

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA  
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE  
MATERIAIS

LIDYANNE DA SILVA HAGY

SINTERIZAÇÃO CONVENCIONAL E POR MICRO-ONDAS DA PEROVSKITA  
 $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  PARA UTILIZAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE  
ÓXIDO SÓLIDO

PONTA GROSSA

2021

LIDYANNE DA SILVA HAGY

SINTERIZAÇÃO CONVENCIONAL E POR MICRO-ONDAS DA PEROVSKITA  
 $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  PARA UTILIZAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE  
ÓXIDO SÓLIDO

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais pela Universidade Estadual de Ponta Grossa. Área de Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais.

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Adriana Scoton Antonio Chinelatto

Co-orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Virgínia Gelfuso

PONTA GROSSA

2021

H147 Hagy, Lidyanne  
Sinterização Convencional e por micro-ondas da perovskita  
 $BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-\delta}$  para utilização em células a combustível de óxido sólido  
/ Lidyanne Hagy. Ponta Grossa, 2021.  
113 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais - Área de  
Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais), Universidade  
Estadual de Ponta Grossa.

Coorientadora: Profa. Dra. Virgínia Gelfuso.  
Orientador: Prof. Dr. Adriana Chinelatto.

1. Célula a combustível. 2. Perovskita. 3. Eletrólito. 4. Sinterização por  
micro-ondas. I. Gelfuso, Virgínia. II. Chinelatto, Adriana. III. Universidade  
Estadual de Ponta Grossa. Desenvolvimento e Caracterização de Materiais. IV.T.

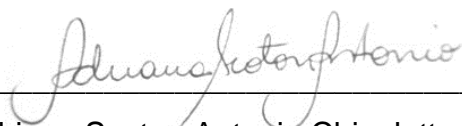
CDD: 620.11

**FOLHA DE APROVAÇÃO**  
LIDYANNE DA SILVA HAGY

SINTERIZAÇÃO CONVENCIONAL E POR MICRO-ONDAS DA PEROVSKITA  
 $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-5}$  PARA UTILIZAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE  
ÓXIDO SÓLIDO

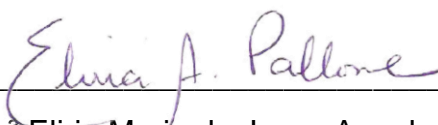
Dissertação apresentada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e  
Ciência de Materiais na Universidade Estadual de Ponta Grossa, Área de  
Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais.

Ponta Grossa, 18 de agosto de 2021.



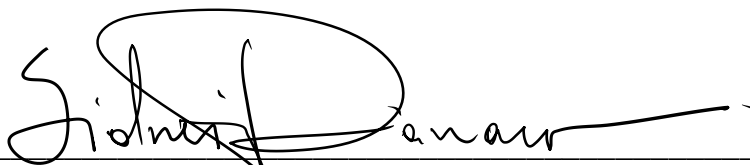
---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Adriana Scoton Antonio Chinelatto – Orientadora  
Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais  
Universidade Estadual de Ponta Grossa



---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Eliria Maria de Jesus Agnolon Pallone  
Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais  
FZEA/Universidade de São Paulo



---

Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro  
Doutor em Química  
Universidade Estadual de Ponta Grossa

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, que iluminou meus passos até aqui. A fé no Senhor, me fortalece.

Aos meus pais, Amarildo e Lizete, por estarem ao meu lado em todas as batalhas e me apoiarem em cada uma delas. Minhas conquistas serão sempre para vocês. Em especial agradeço a minha avó, carinhosamente chamada de Zica (in memoriam), por cada ensinamento. Obrigada por continuar me olhando.

A minha orientadora, Adriana Scoton Antonio Chinelatto e minha co-orientadora, Maria Virginia Gelfuso, pela confiança e por todos os ensinamentos ao longo dessa pesquisa.

Aos amigos Carolina, Fernanda, Lisyanne e Luiz Fernando, que de perto ou longe, estiveram presentes nessa caminhada me incentivando e torcendo por mim.

Aos amigos e colegas de pesquisa, Gustavo e Kethlinn, pela troca diária de conhecimentos, por toda ajuda laboratorial, todas as conversas e discussões sobre a pesquisa. Vocês dois contribuíram muito para o meu crescimento e evolução nessa pesquisa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais – PPGECEM-UEPG, bem como aos professores, funcionários e técnicos do DEMA-UEPG, pelo suporte e auxílio durante a execução dessa pesquisa.

Ao CLabMu e ao GDMaF (Grupo de Desenvolvimento de Materiais Funcionais) da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI), pela infraestrutura utilizada e disponibilidade de equipamentos e funcionários.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo apoio financeiro.

## RESUMO

As células a combustível são formadas por dois eletrodos separados por um eletrólito e produzem energia através de fontes renováveis. Dentre os tipos de células a combustível estão as Células a Combustível de Óxido Sólido (CaCOS), as quais operam com um eletrólito cerâmico sólido denso e cuja temperatura de operação é a mais alta em relação aos demais tipos. Uma rota promissora para a redução da temperatura de operação desse tipo de célula a combustível é a utilização de cerâmicas com condução protônica, como as perovskitas a base de cerato de bário e zirconato de bário, que, porém, demandam longos tempos e altas temperaturas de sinterização. Para aprimorar a sinterabilidade destas cerâmicas, recursos que podem ser utilizados são a adição de óxidos que atuam como auxiliares de sinterização e outros métodos de sinterização não convencional, como aqueles que utilizam a radiação de micro-ondas. Neste trabalho, foi estudada a sinterização convencional (entre 1200°C e 1500°C/4h) e por micro-ondas (entre 1300°C e 1500°C/0,5h) da perovskita de composição  $BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-\delta}$  (BCZY) para atuar como eletrólito de CaCOS com condutividade protônica. O método de síntese utilizado foi o de reação no estado sólido, e foram utilizados como aditivos de sinterização os óxidos ZnO e NiO, nos percentuais de 2 e 4%mol para cada óxido. Após a síntese, em todas as composições estudadas foram identificadas mais três fases nos difratogramas de raio X, além da fase BCZY. Após a sinterização convencional e por micro-ondas foram verificados picos exclusivamente referentes à fase BCZY. A adição dos óxidos, utilizados como aditivos de sinterização mostrou-se eficiente, pois as densidades relativas alcançaram valores acima de 95%, mesmo nas menores temperaturas da sinterização convencional. Na sinterização por micro-ondas os aditivos também tiveram efeito na sinterabilidade e, comparando com o método convencional, foi obtida uma redução de 3,5h no patamar de queima. Na análise microestrutural, realizada por microscopia eletrônica de varredura com mapeamento por EDS, foram identificadas segundas fases nas composições com uso de aditivos e uma maior homogeneidade na distribuição dos elementos para a sinterização por micro-ondas. Nas amostras densas, foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância onde constataram-se os maiores valores de condutividade total para a composição com 2%mol ZnO e com 2%mol NiO, sinterizadas em 1300°C/4h convencionalmente. Na sinterização por micro-ondas o maior valor de condutividade, equiparável ao da convencional, foi observado para uma condição de queima de 1400°C/0,5h, na composição com 2%mol ZnO.

**Palavras-chave:** célula a combustível, perovskita, eletrólito, sinterização por micro-ondas.

## ABSTRACT

Fuel cells consist of two electrodes separated by an electrolyte and produce energy from renewable sources. Among the types of fuel cells are Solid Oxide Fuel Cells (SOFC), which operate with a dense solid ceramic electrolyte and whose operating temperature is the highest compared to other types. A promising route to reduce the operating temperature of this type of fuel cell is the use of ceramics with proton conduction, such as perovskites based on barium cerate and barium zirconate, which, however, require long times and high temperatures of sintering. To improve the sinterability of these ceramics, resources that can be used are the addition of oxides that act as sintering aids and other unconventional sintering methods, such as those using microwave radiation. In this work, the conventional (between 1200°C and 1500°C/4h) and microwave (between 1300°C and 1500°C/0.5h) sintering of  $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite was studied (BCZY) to act as a SOFC electrolyte with proton conductivity. The synthesis method used was the solid state reaction, and ZnO and NiO oxides were used as sintering additives, in the percentages of 2 and 4% mol for each oxide. After synthesis, in all studied compositions, three more phases were identified in the X-ray diffractograms, in addition to the BCZY phase. After conventional and microwave sintering, peaks exclusively referring to the BCZY phase were verified. The addition of oxides, used as sintering additives, proved to be efficient, as the relative densities reached values above 95%, even at the lowest temperatures of conventional sintering. In microwave sintering, additives also had an effect on sinterability and, compared to the conventional method, a reduction of 3.5 hours in the firing level was obtained. In the microstructural analysis, performed by scanning electron microscopy with EDS mapping, second phases were identified in the compositions with the use of additives and a greater homogeneity in the distribution of elements for microwave sintering. In the dense samples, impedance spectroscopy measurements were performed, where the highest values of total conductivity were found for the composition with 2%mol ZnO and 2%mol NiO, sintered at 1300°C/4h conventionally. In microwave sintering, the highest conductivity value, comparable to the conventional one, was observed for a burning condition of 1400°C/0.5h, in the composition with 2%mol ZnO.

