

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETROLITOS DE ALTA TEMPERATURA PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO¹

José Geraldo de Melo Furtado²
 Taisa Eva Fuziger Gutierrez³
 Juliana Mesquita de Andrade³
 Rodrigo Dias⁴
 Roberta Martins de Santana⁵
 Glaucio Rigueira³

Resumo

Este trabalho tem por objetivo apresentar os principais desenvolvimentos e resultados do Cepel (Centro de Pesquisas de Energia Elétrica) acerca da pesquisa em eletrólitos para células a combustível de óxido sólido. Técnicas de microscopia, difração de raios-X, dilatométrica e ensaios elétricos foram empregadas na caracterização de cerâmicas produzidas através de diferentes métodos de síntese de pós. Os resultados obtidos evidenciam a grande influência da natureza dos dopantes sobre o mecanismo de sinterização das cerâmicas produzidas. Os melhores resultados, em termos de condutividade iônica estão na faixa de 0,03 S/cm a 0,1 S/cm, numa faixa de temperatura de 700°C a 1.000°C.

Palavras-chave: Eletrólitos cerâmicos; Electrocerâmicas; Células a combustível.

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF HIGH-TEMPERATURE ELECTROLYTES FOR SOLID OXIDE FUEL CELLS

Abstract

This paper aims to present the main developments and results of the CEPEL (Electric Power Research Center) about the research in electrolytes for solid oxide fuel cells. Microscopy techniques, X-ray diffraction, dilatometry and electrical tests were used in the characterization of ceramics produced by different powder synthesis methods. The results show the great influence of the nature of dopants on the sintering mechanism of the ceramics produced. The best results in terms of ionic conductivity are in the range 0.03 to 0.1 S/cm in the temperature range of 700 to 1000°C.

Key words: Electrolyte ceramics; Electroceramics; Fuel cells.

¹ *Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.*

² *D.Sc., Pesquisador, Centro de Pesquisas de Energia Elétrica – CEPEL, C.P. 68007, 21940-970, Rio de Janeiro, Brasil. furtado@cepel.br*

³ *M.Sc., Pesquisador, Centro de Pesquisas de Energia Elétrica – CEPEL.*

⁴ *Graduando, Técnico, Centro de Pesquisas de Energia Elétrica – CEPEL.*

⁵ *Graduada, Técnico, Centro de Pesquisas de Energia Elétrica – CEPEL.*

1 INTRODUÇÃO

Em linhas gerais, células a combustível constituem-se numa forma limpa, silenciosa e eficiente de geração de energia mediante a oxidação eletroquímica de combustíveis como hidrogênio, gás natural, etanol ou outros hidrocarbonetos. Trata-se de um dispositivo eletroquímico - que consiste, essencialmente, de dois eletrodos (anodo e catodo) separados por um eletrólito - em que um combustível e um agente oxidante reagem (intermediados pelo processo de condução iônica no eletrólito), convertendo diretamente a energia eletroquímica da reação em energia elétrica e térmica. O combustível, alimentado ao anodo, é oxidado, e o agente oxidante (comumente ar ou oxigênio puro), alimentado ao catodo, é reduzido. Os elétrons liberados na reação anódica passam por um circuito externo, constituindo um fluxo de corrente elétrica; os íons produzidos no anodo são conduzidos, através do eletrólito, para o catodo, onde ocorre a redução catódica com a conseqüente formação de água.⁽¹⁾

As células a combustível de óxido sólido (CaCOS), um dos tipos de célula a combustível, operam em altas temperaturas (600°C-1.000°C), possibilitando a reforma interna dos combustíveis primários e alcançando elevada eficiência. Contudo, também em função das altas temperaturas de operação, os materiais constituintes das CaCOS estão sujeitos às mais severas condições de operação e, ainda assim, precisam apresentar elevados desempenhos e durabilidade adequada para as diversas aplicações; o que não apenas impõe grandes restrições à seleção desses materiais, como também, conseqüentemente, vinculam-se aos atuais elevados custos da tecnologia CaCOS.^(1,2) Dessa forma, é intensa a pesquisa e desenvolvimento de materiais para sistemas de CaCOS, no sentido de obtê-los de forma menos onerosa e com características relevantes otimizadas. A Figura 1 apresenta, esquematicamente, um sistema de CaCOS, onde se destaca a posição central do eletrólito.

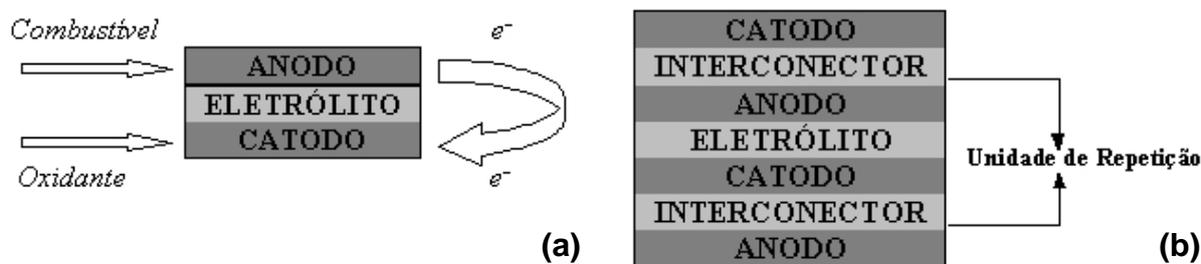


Figura 1. (a) Diagrama esquemático de uma célula a combustível; (b) Esquema da conexão do anodo de uma célula a combustível ao catodo da unidade seguinte, em um empilhamento (*stack*) de células a combustível de óxido sólido (CaCOS).

