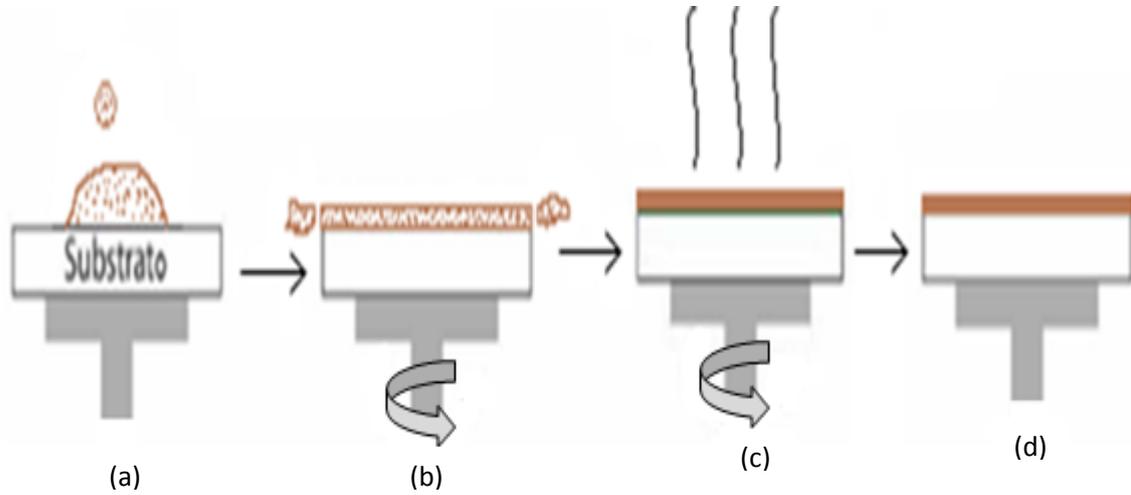
2.6 Spin-Coating

Para a obtenção de filmes cerâmicos várias técnicas de deposição podem ser empregadas, como spin-coating, dip-coating, sputtering, spray pirólise, entre outras [54]. A técnica escolhida foi a deposição por spin-coating, que apresenta características importantes para produção de filmes finos, como alta taxa de deposição, homogeneidade em espessura e estequiometria, e obtenção de nanoestrutura.

Esta técnica é muito utilizada para preparar amostras com aplicações de filmes finos. Este processo consiste na deposição de pequenas quantidades de fluidos em cima de substratos e a sua posterior rotação a grandes velocidades. O material é depositado no centro do substrato. A rotação provoca a dispersão do fluido e a formação de filmes finos em cima do substrato. As características dos filmes formados dependem do equilíbrio entre as forças centrífugas, controladas pela velocidade de rotação e as forças viscosas, que dependem da natureza do solvente. Uma característica importante do spin-coating é a reprodutibilidade dos resultados, o que permite reproduzir facilmente amostras sob as mesmas condições experimentais [55].

Pode-se dizer que os parâmetros mais importantes para a espessura final do filme obtido por spin-coating são: a velocidade de rotação, a concentração da fase líquida (gel, solução ou suspensão) e os materiais usados (polímero, solvente). Muitos outros fatores ainda influenciam, como a rampa de aceleração do processo, o tempo de rotação, o número de deposições, entre outros. Na Figura 09, estão esquematizadas as principais etapas do processo de spin-coating. Após a deposição do material químico o substrato é submetido ao tratamento térmico adequado para a cristalização do filme.

Figura 09 - Esquema da obtenção do filme pela técnica de spin-coating, a partir das etapas de (a) Deposição, (b) Espalhamento por Rotação, (c) Secagem, (d) camada fina sobre a superfície do substrato.



Fonte: Adaptado de NASSAR, 2003. [56]

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para a síntese do pó de $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ (LSCF) foi utilizado o método sol-gel para preparo da solução precursora e os filmes foram depositados utilizando a técnica de spin-coating. Antes de todo o processo que envolve a preparação e deposição da solução precursora, as pastilhas de 8-YSZ (eletrólito) foram devidamente preparadas, como mostrado no próximo item.

A Figura 10 mostra as principais etapas para a obtenção da meia célula a combustível de óxido sólido. Estas etapas serão descritas a seguir visando aplicação como catodo e eletrólito de SOFC.

Figura 10 - Etapas de produção de uma meia célula a combustível de óxido sólido.

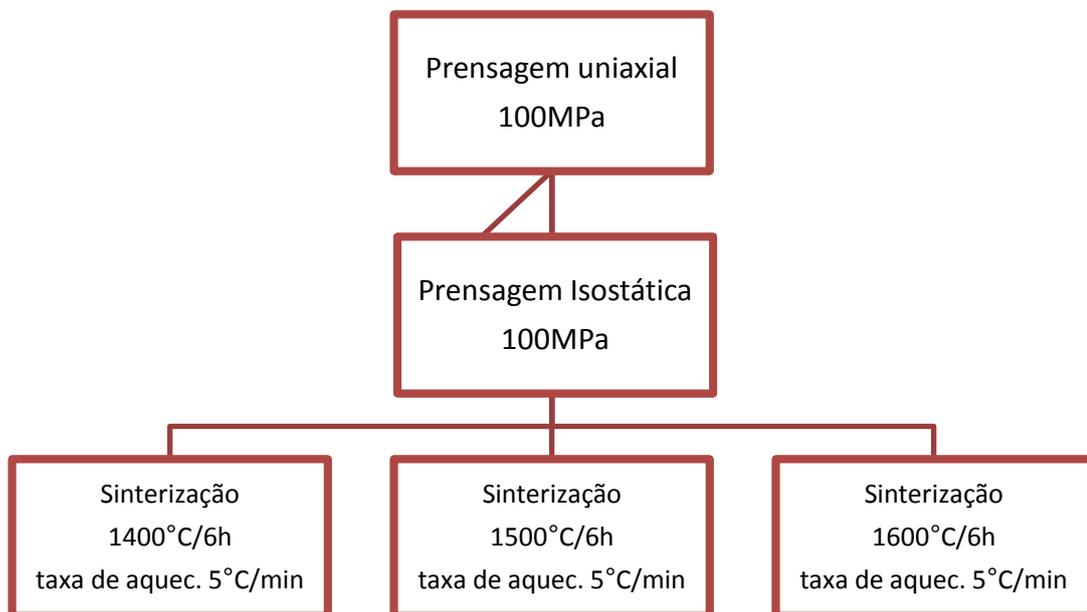


3.1 Preparação das Pastilhas de 8-YSZ

Primeiramente foi feito o DRX do pó de zircônia estabilizada com 8% e mol de ítrio (8-YSZ), fornecido pela empresa japonesa Tosoh. A Figura 11 mostra o fluxograma das etapas da obtenção dos eletrólitos. As pastilhas foram feitas com 0,8g de 8-YSZ, prensadas por prensa uniaxial de ação simples, com pressão de 100MPa, depois, com o objetivo de reduzir ao mínimo gradientes de compactação do material, adquiridos durante a prensagem uniaxial, todas as pastilhas foram sujeitas a prensagem isostática, com pressão de 100MPa.

Após a prensagem, as pastilhas foram sinterizadas, a 1400, 1500 e a 1600°C por 6h, a uma taxa de aquecimento de 5°C/min. Posteriormente, calculou-se a densidade pelo Método de Arquimedes. As pastilhas foram lixadas em lixas de grãos 240, 320, 400, 600 e 1200, respectivamente, e depois foram caracterizadas por DRX.

Figura 11 - Fluxograma das etapas de obtenção dos eletrólitos.



3.2 Síntese de LSCF pelo Método Sol-Gel

Pós de cobaltita ferrita de lantânio dopada com estrôncio de composição nominal $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ foram preparados pelo método sol-gel. Os materiais

de partida utilizados foram nitratos dos elementos La, Sr, Co e Fe, e etilenodiamina, ácido acético e acetilacetona, como carga orgânica. A fórmula, procedência e pureza das matérias-primas utilizadas para a síntese estão relacionadas na Tabela 3.

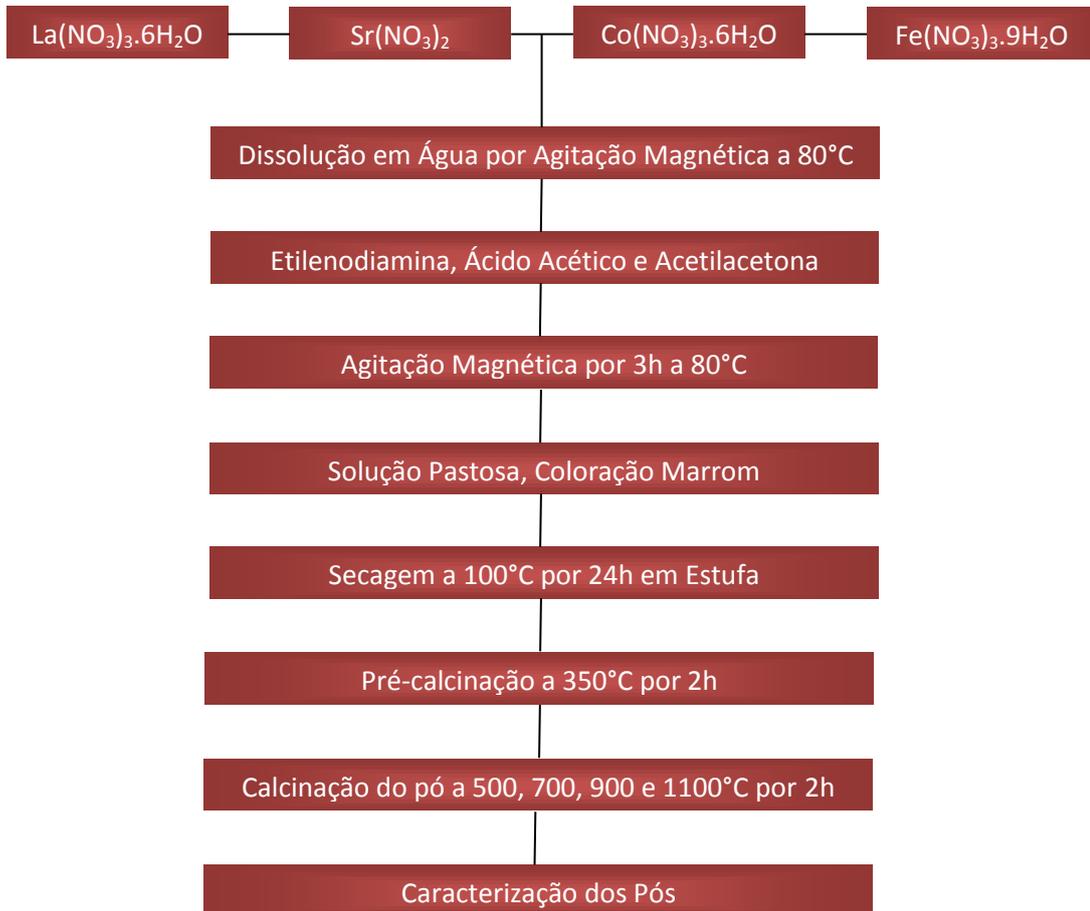
Tabela 3 - Matérias-primas utilizadas na síntese de 1g dos pós de LSCF.

