A importância da camada funcional em meia células catódicas para pilhas PaCOS

Belardi, Rose-Marie¹; Domingues, Rosana Zacarias¹; Matencio, Túlio¹; Brant, Márcia Caldeira¹

¹Laboratório de Materiais e Pilhas a Combustível (LaMPaC) – Departamento de Química / Instituto de Ciências Exatas / UFMG

Av. Antônio Carlos, 6627 - 31270-901, Pampulha, Belo Horizonte-MG.

e-mail: roselbelardi@yahoo.com.br, rosanazd@ufmg.br, tmatencio@ufmg.br, mcbrant@terra.com.br

RESUMO

O grande desafio para se melhorar o desenvolvimento de pilhas a combustível de óxido sólido (PACOS) é diminuir as resistências de polarização ôhmica e de polarização de concentração, sobretudo no catodo. Uma alternativa efetiva é a introdução de uma camada catódica funcional entre o eletrólito e o catodo convencional. Esta camada funcional é um compósito constituído pelos materiais de eletrólito e catodo que neste caso são a zircônia estabilizada com ítria (ZEI) e a manganita de lantânio e estrôncio (MSL). Esta camada melhora o contato entre o catodo e o eletrólito diminuindo a resistência ôhmica de polarização de concentração devido ao aumento do número de pontos de contato triplo (PCT) no volume do material.

Neste trabalho, duas meias células foram preparadas: a primeira é constituída por um filme catódico funcional (50% p/p) e a camada coletora de corrente depositados sobre uma pastilha de ZEI. A segunda meia célula é composta apenas pela camada catódica de MSL também depositada sobre a pastilha de ZEI.

O estudo elétrico foi realizado por espectroscopia de impedância na faixa de temperatura entre 700 e 900 °C. As resistências das amostras diminuíram com o aumento da temperatura e, foi observado que a meia célula que possuía o catodo funcional apresentou menores resistências elétricas. Após tratamento térmico a 750°C por 3 dias foi verificado que a amostra sem a camada funcional apresentou um semicírculo adicional no diagrama de impedância caracterizado como uma resistência devida a baixa aderência eletrólito/catodo. Este fenômeno foi confirmado por imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Palavras-chaves: MLS, Espectroscopia de impedância, catodo funcional.

The importance of the functional layer in SOFC half cathodic cell

ABSTRACT

The greatest challenge to improve SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) development is to decrease polarization and ohmic concentration resistances mainly for the cathode. One effective alternative is the introduction of a functional cathode layer between the electrolyte and the conventional cathode. This functional cathode layer is a composite constituted by the electrolyte and cathode materials, in this case, yttria stabilized zirconia (YSZ) and lanthanum doped strontium (LSM). This layer improves the contact between the cathode and the electrolyte decreasing the ohmic concentration polarization due to the increasing of triple contact points (TPB) in the bulk concentration.

In this work, two half cells were prepared: the first one is constituted by a functional cathode film (50% in weight), and a collecting current layer (LSM) both deposited on a YSZ pellet. The second half cell is composed by a LSM cathode layer deposited on the YSZ Tosoh pellet.

The electric study has been realized by Impedance Spectroscopy varying the temperature from 700 to 900 °C. The two half cells resistance decreased with increasing the temperature, and it has noted that the half cell with the functional cathode layer presented the lowest resistance. After annealing at 750 °C for 3 days, the sample without the functional cathode layer presented additional half circles in IS diagrams characterized as resistances due to the bad electrolyte/ electrode adherence. This phenomenon has been confirmed by Scanning Electron Microscopy (SEM).

Keywords: LSM, Impedance Spectroscopy, functional cathode.