Os eletrólitos da CaCOS devem possuir elevada densificação (reduzida porosidade), estabilidade em atmosferas redutora e oxidante, alta condutividade iônica e muito baixa (idealmente nula) condutividade eletrônica e possuir propriedades termomecânicas apropriadas ao longo da faixa de temperatura de operação da célula a combustível, principalmente no que diz respeito à compatibilidade de coeficiente de expansão térmica com os demais componentes da CaCOS. A mais de três décadas, cerâmicas à base de zircônia estabilizada, especialmente, zircônia estabilizada com 8% molar de ítria (8YSZ), com estrutura do tipo fluorita, tem sido o material mais empregado como eletrólito de CaCOS.⁽³⁾ Desde então, a configuração mais estudada para a CaCOS (suportada no eletrólito) implicava ter este

componente com espessura da ordem de 200 μm e, com isso, a temperatura de operação típica é da ordem de 1.000⁰C, para que se possa ter condutividade iônica adequada para aplicações. Contudo, desde meados da década de 1990, existe a tendência tecnológica de redução da temperatura de operação das CaCOS, procurando-se contornar o aumento indesejado da resistência elétrica do eletrólito (devido à redução da temperatura) mediante o emprego de eletrólitos de menor espessura (tipicamente da ordem de 1 μm a 5 μm) e/ou procurando-se alternativas à 8YSZ.⁽⁴⁻⁶⁾ Atualmente, a faixa de temperatura mais enfatizada para operação das CaCOS é de 700⁰C-850⁰C, abrindo perspectivas para utilização de interconectores metálicos, que podem substituir com vantagens os interconectores cerâmicos e permitindo a redução de tamanho do sistema, além de reduzir os custos de produção do dispositivo.^(7,8)

Em células a combustível de alta temperatura de operação, como a CaCOS, a cinética de reação nos eletrodos é relativamente alta e as perdas elétricas, com conseqüente redução de desempenho e de eficiência, são atribuídas principalmente a vazamentos de gases através do eletrólito, oriundos de fatores como selagem ineficiente, ocorrência de microtrincas no eletrólito, baixa condutividade iônica ou condutividade eletrônica parcial. Todos esses aspectos estão, portanto, relacionados à existência de porosidades na microestrutura do eletrólito cerâmico da CaCOS ou na junção deste com o selante. Dessa forma, a obtenção do eletrólito altamente denso se constitui num objetivo fundamental das atividades de pesquisa e desenvolvimento na área de células a combustível de óxido sólido e tem sido perseguido desde os métodos de síntese dos pós (que influenciam fortemente suas características granulométricas), passando-se pelo desenvolvimentos de métodos de conformação mais adequados para a produção de filmes finos, tais como colagem de fita (*tape casting*), deposição eletroquímica de vapor (*electrochemical vapor deposition*) e impressão sobre tela ou serigrafia (*screen printing*), e culminando nos estudos de sinterização destes eletrólitos, onde o estabelecimento e otimização do trinômio temperatura-tempo-atmosfera tem um papel fundamental.^(6,8)

No campo da pesquisa acerca de materiais alternativos à 8YSZ as pesquisas têm enfatizado que óxidos à base de céria, principalmente céria dopada com gadolína, apresentam condutividade iônica elevada, superior à da 8YSZ, além de apresentarem boa condutividade iônica em alta pressão parcial de oxigênio, o que os torna potenciais candidatos para aplicação como eletrólitos de CaCOS que operem em temperaturas mais baixas. Entretanto, em temperaturas superiores a 600⁰C ou em baixas pressões de oxigênio, este composto pode ser reduzido pela presença de hidrogênio formando íons Ce^{3+} causando curto circuito interno na célula eletroquímica.^(9,10) Outros materiais possíveis são aqueles com estrutura do tipo perovskita (possuindo fórmula geral ABO_3), constituídos por um grupo de condutores iônicos deficientes de oxigênio, p. ex. óxidos à base de galato de lantânio (LaGaO_3) dopados com Ca, Sr, Al e Mg.^(10,11) Contudo, até o momento, nenhum material reuniu características adequadas suficientes para substituir a 8YSZ como eletrólito de CaCOS.

Neste cenário, o presente trabalho tem por objetivo apresentar alguns resultados acerca da avaliação das características de comportamento eletrotérmico e das características microestruturais de eletrólitos cerâmicos que têm sido pesquisados e desenvolvidos no CEPEL (Centro de Pesquisas de Energia Elétrica) no âmbito da linha de pesquisa dedicada às células a combustível de óxido sólido.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho os estudos foram efetuados com três materiais para aplicação como eletrólito de CaCO₃: zircônia estabilizada com 8% molar de ítria (8YSZ), céria dopada com óxidos de praseodímio, disprósio e ítrio (CeTRs) e o sistema aluminato de lantânio dopado com estrôncio e manganês (La₂Al₂O₇). O primeiro é à base de essencialmente toda pesquisa tecnológica atualmente desenvolvida com CaCO₃, ao passo que os outros dois são possíveis alternativas que se encontram no âmbito da pesquisa básica.⁽⁶⁾ Em relação ao sistema CeTRs procura-se verificar se a dopagem com outras terras-raras se mostra tão eficiente quando a dopagem com gadolína e, para o caso do sistema La₂Al₂O₇, procura-se identificar suas características de eletrólito, uma vez que ele também tem sido pensado como componente do anodo de CaCO₃.

