

Síntese e caracterização de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ e $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ utilizados como catodo em células a combustível de óxido sólido

(Synthesis and characterization of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ and $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ used as cathode in solid oxide fuel cells)

R. A. Vargas, R. Chiba, M. Andreoli, E. S. M. Seo

Laboratório de Insumos e Componentes - SOFC, Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais - CCTM

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP

Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária, S. Paulo, SP 05508-000

ravargas@ipen.br

Resumo

Na síntese de materiais, muitos desafios estão relacionados com propriedades requeridas, levando pesquisadores a buscarem materiais alternativos que possuam características adequadas para funcionarem como componentes nas células a combustível de óxido sólido. Atualmente, os materiais mais estudados como catodos são os óxidos mistos $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ e $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$. Neste trabalho utilizaram-se como precursores os nitratos dos respectivos elementos químicos. O objetivo é apresentar algumas características físicas, químicas e microestruturais desses materiais, obtidos pela técnica dos citratos. As principais análises utilizadas para caracterização foram: análise termogravimétrica, calorimetria diferencial de varredura, picnometria por gás hélio, fluorescência de raios X, cromatografia de absorção gasosa, distribuição granulométrica por espalhamento laser, adsorção gasosa, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostram que as composições estudadas contem partículas homogêneas com presença de carbono residual, áreas de superfícies específicas adequadas e tamanho médio de partículas inferiores a 1 μm . As propriedades estudadas estão compatíveis com dados da literatura. Conclui-se que os compostos sintetizados possibilitam o estudo e preparação de suspensões cerâmicas para fabricação de filmes finos.

Palavras-chave: célula a combustível de óxido sólido, catodo, técnica dos citratos, LSM, LSCF.

Abstract

In the synthesis of ceramic materials, new challenges are related with the intrinsic properties. Consequently, researchers look for alternative materials with adjusted characteristics for components in solid oxide fuel cells. Currently, the most studied materials as cathode are oxides: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ and $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$. In this work, the nitrates of the respective chemical elements were used as raw materials. The objective of this work is to present the physical, chemical and microstructural characteristics of these materials, prepared by the citrate technique. The main analyses utilized were: thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, gas helium picnometry, X-ray fluorescence spectroscopy, gas adsorption, laser scattering granulometry, X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The results show that the studied compositions present homogeneous particles with little residual carbon, suitable specific surface area and particle size less than 1 μm . The studied properties are compatible with literature information. The main results show that the composition synthesized by the citrate technique may be useful for preparing ceramic suspensions for thin films.

Keywords: solid oxide fuel cell, cathode, citrate technique, LSM, LSCF.

INTRODUÇÃO

A célula a combustível CaC (Fuel Cell: FC) é um dispositivo eletroquímico que converte diretamente a energia química fornecida por um combustível (idealmente o vetor energético hidrogênio) e por um oxidante (geralmente o oxigênio do ar) em energia elétrica e vapor de água. Este vapor de água fornece energia térmica (calor) para diversas finalidades, inclusive para gerar mais energia elétrica, através do processo de co-geração. As CaCs possuem a eficiência termodinâmica não limitada pelo ciclo de Carnot e são sistemas extremamente silenciosos e sem aparente

agressão ao meio ambiente, se comparados com os processos convencionais de geração de energia elétrica. Essa vantagem depende, entretanto, de como os combustíveis que serão utilizados podem ser reformados para produzir hidrogênio (H_2) e dióxido de carbono (CO_2) [1].

Cada célula unitária de uma CaC tem três componentes básicos: o anodo, o eletrólito e o catodo [1]. Estes componentes podem ser fabricados com diversos materiais, tais como cerâmicos, metálicos, poliméricos e compósitos. Neste cenário, os materiais cerâmicos têm sido amplamente estudados para utilização em CaCs, principalmente na Célula a Combustível de Óxido Sólido: CaCOS (*Solid Oxide Fuel*

Cell: SOFC) [2, 3].

Atualmente a CaCOS apresenta duas variações em função de sua temperatura de operação: a Célula a Combustível de Óxido Sólido de Temperatura Alta: CaCOS-TA (*High Temperature Solid Oxide Fuel Cell: HTSOFC*) que opera entre 800 °C e 1000 °C, e a Célula a Combustível de Óxido Sólido de Temperatura Intermediária: CaCOS-TI (*Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell: ITSOFC*) que opera entre 600 °C e 800 °C [4]. Esta classificação se deve principalmente aos desafios encontrados nas propriedades físicas, químicas, térmicas, elétricas e microestruturais dos componentes constituintes em altas temperaturas de operação. Neste sentido, continuam diversos trabalhos de pesquisa e desenvolvimento em busca de materiais compatíveis para operacionalizar dispositivos em altas temperaturas, bem como na busca de materiais, que possuam características adequadas ao uso em temperaturas inferiores a 800 °C [4, 5].