Matéria-prima	Fórmula	Procedência	Pureza (%)
Nitrato de Ferro	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Synth	>98,0
Nitrato de Cobalto	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	>98,0
Nitrato de Lantânio	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	>99,9
Nitrato de Estrôncio	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	Vetec	>99,0
Acetilacetona	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$	Vetec	>99,5
Etilenodiamina	$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$	Vetec	>99,0
Ácido Acético	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	Vetec	>99,7

Inicialmente foram realizados os cálculos para determinação das quantidades de reagentes no processo de síntese de 1g para a composição. Após a pesagem dos reagentes nas proporções estequiométricas desejadas: 0,8819g de nitrato de ferro, 0,7708g de nitrato de cobalto, 1,3233g de nitrato de lantânio e 0,272g de nitrato de estrôncio foram dissolvidos, respectivamente, em 50ml de água destilada, sob agitação magnética e aquecimento a 80°C. Depois da completa dissolução dos sais, a solução orgânica, composta por 1,77ml de etilenodiamina, 1,5ml de ácido acético e 2,70ml de acetilacetona, foi adicionada com razão molar de 1:3 do sal metálico/carga orgânica, ainda sob agitação magnética e aquecimento até a completa homogeneização por aproximadamente 3h, resultando em uma solução pastosa, de cor marrom. Logo após a realização da síntese pelo método sol-gel, a solução obtida foi colocada em estufa a 100°C durante 24h e o pó resultante foi desaglomerado em almofariz. Posteriormente, o pó obtido foi pré-calcinado a uma temperatura de 350°C por 2h e taxa de aquecimento de 10°C/min em um forno tipo mufla da marca EDG, modelo 7000. Depois calcinado a 500, 700, 900 e 1100°C durante 2h, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, no mesmo forno da pré-calцинаção; e então caracterizados por DRX.

A Figura 12 mostra o fluxograma com as etapas para a obtenção dos pós cerâmicos de LSCF, os quais foram sintetizados pelo método sol-gel, visando sua caracterização.

Figura 12 - Fluxograma das etapas de obtenção do LSCF, pelo método sol-gel.



3.3 Caracterização dos Pós Cerâmicos

3.3.1 Difração de Raios-X

Neste trabalho, a difração de raios-x (DRX) foi utilizada para identificar as fases e estruturas cristalinas formadas nos pós cerâmicos de LSCF, assim como também no pó e nas pastilhas de 8-YSZ. Foi utilizado um difratômetro de raios-x da marca Shimadzu, modelo XRD 7000, que opera com radiação CuKα a 30kV e 30mA. As medidas foram obtidas na faixa 2θ de 10 a 80°. As posições e as intensidades dos picos observados foram comparadas com dados fornecidos pelas fichas de referência JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) contidas na

base de dados do ICDD (International Center for Diffraction Data) versão 2003, permitindo, assim, a correta identificação das fases cristalinas formadas.

A quantificação das fases cristalinas, assim como o cálculo do tamanho de cristalito foram estimados através do método de Rietveld, com o auxílio do programa Maud, versão 2.33. No refinamento, a qualidade do ajuste do difratograma calculado em relação ao experimental, é medida por parâmetros estatísticos R_w e Sig , que devem ser abaixo de 20 e 2, respectivamente [57].

3.3.2 Método de Arquimedes

As pastilhas tiveram sua densidade determinada utilizando-se o método de Arquimedes. Este método é um dos mais simples para determinar a densidade de um material, baseando-se no volume de líquido deslocado por um corpo sólido quando imerso em um líquido. As amostras são pesadas ainda secas, a seguir são imersas em água destilada, durante 24h. Depois, realiza-se a pesagem da amostra que ficou imersa, chamada de massa imersa, pois a pesagem realiza-se com a amostra imersa na água, sobre um aparato. Após a retirada do excesso de água da superfície da amostra, realiza-se novamente a pesagem da amostra, chamada agora de massa úmida. O cálculo da densidade aparente D_a , segundo a norma utilizada [58], é obtida pela equação:

$$D_a = M_S \times \rho_{H_2O} / M_U - M_I$$

Em que: M_s corresponde à massa da amostra seca, M_u corresponde à massa da amostra úmida, M_i corresponde à massa da amostra imersa e finalmente, ρ_{H_2O} corresponde à densidade da água na temperatura de trabalho, que é $1,00 \text{ g/cm}^3$.

3.3.3 Análise Termogravimétrica

Análise Térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura

da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada [59]. Na Análise Térmica Diferencial o que se acompanha é a variação na propriedade física temperatura da amostra, em relação a um material que não apresenta variação de absorção ou liberação de calor (termicamente inerte), a referência [60]. Da análise TG se obtém um gráfico de perda de massa no eixo da ordenada versus temperatura ou tempo no eixo da abscissa. A partir da derivada de curva TG se obtém a curva DTG, que em outras palavras dá idéia da taxa de perda de massa em função da temperatura ou do tempo [61].

A análise térmica do pó pré-calcinado foi realizada em equipamento da marca Shimadzu DTG-60 TG/DTA Simultaneous Measuring Instrument, com uma taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de argônio com fluxo de 50 mL min^{-1} , da temperatura ambiente até a temperatura de 1200°C .

3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura com Canhão de Elétrons por Emissão de Campo (FEG-MEV)

O uso de um microscópio de maior resolução foi utilizado para verificar a superfície dos pós obtidos, assim como o tamanho médio dos grãos. Para isto, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG-MEV; ZEISS, modelo Supra 35 VP). Neste equipamento a área do primeiro foco é de aproximadamente 10 nm e a de magnificação (redução) do feixe de elétrons não precisa ser tão intensa (energia do feixe de aproximadamente 2 - 5 kV) podendo assim alcançar-se resoluções da ordem de 1 a 2 nm. Nestas análises foram feitas micrografias dos pós de LSCF, calcinados a 500, 700 e 900°C .

3.4 Deposição dos filmes

3.4.1 Substrato Utilizado

Neste trabalho, filmes de LSCF foram obtidos por spin-coating da resina precursora sobre as pastilhas de 8-YSZ. Para serem utilizadas como substrato, as pastilhas passaram por um cuidadoso procedimento de limpeza, necessário para se

obter uma boa aderência dos filmes depositados. A sequência do processo de limpeza destes substratos foi a seguinte:

- Imersão no ultrassom em uma mistura com água e detergente por 10 min;
- Imersão no ultrassom em água destilada por 10min;
- Fervura em etanol a 80°C por 20 min.

As pastilhas foram deixadas na estufa a 100°C por 24 horas, para secagem completa. A limpeza do substrato é muito importante para que o material a ser depositado possa aderir bem à superfície do mesmo, isto porque a presença de impurezas e gordura pode modificar a energia superficial do substrato, diminuindo a molhabilidade [62].

3.4.2 Filmes de LSCF em 8-YSZ

Os filmes de LSCF preparados sobre os substratos de 8-YSZ foram obtidos por deposição da resina obtida pelo método sol-gel. A deposição das camadas foi realizada em duas etapas, utilizando spin em dois estágios. A etapa I utilizou (1º) 1500rpm por 10seg e (2º) 3200rpm por 40seg, e a etapa II, (1º) 1500rpm por 10seg e (2º) 4000rpm por 40seg. Em cada etapa, variou-se também o número de camadas depositadas (4 e 5 camadas), além da temperatura de sinterização dos substratos (1500°C e 1600°C).

O processo de deposição ocorreu em um equipamento “Spin Coater” Chemat Technology modelo KW-4A. Após cada deposição os filmes foram tratados termicamente a 300°C por 30 minutos, em forno elétrico convencional. A etapa final de preparação ocorreu após sinterização das multicamadas. Foi utilizada a seguinte programação de temperatura no forno: 1°C/min até 350°C com patamar de 2 horas, seguida de rampa de aquecimento de 1°C/min até 900°C com patamar final de 2 horas. É importante destacar que o tratamento térmico utilizando taxas de aquecimento mais lentas, da ordem de 1°C/min, pode contribuir para a formação de filmes isentos de trincas superficiais [63].

3.5 Caracterização dos Filmes

3.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Mediante a utilização dos múltiplos efeitos de interação entre elétrons e a matéria, o MEV permite a aquisição de muitas informações, como a obtenção de imagens de superfícies polidas ou rugosas, com grande profundidade de campo e alta resolução, fácil interpretação das imagens, com aparência tridimensional, orientação cristalina, diferenciação entre elementos, potencial elétrico e campos magnéticos localizados [64].

A microestrutura da superfície, a aderência filme/substrato e a espessura da camada depositada foram determinadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em equipamento da Shimadzu, modelo SSX 550 SuperScan.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do Pó e das Pastilhas de 8-YSZ

Para avaliar as características da zircônia estabilizada com 8% em mol de ítria, foi usada a técnica de caracterização de difração de raios-X (DRX), no pó como recebido, assim como nas pastilhas sinterizadas.

4.1.1 Difração de Raios-X (DRX)

- No pó como recebido;

A análise quantitativa de fases e os parâmetros de rede da 8-YSZ foram determinados por refinamento Rietveld dos dados de difração de raios X utilizando o software MAUD

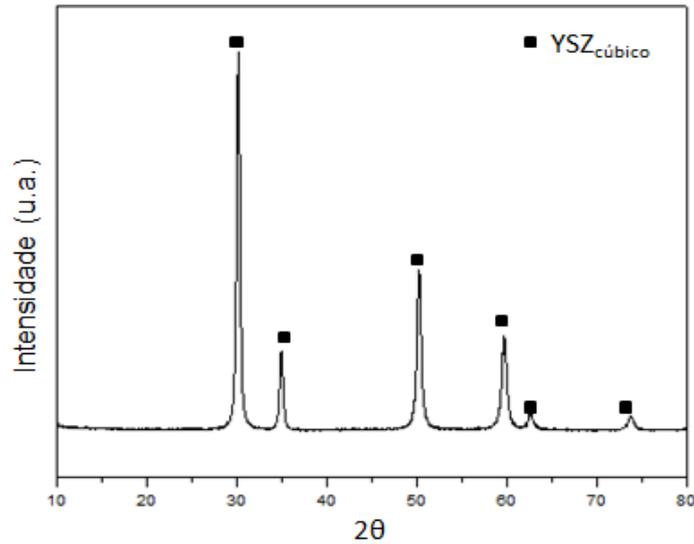
De acordo com a Tabela 4, os parâmetros de rede calculados para a fase 8-YSZ, do pó como recebido, estão em bom acordo com os encontrados na carta ICSD 173694 ($a = b = c = 5,134009 \text{ \AA}$) para a estrutura cristalina cúbica. O DRX (Figura 13) mostra picos característicos da fase cúbica (JCPDS 301468).