1 INTRODUÇÃO

O desempenho das pilhas a combustível de óxidos sólidos – PaCOS-, pode ser consideravelmente melhorado com a redução das resistências de polarizações ôhmica e de concentração. Grande parte destas

polarizações advêm dos problemas relacionados aos contatos elétricos, difíceis de serem eficazmente estabelecidos quando dois materiais cerâmicos são conectados fisicamente. No caso de materiais catódicos, estes problemas são ainda ressaltados devido a não estabilidade química e eletroquímica do material correntemente usado, a manganita de lantânio dopada com estrôncio, MLS. Trata-se de um material bastante dinâmico que apresenta, durante a operação da pilha e dos ciclos térmicos a que esta é submetida, modificações microestruturais de superfície que podem comprometer a conexão do catodo com o eletrólito. O uso de uma camada conhecida como funcional (CF) constituída de um compósito contendo tanto material de catodo como de eletrólito é uma alternativa interessante, pois atua como um local de transição entre as propriedades eletrônicas e iônicas além de possuir um coeficiente de expansão térmica mais próximo aos dos materiais em contato. Dentre as vantagens oferecidas pela presença da CF somam-se ainda a diminuição da resistência de polarização devida ao aumento dos pontos de contato triplo (PCT), regiões nas quais as fases, gasosa e de transporte iônico e eletrônico, se encontram. Vários são os estudos envolvendo esta camada em pilhas mais tradicionais nas quais a zircônia dopada com ítrio e estabilizada na fase cúbica (ZEI) e o MLS são usados como eletrólito e catodo respectivamente. Nestes casos, os eletrodos compósitos ou CF são formados por mistura de $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ (MLS020) e de ZEI que conferem também melhor aderência entre o contato eletrólito/eletrodo, diminuindo o risco de fissuras e quebras do material [1-7] durante a operação e montagem. Alguns dados da literatura são reportados a seguir.

Alguns pesquisadores observaram que a resistência de polarização do material diminui com o aumento da proporção ZEI/MLS (em peso) [8]. Adições de ZEI de 40%, em peso, acarretam melhoras no desempenho do catodo devido a boa adesão compósito/eletrólito e a um aumento na concentração dos TPB nesta região [1].

De acordo com a literatura [9], a razão entre o MLS e ZEI do compósito na camada funcional (CF), o tamanho de grão na camada funcional (CF) e na camada coletora de corrente (CCC) são parâmetros importantes e que afetam diretamente a densidade de potência da pilha. A proporção de 50/50 (ZEI/MLS) gera uma maior área de pontos de contato triplo (TPB) desde que os pós de MLS e de ZEI tenham o mesmo tamanho. Tamanhos de grãos maiores na CCC (26 μm) favorecem uma microestrutura mais “grossa” facilitando a difusão do oxigênio gasoso. Para a CF, tamanhos de grãos menores (0,9 μm) acarretam um aumento na quantidade de PCT melhorando significativamente o desempenho da célula. Outro fator importante é o controle das espessuras dessas camadas. A espessura para a CF deve ser acima de 10 μm , pois abaixo deste valor não há percolação iônica e eletrônica suficiente para o material ser um bom condutor misto. A espessura otimizada está entre 10 e 35 μm , nesta faixa de espessura não há mudanças significativas na atividade eletroquímica da CF. Acima desta espessura, mesmo tendo uma maior quantidade efetiva de PCT, esta não contribui para o aumento do desempenho elétrico do catodo. A espessura da CCC deve estar na faixa de 45 a 50 μm , sendo que abaixo deste valor a corrente coletada não é a máxima relacionada a toda a interface.

Além dos parâmetros morfológicos citados acima, a condutividade efetiva do eletrodo depende da condutividade intrínseca das partículas sólidas, da resistência de transferência de carga, da geometria da zona de contato, aspectos estes relacionados às características químicas dos materiais empregados e dos processos de deposição empregados na elaboração dos filmes.

O tema principal abordado neste artigo é a influência da camada funcional no desempenho eletroquímico de meia-células catódicas com composições similares às dos protótipos já existentes e em fase de testes em várias instituições estrangeiras. Duas meia-células foram construídas para este propósito, uma composta de apenas um eletrodo com uma camada de MLS (CCC) e outra constituída de duas camadas eletródicas, uma camada adicional (CF) e outra de MLS (CCC). A caracterização elétrica destes dois eletrodos foi feita por Espectroscopia de Impedância e os resultados obtidos são comparados.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

As amostras usadas neste trabalho foram preparadas a partir de reagentes com grau de pureza PA com procedência e teores listados na Tabela 1.