Os materiais cerâmicos utilizados nas CaCOS possuem estruturas similares às estruturas perovskitas (ABO_3), mas que devem ser denominadas pseudo-perovskitas, pois é a denominação utilizada para representar a estrutura perovskita com grau de distorção [5, 6].

Dentro do contexto apresentado, o óxido misto $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$ (LSM) possui estrutura do tipo pseudo-perovskita, onde A e B são terras raras (La) e metal de transição (Mn), respectivamente. O LSM é um condutor com alta condutividade de íons de oxigênio (O^{2-}) e com boa propriedade eletrônica, operando em temperaturas acima de 800 °C [6]. Analogamente ao LSM, o óxido misto $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (LSCF), também é um material de estrutura do tipo pseudo-perovskita e seu grande interesse deve-se principalmente à sua propriedade de condutividade mista iônica e eletrônica [7, 8]. O LSCF tem sido um excelente candidato como condutor da CaCOS-TI pois, se sintetizado adequadamente, possui uma microestrutura com porosidade controlada para permeação do gás oxidante, homogênea distribuição granulométrica entre as partículas, além de compatibilidade química e térmica com os demais

componentes da célula [7, 8].

Atualmente, os óxidos mistos de LSM e LSCF são considerados o “estado da arte” como catodos das CaCOS-TA e CaCOS-TI, respectivamente. A importância de estudar estes materiais é de grande relevância, pois as CaCs são consideradas como um dos mais promissores dispositivos geradores de energia elétrica, dentro de um mundo cada vez mais preocupado com a produção de energia de uma forma mais limpa, segura, economicamente independente e com mínimo impacto ambiental e à saúde humana [1, 2].

Dentre as diferentes rotas de obtenção para os óxidos em estudo destaca-se a técnica dos citratos [6], derivada da patente de Pechini, e que vem sendo amplamente adotada na obtenção de materiais com propriedades desejadas para posterior deposição em substratos cerâmicos [6]. Por este motivo neste trabalho utilizou-se esta técnica para obtenção de pós dos materiais de interesse.

De acordo com estas considerações, o objetivo principal é a preparação e as caracterizações física, química e microestrutural dos pós de LSM, comumente utilizado na CaCOS-TA e de LSCF, crescentemente utilizado na CaCOS-TI, com características adequadas para preparação de suspensões cerâmicas e posterior estudo de conformação na forma de filmes finos sobre os eletrólitos sólidos. Pretende-se que as informações contidas neste trabalho contribuam na literatura técnica relativa a estes dois materiais, especificamente sobre as características físicas, químicas e microestruturais de seus particulados.

EXPERIMENTAL

Síntese dos pós dos catodos de LSM e LSCF

Os pós de LSM e LSCF foram obtidos a partir de soluções que foram preparadas de acordo com a técnica dos citratos (Fig. 1). Para os dois casos foram utilizados nitratos grau reagente de pureza (Aldrich).

Para o $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$, a técnica dos citratos consiste inicialmente na mistura dos nitratos de lantânio, estrôncio

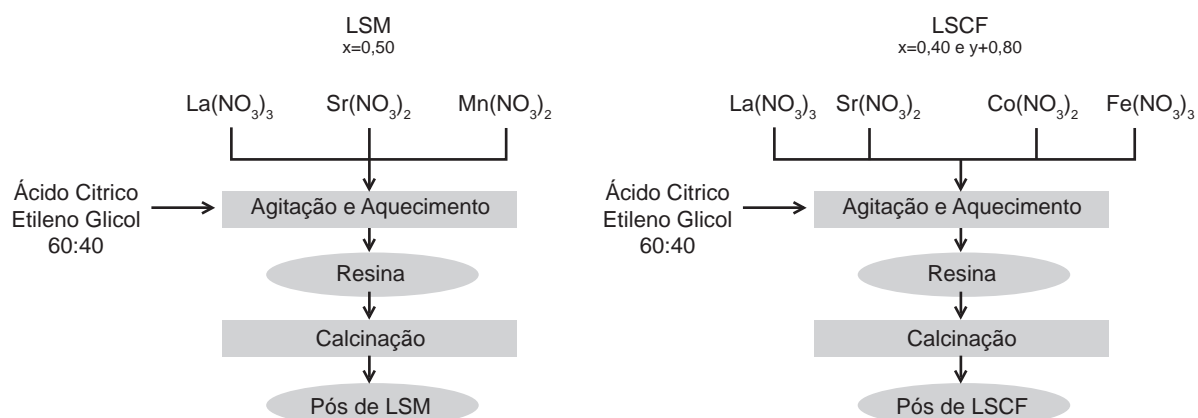


Figura 1: Fluxogramas representativos das sínteses do LSM e do LSCF.
[Figure 1: Schematic flowchart of LSM and LSCF synthesis.]