O pó de 8YSZ foi obtido com base no método de Pechini,⁽¹²⁾ no qual oxiclreto de zirconila octahidratado (ZrOCl₂.8H₂O) e nitrato de ítrio pentahidratado (Y(NO₃)₃.5H₂O) foram dissolvidos em etilenoglicol, com posterior acréscimo de ácido cítrico anidro (na razão molar de 1:5 entre o etilenoglicol e o ácido cítrico). A mistura ficou sob agitação por uma hora a 80°C para promover a poliesterificação e o gel resultante passou por envelhecimento e desidratação. O sistema CeTRs foi obtido a partir da digestão ácida dos óxidos de praseodímio, disprósio e ítrio sob agitação a 70°C durante 48 horas e posterior infiltração em matriz de pó de céria, com aquecimento a 120°C e sob agitação por 24 horas. Já o sistema La₂Al₂O₇ foi obtido a partir do processamento das quantidades adequadas dos óxidos de lantânio, alumínio, estrôncio e manganês segundo o processo de reação em estado sólido após moagem intensa desses reagentes. Em todos os casos, os pós resultantes foram calcinados a 900°C por 6h com taxa de aquecimento igual a 10°C/min em fluxo de ar igual a 60 ml/min. Os pós foram então prensados a 200 MPa em blocos com 12,4 mm de diâmetro e 2,1 mm de espessura. A sinterização dos compactos cerâmicos foi efetuada em termodilatômetro (Netzsch STA 402/409E) até 1.550°C sob ar atmosférico e com taxa de aquecimento de 3°C/min. Os resultados obtidos da contração linear em função da temperatura foram usados para correlacionar a taxa normalizada de densificação ($(1/\rho)d\rho/dt$) – onde ρ é a densidade instantânea e t é o tempo – e o grau de densificação (densidade relativa) a partir das respectivas densidades teóricas dos sistemas estudados. A análise da cinética de densificação a partir dos resultados de dilatometria foi efetuada segundo a abordagem devida a Su e Johnson^(13,14) e a Hansen et al.⁽¹⁵⁾ Os resultados de ensaios dilatométricos apresentados adiante representam a média aritmética de quatro amostras para cada caso analisado.

As estruturas de fases foram determinadas por difração de raios-X (PANalytical X'Pert PRO, radiação Cu K α / $\lambda = 1.541806\text{\AA}$, filtro de Ni, na faixa de 20° a 100°). As microestruturas das amostras foram examinadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV, Jeol JSM-64602 LV) e espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS, Link ISIS, Oxford Instruments) para microanálise elementar. Para caracterização eletrotérmica (eletrômetro Keithley 614) as amostras foram polidas e prata foi depositada para formação dos eletrodos após tratamento térmico a 600°C por 20 minutos. Os resultados de caracterização eletrotérmica apresentados adiante representam a média aritmética de seis amostras para cada caso analisado.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 apresenta os difratogramas de raios-X característicos das amostras sinterizadas avaliadas. Para a amostra 8YSZ são identificados os picos característicos da estrutura cúbica tipo fluorita, para a amostra CeTRs os picos são característicos da solução sólida de céria-ítria dopada com praseodímio (0,144 mol) e disprósio (0,346 mol) e para a amostra La₂O₃-Al₂O₃ ocorre a identificação da fase LaAlO₃ com estrutura perovskita romboédrica. Todos os sistemas analisados apresentam boa cristalinidade, embora esta seja menor no caso do sistema La₂O₃-Al₂O₃.

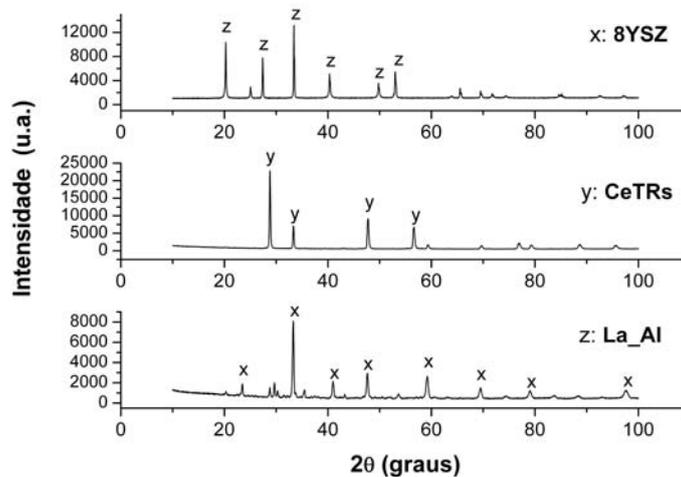


Figura 2. Difratogramas de raios-X dos sistemas eletrólitos cerâmicos estudados.

A Figura 3 mostra os resultados da análise do comportamento de densificação durante a sinterização obtidos a partir dos ensaios de dilatométria para os sistemas de eletrólitos cerâmicos estudados. Essas curvas relacionam as taxas normalizadas de densificação dos sistemas eletrólitos cerâmicos com os respectivos graus de densificação (também em relação às respectivas densidades teóricas).

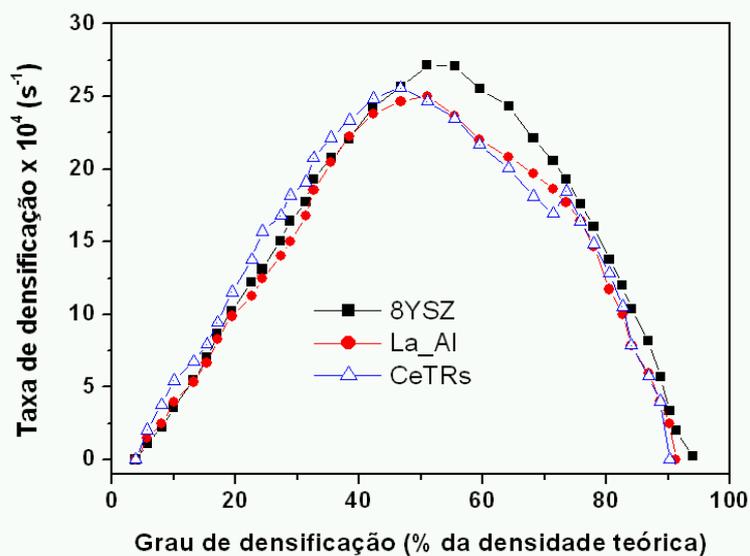


Figura 3. Curvas da taxa de densificação dos sistemas eletrólitos cerâmicos estudados como uma função do grau de densificação (em relação às respectivas densidades teóricas).

