



**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**ESTUDO DA FORMAÇÃO DE FASES
SECUNDÁRIAS NO COMPÓSITO LSM/YSZ**

RANIERI ANDRADE RODRIGUES

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais.**

Orientadora:

Dra. Emília Satoshi Miyamaru Seo

SÃO PAULO

2007

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**ESTUDO DA FORMAÇÃO DE FASES
SECUNDÁRIAS NO COMPÓSITO LSM/YSZ**

RANIERI ANDRADE RODRIGUES

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais.**

Orientadora:

Dra. Emília Satoshi Miyamaru Seo

SÃO PAULO

2007

Aos meus filhos, aos meus pais,
a minha tia Jacira e a Márcia Valéria.

AGRADECIMENTOS

Ao IPEN pela oportunidade de realização deste trabalho.

A Dra. Emília Satoshi Miyamaru Seo pela orientação, apoio, crescimento e dedicação.

Ao Dr. Nelson Batista de Lima pelas contribuições nas análises e interpretações dos resultados de difração de raios X e comentários realizados durante o seminário de área.

Ao Walter Kenji Yoshito pelo auxílio na síntese de YSZ e à Dra. Dolores Ribeiro Ricci Lazar pelas contribuições no exame de capacidade e na síntese de YSZ.

A Vera Lúcia Salvador do Centro de Química e Meio Ambiente - CQMA pelas análises de fluorescência de raios X.

Ao Dr. José Roberto Martinelli pelas análises de distribuição granulométrica.

A Sandra Cunha e Dr. Valter Ussui pelas análises de BET.

Aos amigos do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais - CCTM; Celso, René, Joana, Edson, Nildemar, pela amizade, auxílio e contribuições nas análises de microestruturas, difração de raios X e pela prensagem de amostras.

Aos amigos que passaram e que fazem parte da “Casa da Árvore”; Rubens Chiba (que dedicou inestimável ajuda, durante todas as minhas dificuldades), Reinaldo Azevedo Vargas e Marco Andreoli.

Aos colegas Rogério Araújo pela indicação do curso de Mestrado e Cristiane pelo apoio e incentivo na conclusão deste trabalho.

A Márcia Valéria pelo carinho e compreensão em um dos momentos mais difíceis de minha vida.

Ao pessoal da CPG, Ilze, Vera, Ana e a todos que me auxiliaram nas informações administrativas necessárias para a conclusão deste trabalho.

E a todos os amigos que contribuíram direta e indiretamente para que este trabalho se tornasse real e verdadeiro.

"Algo só é impossível até que alguém duvide e acabe provando o contrário"

- Albert Einstein -

ESTUDO DA FORMAÇÃO DE FASES SECUNDÁRIAS NO COMPÓSITO LSM/YSZ

RANIERI ANDRADE RODRIGUES

RESUMO

O compósito de manganito de lantânio dopado com estrôncio ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ - *LSM*) e zircônia estabilizada com ítria ($\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ - *YSZ*), tem sido indicado como catodo das células a combustível de óxido sólido, por apresentar melhor desempenho como eletrodo catódico na região da tripla fase reacional (*TRIPLE PHASE BOUNDARY - TPB*), formada na interface entre eletrólito e eletrodo. Para as temperaturas superiores a 1100 °C, o *LSM* e o *YSZ* podem-se reagir formando-se zirconatos de lantânio ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ - *LZO*) e zirconatos de estrôncio (SrZrO_3 - *SZO*). Neste sentido, o presente trabalho pretende contribuir no estudo da formação das fases *LZO* e *SZO*, estudando diferentes proporções mássicas entre *LSM* e *YSZ* e temperaturas de sinterização variando-se entre 1000 °C e 1400 °C. Para obtenção dos pós precursores foram adotadas as rotas de co-precipitação para a obtenção do *YSZ* e mistura convencional de pós para preparação de *LSM*. Para a preparação do compósito *LSM/YSZ*, as composições químicas do *LSM* sintetizado neste trabalho foram para as duas concentrações 30 e 40 % mol de Sr (*LSM7* e *LSM6*) e para *YSZ* 10 % mol de ítria. Os resultados obtidos por fluorescência de raios X mostraram que as rotas adotadas para síntese de pós foram eficazes na obtenção das composições *LSM6*, *LSM7* e *YSZ*, com valores próximos aos estequiométricos. As proporções mássicas estudadas foram: 50 % de *LSM* e 50 % de *YSZ* (1:1), 25 % de *LSM* e 75 % de *YSZ* (1:3) e 75 % de *LSM* e 25 % de *YSZ* (3:1). Tais proporções de misturas foram conformadas e submetidas a diferentes condições de temperaturas e tempos de sinterização: 1000 °C, 1200 °C, 1300 °C, 1350 °C e 1400 °C, por 4 e 8 horas. Tanto os valores de tamanho médio das partículas como os valores da área de superfície específica para a mistura de *LSM6/YSZ* e *LSM7/YSZ*, após a mistura em um moinho atritor e em diferentes proporções mássicas, são da mesma ordem de grandeza. Na análise por difração de raios X dos compósitos *LSM6/YSZ* e *LSM7/YSZ* preparados na proporção 1:1 submetidos às temperaturas a 1200 °C e

a 1400 °C por 4 horas, verificou-se que não há formação de fases secundárias tais como LZO e SZO. Para estas amostras sinterizadas nestas duas temperaturas, o valor da porosidade obtida é maior para a amostra sinterizada a 1200 °C. Para as amostras LSM6/YSZ e LSM7/YSZ, com proporções mássicas de 1:3, 1:1 e 3:1, sinterizadas a 1300 °C e 1350 °C, por 8 horas, observou-se o aparecimento de fases de LZO e SZO. Verificou-se também que as intensidades destas fases são maiores para proporção mássica de 3:1, ou seja, para amostras contendo 75 % em massa de LSM no compósito. Para preparação de filmes finos do compósito LSM/YSZ para células a combustível do tipo SOFC, de acordo com as condições adotadas neste trabalho, a temperatura de sinterização adequada é de 1200 °C por tempo abaixo ou igual a 8 horas, sendo que, em tais condições não há formação de fases secundárias como LZO e SZO.

STUDY OF THE FORMATION OF SECONDARY PHASES IN THE COMPOSITE LSM/YSZ

RANIERI ANDRADE RODRIGUES

ABSTRACT

The composite of strontium-doped lanthanum manganite ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ - LSM) and yttria-stabilized zirconia ($\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ - YSZ), is indicated as cathode of the Solid Oxide Fuel Cells (SOFC). It presents better acting as cathode due to the Triple Phase Boundary (TPB) formed in the interface area between the cathode and the electrolyte. For the temperatures up to 1100 °C, LSM and YSZ can react producing lanthanum zirconate ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ - LZO) and strontium zirconate (SrZrO_3 - SZO). In this sense, the present work intends to contribute in the study of the formation of phases LZO and SZO, studying different massic proportions between LSM and YSZ with sintering temperatures varying between 1000 °C and 1400 °C. For the obtention of the precursory powders the co-precipitation routes were adopted to obtain YSZ and conventional powder mixture for the preparation of LSM. The composite LSM/YSZ, studied in this work, is prepared with two concentrations of Sr for LSM (30 mol % - LSM7 and 40 mol % - LSM6) and one concentration of yttria for YSZ (10 mol %). The results obtained by X-ray fluorescence showed that the routes adopted for synthesis of powders were effective in the obtention of the compositions LSM6, LSM7 and YSZ, with close values to the stoichiometrics. The studied massic proportions were: 50 % of LSM and 50 % of YSZ (1:1), 25 % of LSM and 75 % of YSZ (1:3), and 75 % of LSM and 25 % of YSZ (3:1). Such proportions of mixtures were conformed and submitted at different conditions of temperatures and times of sintering: 1000 °C, 1200 °C, 1300 °C, 1350 °C and 1400 °C for 4 and 8 hours. The values of medium size of the particles and the specific surface area values for the mixture of LSM6/YSZ and LSM7/YSZ, are of the same order of largeness after the mixture in a attritor mill and in different massic proportions. Secondary phases like LZO and SZO weren't found in the analysis for X-ray diffraction of the composites LSM6/YSZ and LSM7/YSZ prepared in the proportion 1:1 submitted to the temperatures to 1200 °C and 1400 °C for 4 hours. For these sintered samples in these two

temperatures, the value of the obtained porosity is larger for the sintered sample at 1200 °C. For the samples LSM6/YSZ and LSM7/YSZ, with massic proportions of 1:3, 1:1 and 3:1, sintered to 1300 °C and 1350 °C for 8 hours, it was observed the emergence of phases of LZO and SZO. It was also verified that the intensities of these phases are larger for the massic proportion of 3:1, in other words, for samples containing 75 % in mass of LSM in the composite. For the preparation of thin films of the composite LSM/YSZ for SOFC, in agreement with the conditions adopted in this work, the appropriate sintering temperature is 1200 °C for 8 hours or less, conditions where there isn't the formation of secondary phases like LZO and SZO.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	5
3. REVISÃO DA LITERATURA	6
3.1. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL (CaC)	6
3.1.1. Evolução Histórica	6
3.1.2. Considerações Gerais sobre Células a Combustível	9
3.1.3. Funcionamento da Célula a Combustível	9
3.1.4. Tipos de Células a Combustível	12
3.2. MATERIAIS E MÉTODOS UTILIZADOS NA PREPARAÇÃO DO COMPÓSITO LSM/YSZ	25
3.2.1. Manganito de Lantânio Dopado com Estrôncio (<i>LSM</i>)	25
3.2.2. Mistura de Pós	26
3.2.3. Zircônia Estabilizada com Ítria (<i>YSZ</i>)	27
3.2.4. Co-precipitação	28
3.2.5. Reação entre <i>LSM</i> e <i>YSZ</i>	29
4. METODOLOGIA	31
4.1. REAGENTES UTILIZADOS	31
4.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	31
4.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	34
4.3.1. Área de Superfície Específica (BET)	35
4.3.2. Picnometria por Gás Hélio	36
4.3.3. Método Hidrostático - Princípio de Archimedes	36
4.3.4. Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX - EDS)	37
4.3.5. Distribuição do Diâmetro Médio das Partículas (CILAS)	37
4.3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	38
4.3.7. Difratomia de Raios X (DRX)	39
4.3.7.1. Método de Rietveld	40

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1. PÓS DE <i>LSM</i> OBTIDOS POR MISTURA DE PÓS E DE <i>YSZ</i> PREPARADOS POR CO-PRECIPITAÇÃO	42
5.2. MISTURA DE PÓS DE <i>LSM</i> E <i>YSZ</i>	46
5.3. COMPÓSITOS <i>LSM6/YSZ</i> E <i>LSM7/YSZ</i>	52
6. CONCLUSÕES	71
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	72
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1.	Representação esquemática de uma <i>SOFC</i>	2
Figura 1.2.	Detalhe da Tripla Fase Reacional (<i>TPB</i>)	3
Figura 3.1.	Experimento de William Robert Grove	6
Figura 3.2.	Célula a Combustível Alcalina (<i>AFC</i>)	12
Figura 3.3.	Célula a Combustível de Membrana Polimérica Trocadora de Prótons (<i>PEMFC</i>)	13
Figura 3.4.	Célula a Combustível de Ácido Fosfórico (<i>PAFC</i>)	14
Figura 3.5.	Célula a Combustível de Carbonato Fundido (<i>MCFC</i>)	15
Figura 3.6.	Projeto de CaC's tubular segmentadas em série	21
Figura 3.7.	Ilustração de uma <i>SOFC</i> com configuração bipolar monolítica	23
Figura 3.8.	Configuração bipolar planar de uma <i>SOFC</i>	24
Figura 3.9.	Esquema típico de uma estrutura perovskita	25
Figura 4.1.	Fluxograma esquemático da metodologia para síntese de pós de YSZ	32
Figura 4.2.	Fluxograma esquemático da metodologia para síntese de pós de LSM	33
Figura 5.1.	Micrografias dos pós LSM6 (a), LSM7 (b) e YSZ (c) após etapa de calcinação	44
Figura 5.2.	Curvas de distribuição granulométrica dos pós LSM6, LSM7 e YSZ	45
Figura 5.3.	Difratogramas de raios X dos pós de LSM6, LSM7 e YSZ	46
Figura 5.4.	Curvas de distribuição granulométrica de LSM6/YSZ (a) e LSM7/YSZ (b)	48
Figura 5.5.	Micrografias dos pós dos compósitos LSM6/YSZ nas proporções de LSM6 1:3 (a), 1:1 (b) 3:1 (c)	49
Figura 5.6.	Micrografias dos pós dos compósitos LSM7/YSZ nas proporções de LSM7 1:3 (a), 1:1 (b) e 3:1 (c)	50
Figura 5.7.	Difratogramas de raios X das misturas dos pós de LSM6/YSZ (a) e LSM7/YSZ (b)	51
Figura 5.8.	Micrografias das superfícies de fratura das amostras sinterizadas de LSM6 1:1 a 1000 °C (a), 1200 °C (b), 1300 °C (c), 1350 °C (d), 1400 °C (e)	55

Figura 5.9.	Micrografias das superfícies de fratura das amostras sinterizadas de LSM7 1:1 a 1000 °C (a), 1200 °C (b), 1300 °C (c), 1350 °C (d), 1400 °C (e)	57
Figura 5.10.	Micrografias das superfícies de fratura das amostras sinterizadas de LSM6 1:3 a 1300 °C (a), 1350 °C (b)	58
Figura 5.11.	Micrografias das superfícies de fratura das amostras sinterizadas de LSM7 1:3 a 1300 °C (c), 1350 °C (d)	59
Figura 5.12.	Micrografias das superfícies de fratura das amostras sinterizadas de LSM6 3:1 a 1300 °C (a), 1350 °C (b)	60
Figura 5.13.	Micrografias das superfícies de fratura das amostras sinterizadas de LSM7 3:1 a 1300 °C (c), 1350 °C (d)	61
Figura 5.14.	Difratogramas obtidos por difração de raios X do compósito LSM6/YSZ sinterizados a 1200 °C e 1400 °C por 4 horas (relação mássica 1:1)	62
Figura 5.15.	Difratogramas de raios X do compósito LSM6/YSZ sinterizado a 1000 °C por 8 horas (relação mássica 1:3, 1:1, 3:1)	63
Figura 5.16.	Difratogramas de raios X do compósito LSM7/YSZ sinterizado a 1000 °C por 8 horas (relação mássica 1:3, 1:1, 3:1)	63
Figura 5.17.	Difratogramas de raios X do compósito LSM6/YSZ sinterizado a 1200 °C por 8 horas (relação mássica 1:3, 1:1, 3:1)	64
Figura 5.18.	Difratogramas de raios X do compósito LSM7/YSZ sinterizado a 1200 °C por 8 horas (relação mássica 1:3, 1:1, 3:1)	64
Figura 5.19.	Difratogramas de raios X do compósito LSM6/YSZ sinterizado a 1300 °C por 8 horas (relação mássica 1:3, 1:1, 3:1)	65
Figura 5.20.	Difratogramas de raios X do compósito LSM7/YSZ sinterizado a 1300 °C por 8 horas (relação mássica 1:3, 1:1, 3:1)	66
Figura 5.21.	Difratogramas de raios X do compósito LSM6/YSZ sinterizado a 1350 °C por 8 horas (relação mássica 1:3, 1:1, 3:1)	66
Figura 5.22.	Difratogramas de raios X do compósito LSM7/YSZ sinterizado a 1350 °C por 8 horas (relação mássica 1:3, 1:1, 3:1)	67
Figura 5.23.	Difratogramas de raios X do compósito LSM6/YSZ sinterizado a 1400 °C por 8 horas (relação mássica 1:3, 1:1, 3:1)	67
Figura 5.24.	Difratogramas de raios X do compósito LSM7/YSZ sinterizado a 1400 °C por 8 horas (relação mássica 1:3, 1:1, 3:1)	68
Figura 5.25.	Difratogramas de raios X do compósito LSM7/YSZ sinterizado a 1350 °C por 8 horas (relação mássica 1:3) para análise pelo método de Rietveld	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Condutividade iônica, condutividade elétrica, atividade eletroquímica dos dopantes analisados por HERLE	26
Tabela 4.1. Proporções mássicas das amostras relativas dos compósitos e condições dos experimentos	34
Tabela 5.1. Composição química do YSZ (10 % mol de Y_2O_3)	42
Tabela 5.2. Composição química dos compostos de $La_{0,60}Sr_{0,40}MnO_3$ (LSM6) e de $La_{0,70}Sr_{0,30}MnO_3$ (LSM7)	43
Tabela 5.3. Área de superfície específica, massa específica de LSM e YSZ ...	45
Tabela 5.4. Área de superfície específica e massa específica das misturas LSM6/YSZ e LSM7/YSZ	47
Tabela 5.5. Valores das densidades geométricas (DG)	52
Tabela 5.6. Valores das densidades geométricas após sinterização (DGS)	52
Tabela 5.7. Valores das densidades hidrostáticas (DH)	53
Tabela 5.8. Valores das proporções dos constituintes analisados por refinamento pelo método de Rietveld	70

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a constante busca por alternativas energéticas trouxeram inovações tecnológicas enormes. Prova disto são as pesquisas sobre as células a combustível (CaC's), que são dispositivos que convertem a energia de reações químicas em energia elétrica e térmica, tendo como subproduto, a água.

Esta tecnologia surge como uma excelente alternativa energética sem agredir o meio ambiente, com alta eficiência (mais de 60 % se utilizado a co-geração de energia através do calor liberado) na conversão da energia química em energia elétrica, possibilidade de construção modular, mínimas restrições quanto a sua localização, operação silenciosa entre outras vantagens ⁽¹⁾.

Atualmente, cinco principais tipos de CaC's têm despertado grande interesse aos pesquisadores, sendo ^(2,3,4):

- Célula a Combustível Alcalina (*AFC - Alkaline Fuel Cell*);
- Célula a Combustível de Membrana Polimérica Trocadora de Prótons (*PEMFC - Proton Exchange Membrane Fuel Cell*);
- Célula a Combustível de Ácido Fosfórico (*PAFC - Phosphoric Acid Fuel Cell*);
- Célula a Combustível de Carbonato Fundido (*MCFC - Molten Carbonate Fuel Cell*);
- Célula a Combustível de Óxido Sólido (*SOFC - Solid Oxide Fuel Cell*).

Estas CaC's são caracterizadas pelo tipo de eletrólito utilizado, que por sua vez determina a temperatura de operação destes sistemas.

A opção de utilização está condicionada diretamente a temperatura, sendo que às CaC's de baixa temperatura (*PEMFC*, *AFC*) são adequadas para uso em aplicações móveis (automóveis, ônibus, caminhões, etc) e em substituição às baterias convencionais, em telefones celulares, *note books*, câmeras digitais e outros equipamentos portáteis. As CaC's de alta temperatura, estão sendo desenvolvidas para sistemas estacionários de geração de energia e por produzirem também grande quantidade de calor, esta energia pode ser reutilizada para co-geração de energia elétrica e/ou aquecimento de hospitais, escolas, bancos e residências de modo geral ⁽⁴⁾.

Particularmente, as células a combustível do tipo *SOFC* são constituídas de componentes cerâmicos muito finos, que devem ter coeficientes de expansão térmica compatíveis, estabilidade química entre os componentes vizinhos e cada um

dos componentes devem apresentar estruturas cristalinas estáveis, sem mudança de fases nas condições de operação ⁽⁵⁾.

As CaC's do tipo *SOFC* operam a altas temperaturas (800 °C - 1000 °C) e são constituídas de dois eletrodos porosos (anodo e catodo) separados por um eletrólito sólido condutor de íons oxigênio (Figura 1.1). O princípio de funcionamento é baseado na reação de redução e de oxidação eletroquímica. No catodo, ocorre a redução do oxidante isto é, o oxigênio é convertido em íons oxigênio, consumindo dois elétrons no processo. Os íons oxigênio migram do catodo para o anodo através de um eletrólito denso. O combustível normalmente é o hidrogênio (H_2), que chega ao anodo e reage com os íons oxigênio que vem do eletrólito. No lado anodo da célula, o combustível é oxidado. Conforme a Figura 1.1, o fluxo de elétrons no circuito externo pode então ser utilizado para fornecer energia elétrica para alimentar, por exemplo, residências, hospitais, repartições públicas, etc.

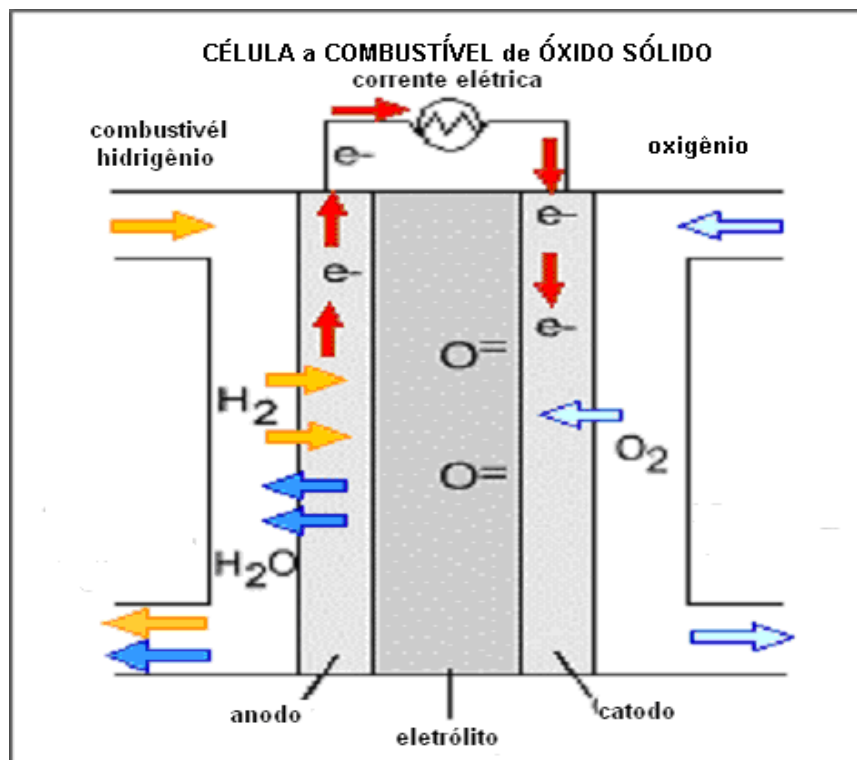


Figura 1.1 - Representação esquemática de uma *SOFC* ⁽⁶⁾.

As células a combustível de óxido sólido (*SOFC*'s) apresentam vantagens, como alta eficiência (cinética favorável) e a utilização do hidrogênio

diretamente de hidrocarbonetos (reforma interna na célula), justificando desta forma, sua utilização em unidades estacionárias e em co-geração de eletricidade/calor^(4,7).

Os componentes de uma *SOFC* de alta temperatura são tipicamente zircônia estabilizada com ítria (ZrO_2/Y_2O_3 - *YSZ*) como eletrólito, manganito de lantânio dopado com estrôncio ($La_{1-x}Sr_xMnO_3$ - *LSM*) como catodo e *cermet* de zircônia - ítria - níquel ($ZrO_2/Y_2O_3/Ni$ - *YSZ/Ni*) como anodo⁽⁸⁾.

O material mais freqüentemente utilizado no catodo, manganito de lantânio dopado com estrôncio, exibe melhor estabilidade e coeficiente de expansão razoavelmente similar ao do eletrólito zircônia estabilizada com Ítria⁽⁵⁾.

De acordo com o JORGENSEN *et al.*⁽⁹⁾, os eletrodos catódicos constituídos por compósitos de *LSM* e *YSZ* podem ter melhor performance do que os eletrodos catódicos consistindo somente de *LSM*, devido à presença maior da tripla fase reacional (*TRIPLE PHASE BOUNDARY* - *TPB*), onde o gás oxigênio, o catodo e o eletrólito estão em contato. Esta região é onde a reação de redução do oxigênio ocorre no catodo da *SOFC* (Figura 1.2)⁽¹⁰⁾.

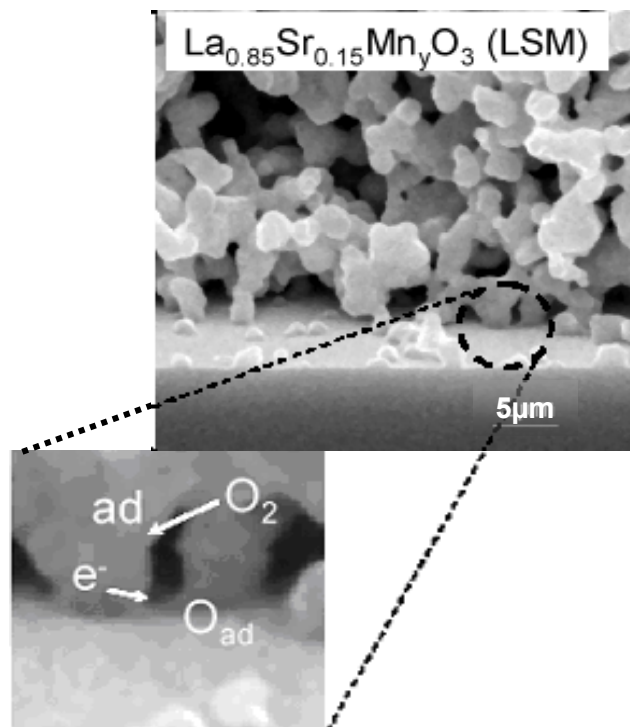


Figura 1.2 - Detalhe da Tripla Fase Reacional (*TPB*)⁽¹⁰⁾.

Na região de contato entre os grãos, o *LSM* e o *YSZ* podem reagir formando zirconatos de lantânio ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ - LZO) e zirconatos de estrôncio (SrZrO_3 - SZO) na faixa de temperaturas superiores a 1100 °C. Neste sentido, as formações destas fases podem influenciar no bom funcionamento da CaC do tipo *SOFC*, interferindo de forma negativa na boa condução do íon O^{2-} formados no catodo, conseqüentemente na vida útil da célula ^(9,11,12).

A literatura técnica apresenta uma série de investigações realizadas sobre as reações químicas entre *YSZ* e *LSM*, que têm como produtos de reação, a formação destas fases secundárias citadas acima, que são dependentes da concentração do dopante estrôncio na composição do *LSM* e bem como da temperatura de sinterização ^(4,13). Como exemplo, cita-se o *WIJK et al.* ⁽¹⁴⁾, que identificaram a formação de LZO e SZO entre temperaturas de 1200 °C e 1350 °C e verificando menor quantidade de formação destas fases para 30 % mol de Sr no *LSM*.