Tabela 1: Reagentes utilizados na síntese do pó de MLS e das barbotinas

Reagentes	Marca	Fórmula	Teor / %
ácido cítrico P.A	Vetec	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	99,5
nitrito de estrôncio P.A	Vetec	$Sr(NO_3)_2$	99,0
acetato de manganês P.A	Vetec	$C_4H_6MnO_4 \cdot 4H_2O$	99,0
nitrito de lantânio P.A hexahidratado	Vetec	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99,0
PVA (álcool polivinílico)	Aldrich	$[CH_2CH(OH)]_n$ 89.000-98.000	99% hidrolizado
Óleo de peixe Mehaden	Sigma		
Etilenoglicol	Sinth	$HOCH_2-CH_2OH$	99%
Polimetilmetacrilato (PMMA)	ISP Technology INC	$-[(CH_2C(CH_3)(CO_2CH_3))]_n-$	
PVA (álcool polivinílico)	Aldrich	$[CH_2CH(OH)]_n$ 89.000-98.000	99% hidrolizado

2.2 Preparo do pó de MLS

Os pós de $La_{0,80}Sr_{0,20}MnO_3$ (MLS020) foram preparados segundo a rota de citratos amorfs [10]. Em resumo, uma solução aquosa contendo os sais, especificados na Tabela 1, dos íons La, Sr e Mn, na proporção de 8: 2: 10 e outra solução de ácido cítrico na proporção de 1,2 vezes (em mol) em relação ao conteúdo de lantânio foram preparadas e em seguida misturadas. A solução resultante foi agitada a temperatura ambiente por um período de três horas. Posteriormente, a temperatura foi elevada para cerca de 70 °C sob agitação até formação de uma resina amarelada que foi seca na estufa por mais cinco horas a 200 °C, até formar um pó marrom. Em seguida, foi feita a calcinação a 1200°C durante 4 horas, em ar [10].

2.3 Preparo do pó de compósito

O compósito foi elaborado a partir de uma mistura física do pó de MLS, preparado segundo procedimento anterior, e o pó de $Zr_{0,84}Y_{0,16}O_{1,92}$ (ZEI), cuja síntese está descrita em trabalhos anteriores[11], numa proporção de 50% em massa.

2.4 Preparo de barbotinas de MLS e MLS/ ZEI

As barbotinas usadas neste trabalho são constituídas dos pós (MLS e MLS/ZEI) e de ligantes e dispersantes orgânicos. O procedimento consiste em adicionar óleo de peixe e etilenoglicol ao pó da barbotina (MLS ou MLS/ZEI) numa razão mássica de 1,5 em um recipiente de teflon e agitar a suspensão formada em um moinho de bolas durante 24 horas. Em seguida o ligante, polimetilmetacrilato, foi adicionado (1% p/p) e a mistura foi novamente agitada, peneirada e testada quanto à estabilidade física.

2.5 Deposição das barbotinas por aerografia

Os filmes de MLS e compósito foram depositados sobre pastilhas de zircônia comerciais (9 mol% ZEI-TOSOH Japão) via aerografia (Aeromax, modelo AE-10) equipado com um bico atomizador. As deposições foram realizadas à temperatura ambiente e em seguida, os filmes obtidos foram sinterizados a 1150°C por 6 horas com uma taxa de aquecimento de 2°C/min.

A primeira pastilha, denominada de TMLS, consiste em uma camada de MLS sobre uma pastilha de ZEI, a segunda denominada, Tcomp/MLS, possui uma camada de MLS puro sobre uma camada de compósito, ambas depositadas no eletrólito comercial. A Figura 1 ilustra as duas pastilhas obtidas.

O diâmetro das pastilhas é de aproximadamente 20 mm e a espessura das camadas estão dadas na Tabela 2.

As espessuras da CF e da CC do Tcomp/MLS foram escolhidas de acordo com os valores otimizados da literatura [9] e a espessura do TMLS foi padronizada em relação ao Tcomp/MLS para uma espessura total de aproximadamente 100µm.