e manganês nas proporções requeridas, sendo dissolvidos individualmente em água destilada. O ácido cítrico e o etileno glicol na proporção 60:40 em peso foram misturados e mantidos sob agitação e aquecimento a 60 °C. As soluções individuais de cada precursor são adicionadas à solução de ácido cítrico mais etileno glicol sob agitação e aquecimento à temperatura entre 80 °C e 110 °C. Nesta fase a água é evaporada até a obtenção de um líquido viscoso (gel). O nitrato na forma de NO_2^- é inicialmente evaporado, ocorrendo a poliesterificação e distribuindo os cátions ao longo da cadeia orgânica. A etapa seguinte consiste na evaporação do nitrato residual e transformação da resina em pós de LSM, calcinando o material resinoso a 300 °C por 4 h e posteriormente a 1100 °C por 4 h para uma síntese completa e eliminação do carbono [6].

Para o $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, analogamente ao LSM, o experimento consistiu no uso dos precursores a base de nitratos, dissolvidos individualmente em água destilada a 100 °C, sob agitação. Depois da completa dissolução dos sais as quantidades acima citadas de ácido cítrico e etileno glicol foram utilizados como complexantes. Após neutralização com hidróxido de amônio, a solução foi aquecida a 100 °C tornando-a viscosa devido à liberação de água e componentes voláteis. Seguiu-se a etapa de poliesterificação e calcinação a 800 °C por 4 h e posteriormente a 1000 °C por 4 h para eliminação do carbono [9].

Os pós foram caracterizados empregando-se diversas técnicas com o objetivo de analisar algumas propriedades físicas, químicas e microestruturais.

Caracterizações dos pós de LSM e LSCF

Os pós dos materiais foram caracterizados empregando as seguintes técnicas e seus respectivos equipamentos: Na análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC), determinou-se o comportamento térmico dos materiais em função da temperatura (Setaram modelo Labsys). Na análise termogravimétrica (TGA), determinou-se a variação de massa, expressa em função da temperatura (Setaram modelo Labsys). O material de referência utilizado foi alumina, com taxa de aquecimento 10 °C/min em fluxo de ar sintético. Na análise de picnometria por gás hélio foi determinada a densidade em um picnômetro Micromeritics modelo 1130. Na espectrometria por fluorescência de raios X (FRX) determinou-se a composição química utilizando um espectrômetro Shimadzu modelo EDX900HS. Na análise por cromatografia de absorção gasosa, o teor de carbono residual foi determinado em um equipamento Leco modelo CS400. Na análise granulométrica por espalhamento laser determinou-se os diâmetros médios de partículas e a distribuição de tamanho de partículas em um granulômetro Cilas modelo 1064. Na análise de adsorção gasosa, determinou-se a área de superfície específica em um analisador Micromeritics modelo ASAP2010. Através da análise por difração de raios X (DRX) foram feitas as identificações das fases cristalinas e a verificações das estruturas cristalinas, em um difratômetro Rigaku modelo Multiflex. As amostras foram analisadas

com radiação $\text{CuK}\alpha$ na faixa angular de 2θ entre 20° e 80° com um passo de varredura 0,02°. Na análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) identificou-se a morfologia dos pós em um microscópio eletrônico de varredura Philips modelo XL30.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tanto para o LSM como para o LSCF foram feitas análise termogravimétrica e calorimetria diferencial de varredura. Partiu-se da amostra LSM constituída de resina após secagem a 90 °C. Os resultados apresentados na Fig. 2a mostram o processo de decomposição térmica em duas regiões distintas para temperaturas de até 1000 °C: de 25 °C a 190 °C não há variação considerável de perda de massa. Nesta faixa de temperatura, observa-se uma ligeira perda de massa de vapor de água e início da liberação de íons NO_2^- ; de 190 °C a 510 °C ocorreu uma grande perda em massa pela liberação de íons NO_2^- e de carbono na forma de CO_2 . Nessa fase há formação de resina composta de La, Sr, Mn, C, H e O; de 510 °C a 630 °C ocorreu uma pequena perda em massa resultante da quebra da resina e liberação do carbono na forma de CO_2 ; a partir de 630 °C o composto mostrou-se praticamente estável.