Tabela 4 - Parâmetros de rede e índices de refinamento para a zircônia estabilizada com 8% em mol de ítrio comercial.

8-YSZ	Parâmetros de Rede (Å)	Índices do Refinamento
Comercial	a = 5,134	Sig = 1.91
	b = 5,134	Rw (%) = 12.49
	c = 5,134	Rexp (%) = 6.56

O baixo valor do índice de confiabilidade indica que os dados foram satisfatoriamente refinados.

Figura 13: Digratograma de raios X do pó de 8-YSZ comercial.

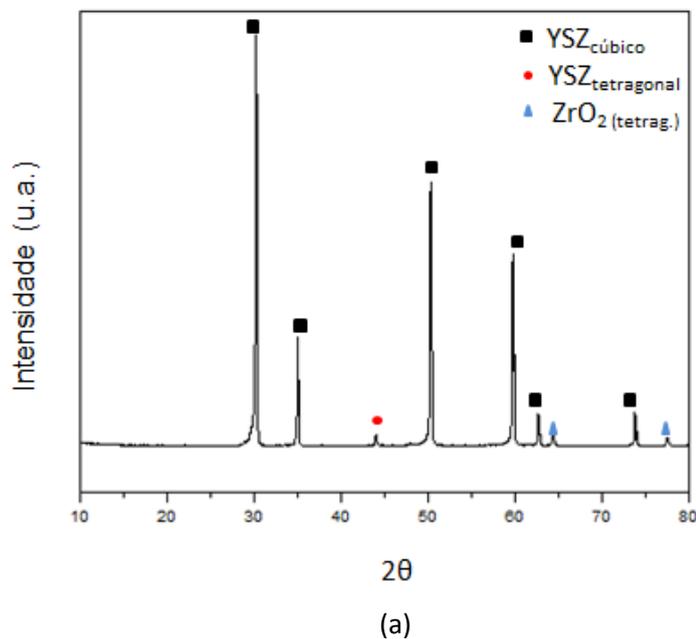


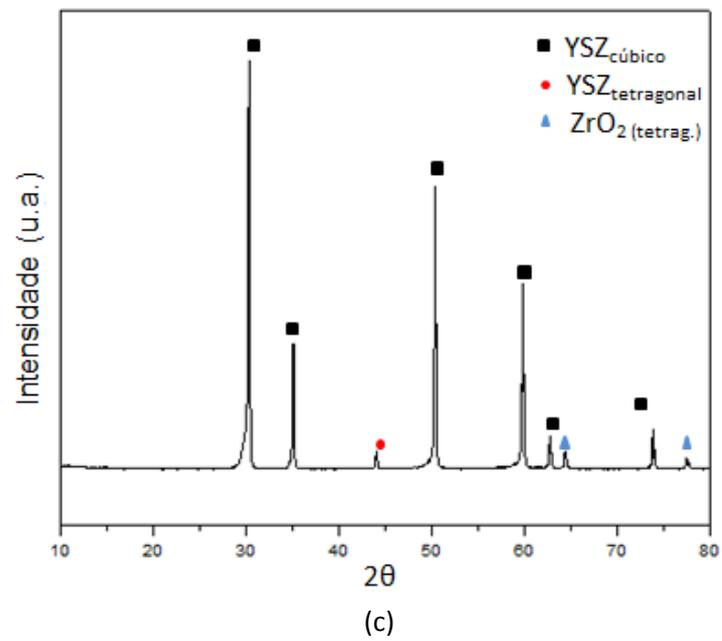
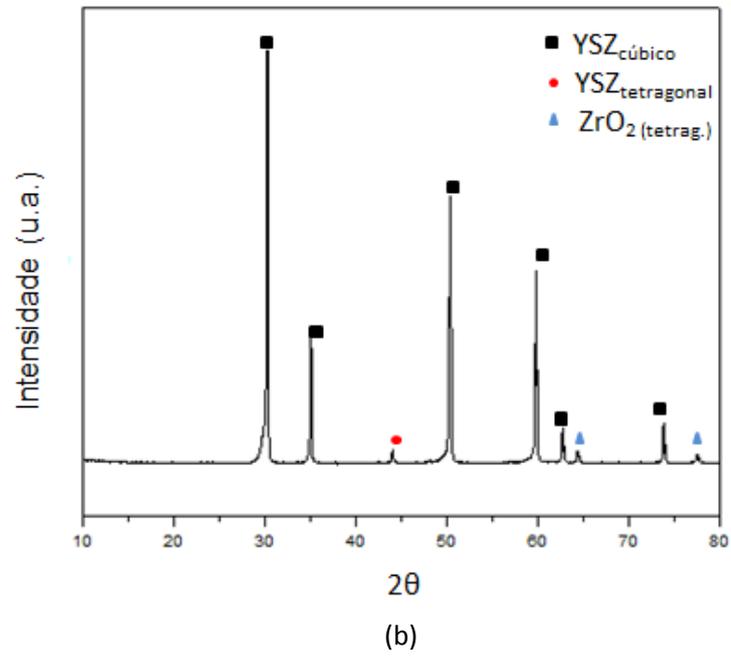
- Nas pastilhas sintetizadas a 1400, 1500 e 1600°C.

Os difratogramas obtidos para as pastilhas sinterizadas nas três diferentes temperaturas (Figura 14) mostraram o aparecimento de fases tetragonais.

Para a identificação das fases foram utilizadas como referências as cartas padrões JCPDS 30-1468, para a fase cúbica, JCPDS 00-048-0224 e JCPDS 01-081-1327 para a fase tetragonal. Os picos referentes à fase tetragonal tem intensidade muito baixa, o refinamento não considerou uma quantidade significativa.

Figura 14: Digratogramas de raios X das pastilhas sintetizadas a: (a) 1400°C, (b) 1500°C e (c) 1600°C.





4.1.2 Densidade pelo Método de Arquimedes

Foram feitas um total de 10 amostras por temperatura. Os valores médios das densidades aparente, estão expressos na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores médios das densidades aparentes obtidas utilizando o princípio de Arquimedes para amostras de $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ sinterizadas a 1400, 1500 e 1600°C/6h.

T (°C)	1400	1500	1600
$\rho(g/cm^3)$	5,67	5,74	5,80

A densidade relativa das amostras, foi calculada com base na densidade teórica da $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ e os resultados expressos em %, usando a expressão:

$$\% D = d \times 100 / \rho_{\text{teórico}}$$

Em que $\rho_{\text{teórico}}$ da $ZrO_2-8\%Y_2O_3 = 5,90 \text{ g/cm}^3$ e d a densidade da amostra em g/cm^3 . O valor de $\rho_{\text{teórico}}$ foi fornecido pelo fabricante. A Tabela 6 mostra os valores médios das densidades relativas.

Tabela 6 - Valores médios das densidades relativas.

T (°C)	1400	1500	1600
D %	96	97	98

As pastilhas sinterizadas a temperatura de 1600°C/6h obtiveram maior densificação. A temperatura e o tempo de sinterização alteram o tamanho do cristalito formado, sendo que a maior variação de tamanho ocorre quando se aumenta a temperatura de sinterização [65].

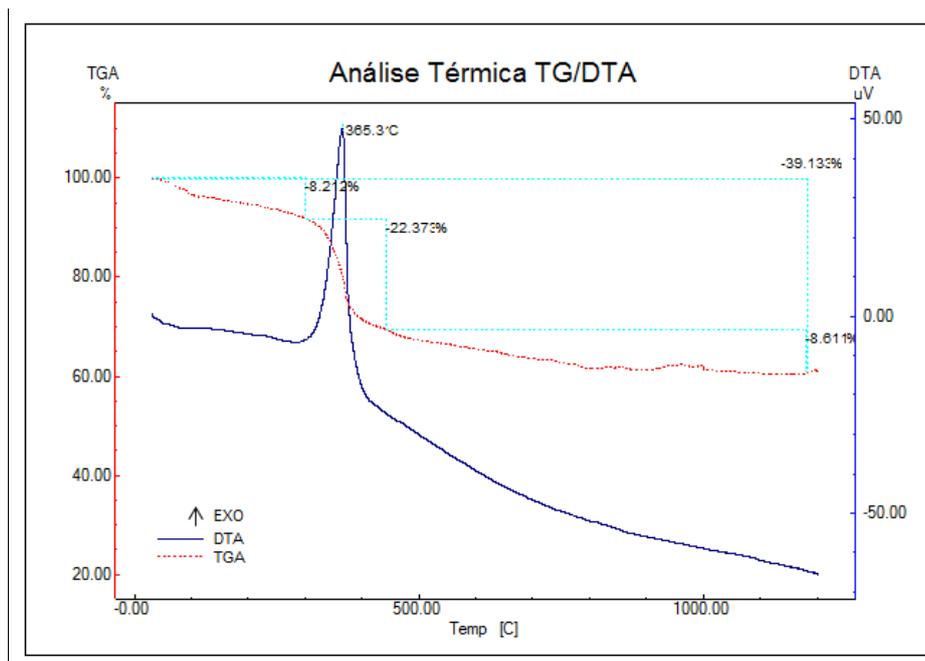
4.2 Caracterização dos Pós de LSCF

Para avaliar a síntese pelo método sol-gel de LSCF foram usadas as técnicas de caracterização de análise termogravimétrica (TG-DTA), difração de raios-x (DRX) e microscopia eletrônica com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG-MEV).

4.2.1 Análise Termogravimétrica (TG-DTA)

A figura 15 mostra a análise termogravimétrica / análise térmica diferencial (TG/DTA) do pó de LSCF, pré-calcinado a 350°C/2h. O primeiro estágio de decomposição, a aproximadamente 150°C, existe uma relativa perda de massa devido à liberação de moléculas de água adsorvida. Em torno de 360°C ocorre a decomposição dos nitratos. Esta etapa fica evidenciada quando observamos o pico exotérmico na curva DTA. Por volta de 500°C ocorre a perda de massa da decomposição dos orgânicos residuais. A partir 800°C o sistema é praticamente estável [12].

Figura 15 - Análise termogravimétrica (TG/DTA) do pó de LSCF, pré-calcinado a 350°C.