Figura 1: Esquema das pastilhas TMLS e Tcomp/MLS

Tabela 2: Espessura dos filmes de TMLS e Tcomp/MLS obtidos por aerografia.

	TMLS	Tcomp/MLS
Espessura do filme compósito / μm	-----	33
Espessura do filme MLS / μm	98	61

2.6 Caracterização das amostras

O pó de MLS foi caracterizado por difração de raios X. O equipamento utilizado foi um difratômetro RIGAKU, modelo Geigerflex-3034, radiação $\text{CuK}\alpha$ e a velocidade do goniômetro para o método de rotina foi de $4^\circ/2\theta$ / min.

As análises morfológicas das amostras TMLS e Tcomp/MLS foram obtidas através da Microscopia eletrônica de varredura e foram realizadas em um equipamento JEOL JXA- 8900RL.

As medidas elétricas foram realizadas numa célula que permite variar a temperatura de 300 até 900°C . As medidas por espectroscopia de impedância, EI, foram feitas em ar, com um impedancímetro Eco Chemie Autolab Potentiostats usando uma faixa de frequência de 10-3 Hz a 1MHz. A magnitude da tensão aplicada foi de 10 mV. Os resultados são apresentados ou na forma de tabelas ou de diagramas de Nyquist deconvoluídos através do programa Frequency Response Analysis (FRA) [12]. Usou-se como contra eletrodo platina depositada manualmente.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O difratograma do pó de MLS calcinado a 1200°C por 4 horas é dado na Figura 2. As difrações foram analisadas em comparação com as difrações padrão do JCPDS (Committee of Powder Diffraction). Observa-se que MLS obtido é cristalino e apresenta apenas a fase perovskita (JCPDF 40-1100), não havendo a presença de outras fases secundárias. O difratograma da Figura 3 também mostrou que a mistura física do MLS com o ZEI resultou em um compósito contendo apenas as fases cúbicas de ZEI e perovskita do MLS.

Figura 2: Difratograma de raios X do pó de MLS obtido pela rota citrato calcinado a 1200°C .

Figura 3: Difrátograma do pó do composto MLS/ ZEI 50/50% (em massa)

A micrografia obtida para o pó de MLS, Figura 4 mostrou que o material foi sinterizado formando grãos. O tamanho médio de grãos foi calculado através do programa Quatikov (1992) [13] e foi estimado em aproximadamente $97,3 \pm 0,2$ nm. A rota utilizada para a síntese do material e a temperatura elevada de calcinação do pó foram responsáveis pelo aumento do tamanho dos grãos.

Figura 4: Micrografia do pó de $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ calcinado a 1200°C em ar.

Figura 5: Micrografias das superfícies dos filmes das amostras TMLS (a) e Tcomp/MLS (b) sinterizados a 1150 °C.

As superfícies dos filmes não apresentaram trincas como mostram as Figuras 5a e 5b. A porosidades superficiais desses filmes foram calculadas usando um analisador de imagens, Quatikov (1992), e, os valores encontrados foram de 33 e 26 %, para as amostras a) e b) respectivamente. Os valores obtidos foram diferentes uma vez que as deposições foram feitas sobre substratos diferentes. Em uma amostra, o MLS foi depositado sobre a pastilha de ZEI e na outra a deposição foi feita sobre a CF. A porosidade da amostra Tcomp/MLS é inferior devido provavelmente a uma maior coalescência entre o MLS e o ZEI e, segundo dados da literatura [14], dentro dos limites otimizados.

3.1 Caracterizações elétricas da amostra Tcomp/MLS

As medidas por EI foram realizadas a cada 50°C variando a temperatura de 700°C até 900°C. O diagrama de Nyquist obtido a 750°C pode ser deconvolvido em 3 semicírculos, como mostram os semicírculos da Figura 6.

A simulação foi realizada a partir do circuito equivalente representado na Figura 7, onde R_e é a resistência de eletrólito e R_1 CPE1, R_2 CPE2 e R_3 CPE3 correspondem aos parâmetros resistência e capacitância referentes aos semicírculos de altas, médias e baixas frequências, respectivamente.