**Keywords:** fuel cell, perovskite, electrolyte, microwave sintering

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação do experimento de William Grove: (a) eletrólise da água e (b) eletrólise reversa da água.....	18
Figura 2 - Estrutura básica de uma célula a combustível unitária. ....	19
Figura 3 - Tipos de células a combustível. ....	20
Figura 4 - Projeções de configuração: (a) tubular e (b) planar. ....	27
Figura 5 - Célula unitária perovskita, $ABX_3$ . ....	28
Figura 6 - Mecanismo de condução de prótons. ....	32
Figura 7 - Diferença entre a condução de: (a) íons oxigênio (SOFC $O_2^-$ ) e (b) prótons (SOFC $H^+$ ). ....	33
Figura 8 - Aquecimento em: (a) forno convencional e (b) forno que utiliza micro-ondas. ....	39
Figura 9 - Fluxograma dos procedimentos que foram adotados na preparação das amostras para caracterização. ....	45
Figura 10 - Difrátogramas de raios X dos pós obtidos na síntese. ....	49
Figura 11 - Difrátogramas de raios X da composição BCZY, após as sinterizações convencionais.....	51
Figura 12 - Difrátogramas de raios X da composição BCZY, após as sinterizações por micro-ondas. ....	51
Figura 13 - Difrátogramas de raios X da composição BCZY, após sinterização convencional a $1500^\circ C/4h$ e sinterização por micro-ondas a $1500^\circ C/0,5h$ .....	53
Figura 14 - Densidade aparente e densidade relativa da composição BCZY, na sinterização convencional. ....	55
Figura 15 - Densidade aparente e densidade relativa da composição BCZY, na sinterização por micro-ondas. ....	56
Figura 16 - Micrografias da superfície de fratura da composição BCZY, na sinterização convencional a (a) $1300^\circ C/4h$ , (b) $1400^\circ C/4h$ e (c) $1500^\circ C/4h$ .....	56
Figura 17 - Micrografias da superfície de fratura da composição BCZY, na sinterização por micro-ondas a (a) $1300^\circ C/0,5h$ , (b) $1400^\circ C/0,5h$ e (c) $1500^\circ C/0,5h$ . ....	57
Figura 18 - Micrografia da superfície de fratura e mapeamento por EDS da composição BCZY na sinterização (a) convencional $1500^\circ/4h$ e (b) micro-ondas $1500^\circ C/0,5h$ . ....	58



Figura 19 - Difratoformas de raios X da composição BCZYZ2, após as sinterizações convencionais.....	59
Figura 20 - Difratoformas de raios X da composição BCZYZ4, após as sinterizações convencionais.....	60
Figura 21 - Difratoformas de raios X da composição BCZYN2, após as sinterizações convencionais.....	61
Figura 22 - Difratoformas de raios X da composição BCZYN4, após as sinterizações convencionais.....	61
Figura 23 - Difratoformas de raios X das composições BCZY, BCZYZ2, BCZYZ4, BCZYN2 e BCZYN4, após a sinterização convencional na temperatura de 1500°C/4h. ....	62
Figura 24 - Ampliação do pico principal da fase BCZY nos difratogramas das composições com e sem aditivos na sinterização convencional (a) 1400°C/4h e (b) 1500°C/4h. ....	63
Figura 25 - Difratoformas de raios X da composição BCZYZ2, após as sinterizações por micro-ondas. ....	64
Figura 26 - Difratoformas de raios X da composição BCZYZ4, após as sinterizações por micro-ondas. ....	64
Figura 27 - Difratoformas de raios X da composição BCZYN2, após as sinterizações por micro-ondas. ....	65
Figura 28 - Difratoformas de raios X da composição BCZYN4, após as sinterizações por micro-ondas. ....	66
Figura 29 - Difratoformas de raios X das composições BCZY, BCZYZ2, BCZYZ4, BCZYN2 e BCZYN4, após a sinterização por micro-ondas na temperatura de 1500°C/0,5h. ....	67
Figura 30 - Ampliação do pico principal da fase BCZY nos difratogramas de raios X das composições sinterizadas por micro-ondas a 1500°C/0,5h.....	67
Figura 31 - Difratoformas de raios X da composição BCZYZ4, após a sinterização convencional a 1500°C/4h e sinterização por micro-ondas a 1500°C/0,5h.....	68
Figura 32 - Ampliação do pico principal da fase BCZY dos difratogramas das composições (a) BCZYZ2 e BCZYZ4, (b) BCZYN2 e BCZYN4, sinterizadas convencionalmente a 1500°C/4h e por micro-ondas a 1500°C/0,5h.....	69
Figura 33 - Valores de densidade aparente e densidade relativa das composições BCZY, BCZYZ2, BCZYZ4, BCZYN2 e BCZYN4, na sinterização convencional. ....	73

Figura 34 - Valores de densidade aparente e densidade relativa das composições BCZY, BCZYZ2, BCZYZ4, BCZYN2 e BCZYN4, na sinterização por micro-ondas. .	73
Figura 35 - Micrografias da superfície de fratura da sinterização convencional a 1200°C/4h das composições (a) BCZYZ2 e (b) BCZYZ4.....	75
Figura 36 - Micrografias da superfície de fratura da sinterização convencional a 1300°C/4h das composições (a) BCZYZ2, (b) BCZYZ4, (c) BCZYN2 e (d) BCZYN4. ....	76
Figura 37 - Micrografias da superfície de fratura da sinterização convencional a 1400°C/4h das composições (a) BCZYZ2, (b) BCZYZ4, (c) BCZYN2 e (d) BCZYN4.....	77
Figura 38 - Micrografias da superfície de fratura da sinterização por micro-ondas a 1400°C/0,5h das composições (a) BCZYZ2, (b) BCZYZ4, (c) BCZYN2 e (d) BCZYN4. ....	78
Figura 39 - Micrografias da superfície de fratura da sinterização por micro-ondas a 1500°C/0,5h das composições (a) BCZYZ2, (b) BCZYZ4, (c) BCZYN2 e (d) BCZYN4. ....	79
Figura 40 - Micrografias da superfície polida da sinterização convencionalmente a 1300°C/4h das composições (a) BCZYZ2, (b) BCZYZ4, (c) BCZYN2 e (d) BCZYN4.....	81
Figura 41 - Micrografia da superfície polida e mapeamento por EDS da composição BCZYZ4 na sinterização convencional 1300°/4h. ....	82
Figura 42 - Micrografia da superfície polida e mapeamento por EDS da composição BCZYN2 na sinterização convencional 1300°/4h. ....	83
Figura 43 - Micrografias da superfície polida da sinterização convencionalmente a 1350°C/4h das composições (a) BCZYZ2, (b) BCZYZ4, (c) BCZYN2 e (d) BCZYN4. ....	84
Figura 44 - Micrografia da superfície de fratura e mapeamento por EDS da composição BCZYZ2 na sinterização (a) convencional 1400°/4h e (b) micro-ondas 1500°C/0,5h. ....	85
Figura 45 - Micrografia da superfície de fratura e mapeamento por EDS da composição BCZYN2 na sinterização (a) convencional 1400°/4h e (b) micro-ondas 1500°C/0,5h. ....	85
Figura 46 - Diferentes espectros de impedância encontrados e respectivos circuitos equivalentes adotados. ....	87