Desta forma, um dos parâmetros mais importantes para o desempenho das *SOFC*'s é a estabilidade química entre o *LSM* e *YSZ* ⁽¹⁵⁾.

2. OBJETIVOS

Espera-se com este trabalho, dar uma contribuição no que tange a formação de fases secundárias no compósito *LSM//YSZ*, que podem afetar no desempenho de uma *SOFC*.

Em face das considerações anteriores apresentadas, o objetivo deste trabalho é avaliar a formação de fases secundárias no compósito *LSM//YSZ*. Pretende-se verificar as condições de sinterização que afetam a microestrutura e a formação de fases secundárias como LSZ e/ou SZO, em temperaturas entre 1000 °C e 1400 °C; notadamente, avaliando duas composições de *LSM* e com concentrações de 25 %, 50 % e 75 % em massa de *LSM* no compósito.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL (CaC)

3.1.1. Evolução Histórica

Embora associado às tecnologias modernas, a CaC tem sua origem datada a quase 170 anos, onde por volta de 1839 por intermédio de um jurista britânico, tornado cientista, de nome William Robert Grove (1811-1896), iniciou pesquisas à respeito ⁽¹⁶⁾.

A Figura 3.1 mostra um esquema do experimento realizado por William Robert Grove.

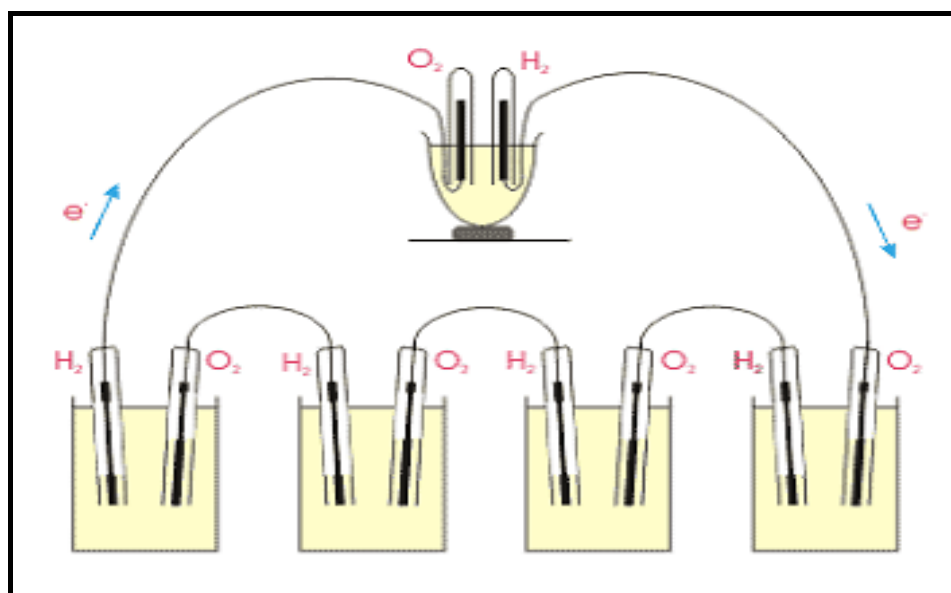


Figura 3.1 - Experimento de William Robert Grove (adaptada de <http://www.cienciateca.com/fuelcells.html>).

De posse de experimentações de caráter simples, Grove descobriu que a eletrólise da água em ácido sulfúrico diluído era reversível. Isto é, utilizando dois eletrodos de platina, parcialmente mergulhados numa solução aquosa ácida, e com a parte restante isolada separadamente por dois reservatórios contendo oxigênio e hidrogênio, conseguiu verificar que o sistema produzia trabalho elétrico. Além disso, verificou que ao combinar, em série, diversas células deste tipo podia produzir

corrente elétrica suficiente para fazer a eletrólise da água. Grove concluiu designando o aparelho descoberto, como sendo uma bateria gasosa, a primeira célula a combustível.

Já em 1889, Mond e Langer, a partir de suas experiências, descrevera uma célula a combustível de hidrogênio/oxigênio que produzia uma densidade de corrente de aproximadamente 6 A/m^2 a $0,73 \text{ V}$. Verificaram ainda dificuldades quando utilizavam eletrólitos líquidos, afirmando que obtinham maiores sucessos quando utilizavam eletrólito em estado sólido ⁽¹⁶⁾.

Contemporaneamente surgiam as invenções da turbina a gás e do motor de combustão interna que pareciam mais fáceis de implementar. Desta forma, foram concentrados esforços no desenvolvimento destes dispositivos, em detrimento das células a combustível.

Friedrich Wilhelm Ostwald (1853-1932), um dos fundadores do conceito científico Química Física, desenvolveu a maior parte do conhecimento teórico dos princípios de operação das células a combustível. Ostwald, relacionava as propriedades físicas com as reações químicas. As suas descobertas serviram como base para os investigadores posteriores ⁽¹⁶⁾.

Reconhecido como a chave para o sucesso, o eletrodo de difusão de gás é a peça chave para o funcionamento das células a combustível a baixas temperaturas. Schmid foi pioneiro ao desenvolver o primeiro eletrodo tubular para o hidrogênio com carbono poroso e platina impregnada neste. A partir deste momento, as células a combustível reais passaram a ser construídas a partir de uma associação deste tipo de eletrodo com um de construção similar para o ar (oxidante)⁽¹⁷⁾.

Francis Thomas Bacon (1904-1992) investigou o sistema de células a combustível alcalinas com eletrodos metálicos porosos. Deste modo a área disponível para a reação passou a ser muito superior. Este sistema serviu como protótipo para as células a combustível utilizadas no programa espacial Apollo e Gemini (NASA), que contribuíram para que o Homem chegasse à lua em 1968. Comparativamente com outras fontes de energia, as células a combustível disponibilizaram a melhor densidade de corrente (kWh/kg) com uma potência específica aceitável (kW/kg) ⁽¹⁶⁾.

Na década de 70, houve um interesse crescente na investigação das células a combustível. O sistema alcalino, que alcançou o nível máximo de

desenvolvimento durante os programas espaciais, foi substituído em nível da investigação mundial pelo sistema ácido-fosfórico que, por sua vez, era mais indicado para sistemas estacionários de produção de energia elétrica. Em paralelo, foram realizados esforços no desenvolvimento de reformadores de hidrocarbonetos. Os esforços para o desenvolvimento de sistemas de produção de energia elétrica de elevado porte foram mais evidenciados no Japão, depois de uma quebra de interesse por parte dos Estados Unidos ^(16,17).

No entanto, nas décadas de 80 e 90, devido à sua melhor eficiência e possibilidade de co-produção de calor (operação a elevadas temperaturas), o desenvolvimento nos sistemas das células a combustível de carbonato fundido e de óxido sólido aceleraram. Infelizmente, os baixos tempos de vida resultaram em problemas ainda por resolver para estes tipos de células a combustível.

Outra reviravolta surpreendente na tecnologia das células a combustível aconteceu durante os anos 90. O sistema das células a combustível com membrana de permuta protônica reapareceu no meio científico como atrativo. Este sistema já existia desde 1960, mas não resultou aplicável para os projetos espaciais. Devido ao desenvolvimento de novas membranas e catalisadores foram obtidas elevadas densidades de corrente. Igualmente, o tempo de vida de operação aumentou consideravelmente.

O Brasil, engajado em pesquisas voltadas a alternativas energéticas, também está envolvido em pesquisas na área de CaC. Nos últimos anos, diversas organizações de pesquisa, têm demonstrado, um interesse cada vez maior e trazer soluções que introduzam o Brasil na tecnologia de CaC como é o caso de três unidades PC25 (200 KW) de *PAFC* (células a combustível de ácido fosfórico) que foram implantadas nos estados do Paraná e do Rio de Janeiro. Há também um plano para implantar oito ônibus urbanos (utilizando a tecnologia de CaC.) na cidade de São Paulo pela empresa EMTU, numa parceria entre o governo e a *GEF (Global Environment Facility)*, que prevê até 2007 um total de 200 unidades ⁽¹⁸⁾. O programa brasileiro de células a combustível é uma iniciativa do Ministério de Ciência e Tecnologia juntamente com outros órgãos como IPEN, FINEP, CNPq, ANEEL, FAPESP, USP, Petrobrás, Unicamp, entre outros ⁽¹⁸⁾. O IPEN tem contribuído de forma significativa, nesta tecnologia, com enormes avanços e ótimos resultados, sobretudo na tecnologia de Células a Combustível de Membrana Polimérica

Trocadora de Prótons (*Polymer Exchange Membrane Fuel Cells - PEMFC*) e Células a Combustível de Óxido Sólido (*Solid Oxide Fuel Cells - SOFC*).

3.1.2. Considerações Gerais sobre Células a Combustível

Diferentemente de uma bateria, que é um dispositivo de armazenamento de energia, sendo esta limitada pela quantidade de reagentes localizados no interior da própria bateria, a célula a combustível, distingui-se pelo fato de produzir energia elétrica enquanto houver combustível e oxidante fornecidos aos seus eletrodos (anodo e catodo respectivamente) ^(19,20,21).

O caráter ambiental é uma das principais vantagens desta tecnologia, e decorre da baixa (em alguns casos, inexistente) emissão, associado a uma alta eficiência energética, além de serem limpas e silenciosas, apresentando poluição e ruído, em nível quase desprezível. Detém também uma eficiência de conversão (40 - 60 %) que não é limitada pelo ciclo de Carnot, ou seja, não depende da temperatura de operação, como ocorre para motores a combustão, que apresentam aproximadamente 18 % de eficiência. A flexibilidade na definição dos diversos combustíveis primários a serem empregados é de fundamental importância, sendo o etanol e metanol, fontes renováveis e estratégicas para o Brasil, que podem ser alternativas para uma CaC, em substituição ao gás hidrogênio puro ^(19,21,22).

Outras vantagens que as CaC's apresentam em comparação aos outros energéticos são as seguintes ⁽¹⁹⁾:

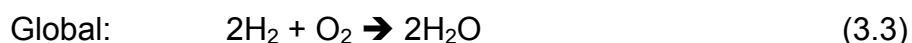
- co-geração de eletricidade e energia térmica, que pode ser aproveitada em indústrias;
- capacidade flexível, já que a construção é modular;
- geração local, o que evita perdas de distribuição e transmissão, reduzidos custos e possibilita o fornecimento de energia para localidades distantes;
- possibilidade de aplicações em indústria, onde gases combustíveis são disponibilizados como rejeitos e subprodutos.

3.1.3. Funcionamento da Célula a Combustível

Com estrutura típica, uma CaC possui basicamente, uma camada de eletrólito entre um catodo e um anodo porosos.

Em uma CaC, o combustível gasoso é alimentado continuamente ao anodo; enquanto o oxidante é introduzido no catodo ^(19,22).

Nos eletrodos ocorrem as reações eletroquímicas, que são a oxidação do combustível (equação 3.1) e a reação de redução do oxidante (equação 3.2), respectivamente, que estão representadas abaixo com a equação global (equação 3.3) em uma *PEMFC* ⁽¹⁹⁾:



Desta forma, observa-se através das reações anteriores a necessidade de gás hidrogênio para uma CaC funcionar adequadamente. A escolha do hidrogênio deve-se a sua elevada reatividade eletroquímica em presença de catalisadores, e sua elevada densidade de energia, quando é armazenado criogenicamente em ambientes fechados (aplicações espaciais).

Embora existam problemas quanto ao seu armazenamento e distribuição, além do elevado custo, estes são minimizados, pois, existe a possibilidade da obtenção de hidrogênio a partir de hidrocarbonetos comuns.

Com a finalidade de produzir um fluxo de gás rico em hidrogênio, combustíveis primários reagem cataliticamente (reforma vapor). A reforma do combustível pode ser realizada externa ou internamente na CaC.

Para as CaC's que operam em temperaturas baixas e médias (< 200 °C) a reforma deve ser externa, enquanto à elevadas temperaturas de operação, a reforma pode ser realizada internamente utilizando-se o calor gerado como co-produto. Ficando claro que para sistemas indiretos a eficiência é menor devido à energia requerida para o processamento do combustível ^(20,22).

De forma similar, o oxigênio é o oxidante mais comum, devido a sua maior disponibilidade, viabilidade econômica e também ser facilmente armazenado criogenicamente em ambientes fechados ⁽¹⁹⁾.

A tripla fase reacional (*TRIPLE PHASE BOUNDARY - TPB*) é estabelecida entre os gases reagentes, eletrólito e eletrodos porosos, portanto é uma interface de três fases, que tem uma função crítica para desempenho da CaC, principalmente quando são utilizados eletrólitos líquidos. Neste caso, os gases

reagentes, que difundem através do filme fino de eletrólito, “molham” parte do eletrodo poroso e reagem eletroquimicamente, de acordo com as reações já apresentadas, em sua respectiva superfície e o tamanho de poro do eletrodo deve ser o suficiente para permitir a passagem de gases, ao mesmo tempo evitar seu bloqueio com o eletrólito ⁽¹⁹⁾.

Além de transportar os reagentes (íons) o eletrólito tem a função de isolar eletronicamente o catodo e o anodo como barreira física a fim de evitar a mistura dos gases combustível e oxidante. Desta forma, características como elevada condutividade iônica e condutividade eletrônica são requisitos básicos para a seleção de um eletrólito ^(19,23,24).

As funções dos eletrodos nas CaC's são as seguintes:

- conduzir íons originários na ou para a *TPB*;
- permitir, através de uma barreira física que somente ocorra passagem da fase gasosa de interesse;
- propiciar a existência de um sítio de superfície, onde somente ocorram as reações de ionização ou deionização.

Um bom eletrodo decorre destas considerações e deve ser construído a partir de um material que apresente condutividade eletrônica e elevada atividade catalítica, desta forma aumentar as taxas de reação ^(19,22,23).

A maior densidade de corrente é a razão para necessidade de porosidade, que resultará uma maior área específica que aumenta o número de sítios de reação.

Uma voltagem mais elevada pode ser atingida com o empilhamento de eletrodos (*stack*), conectados por um componente designado interconector, que tem como função fornecer conexão elétrica e barreira contra o contato entre os gases combustível e oxidante entre as células adjacentes ^(19,22,23).

Uma boa condutividade eletrônica, impermeabilidade aos gases e estabilidade em atmosferas oxidantes e redutoras, são requisitos para a definição de um bom interconector.

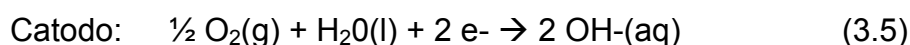
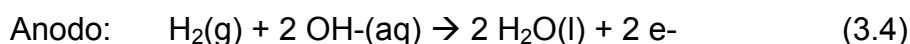
3.1.4. Tipos de Células a Combustível

➤ Célula a Combustível Alcalina (AFC - Alkaline Fuel Cell)

As células a combustível alcalinas (Figura 3.2) utilizam eletrodo líquido alcalino, em concentração de 30 a 50 % em massa de KOH. Foram intensamente utilizadas em programas espaciais (APOLLO da NASA) cujos materiais utilizados na sua construção possuíam uma vida útil longa e boa compatibilidade entre eles ^(24,25).

A temperatura e pressão de operação para este tipo de células a combustível é da ordem de 50 a 80 °C e 1 atm, cujos materiais dos componentes são metais nobres. Se a operação é da ordem de 200 °C e 50 atm, a cinética é favorecida, cujas condições foram adotadas nas missões espaciais com eficiência de conversão energética superior a 60 % e por um tempo de operação maior que 5000 horas ⁽²⁵⁾.

As reações envolvidas são:



Pelo tipo de eletrólito utilizado, a tolerância a CO₂ (impureza) é mínima, cujo combustível e oxidante eram puros e conseqüentemente, tornando o custo de operação altíssimo e sem aplicação comercial ⁽²⁵⁾.

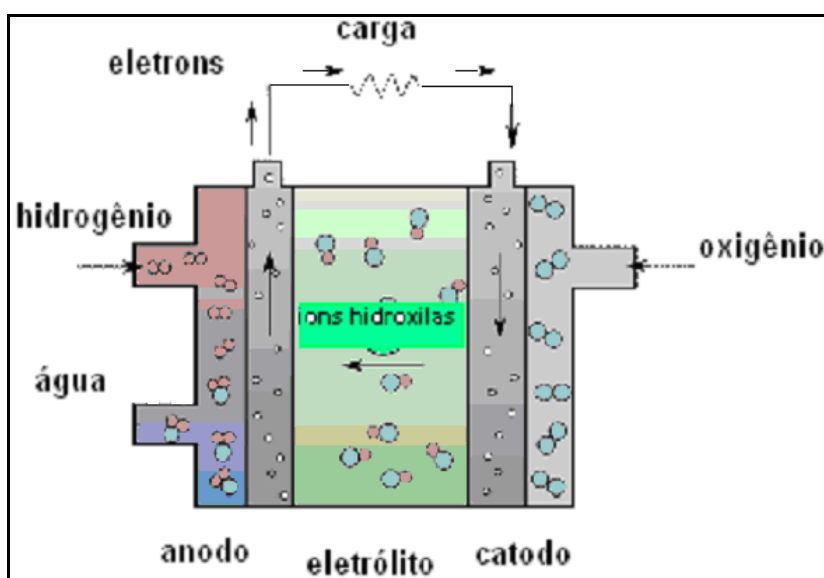


Figura 3.2 - Célula a Combustível Alcalina (AFC) ⁽⁶⁾.

➤ **Célula a Combustível de Membrana Polimérica Trocadora de Prótons (PEMFC - Proton Exchange Membrane Fuel Cell)**

O eletrólito utilizado para este tipo de célula a combustível é uma membrana polimérica (*Nafion*® da *Du Pont*) e possui vantagens devido a natureza do eletrólito (sólida é mais vantajosa que líquida), como a maior flexibilidade no design, facilidade para fabricação e ausência de líquidos corrosivos, embora suas desvantagens são altas, custo da membrana e catalisador e contaminação com monóxido de carbono ⁽²⁶⁾. Na Figura 3.3, apresenta-se um esquema de funcionamento da CaC de membrana trocadora de prótons.

A temperatura de operação da CaC de membrana trocadora de prótons é em torno de 80 a 100 °C, portanto os eletrodos são preparados com catalisadores constituídos de metais nobres ⁽²⁶⁾. Suas aplicações além de estacionárias são também utilizadas em veículos automotores. Atualmente encontra-se em fase comercial, embora seja em pequena escala ⁽²⁷⁾. No Brasil, este tipo de CaC vem sendo desenvolvido e estudado em institutos de pesquisa e em universidades.

As reações envolvidas são :

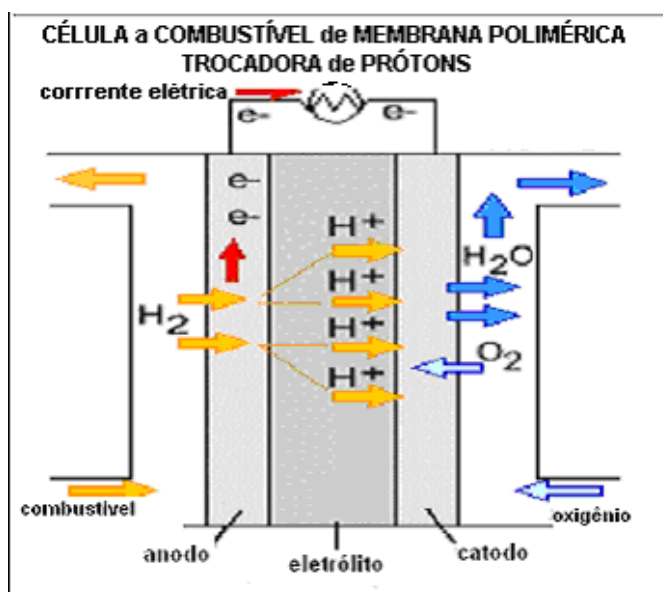
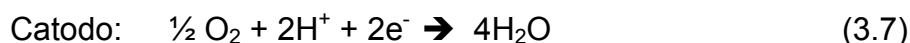


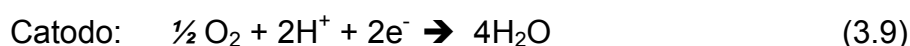
Figura 3.3 - Célula a Combustível de Membrana Polimérica Trocadora de Prótons (PEMFC) ⁽⁶⁾.

➤ **Célula a Combustível de Ácido Fosfórico (PAFC - Phosphoric Acid Fuel Cell)**

Esta célula a combustível (Figura 3.4) tem seu funcionamento na faixa de temperatura: 160 °C - 220 °C, teve nos últimos anos um maior desenvolvimento tecnológico, que tem como característica vantajosa a tolerância a CO mas com a desvantagem de exigir um controle acentuado da porosidade do eletrodo, eficiência limitada pela corrosão. Suas aplicações são para unidades estacionárias ⁽²⁶⁾.

Como o eletrólito utiliza o ácido fosfórico concentrado (H₃PO₄) e é um tipo de CaC que está mais tempo no mercado ⁽²⁷⁾. Embora a eficiência de conversão é aproximadamente de 45 %, o seu uso tem a limitação quanto ao tipo de eletrólito utilizado devido a corrosividade ⁽²⁶⁾.

As reações envolvidas são:



Reforma de combustível:

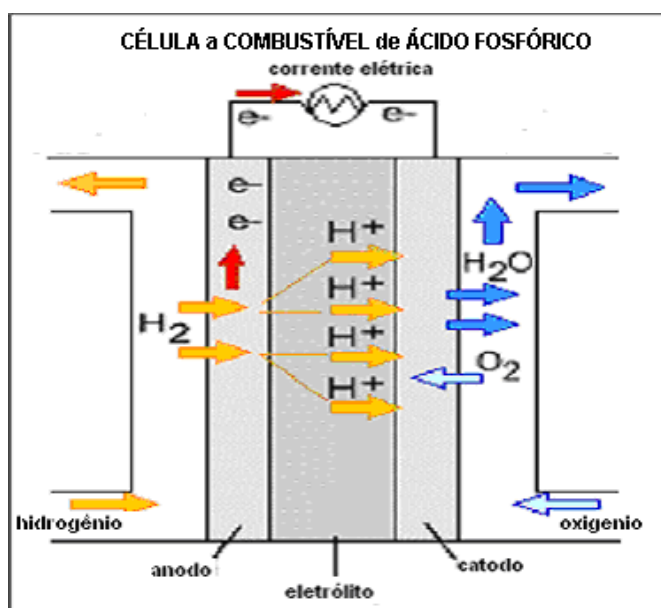
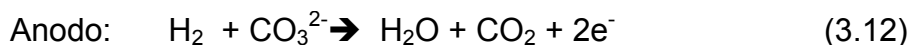


Figura 3.4 - Célula a Combustível de Ácido Fosfórico (PAFC) ⁽⁶⁾.

➤ **Célula a Combustível de Carbonato Fundido (MCFC - Molten Carbonate Fuel Cell)**

Esta célula a combustível (Figura 3.5) tem como característica o eletrólito carbonato fundido e seu funcionamento está na faixa de temperatura de 550 °C - 660 °C. Possui como vantagens, a tolerância a monóxido e dióxido de carbono e os eletrodos são a base de níquel, mas apresenta as desvantagens de corrosão do cátodo e interface trifásica de difícil controle ⁽²⁶⁾. Suas aplicações: unidades estacionárias, co-geração de eletricidade e calor ⁽²⁶⁾.

As reações envolvidas são:



Reforma de combustível:



A eficiência de conversão energética para as CaC's de carbonato fundido chega em torno de 57 % ⁽²⁶⁾.

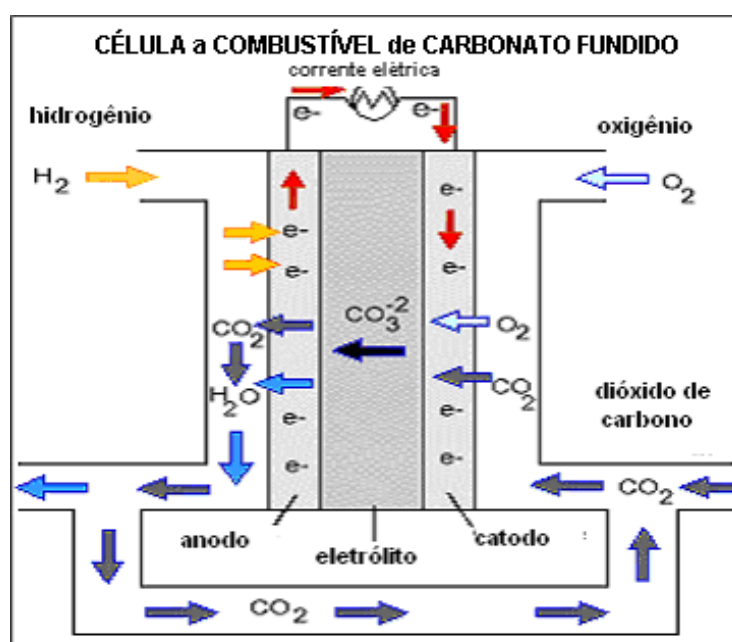


Figura 3.5 - Célula a Combustível de Carbonato Fundido (MCFC) ⁽⁶⁾.

➤ **Célula a Combustível de Óxido Sólido (SOFC - Solid Oxide Fuel Cell)**

Esta célula a combustível tem seu funcionamento na faixa de temperatura de 800 a 1000 °C, sendo o seu eletrólito na forma sólida (cerâmica) não existem problemas de corrosão, tornando versátil o projeto, desta forma trazendo algumas vantagens tais como ^(19,20,22,28):

- reforma do combustível pode ser interna;
- cinética de reação é rápida;
- emprego de materiais cerâmicos (sem necessidade da utilização de materiais preciosos);
- co-geração de energia, através do calor desprendido como subproduto;
- elevada eficiência (na faixa de 65 - 75 %), entre outras vantagens.

No entanto, devido à alta temperatura, algumas dificuldades são inerentes na implementação desta tecnologia, como a seleção de materiais com baixos custos.

Embora apresente menor grau de desenvolvimento, demonstra um maior potencial de aplicação devido a inúmeras vantagens, anteriormente já citadas. Atualmente foram desenvolvidos sistemas de *SOFC* para residências (na faixa de 1 kW), embora se tenha vislumbrado estações de geração de eletricidade em larga escala (MW) ^(19,29).