4.2.2 Difração de Raios-X (DRX)

A análise de DRX foi realizada nos pós de LSCF nas diferentes temperaturas de calcinação, para identificar as fases cristalinas. O método de Rietveld foi utilizado para quantificar e obter o valor do tamanho de cristalito das fases cristalinas. Para

isso utilizou-se os dados cristalográficos CIF (Crystallographic Information File) fornecidos pelo ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

As Figuras 16, 17, 18 e 19 ilustram os difratogramas de raios X para pós de LSCF em diferentes temperaturas de calcinação, calcinadas por 2h a 500, 700, 900 e 1100°C, apresentando em sua grande maioria os picos correspondentes ao material de interesse. Como podem ser observados, os picos de difração da fase cristalina LSCF se tornam mais intensos com o aumento da temperatura de calcinação, o que sugere um aumento gradual no tamanho de cristalito e um aumento na cristalinidade dos pós, sendo comprovado pelo método de refinamento Rietveld.

Figura 16 - Difratograma de raios X de LSCF calcinado a 500°C.

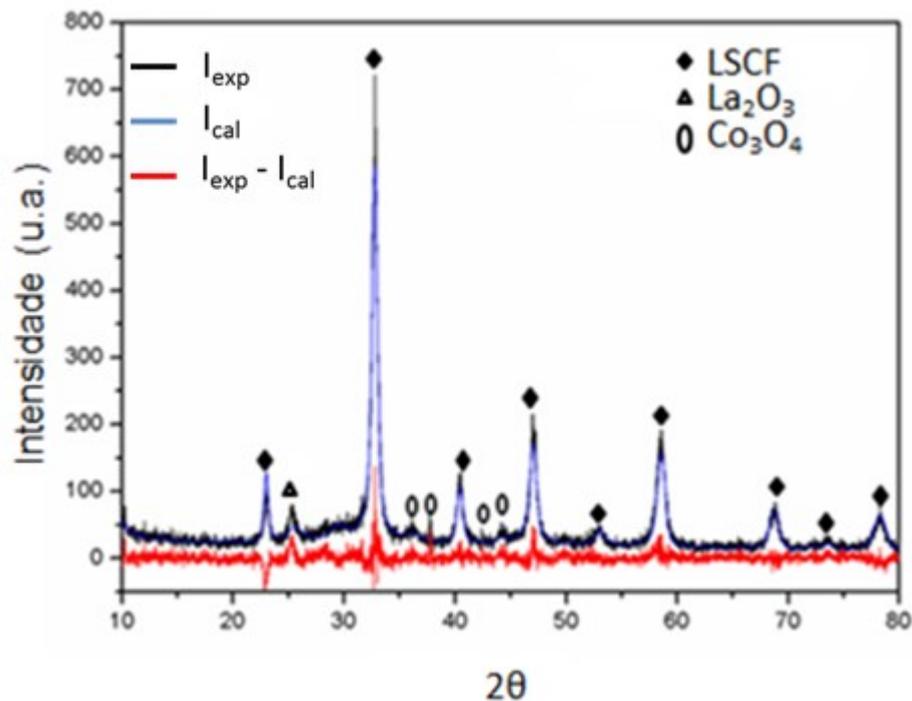


Figura 17 - Difratoograma de raios X de LSCF calcinado a 700°C.

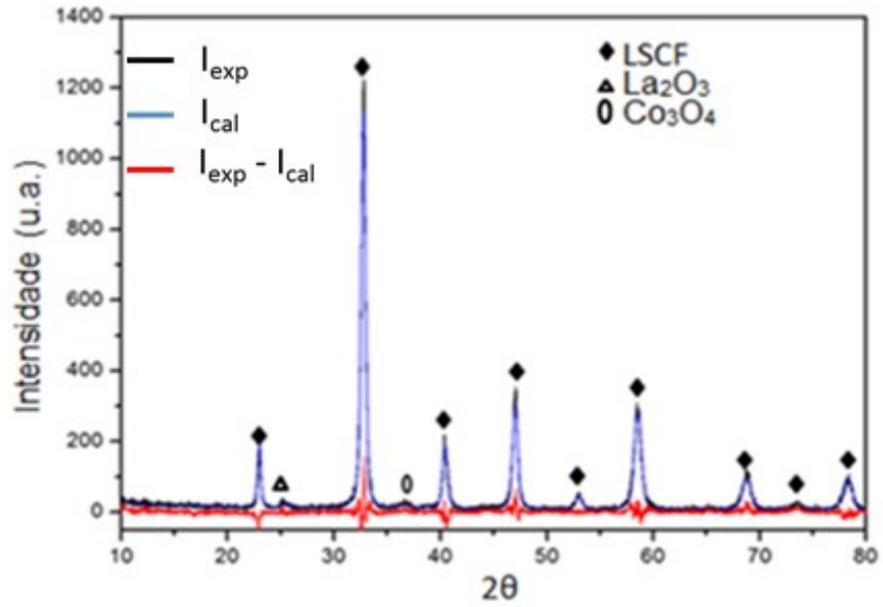


Figura 18 - Difratoograma de raios X de LSCF calcinado a 900°C.

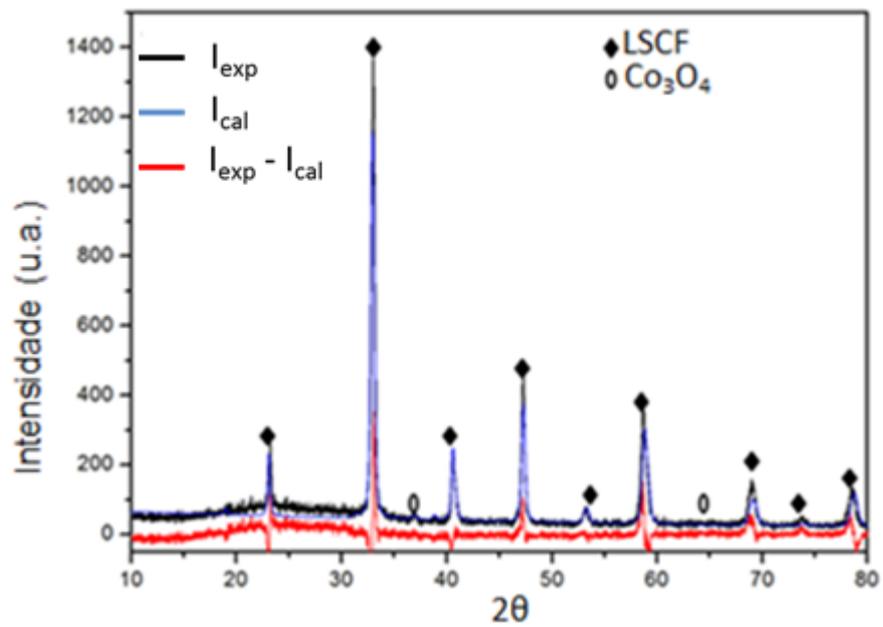
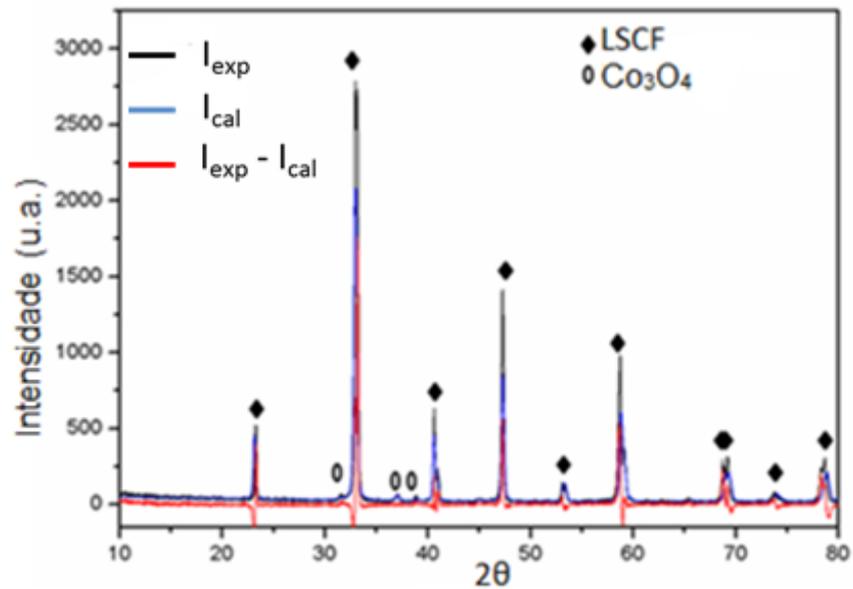


Figura 19 - Difratoograma de raios X de LSCF calcinado a 1100°C.



A Tabela 7 apresenta a porcentagem e o tamanho de cristalito para todas as fases cristalinas identificadas.

Todas as fases obtiveram o tamanho de cristalito em escala nanométrica. A amostra de LSCF calcinada a 1100°C apresentou tamanho de cristalito maior. O refinamento não considerou o La₂O₃ como uma quantidade significativa, na amostra calcinada a 700°C.

Tabela 7 - Porcentagem e tamanho do cristalito das fases identificadas na análise de difração de raios x.

Temperatura (°C)	Fase	Nº Carta	Nº CIF	Quant. (%)	Tamanho de Cristalito (nm) *
500	LSCF	01-086-1663	2017565	92,88	20,86
	Co ₃ O ₄	01-080-1540	69373	5,35	99,99
	La ₂ O ₃	01-083-1349	100209	1,77	99,99
700	LSCF	01-086-1663	201765	94,26	43,876
	Co ₃ O ₄	01-080-1540	69373	5,74	99,99
900	LSCF	01-086-1663	2017565	95,8	61,13
	Co ₃ O ₄	01-080-1540	69373	4,2	99,99
1100	LSCF	01-086-1663	2017565	96,01	119,3
	Co ₃ O ₄	01-080-1540	69373	3,99	100,39

*Obtido a partir do método de refinamento da estrutura Rietveld

A Tabela 8 apresenta a porcentagem das fases secundárias e de LSCF, calculadas a partir da área dos picos, para todas as temperaturas de calcinação. Pode-se observar que o pó LSCF calcinado a 900°C, foi o que apresentou uma menor formação de fases secundárias.

Tabela 8 - Porcentagem das fases de LSCF e das fases secundárias.