Figura 47 - Espectro de impedância para a composição BCZYN2, com destaque para o semicírculo referente a segunda fase e a interface amostra/eletrodo. ....	88
Figura 48 – Gráfico de Arrhenius da condutividade total em AU, para as composições BCZYZ2, BCZYZ4, BCZYN2 e BCZYN4, sinterizadas convencionalmente a (a) 1300°C/4h e (b) 1400°C/4h. ....	89
Figura 49 - Gráfico de Arrhenius da condutividade do grão, contorno de grão e total em AU, para sinterização convencional a 1300°C/4h, (a) BCZYZ2, (b) BCZYZ4, (c) BCZYN2 e (d) BCZYN4. ....	90
Figura 50 - Gráfico de Arrhenius da condutividade do grão, contorno de grão e total em AU, para sinterização convencional a 1400°C/4h, (a) BCZYZ2, (b) BCZYZ4, (c) BCZYN2 e (d) BCZYN4. ....	91
Figura 51 - Esquema da influência de segunda fase e segregação de elementos na condutividade protônica. ....	91
Figura 52 - Gráfico de Arrhenius da condutividade total em função da temperatura em AS e AU, para as composições sinterizadas convencionalmente a 1300°C/4h, (a) BCZYZ2, (b) BCZYZ4, (c) BCZYN2 e (d) BCZYN4. ....	92
Figura 53 – Gráfico de Arrhenius da condutividade total em função da temperatura em AS e AU, para as composições sinterizadas convencionalmente a 1400°C/4h, (a) BCZYZ2, (b) BCZYZ4, (c) BCZYN2 e (d) BCZYN4. ....	93
Figura 54 – Gráfico de Arrhenius da condutividade total em AU, para as composições BCZYZ2 BCZYZ4, sinterizadas por micro-ondas a 1400°C/0,5h. ....	94
Figura 55 - Gráfico de Arrhenius da condutividade do grão, contorno de grão e total em AU, para sinterização por micro-ondas a 1400°C/0,5h (a) BCZYZ2 e (b) BCZYZ4. ....	95
Figura 56 – Gráfico de Arrhenius da condutividade total em AS e AU, para as composições sinterizadas por micro-ondas 1400°C/0,5h (a) BCZYZ2 e (b) BCZYZ4. ....	95
Figura 57 – Gráfico de Arrhenius da condutividade total em (a) AS e (b) AU, para a composição BCZYZ2 sinterizada convencionalmente e por micro-ondas. ....	101
Figura 58 – Condutividade total em AS e AU para a composição BCZYZ2, sinterizada convencionalmente e por micro-ondas. ....	102

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Diferenças entre as configurações planar e tubular de CaCO <sub>3</sub> .....	27
Tabela 2 - Resultados para o uso de ZnO e NiO como aditivo de sinterização. ....	37
Tabela 3 - Comparação da utilização da sinterização convencional e por micro-ondas em eletrólitos de CaCO <sub>3</sub> . ....	40
Tabela 4 - Matérias primas para a síntese dos pós.....	42
Tabela 5 - Aditivos de sinterização.....	43
Tabela 6 – Nomenclaturas utilizadas para as composições estudadas. ....	43
Tabela 7 - Valores de densidade aparente e porosidade aparente da composição BCZY, sinterizada convencionalmente e por micro-ondas.....	54
Tabela 8 - Estimativa da fração molar, baseado nos resultados de EDS, da composição BCZY sinterizada convencionalmente e por micro-ondas.....	59
Tabela 9 - Valores de densidade aparente e porosidade aparente das composições BCZY <sub>2</sub> e BZCY <sub>4</sub> , sinterizada convencionalmente e por micro-ondas. ....	70
Tabela 10 - Valores de densidade aparente e porosidade aparente das composições BCZY <sub>2</sub> N <sub>2</sub> e BZCY <sub>4</sub> N <sub>4</sub> , sinterizada convencionalmente e por micro-ondas. ....	71
Tabela 11 - Estimativa da fração molar, baseado nos resultados de EDS, das composições BCZY <sub>2</sub> e BCZY <sub>2</sub> N <sub>2</sub> sinterizada convencionalmente e por micro-ondas. ....	86
Tabela 12 - Valores de condutividade total em atmosfera seca, na temperatura de 550°C. ....	96
Tabela 13 - Valores de condutividade total em atmosfera úmida, na temperatura de 550°C. ....	96
Tabela 14 - Valores de energia de ativação do grão, contorno de grão e total, das composições sinterizadas convencionalmente.....	97
Tabela 15 - Valores de energia de ativação do grão, contorno de grão e total, das composições sinterizadas por micro-ondas.....	98
Tabela 16 - Comparação dos valores de condutividade total obtidos nesse trabalho e na literatura. ....	99
Tabela 17- Valores de densidade relativa, tamanho de grão médio e condutividade total da amostra BCZY <sub>2</sub> , sinterizada convencionalmente e por micro-ondas. ....	101

## LISTA DE SIGLAS

BCZ	Sistema entre cerato e zirconato de bário
BCZY	$\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$
BCZYN2	$\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta} + 2\% \text{mol NiO}$
BCZYN4	$\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta} + 4\% \text{mol NiO}$
BCZYZ2	$\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta} + 2\% \text{mol ZnO}$
BCZYZ4	$\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta} + 4\% \text{mol ZnO}$
CaCA	Célula a Combustível Alcalina
CaCAF	Célula a Combustível de Ácido Fosfórico
CaCCF	Célula a Combustível de Carbonato Fundido
CaCMP	Célula a Combustível de Membrana Polimérica
CaCOS	Célula a Combustível de Óxido Sólido
CON	Sinterização Convencional
DA	Densidade Aparente
DR	Densidade Relativa
DRX	Difração de Raios X
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
EIS	Espectroscopia de Impedância
GEE	Gases de Efeito Estufa
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MW	Sinterização Micro-ondas
PA	Porosidade Aparente
PCFC	Célula a Combustível de Cerâmica Protônica
PVB	Polivinil Butiral
SOFC	<i>Solid Oxide Fuel Cell</i>
ZEI/YSZ	Zircônia Estabilizada com Ítrio

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	16
2.1	OBJETIVO GERAL.....	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	16
<b>3</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	17
3.1	CÉLULAS A COMBUSTÍVEL .....	17
3.1.1	Funcionamento de uma Célula a Combustível.....	17
3.1.2	Tipos de Células a Combustível.....	20
3.2.	CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO (CaCOS).....	21
3.2.1	Funcionamento CaCOS .....	21
3.2.2.	Componentes CaCOS.....	23
3.2.2.1	Eletrólito .....	23
3.2.2.2	Eletrodos .....	24
3.2.2.3	Interconectores e selantes .....	25
3.2.3	Configurações CaCOS.....	27
3.3	PEROVSKITAS .....	28
3.4	CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM CERÂMICAS.....	30
3.5	CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE CERÂMICA PROTÔNICA .....	30
3.6	COMPOSIÇÃO $BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ (BCZY27).....	34
3.7	SINTERIZAÇÃO BCZY .....	35
3.7.1	Aditivos de Sinterização .....	36
3.7.2	Sinterização por Micro-ondas.....	38
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	42
4.1	SÍNTESE DOS PÓS.....	42
4.2	COMPACTAÇÃO DOS PÓS .....	44
4.3	SINTERIZAÇÃO DOS PÓS COMPACTADOS.....	44
4.4	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS E DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS .....	45
4.4.1	Difração de Raios X (DRX) .....	45
4.4.2	Densidade Aparente (DA) e Porosidade Aparente (PA).....	45
4.4.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Mapeamento por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) .....	46
4.4.4	Espectroscopia de Impedância (EIS) .....	47
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	49
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS SINTETIZADOS .....	49
5.1.1	Caracterização Estrutural (DRX) .....	49
5.2	CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS.....	50
5.2.1	Composição Pura (BCZY).....	50
5.2.1.1	Caracterização estrutural (DRX) .....	50
5.2.1.2	Densidade aparente (DA) e porosidade aparente (PA).....	53
5.2.1.3	Caracterização microestrutural (MEV).....	56
5.2.2	Efeito do Uso dos Aditivos de Sinterização (ZnO e NiO) .....	59
5.2.2.1	Caracterização estrutural (DRX) .....	59

5.2.2.2	Densidade aparente (DA) e porosidade aparente (PA).....	69
5.2.2.3	Caracterização microestrutural (MEV).....	74
5.2.3	Caracterização Elétrica (EIS).....	86
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>103</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>105</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>106</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Nos dias atuais, um dos grandes focos da humanidade e que acarreta a união de países, estabelecimento de protocolos e o impulsionamento de pesquisas é o desenvolvimento e utilização de energias limpas, ou seja, a geração e consumo de energia por fontes renováveis. Isto é necessário porque grande parte da matriz energética mundial ainda é oriunda de fontes não renováveis, as quais degradam o meio ambiente, levam ao esgotamento de recursos naturais e são as principais causas do aquecimento global.

Uma rota tecnológica amplamente estudada é a geração de eletricidade através de sistemas que convertem a energia química em energia elétrica, conhecidos como células a combustível. Estes sistemas são compostos por dois eletrodos, denominados cátodo e ânodo, que ficam posicionados em cada lado de um eletrólito. No cátodo ocorre a redução de um oxidante e no ânodo a oxidação de um combustível, gerando energia por um circuito externo. Enquanto os dois eletrodos forem alimentados o processo de geração de energia ocorre de maneira contínua, sem a necessidade de combustão, com baixa emissão de poluentes e maior eficiência do que a geração por motores a combustão.