A partir dos resultados dos experimentos de dilatométrica, apresentados na Figura 3, nota-se que o sistema 8YSZ apresentou a maior densidade final (grau de densificação da ordem de 94%) ao passo que os sistemas La₂O₃-Al₂O₃ e CeTRs atingiram, respectivamente, 91,2% e 90,2%. Isoladamente e do ponto de vista tecnológico este resultado não é significativo, uma vez que os três sistemas foram sinterizados sob as mesmas condições e não em suas respectivas condições ótimas, nas quais as densidades finais obtidas seriam maiores.^(5,6) Mas, comparativamente, os resultados supracitados e as curvas da Figura 3 mostram que se consegue densificar mais facilmente o sistema 8YSZ quando comparado aos sistemas La₂O₃-Al₂O₃ e CeTRs. De fato, os próprios perfis denotam isto, pois a curva do sistema 8YSZ é mais suave do que àquelas características dos outros dois sistemas cerâmicos, indicando que ao longo do processo térmico o rearranjo das partículas apresenta maior uniformidade espacial. Além disso, o sistema 8YSZ apresenta sua maior taxa normalizada de densificação (cerca de 27,2 s⁻¹) quando o grau de densificação é da ordem de 53-55%, ao passo que para os sistemas La₂O₃-Al₂O₃ e CeTRs essas taxas são obtidas em graus de densificação inferiores (51% e 46,7% respectivamente), embora as taxas normalizadas de densificação sejam apenas ligeiramente inferiores (25,0 s⁻¹ e 25,6 s⁻¹ respectivamente).

Qualitativamente, esses comportamentos indicam que o primeiro estágio da sinterização dos sistemas La₂O₃-Al₂O₃ e CeTRs são caracterizados por maiores energia de ativação e, possivelmente, a densificação desses materiais ganharia se suas sinterizações fossem efetuadas em condições de alta energia (p. ex., em fornos de microondas ou em prensagem isostática a quente). Adicionalmente, verifica-se que para o sistema CeTRs a transição que ocorre entre 71,3% e 73,5% da densidade teórica está relacionada à proximidade do limite de formação de solução sólida (final da região de transição característica da formação de solução sólida) do sistema cerâmico céria-ítria.⁽¹⁶⁾

Os comportamentos associados à densificação durante a sinterização desses materiais se refletem nas microestruturas características dos corpos consolidados obtidos. Com efeito, conforme pode ser observado pelas análises das fotomicrografias apresentadas nas Figuras 4, 5 e 6 os sistemas La₂O₃-Al₂O₃ e CeTRs exibem porosidades consideravelmente maiores que o sistema 8YSZ. Particularmente nas fotomicrografias da Figura 4 identificam-se nítidos contornos de grãos, embora na Figura 4(a) seja possível identificar alguma porosidade inter e intragranular. Já a Figura 4(b) mostra ausência de porosidade e tamanho médio de grão ligeiramente inferior ao característico da Figura 4(a). O espectro EDS mostrado na Figura 4(c) é associado à fotomicrografia da Figura 4(b) e indica, conforme o esperado, apenas a composição química elementar do sistema.

Nas Figuras 5(a) e 5(b) têm-se, respectivamente, fotomicrografias obtidas com elétrons secundários (ES) e com elétrons retroespalhados (ERE) de amostra do sistema La₂O₃-Al₂O₃, indicando maior heterogeneidade microestrutural. De fato, essa observação é complementada pelos resultados da análise por EDS mostrados nas Figuras 5(c), 5(d) e 5(e). Na Figura 5(c) tem-se o espectro EDS global associado à fotomicrografia da Figura 5(b) e nas Figuras 5(d) e 5(e) tem-se, respectivamente, os espectros EDS associados às estruturas aproximadamente cúbicas (pontual, marca X) e à região escura (pontual, marca Y) vistas na Figura 5(b). O espectro EDS característico da região marcada com X evidencia um equilíbrio composicional entre os elementos Sr e Mn (este dois últimos dopantes) com o La em maior proporção, mas o espectro EDS associado à região marcada com Y mostra uma preponderância do Sr em relação a todos os demais elementos. Além disso, o

aspecto da região mais escura da fotomicrografia mostrada na Figura 5(b) indica que a mesma possivelmente é remanescente de uma fase líquida que se formou em temperaturas elevadas durante a sinterização do material.⁽¹⁷⁾ Este comportamento é condizente com o significativo ganho em densificação desse sistema entre 50 e 75% de grau de densificação, num intervalo de taxa de densificação relativamente inferior a aquele característico do sistema 8YSZ.