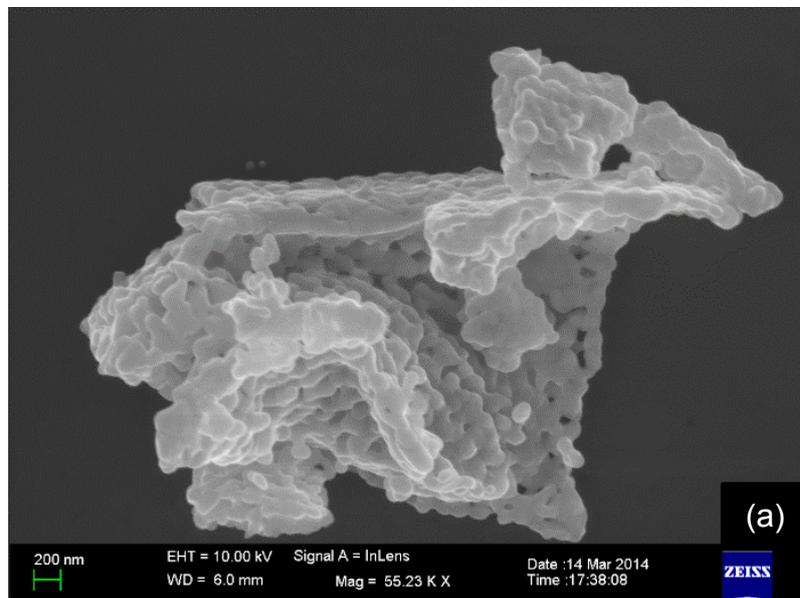
Temperatura (°C)	Fases (%)	
	LSCF	Fases Secundárias
500	95,68	4,32
700	98,58	1,42
900	98,92	1,08
1100	98,35	1,65

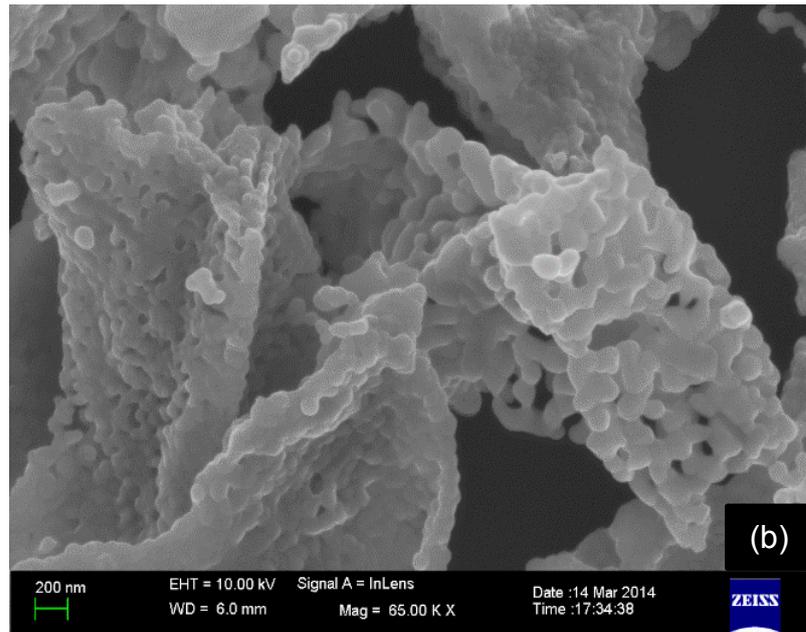
4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura com Canhão de Elétrons por Emissão de Campo (FEG-MEV)

As figuras 20a e 20b são micrografias, feitas em um microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG-MEV), do pó de LSCF calcinado à temperatura 900°C. Estas micrografias são utilizadas na análise morfológica dos pós. Foram feitas também análises de FEG-MEV nos pós calcinados a 500 e 700°C, porém não se vê partículas. Já no pó calcinado a 900°C encontram-se uma morfologia típica, com partículas na forma de aglomerados micrométricos de nanopartículas, e a porosidade nanométrica é visível principalmente em áreas arredondadas do catodo LSCF. A distribuição de tamanho da partícula/aglomerado pode ser atribuída ao método de preparação e a temperatura de calcinação utilizada.

Figura 20 - Micrografia feita em FEG-MEV para amostra de LSCF calcinada a 900°C

(a) Mag = 55.23KX; (b) Mag = 65.00KX.

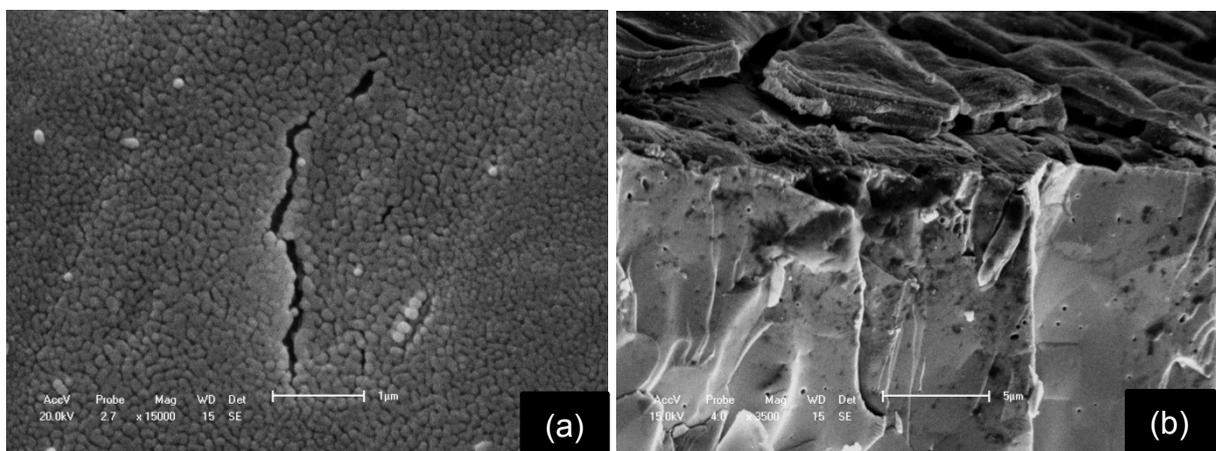




4.3 Caracterização dos Filmes Cerâmicos

A análise morfológica da superfície e da seção transversal, assim como a análise química por EDS, dos filmes finos obtidos por spin-coating, na etapa I, com deposição de 4 camadas da resina precursora de LSCF, sobre os substratos de 8-YSZ são ilustradas nas Figuras 21 e 22, e com deposição de 5 camadas, são ilustradas nas Figuras 23 e 24.

Figura 21 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da (a) superfície, (b) da seção transversal e (c) análise química por EDS de filmes de LSCF com deposição de 4 camadas, na etapa I, em pastilha de 8-YSZ sinterizada a 1500°C.



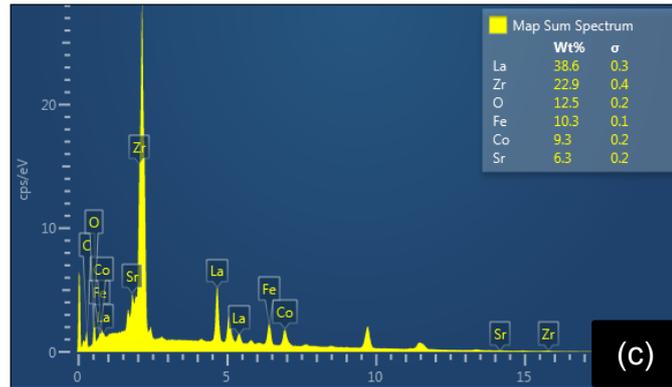


Figura 22 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da (a) superfície e (b) da seção transversal de filmes de LSCF com deposição de 4 camadas, na etapa I, em pastilha de 8-YSZ sinterizada a 1600°C.

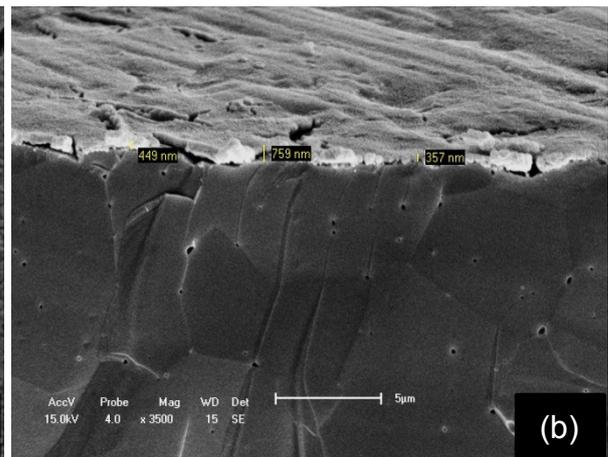
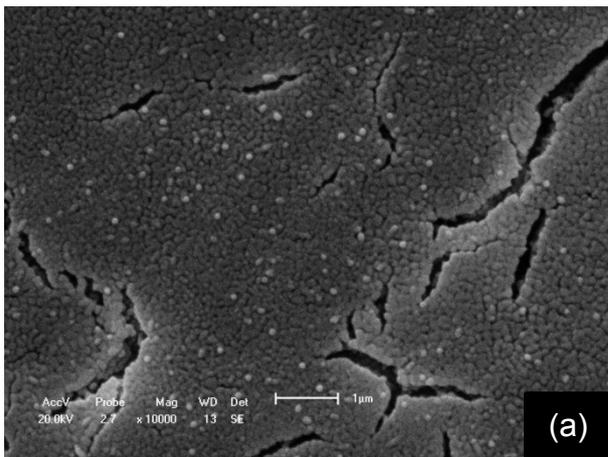


Figura 23 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da (a) superfície, (b) da seção transversal e (c) análise química por EDS de filmes de LSCF com deposição de 5 camadas, na etapa I, em pastilha de 8-YSZ sinterizada a 1500°C.