As células a combustível são classificadas em diferentes tipos, dependendo do tipo de eletrólito utilizado e possuem diferentes faixas de temperatura de operação. Dentre eles, as células a combustível de óxido sólido (CaCOS) possuem a maior temperatura operacional (na faixa de 600 a 1000°C), a maior eficiência teórica total e um conceito simplificado, pois operam com todos os componentes no estado sólido. As CaCOS utilizam um material cerâmico sólido como eletrólito, o qual tem como principal requisito ser altamente denso, a fim de evitar o contato entre os gases presentes nos eletrodos.

A alta temperatura de uso das CaCOS propicia flexibilidade de escolha de combustível que alimenta o ânodo, porém também gera problemas na fabricação da célula, devido ao alto custo de materiais que suportem essas temperaturas e as tensões térmicas geradas durante a operação, portanto um dos grandes desafios de desenvolvimento das CaCOS é a redução da sua temperatura de operação. Uma opção para tal desafio é o uso de um eletrólito com condução protônica, a qual ocorre em menores temperaturas. Algumas cerâmicas do grupo da estrutura perovskita,



quando dopadas, apresentam condução de prótons e podem ser empregadas como eletrólitos nas células a combustível de cerâmica protônicas (do inglês PCFC).

Soluções sólidas de óxidos do tipo perovskita, a base de cerato de bário e zirconato de bário, são amplamente pesquisadas, pois apresentam alta condutividade protônica e estabilidade química necessária. Dentre essas soluções sólidas se destaca a composição  $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  (BCZY), porém há grande dificuldade em sua sinterização, pois para atender ao requisito de densidade elevada do eletrólito, fazem-se necessárias altas temperaturas ( $>1400^\circ\text{C}$ ) e longos tempo de sinterização (até 24 horas). Recursos para aperfeiçoar a sinterização desses materiais são estudados, a fim de reduzir a temperatura e/ou o tempo de sinterização, como a utilização de aditivos de sinterização e de métodos de sinterização não convencionais.

Este trabalho estuda a caracterização estrutural e elétrica da perovskita  $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  com a adição de auxiliares de sinterização (óxido de zinco e óxido de níquel) e a utilização da sinterização não convencional por micro-ondas para avaliar a melhoria na sinterabilidade e obter uma perovskita com os requisitos mínimos necessários para possível uso como eletrólito de CaCOS.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi produzir a perovskita  $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ , utilizando diferentes óxidos como aditivos de sinterização (ZnO, NiO) e diferentes processos de sinterização (convencional e micro-ondas), visando obter uma cerâmica densa (densidade relativa acima de 95%), com propriedades elétricas adequadas (condutividade total na ordem de  $10^{-2}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) para ser utilizada como eletrólito sólido em células a combustível de óxido sólido.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter a fase perovskita  $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  por reação no estado sólido (mistura de óxidos);
- Estudar a sinterização convencional das perovskitas, visando obter uma alta densidade e uma redução na temperatura de sinterização, utilizando óxido de zinco e óxido de níquel como aditivos de sinterização;
- Estudar a sinterização por micro-ondas da perovskita com e sem o uso de aditivo de sinterização, visando obter uma alta densificação, com tempos e temperaturas menores que aqueles utilizados na sinterização convencional;
- Caracterizar as propriedades físicas, estruturais e microestruturais das perovskitas produzidas e comparar essas propriedades quanto ao uso de aditivo e ao método de sinterização utilizado;
- Caracterizar as propriedades elétricas das perovskitas densas (densidade relativa acima de 95%) para verificar a influência dos aditivos de sinterização e dos diferentes métodos de sinterização utilizados na sua condutividade elétrica.

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

A geração de eletricidade quimicamente e de forma ecológica, ou seja, por meio da conversão da energia química em energia elétrica com baixo impacto ambiental é possível através de dispositivos conhecidos como células a combustível [1–4].

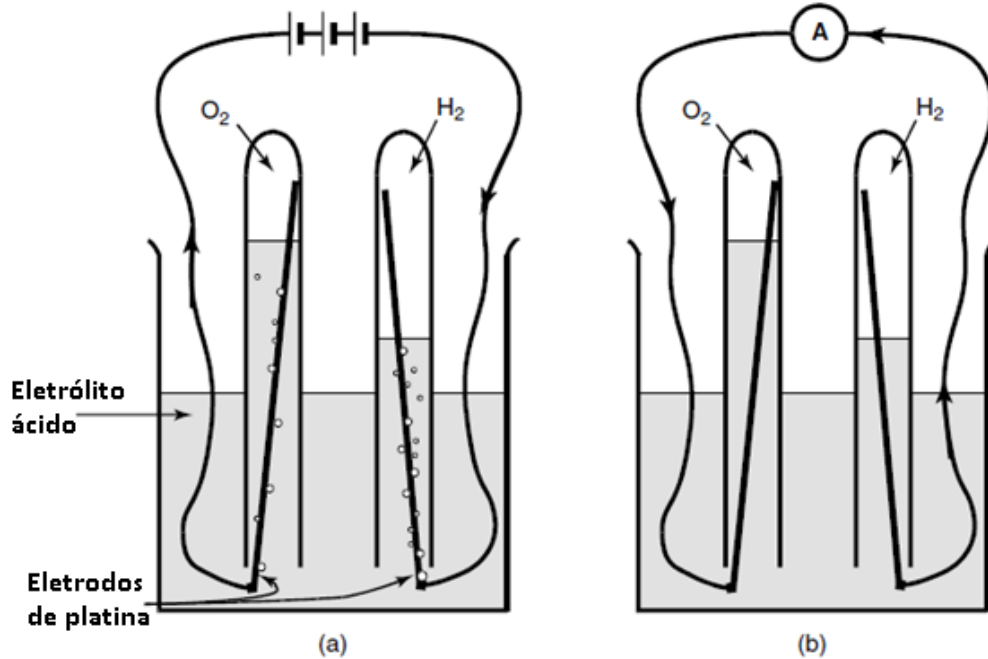
As células a combustível são consideradas como rotas tecnológicas para a geração de energia elétrica de forma mais sustentável em relação à geração convencional que emprega fontes não renováveis [1–3]. As fontes não renováveis, como o petróleo, carvão e seus derivados, correspondem a 86% da matriz energética mundial e a 76% da matriz elétrica mundial. Considerando apenas o Brasil, têm-se um cenário mais renovável, onde as fontes não renováveis correspondem a 56,5% da matriz energética e a 18% da matriz elétrica [5,6].

A geração de energia por fontes não renováveis promove o esgotamento de recursos naturais, a deterioração das condições ambientais através do beneficiamento dos combustíveis e emissão de gases de efeito estufa (GEE), como o dióxido de carbono [5,6]. Por outro lado, a geração de energia elétrica nas células a combustível acontece sem a necessidade de combustão, com maior eficiência, baixo nível de ruído e menor emissão de poluentes [1–3]. Como a célula a combustível apenas catalisa as reações eletroquímicas, o processo de geração ocorre de maneira contínua enquanto houver combustíveis disponíveis para suprirem as reações químicas [3].

##### 3.1.1 Funcionamento de uma Célula a Combustível

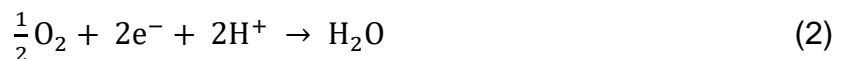
A primeira demonstração do funcionamento de uma célula a combustível foi conduzida em 1839 por William Grove, o qual realizou um experimento e mediu uma pequena corrente elétrica através da eletrólise reversa da água a partir do hidrogênio ( $H_2$ ) e oxigênio ( $O_2$ ), como mostra a Figura 1 [2].

Figura 1 - Representação do experimento de William Grove: (a) eletrólise da água e (b) eletrólise reversa da água.