Os valores das resistências R_e , R_1 , R_2 e R_3 , obtidos através das simulações estão na Tabela 3.

Figura 6: Diagrama de Impedância e simulação do Tcomp/MLS a 750°C.

Figura 7: Circuito elétrico equivalente Tcomp/MLS

Tabela 3: Valores das resistências em ohm dos semicírculos da pastilha Tcomp/MLS em função da variação da temperatura.

Temperatura/ °C	R eletrólito	R1	R2	R3
700	3.56	0.95	1.91	3.18
750	2.45	0.54	1.19	1.36
800	1.92	7.5E-02	1.00	0.42
850	1.56	8.4E-02	0.62	1.0E-01
900	1.35	4.8E-02	0.37	3. E-03

Como esperado, os valores das resistências R_e , R_1 , R_2 e R_3 tendem a diminuir com o aumento da temperatura.

3.2 Caracterizações elétricas da amostra TMLS

As medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas na pastilha TMLS também a cada 50 °C, variando a temperatura de 700 °C até 900 °C.

A 750 °C os diagramas de impedância apresentaram 3 semicírculos, Figura 8, e os valores de resistência estão na Tabela 4.

Figura 8: Diagrama de Impedância do TMLS a 750°C.

Tabela 4: Valores das resistências em ohm dos semicírculos da pastilha TMLS em função da variação da temperatura.

Temperatura/ °C	R eletrólito	R1	R2	R3
700	3.45	1.20	15.29	14.37
750	2.37	0.71	9.00	5.15
800	1.54	0.57	5.71	2.05
850	1.39	0.39	3.59	0.67
900	1.36	0.21	1.82	0.49

Comparando-se os valores de resistência obtidos para as duas amostras, nota-se que a resistência total do eletrodo ($R1+R2+R3$) para Tcomp/MLS a 750°C é de 3,09 Ω , sendo que nesta mesma temperatura a resistência total do eletrodo para TMLS é de 14,86 Ω .

Os valores de resistência do MLS variam de 3,38 até 44,2 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ para uma temperatura de 850°C como observado na literatura [15, 16]. Estas variações são decorrentes dos diferentes tamanhos de grãos, porosidade e dos diferentes métodos de deposição que influenciam a microestrutura do eletrodo.

Ambas as amostras, Tcomp/MLS e TMLS apresentam uma diminuição da resistência total quando se aumenta a temperatura. O aumento da temperatura aumenta a cinética das reações que ocorrem no catodo, tais como a difusão e transferência de cargas. Pode-se observar também que em altas temperaturas (800 a 1000°C) a resistência do eletrólito corresponde a 40 % do valor a 700 °C.

A pastilha Tcomp/MLS apresentou resistência de eletrodo menor que a TMLS nas mesmas temperaturas. A adição de um condutor iônico, tal como o ZEI no MLS melhora consideravelmente o desempenho eletrocatalítico dos eletrodos, pois favorece o aumento da quantidade de TPB dentro do material de catodo que não está mais restrito à região da interface eletrodo/eletrólito.

As amostras MLS e Tcomp/MLS foram analisadas quanto à estabilidade térmica em função do tempo. Ambas permaneceram no forno a 750 °C e, em seguida, foram realizadas novamente uma série de medidas elétricas na mesma faixa de temperatura e condições usadas anteriormente. A Figura 9 representa o diagrama obtido para a amostra Tcomp/MLS a 750°C após o tratamento térmico. Em relação ao espectro diagrama dado na Figura 6, houve o desaparecimento do semicírculo em baixas frequências e um aumento considerável das resistências dos semicírculos em altas e médias frequências, que passaram de 0,54 Ω para 6,41 Ω e de 6,41 Ω para 11,82 Ω , respectivamente. O desaparecimento do semicírculo em baixas frequências, associado à difusão do oxigênio, mostra que esta não é mais uma etapa limitante em relação aos fenômenos

de transferência de cargas eletrodo/ eletrólito e adsorção dissociativa do oxigênio que ocorrem em frequências altas e intermediárias, respectivamente [15-19]. O aumento das demais resistências pode estar associado à alterações do material por ter permanecido em altas temperaturas por vários dias prejudicando estas reações. Em um estudo posterior realizado com a amostra MLS, os diagramas de impedância obtidos foram simulados e conclui-se que não houve mudanças microestruturais, mas o parâmetro capacitivo sofreu variações sugerindo um possível desgaste do material com o passar do tempo [20].