A análise DSC para o LSM, Fig. 2b, foi conduzida sob atmosfera de argônio. Os dois picos endotérmicos entre 300 °C e 400 °C estão associados com a liberação de moléculas de água estrutural e traços de íons nitrato, ocorrendo a decomposição da resina.

Para a amostra de LSCF também foram realizadas análises para avaliar o comportamento térmico da resina. As curvas ATG, apresentadas na Fig. 3a e DSC, apresentada na Fig. 3b, permitem diferenciar quatro etapas distintas de decomposição térmica. Partindo-se de uma massa inicial do composto, a curva termogravimétrica revela as seguintes etapas de decomposição: entre 25 °C e 150 °C existe uma relativa perda de massa devida à liberação de moléculas de água estrutural e traços de íons nitrato; entre 150 °C e 380 °C ocorre a liberação de água e de íons nitrato. Nesta fase ocorre a formação da resina de coloração “marrom avermelhada” composta de La, Co, Fe e C; entre 350 °C e 480 °C ocorre pequena perda de massa resultante da decomposição do composto SrCO_3 . A perda de massa nesta faixa de temperatura é devida à decomposição do SrCO_3 [10]; entre 480 °C e 850 °C ocorre perda de massa da decomposição total da resina com a liberação do carbono. A análise de DSC, Fig. 3b, foi conduzida sob atmosfera de argônio. Os dois picos endotérmicos entre 100 °C e 125 °C estão associados com a liberação de moléculas de água e traços de íons nitrato. Um pico endotérmico menos acentuado, a 150 °C, está relacionado com a liberação da água estrutural e de íons nitrato. A 275 °C a endotermia é observada devido à decomposição da resina e a 360 °C, conforme os resultados de ATG, a reação é endotérmica devido à decomposição do SrCO_3 .

Na análise de picnometria por gás hélio foi determinada a densidade (Tabela I) para as amostras de LSM e LSCF.

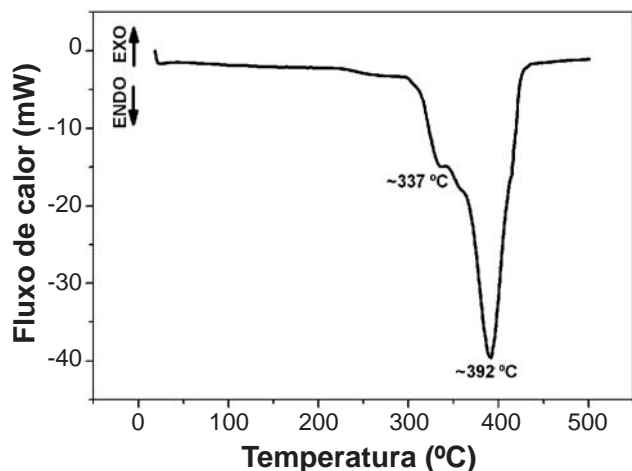
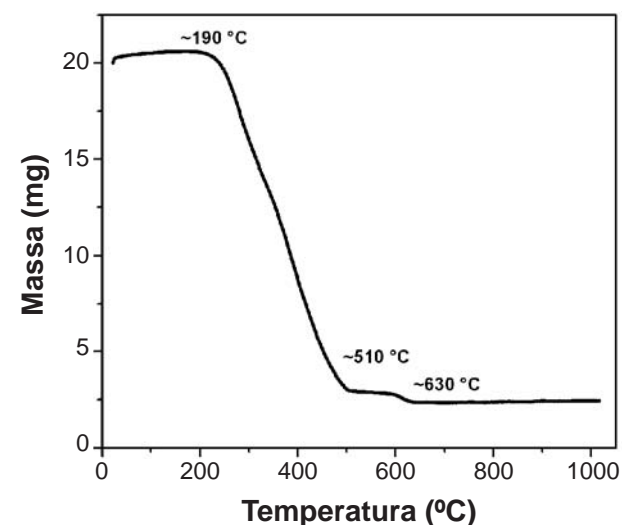


Figura 2: Curvas ATG (a) e DSC (b) para a amostra de LSM.
[Figure 2: TGA (a) and DSC (b) curves of the LSM sample.]

Os valores obtidos são comparáveis aos da literatura para as mesmas condições de síntese [11]. Para os pós de LSM o valor obtido experimentalmente corresponde a 99,0% da densidade teórica e para os pós de LSCF a 95,4%. As densidades teóricas foram obtidas a partir dos arquivos JCPDS.