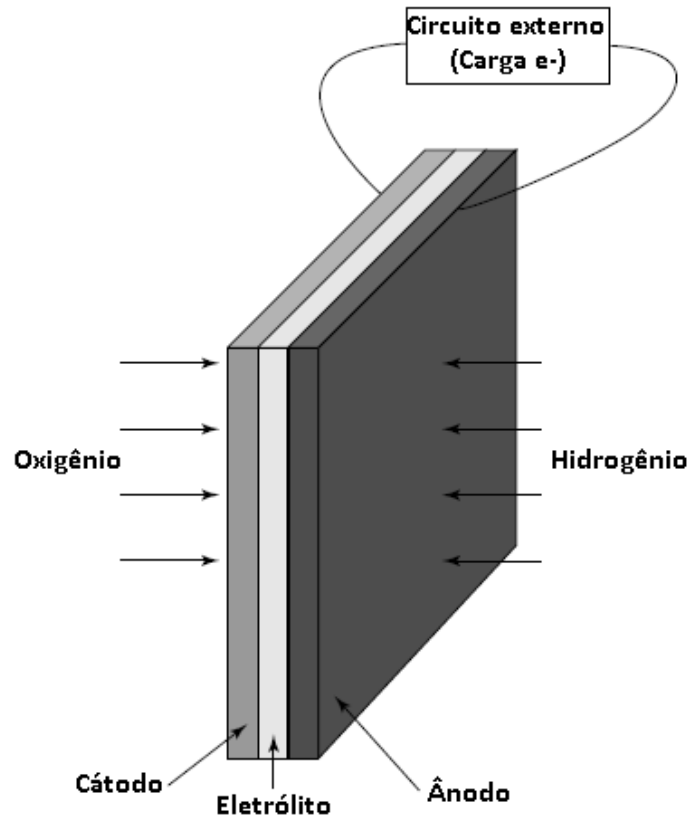
Fonte: LARMINE, J.; DICKS, A. **Fuel Cell Systems Explained**. 2.ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2003. [2].

O funcionamento da célula baseia-se na oxidação do hidrogênio em um eletrodo de difusão gasosa, liberando elétrons e energia, segundo a reação 1 e no eletrodo oposto a reação dos elétrons com os íons H<sup>+</sup> e o oxigênio para formar a água, segundo a reação 2 [2,3]. Os elétrons passam de um eletrodo para o outro por um circuito externo e os íons H<sup>+</sup> pelo eletrólito (no caso do experimento de Grove, foi utilizado um eletrólito ácido) [2,4].



A estrutura de uma célula a combustível unitária, mostrada na Figura 2, consiste em um eletrólito em contato com um eletrodo negativo (ânodo) alimentado pelo combustível e por um eletrodo positivo (cátodo) alimentado pelo oxidante. As taxas de reações podem ser aumentadas pelo uso de catalisadores, elevação da temperatura e aumento da área dos eletrodos [2].

Figura 2 - Estrutura básica de uma célula a combustível unitária.



Fonte: LARMINE, J.; DICKS, A. **Fuel Cell Systems Explained**. 2.ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2003. [2].

O eletrólito deve permitir o transporte de reagentes dos eletrodos, ser impermeável aos elétrons e atuar como uma barreira física para evitar o contato direto do combustível e oxidante. Os eletrodos devem conduzir os elétrons, garantir uma distribuição uniforme dos gases pela célula e conduzir os produtos de reação para a fase gasosa [1].

O combustível a ser utilizado deve ser uma substância capaz de oxidação química e o oxidante deve ser um fluido que possa ser reduzido a uma taxa suficiente. Normalmente, o combustível utilizado é o hidrogênio e o oxidante é o ar ambiente [2]. O uso do hidrogênio como combustível é amplamente estudado, pois não é poluente e pode ser produzido a partir de uma variedade de fontes como energia solar, eólica e água, sendo uma forma inesgotável de energia renovável [5].

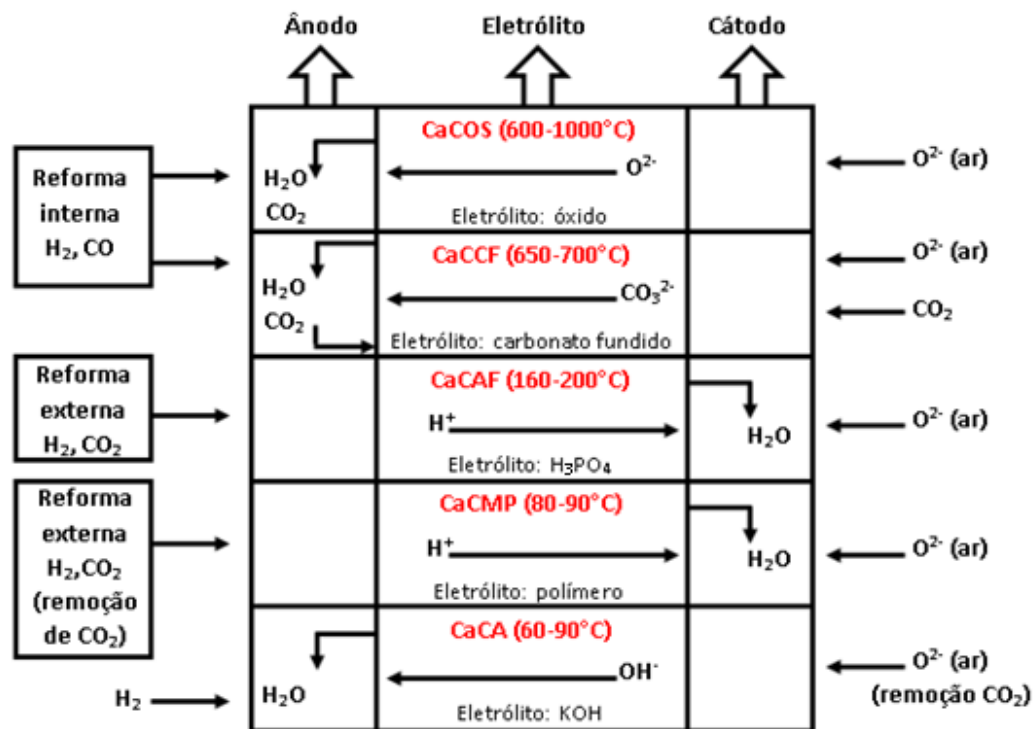
Uma das grandes vantagens das células a combustível em relação à produção de eletricidade pelos motores a combustão é a sua alta eficiência, devido ao fato de que a conversão eletroquímica das células a combustível não é limitada pelo ciclo de Carnot, como foi mostrado por Ostwald e Nernst [4].

### 3.1.2 Tipos de Células a Combustível

As células a combustível são classificadas de acordo com o eletrólito utilizado. A escolha do eletrólito determina a faixa de temperatura de uso da célula e, por sua vez, a faixa de temperatura determina o grau de processamento de combustível necessário [1,3,4]. Os cinco principais tipos de células a combustível são: célula a combustível alcalina (CaCA), célula a combustível de membrana polimérica (CaCMP), célula a combustível de ácido fosfórico (CaCAF), célula a combustível de carbonato fundido (CaCCF) e célula a combustível de óxido sólido (CaCOS). Para cada tipo de célula haverá diferentes reações anódicas e catódicas [2,7].

A Figura 3 reúne as informações sobre os tipos de eletrólito, espécies transportadas, faixa de temperatura de operação e produto de reação dos tipos de células a combustível.

Figura 3 - Tipos de células a combustível.



Fonte: Adaptado de FLORIO, D. Z. et al Materiais cerâmicos para células a combustível, **Cerâmica**, v.50, p.275-290, 2004 [8].

As células a combustível podem ser utilizadas em uma ampla gama de aplicações, como por exemplo: na geração estacionária de energia elétrica para uso

residencial, comercial e industrial, cogeração de eletricidade e calor, geração de energia nos meios de transporte em substituição ao motor de combustão interna e na alimentação de equipamentos eletroeletrônicos em substituição às baterias [2,3,9].

### 3.2 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO (CaCOS)

A célula a combustível de óxido sólido (CaCOS ou do inglês SOFC – Solid Oxide Fuel Cell) possui o conceito mais simples dentre os tipos de células a combustível, porque é um dispositivo 100% no estado sólido, que utiliza uma cerâmica condutora de íons como o eletrólito [2].

As CaCOS operam na faixa de 600 a 1000°C, o que representa a temperatura operacional mais alta comparativamente aos demais tipos de células, proporcionando pontos negativos e positivos. A possibilidade de utilização de praticamente qualquer combustível é um ponto positivo, porque a alta temperatura de operação promove elevadas taxas de reações que são obtidas sem a utilização de metais nobres como catalisadores, pois o próprio metal do eletrodo torna-se ativo. Além disso, esse tipo de célula possui uma alta capacidade de cogeração de eletricidade e calor [2,8,10]. Já o desenvolvimento e fabricação de materiais economicamente viáveis para a sua construção é um desafio, pois devido a essa alta temperatura ocorre também um aumento das taxas de reações indesejadas e criação de tensões térmicas durante o ciclo térmico [2,11].

A primeira descrição de um eletrólito sólido condutor de íons oxigênio foi realizada por Nernst em 1899, o qual identificou óxidos que exibem alta condutividade elétrica a temperaturas elevadas, em particular o material cerâmico composto por óxido de zircônio e óxido de ítrio [2].