Por outro lado, a amostra TMLS apresentou 5 semicírculos no diagrama de impedância a 750°C, Figura 10. O aparecimento dos semicírculos adicionais ocorreu principalmente em altas e médias frequências.

Foi observado na literatura que o aparecimento de semicírculos adicionais está relacionado á problemas de contato entre o eletrólito e o eletrodo [2]

Este resultado foi confirmado pelas imagens do MEV, onde foi observado que o filme de MLS puro se descolou da maior parte da superfície da pastilha, Figura 11.

Por outro lado, na pastilha Tcomp/MLS foi possível observar que os filmes de compósito e de MLS ainda permaneceram aderidos à pastilha de ZEI após terem sido submetidos ao tratamento térmico (Figura 12).

Figura 9: Diagrama de impedância e simulação do Tcom/MLS após 3 dias a 750°C.

Figura 10: Diagrama de impedância e simulação do TMLS após 3 dias a 750°C.

Figura 11: Imagem transversal da pastilha TMLS após tratamento térmico a 750 °C por 3 dias por microscopia eletrônica de varredura.

Figura 12: Imagem transversal da pastilha Tcomp/MLS após tratamento térmico a 750 °C por 3 dias por microscopia eletrônica de varredura.

4 CONCLUSÃO

A manganita de lantânio dopada com estrôncio $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$, sintetizada pela via citrato, apresenta uma estrutura perovskita sem fases deletérias quando sinterizada a 1200°C.

As propriedades eletroquímicas das pastilhas TMLS e Tcomp/MLS foram medidas por espectroscopia de impedância e os espectros obtidos foram deconvoluídos em 3 semicírculos. A pastilha Tcomp/MLS apresentou uma condutividade total menor que a pastilha TMLS puro, nas mesmas condições de trabalho.

O tratamento térmico a 750°C, durante 3 dias, acarretou um aumento da resistência para ambos os eletrodos e revelou a presença de 2 semicírculos adicionais no diagrama de impedância da pastilha TMLS. Estes resultados foram associados ao aumento de polarizações, devidos ao descolamento parcial do filme de MLS do eletrólito e foram corroborados pela análise das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura do filme de TMLS após tratamento térmico. O filme de catodo da pastilha Tcomp/MLS mostrou melhor aderência na pastilha de zircônia do que o de MLS reforçando a necessidade e importância da camada funcional para o desempenho dos catodos a base de manganita de lantânio.

5 BIBLIOGRAFIA

- [1] OSLASHSTERGARD, 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, pp. 1971-1981, 1995.