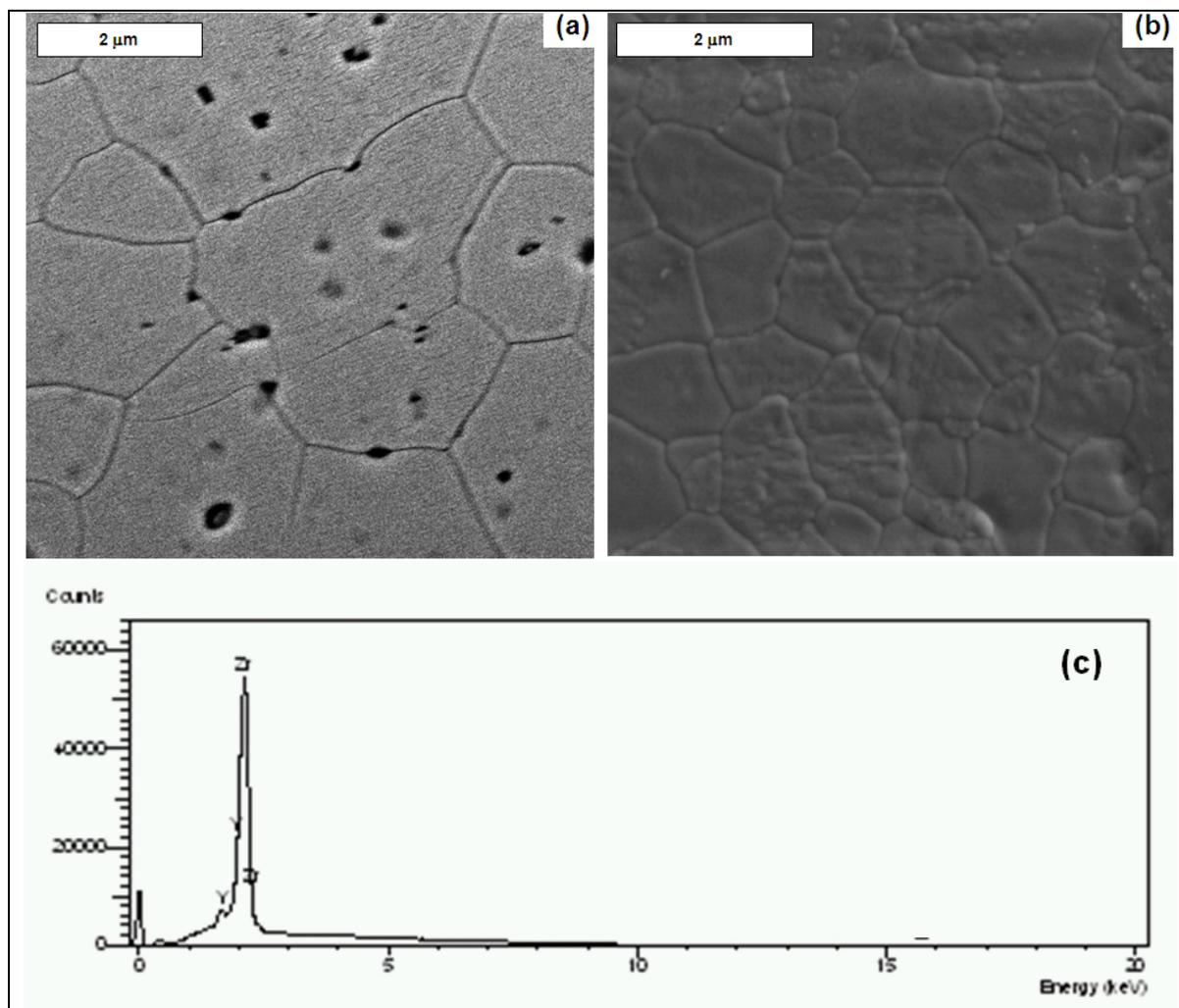


Figura 4. Caracterização microestrutural do sistema 8YSZ: (a) e (b) fotomicrografias obtidas em diferentes estágios de sinterização, (b) corpo consolidado; (c) espectro EDS global característico.

Já a Figura 6 mostra fotomicrografias características do sistema cerâmico CeTRs evidenciando também considerável porosidade intergranular, compatível com a baixa densificação alcançada no teste dilatométrico. O espectro EDS, Figura 6(c) é o esperado para o sistema e a fotomicrografia da Figura 6(b) parece indicar a possibilidade de formação de fase líquida durante a sinterização.