❖ **Componentes da SOFC**

Como CaC , os componentes de uma *SOFC* devem atender aos seguintes requisitos ^(19,22,23,30):

- em temperaturas elevadas e sob atmosferas oxidantes e/ou redutora, deve ter estabilidade adequada (estrutural, química, de fase, morfológica e dimensional), tanto durante a operação, quanto a fabricação;
- condutividade adequada (iônica ou eletrônica);
- boa adesão às interfaces, compatibilidade entre os materiais, como coeficiente de expansão térmica;
- tenacidade e resistência mecânica; e
- baixo custo.

✓ Eletrólito

Para evitar a mistura dos gases combustível e oxidante, o eletrólito deve ser denso e apresentar elevada condutividade iônica, enquanto a eletrônica deve ser a menor possível.

Os óxidos com estrutura tipo fluorita, tais como a zircônia estabilizada, a céria dopada com terras raras e óxido de bismuto são os típicos materiais disponíveis para o uso como eletrólito em CaC, além de uma nova família de perovskitas baseada em galato de lantânio (LaGaO_3)^(5,19,22,30).

Estes materiais, com exceção da zircônia, possibilitam a redução da temperatura de operação da célula.

Por sofrer desvios da estequiometria sob temperaturas elevadas e atmosferas redutoras, a céria dopada com gadolínio ou com outros óxidos de terras raras, desenvolve condutividade eletrônica, o que pode causar curto circuito e ter sua eficiência comprometida^(5,23,30).

O óxido de bismuto apresenta o inconveniente de sofrer decomposição a baixas pressões parciais de oxigênio, devido a sua fácil redução o que torna sua utilização questionável embora possua uma elevada condutividade iônica^(5,22).

O galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio é outro material que recentemente desperta interesse, o motivo é a elevada condutividade iônica, boa compatibilidade com os materiais catodo (coeficiente de expansão térmica similar). Por outro lado a incompatibilidade com o anodo (NiO) devido a baixa estabilidade mecânica são problemas que ainda precisam ser solucionados^(5,23,30).

A zircônia estabilizada com ítria na fase cúbica continua sendo o material mais comumente utilizado com eletrólito em CaC do tipo *SOFC*, fato devido a sua excelente estabilidade em ambientes oxidantes e redutores, elevada condutividade iônica de oxigênio, apesar da necessidade de maior temperatura de operação.

O fato de o excesso de dopante diminuir a condutividade decorre que sua concentração deva ser o mínimo para estabilizar totalmente a fase cúbica. Quantidades superiores de dopante também trazem o risco da necessidade de ter um aumento na energia de ativação para a condução, resultante da ordenação dos defeitos, aglomeração de vacâncias ou interação eletrostática. A zircônia estabilizada na fase tetragonal também tem sido proposta com um eletrólito devido a

elevada tenacidade, mas os valores da condutividade são inferiores a estabilizada na fase cúbica.

Por ter custo elevado e pouca disponibilidade, o sistema $ZrO_2-Sc_2O_3$ mesmo tendo elevada condutividade iônica, também apresenta desvantagem em sua utilização como eletrólito ^(5,22,23,30).

✓ Anodo

Para facilitar o transporte de gases reagentes uma característica preponderante é a porosidade da estrutura do anodo. A resistência a atmosferas redutora também é um fator a ser levado em conta. Outra característica importante é a atividade catalítica que deve ser elevada para a oxidação do combustível e também ter elevada condutividade eletrônica ^(5,19,22).

O compósito cerâmica/metal YSZ/Ni é o material de anodo mais utilizado. Este tipo de estrutura é produzido a partir da dispersão (para manter uma estrutura porosa) de níquel metálico na superfície da YSZ. O crescimento das partículas metálicas durante a operação da CaC é uma das funções da cerâmica, além de fornecer coeficiente de expansão térmica compatível aos outros componentes da CaC. O teor de níquel determina a condutividade deste material (o mais comum é de 30 - 40 % em volume) e da microestrutura.

Quando o NiO é reduzido a Ni ocorre a liberação de oxigênio que é responsável pelo aumento da porosidade, devido a este fenômeno, é empregado YSZ e NiO expondo-o ao combustível da célula. Mas a principal causa da degradação do desempenho é a redução da área específica ativa, devido a sintetização das partículas de níquel na operação a 1000 °C, desta forma diminuindo a condutividade do anodo ^(5,22,23).

Outros elementos poderiam ser empregados como o cobalto ou metais nobres, mas tornaria o custo do anodo elevado, o rutênio também foi considerado, principalmente por sua melhor resistência durante a sinterização e atividade de reforma mais elevada ^(5,22,30).

✓ **Catodo**

Assim como o anodo, o catodo também deve ter característica de porosidade suficiente para o transporte de gases. A compatibilidade com o eletrólito e elevada atividade catalítica para a redução do oxigênio, além da condutividade eletrônica são fatores importantes ^(5,19,22,30).

Alguns problemas relacionados com a expansão térmica, incompatibilidade e queda de condutividade são deparados ao se pesquisar óxidos a serem utilizados como candidatos a síntese de material catódico ^(5,30).

O material que melhor adapta a estes requisitos é até o momento o manganito de lantânio (LaMnO_3). A realização da dopagem se faz necessária, pois evita a transição de fases, aumenta a condutividade elétrica e minimiza as diferenças entre os coeficientes de expansão térmica do LaMnO_3 e de YSZ. Devido a sua maior condutividade eletrônica sob atmosferas oxidantes o dopante mais comum é o estrôncio ^(5,23,30,31).

Uma questão que deve ser considerada durante a fabricação da célula, é em relação à compatibilidade entre o catodo e o eletrólito, deve ser limitada a temperatura de 1400 °C. Nas temperaturas superiores a 1200 °C ocorre interação entre o manganito de lantânio e a zircônia, provocando a formação de (LaZrO_7) com condutividade muito menor (2,5 vezes), prejudicando desta forma a performance da CaC ⁽⁵⁾.

O composto LaCoO_3 também tem sido estudado como material catódico, mas devido ser suscetível à redução e a reação com a YSZ, a diferença entre os coeficiente de expansão térmica do catodo e do eletrólito é maior que o manganito de lantânio, este último ainda é o composto preferencial, embora ainda precise ser projetado de maneira a minimizar seus aspectos negativos ^(5,30).

✓ **Interconector ou Separador Bipolar**

Sendo mais severos os requisitos entre todos os componentes da célula o interconector deve ser um material que atenda como características principais:

- estabilidade química e estrutural tanto em atmosferas oxidante quanto em redutora, devido que estará em contato com gases combustível e oxidante;
- elevada condutividade eletrônica e compatibilidade com outros materiais; e

- baixa permeabilidade ao ar (oxigênio) em um lado e ao combustível do outro.

Embora seja o material mais comum para interconectores em *SOFC* o LaCrO_3 apresenta algumas desvantagens sendo a mais grave a baixa sinterabilidade em ar ou atmosferas oxidantes, causada pela elevada volatilidade do óxido de cromo. As condições de sinterização mais adequadas para este material são temperaturas superiores a $1600\text{ }^\circ\text{C}$ e baixas pressões parciais de oxigênio. Uma forma de melhorar a densificação do LaCrO_3 é a dopagem com um íon que aumente a concentração de vacâncias de oxigênio, o que possibilita o transporte de massa no volume ou no contorno de grão, reduzindo também a volatilidade do cromo. No entanto quando a todos os componentes da *SOFC* são sinterizados simultaneamente, a fase líquida tende a se difundir, impedindo a densificação do cromito ^(5,22,23).

No ambiente da CaC, mesmo apresentando melhor estabilidade o LaCrO_3 , também tem sido investigado o YCrO_3 , embora seja menos refratário ^(22,24).

As desvantagens da rápida corrosão na temperatura de operação, coeficiente de expansão térmica muito elevada, inviabilizam a utilização de metais no uso de interconectores embora sua condutividade elétrica, menor custo e fabricabilidade sejam melhores.

Desta forma ainda são considerados os mais adequados, os materiais cerâmicos tais como LaCrO_3 dopado e o YCrO_3 .

❖ Tipos de Configurações da *SOFC*

Três diferentes configurações básicas em decorrência da versatilidade, ou da concepção da CaC do tipo *SOFC* estão sendo pesquisadas: a tubular, a monolítica e a planar.

✓ Configuração Tubular

Em 1975 a empresa Brown Boveri, demonstra seu primeiro módulo de *SOFC*, que compreendia um arranjo de células tubulares cônicas, conectadas umas nas outras, de maneira a formar um longo tubo auto-sustentável (*Bell-and-Spigot Configuration*). O módulo possuía 120 células com voltagem de 110 - 220 V e uma

capacidade de 115 W. A desvantagem deste conceito é o grande número de células e o processo de fabricação muito caro ^(19,28).

Uma nova configuração tubular, aproveitando as técnicas disponíveis de filmes finos, ainda dentre as células segmentadas em série surgiu, caracterizada por uma série de cilindros interconectados (*Banded Cell Configuration*) (Figura 3.6). Em um suporte cerâmico altamente poroso são aplicadas, uma após a outra, camadas de eletrodo poroso, um filme de eletrólito e um segundo eletrodo poroso. O que restringe e conseqüentemente limita o desempenho da célula é o uso deste suporte espesso (tubo de alumina, por exemplo) ^(5,19,28).

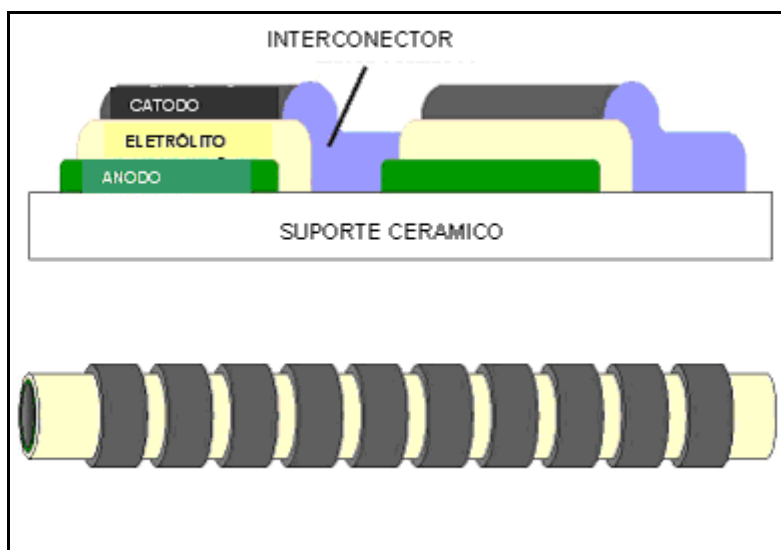


Figura 3.6 - Projeto de CaC's tubular segmentadas em série.

(adaptada de <http://www.aki.che.tohoku.ac.jp/~koyama/html/pics/fc/stripe.jpeg>).

A melhor eficiência é a vantagem destes dois tipos de configuração tubular, uma vez que o emprego de fluxo de gás em série causa menor desperdício de potencia devido a menores perdas por resistência. O interconector, além de fazer o contato elétrico entre o anodo e o catodo fornece também a vedação necessária. Um aspecto negativo é a baixa durabilidade ⁽²⁸⁾.

O tipo de *SOFC* mais desenvolvido recentemente é o chamado “Tubular sem Vedação” (*Sealless Tubular Design*). A *Siemens Westinghouse* demonstrou uma unidade de potencia de CaC de 100 kW de capacidade nominal. Sendo sua principal vantagem, a eliminação do problema de vedação entre as células adjacentes ^(5,19,22,28,32).

O próprio catodo (LaMnO_3) fornece uma estrutura mecanicamente resistente para os outros componentes finos da célula, numa estrutura de forma tubular. Através da técnica de deposição eletroquímica de vapor (*EVD*) e *plasma spraying*, o eletrólito (*YSZ*) e o interconector (LaCoO_3) são depositados respectivamente. O anodo (*YSZ/Ni*) é formado sobre o eletrólito utilizando-se recobrimento de barbotina ^(5,33).

Correspondendo com 90 % da massa da célula, o catodo é o componente de maior concentração da célula, que tem na configuração tubular sem vedação um diâmetro de 2,2 cm externo e 1,5 m de comprimento.

Cada célula possui uma potência de apenas 35 W. O agrupamento destas células é de tal forma que exista conexões em série e em paralelo, evitando a falha total do sistema caso alguma célula sofra algum dano. O contato de cada célula é feito através de outro interconector de Ni (*Ni Felt Contact Padding*) ^(5,19,22,33). A liberdade de expansão térmica é vantagem deste tipo de concepção tubular, já que cada célula pode ser construída como uma estrutura individual. Uma característica fundamental para que um gerador seja comercialmente viável, é a habilidade se suportar o maior numero de ciclos térmicos da temperatura ambiente até 1000 °C, sem o decréscimo do desempenho elétrico ou mecânico, foi verificado que a *SOFC* tubular suporta aproximadamente 100 ciclos.

Apesar destas vantagens ainda apresenta alguns aspectos negativos importantes ^(5,19,22,33):

- tamanho é muito maior que outras concepções;
- custo extremamente elevado de fabricação; e
- baixa densidade de potência.

✓ **Configuração Bipolar Monolítica (*Monolithic Configuration*)**

A configuração bipolar monolítica para *SOFC* foi proposta pelo Laboratório Nacional *Argonne*, em 1984. Dispostos em uma estrutura compacta e corrugada é formada por finos componentes de célula, tendo espessura das camadas e distância entre as células dimensões de 100 μm e 1 - 2 mm, respectivamente. As técnicas de *Tape Casting* e o *Tape Calendering* são utilizadas no processamento para obtenção de cada um dos componentes. Para o fluxo de

gases, podem ser utilizadas as configurações de fluxo paralelo e fluxo cruzado, conforme Figura 3.7 respectivamente ^(5,19,22,30).

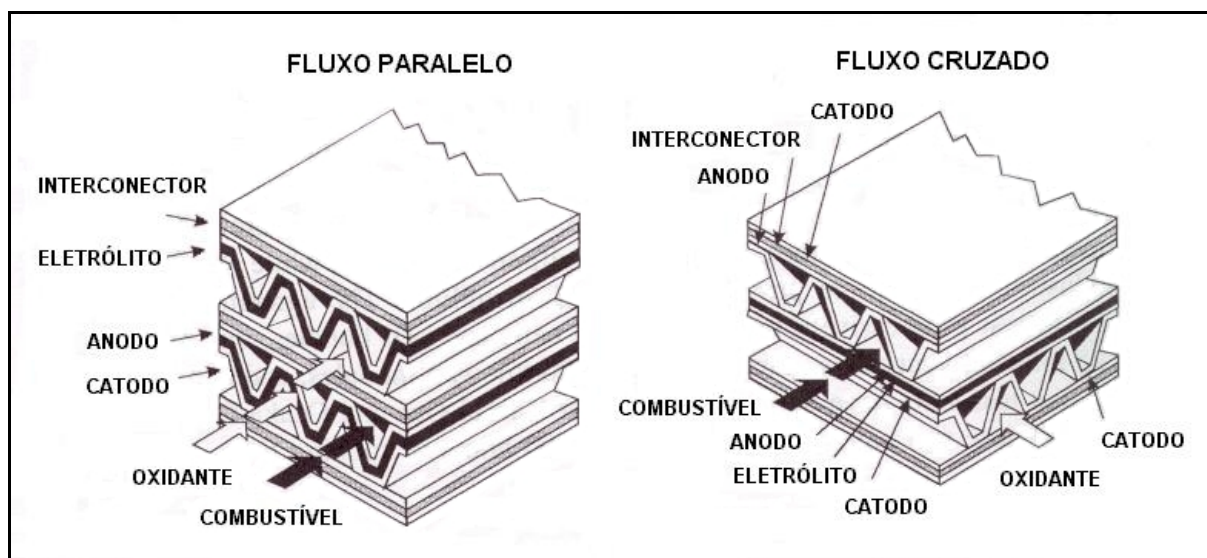


Figura 3.7 - Ilustração de uma SOFC com configuração bipolar monolítica.

O meio mais simples de transmitir os gases é o fluxo cruzado, mas resulta na redução da densidade de potência ^(5,28,34).

Em virtude do menor tamanho e grande área de superfície ativa a célula monolítica apresenta um grande potencial para atingir elevada densidade de potência. A eliminação de suportes estruturais é outra vantagem desta configuração. Mas o processo de fabricação é uma grande dificuldade da estrutura corrugada, devido ao processo ter a necessidade da sinterização simultânea de todos os componentes. Neste caso a retração é um dos problemas esperados durante a sinterização e expansão térmica diferencial, que pode levar à ruptura durante a fabricação e até mesmo na operação da célula.

✓ Configuração Bipolar Planar

Entre os módulos de CaC do tipo *PAFC* e *MCFC* é a configuração mais comum. Em meados da década de 70 estruturas de eletrólito sólido e eletrodos planares foram propostas por HSU e colaboradores ^(35,36), para uso em células de alta temperatura. Com uma conexão em série este tipo de concepção descarta a

utilização de interconector externo entre células adjacentes, como aqueles usados na configuração tubular (Ni) ⁽¹⁹⁾.

Estruturas bipolares foram desenvolvidas por HSU ^(37,38) posteriormente, encontrando os seguintes aspectos positivos:

- elevada densidade de potencia;
- eletrodos protegidos pela estrutura;
- estabilidade e resistência estrutural; e
- fácil remoção de calor.

Ao comparar com a configuração tubular, um módulo planar é superior principalmente por, ter menor custo de fabricação aliado ao desempenho global, devido à menor queda ôhmica, resultante da passagem de corrente perpendicularmente ao módulo de células (menores caminhos de corrente, portanto, menor resistência) ^(32,39), além de que são mais simples em relação a outros projetos. O eletrólito é obtido por *tape casting*, já para os eletrodos as técnicas empregadas são barbotina, *screen printing* ou *plasma spraying*.

A possível ruptura durante a operação devido à fragilidade associada à diferença de expansão térmica entre os materiais é a principal dificuldade desta técnica. Estes são aspectos que tendem a limitar a altura dos módulos de CaC. Portanto, testes empregando-se um maior número de células, ainda devem ser realizados. Como mostrado na figura o separador bipolar possui, canais em ambos os lados para a passagem dos gases conforme Figura 3.8 ^(5,19).

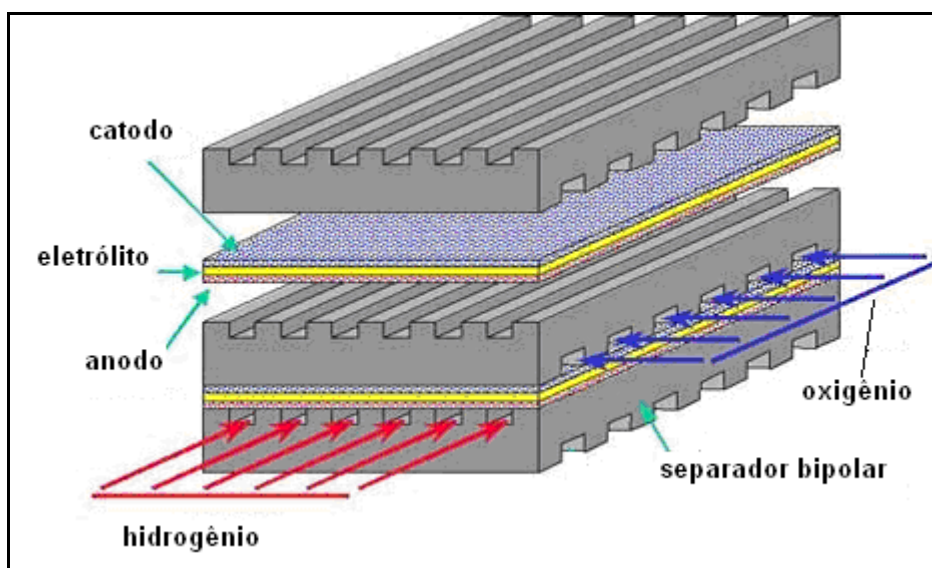


Figura 3.8 - Configuração bipolar planar de uma SOFC.

3.2. MATERIAIS E MÉTODOS NA OBTENÇÃO DO COMPÓSITO *LSM/YSZ*

3.2.1. Manganito de Lantânio Dopado com Estrôncio (*LSM*)

O catodo deve apresentar condutividades eletrônica e iônica em atmosferas oxidantes, e boa compatibilidade com o eletrólito. Além disso, este material, participando da reação do oxigênio e a temperatura entre 800 °C e 1000 °C deve apresentar porosidade adequada para o transporte de oxigênio e elevada atividade catalítica para a redução do gás oxigênio ^(10,40,41).

Existem citados na literatura, diversos óxidos sendo empregados como catodo para *SOFC*, o mais utilizado é o manganito de lantânio dopado com o estrôncio (*LSM*) ⁽¹⁰⁾.

O *LSM* é baseado na estrutura da perovskita (ABO_3) (Figura 3.9), o catodo mais comum para *SOFC* é o de $LaMnO_3$ dopado tipicamente no sítio A, por exemplo, com estrôncio (Sr), que desta forma satisfazem a maioria dos requisitos apresentados acima.

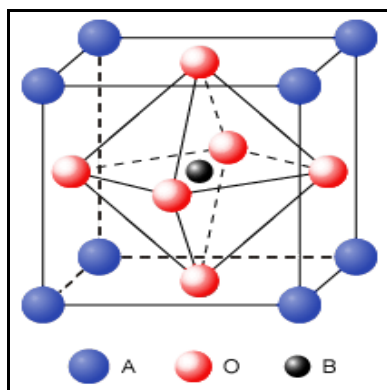


Figura 3.9 - Esquema típico de uma estrutura perovskita ⁽⁵²⁾.

A cerâmica $LaMnO_3$, sem dopagem é um condutor intrínseco do tipo p, devido à formação de vacâncias catiônicas. Para evitar a transformação de fase ortorrômbica para romboédrica a 387 °C e ainda aumentar a condutividade elétrica e minimizar a diferença entre os coeficientes de expansão térmica entre $LaMnO_3$ e *YSZ*, normalmente realiza-se a dopagem com cátions de menor valência que o lantânio ⁽⁴³⁾.

De acordo com HERLE ⁽⁴⁴⁾ alguns elementos candidatos como dopantes como (Co, Fe, Cr, Sr e Ca) foram estudados, mas o Sr, mostrou entre os requisitos necessários como condutividade iônica, condutividade elétrica, atividade eletroquímica o elemento que apresentou uma combinação mais satisfatória, como mostra a Tabela 3.1.

A dopagem com estrôncio aumenta a condutividade elétrica do material, pois ocorre o aumento de cátions Mn^{4+} , através da substituição de cátions La^{3+} por cátions Sr^{2+} ^(5,7,28).

Tabela 3.1 - Condutividade iônica, condutividade elétrica, atividade eletroquímica dos dopantes analisados por HERLE ⁽⁴⁴⁾.

Elemento	Atividade Eletroquímica EC	Condutividade Eletrônica σ_e	Condutividade Iônica δ	Expansão Térmica comparada com YSZ α	Quanto o elemento é reativo com YSZ
Co	+	+	+	-	-
Mn	\pm	\pm	\pm	+	+
Fe	\pm	\pm	+	+	-
Cr	-	-	\pm	+	\pm
Sr	0,5	0,5	0,5	0,1	0,3
Ca	0,5	0,5	0,5	0,2 - 0,4	0,2 - 0,4

+ : boa propriedade ou compatibilidade,
- : má propriedade ou compatibilidade,

\pm : caso intermediário

Uma característica dos grãos do $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ observada por micrografias pela técnica de MEV, é a de que conforme x aumenta de 0 para 0,5, há uma diminuição no tamanho do grão, de $7\mu m$ para $2\mu m$ ⁽⁴⁵⁾.

As técnicas mais comuns de síntese de $LaMnO_3$ dopado com estrôncio são a mistura de pós e o método *Pechini* ^(27,45,47,48).

No presente trabalho, o $(La,Sr)MnO_3$ foi sintetizado a partir do método convencional de mistura de pós (descrito no item 3.2.2).

3.2.2. Mistura de Pós

A reação no estado sólido entre os carbonatos ou óxidos de seus constituintes é o método convencional cerâmico de sólidos multicomponentes ^(49,50).

Para obter uma melhor interação entre os constituintes o recurso de uma repetição de ciclos de moagem se faz necessário e na maioria dos casos são necessárias temperaturas elevadas para que ocorram as reações ⁽⁴⁹⁾.

Todo cuidado é necessário para se evitar introduzir contaminantes dos componentes abrasivos durante a moagem. Vale ressaltar que reagentes na forma de óxidos simples resultam em óxidos não homogêneos a altas temperaturas ^(50,51).

No processamento de soluções sólidas que empregam técnicas a altas temperaturas podem encontrar problemas como o controle do crescimento exagerado dos grãos, a segregação dos dopantes e como consequência, a possibilidade de perda estequiométrica devido à volatilização dos reagentes.

Segundo TIETZ *et.al.* ⁽⁴⁹⁾, destacaram que a mistura mecânica dos pós é a técnica geralmente empregada para obtenção de compósitos por ser um processo de baixo custo e de fácil manipulação ^(49,50,51).

3.2.3. Zircônia Estabilizada com Ítria (YSZ)

A zircônia estabilizada com ítria (YSZ) possui boa estabilidade térmica e química, em atmosferas tanto oxidantes como redutoras em temperaturas elevadas. Não apresenta toxicidade e seu custo no mercado é razoável ^(28,47,48,49).

Possui relativamente boa condutividade iônica, porém menor comparada com as cerâmicas a base de óxido de bismuto dopado e óxido de cério dopado com gadolínio ^(14,52,53,54).

O processo de co-precipitação tem sido utilizado para a preparação de YSZ ⁽⁵⁵⁾.

O material, zircônia totalmente estabilizada com ítria na fase cúbica (YSZ) é o mais utilizado como eletrólito em CaC do tipo SOFC quando estabilizada com concentrações 8 a 9 mol % de ítria ⁽⁵⁵⁾. A concentração de dopante ítria deve ser a mínima necessária para estabilizar totalmente a fase cúbica. A literatura apresenta que devido à elevada tenacidade à fratura, a zircônia estabilizada na fase tetragonal dopada com ítria (Y-TZP) é também um material estudado como eletrólito para SOFC, embora apresente valores de condutividade iônica inferiores a YSZ ^(10,40,56).