#### 3.2.1 Funcionamento CaCOS

Uma célula a combustível de óxido sólido é constituída basicamente por um eletrólito denso e dois eletrodos porosos (ânodo e cátodo) dispostos um em cada lado do eletrólito [12]. O cátodo fica em contato com a fonte de oxigênio (presente no ar ambiente) e o ânodo com um combustível continuamente alimentado. Ambos os eletrodos não são consumidos durante a operação da CaCOS e a elevada densidade

do eletrólito não permite que os combustíveis empregados nos eletrodos se misturem [1,12].

No cátodo, o gás oxigênio é reduzido a íons  $O^{2-}$ , segundo a reação 3 e no ânodo o combustível é oxidado liberando elétrons, conforme a reação 4. Os íons de oxigênio, formados no cátodo, movem-se pelo eletrólito e se combinam com o combustível no ânodo, onde é formada água como produto de reação. De maneira contrária, os elétrons fluem do ânodo para cátodo, através do circuito externo, gerando assim a energia elétrica. A reação global da célula é dada pela reação 5 e é acompanhada por liberação de calor, o que ajuda a manter a temperatura de operação da célula [1,2,12].



Conforme dito anteriormente, existe uma grande flexibilidade de combustíveis que podem ser utilizados no ânodo, como o hidrogênio ( $H_2$ ), hidrocarbonetos leves, etanol ( $C_2H_5OH$ ) e metanol ( $CH_3OH$ ). Independente do combustível utilizado, as reações (3), (4) e (5) serão observadas durante o funcionamento da célula [12].

Outra vantagem das CaCOS em relação aos demais tipos de células e que também contribui para a sua simplicidade é a possibilidade de reforma interna, ou seja, elas podem conter um reformador de combustível dentro de si. Nas células a combustível que necessitam um sistema de reforma externa, o tamanho e custos da construção das plantas são elevados. A reforma interna também permite uma recuperação da perda de calor e essa recuperação atua como fonte para a reação endotérmica de reforma, gerando economia de combustível. No caso de reforma externa de calor é necessária outra fonte de calor para a reação, equivalente a 25% de combustível [9,10].

Por causa da reforma interna e alta temperatura de operação das CaCOS, elas produzem energia elétrica, combustível residual e energia térmica residual de alta temperatura, ao passo que outras células a combustível produzem apenas eletricidade e energia térmica residual de baixa temperatura. A energia térmica



residual gerada, associada ao combustível residual, também gerado nas CaCOS, pode ser aproveitada em ciclos térmicos secundários de fundo, como para fazer funcionar uma turbina a gás [10,12].

Sendo assim, como um sistema total, as CaCOS possuem uma eficiência maior em relação a outros tipos de células. Os valores de eficiência elétrica obtidos estão entre 45 a 60% e com a aplicação do ciclo de fundo, a eficiência teórica total (elétrica e térmica) pode chegar a 85% [10,12].

### 3.2.2 Componentes CaCOS

Além do eletrólito e eletrodos, também constituem as CaCOS, os interconectores e selantes. É necessário que todos esses componentes possuam um coeficiente de expansão térmica semelhante, sejam quimicamente compatíveis, estáveis em atmosferas redutora e oxidante, de fácil fabricação e baixo custo [12].

#### 3.2.2.1 Eletrólito

Os eletrólitos sólidos têm como função a condução iônica e o isolamento eletrônico, ou seja, devem promover a condução dos íons de oxigênio e não conduzir elétrons, para que estes sejam forçados a fluir pelo circuito externo. Além disso, também têm como função a separação física dos compostos [8]. Para que essas funções sejam atendidas, o eletrólito sólido deve ter alta condutividade iônica, condutividade eletrônica baixa ou desprezível, estabilidade química em altas temperaturas e em atmosferas oxidantes/redutoras, ser impermeável aos gases que entram em contato com os eletrodos e ser denso, com uma densidade relativa acima de 95% e porosidade aparente inferior a 5% [7,8,12].

Embora vários materiais como  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  e  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , tenham sido pesquisados para serem utilizados como eletrólito, a zircônia estabilizada com ítrio (ZEI ou do inglês YSZ) é o eletrólito estudado que apresenta os maiores avanços e é o mais eficaz para compor as CaCOS de alta temperatura [2,8,11–13]. A ZEI apresenta propriedades mecânicas excelentes e estabilidade química aos demais componentes da célula a combustível. O óxido de ítrio ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) é adicionado ao óxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ) para estabilizar a estrutura cúbica de fluorita da zircônia e aumentar

a concentração de vacâncias de oxigênio, fazendo com que a condutividade iônica também aumente [11,12].

A zircônia apresenta polimorfismo (estrutura monoclinica, tetragonal e cúbica), sendo que a estrutura cúbica se estabelece acima de 2370°C. Com a adição de alguns óxidos, como óxido magnésio, óxido de cálcio, óxido de ítrio e óxido de cério, a estrutura cúbica se torna estável em temperaturas menores, possibilitando a estabilidade na temperatura de operação das CaCOS (600 a 1000°C) [11,12]. Nessa estrutura, alguns íons de  $Zr^{4+}$  são substituídos por íons  $Y^{3+}$ , e a fim de manter a neutralidade elétrica, são formados sítios vagos de íon oxigênio. A cada mol de dopante adicionado ( $Y_2O_3$ ) é formada uma vacância de oxigênio carregada positivamente com duas cargas [2,12].

A condutividade iônica da ZEI aumenta até um limite de adição de ítria, perto do nível mínimo de dopante necessário para a estabilização da estrutura cúbica. Concentrações acima de, aproximadamente 8%, causam uma diminuição da condutividade [2,11–13].

Eletrólitos a base de céria (céria dopada com gadolínio, por exemplo) possuem uma condutividade iônica maior do que aquela observada para os eletrólitos baseados em zircônia, porém têm a desvantagem de desenvolver condutividade eletrônica em atmosfera redutora, o que não ocorre com a ZEI, cuja condutividade eletrônica é praticamente nula [11–13].

O uso de eletrólitos condutores de prótons, ao invés de eletrólitos que conduzem íons de oxigênio, ocasionam uma redução na temperatura de operação, pois a condução de prótons ocorre em temperaturas mais baixas. Sendo este o objeto de estudo deste trabalho, um tópico específico (33.5) trará um maior detalhamento sobre o tema.

### 3.2.2.2 Eletrodos

Os eletrodos, ânodo e cátodo, devem possuir uma estrutura porosa que permita uma distribuição uniforme e transporte rápido dos reagentes (combustível e oxidante). Também devem possuir alta condutividade eletrônica e estabilidade física para que mantenham sua integridade nos ciclos térmicos durante a operação da célula [1,2].

O ânodo representa a interface entre o combustível e o eletrólito, e possui funções como fornecer sítios para reações eletroquímicas catalíticas de oxidação do

gás combustível com os íons  $O^{2-}$ , permitir a difusão do gás combustível para os sítios reativos da interface eletrodo/eletrólito, remover produtos secundários e, transportar para o circuito externo os elétrons que são gerados [2,8]. Além dos requisitos gerais dos eletrodos já citados, o ânodo deve ter alta atividade eletrocatalítica, ser estável em atmosfera redutora e ter compatibilidade química com o eletrólito e interconector. A porosidade do ânodo deve estar entre 20 a 40% [2,8,12].

Como existe grande flexibilidade nos combustíveis que o ânodo pode ser exposto, a escolha e propriedades do ânodo de uma CaCOS estão diretamente ligados com o combustível a ser utilizado [8]. Geralmente são utilizados como ânodos materiais compósitos, utilizando o material do eletrólito cerâmico e um metal. O mais utilizado é o cermeto ZEI/Ni, ou seja, a base de níquel e zircônia estabilizada com ítria. O níquel possui as propriedades elétricas, mecânicas e catalíticas necessárias ao eletrodo, além de ter baixo custo. A ZEI atua como esqueleto onde as partículas de níquel estão dispersas, evita a sinterização das partículas metálicas durante a operação e contribui para minimizar a diferença entre os coeficientes de expansão térmica do níquel e do eletrólito. Além do níquel, o ânodo pode ser produzido com cobre, lantânio e com materiais cerâmicos com condutividade mista (iônica e eletrônica) como os óxidos de cério e titânio [2,8,12].

Por sua vez, o cátodo é a interface entre o oxigênio (ar ambiente) e o eletrólito e suas funções são catalisar a reação de redução do oxigênio (reduzido a íons  $O^{2-}$ ) e conduzir os elétrons do circuito externo até o sítio de reação de redução. O cátodo deve ser estável em atmosfera oxidante e possuir alta condutividade iônica e assim como o ânodo, deve ter alta atividade catalítica e ser compatível quimicamente com os demais componentes da célula [2,8,12].