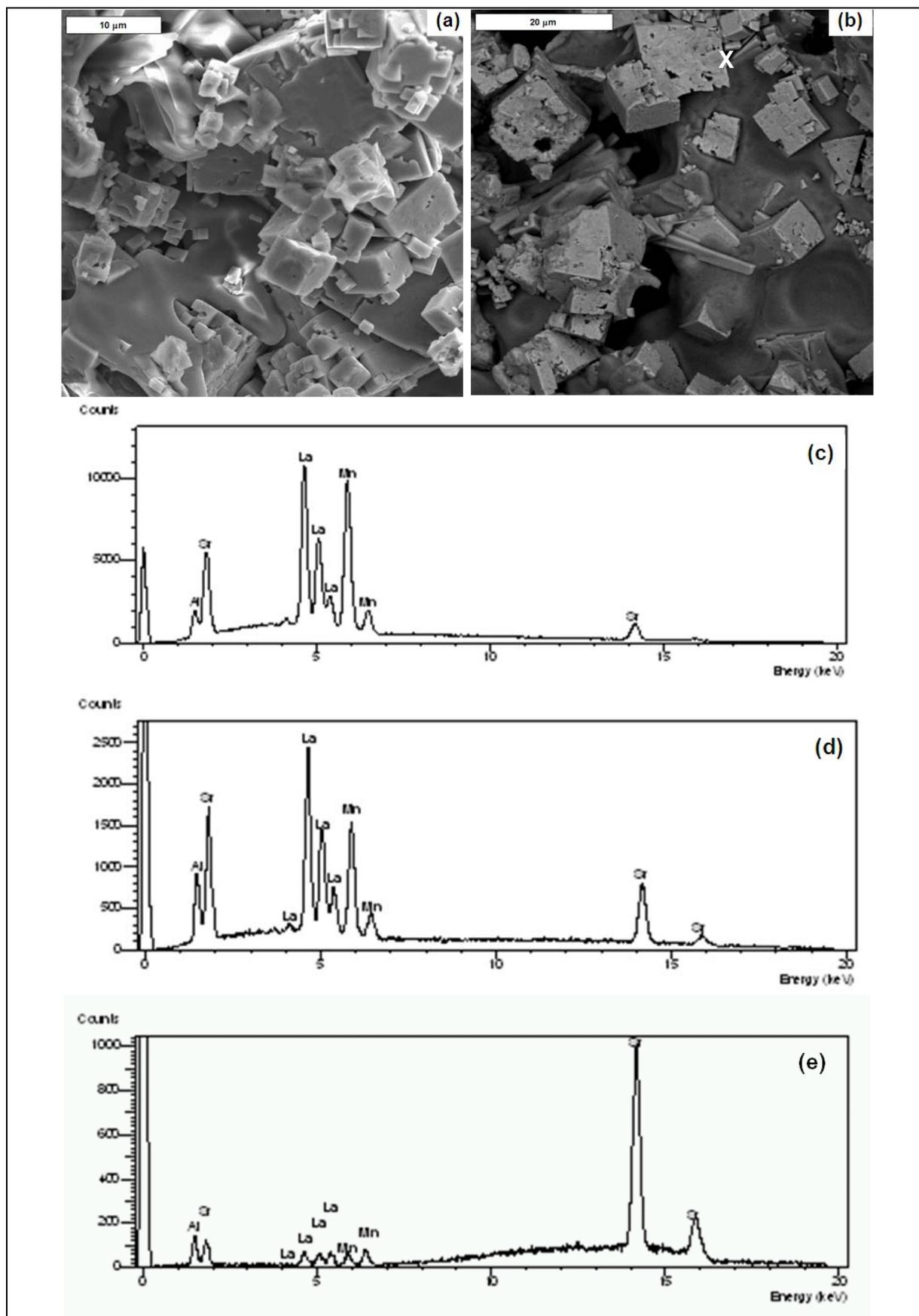


Figura 5. Caracterização microestrutural do sistema La₂Al₃: (a) e (b) fotomicrografias do sistema sinterizado, (a) ES, (b) ERE; espectros EDS: (c) global, (d) região marcada com X (Figura 5b), (e) região marcada com Y (Figura 5b).

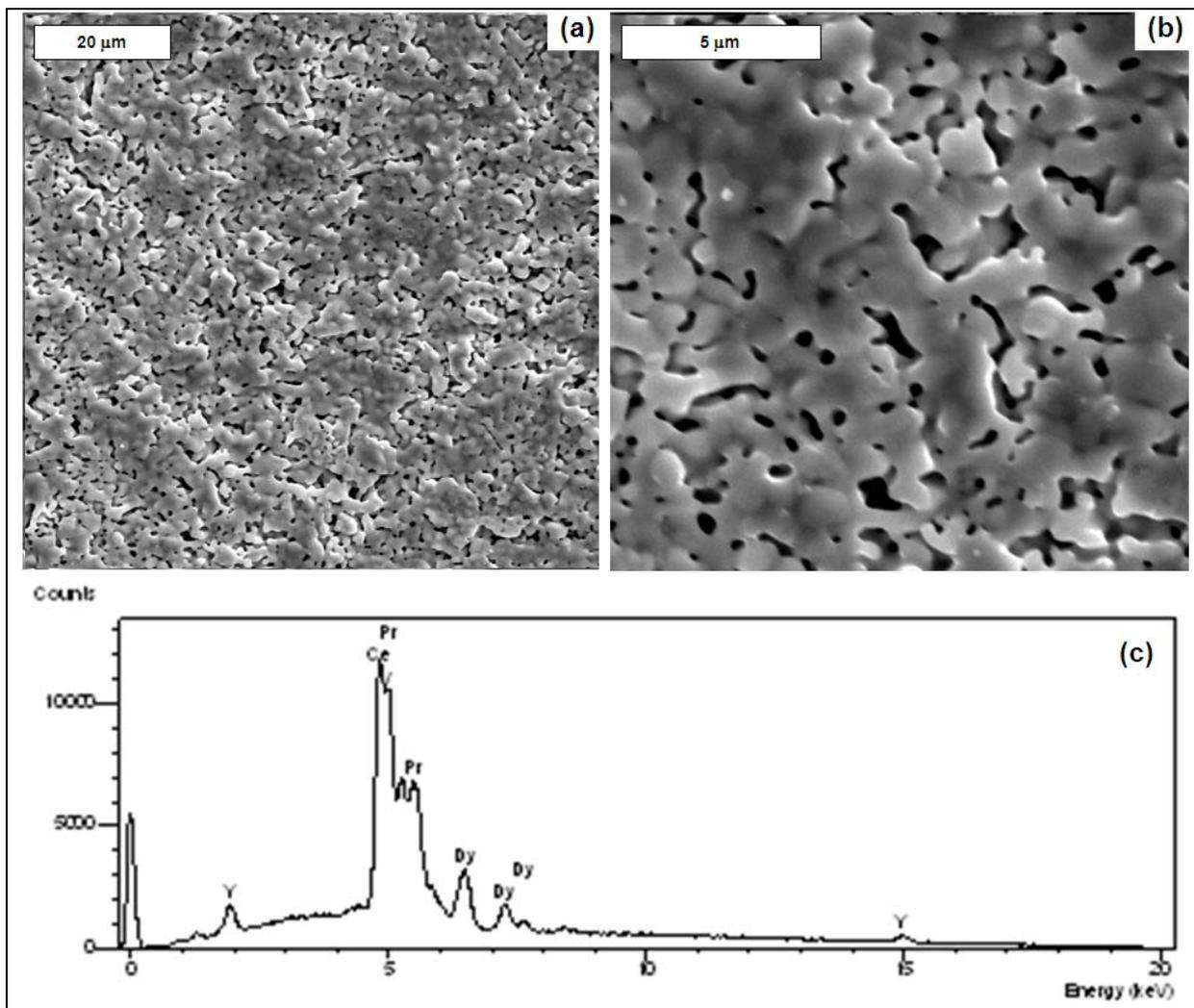


Figura 6. Caracterização microestrutural do sistema CeTRS: (a) e (b) fotomicrografias do sistema sinterizado; (c) espectro EDS global característico.