Na análise de espectrometria de fluorescência de raios X foi determinada a estequiometria dos elementos constituintes (Tabela II). Através da FRX pode-se concluir que a estequiometria real ficou relativamente próxima à teórica; entretanto, houve uma perda estequiométrica em relação ao lantânio para o LSM e de lantânio e ferro para o LSCF, provavelmente devido à segregação dos mesmos durante a síntese.

Para a análise do carbono residual nas amostras, proveniente da adição de ácido cítrico e etileno glicol, utilizou-se a técnica de cromatografia de adsorção gasosa e um analisador Leco. As quantidades de carbono residual contidas nas amostras LSM e LSCF após as etapas de

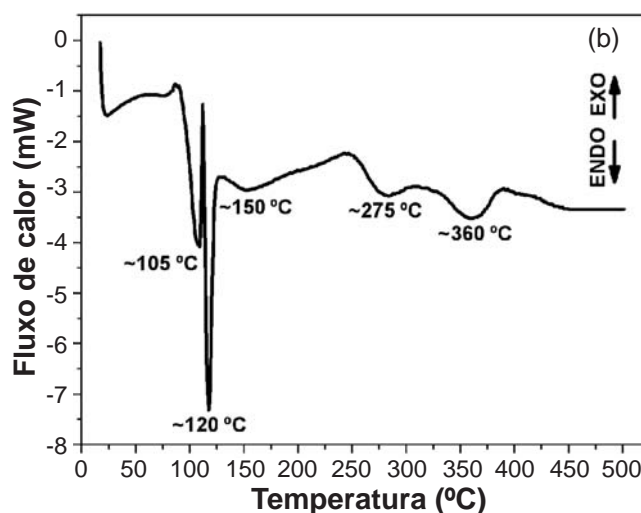
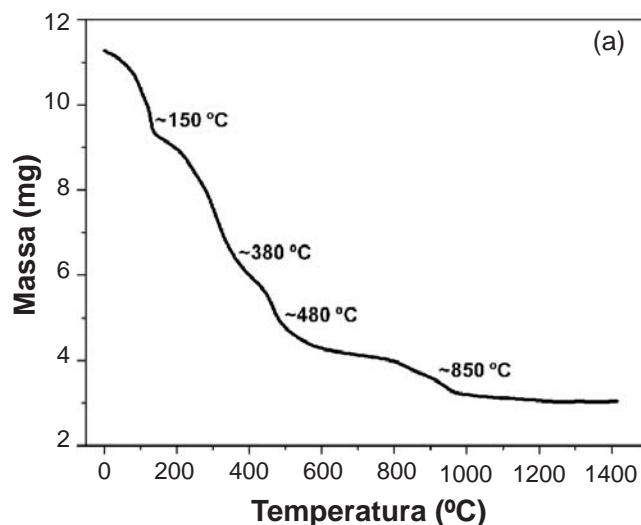


Figura 3: Curvas ATG (a) e DSC (b) para a amostra de LSCF.
[Figure 3:- TGA (a) and DSC (b) curves of the LSCF sample.]

calcinação são mostrados na Tabela III.

Temperaturas superiores a 1000 °C são necessárias para remover o carbono, pois em temperaturas mais baixas de calcinação, observa-se à presença de carbono na forma de carbonatos ou carbono livre resultante da decomposição dos citratos [12]. As condições adotadas no trabalho são adequadas para síntese desses materiais com baixo teor de carbono.

Tabela I - Densidade picnométrica das amostras LSM e LSCF.

[Table I - Picnometric density of LSM and LSCF.]

Amostras	Densidade Teórica (g/cm ³)	Densidade Picnométrica (g/cm ³)
LSM	6,08	6,02 ± 0,01
LSCF	6,52	6,22 ± 0,01

Tabela II - Composição química obtida por FRX.

[Table II - Chemical composition obtained by XRF analysis.]

Amostras	Composição teórica	Elementos (% em massa)	Composição sintetizada
LSM	$\text{La}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{MnO}_{3\pm\delta}$	La = $30,20 \pm 0,10$ Sr = $23,70 \pm 0,05$ MnO = $46,10 \pm 0,10$	$\text{La}_{0,44}\text{Sr}_{0,56}\text{MnO}_{3\pm\delta}$
LSCF	$\text{La}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{Co}_{0,20}\text{Fe}_{0,80}\text{O}_{3-\delta}$	La = $12,03 \pm 0,05$ Sr = $6,44 \pm 0,01$ Co = $2,90 \pm 0,01$ Fe = $6,34 \pm 0,02$ O = $72,29 \pm 0,01$	$\text{La}_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{Co}_{0,30}\text{Fe}_{0,70}\text{O}_{3-\delta}$

Tabela III - Quantidade de carbono nas amostras LSM e LSCF.