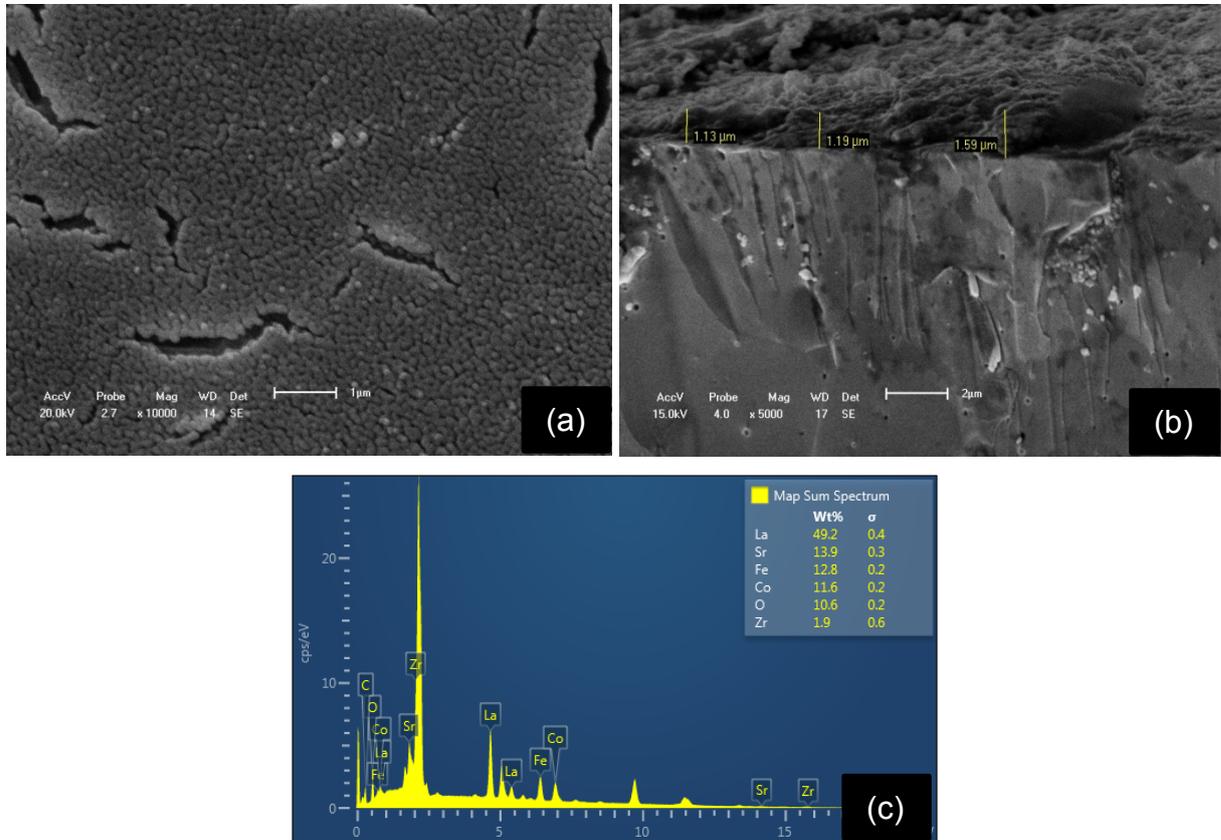
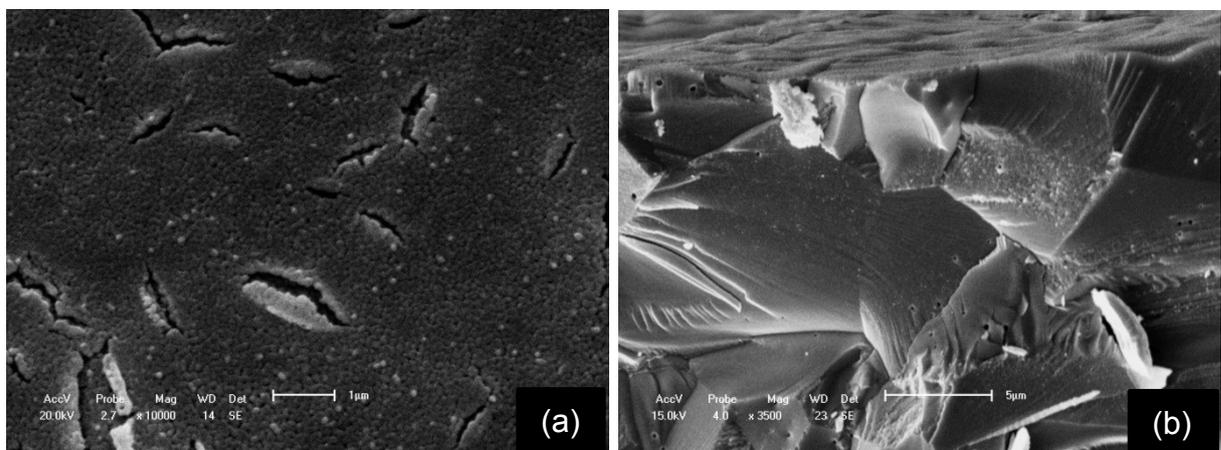


Figura 24 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da (a) superfície e (b) da seção transversal de filmes de LSCF com deposição de 5 camadas, na etapa I, em pastilha de 8-YSZ sinterizada a 1600°C.



As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície e da seção transversal, assim como a análise química por EDS dos filmes finos obtidos, por spin-coating, na etapa II, com deposição de 4 camadas da resina precursora de LSCF, sobre os substratos de 8-YSZ são ilustradas nas Figuras 25 e 26, e com deposição de 5 camadas, são ilustradas nas Figuras 27 e 28.

Figura 25 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da (a) superfície, (b) da seção transversal e (c) análise química por EDS de filmes de LSCF com deposição de 4 camadas, na etapa II, em pastilha de 8-YSZ sinterizada a 1500°C.

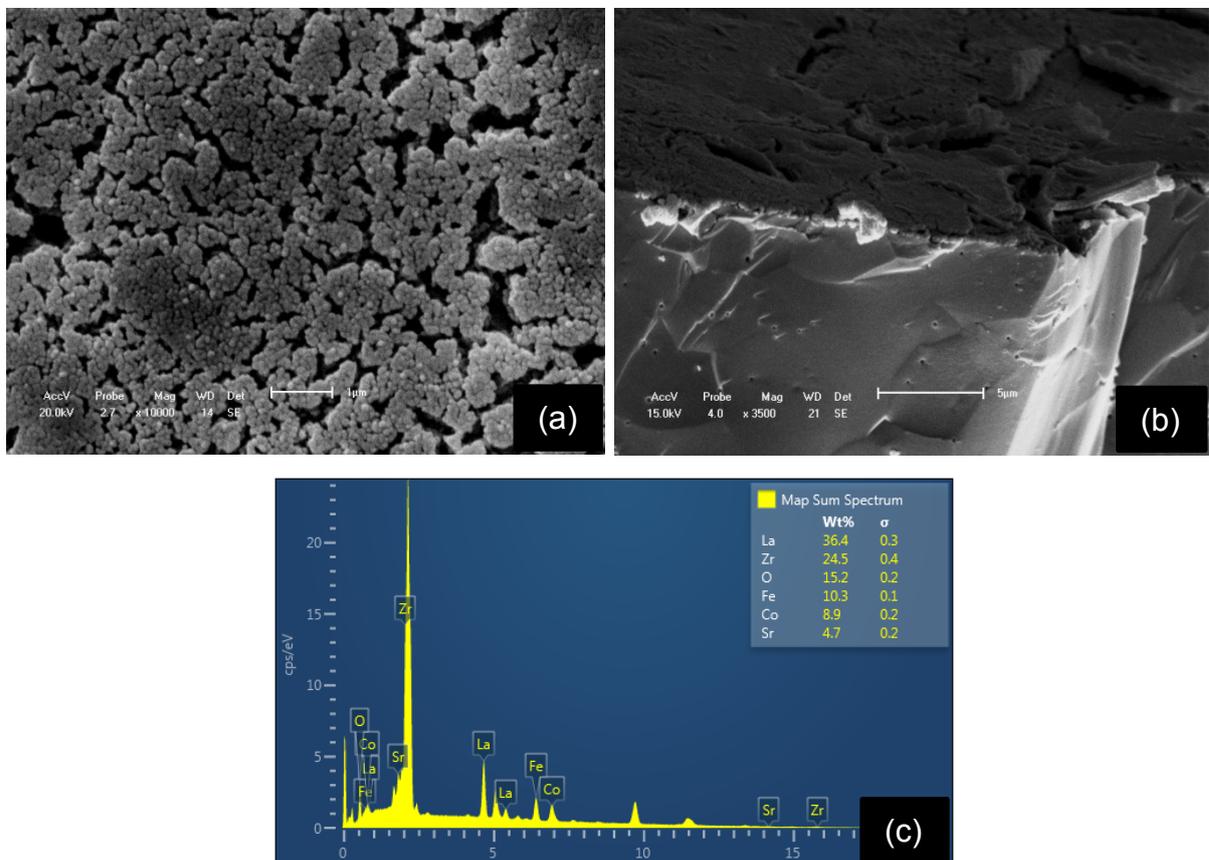


Figura 26 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da (a) superfície e (b) da seção transversal e de filmes de LSCF com deposição de 4 camadas, na etapa II, em pastilha de 8-YSZ sinterizada a 1600°C.

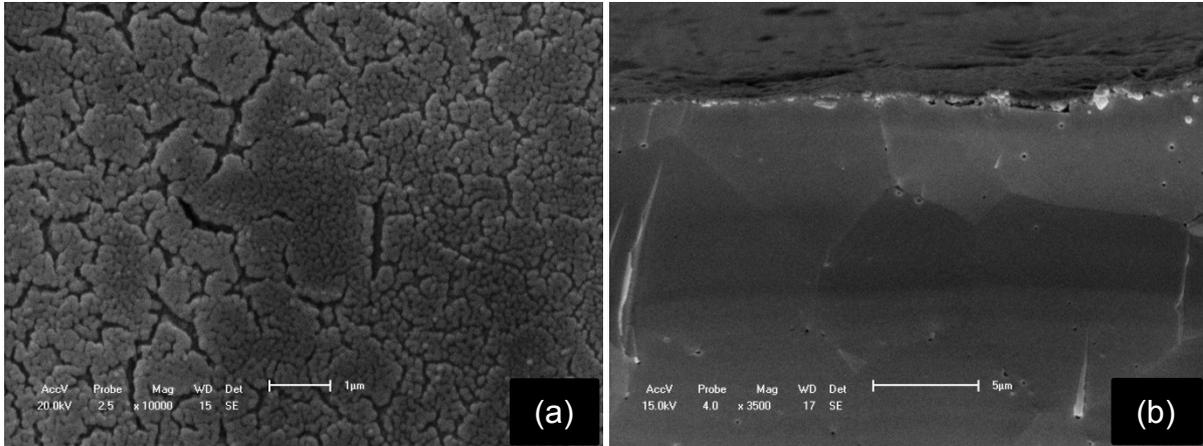


Figura 27 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da (a) superfície, (b) da seção transversal e (c) análise química por EDS de filmes de LSCF com deposição de 5 camadas, na etapa II, em pastilha de 8-YSZ sinterizada a 1500°C.