Os resultados de dilatometria e de avaliação microestrutural apresentados acima se refletem sobre os resultados acerca da condutividade iônica dos eletrólitos cerâmicos estudados, conforme pode ser visto nas Figuras 7 e 8. As amostras preparadas para estes testes foram sinterizadas em diferentes condições de forma a alcançarem valores de densificação comparáveis e que pudessem ser utilizadas nas medições elétricas.

Com base nos resultados da Figura 7 verifica-se que os valores de condutividade iônica para o sistema 8YSZ são praticamente da ordem do dobro dos valores obtidos para o sistema La_Al. Já os valores característicos do sistema CeTRs são intermediários, para baixos graus de densificação, e mais próximos daqueles característicos do sistema La_Al para maiores graus de densificação. Em todos os casos, verifica-se forte dependência da condutividade iônica com relação ao grau de densificação. Como, para aplicações práticas, necessita-se de eletrólitos extremamente densos, verificou-se o comportamento da condutividade iônica dos sistemas cerâmicos avaliados, apresentando densificação da ordem de $99,0 \pm 0,2\%$ da densidade teórica, na faixa de temperatura de 700°C a 1.000°C , que cobre tanto

as CaCOS tradicionais quanto as mais recentes (CaCOS de temperatura intermediária). Nota-se claramente que ao longo de toda a faixa de temperatura os valores de condutividade iônica da 8YSZ são significativamente maiores e que os valores característicos para os sistemas La₂O₃-Al₂O₃ e CeTRs são mais próximos. Estudos de processamento ora em andamento procuram aperfeiçoar estes dois últimos materiais e, conseqüentemente, incrementar suas respectivas condutividades iônicas. Dessa forma, estes materiais permanecem como candidatos para aplicação como eletrólitos de células a combustível de óxido sólido.

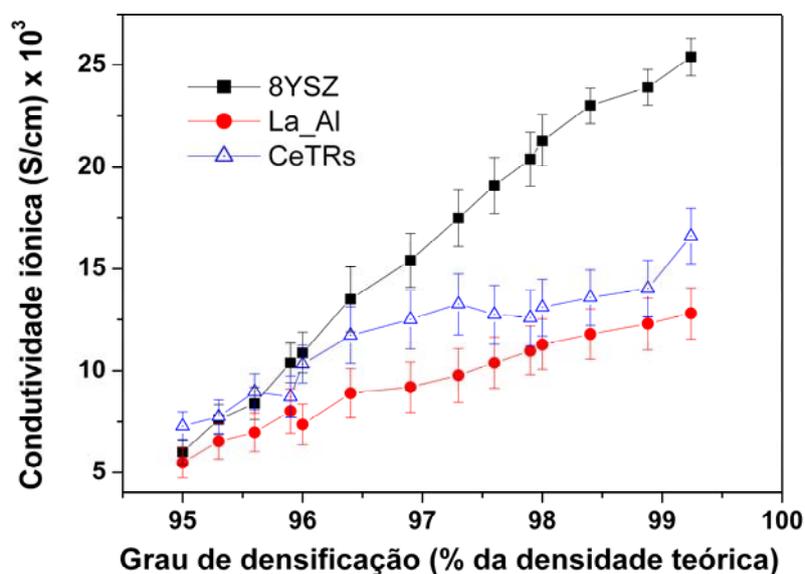


Figura 7. Condutividade iônica em função do grau de densificação dos eletrólitos cerâmicos estudados (medições a 850°C).