[Table III - Carbon content of LSM and LSCF.]

Amostras	Carbono após calcinação (%)	Carbono após calcinação (ppm)
LSM	$0,0094 \pm 0,0001$	94 ± 1
LSCF	$0,0025 \pm 0,0001$	25 ± 1

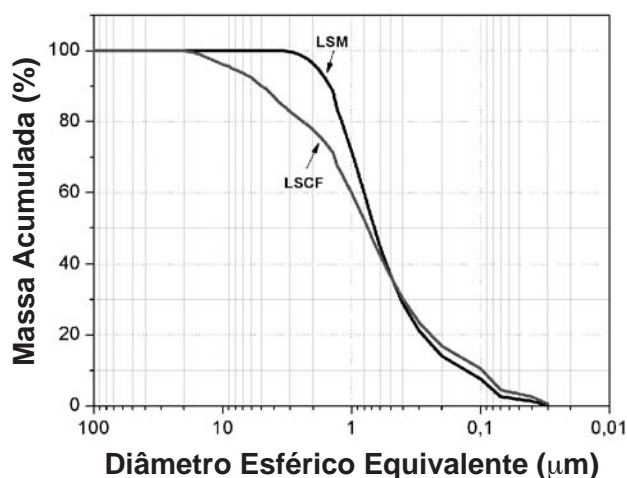


Figura 4: Curva de distribuição granulométrica dos pós de LSM e de LSCF

[Figure 4: Particle size distribution of LSM and LSCF powders.]

O teor de carbono se encontra ligeiramente abaixo do encontrado para as mesmas temperaturas estudadas [12].

Na análise granulométrica por espalhamento de feixe de laser é determinado o diâmetro médio equivalente por massa acumulada, como mostra a Fig. 4. Os resultados

obtidos mostram que para a amostra LSM o diâmetro médio é de $\sim 0,88 \mu\text{m}$ e para o LSCF é de $\sim 0,95 \mu\text{m}$. A análise da Fig. 4 mostra que abaixo de $1 \mu\text{m}$ a distribuição de tamanho de partículas é aproximadamente a mesma para os dois materiais e, acima de $1 \mu\text{m}$ o LSCF apresenta uma melhor distribuição de tamanho médio de partículas em relação à amostra de LSM. Os valores obtidos experimentalmente são adequados ao processamento cerâmico desses materiais para aplicação como componentes em CaCO₃ [13].

Na análise de adsorção gasosa determinaram-se os valores da área superficial específica. Os pós de LSM e de LSCF para esta análise foram moídos por 4 h e peneirados para desaglomeração de particulados. O diâmetro médio de partículas foi calculado a partir dos valores da área superficial específica e da densidade teórica. Os resultados são apresentados na Tabela IV. Os valores estão dentro de uma ampla faixa encontrada na literatura, inclusive para materiais comerciais, e variam entre 2 e 8 m²/g.

A Fig. 5 apresenta os difratogramas de raios X para LSM e LSCF.

O difratograma de raios X da amostra de LSM, Fig. 5a, mostra a formação da estrutura cristalina tetragonal e o da amostra de LSCF, Fig. 5b, mostra a formação da estrutura cristalina romboédrica, de acordo com os arquivos JCPDS. Para a amostra LSM utilizou-se o arquivo 89-0786 e para o LSCF o 48-0124. Verifica-se a formação das fases desejadas, sendo que os índices de Miller foram obtidos comparando informações dos arquivos com dados da literatura [14, 15].

Tabela IV - Área de superfície específica das amostras LSM e LSCF.

[Table IV - Specific surface area of LSM and LSCF.]

Amostras	S (m ² /g)	D _{médio} (µm)	D _{médio} (nm)
LSM	$3,32 \pm 0,02$	0,30	300
LSCF	$4,43 \pm 0,02$	0,21	210