Se utilizada como eletrólito sólido nas CaC's, sua espessura deve ser menor que 5 µm se o substrato utilizado é o anodo ⁽⁵⁾. Para tal existem várias técnicas de deposição tais como, *spin coating* (espalhamento rotativo),

electrophoretic deposition (deposição eletroforética) *spray pyrolises* (spray-pirólise), *laser deposition* (deposição a laser), entre outras ⁽⁵⁾.

3.2.4. Co-precipitação

MARINSEK *et al* ⁽⁵⁷⁾ descrevem o processo de co-precipitação que consiste na precipitação dos metais com a introdução de um agente precipitante, normalmente amônia, na solução de cloreto contendo os cátions metálicos tais como zircônio, ítrio e níquel.

Em geral o processo de co-precipitação dos hidróxidos mistos de zircônio e de terras raras consiste na adição das soluções de partida, contendo os sais correspondentes, à solução de hidróxido de amônio 3 molar sob agitação vigorosa e constante ⁽⁵⁴⁾.

Com a finalidade de garantir a total precipitação dos hidróxidos em questão, o pH do sobrenadante deve ser superior a 10. A seguir, o precipitado obtido é separado do líquido sobrenadante por filtração, sendo submetido, posteriormente, à lavagem com água para a remoção dos íons cloretos.

A lavagem com solventes orgânicos, como etanol, é realizada para evitar a formação de aglomerados fortes, pois estas soluções apresentam menor tensão superficial que a água, reduzindo as forças capilares presentes no gel durante a secagem.

Neste sentido, MARCOS ⁽⁵⁸⁾ explica que para a eficiência do etanol na minimização da formação dos aglomerados fortes é a repulsão eletrostática entre as partículas causada pela presença de carga elétrica, resultante da reação, na superfície da zircônia com o álcool.

Para a mesma finalidade é empregada a técnica de destilação azeotrópica ⁽⁵⁹⁾, na qual o precipitado é misturado a um solvente orgânico que forma a mistura azeotrópica com a água à temperatura de ebulição inferior a 100 °C. o butanol foi utilizado como solvente mais adequado com base em estudos realizados por USSUI *et al* ⁽⁵⁹⁾.

Para este sistema a mistura azeotrópica, contendo 44,5 % em massa de água e 55 % em massa de butanol, é evaporada a 93 °C ⁽⁵⁸⁾, como a temperatura de ebulição do butanol (119 °C) é maior que a da água, esta é eliminada quase que totalmente.

Na seqüência os pós são submetidos à calcinação a 800 °C por 1 hora. Esta etapa consiste em transformar hidróxidos mistos de zircônio e ítrio co-precipitados em óxidos ⁽⁵⁵⁾.

Após a calcinação, os pós são levados à moagem, em meio alcoólico, em moinho de bolas por aproximadamente 15 horas, utilizando-se meios de moagem zircônia-ítria ⁽⁵⁵⁾.

3.2.5. Reação entre *LSM* e *YSZ*

Várias pesquisas sobre a reação entre *LSM* e *YSZ* foram feitas na busca de um entendimento a respeito da formação de fases com *SZO* e *LZO*. Algumas delas como a pesquisa feita por HERLE ⁽⁴⁴⁾. Em seu trabalho utilizou amostras de *YSZ* totalmente estabilizada com ítria a 6,5 % mol conformadas em pastilhas quadradas de 625 mm² e em espessuras de 1 mm e 2 mm.

Nestas pastilhas foi depositado *LSM* de composição química, $\text{La}_{0,84}\text{Sr}_{0,16}\text{MnO}_3$ e na seqüência sinterizada a 1100 °C por 1 hora.

Fez parte de seus experimentos, o estudo da variação de impedância de interface entre o *LSM* e *YSZ* sob diversas temperaturas (700 ~ 900 °C) e concluiu que impedância diminui à medida que a temperatura aumenta. Concomitante verificou como conseqüência, a intensidade de corrente pela área da interface aumenta de forma inversa à impedância.

HERLE limitou seus experimentos a temperaturas de até 900 °C, temperatura que não apresentam condições necessárias para o aparecimento das fases de *SZO* e *LZO*, mas serviu de um modelo para outros pesquisadores terem um referencial de qual a impedância de interface quando não há a presença destas fases e desta forma compararem com uma interface contaminada por estas fases.

Na realidade, o aparecimento destas fases ou a reação do *LSM* com a *YSZ*, depende da estequiometria do *LSM*, é o que propõe JIANG ⁽¹¹⁾, combinada com o tratamento térmico dado ao compósito (tempo e temperatura).

Em suas pesquisas JIANG ⁽¹¹⁾ utilizou pós de *LSM* com uma composição estequiométrica de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ calcinado a 1000 °C por 4 horas. A *YSZ* a 3 % mol de Y_2O_3 foi preparada de forma a obter um substrato circular com um diâmetro de 20 mm e 0,15 mm de espessura sinterizado a 1500 °C. Seu experimento fixou em temperaturas de 1300 °C, 1400 °C e 1500 °C por 4 horas.

Os resultados apresentados por JIANG ⁽¹¹⁾ a partir de seus experimentos mostraram o aparecimento de LZO num tratamento térmico a 1300 °C.

Ainda segundo o autor o LZO e o SZO apresentam um aumento da impedância de interface entre o *LSM* e *YSZ* e conseqüentemente são fatores de deterioração da CaC.

Em seus estudos propõe que a dissolução do íon Mn do *LSM* na *YSZ* é responsável pela formação do LZO. Todo experimento foi realizado numa gama de temperatura de 1300 °C a 1500 °C.

Estudos realizados por MURAMATSU ⁽⁶⁰⁾ mostraram que a formação de LZO pode ocorrer mesmo em temperaturas de sinterização menores. Seus experimentos foram realizados com a mistura de pós de *LSM* ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$) e *YSZ* (8 mol % de Y_2O_3) e verificam o aparecimento de LZO a temperatura de 1000 °C, mas em seu trabalho não ficou claro o tempo de sinterização.

Seus experimentos foram realizados a fim de obter informações sobre um estudo comparativo entre dois compósitos de pós. Um compósito formado pela misturas de pós de *LSM*, *YSZ* e LZO e outro com a mistura dos pós somente de *YSZ* e *LSM*.

A segunda mistura foi submetida a um tratamento térmico de 1000 °C e foi feito um comparativo dos difratogramas das duas misturas onde verificou semelhanças de picos de LZO.

Já a realização de estudos na identificação das fases de LZO por MITTERDORFER ⁽⁶¹⁾ com uma estequiometria de $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Mn}_y\text{O}_3$ ($y = 0,95 \sim 1,10$) e *YSZ* (9,5 % mol de Y_2O_3) mostraram o aparecimento de LZO a uma temperatura de 1373 °C. Sugerindo com esta precisão, que com o aumento dos índices estequiométricos de Mn ($y = 1,10$), pode retardar a formação daquela fase LZO. E ainda propõe que a deficiência de Mn é responsável pela formação de LZO.

Outro autor, BRANT ⁽⁶²⁾, evidenciou em seus estudos o aparecimento de LZO e SZO para temperaturas acima de 1200 °C. Este estudo concentrou-se nas análises da impedância da interface do eletrólito *YSZ* com o catodo *LSM*, com e sem a presença dessas fases e demonstram um acréscimo significativo da impedância com a presença delas.

4. METODOLOGIA

4.1. REAGENTES UTILIZADOS

➤ **Manganito de Lantânio Dopado com Estrôncio (LSM):**

- Óxido de lantânio - La_2O_3 (*Aldrich*) com 99,999 % de pureza;
- Carbonato de estrôncio - SrCO_3 (*Aldrich*) com 99,995 % de pureza;
- Carbonato de manganês - MnCO_3 (*Aldrich*) com 99,9 % de pureza.

➤ **Zircônia Estabilizada com Ítria (YSZ):**

- Hidróxido de zircônio - $\text{Zr}(\text{OH})_4$;
- Óxido de ítria - Y_2O_3 ;
- Ácido Clorídrico - HCl ;
- Hidróxido de Amônio - NH_4OH ;
- Etanol - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$;
- Butanol - $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$.

4.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para a preparação do compósito *LSM/YSZ* foram realizadas três etapas descritas a seguir:

1ª Etapa: Preparação de pós de zircônia estabilizada com Ítria (YSZ)

Dentre várias rotas de síntese de pós de zircônia estabilizada com ítria (10 % mol Y_2O_3) adotou-se para este trabalho a técnica de co-precipitação. O procedimento consiste A seqüência dos procedimentos para a obtenção pode ser verificada conforme o fluxograma na Figura 4.1 ⁽⁵⁵⁾.

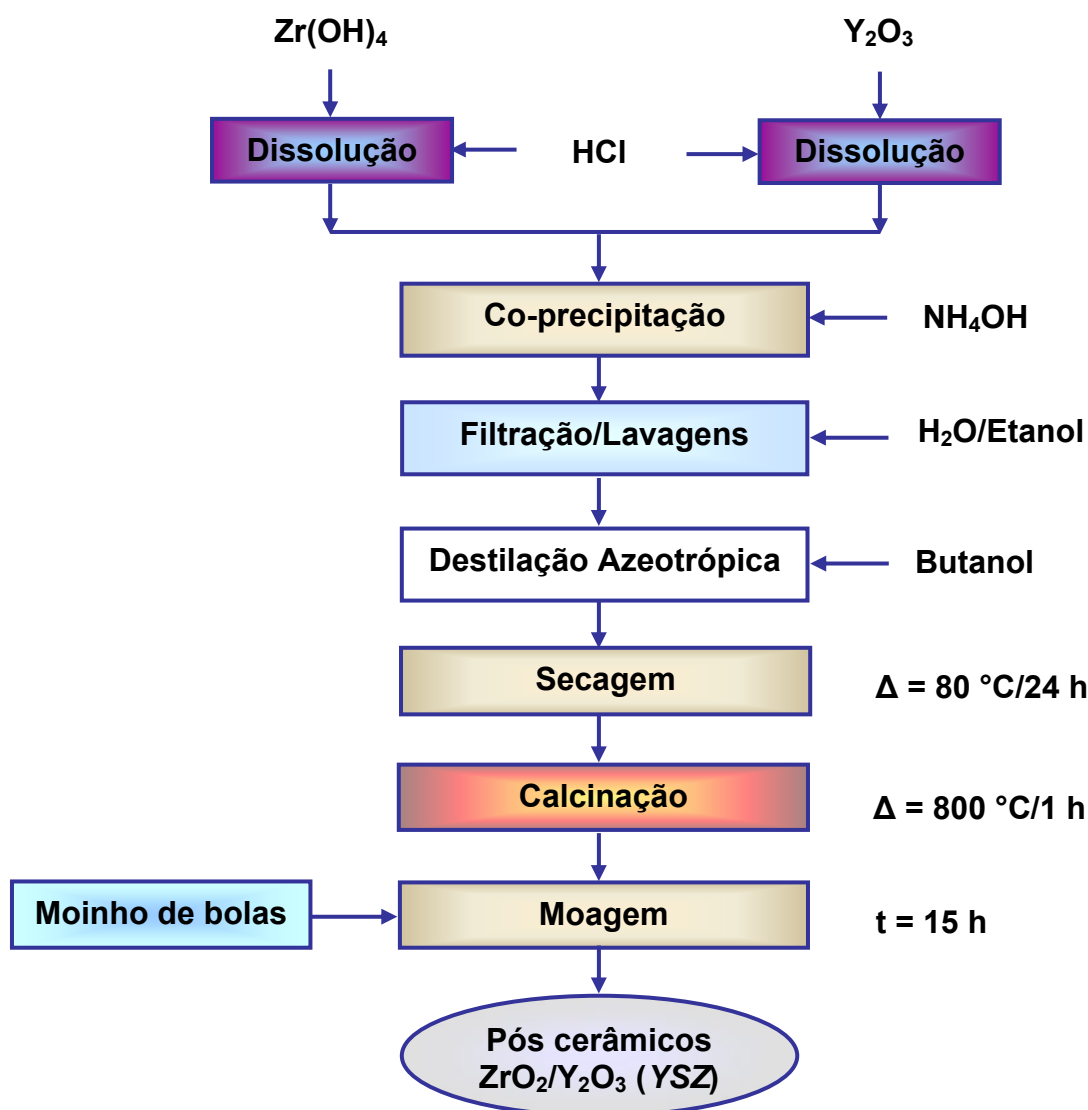


Figura 4.1 - Fluxograma esquemático da metodologia para síntese de pós de YSZ⁽⁵⁵⁾.

2ª Etapa: Preparação de pós de manganito de lantânio dopado com estrôncio (LSM)

Dentre várias rotas (combustão, citratos, co-precipitação) de obtenção de LSM foi adotada neste trabalho a rota convencional de mistura de pós. O procedimento experimental consiste na mistura dos reagentes em um moinho atritor em meio de álcool isopropílico por 1 hora em proporções estequiométricas de acordo com as reações mencionadas a seguir.



Neste trabalho, escolheram-se estas duas composições, conforme as reações acima, pois, segundo OSTERGARD *et. al.* ⁽⁶³⁾ descreve que, embora o coeficiente de expansão térmica (*TEC*) do *LSM* seja bastante próximo do *YSZ*, para baixas concentrações de Sr ($x < 0,20$), a condutividade iônica do *LSM* é desprezível na condição de operação da CaC a 1000 °C e pressão parcial de oxigênio igual a 0,21 atm.

A mistura foi então seca a 80 °C por 24 horas em uma estufa e em seguida foi calcinada a 1200 °C por 18 horas, conforme apresentada por SEO *et. al.* ⁽⁴⁷⁾. O pó de *LSM* sintetizado foi desagregado em um moinho atritor por 4 horas classificado abaixo de 400 *Mesh*. A Figura 4.2 mostra fluxograma esquemático da metodologia para síntese de pós de *LSM*.

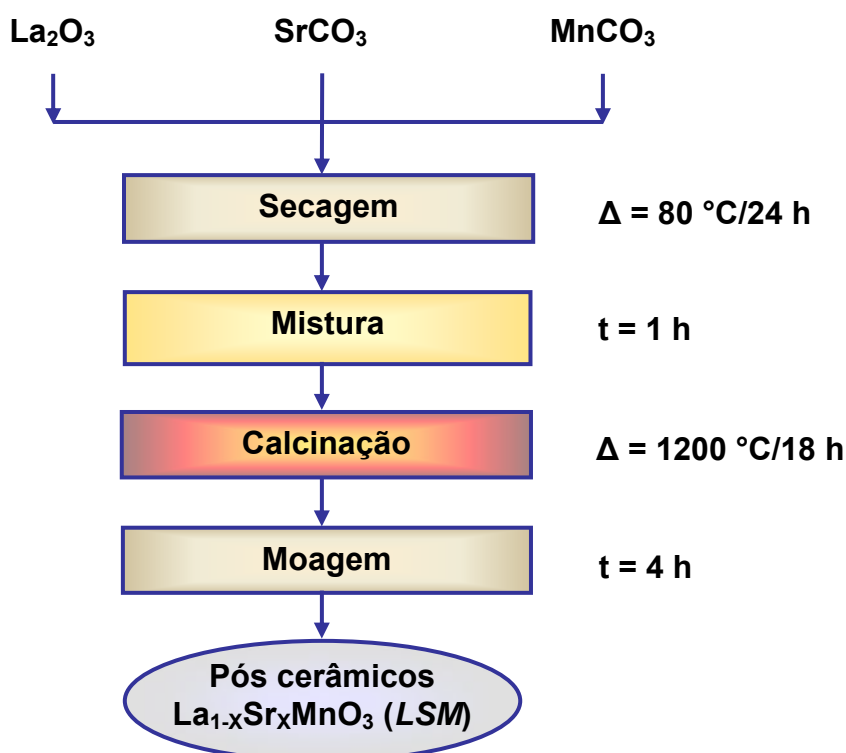


Figura 4.2 - Fluxograma esquemático da metodologia para síntese de pós de *LSM*.

3ª Etapa : Preparação do compósito *LSM/YSZ*

Os pós sintetizados de *LSM* e *YSZ* foram misturados em um moinho atritor por 4 horas nas seguintes proporções mássicas: 25 % de *LSM* e 75 % de *YSZ*, 50 % de *LSM* e 50 % de *YSZ*, e 75 % de *LSM* e 25 % de *YSZ*. As composições utilizadas para *LSM* foram para os valores de 1-x (La) iguais a 0,60 e 0,70, discriminadas como LSM6 e LSM7, respectivamente.

A mistura *LSM/YSZ* foi submetida à prensagem uniaxial sob pressão de 90 MPa e em seguida à prensagem isostática sob pressão de 200 MPa. As pastilhas cilíndricas com diâmetro de 10 mm e espessura de 2,5 mm foram submetidas a diferentes condições de temperaturas e tempos de sinterização: 1000 °C, 1200 °C, 1300 °C, 1350 °C e 1400 °C, por 4 horas e 8 horas. A Tabela 4.1 apresenta as condições adotadas.

Tabela 4.1 - Proporções mássicas das amostras relativas dos compósitos e condições dos experimentos.

COMPÓSITO	PROPORÇÕES MÁSSICAS (%)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO (h)
LSM6 1:1	<i>LSM</i> = 50 <i>YSZ</i> = 50	1000 , 1300 , 1350	8
		1200	4 e 8
		1400	4 e 8
LSM7 1:1	<i>LSM</i> = 50 <i>YSZ</i> = 50	1000 , 1300 , 1350	8
		1200	4 e 8
		1400	4 e 8
LSM6 3:1	<i>LSM</i> = 75 <i>YSZ</i> = 25	1300 , 1350 , 1400	8
LSM6 1:3	<i>LSM</i> = 25 <i>YSZ</i> = 75	1300 , 1350 , 1400	8
LSM7 3:1	<i>LSM</i> = 75 <i>YSZ</i> = 25	1300 , 1350 , 1400	8
LSM7 1:3	<i>LSM</i> = 25 <i>YSZ</i> = 75	1300 , 1350 , 1400	8

4.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Foram utilizadas as seguintes técnicas de caracterização para este trabalho.

4.3.1. Área de Superfície Específica (BET)

Proposta por BRUNAUER, EMMETT e TELLER ⁽⁶⁴⁾ é uma teoria que descreve a medida da área de superfície específica de um sólido, conhecida como BET.

É possível medir o volume ocupado por uma monocamada de gás adsorvido na superfície da amostra na forma de pó, de massa conhecida, em temperaturas próximas às de condensação do gás e com aumento da pressão.

A amostra sofre antes um aquecimento para eliminação de umidade e posteriormente é resfriada, então o gás que em geral é o N₂ é colocado em contato com a amostra a uma temperatura fixa e pressão parcial variável. As curvas de adsorção são tratadas e analisadas de forma a obter informação que determinam a área de superfície específica ^(40,65).

De posse destes dados é possível à determinação do tamanho médio das partículas do material através da equação de JOHNSON (equação 4.1):

$$d = 6 / S_w \cdot \rho \quad (4.1)$$

Onde: d é o diâmetro médio do pó (μm)

S_w é a área específica do pó (m^2/g)

ρ é a densidade da amostra (g/cm^3)

A área de superfície específica para os pós das amostras de LSM6, LSM7 e YSZ foram obtidas em um equipamento da marca *MICROMERITICS*, modelo *ASAP 2010*.

As amostras de aproximadamente 1,0 grama foram aquecidas à temperatura de 300 °C para a eliminação da umidade e utilizou-se o nitrogênio como gás de adsorção.

4.3.2. Picnometria por Gás Hélio

Esta análise consiste de uma câmara de medida, onde se pode obter o volume de um sólido pela redução do fluxo de gás hélio causado pela presença do sólido.

Na superfície irregular e poros o gás difunde-se e com o volume obtido e a massa determinada permite o cálculo da densidade real de um sólido ⁽⁴¹⁾.

As densidades reais determinadas por picnometria por gás hélio para os pós de LSM6, LSM7 e YSZ foram obtidas em um picnômetro marca *MICROMERITICS*, modelo 1330.

4.3.3. Método Hidrostático - Princípio de Archimedes

O princípio de Archimedes afirma que o peso e o empuxo são duas forças que agem em um corpo imerso em um fluido cuja intensidade do empuxo é igual ao peso do volume do fluido deslocado pelo corpo ⁽⁵⁶⁾.

O material sinterizado é neste método imerso em um líquido fervente durante um tempo suficiente para que o líquido penetre na superfície irregular e regiões em espaços abertos, com poros.

Da equação 4.2 obtém-se o cálculo da densidade hidrostática.

$$\rho_H = (M_s \cdot \rho_L) / (M_u - M_i) \quad (4.2)$$

Onde: ρ_H é a densidade do material (g/cm^3)

M_s é a massa seca (g)

ρ_L é a densidade do líquido na temperatura medida (g/cm^3)

M_u é a massa úmida do material (g)

M_i é a massa imersa do material (g)

As densidades Hidrostáticas aparentes das amostras sinterizadas LSM6, LSM7 e YSZ foram obtidas em uma balança marca *METTLER TOLEDO* modelo AG 204 com precisão de 10^{-4} g.

As amostras foram colocadas em fervura durante 2 horas em água destilada e resfriadas a temperatura ambiente.

Posteriormente foram feitas as medidas de massa úmida e imersa, e da temperatura da água destilada.

A medida da massa seca é feita após secagem em estufa a 100 °C e resfriada em um dessecador.

4.3.4. Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX - EDS)

Utilizando sinais de Raios X (feixe primário), o espectrômetro de fluorescência de Raios X (FRX) estimula o material a ser analisado.

Os elementos presentes no material emitem por conseguinte seus respectivos Raios X característicos (fluorescentes) que são detectados pelo equipamento, são então determinados qualitativa e quantitativamente os elementos presentes no material.

Esta técnica conhecida por EDS, a FRX por energia dispersiva, mostra que os Raios X são detectados através de um detector (semicondutor), o qual permite análises simultâneas multi-elementar possibilitando uma análise extremamente rápida mesmo na faixa de ppm.

As análises ao ar são possíveis, devido à pequena distância entre o material e o detector, desta forma, a grande maioria dos materiais pode ser medida sem a necessidade de vácuo ^(66,67).

Das amostras de LSM6, LSM7 e YSZ foram obtidas as composições químicas através de um espectrômetro marca *SHIMADZU*, modelo *EDX 900HS*.

As amostras foram condicionadas em porta amostra de teflon e polipropileno sob atmosfera a vácuo.

4.3.5. Distribuição do Diâmetro Médio das Partículas (CILAS)

Através dos fenômenos da difração e da difusão de laser a técnica de análise granulométrica por espalhamento laser permite determinar a distribuição dos diâmetros médios de partículas.

Esta técnica de análise pode ser aplicada a pós que se dispersam facilmente em água, álcool ou ar e também para suspensões e emulsões.

Um feixe de laser passa por um meio líquido onde as partículas a serem analisadas estão em suspensão.

Ao atingir o material, o feixe de laser, este pode ser transmitido, absorvido e espalhado.

O laser espalhado é afetado pelo índice de refração relativo do meio de suspensão das partículas, pelo comprimento de onda do mesmo e pelo tamanho e forma das partículas.

Em uma câmera de análise, detectores medem a intensidade e o ângulo do laser espalhado, a distribuição de tamanho médio de partículas, é obtida através do sinal proveniente dos detectores, que convertem em informações este sinal detectado.

Estas informações são obtidas segundo duas teorias:

Teoria de FRAUNHÖFFER (difração) que consiste no menor tamanho da partícula e maior ângulo de difração de um feixe luminoso que atravessa uma população de partículas;

Teoria de MEI (difração - difusão) que é válida para partículas maiores que o comprimento de onda da luz utilizada ⁽⁵⁶⁾.

Para as amostras de LSM6, LSM7 e YSZ a distribuição dos diâmetros médios das partículas das amostras foram obtidos em um granulômetro marca *CILAS*, modelo 1064. Foram dispersas em ultra-som durante 3 minutos as amostras de aproximadamente 1,0 grama à temperatura ambiente, onde foi utilizada água como solvente e pirofosfato de sódio com dispersante.

4.3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) baseado na emissão de um feixe de elétrons entre um catodo e um anodo, parte da diferença de potencial produzida (0,5 a 30 KV) para acelerar este feixe de elétrons e interagir com a superfície de uma amostra a ser analisada contida em uma câmera de vácuo.

O percurso deste feixe é corrigido através de lentes condensadoras e desta forma “varrem” a superfície da amostra. Esta interação promove a emissão de

elétrons secundários, retroespalhados, Auger, catodo luminescência, raios X característicos e fótons.

Dentre estas emissões secundárias os elétrons secundários e os retroespalhados são os sinais mais utilizados na formação de imagens no MEV. Capaz de produzir imagens de alta resolução da ordem de até 300.000 vezes, o MEV permite a obtenção de resultados tanto estruturais como químicas.

Nas análises efetuadas as imagens observadas dos pós e das amostras sinterizadas de LSM6, LSM7, YSZ, LSM6/YSZ e LSM7/YSZ foram obtidas pelo microscópio marca *PHILIPS*, modelo *XL30*. Os porta amostras utilizados foram de alumínio.

Para a análise dos pós foi efetuada a dispersão em acetona com o auxílio de ultra-som.

Uma pequena quantidade do pós de LSM6, LSM7 e YSZ foi utilizada para precipitar no porta amostra. Após secagem da suspensão foi aplicado um recobrimento de ouro por *sputtering* e levado então ao MEV para a observação da forma e tamanho das partículas e/ou aglomerados.

Já na análise das superfícies fraturadas das amostras sinterizadas, foi utilizado cola de prata para fixar as pastilhas nos porta amostra, levado então ao MEV para observação da porosidade.

O recobrimento com ouro, pela técnica de *sputtering* em plasma de argônio, também foi utilizado nas amostras sinterizadas antes de serem levadas ao MEV.

4.3.7. Difractometria de Raios X (DRX)

Informações diversas como parâmetro de rede, estrutura cristalina, tamanho médio de cristalito e identificação de fases são algumas identificações possíveis que se pode obter com a análise por difratometria de raios X (DRX). Esta técnica detecta um feixe de raios X difratado após incidência sobre o material a ser analisado, cujos átomos estão regularmente espaçados e tendo a radiação incidente um comprimento de onda da ordem destes espaços, ocorrerá a difração desta radiação.

O feixe difratado pelos átomos no reticulado cristalino nos planos cristalográficos deve seguir a lei de BRAGG, que é representada pela equação 4.3 ^(45,68):

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}\theta \quad (4.3)$$

Onde: n é o número inteiro de comprimento de onda

λ é o comprimento de onda da radiação incidente

d é a distância interplanar entre dois planos adjacentes

θ é o ângulo de incidência da radiação

Os difratogramas dos pós e das amostras sinterizadas de LSM6, LSM7 e YSZ foram obtidas pelo difratômetro marca *RIGAKU*, modelo *Multiflex*.