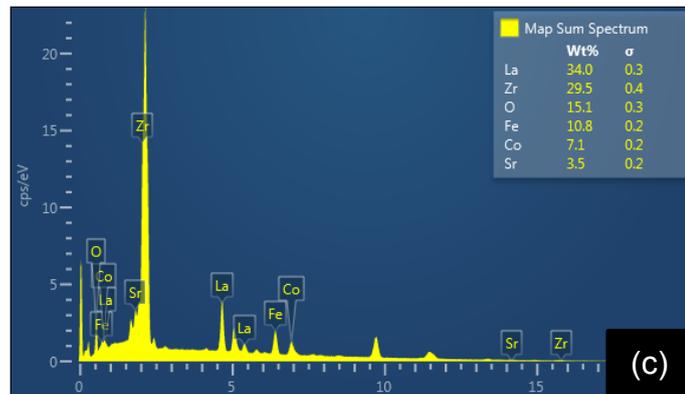
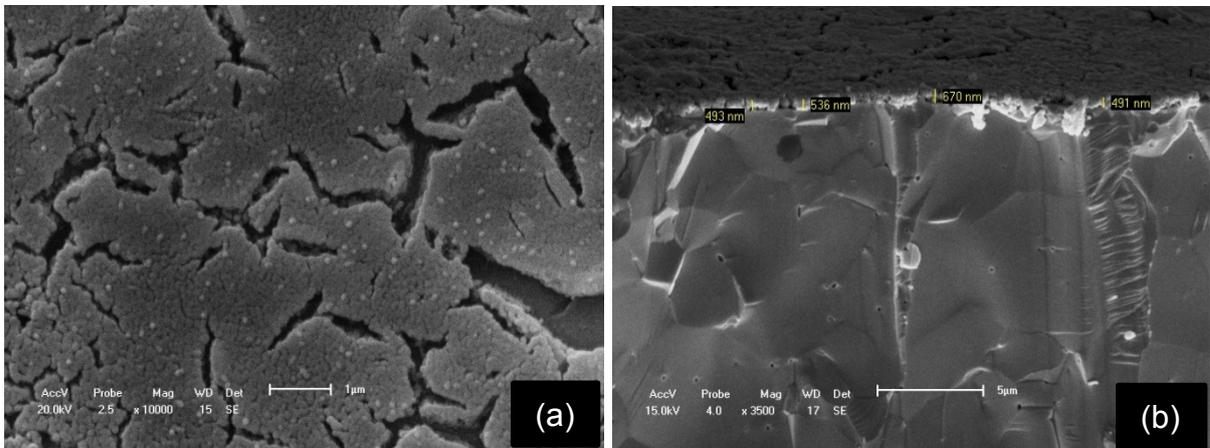
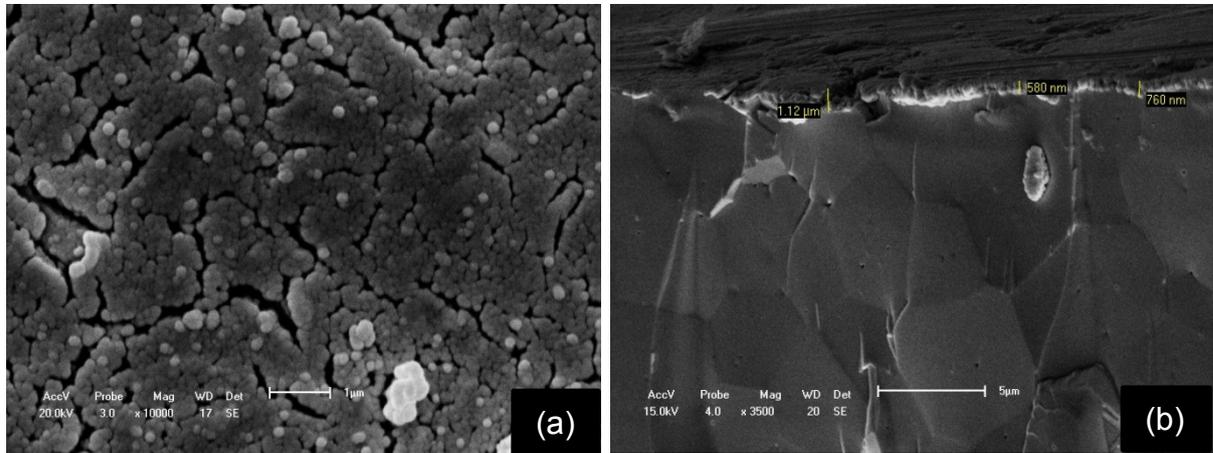


Figura 28 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da (a) superfície e (b) da seção transversal de filmes de LSCF com deposição de 5 camadas, na etapa II, em pastilha de 8-YSZ sinterizada a 1600°C.



Observa-se a formação de um filme denso, com trincas, e observa-se também a tendência à redução da quantidade das trincas superficiais com o aumento do número de camadas depositadas. Essas trincas superficiais ocorrem pelo fato da estrutura do filme não suportar a tensão superficial criada durante o tratamento térmico [63]. Percebe-se que o número e a extensão destes defeitos tendem a aumentar com o aumento da velocidade de rotação. De acordo com as figuras 25, 26, 27 e 28, os catodos obtidos na etapa II, apresentam uma microestrutura altamente trincada, o que pode comprometer a resistência mecânica, a condutividade elétrica e a permeação do combustível oxidante no catodo. Para os catodos das figuras 21, 22, 24 e 24, obtidos na etapa I, é claramente visível a redução na quantidade de trincas. As microestruturas de superfície mais adequadas para aplicação como catodos de célula a combustível apresentam pequeno tamanho de partícula, alta porosidade e elevadas áreas de superfície específica, permitindo uma rápida difusão do oxigênio através do catodo [66].

As micrografias das seções transversais revelam uma boa aderência filme/substrato e permitem quantificar os valores de espessura como estando entre 357 nm e 1,59 μm. As análises químicas por EDS obtidas para os filmes depositados nas etapas I e II confirmam a presença dos elementos La, Sr, Co, Fe e O, a identificação do elemento Zr é atribuída ao substrato 8-YSZ.

5 CONCLUSÃO

Os difratogramas obtidos para as pastilhas sinterizadas nas três diferentes temperaturas mostraram o aparecimento de fases tetragonal, porém os picos referentes a esta fase tem intensidade tão baixa, que não puderam ser refinados.

As pastilhas que obtiveram maior densificação foram àquelas sinterizadas a 1600°C/6h, com densidade relativa média de 98%.

A partir da síntese pelo método sol-gel foi possível obter a perovskita cobaltita ferrita de lantânio dopada com estrôncio (LSCF) com tamanho de cristalito em escala nanométrica, características estruturais e morfológicas adequadas para a fabricação de eletrodos porosos com potencial aplicação como catodos de células a combustível de óxido sólido.

A difração de raios-X mostrou que os picos de difração da fase cristalina LSCF se tornam mais intensos com o aumento da temperatura de calcinação, o que sugere um aumento gradual no tamanho de cristalito e um aumento na cristalinidade dos pós LSCF, sendo comprovado pelo método de refinamento Rietveld.

O pó LSCF calcinado a 900°C foi o que apresentou uma menor formação de fases secundárias e porosidade nanométrica. A temperatura de calcinação foi um parâmetro importante para o desenvolvimento da meia célula, pois exerce influência em diversas características microestruturais da célula como a distribuição de tamanho do grão/poro dos eletrodos e a adesão do eletrodo com o eletrólito.

As imagens de MEV indicam a boa aderência do catodo ao eletrólito, devido ao contato entre os grãos e o eletrólito ser bem homogêneo em toda a superfície analisada na interface catodo/eletrólito. Porém o filme obtido com a deposição da resina foi um filme denso, e não com superfície de alta porosidade e estrutura de poros uniformemente distribuídos, que é a superfície mais adequada para aplicação como catodo em SOFC.

REFERÊNCIAS

- [1] STAMBOULI, A. B.; TRAVERSA, E.; Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy, 2002, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6, p. 433-455.
- [2] MINH, N., Q.; TAKAHASHI, T.; *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*. Elsevier Science, 1995.
- [3] STAMBOULI, A. B.; TRAVERSA, E., Fuel cells, an alternative to standard sources of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 6, pp. 297-306, 2001.
- [4] SINGHAL, S. C; KENDALL, K; *High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*, 1 th ed., Elsevier, New York, 2004.
- [5] VARGAS, R. A., CHIBA, R., ANDREOLI, M., SEO, E. S. M.; Síntese e caracterização de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ e $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ utilizados como catodo em células a combustível de óxido sólido. *Cerâmica*, vol.54, p. 366-372, 2008.
- [6] LIU, S., QIAN, X., XIAO, J.; Synthesis and characterization of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ nanopowders by microwave assisted sol-gel route. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 44, n.3, p.187-193, 2007.
- [7] WANG, Z. M.; LIN, Y. S.; Sol-gel synthesis of pure and copper oxide coated mesoporous alumina granular particles. *Journal of Catalysis*, v.174, p.43-51, 1998.
- [8] WILL, J., MITTERDORFER, A., KLEINLOGEL, C., PEREDNIS, D., GAUCKLER, L. J.; *Solid State Ionics* 131, 79-96, 2000.
- [9] YAMAMOTO, O.; *Solid Oxide Fuel Cells: Fundamental Aspects and Prospects*. *Electrochimica Acta*, vol. 45, p. 2423 -2435, 2000.
- [10] KORDESCH, K.; SIMADER, G.; *Fuel cell and their applications*, p. 12, 1996.
- [11] WENDT, H., GOTZ, M., LINARDI, M.; *Tecnologia de Células a Combustível*. *Quím. Nova*, vol. 23, n. 4, p. 538-546, 2000.
- [12] VARGAS, R. A., CHIBA, R., ANDREOLI, M., SEO, E. S. M., Síntese e Caracterização dos Pós de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. *Matéria*, vol. 12, n. 1, p. 8-21, 2007.