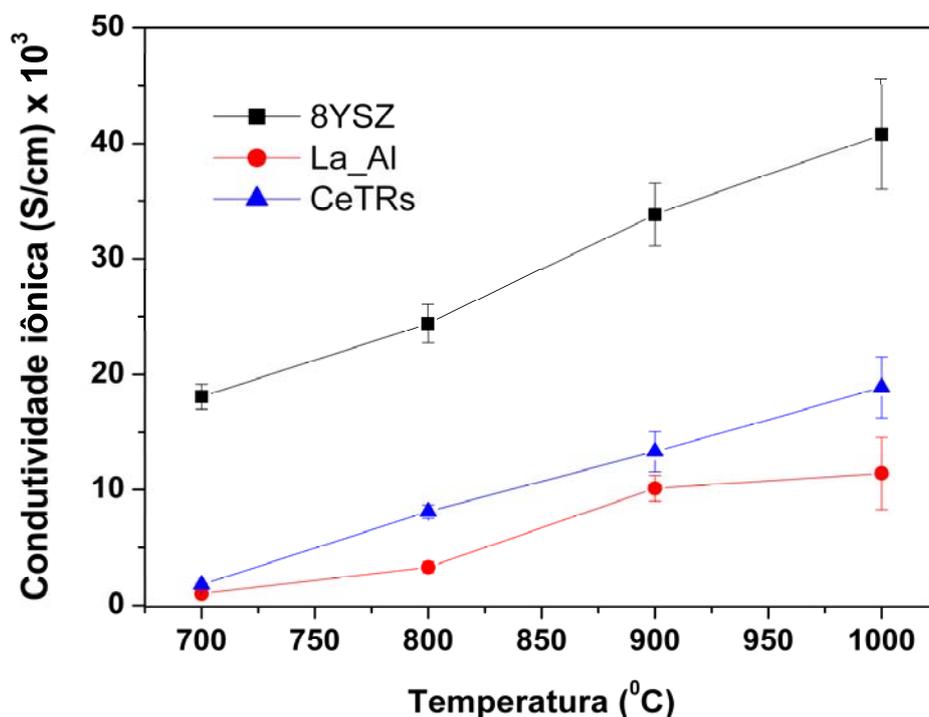


Figura 8. Condutividade iônica dos eletrólitos cerâmicos estudados em função da temperatura na faixa de 700°C a 1.000°C (medições com amostras a 99,0±0,2% da densidade teórica).



4 CONCLUSÕES

A partir de análises microestruturais de três sistemas eletrólitos-cerâmicos, efetuadas por microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de raios-X por dispersão de energia, difração de raios-X e ensaios dilatométricos, bem como da determinação da condutividade iônica em função do grau de densificação e da temperatura, foi possível observar a forte dependência da condutividade iônica em relação à densidade relativa do eletrólito cerâmico e notou-se que a cerâmica de zircônia estabilizada com 8% molar de ítria apresentou resultados significativamente superiores àqueles característicos das cerâmicas à base de céria ou de aluminato de lantânio, o que certamente é reflexo da maior homogeneidade físico-química alcançada pelas cerâmicas à base de zircônia dopada com ítria, na qual a elevada densificação permitiu a observação de nítidos contornos de grãos. Contudo, dessa forma, os outros materiais cerâmico avaliados permanecem como candidatos para aplicação como eletrólito de células a combustível de óxido sólido, uma vez que apresentaram características relevantes, necessitando entretanto de aperfeiçoamentos de processamento que permitam otimizar suas características elétricas.

REFERÊNCIAS

- 1 SERRA, E. T., FURTADO, J. G. M., SOARES, G. F. W., NETO, A. C. Células a combustível: Uma alternativa para geração de energia e sua inserção no mercado brasileiro. CRESEB/CEPEL/ELETOBRAS, Rio de Janeiro, 2006.
- 2 WINCEWICZ, K. C., COOPER, J. S. Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives. **Journal of Power Sources**, 140, p.280-296, 2005.
- 3 KURZWEI, P. HISTORY | Fuel Cells. In: **Encyclopedia of Electrochemical Power Sources**, Londres, Elsevier Applied Science, p. 579-595, 2009.
- 4 MORALES, M., ROA, J.J., CAPDEVILA, X.G., SEGARRA, M. S. Mechanical properties at the nanometer scale of GDC and YSZ used as electrolytes for solid oxide fuel cells. *Acta Materialia*, v. 58, n. 7, p. 2504-2509, 2010.
- 5 KUSNEZOFF, M. FUEL CELLS - SOLID OXIDE FUEL CELLS | Membranes. In: **Encyclopedia of Electrochemical Power Sources**, Londres, Elsevier Applied Science, p. 34-50, 2009.
- 6 SINGHAL, S. C. Zirconia Electrolyte-based Solid Oxide Fuel Cells. In: **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**, Londres, Elsevier Applied Science, p. 9898-9902, 2008.
- 7 SEYDEL, J., BECKER, M., IVERS-TIFFÉE, E. Granular nanocrystalline zirconia electrolyte layers deposited on porous SOFC cathode substrates. **Materials Science and Engineering: B**, v.164, n.1, p. 60-64, 2009.
- 8 Lim, T-H, Park, J-L, Lee, S-B. Fabrication and operation of a 1 kW class anode-supported flat tubular SOFC stack. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.35, n.18, p. 9687-9692, 2010.
- 9 FLÓRIO, D. Z., FONSECA, F. C., MUCCILLO, E. N. S., MUCCILLO, R. Materiais cerâmicos para células a combustível, **Cerâmica**, v. 50, p. 275-290, 2004.
- 10 MINH, N. Q. Solid Oxide Fuel Cell Technology-Features and Applications, **Solid State Ionics**, v. 174. p. 271-277, 2004.
- 11 SINGHAL, S. C., KENDALL, K. High temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications, Oxford, UK: Elsevier Ltd., p. 405, 2003.
- 12 VALLET-REGÍ, M., RAGEL, C.V., RAMÍREZ, J., GONZALEZ-CALBET, J. M. Synthesis of mixed oxides by decomposition of polymeric acids. **Solid State Ionics**, v.63, p. 60-65, 1997.



- 13 SU, H., JOHNSON, D. L. Master Sintering Curve: a practical approach to sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, p. 3211-3217, 1996.
- 14 SU, H., JOHNSON, D. L. Master Sintering Curve. Rational Design and Processing of Advanced Ceramics Workshop, NIST, 1995.
- 15 HANSEN, J. D., RUSIN, R. P., TENG, M-H., JOHNSON, D. L. Combined-stage sintering model. **Journal of the American Ceramic Society**, V. 75, p. 1129-1135, 1992.
- 16 REY, J. F. Q., MUCCILLO, E. N. S. Lattice parameters of yttria-doped ceria solid electrolytes. **Journal of the European Ceramic Society**, v.24, n.6, p. 1287-1290, 2004.
- 17 FU, Q.X., TIETZ, F., LERSCH, P., STÖVER, D. Evaluation of Sr- and Mn-substituted LaAlO₃ as potential SOFC anode materials. **Solid State Ionics**, v. 177, p. 1059-1069, 2006.