- [2] KIM, J.-D., KIM, G.-D., MOON, J.-W., PARK, Y.-I., LEE, W.-H., KOBAYASHI, K., NAGAI, M., KIM, C.-E., “Characterization of MLS-YSZ composite electrode by ac impedance spectroscopy”, *Solid State Ionics*, v. 143, n. 3-4, pp. 379-389, 2001.
- [3] YAMAHARA, K., SHOLKLAPPER, T.Z., JACOBSON, C.P., VISCO, S.J., DE JONGHE, L.C., “Ionic conductivity of stabilized zirconia networks in composite SOFC electrodes”, *Solid State Ionics*, v. 176, n. 15-16, pp. 1359-1364, 2005.
- [4] SUZUKI, T., AWANO, M., JASINSKI, P., PETROVSKY, V., Anderson, H.U., “Composite (La, Sr)MnO₃- YSZ cathode for SOFC”, *Solid State Ionics*, v. 177, n. 19-25, pp. 2071-2074, 2006.
- [5] YANG, C.-C.T., WEI, W.-C., ROOSEN, A., “Electrical conductivity and microstructures of La_{0.65}Sr_{0.3}MnO₃ – 8% yttria-stabilized zirconia”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 81, n. 1, pp. 134-142, 2003.
- [6] BARBUCCI, A., VIVIANI, M., CARPANESE, P., VLADIKOVA, D., STOYNOV, Z., “Impedance analysis of oxygen reduction in SOFC composite electrodes”, *Electrochimica Acta*, v. 51, n. 1, pp. 1641-1650, 2006.
- [7] WANG, S., JIANG, Y., ZHANG, Y., YAN, J., LI, W., “Promoting effect of YSZ on the electrochemical performance of YSZ+MLS composite electrodes”, *Solid State Ionics*, v. 113-115, pp. 291-303, 1998.
- [8] KENJO, T., NISHIYA, M., “LaMnO₃ air cathodes containing ZrO₂ electrolyte for high temperature solid oxide fuel cells”, *Solid State Ionics*, v. 57, n. 3-4, pp. 295-302, 1992.
- [9] HAANAPPEL, V.A.V., MERTENS, J., RUTENBECK, D., TROPARTZ, C., HERZHOF, W., SEBOLD, D., TIETZ, F., “Optimization of processing and microstructural parameters of MLS cathodes to improve the electrochemical performance of anode-supported SOFCs”, *Journal of Power Sources*, v. 141, n. 2, pp. 216-226, 2005.
- [10] CHOI, J.H., JANG, J.H., RYU, J.H., OH, S.M., “Microstructure and cathodic performance of La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃ electrodes according to particle size of starting powder”, *Journal of Power Sources*, v. 87, pp. 92-100, 2000.
- [11] MARTINS, R.F., “Síntese e caracterização de NIO/Zircônia como material a ser utilizado em pilha a combustível de óxido sólido”, *Dissertação de mestrado*, 2005.
- [12] FREQUENCY RESPONSE ANALYSIS (FRA) 4.9, Eco Chemie B.V., Utrecht, Holanda, 2001 baseado no EQUVCRT.
- [13] PINTO, L.C.M. Quantikov. Belo Horizonte [S.l.]: CDTN, 2005. Processamento e análise de imagens;
- [14] DESURE, J., BULTEL, Y., DESSEMOND, L., SIEBERT, E., “Theoretical optimization of a SOFC composite cathode”, *Electrochimica Acta*, v. 50, n. 10, pp. 2037-2046, 2005.
- [15] CHEN, X.J., KHOR, K.A., CHAN, S., H., “Identification of O₂ reduction process at yttria stabilized zirconia/ doped lanthanum manganite interface”, *Journal of Power Sources*, v. 123, n.1, pp. 17-25, 2003.
- [16] JIANG, S.P., WANG, W., “Effect of polarization on the interface between (La,Sr)MnO₃ electrode and Y₂O₃-ZrO₂ electrolyte”, *Electrochemical and Solid-State Letters*, v. 8, n. 2, pp. A115-A118, 2005.
- [17] DUSASTRE, V., KILNER, J.A., “Optimization of composite cathodes for intermediate temperature SOFC applications”, *Solid State Ionics*, v. 126, n. 1-2, pp. 163-174, 1999.
- [18] CHEN, X.J., KHOR, K.A., CHAN, S.H., “Electrochemical behavior of La(Sr)MnO₃ electrode under cathodic and anodic polarization”, *Solid State Ionics*, v. 167, n. 3-4, pp. 379-387, 2003.

- [19] WANG, W., JIANG, S.P., “A mechanistic study on the activation process of (La,Sr)MnO₃ electrodes of solid oxide fuel cells”, *Solid State Ionics*, v. 177, n. 15-16, pp. 1361-1369, 2006.
- [20] BELARDI, R.M., DESEURE, J., BRANT, M.C., MATENCIO, T., DOMINGUES, R.Z., “Electrical study of cathodic activation as relaxation of La_{0,80}Sr_{0,20}MnO₃” *Ionics*, no prelo.