- [13] BADWAL, S. P. S.; Stability of Solid Oxide Fuel Components. *Solid State Ionics*, vol. 143, n 1-4, 2001, pp. 39-46.
- [14] FERGUS, J.; HUI, R.; LI, X.; WILKINSON, D. P.; ZHANG, J. J.; *Solid Oxide Fuel Cells: Materials properties and Performance*, 2009. London, NY.
- [15] TAROCO, H. A.; ANDRADE, S. T. P.; BRANT, M. C.; DOMINGUES, R. Z.; MATENCIO, T.; *Assembly and Electrical Characterization of Solid Oxide Fuel Cell Stacks*, 2009, *Quím. Nova*, vol. 32, n. 5, pp. 1297-1305.
- [16] TAROCO, H. A.; SANTOS, J. A. F.; DOMINGUES, R. Z.; MATENCIO, T.; *Ceramic Materials for Solid Oxide Fuel Cells, Advances in Ceramics – Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications*, 2011.
- [17] FLORIO, Z., D.; VARELA, J., A.; FONSECA, F., C.; MUCCILLO E., N., S.; MUCCILLO, R.; *Direcionamentos da Tecnologia Industrial de Células a Combustível de Óxidos Sólidos. Química Nova*, v. 30, n 5, 1339-1346, 2007.
- [18] FLORIO, D. Z.; FONSECA, F. C.; MUCCILLO, E. N. S.; MUCCILLO, R.; *Materiais cerâmicos para células a combustível*, 2004, *Cerâmica* 50, p. 275-290.
- [19] MOON, H. J.; *Development of thin film inorganic membranes for oxygen separation*, 2012, *Energy & Environment*, Volume 136.
- [20] GAUDON, M.; LABERTY-ROBERT, C.; ANSART, F.; STEVENS, P., ROUSSET, A. *New chemical process for the preparation of fine powders and thin films of LSMx - YSZ composite oxides. Solid State Sciences*, vol. 5, pp.1377-1383, 2003.
- [21] LIU, J.; CO, A. C.; PAULSON S.; BIRSS, V. I.; *Oxygen reduction at sol-gel derived $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ cathodes. Solid State Ionics*, 177, 377-387, 2006.
- [22] GONZÁLEZ, R. F.; MOLINA, T.; SAVVIN, S.; MORENO, R.; MAKRADI, A. NÚÑEZ, P.; *Characterization and fabrication of LSCF tapes. Journal of the European Ceramic Society*, n° 34, p. 953–959, 2014.
- [23] TAI, L. W.; NASRALLAH, M. M.; ANDERSON, H. U.; SPARLIN, D. M.; SEHLIN, S. R.; *Structure and Electrical Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Part 1. The system $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$; Solid State Ionics*, v. 76, p. 259-271, 1995.
- [24] XU, S. J.; THOMSON, W. J.; *Oxygen permeation rates through ion-conducting perovskite membranes, Chem. Eng. Sci.*, 54, 3839-3850, 1999.

- [25] WANG, B.; ZYDORCZAK, B.; POULIDI, D.; METCALFE, I. S.; LI, K.; A further investigation of the kinetic demixing/decomposition of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ oxygen separation membranes. *Journal of Membrane Science*; 369:526–35, 2011.
- [26] HABIB, M. A.; MANSOUR, R. B.; NEMIT-ALLAH, M. A.; Modeling of Oxygen Permeation Through a LSCF Ion Transport Membrane. *Comput Fluids*, 76, p. 1–10, 2013.
- [27] SINGHAL, S. C.; KENDALL, K.; High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications. Oxford: Elsevier; 2002.
- [28] PETRIC, A.; HUANG, P.; TIETZ, F.; Evaluation of La–Sr–Co–Fe–O perovskites for solid oxide fuel cells and gas separation membranes. *Solid State Ionics*, n° 135, p.719-725, 2000.
- [29] TERAOKA, Y.; ZHANG, H. M.; FURUKAWA, S.; YAMAZOE, N.; oxygen permeation through perovskite-type oxides. *Chem. Lett.*, 1743-1746, 1985.
- [30] LIU, Z.; LIU, M.; NIE, L.; LIU, M.; Fabrication and characterization of functionally-graded LSCF cathodes by tape casting. *International journal of hydrogen energy*, n° 38, p. 1082-1087, 2013.
- [31] PENA, M.; FIERRO, J.; Chemical structures and performance of perovskite oxides. *Chem. Rev.*, 101, 1981-2018, 2001.
- [32] GHOUSE, M.; AL-YOUSEF, Y.; AL-MUSA, A.; AL-OTAIBI, M.F.; Preparation of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ nanoceramic cathode powders for solid oxide fuel cell (SOFC) application. *Int. J. Hydrogen Energy*, 35, 9411–9419, 2010.
- [33] PETRIC, A.; HUANG, P.; TIETZ, F.; Evaluation of La–Sr–Co–Fe–O perovskites for solid oxide fuel cells and gas separation membranes. *Solid State Ionics*, 135, 719–725, 2000.
- [34] BECKEL, D.; MUECKE, U.P.; GYGER, T.; FLOREY, G.; INFORTUNA, A.; GAUCKLER, L.J.; Electrochemical performance of LSCF based thin film cathodes prepared by spray pyrolysis. *Solid State Ionics*, 178, 407–415, 2007.

- [35] SHAO, Z.; ZHOU, W.; ZHU, Z.; Advanced Synthesis of Materials for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells. Progress in Materials Science, Vol. 57, p. 804-874, 2012.
- [36] STEVENS, R.; Zirconia and zirconia ceramics. Magnesium Elektron, n. 113, 1986.
- [37] YAN, J. W. E. A.; Fabrication and testing of a doped lanthanum gallate electrolyte thin-film solid oxide fuel cell. Journal of Electrochemical Society, 149, p. 1132-1135, 2002.
- [38] BECHER, P. F.; SWAIN M.V.; Grain-Size-Dependent Transformation Behavior In Polycrystalline Tetragonal Zirconia; Journal of the American Ceramic Society, v. 75, p. 493-502, 1992.
- [39] COHEN, J. B.; FABER, F.; MORINAGA, M.; Phase equilibria in some zirconia systems: Science and Technology of Zirconia; Journal of the American Ceramic Society, v. 3, pp. 25, 1981.
- [40] HANNINK, R. H. J.; KELLY, P. M.; MUDDLE, B. C.; Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. J. Am. Ceram. Soc., v. 83, n 3, 461-87, 2000.
- [41] VASYLKIV, O.; BORODIANSKA, H.; SAKKA, Y.; Nanoreactor engineering and SPS densification of multimetal oxide ceramic nanopowders; Journal of the European Ceramic Society, vol. 28, p. 919-927, 2008.
- [42] HAN, M.; TANG, X.; YIN, H.; PENG, S.; Fabrication, microstructure and properties of a YSZ electrolyte for SOFCs, Journal of Power Sources v. 165 pp. 757-763 2007.
- [43] MUCCILLO, R.; MUCCILLO, E. N. S.; Pesquisa e desenvolvimento em cerâmicas eletroeletrônicas no IPEN. Cerâmica, vol. 45, nº. 294, p.13-19, 1999.
- [44] SASE, M.; SUZUKI, J.; YASHIRO, K.; OTAKE, T.; KAIMAI, A.; KAWADA, T.; MIZUSAKI, J.; YUGAMI, H.; Electrode reaction and microstructure of $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-x}$ thin films; Solid State Ionics, 177, p.1961–1964, 2006.
- [45] KARTHIKEYAN, J.; BERNDT, C. C.; TIKKANEN, J.; REDDY, S.; HERMAN, H.; Plasma spray synthesis of nanomaterial powders and deposits; Mater. Sci. Eng. A.; 238, 275-286, 1997.

- [46] RIVAS-VÁZQUEZ, L. P.; RENDÓN-ANGELES, J. C.; RODRÍGUEZ-GALICIA, J. L.; Preparation of calcium doped LaCrO_3 fine powders by hydrothermal method and its sintering. *J Eur Ceram Soc*, 26: p. 81–88, 2006.
- [47] GE, L.; ZHOU, W.; RAN, R.; SHAO, Z.; LIU, S.; Facile autocombustion synthesis of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) perovskite via a modified complexing sol-gel process with NH_4NO_3 as combustion aid. *Journal of Alloys and Compounds*, n° 450, pp. 338–347, 2008.
- [48] LIU, Y.; HASHIMOTO, S.; NISHINO, H.; Fabrication and characterization of a co-fired $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ cathode-supported $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ thin-film for IT-SOFCs; *Journal Power Sources* 164, p. 56-64, 2007.
- [49] HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S.H.; O processo sol-gel: uma visão físico-química. *Química Nova*, v. 18, n. 2, p. 171-180, 1995.
- [50] BENVENUTTI, E. V.; MORO, C. C.; COSTA, T. M. H.; GALLAS, M.R.; Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel; *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 7, 1926-1933, 2009.
- [51] BRINKER, J. C.; SCHERER, G. W.; *Sol-Gel Science*, Academic Press, New York, 1989.
- [52] JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A.; Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos: preparação e algumas aplicações; *Quim. Nova*, v. 28, n. 2, 281-288, 2005.
- [53] DA CONCEIÇÃO, L.; SOUZA, M. M. V. M.; Synthesis of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films supported on Fe-Cr alloy by sol-gel/dip-coating process: Evaluation of deposition parameters; *Thin Solid Films*, v. 534, p. 218-225, 2013.
- [54] BAQUÉ, L. SERQUIS, A., Microstructural characterization of $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ films deposited by dip coating. *Applied Surface Science*, v. 254, p. 213–218, 2007.
- [55] LILLEMOSE, M.; SPIESER, M.; CHRISTIANSEN, N.O.; CHRISTENSEN, A.; BOISEN, A.; Intrinsically conductive polymer thin film piezoresistors; *Microelectronic Engineering*, v. 85, pp 969-971, 2008.
- [56] NASSAR, E. J.; CIUFFI, K. J.; Filmes de titânio-silício preparados por “spin” e “dip-coating”; *Quim. Nova*, v. 26, n. 5, 674-677, 2003.

- [57] KNISS, C. T.; LIMA, J. C.; PRATES, P. B. The Quantification of Crystalline of Crystalline Phases in Materials: Applications of Rietveld Method. Sintering – Methods and Products, Shatokha, V. Editora: Intech, 2012.
- [58] Standard ASTM-C20-00, Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water. West Conshohocken, American Society for Testing Materials, 2005.
- [59] RODRIGUES, G. V.; MARCHETTO, O.; WENDHAUSEN, P. A. P.; Análises Térmicas. Universidade Federal de Santa Catarina.
- [60] LEMOS, A. B.; Genealidades da Análise Térmica. Instituto de Tecnologia de Alimentos; v. 15; nº 3; 2003.
- [61] Keattch, C. J.; Dollimore, D.; An introduction to thermogravimetry / [by] C. J. Keattch and D. Dollimore Heyden London ; New York 1975
- [62] TRINDADE, G. S.; VILLALOBOS, P. R.; MIRANDA, P. E. V. Fabricação de suspensões cerâmicas para anodos de PaCOS suportadas pelo eletrólito. Matéria, v. 12, n. 1, 2007.
- [63] MACEDO, D. A.; Síntese e Caracterização de Nanopós de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,15$ e $0,22$) e Filmes Cerâmicos para Células a Combustível de Óxido Sólido. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica, 2009.
- [64] MANNHEIMER, W. A.; Microscopia dos Materiais; Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais; p. 221, 2002.
- [65] SUBBARAO, E. C.; Zirconia – an overview. In: HEUER, A. H.; HOOBS, L. W.; Science and Technology of Zirconia. Columbus: The American Ceramic Society, 1981. P. 1-22 (Advances in Ceramics, n.24).
- [66] PIAO, J.; SUN, K.; ZHANG, N.; XU, S.; A study of process parameters of LSM and LSM–YSZ composite cathode films prepared by screen-printing. Journal of Power Sources, vol.175, pp. 288–295, 2008.