E as análises foram realizadas, utilizando uma radiação $\text{CuK}\alpha$, na faixa angular de $2\theta = 20^\circ$ a 80° e passo de $0,02^\circ$.

4.3.7.1. Método de Rietveld

O refinamento pelo método de Rietveld permite verificar as características de uma estrutura, a partir de um modelo estrutural conhecido.

Este método pode quantificar fases de uma amostra cristalina e tem como princípio realizar um ajuste do padrão de difração, refinando os fatores instrumentais e os parâmetros estruturais característicos da amostra a ser analisada (parâmetro de rede, posições atômicas, anisotropia, parâmetros de alargamento relacionados com tensões da rede e tamanho de cristalitos).

Uma função minimizada utilizada no refinamento é o resíduo (R). A diferença entre o difratograma experimental e um difratograma baseado num modelo estrutural de partida resulta em uma função que expressa o resíduo (R), conforme equação 4.4 ⁽⁶⁹⁾:

$$R = \sum_i w_i (y_i - y_{\text{cal}})^2 \quad (4.4)$$

Onde: $W_i = 1 / y_i$

y_i é a intensidade observada no i -ésimo passo do difratograma

y_{cal} é a intensidade calculada no i -ésimo passo do difratograma

Para as observações deste método deve-se ter o cuidado de verificar se o modelo estrutural de partida está suficientemente próximo do real, com o risco do procedimento de mínimos quadrados no qual busca o ajuste não chegar a um mínimo global.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. PÓS DE LSM OBTIDOS POR MISTURA DE PÓS E DE YSZ PREPARADOS POR CO-PRECIPITAÇÃO

As composições químicas dos três pós sintetizados (LSM6, LSM7 E YSZ) obtidas pela técnica de fluorescência de raios X estão apresentadas nas Tabelas 5.1 e 5.2. Nestas tabelas são observados os valores de concentrações dos constituintes em percentagem de massa obtidos na análise e as concentrações molares calculadas. A partir destes resultados verificou-se que os valores das concentrações molares dos elementos constituintes dos pós sintetizados estão próximos dos valores considerados estequiométricos tanto para o composto de zircônia estabilizada com ítria (Tabela 5.1), como para as duas composições de manganito de lantânio dopado com estrôncio (Tabela 5.2).

Tabela 5.1 - Composição química do YSZ (10 % mol de Y_2O_3).

CONSTITUINTES	TEOR (% em massa)
ZrO ₂	84,00
Y ₂ O ₃	11,10
HfO ₂	1,60
Dy ₂ O ₃	1,40
Er ₂ O ₃	0,49
SO ₃	0,45
Ho ₂ O ₃	0,23
Yb ₂ O ₃	0,16
Tb ₄ O ₇	0,15
SiO ₂	0,13
Gd ₂ O ₃	0,09
CaO	0,07
Cl	0,06
Fe ₂ O ₃	0,05
Bi ₂ O ₃	0,02
Composto obtido	YSZ (10 % mol de Y_2O_3)

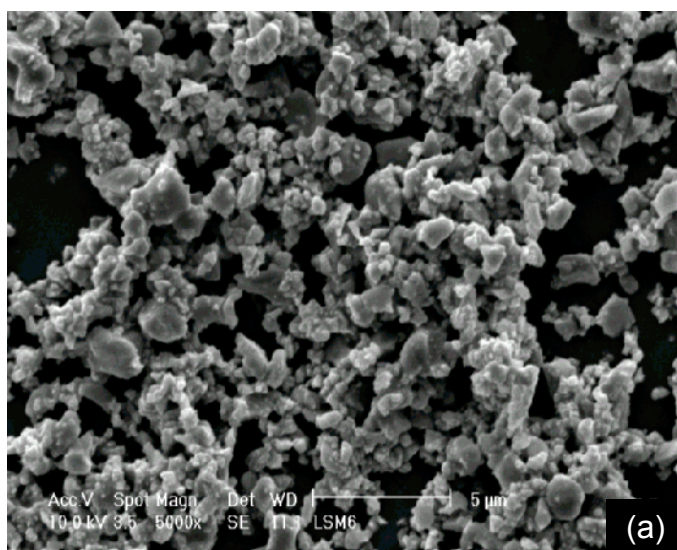
Tabela 5.2 - Composição química dos compostos de $\text{La}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{MnO}_3$ (LSM6) e de $\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$ (LSM7).

CONSTITUINTES	$\text{La}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$
	(LSM6)	(LSM7)
	TEOR (% em massa)	TEOR (% em massa)
MnO ₃	46,20	42,70
La	36,00	42,10
Sr	13,80	12,30
Zn	3,90	2,70
Mg	0,06	0,05
Fe	0,04	0,04
Si	*	0,02
Ca	*	0,02
Composto obtido	$\text{La}_{0,6211}\text{Sr}_{0,3787}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0,6833}\text{Sr}_{0,3165}\text{MnO}_3$

* = não detectado

A partir dos resultados obtidos das composições químicas obtidas para LSM6, LSM7 e YSZ, os pós foram caracterizados quanto à morfologia das partículas.

As Figuras (5.1a, 5.1b, 5.1c) mostram as micrografias dos pós LSM6, LSM7 e YSZ sintetizados. Os pós LSM6 e LSM7 observados em microscópio eletrônico de varredura - MEV (*Philips* modelo *XL30*) apresentam-se na forma de aglomerados e os tamanhos das partículas são uniformes e inferiores a 2 μm . Para os pós de YSZ, as partículas são mais esféricas e os tamanhos não são regulares comparados com as amostras *LSM*.



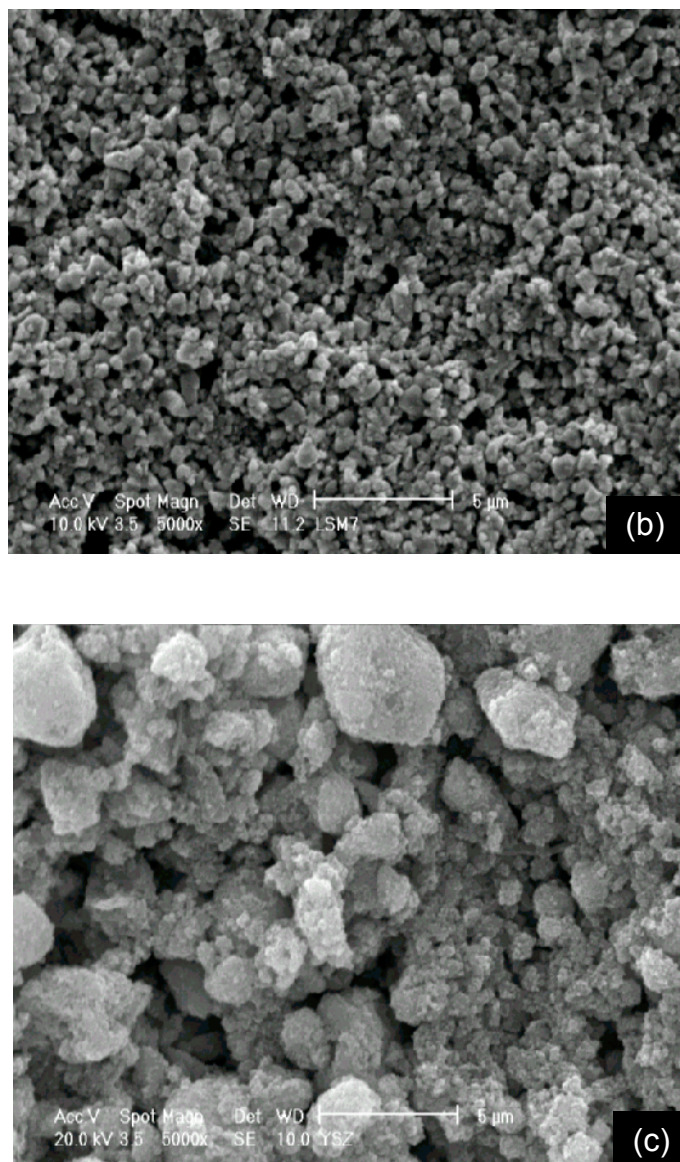


Figura 5.1 - Micrografias dos pós LSM6 (a), LSM7 (b) e YSZ (c) após a etapa de calcinação.

A Tabela 5.3 apresenta os valores de área de superfície específica obtidos pela técnica de adsorção gasosa - BET (*Micromeritics* modelo *ASAP 2010*) e de massa específica obtida via picnometria de gás hélio.

Os valores obtidos de área de superfície específica para os pós LSM6 e LSM7 estão de acordo com a literatura, pois conforme GAUDON et. al. ⁽⁷⁰⁾, obtiveram os valores variando de 2,00 e 6,00 m².g⁻¹ e verificaram ainda que a concentração do dopante Sr influencia na área de superfície específica. No presente

trabalho, o valor de área de superfície específica da amostra LSM6 é ligeiramente maior do que para a amostra LSM7, ou seja, o acréscimo do teor de estrôncio acarretou em uma diminuição da área de superfície específica. Para a amostra YSZ, o valor de área de superfície específica obtido está bastante próximo com aquele apresentado por RICCI ⁽⁵⁵⁾.

Tabela 5.3 - Área de superfície específica, massa específica de LSM e YSZ.

PÓS	ÁREA DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA (m ² /g)	MASSA ESPECÍFICA (g/cm ³)
La _{0,60} Sr _{0,40} MnO ₃ (LSM6)	4,97 ± 0,02	5,80 ± 0,02
La _{0,70} Sr _{0,30} MnO ₃ (LSM7)	4,32 ± 0,01	6,11 ± 0,09
YSZ (10 % mol de Y ₂ O ₃)	55,25 ± 0,05	5,80 ± 0,11

Na análise granulométrica por sedigrafia de raios X (CILAS modelo 1064), o diâmetro médio equivalente por massa acumulada é apresentado na Figura 5.2. Observando-se na Figura 5.2, os pós de LSM6 e LSM7 apresentaram os diâmetros médios equivalentes de 1,28 μm e 1,31 μm, respectivamente. Conforme a literatura ⁽⁷⁰⁾, tais diâmetros das partículas aglomeradas são adequados para o processamento cerâmico dos pós. Para o diâmetro médio das partículas de YSZ está dentro do esperado, que de acordo com RICCI ⁽⁵⁵⁾ o diâmetro médio para zircônia estabilizada com 10 % mol ítria é em torno de 3,8 ± 1,8 μm.

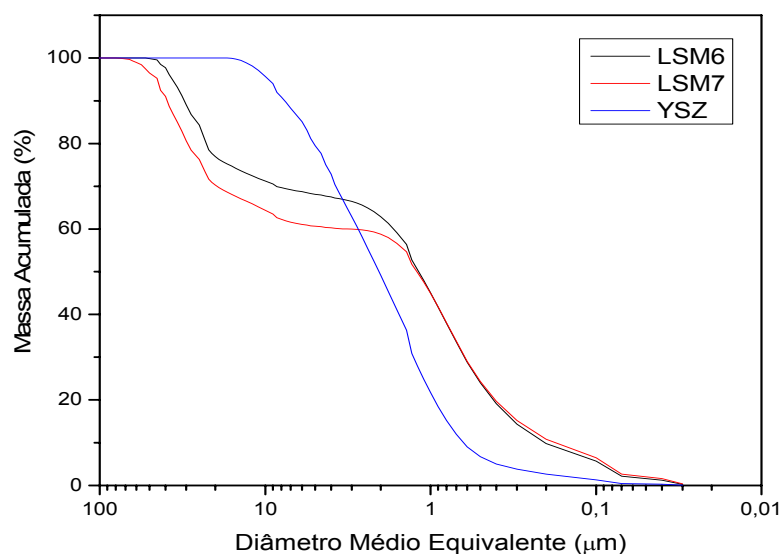


Figura 5.2 - Curvas de distribuição granulométrica dos pós LSM6, LSM7 e YSZ.

Os difratogramas de raios X (DRX - *Rigaku* modelo *Multiflex*) dos pós são apresentadas na Figura 5.3. A identificação da fase pseudo perovskita de *LSM* (*LSM6* e *LSM7*) foi baseada na ficha *JCPDS* nº 49-0595 e a estrutura cristalina formada é monoclinica e a fase *YSZ* na ficha *JCPDS* nº 81-1551, apresentando a estrutura cúbica. Tais resultados também foram obtidos por GAUDON *et al.* ⁽⁷⁰⁾ e RICCI ⁽⁵⁵⁾, respectivamente.

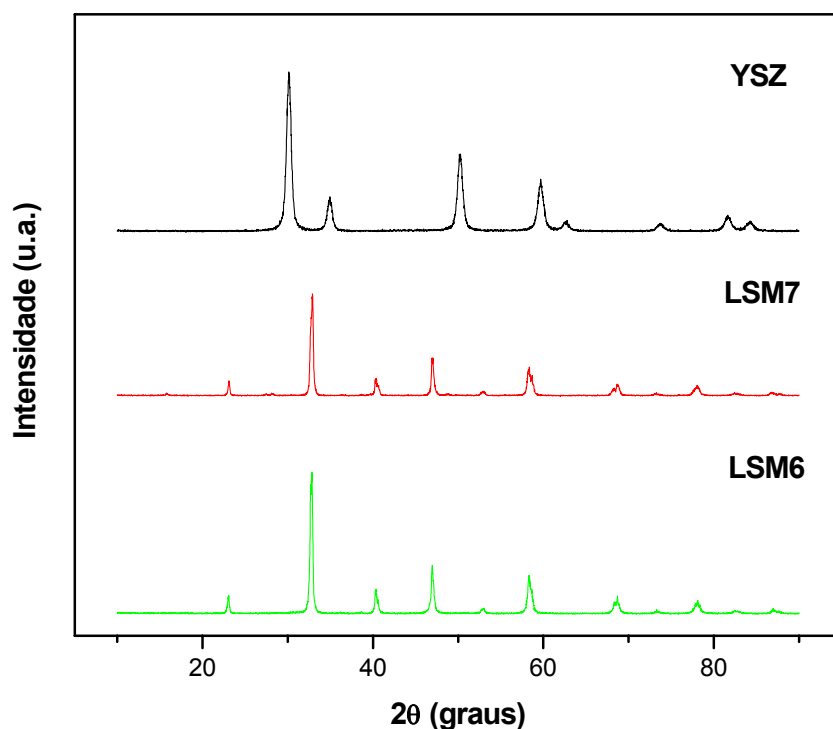


Figura 5.3 - Difratogramas de raios X dos pós de *LSM6*, *LSM7* e *YSZ*.

5.2. MISTURA DE PÓS *LSM* E *YSZ*

Após a etapa da mistura dos pós em um moinho atritor por 4 horas foram realizadas análise granulométrica, área de superfície, massa específica e de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das misturas, a fim de verificar se houve mudanças nas características dos pós.

A Tabela 5.4 apresenta os valores de área de superfície específica obtidos pela técnica de adsorção gasosa - BET (*Micromeritics* modelo *ASAP 2010*) e de massa específica obtida via picnometria de gás hélio das misturas de *LSM6/YSZ* e *LSM7/YSZ*.

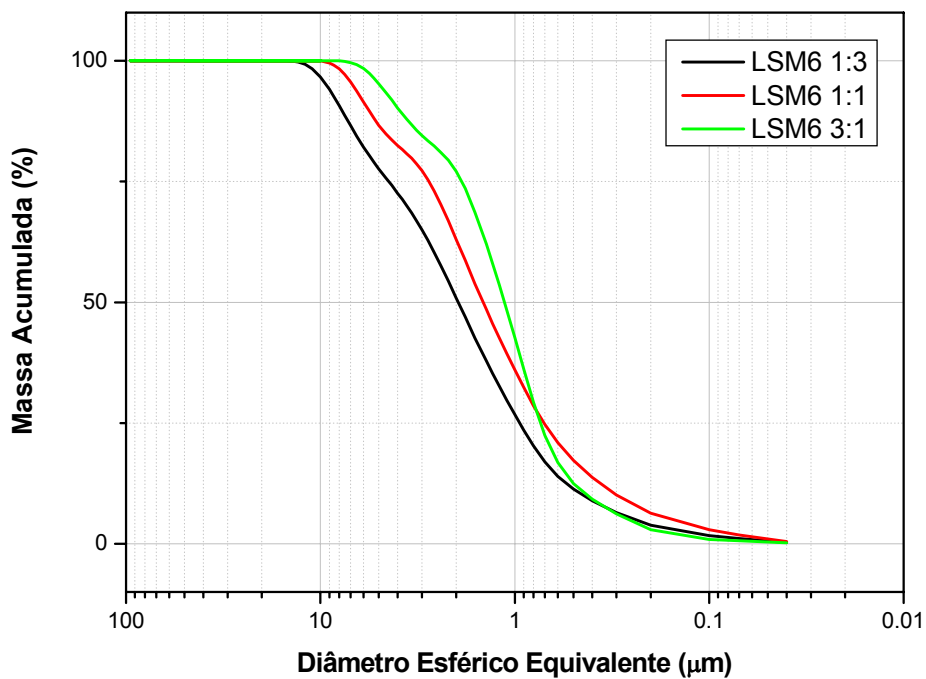
Tabela 5.4 - Área de superfície específica e massa específica das misturas LSM6/YSZ e LSM7/YSZ.

MISTURA	PROPORÇÃO MÁSSICA	ÁREA DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA (m ² /g)	MASSA ESPECÍFICA (g/cm ³)
LSM6/YSZ	1 : 3	34,86 ± 0,02	5,82 ± 0,02
	1 : 1	24,20 ± 0,02	5,83 ± 0,02
	3 : 1	10,16 ± 0,02	5,81 ± 0,02
LSM7/YSZ	1 : 3	33,81 ± 0,02	5,97 ± 0,02
	1 : 1	34,09 ± 0,02	5,95 ± 0,02
	3 : 1	9,57 ± 0,02	5,94 ± 0,02

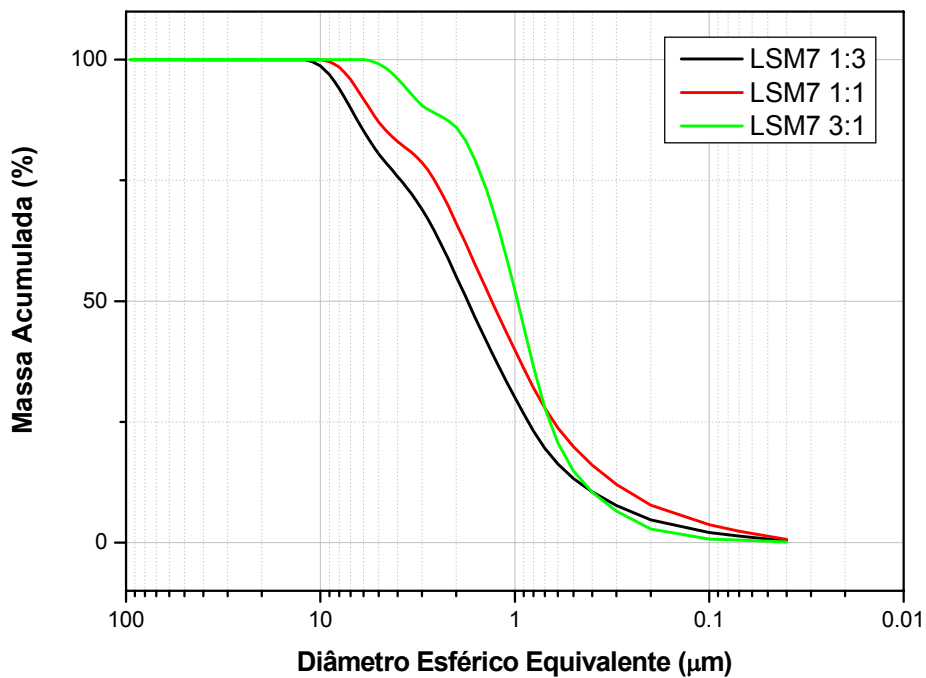
Os resultados apresentados na Tabela 5.4 mostram que a mistura realizada em um moinho atritor por 4 horas, as áreas de superfície específica dos pós entre as duas misturas LSM6/YSZ e LSM7/YSZ estão bastante próximas para as proporções estudadas de 1:3 e 3:1. O uso do moinho atritor acarretou na moagem das partículas, principalmente de YSZ.

A análise granulométrica por espalhamento laser (CILAS modelo 1064) para as misturas de LSM6/YSZ e LSM7/YSZ é apresentada na Figura 5.4 (a e b). Para as misturas de LSM6/YSZ nas proporções de 1:3, 1:1 e 3:1, os diâmetros médios equivalentes são 1,96 μm, 1,45 μm e 1,13 μm, respectivamente. Para as misturas de LSM7/YSZ nas proporções de 1:3, 1:1 e 3:1, os diâmetros médios equivalentes são 1,75 μm, 1,31 μm, 0,97 μm, respectivamente. Tais resultados reforçam os resultados obtidos na Tabela 5.4, pois acarretou na diminuição do diâmetro médio das partículas de YSZ. Segundo ARUNA et. al. (51), as granulometrias dos pós obtidos das duas misturas são adequadas para preparação de suspensões de filmes finos. A Figura 5.5 mostra as micrografias dos pós das misturas de LSM6/YSZ nas proporções de 1:3, 1:1 e 3:1.

A Figura 5.6 mostra as micrografias dos pós das misturas LSM7/YSZ nas proporções de 1:3, 1:1 e 3:1. Nas proporções mássicas de 3:1 para as misturas de LSM6/YSZ e de LSM7/YSZ observa-se o aparecimento de uma maior quantidade de partículas de LSM de diâmetro menor sobre a superfície das partículas de YSZ, o que possibilitaria uma maior formação de grãos de LSM nas proximidades dos grãos de YSZ, se sinterizados em temperaturas superiores a 1200 °C; cuja temperatura, conforme MINH (5), ocorre a sinterização de LSM.



(a)



(b)

Figura 5.4 - Curvas de distribuição granulométrica de LSM6/YSZ(a) e LSM7/YSZ(b).

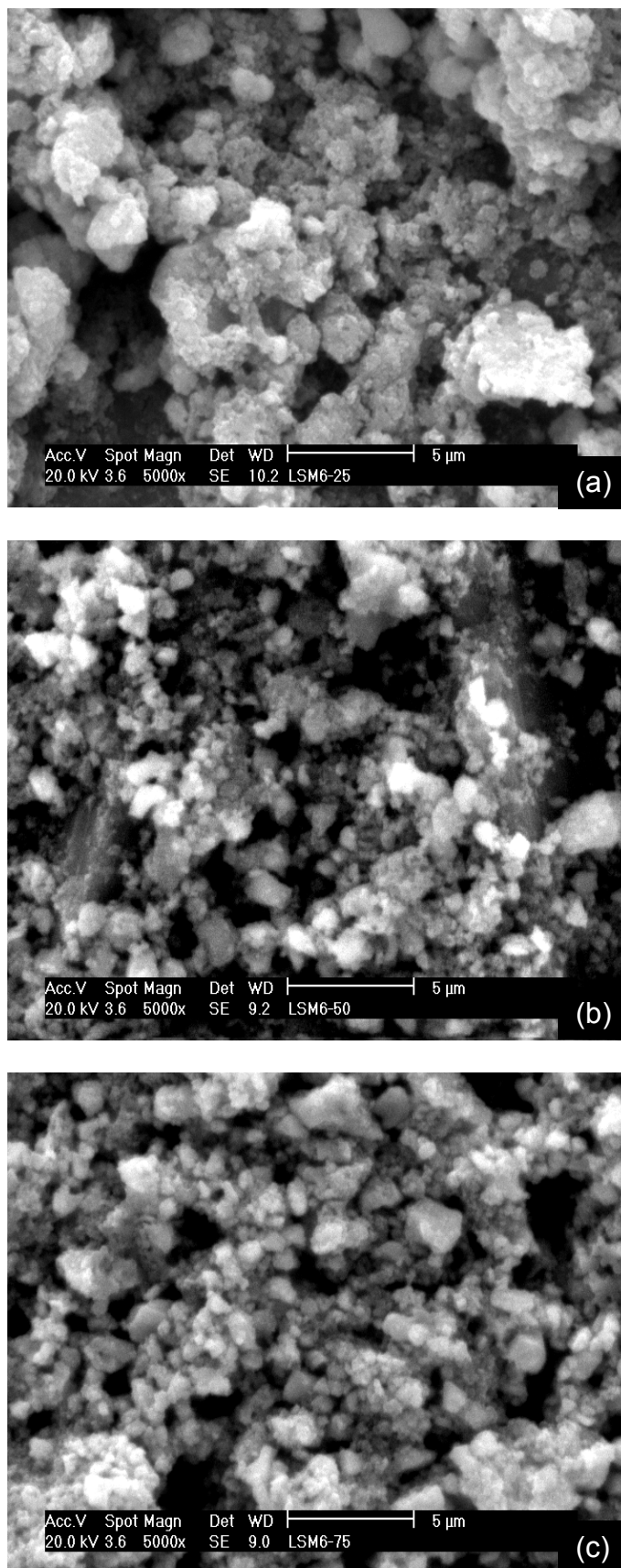


Figura 5.5 - Micrografias dos pós dos compósitos LSM6/YSZ nas proporções de LSM6 1:3 (a), 1:1 (b) e 3:1 (c).