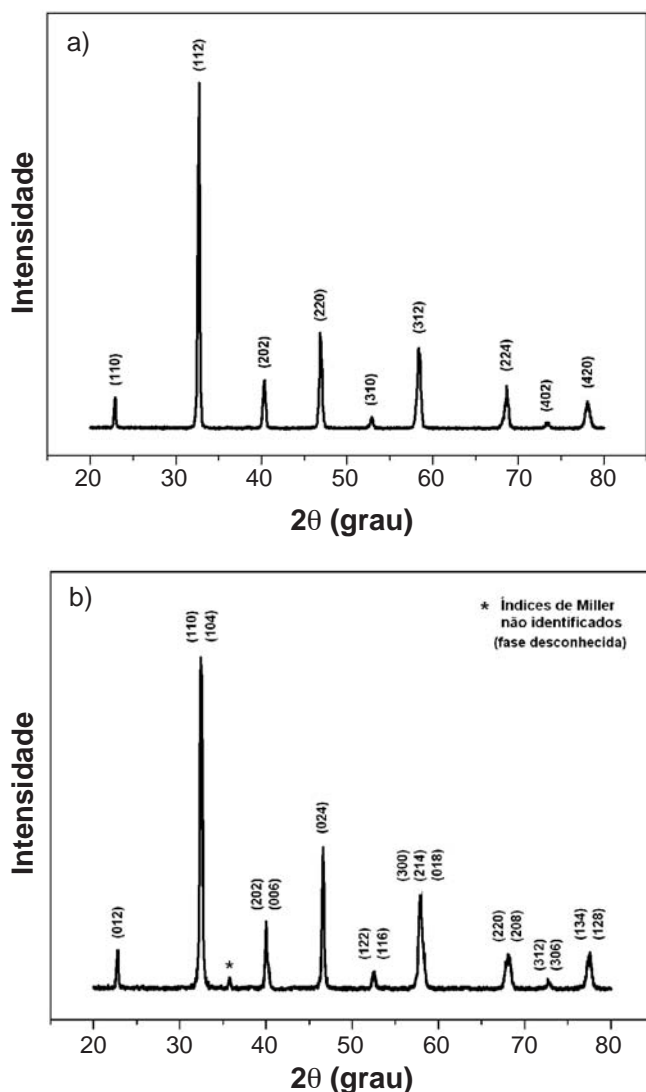


Figura 5: Difratogramas de raios X das amostras de LSM (a) e LSCF (b).

[Figure 5: X-ray diffraction patterns of LSM (a) and LSCF (b) powders.]

Na análise de microscopia eletrônica de varredura é observada a morfologia das partículas dos pós de LSM e LSCF obtidos após a etapa de calcinação. As Figs. 6a e 6b apresentam as micrografias dos pós de LSM e LSCF, respectivamente.

As micrografias mostram nitidamente a homogeneidade dos aglomerados de partículas e que o tamanho médio de muitos desses aglomerados é inferior a $1\ \mu\text{m}$. Comparando esses resultados com os valores de diâmetros médios de partículas encontrados pela distribuição granulométrica, verificam-se visualmente os resultados obtidos de tamanho médio de partícula e de distribuição de tamanho de particulados.

CONCLUSÕES

A técnica dos citratos é adequada para a preparação de

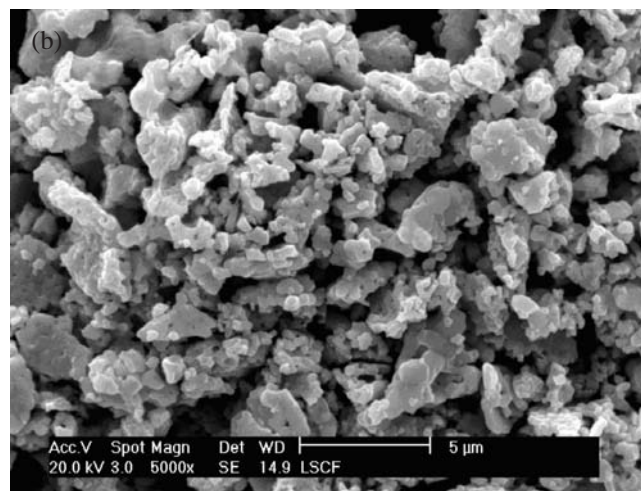
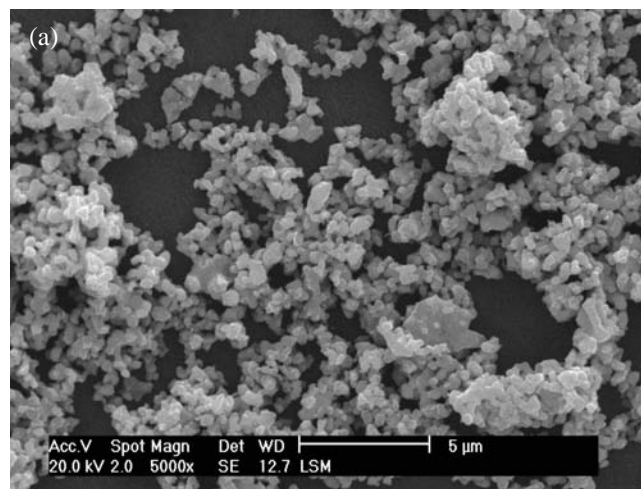


Figura 6: Micrografias obtidas por MEV dos pós de LSM (a) e de LSCF (b).