Os materiais que melhor preenchem os requisitos para o cátodo, são perovskitas condutoras do tipo  $ABO_3$ . Normalmente as cerâmicas à base de manganita de lantânio ( $LaMnO_3$ ) dopada com estrôncio são mais empregadas em CaCOS de alta temperatura, devido sua compatibilidade com o eletrólito em termos de expansão térmica. Em menores temperaturas de operação, entre 600 a 800°C, outras cerâmicas são utilizadas como a ferrita de lantânio dopada com estrôncio e a ferrita cobaltita de lantânio dopada com estrôncio [2,8,12].

### 3.2.2.3 Interconectores e selantes

Para se obter potências elétricas elevadas é necessário o empilhamento de células unitárias e então, os interconectores e selantes são fundamentais para o funcionamento correto das CaCOS. Basicamente, o interconector conecta e promove o contato elétrico entre as células unitárias e os selantes garantem a vedação ao longo das extremidades de cada célula unitária e entre o empilhamento [2,8,12].

Além de conectar eletricamente o ânodo de uma célula unitária ao cátodo da célula subsequente, o interconector tem como principais funções dar estabilidade mecânica à célula, distribuir os fluxos dos gases nas superfícies dos eletrodos e criar uma barreira física entre o cátodo e o ânodo e suas atmosferas oxidantes e redutoras, respectivamente [8,12].

Os interconectores são os componentes que estão sujeitos às mais severas condições durante a operação e devido a isto devem atender a vários requisitos como possuir alta resistência a oxidação e redução em altas temperaturas, estabilidade em relação aos materiais adjacentes, alta densidade para garantir a impermeabilidade entre o hidrogênio e o oxigênio, coeficiente de expansão térmica compatível com eletrodos e eletrólito a fim de evitar tensões mecânicas, ser resistente mecanicamente em altas temperaturas, resistente ao escoamento e ter alta condutividade elétrica e térmica [8,12].

Poucas cerâmicas satisfazem todos estes requisitos, sendo a mais adequada a cromita de lantânio. Os metais e suas ligas, principalmente a base de cromo, também são considerados boas opções para serem utilizados como interconectores, porém podem possuir coeficientes de expansão térmica muito superiores aos demais componentes da célula e apresentarem problemas de corrosão por causa das altas temperaturas de operação das CaCOS [7,12].

A união das peças cerâmicas e os interconectores é um dos principais desafios no desenvolvimento das CaCOS [14]. Os selantes devem garantir a vedação entre as células unitárias e conectar os interconectores à célula. Além de compatibilidade química e coeficientes de expansão térmica semelhante aos demais componentes da célula, os selantes devem ser isolantes elétricos, ter baixa pressão de vapor, alta estabilidade química em atmosferas oxidantes e redutoras, devem permanecer estanques durante a vida útil da célula e conservarem-se fixos durante o período de operação [8,12,14].

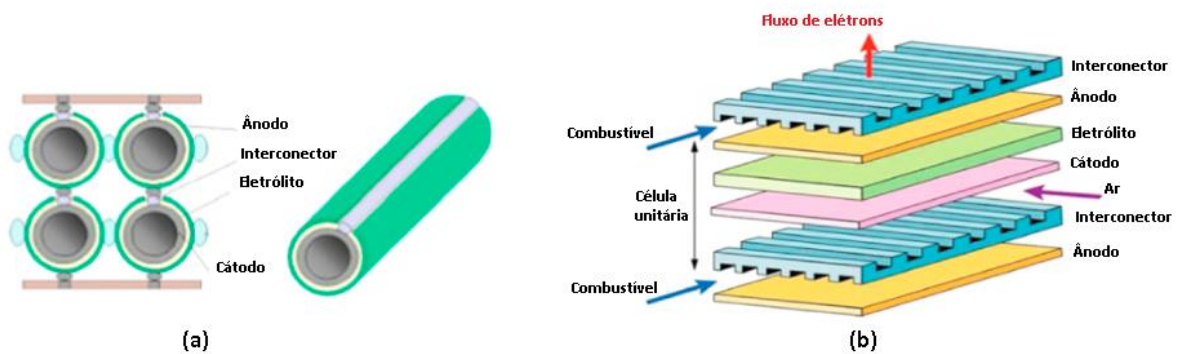
Considerando as premissas mencionadas, o vidro e as vitro-cerâmicas são materiais utilizados como selantes. Para uma seleção adequada de um selante de

vidro deve-se estar atento à temperatura de transição vítrea e os coeficientes de expansão térmica destes materiais. Em geral os vidros à base de sodacálcia, silicatos alcalinos, silicatos alcalinos terrosos e de borosilicatos alcalinos são empregados [12,14].

### 3.2.3 Configurações CaCOS

Como explicado no tópico anterior (3.2.2.3), para aumentar a tensão produzida é necessário o empilhamento de células unitárias de CaCOS. As principais configurações para o empilhamento são o projeto tubular e projeto planar, detalhados na Figura 4 e as principais diferenças entre as configurações planar e tubular são apresentadas na Tabela 1 [1,2,9].

Figura 4 - Projeções de configuração: (a) tubular e (b) planar.



Fonte: Adaptado HOSSAIN, S. et al A review on próton conducting electrolytes for clean energy and intermediate temperature-solid oxide fuel cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, P.750-764, 2017. [9].

Tabela 1 - Diferenças entre as configurações planar e tubular de CaCOS.

	Planar	Tubular
Resistência elétrica	Baixo	Alto
Densidade de potência	Alto	Baixo
Custo de fabricação	Baixo	Alto
Vedação a alta temperatura	Requerida	Não é necessário
Arrefecimento da inicialização	Mais devagar	Mais rápido
Interconexão	Alto custo	Difícil

Fonte: HOSSAIN, S. et al A review on próton conducting electrolytes for clean energy and intermediate temperature-solid oxide fuel cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, P.750-764, 2017. [9].

Na configuração tubular, as células unitárias são compostas por finas camadas ao longo de um tubo de suporte que atua como cátodo e estão ligadas em série por um interconector. Esse modelo apresenta a vantagem de eliminação do uso de

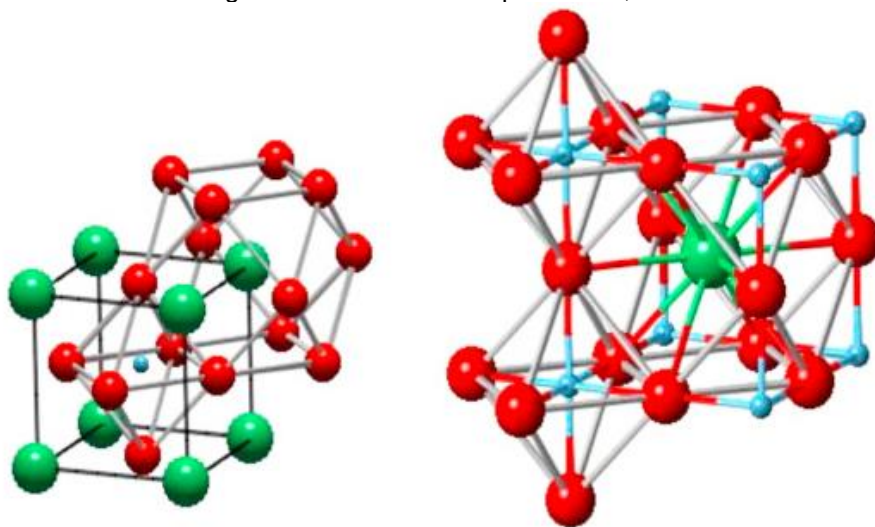
selantes, alta resistência ao ciclismo térmico e permitem operações rápidas de inicialização e desligamento. As células planares consistem em células unitárias planas conectadas em série e são indicadas para operação em temperaturas mais baixas, pois são capazes de fornecer maiores densidades de potência em relação às tubulares [2,9,15].

### 3.3 PEROVSKITAS

Nas CaCOS, as perovskitas podem ser empregadas como eletrodos ou eletrólito, devido sua resistência a altas temperaturas, sua condutividade eletrônica, permitida pelos íons de metais de transição presentes na estrutura e sua condutividade iônica propiciada pela possibilidade de dopagem e formação de vacâncias de oxigênio. Por exemplo: a perovskita  $\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_3$  é aplicada como cátodo, a perovskita  $\text{Sr}(\text{Ti},\text{Nb})\text{O}_3$  como ânodo e a perovskita  $\text{BaCe}(\text{Zr})\text{O}_3$  como eletrólito [16].

São consideradas perovskitas as cerâmicas que possuem estrutura cristalina semelhante ao titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ), o qual é denominado como mineral perovskita em homenagem ao mineralogista russo Conde Lev Aleksevich von Perovski [16,17].