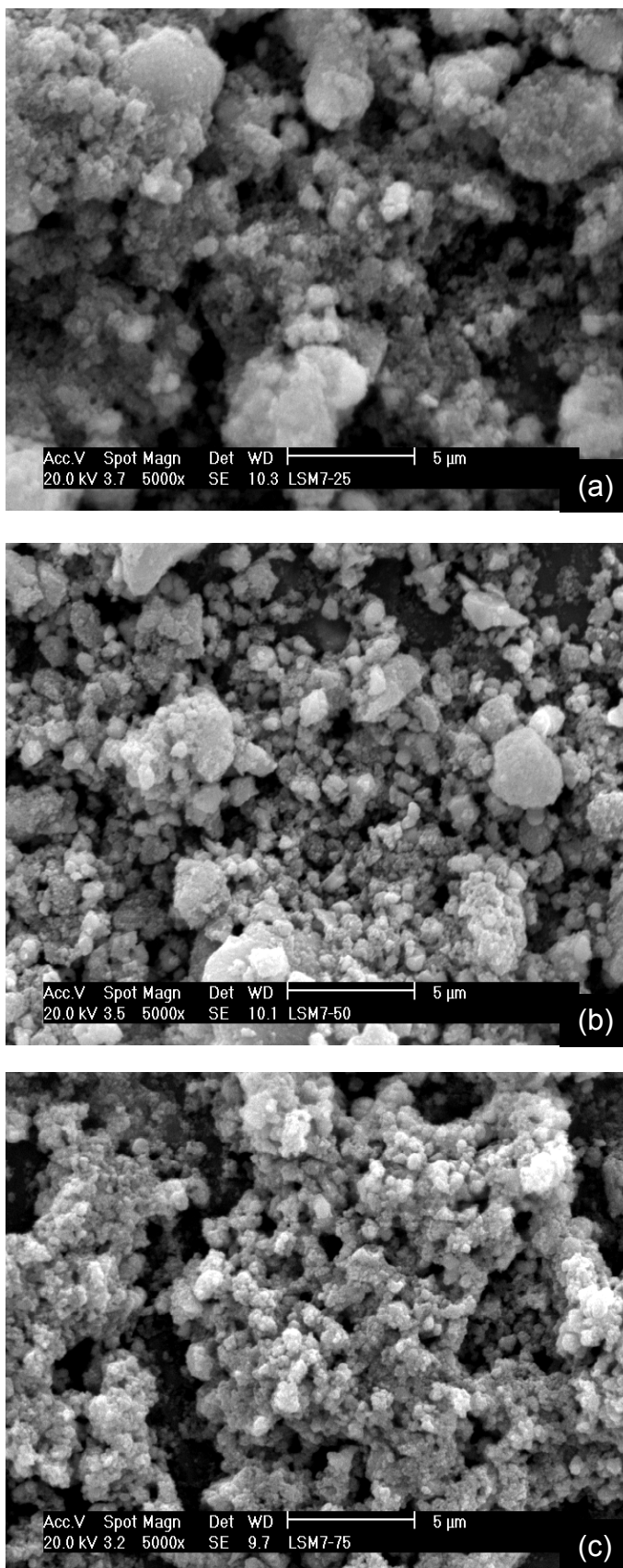
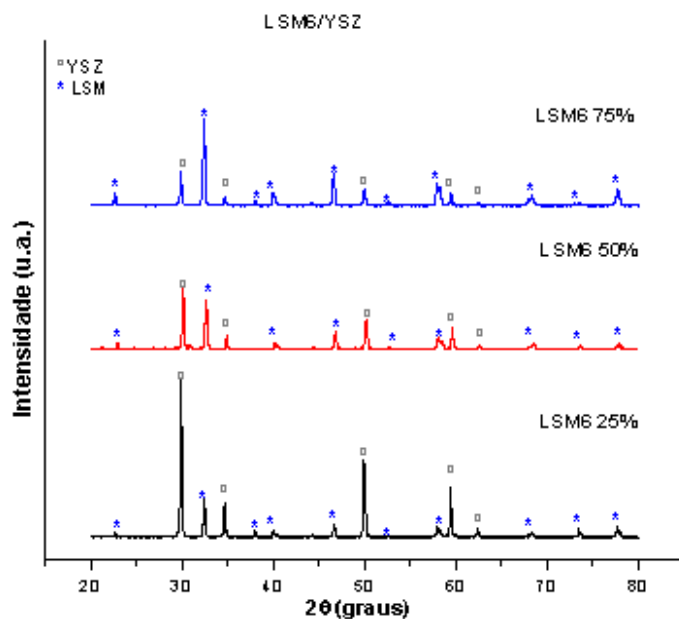
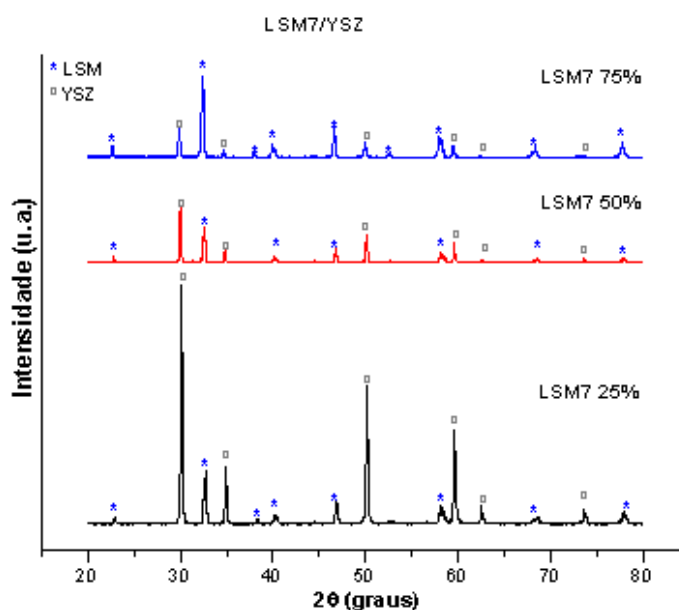


Figura 5.6 - Micrografias dos pós dos compostos LSM7/YSZ nas proporções de LSM7 1:3 (a), 1:1 (b) e 3:1 (c).

Os difratogramas de raios X (DRX - *Rigaku* modelo *Multiflex*) das misturas dos pós sintetizados LSM6/YSZ e LSM7/YSZ para as proporções de 1:3, 1:1 e 3:1 estão apresentados nas Figuras 5.7 (a e b). A identificação da fase pseudo perovskita de LSM (LSM6 e LSM7) foi baseada na ficha JCPDS nº 49-0595 e a estrutura cristalina formada é monoclinica e a fase YSZ foi verificada na ficha JCPDS nº 81-1551, apresentando a estrutura cúbica.



(a)



(b)

Figura 5.7 - Difratogramas de raios X das misturas dos pós de LSM6/YSZ (a) e LSM7/YSZ (b).

5.3. COMPÓSITOS LSM6/YSZ E LSM7/YSZ

Os valores de densidade aparente das amostras LSM6/YSZ e LSM7/YSZ foram obtidos pelos métodos: gravimétrico e de Archimedes. Os valores de densidade geométrica (DG), geométrica após sinterização (DGS) estão apresentados respectivamente nas Tabelas 5.5, 5.6 e densidade hidrostática (DH) na Tabela 5.7.

Tabela 5.5 - Valores das densidades geométricas (DG).

Amostras	DG (g/cm ³)				
	1000 °C	1200 °C	1300 °C	1350 °C	1400 °C
LSM6 1:3	2,2810 ±0,0003	2,8242 ±0,0003	2,8842 ±0,0002	2,9594 ±0,0001	3,0975 ±0,0003
LSM6 1:1	2,1753 ±0,0003	2,1753 ±0,0002	3,2326 ±0,0003	3,2412 ±0,0003	6,3013 ±0,0001
LSM6 3:1	2,0378 ±0,0002	3,5672 ±0,0003	3,6099 ±0,0001	3,6648 ±0,0002	3,8535 ±0,0001
LSM7 1:3	1,5891 ±0,0002	2,5129 ±0,0001	3,0612 ±0,0002	3,0682 ±0,0002	3,1218 ±0,0002
LSM7 1:1	1,8118 ±0,0001	2,0262 ±0,0003	3,3412 ±0,0002	3,4287 ±0,0001	4,0268 ±0,0002
LSM7 3:1	1,6492 ±0,0001	3,5657 ±0,0003	3,5794 ±0,0003	3,6187 ±0,0001	3,7170 ±0,0002

Tabela 5.6 - Valores das densidades geométricas após sinterização (DGS).

Amostras	DGS (g/cm ³)				
	1000 °C	1200 °C	1300 °C	1350 °C	1400 °C
LSM6 1:3	3,8304 ±0,0001	5,7006 ±0,0002	5,8748 ±0,0003	5,9582 ±0,0002	7,1540 ±0,0002
LSM6 1:1	5,9195 ±0,0001	6,4287 ±0,0002	7,3634 ±0,0001	7,9753 ±0,0003	8,5462 ±0,0001
LSM6 3:1	4,6668 ±0,0003	5,6512 ±0,0002	6,0003 ±0,0001	6,1760 ±0,0003	8,0145 ±0,0003
LSM7 1:3	4,0332 ±0,0002	5,6787 ±0,0003	5,8053 ±0,0003	6,2422 ±0,0003	6,6955 ±0,0002
LSM7 1:1	5,4615 ±0,0002	6,0113 ±0,0003	6,0197 ±0,0002	6,2714 ±0,0001	6,9499 ±0,0001
LSM7 3:1	4,1573 ±0,0003	6,0090 ±0,0003	6,1321 ±0,0001	6,1312 ±0,0001	6,5330 ±0,0002

Tabela 5.7 - Valores das densidades hidrostáticas (DH).

Amostras	DH (g/cm ³)				
	1000 °C	1200 °C	1300 °C	1350 °C	1400 °C
LSM6 1:3	3,1904 ±0,0003	4,7481 ±0,0003	4,8932 ±0,0003	4,9627 ±0,0003	5,9587 ±0,0003
LSM6 1:1	4,9305 ±0,0003	5,354 ±0,0003	6,1331 ±0,0003	6,6428 ±0,0003	7,1183 ±0,0003
LSM6 3:1	3,8871 ±0,0003	4,7070 ±0,0003	4,9978 ±0,0003	5,1441 ±0,0003	6,6754 ±0,0003
LSM7 1:3	3,3593 ±0,0003	4,7299 ±0,0003	4,8353 ±0,0003	5,1992 ±0,0003	5,5768 ±0,0003
LSM7 1:1	4,5490 ±0,0003	5,0069 ±0,0003	5,0139 ±0,0003	5,223 ±0,0003	5,7887 ±0,0003
LSM7 3:1	3,4627 ±0,0003	5,005 ±0,0003	5,1068 ±0,0003	5,1075 ±0,0003	5,4415 ±0,0003

Nos resultados obtidos para as densidades, observou-se que à medida que a temperatura de sinterização aumenta, há um aumento nas densidades geométricas e hidrostáticas para todas as amostras de compósitos e para diferentes proporções mássicas.

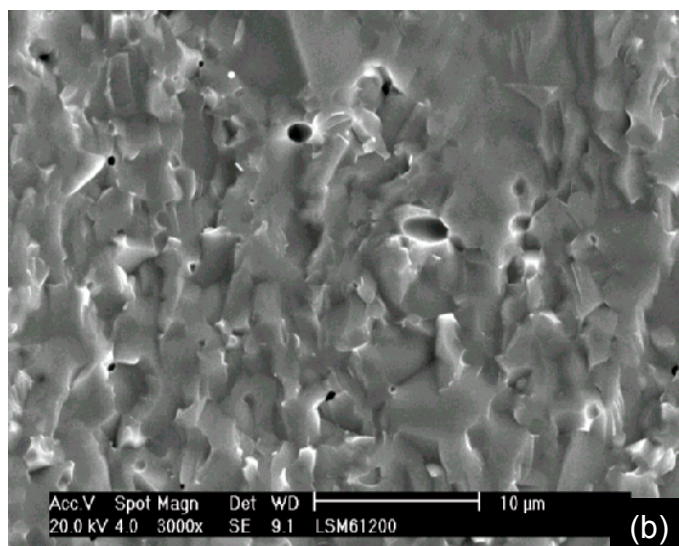
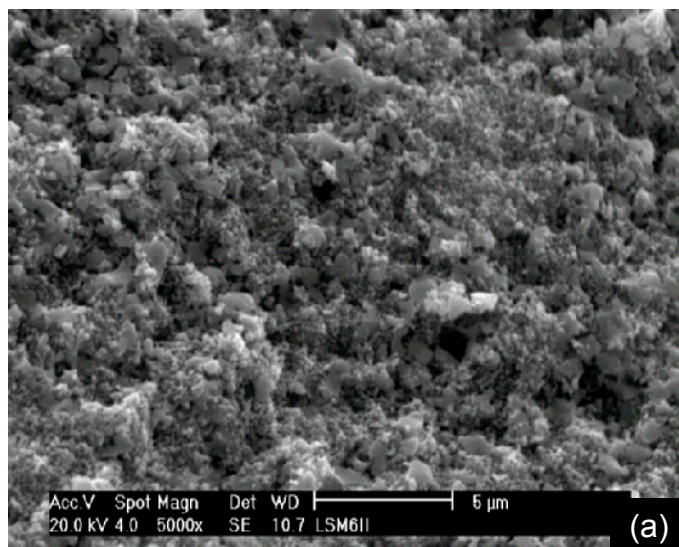
As amostras sinterizadas foram fraturadas e as suas superfícies de fratura, observadas em microscopia eletrônica de varredura. Nas Figuras 5.8 e 5.9 estão apresentadas as micrografias das superfícies de fraturas das amostras de LSM6/YSZ e de LSM7/YSZ, respectivamente; sinterizadas a 1000 °C, 1200 °C, 1300 °C, 1350 °C e 1400 °C respectivamente, por 8 horas e com as proporções mássicas 1:1 (Figuras 5.8,a,b,c,d,e) e (Figuras 5.9,a,b,c,d,e).

Nas Figuras 5.10 e 5.11 são apresentadas as micrografias das superfícies de fraturas das amostras de LSM6/YSZ e de LSM7/YSZ, sinterizadas a 1300 °C, 1350 °C, por 8 horas e com proporções mássica 1:3.

Nas Figuras 5.12 e 5.13 são apresentadas as micrografias das superfícies de fraturas das amostras de LSM6/YSZ e de LSM7/YSZ, sinterizadas a 1300 °C, 1350 °C, por 8 horas e com proporções mássica 3:1.

Tanto para as amostras LSM6/YSZ como LSM7/YSZ (Figuras 5.8 e 5.9) revelam o aumento da sinterização das partículas à medida que aumenta a temperatura de 1000 °C a 1400 °C. A densificação das amostras inicia para temperaturas maiores de 1300 °C. A temperatura de 1200 °C revelam maior aparecimento de poros nas amostras sinterizadas de LSM6/YSZ 1:1 e LSM7/YSZ

1:1. O mesmo comportamento é revelado para as demais relações mássicas estudadas neste trabalho (Figuras 5.9 e 5.10). Tais resultados direcionam que a temperatura de sinterização de 1200 °C ser adequada para a obtenção de amostras com maior presença de poros que influencia na permeabilidade do gás oxigênio na região do *TPB*.



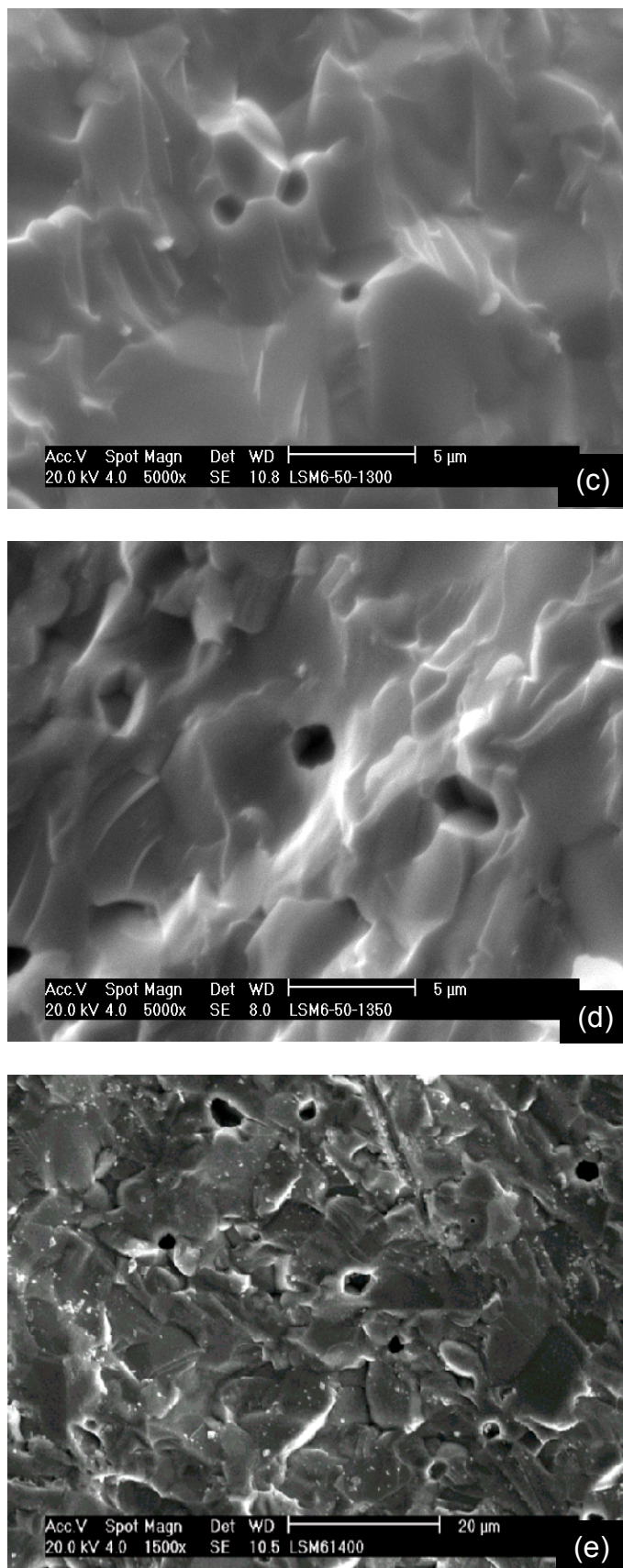
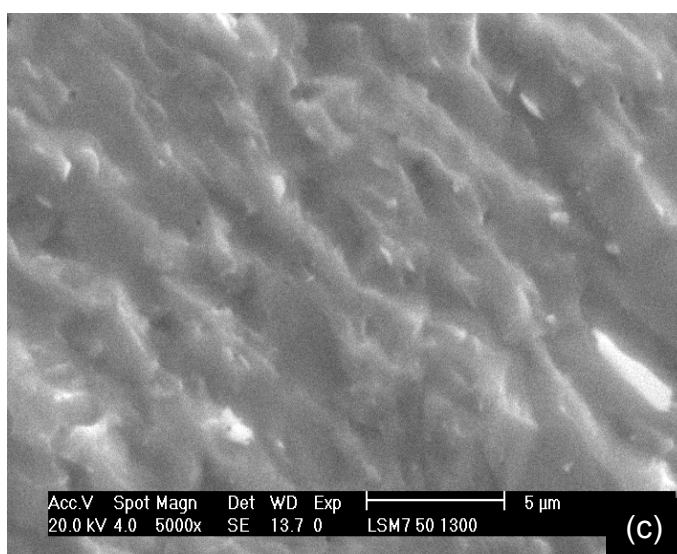
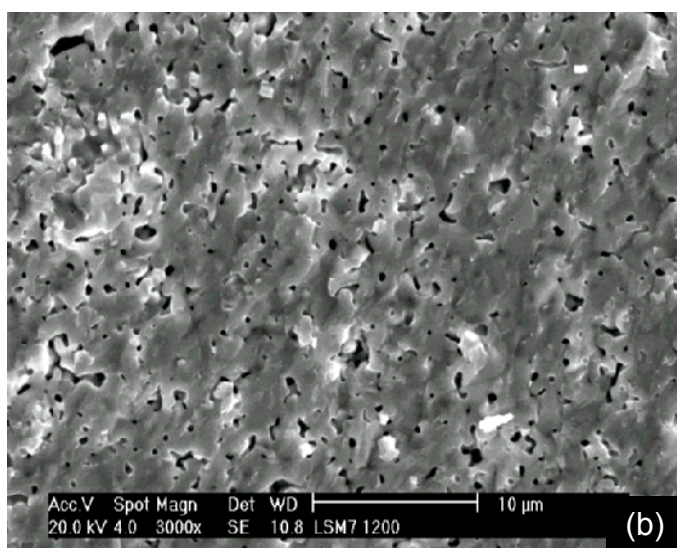
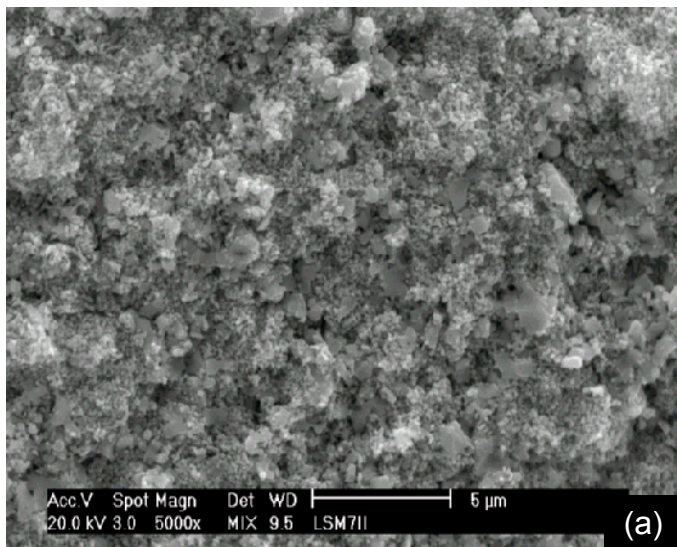


Figura 5.8 - Micrografias das superfícies de fraturas das amostras sinterizadas de LSM6 1:1 a 1000 °C (a), 1200 °C (b), 1300 °C (c), 1350 °C (d), 1400 °C (e).



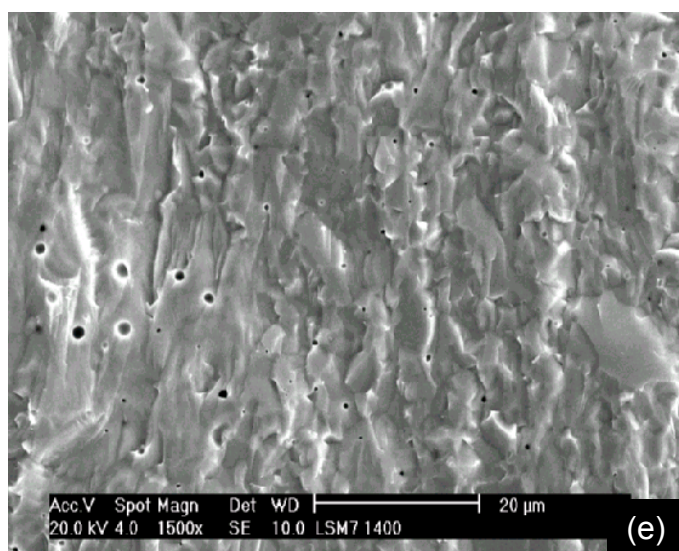
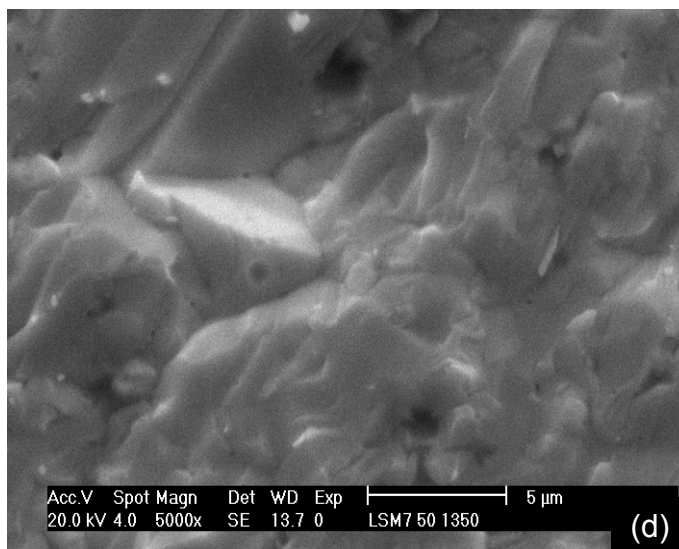


Figura 5.9 - Micrografias das superfícies de fratura das amostras sinterizadas de LSM7 1:1 a 1000 °C (a), 1200 °C (b), 1300 °C (c), 1350 °C (d), 1400 °C (e).

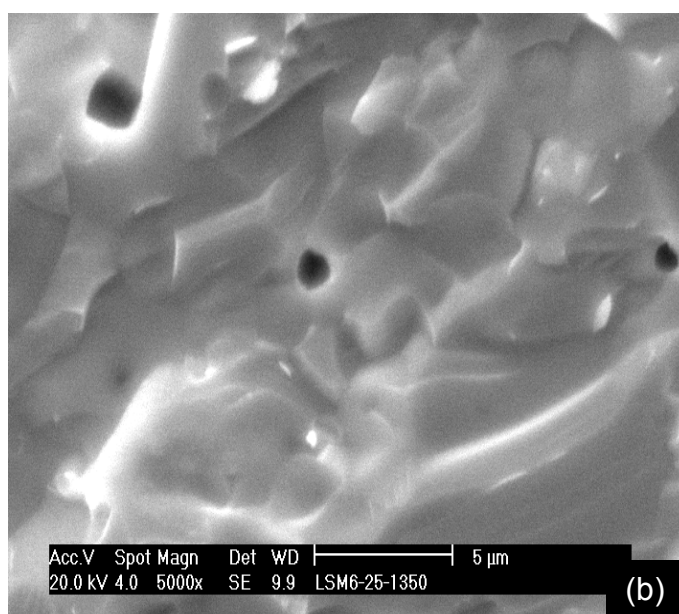
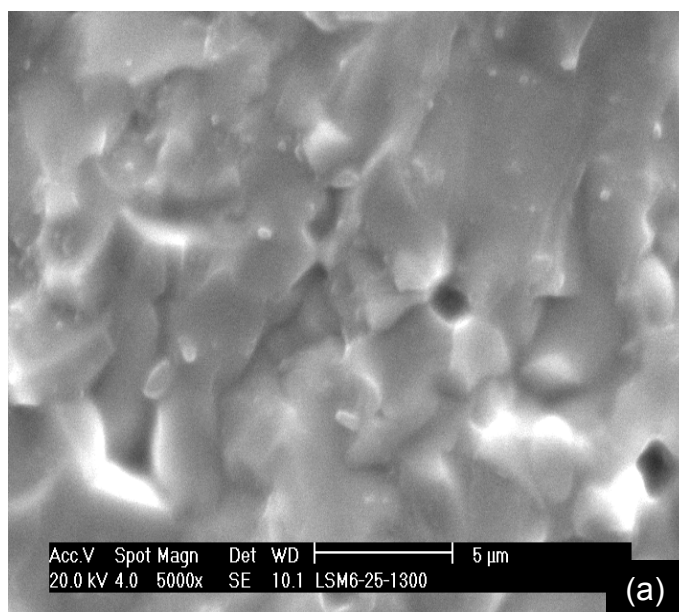


Figura 5.10 - Micrografias das superfícies de fratura das amostras sinterizadas de LSM6 1:3 a 1300 °C (a), 1350 °C (b).