[Figure 6: Scanning electron microscopy micrographs of LSM (a) and LSCF (b) powders.]

particulados homogêneos com boa distribuição de tamanho de partículas e com diâmetros médios inferiores a $1\ \mu\text{m}$. A calcinação foi adequada para remoção da maioria do carbono existente durante a síntese, mas não suficiente para a remoção completa do carbono residual, principalmente para a amostra de LSM. Os resultados das análises térmicas permitiram observar que a formação dos compostos estequiométricos estáveis se inicia a temperaturas acima de $630\ ^\circ\text{C}$ para o LSM e $1000\ ^\circ\text{C}$ para o LSCF. Os resultados obtidos na análise granulométrica por espalhamento de feixe de laser comprovam que os tamanhos médios de partículas são inferiores a $1\ \mu\text{m}$. Os resultados de difração de raios X mostram que com uma calcinação em $\sim 1100\ ^\circ\text{C}$ para LSM e $\sim 1000\ ^\circ\text{C}$ para LSCF por 4 h com precursores à base de nitrato forma-se a estrutura pseudo-perovskita tetragonal para o LSM e pseudo-perovskita ortorrômbica para o LSCF.

Para a obtenção dos pós de LSM e de LSCF, os resultados

deste trabalho demonstram que a técnica dos citratos produz pós com propriedades adequadas para preparação de suspensões com a finalidade de estudar a estabilidade dessas suspensões para conformação em filmes finos. O controle cuidadoso da homogeneidade das partículas dos pós de LSM e LSCF obtidos pela técnica dos citratos pode possibilitar um melhor desempenho na etapa de processamento para a preparação de suspensões cerâmicas.

AGRADECIMENTOS

A todos os profissionais e colegas do CCTM e do CQMA do IPEN pelas análises. Ao CNPq, ao CTenerg (Fundo Setorial de Energia) e à Rede PaCOS (Rede de Pilhas a Combustível de Óxido Sólido) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] K. Kordesch, G. Simader, Fuel Cells and their Applications, 1st Ed., New York, EUA (1996).
- [2] N. Q. Minh, Solid State Ionics **174**, 1-4 (2004) 271.
- [3] S. C. Singhal, Solid State Ionics **135**, 1-4 (2000) 305.
- [4] J. P. P. Huijsmans, F. P. F. Van Berkel, G. M. Christie, J. Power Sources **71**, 1-2 (1998) 107.
- [5] K. Choy, W. Bai, S. Charojrochkul, B. C. H. Steele, J. Power Sources **71**, 1-2 (1998) 361.
- [6] R. Chiba, R. A. Vargas, M. Andreoli, E. S. M. Seo, Anais do 52^o Cong. Bras. Ceram., Florianópolis, SC (2008) 02-040.
- [7] S. Wang, M. Katsuki, M. Dokiya, T. Tashimoto, Solid State Ionics **159**, 1-2 (2003) 71.
- [8] L. Qiu, T. Ichikawa, A. Hirano, N. Imanishi, Y. Takeda, Solid State Ionics **158**, 1-2 (2003) 55.
- [9] D. Waller, J. A. Lane, J. A. Kilner, B. C. H. Steele. Solid State Ionics **86-88** (1996) 768.
- [10] W. Jin, S. Li, P. Huang, N. Xu, J. Shi, J. Membrane Sci. **170**, 1 (2000) 9.
- [11] P. A. Lessing, Am. Ceram. Soc. Bull. **68**, 5 (1989) 1002.
- [12] M. S. G. Baythoun, F. R. Sale, J. Mater. Sci. **17** (1982) 2757.
- [13] E. Schuller, R. VaBen, D. Stover, Adv. Eng. Mater. **9** (2002) 660.
- [14] B. M. Nagabhushana, R. P. S.-Chakradhar, K. P. Ramesh, C. S. Akumara, G. T. Chandrappa, Mater. Res. Bull. **41** (2006) 1738.
- [15] L. Sun, M. F.-Perreault, G. Brisard, J. New Mater. Electrochem. Syst. **7** (2004) 249.
(Rec. 10/03/2008, Rev. 01/08/2008, Ac. 15/08/2008)