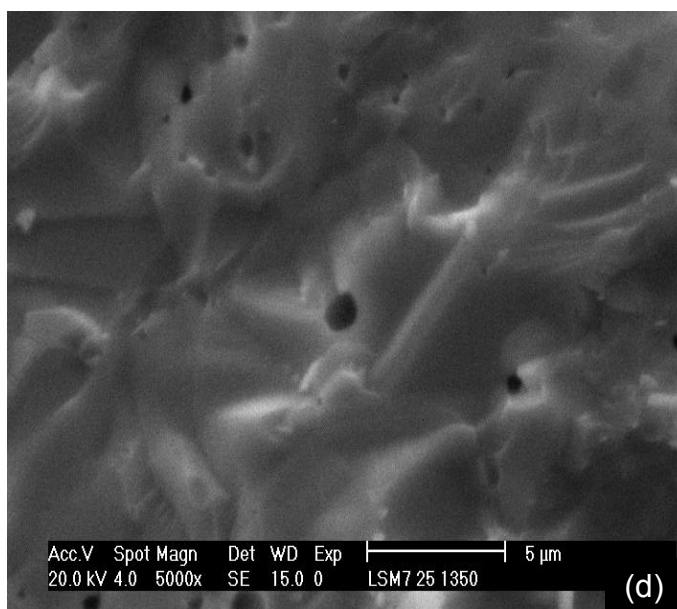
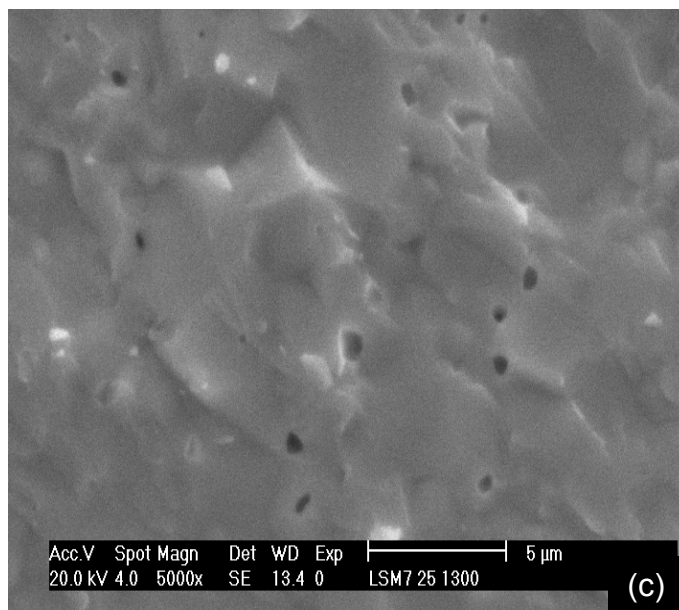


Figura 5.11 - Micrografias das superfícies de fratura das amostras sinterizadas de LSM7 1:3 a 1300 °C (c), 1350 °C (d).

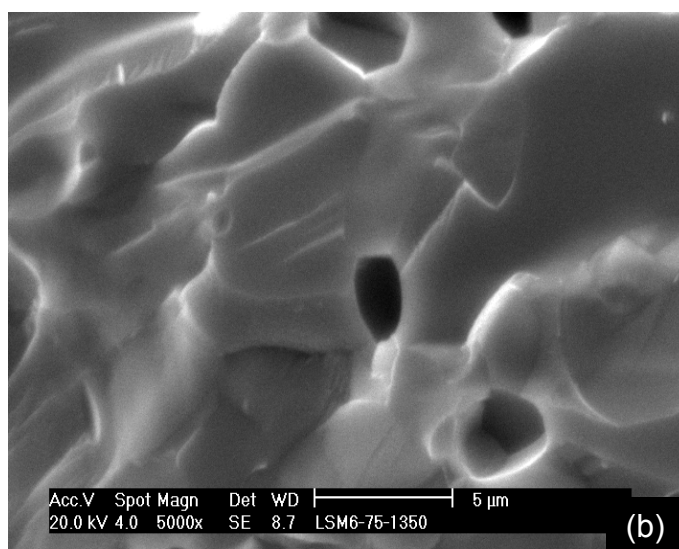
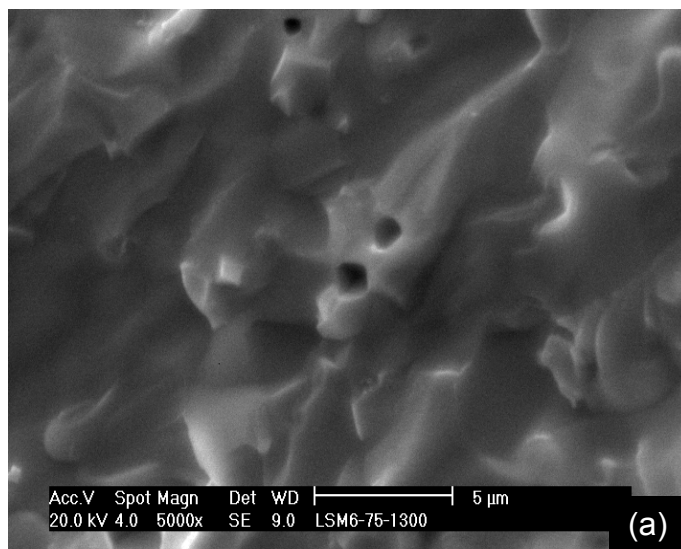


Figura 5.12 - Micrografias das superfícies de fratura das amostras sinterizadas de LSM6 3:1 a 1300 °C (a), 1350 °C (b).

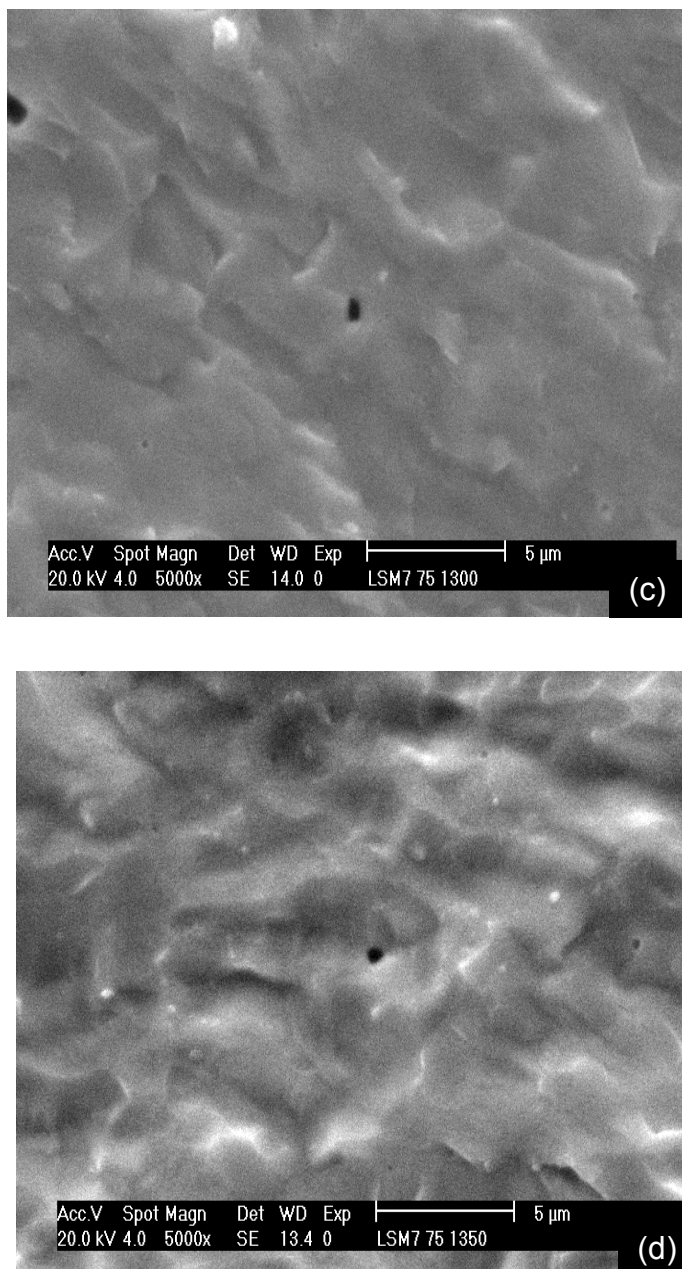


Figura 5.13 - Micrografias das superfícies de fratura das amostras sinterizadas de LSM7 3:1 a 1300 °C (c), 1350 °C (d).

A análise qualitativa por difração de raios X (DRX) dos compósitos LSM6/YSZ preparados por mistura dos pós, na proporção 1:1 em massa é mostrada na Figura 5.14. Estas amostras foram submetidas à sinterização a 1200 °C e a 1400 °C por 4 horas. Verificou-se que não há formação de fases secundárias tais como $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZO) e SrZrO_3 (SZO).

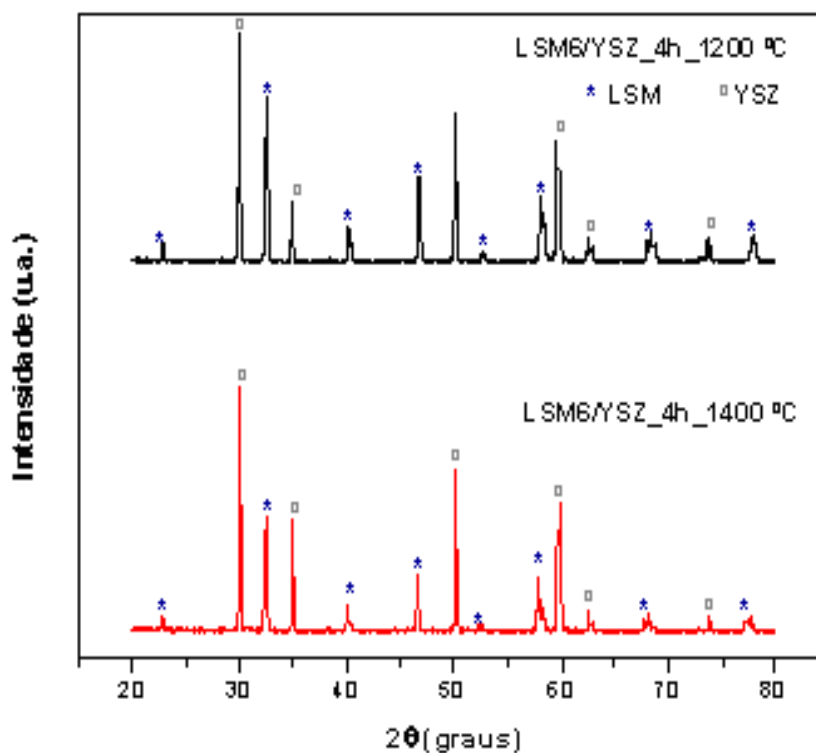


Figura 5.14 - Difratomogramas obtidos por difração de raios X do composto LSM6/YSZ sinterizados a 1200 °C e 1400 °C por 4 horas (relação mássica 1:1).

Em face deste resultado realizou-se a sinterização por 8 horas para as temperaturas de 1000 a 1400 °C. Sendo que, a análise qualitativa por difração de raios X (DRX) dos compósitos preparados por mistura dos pós, na proporção de 1:3, 1:1 e 3:1 em massa são mostrados nas Figuras 5.15 e 5.16 para LSM6/YSZ e LSM7/YSZ, respectivamente; a 1000 °C por 8 horas. Observam-se os picos característicos de *LSM* e *YSZ* e não se constata a presença de fases de *LZO* e *SZO*. O mesmo ocorre para LSM6/YSZ LSM7/YSZ respectivamente nas Figuras 5.17 e 5.18 para as temperaturas de sinterização a 1200 °C por 8 horas, isto é, foram observados os mesmos resultados anteriores para tempo de sinterização de 4 horas especificamente para proporção 1:1 (Figura 5.14). Verificou-se, neste caso, que, a concentração do dopante na composição do LSM não influenciou na formação das fases secundárias, bem como o tempo de sinterização de 4 para 8 horas e a temperatura de 1000 °C a 1200 °C.

Tais resultados estão de acordo com o YOKOKAWA *et al.* ⁽¹²⁾, que verificaram a ausência de fases secundárias para compósitos sinterizados até 1200 °C por 13 horas.

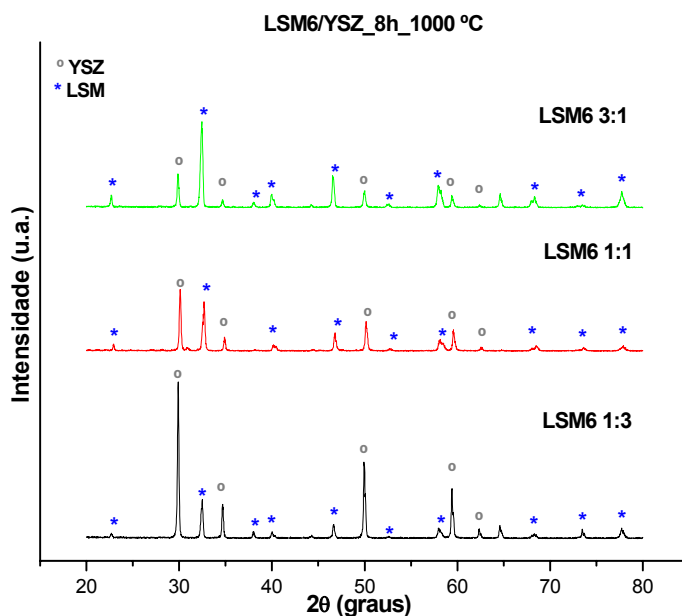


Figura 5.15 - Difratomogramas de raios X do compósito LSM6/YSZ sinterizado a 1000 °C por 8 horas (relação mássica 1:3, 1:1, 3:1).

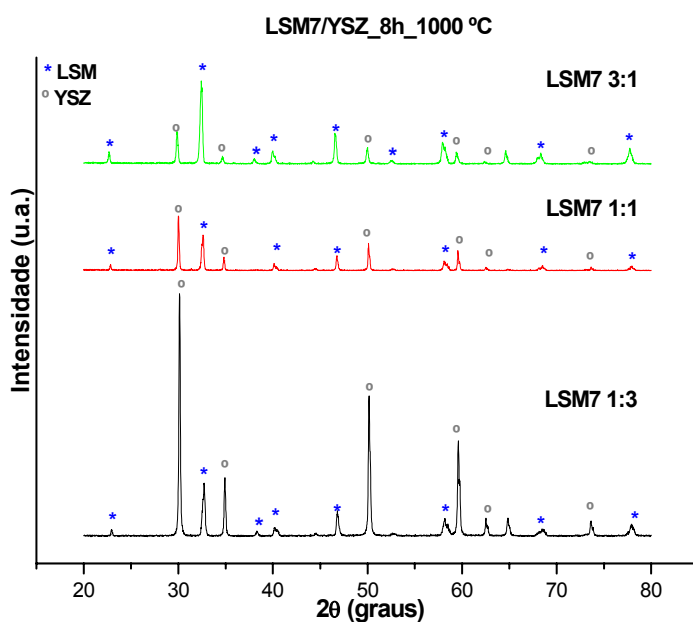


Figura 5.16 - Difratomogramas de raios X do compósito LSM7/YSZ sinterizado a 1000 °C por 8 horas (relação mássica 1:3, 1:1, 3:1).

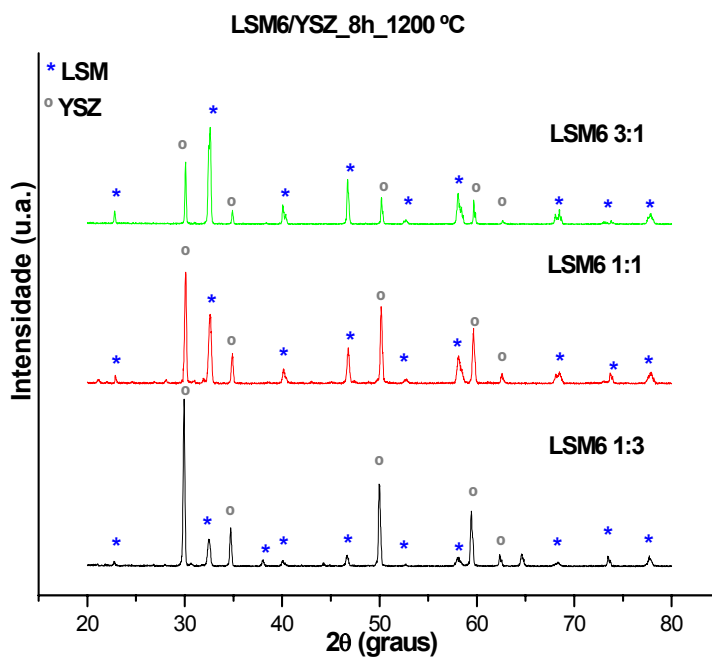


Figura 5.17 - Difratoigramas de raios X do composto LSM6/YSZ sinterizado a 1200 °C por 8 horas (relação mássica 1:3, 1:1, 3:1).

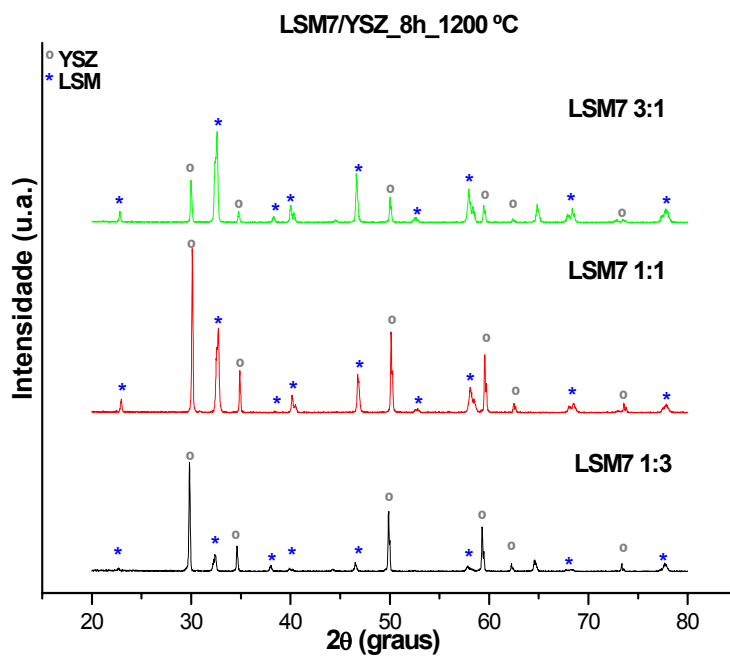


Figura 5.18 - Difratoigramas de raios X do composto LSM7/YSZ sinterizado a 1200 °C por 8 horas (relação mássica 1:3, 1:1, 3:1).

As Figuras 5.19, 5.20 mostram os difratogramas de raios X dos compósitos LSM6/YSZ e LSM7/YSZ sinterizados a 1300 °C, respectivamente, por 8 horas. As Figuras 5.21, 5.22 que mostram os difratogramas de raios X dos compósitos LSM6/YSZ e LSM7/YSZ sinterizados a 1350 °C, respectivamente, por 8 horas. As Figuras 5.23, 5.24 mostram os difratogramas de raios X dos compósitos LSM6/YSZ e LSM7/YSZ sinterizados a 1400 °C respectivamente por 8 horas.

Nas amostras de compósitos LSM6/YSZ e LSM7/YSZ com diferentes concentrações mássicas, sendo 25 % em massa de LSM e 75 % em massa de YSZ (proporção 1:3), 50 % em massa de LSM e 50 % em massa de YSZ (proporção 1:1) e 75 % em massa de LSM e 25 % em massa de YSZ (proporção 3:1) sinterizadas a 1300 °C, 1350 °C e 1400 °C, por 8 horas, verificou-se aparecimento das fases secundárias LZO e SZO, sendo que estas fases são mais discretas na temperatura de 1300 °C do que a 1350 °C.

Por sua vez, WIJK *et al.* ⁽¹⁴⁾ identificaram as fases LZO e SZO para as amostras sinterizadas a 1350 °C por 120 horas.

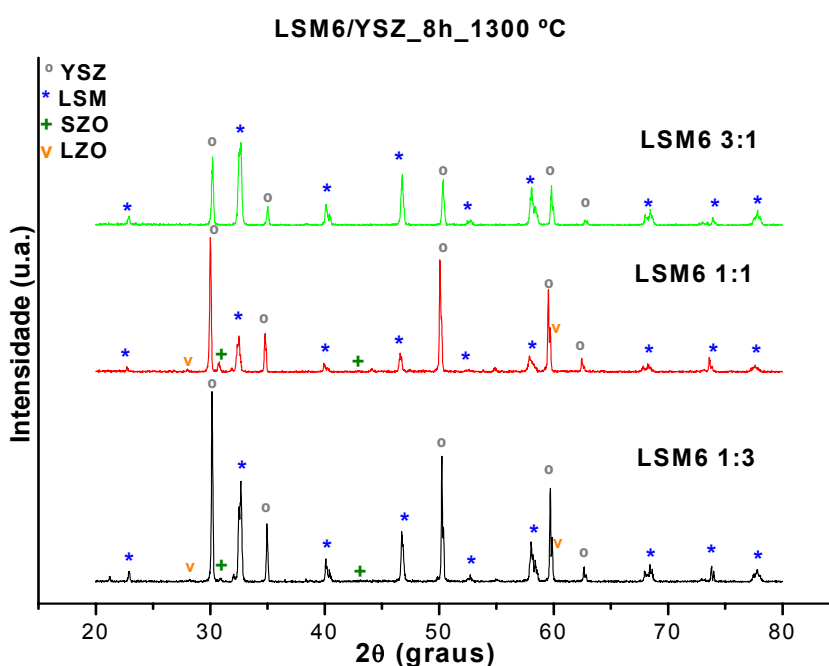


Figura 5.19 - Difratogramas de raios X do compósito LSM6/YSZ sinterizado a 1300 °C por 8 horas (relação mássica 1:3, 1:1, 3:1).

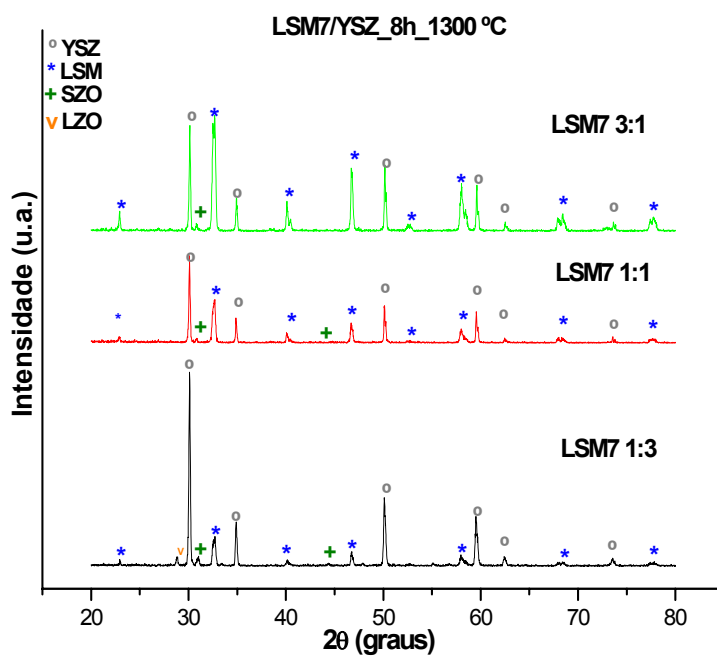


Figura 5.20 - Difratoformas de raios X do compósito LSM7/YSZ sinterizado a 1300 °C por 8 horas (relação mássica 1:3, 1:1, 3:1).

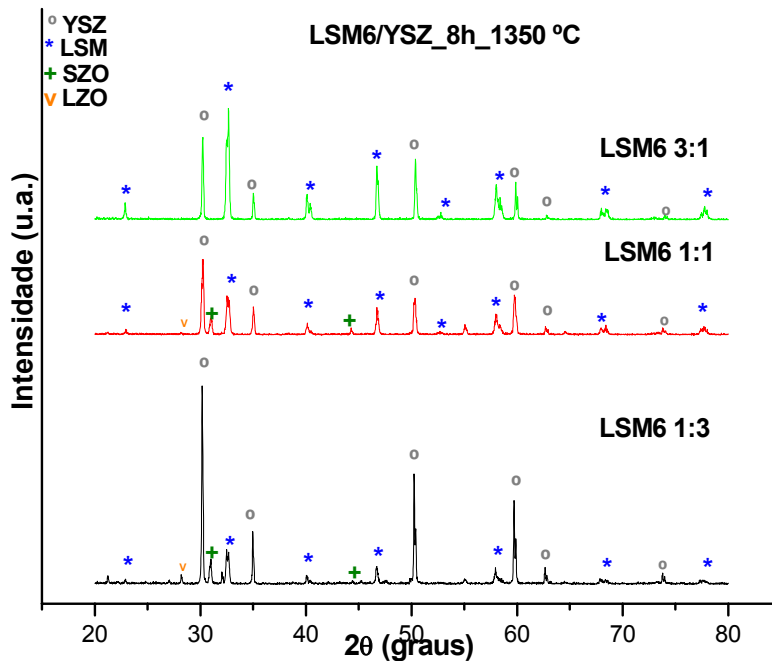


Figura 5.21 - Difratoformas de raios X do compósito LSM6/YSZ sinterizado a 1350 °C por 8 horas (relação mássica 1:3, 1:1, 3:1).

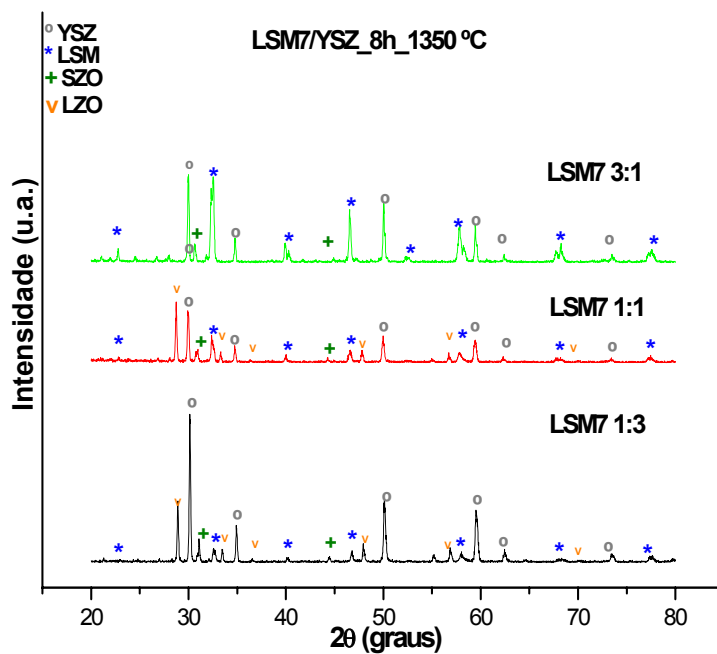


Figura 5.22 - Difratoformas de raios X do compósito LSM7/YSZ sinterizado a 1350 °C por 8 horas (relação mássica 1:3, 1:1, 3:1).

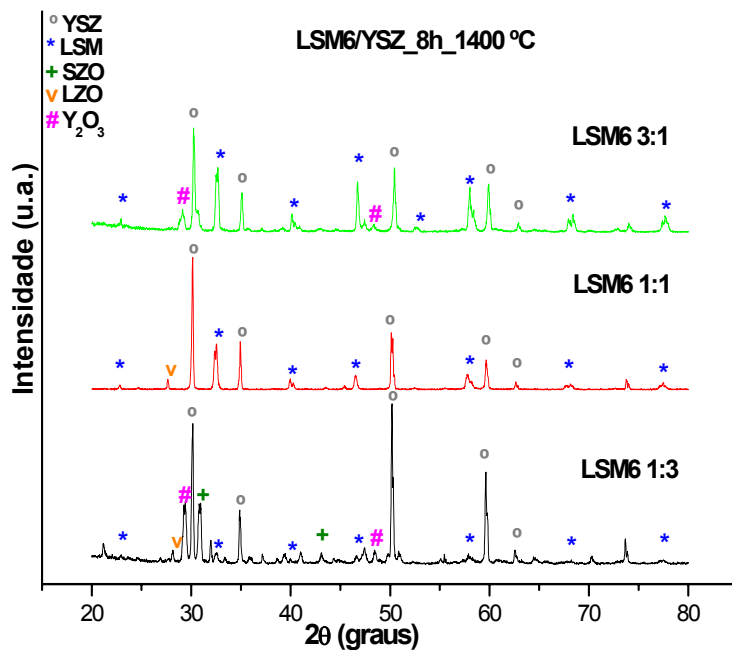


Figura 5.23 - Difratoformas de raios X do compósito LSM6/YSZ sinterizado a 1400 °C por 8 horas (relação mássica 1:3, 1:1, 3:1).

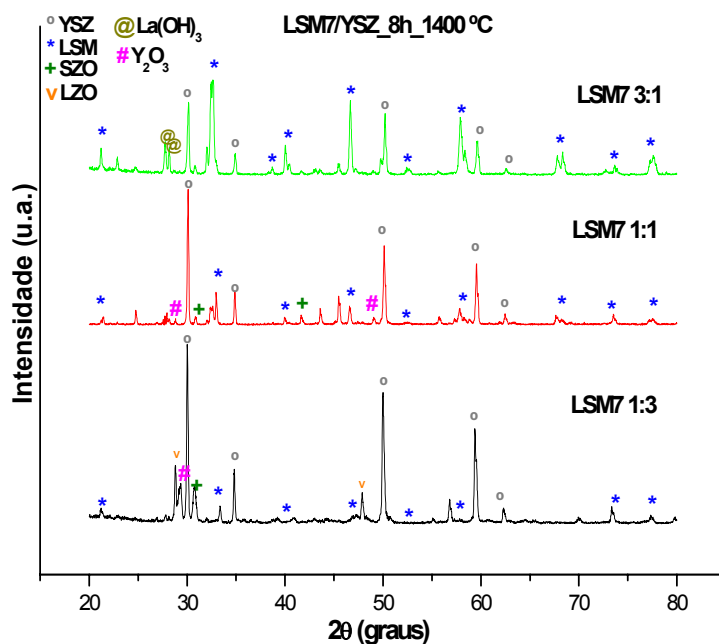


Figura 5.24 - Difratomogramas de raios X do compósito LSM7/YSZ sinterizado a 1400 °C por 8 horas (relação mássica 1:3, 1:1, 3:1).

Outros picos como de hidróxido de lantânio - La(OH)_3 foram detectados apenas para as amostras de LSM7 3:1, sinterizado à 1400 °C (Figura 5.24), devido provavelmente a concentração do dopante estrôncio ($x = 0,30$) ser menor que de LSM6 ($x = 0,4$); ou seja, nesta temperatura há provavelmente redução na substituição de cátions La^{3+} por cátions Sr^{2+} .

Os picos como óxido de ítrio - Y_2O_3 foram detectados nas amostras de LSM6 3:1 e 1:3 e nas amostras LSM7 1:1 e 1:3, sinterizadas à temperatura de 1400 °C (Figuras 5.23 e 5.24), respectivamente associados na formação das fases secundárias e desestabilidade química destas misturas nos compósitos.

A identificação da fase LZO foi baseada na ficha *JCPDS* no 17-0450 e a estrutura cristalina formada é cúbica, já a fase SZO foi baseada na ficha *JCPDS* no 70-0694. A presença de La(OH)_3 , foi identificada na ficha *JCPDS* no 36-1481 e os picos de Y_2O_3 verificados na ficha *JCPDS* no 43-1036.

Com base nestes resultados dos difratogramas de raios X fez-se refinamento Rietveld do difratograma de raios X obtido nas condições de 1350 °C por 8 horas para a amostra LSM7/YSZ.

Os resultados obtidos pelo refinamento de Rietveld (Figura 5.25) quantificaram as fases de LSM, YSZ, LZO, SZO e ZrO_2 .

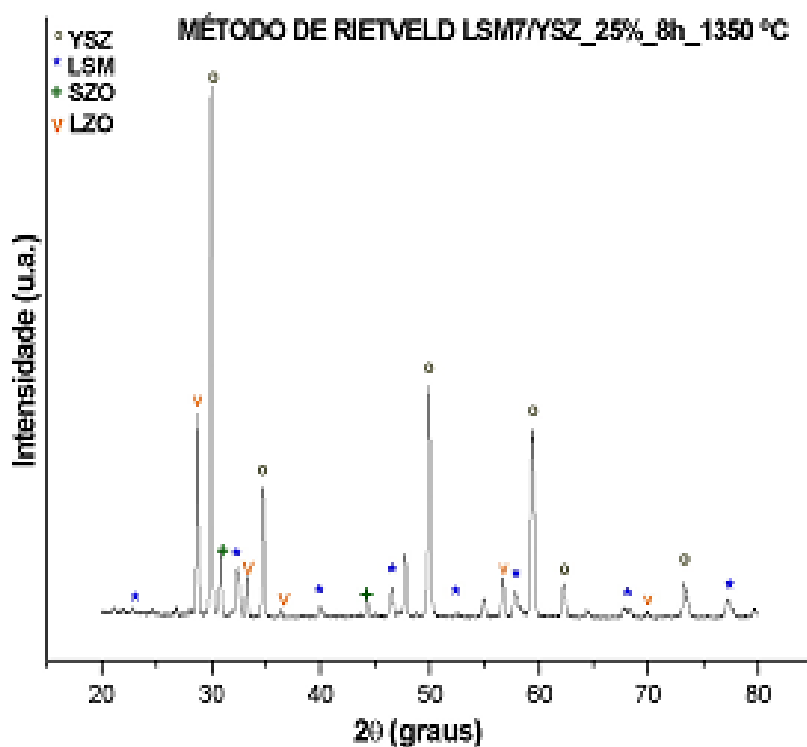


Figura 5.25 - Difractogramas de raios X do composto LSM7/YSZ sinterizado a 1350 °C por 8 horas (relação mássica 1:3) para análise pelo método de Rietveld.

Além disso, o aparecimento da fase LZO é mais acentuado que para SZO e a quantidade de LSM7 presente é bastante pequena, da ordem de 15 % em massa.

Portanto, é possível observar que temperaturas de sinterização maiores do que 1300 °C não são adequadas para obtenção de composto LSM/YSZ adequado para uso em CaC's.

A densidade teórica de LSM7 obtida é de 3,45 g/cm³, de forma que a densidade medida pelo princípio de Arquimedes corresponde a 61,86% desse valor.

Na Tabela 5.8 estão apresentados os valores nas proporções percentuais dos constituintes desta mesma amostra, demonstrando uma proporção bem maior na formação de LZO que SZO.

Tabela 5.8 - Valores das proporções dos constituintes analisados por refinamento pelo método de Rietveld.

COMPOSIÇÃO	FASES (%)	DENSIDADE TEÓRICA (g/cm³)
ZrO ₂	51,9	6,993
La ₂ Zr ₂ O ₇	20,4	6,112
SrZrO ₃	7,9	5,553
La _{0,7} Sr _{0,3} MnO ₃	15,3	6,435
La _{9,33} Sr ₆ O ₂₆	4,5	5,274
Densidade teórica CHI ²	3,45	Parâmetro de refinamento

6. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados no presente estudo permitiram estabelecer as seguintes conclusões:

As análises por fluorescência de raios X mostraram que as rotas adotadas para síntese de pós foram eficazes na obtenção das composições LSM6, LSM7 e YSZ (10 mol % de ítria), com valores próximos aos estequiométricos;

As micrografias dos pós LSM6, LSM7 e YSZ apresentam-se na forma de aglomerados, com tamanhos de partículas inferiores a 2 μm e bastante homogêneas, para YSZ os pós são mais esféricos;

O tempo de mistura de 4 horas não influencia na obtenção de diâmetros médios das partículas das misturas LSM6/YSZ e LSM7/YSZ quando comparados com os valores de LSM6 e LSM7, respectivamente, além disso, ocorreu uma diminuição nos diâmetros médios de YSZ, após a etapa de mistura.

Nas micrografias das misturas LSM6/YSZ e LSM7/YSZ nas proporções de 3:1 são observadas as partículas dos pós com maior homogeneidade.

Para proporções mássicas tanto 1:3 como 1:1 e 3:1 sinterizadas a temperaturas superiores a 1300 °C observa-se o aparecimento de fases de LZO e SZO para compósitos LSM6/YSZ e LSM7/YSZ.

A análise por refinamento pelo método de Reitveld mostrou que a ocorrência de LZO em detrimento de SZO é bem maior, fato que é evidenciado pelos autores que constataram mais a presença de LZO que a presença de SZO.

A temperatura de sinterização de 1200 °C é adequada para a obtenção de amostras sem a presença de fases secundárias como LZO e SZO e com maior presença de poros no compósito obtido.

Para a diminuição da presença das fases secundárias no compósito LSM/YSZ, as composições mássicas devem ser em torno de 75 % em massa de LSM no compósito e temperaturas de sinterização próximas a 1200 °C.

Portanto, preparação de filmes finos do compósito LSM/YSZ para Células a Combustível do tipo *SOFC*, a temperatura de sinterização adequada é de 1200 °C e por um tempo abaixo ou igual a 8 horas, nas condições estudadas neste trabalho.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, são sugeridos os seguintes estudos:

- A conformação e caracterização das suspensões contendo o compósito *LSM/YSZ*, incluindo o estudo das condições reológicas;
- Caracterização elétrica dos filmes finos conformados sobre o substrato de eletrólito *YSZ*;
- As propriedades mecânicas da meia célula de eletrodo compósito e eletrólito, para aplicações em *SOFC*; e
- Avaliar a formação de poros dos filmes finos do compósito de *LSM/YSZ* formados sobre o substrato *YSZ*.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) CGEE - Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. *Programa Brasileiro de Células a Combustível*. 2002.
- (2) KORDESCH, K. and SIMADER, G. *Fuel Cells and Their Applications*. Weinheim, New York, Basil, Cambridge, Tokyo: VCH. 1996.
- (3) JORGENSEN, M.J. *Lanthanum Manganite Based Cathodes For Solid Oxide Fuel Cell*. *Material Research Department*. July 2001. (Riso-R-1242).
- (4) LINARDI, M. e ARICÓ, E.M. Células a Combustível de Baixa Potência para Aplicações Estacionárias. *Química nova*, v. 25, n. 3, p. 470 - 476, 2002.
- (5) MINH, N.Q. Ceramic Fuel Cells. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 76, n. 3, p. 563 - 588, 1993.
- (6) WIKIPEDIA. Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/Fuel_cell>. Acesso em: 30 abr. 2007.
- (7) Hydrogen as an Alternative Automotive Fuel. Fuel Cell Engines for Vehicle. Cleaner Cars. *Automotive Eng. Review*. Out.1994, Fev. 1997, Jun. 1997.
- (8) TIFFEÉ, E.I.; WEBER, A.; HERBSTTRITT, D. Materials and Technologies for SOFC - components. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 21, p. 1806, 2001.
- (9) JORGENSEN, M.J.; PRIMDAHL, S.; BAGGER, C.; MOGENSEN, M. Effect of sintering temperature on microstructure and performance of LSM-YSZ composite cathodes, *Solid State Ionics*, v. 139, p. 1 - 11, 2001.
- (10) GAUCKLER L.J. Nonmetallic Inorganic Materials. Switzerland Department of Materials, ETH Zürich. Disponível em: <<http://ceramics.ethz.ch/>>. Acesso em: 20 abr. 2004.
- (11) JIANG, S.P.; ZHANG, J.; FOGER, K. Chemical interactions between 3 mol % yttria-zirconia and Sr-doped lanthanum manganite. *J. Euro. Ceram. Soc.*, v. 23, p. 1865 - 1873, 2003.
- (12) MITSUYASU, H.; EGUCHI, K.; ARAI, H. Microscopic analysis of lanthanum strontion manganite/yttria-stabilized zirconia interface. *Solid State Ionics*, v. 100, p.11 - 15, 1997.
- (13) ROOSMALEN, J.A.M.; CORDFUNKE, E.H.P. Chemical Reactivity and Interdiffusion of (La,Sr) MnO₃ and (Zr,Y)O₂ Solid Oxide Fuel Cell Cathode and Electrolyte Materials. *Solid State Ionics*, v. 52, p. 302 - 312, 1992.

- (14) WIJK, K.; SCHMIDT, C.R.; FAALAND, S.; SHAMSILI, S.; EINARSRUD, M.; GRANDE, T. Reactions between strontium-substituted lanthanum manganite and yttria-stabilized zirconia: I, powders samples. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 82, n. 3, p. 721 - 728, 1999.
- (15) KLEVELAND, K. *Journal of the American Ceramic Society*. v. 82, p. 729, 1999.
- (16) SMITHSONIAN INSTITUTION - Collecting the History of Fuel Cells. Disponível em: <<http://americanhistory.si.edu/fuelcells/origins/origins.htm>>. Acesso em: 17 mai. 2007.
- (17) KORDESCH, K.G. *Fuel Cells and their applications*. Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo: VCH, 1996.
- (18) Estratégia Energético-Ambiental: Ônibus com Célula a Combustível Hidrogênio para o Transporte Público no Brasil. Disponível em: <<http://www.emtu.sp.gov.br/empreendimentos/apreshidro.pdf>>. Acesso em: 30 abr. 2007.
- (19) EG&G Services; Parsons, Inc.; Science Application Corporation. *Fuel Cell Handbook*. Morgantown, W.Va.: U.S. Department of Energy, 2000.
- (20) FULLER, T.F. Is a fuel cell in your future? *The Electrochemical Society Interface*, v. 6, n. 3, p. 26 - 32, 1997.
- (21) JOON, K. Fuel Cells-a 21st century power system. *J. Power Sources*, v. 71, p.12 - 18, 1998.
- (22) SINGHAL, S.C. Advances in Solid Oxide Fuel Cell Technology. *Solid State Ionics*, v. 135, n. 1 - 4, p. 305 - 313, 2000.
- (23) BADWAL, S.P.S. Stability of Solid Oxide Fuel Cell Components. *Solid State Ionics*, v. 143, p. 39 - 46, 2001.
- (24) FRANCO, E.G. *Células A Combustível*. Lavras: S.P. UFLA/FAEPE, 2005.
- (25) Van der BROECK, H. Research, Development, and Demonstration of Alkaline Fuel Cell Systems, In: BLOMEN, L.J.M.J., MUGERWA, M.N. (ds). *Fuel Cell Systems*. New York, N.Y.:Plenum, p. 245 - 270 .1993.
- (26) LI, X. *Principles of fuel cell*. New York, N.Y.: Taylon & Francis, 2006.
- (27) SEO, E.S.M.; LIMA, N.; COUTO, A.A. Solid Oxide Fuel Cells: Sr-doped Lanthanum Manganites properties. In: Third International Latin-American Conference on powder Technology, 2001, Florianópolis. *Proceeding Third International Latin-American Conference on Powder technology*, 26 - 28 de novembro, 2001. Florianópolis SC. São Paulo : CD ROM , 2001, p. 427-431.
- (28) YAMAMOTO, O. Solid oxide fuel cell: fundamental aspects and prospects. *Electrochem. Acta*. v. 45, p. 2423 - 2435, 2000.

- (29) CACCIOLA, G.; ANTONUCCI, V.; FRENI, S. Technology up date and new strategies on fuel cells. *J. Power Sources*, v. 100, p. 67 - 79, 2001.
- (30) IVERS-TIFFÉE, E.; WEBER, A.; HERBSTTRITT, D. Materials and technologies for SOFC-components, *J.Eur.Ceram.Soc.*, v. 21, p. 1805 - 1811, 2001.
- (31) Types of fuel cells: banco de dados preparado por Fuel Cells 2000. In: THE ONLINE FUEL CELL INFORMATION CENTER. Disponível em: <<http://www.fuelcells.org/fctypes.htm>>. Acesso em: 03 mai. 2007.
- (32) GARDNER, F.J.; GAY, M.J.; BRANDON, N.P.; PASHLEY, M.N.; CASSIDY, M. SOFC technology development at Rolls-Royce. *J. Power Sources*, v. 86, p. 122 - 129, 2000.
- (33) HAYNES, C.; WEPPEP, W.J. Design for power of a commercial grade tubular solid oxid fuel cell. *Energy Conversion & Management*, v. 41, p. 1123 - 1139, 2000.
- (34) MAJUMDAR, S.; CLAAR, T.; FLANDERMEYER, B. Stress and fracture behavior of monolithic fuel cell types. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 69, p. 628 - 633, 1986.
- (35) HSU, M.S.S.; MORROW, W. E.; GOODENOUGH, J.B. In.: 10th INTERSOCIETY ENERGY CONVERSION ENGINEERING CONFERENCE, 1975, New York, N.Y.: *Proceedings...*, p 555, 1975 apud EG&G Services; Parsons, Inc.; Science Application Corporation. *Fuel Cell Handbook*. Morgantown, W.Va.: U.S. Department of Energy, 2000.
- (36) HSU, M.S.S., REED, T.B.; In.: 11th INTERSOCIETY ENERGY CONVERSION ENGINEERING CONFERENCE, 1976, New York, N.Y.: *Proceedings...*, p.1, 1976 apud EG&G Services; Parsons, Inc.; Science Application Corporation. *Fuel Cell Handbook*. Morgantown, W.Va.: U.S. Department of Energy, 2000.
- (37) HSU, M.S.S. Zirconia fuel cell power system. In: FUEL CELL SEMINAR, OCTOBER 19-22, 1985, Tucson, A.Z.: Abstracts..., 1986 apud EG&G Services; Parsons, Inc.; Science Application Corporation. *Fuel Cell Handbook*. Morgantown, W.Va.: U.S. Department of Energy, 2000.
- (38) HSU, M.S.S. Zirconia fuel cell power system planar stack development In.: FUEL CELL SEMINAR, OCTOBER 26-29, 1986, Tucson, A.Z.: Abstracts..., 1986 apud EG&G Services; Parsons, Inc.; Science Application Corporation. *Fuel Cell Handbook*. Morgantown, W.Va.: U.S. Department of Energy, 2000.
- (39) SCHÄFER, W.; KOCH, A.; HEROLD-SCHIMIDT, U.; STOLTEN, D. Materials and interfaces and production techniques for planar solid oxide fuel cell. *Solid State Ionics*, v. 86 - 88, p. 1235 - 1239, 1996.
- (40) ALLEN, T. *Surface area and pore size determination, particle size measurement*. London: Chapman & Hall, v. 2, 1997.

- (41) Instruction Manual Multivolume Pycnometer Micromeritics 1305. 1987.
- (42) CHEMBYTES E-ZINE. Disponível em: <http://www.chemsoc.org/chembytes/ezine/2001/dann_dec01.htm>. Acesso em: mai. 2007.
- (43) BADWAL, S.P.S.; FOGGER, K. Materials for solid oxide fuel cells. *Mater. Forum*, v. 21, p. 187 - 224, 1997.
- (44) HERLE, J.V.A. Study on the $\text{La}_{x-1}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ Oxygen Catode. *Electrochimica Acta*. v. 41, n. 9, p. 1447 - 1454, 1996.
- (45) WEST, A.R. *Solid State Chemistry and its Applications*. New York: Jonh Wiley & Sons, 1984.
- (46) PENARIOL, A.F.G.; LIMA, N.B.; SEO, E. S. M. Estudo da síntese de manganito de lantânio utilizando a técnica dos citratos. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 30 de maio - 2 de junho, 2001, Florianópolis. *Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, 2001. São Paulo: CD ROM, 2001, file. 03061-03061 p 1-12.
- (47) SEO, E. S. M. Células a Combustível de Alta Temperatura: Síntese de Manganito de Lantânio Dopado com Estrôncio. In: *44º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, 31 de maio - 4 de junho, 2000, São Pedro, SP. São Paulo: CD ROM 2000, file 464, p. 1-11.
- (48) SEO, E.S.M.; KOHLER, A.C.; DE LIMA N.B. Obtenção do material catódico das células a combustível SOFC pela técnica de mistura de pós. *Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica*. 30 de maio a 02 de junho de 2001. Florianópolis, Santa Catarina.
- (49) TIETZ, F.; DIAS, F.J.; SIMWONIS, D.; STOVER, D. Evaluation of commercial nickel oxide powders for components in solid oxide fuel cells. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 20, p. 1023-1034, 2000.
- (50) GHARBAGE, B.; HENAULT, M.; PAGNIER, T.; HAMMOU, A. Preparation of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ thin films by a pyrosol derived method, *Materials Research Bulletin*, v. 26, n. 10, p. 1001 - 1007, 1991.
- (51) ARUNA, S.T.; MUTHURAMAN, M.; KASHINARH, P.C. Combustion synthesis and properties of strontium substituted lanthanum manganites $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 0,3$). *Journal of Materials Chemistry*, v. 7, n. 12, p. 2499 - 2503, 1997.
- (52) RALPH, J.M.; SCHOELER, A.C.; KRUMPELT, M. Materials for lower temperature solid oxide fuel cells. *J. Mater Sci.*, v. 36, p. 1161 - 1172, 2001.
- (53) FERGUS, J.W. Eletrolytes for solid oxide fuel cells. *J. Power Sources*, v. 162, n. 1, p. 30 - 40, 2006.

- (54) ISHIHARA, T.; SAMMES, N.M.; YAMAMOTO, O. Electrolytes. In: SINGHAL, S.C.; KENDALL, K.(Eds). *High temperature solid oxide fuel cells: fundamentals design and applications*. New York, NY: Elsevier, p. 83-118, 2003.
- (55) RICCI, L. D. Avaliação da Influência de Elementos de Terras Raras Pesadas na Microestrutura e nas Propriedades Mecânicas e Elétricas de Cerâmicas de Zircônia-Ítria. Tese de doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2002.
- (56) REED, J.S. *Principles of ceramics processing*. New York: John Wiley & Sons, e. 2, 1995.
- (57) MARINSEK, M.; JUPAN, K.; MAÈEK, J. Preparation of Ni-YSZ composite materials for solid oxide fuel cell anodes by the gel-precipitation method. *J. Power Sources*, v. 86, p. 383 - 389, 2000.
- (58) MARCOS, P.J.B. Produção e caracterização de eletrólitos sólidos cerâmicos de ZrO₂ para sensores de oxigênio conformados através da técnica de eletroforese. Dissertação de Mestrado da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (2001).
- (59) USSUI, V.; LAZAR, D.R.R.; MENEZES, F.; MENEZES, C.A .B.; PASCHOAL, J.O.A. Aplicação da técnica da destilação azeotrópica na síntese de pós cerâmicos à base de zircônio. In: *40º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, 12 -15 junho, 1996, Criciúma. São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 1996. v. 42, n. 276 , p. 415 - 418.
- (60) MARAMATSU, Y. Characterization of Cathode/Electrolyte Interfacial Impurities in a Solide Oxide Fuel Cell by X-Ray Spectroscopy. *NTT Tokyo 180-8585*, Japan 1997.
- (61) MITTERDORFER, A. La₂Zr₂O₇ Formation Between Ytria_stabilized Zirconia and La_{0,85}Sr_{0,15}MnO₃ at 1373 K. *Solid State Chemistry of Inorganic Materials*, PA, v. 453, p. 425 - 430, 1997.
- (62) BRANT, M.C. Electrical Degradation of LSM - YSZ Interfaces. *Solid State Ionics*, 138, p. 1 - 17, 2000.
- (63) OSTERGARD, M.J.L.; CLAUSEN, C.; BAGGER, C.; MOGENSEN, M. Manganite-zirconia composite cathodes for SOFC: Influence of structure and composition. *Electrochimica Acta*, v. 40, n. 12, p. 1971-1981, 1995.
- (64) BRUNAUER, S.; EMMET, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 60, p. 309 - 319, 1938.
- (65) WEBB, P.A.; ORR, C. *Analytical methods in fine particle technology*. USA: Micromeritics Instrument Corporation, 1997.

- (66) SHIMADZU. ESPECTRÔMETRO DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA. Disponível em: <<http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/espectrometros/raios-x/default.aspx>>. Acesso em : 30 abr. 2007.
- (67) EWING, G.W. *Métodos Instrumentais de análise química*. São Paulo: Edgard Blucher, v. 1, 1972.
- (68) CULLITY, B.D. *Elements of x-ray Diffraction*. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, e. 2, 1978.
- (69) SETZ, L.F.G. Obtenção de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ por Reação de Combustão. p. 34. Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2005.
- (70) GAUDON, M.; LABERTY-ROBERT, C.; ANSART, F. Preparation and characterization of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,6$) powder by sol-gel processing. *Solid State Sciences*, v. 4, p. 125 - 133, 2002.