Figura 5 - Célula unitária perovskita,  $\text{ABX}_3$ .



Fonte: HOSSAIN, S. et al A review on próton conducting electrolytes for clean energy and intermediate temperature-solid oxide fuel cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, P.750-764, 2017. [9].

Nota: a esfera verde representa o cátion A, a esfera azul o cátion B e a esfera vermelha o ânion.

A fórmula básica desse grupo de cerâmicas é  $ABX_3$ , onde A e B representam os cátions e o X o ânion. O cátion A é um elemento alcalino-terroso e o cátion B um elemento tetravalente. A célula unitária de uma perovskita, ilustrada na Figura 5, é representada, em geral por uma estrutura derivada da estrutura cúbica de faces centradas, onde os cátions A e o ânion formam a estrutura e o cátion B ocupa as posições octaédricas. Os cátions A estão localizados nos vértices do cubo, o cátion B está posicionado no centro do cubo e os ânions estão posicionados no centro de cada face [16,18,19].

Em geral os cátions A e B possuem uma grande diferença em seus raios iônicos, sendo que A tem grande raio iônico e B pequeno raio iônico. Essa diferença causa distorção da estrutura cúbica para estruturas de menor simetria. Esse desvio da forma cúbica ideal de uma perovskita é medido por um fator de tolerância  $t$ , denominado como fator de Goldschmidt, expresso na equação 6, onde  $R_A$ ,  $R_B$  e  $R_O$  correspondem aos raios iônicos do cátion A, cátion B e do ânion, respectivamente [16,18,19].

$$t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2} (R_B + R_O)} \quad (6)$$

Se o resultado do fator estiver entre 0,95 e 1,04 a estrutura é uma perovskita cúbica ideal, mas se o fator for maior do que 1,04 ou menor do que 0,7 o material não terá uma estrutura perovskita. Resultados entre 0,75 e 0,9 indicam que o íon A é pequeno para acomodar o íon B nos interstícios da rede, o que gera distorções [9,16,18–20]. Vale ressaltar que o valor do fator  $t$  não é o único guia para o tipo de estrutura e grupo espacial que a perovskita adota a temperatura de 300 K e à pressão atmosférica. Além do tamanho do íon, existem também outros fatores relacionados, como as interações entre metal/metal e o grau de covalência [17]. Entre os tipos possíveis de estruturas distorcidas estão: tetragonal, ortorrômbica ou monoclinica [16,18,19].

Vários íons metálicos e um grande número de ânions podem constituir a estrutura perovskita, resultando em diversas combinações possíveis e consequentemente em variadas propriedades, como por exemplo: a ferroeletricidade, supercondutividade, condutividade iônica e condutividade eletrônica [16,19]. Essa variada gama de propriedades faz com que as perovskitas possam ser aplicadas

como supercondutores de alta temperatura, sensores de gás, materiais dielétricos, materiais magnéticos e componentes de células de combustível de óxido sólido [16].

### 3.4 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM CERÂMICAS

A condutividade elétrica das cerâmicas representa a resposta do material sob a solicitação de um campo elétrico. Essa resposta corresponde ao movimento ordenado de cargas elétricas, sejam essas cargas íons ou elétrons, e irá depender da magnitude e natureza do campo elétrico aplicado [21].

Em cerâmicas, a condutividade elétrica total é representada pela somatória entre a condutividade eletrônica e condutividade iônica. A condutividade eletrônica é dada pelo fluxo de elétrons que se movimentam através de buracos eletrônicos. Já a condutividade iônica pelo movimento de íons carregados através de vacâncias na estrutura. A difusividade desses íons pela rede está diretamente ligada à condução, sendo que em maiores temperaturas a condutividade iônica aumenta, devido a maior mobilidade dos íons [7,21].

### 3.5 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE CERÂMICA PROTÔNICA

A alta temperatura de operação das CaCOS é a sua principal desvantagem, pois limita a sua aplicação e durabilidade, bem como aumenta o custo associado à sua fabricação. A diminuição da temperatura de uso traz vantagens tecnológicas e econômicas, além de aumentar a gama de aplicações desse tipo de células [13].

As principais vantagens da redução de temperatura são a inicialização e desligamento do dispositivo mais rapidamente, taxa de corrosão reduzida dos componentes metálicos, o que leva a uso de materiais mais baratos para os interconectores, vedação mais fácil e confiável e uma durabilidade aprimorada. Dessa maneira, muito esforço tem sido realizado na tentativa de redução da temperatura de trabalho das CaCOS [7,13,22].

Existem dois principais caminhos para conseguir diminuir a temperatura de operação para a faixa de 400 a 800°C e que mantém o desempenho comparável ao uso em altas temperaturas (800 a 1000°C), que são: a redução da espessura do eletrólito, o que reduz a resistência mecânica específica da área da célula à



combustível e/ou o desenvolvimento de eletrólitos com maior condutividade iônica em temperaturas mais baixas [7,9,22].

Como citado no tópico 3.2.2.1 o uso de eletrólitos condutores de prótons, ao invés de eletrólitos que conduzem íons de oxigênio, ocasionam uma redução na temperatura de operação. Iwahara [23] observou pela primeira vez a condutividade protônica em 1981. Vários grupos de óxidos, como fluorita, milenita marrom, apatita e perovskita foram estudados como potenciais em condução de prótons, dentre eles destacam-se os óxidos do tipo perovskita [23,24].

As células a combustível que empregam eletrólito com óxidos condutores protônicos são chamadas de Células a Combustível de Cerâmica Protônicas, do inglês PCFC, ou Célula a Combustível de Óxido Sólido de Condução Protônica [9,22].

Um próton é um íon hidrogênio ( $H^+$ ) que não possui uma nuvem de elétrons, o que o distingue das outras espécies químicas [9,25]. É um pequeno íon positivo e que possui alta mobilidade, migrando facilmente pela estrutura cristalina e sendo bom condutor elétrico. Essa alta mobilidade leva a menores valores de energia de ativação (0,4 a 0,6 eV) em relação aos condutores de íon oxigênio (0,6 a 1,2 eV) e maiores valores de condutividade na faixa de temperatura mais baixa [9,22].

A condutividade protônica depende da introdução de defeitos na estrutura da perovskita, que aumentam a concentração de vacâncias de oxigênio [9]. As perovskitas óxidas  $ABX_3$  (por exemplo: A= Sr, Ba; B= Ce, Zr), quando dopadas com elementos de baixa valência, tipicamente  $Y^{3+}$  ou metais de terra raras trivalentes no sítio B ( $AB_{1-x}M_xO_{3-\delta}$  onde M representa o dopante trivalente e  $\delta$  a deficiência em oxigênio por unidade de célula), possuem elevadas condutividades protônicas e são resistentes a atmosferas redutoras. Isso ocorre porque a introdução de um dopante de menor valência na estrutura da perovskita é compensada pela formação de vacâncias de oxigênio [20,26].

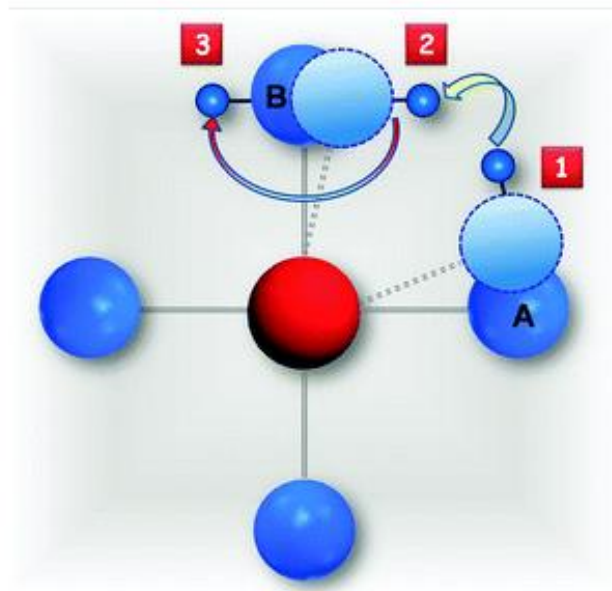
Quando o óxido é exposto a atmosferas ricas em hidrogênio ou vapor de água, ocorre a formação do grupo hidroxila que preenche as vacâncias de oxigênio, ou seja, os prótons são combinados na estrutura da perovskita, levando à formação de defeitos protônicos e íons de oxigênio reduzidos [9,20,25–27]. A reação 7 representa a formação das vacâncias de oxigênio com a introdução do dopante trivalente e a reação 8 a formação do grupo hidroxila, ambas de acordo com a notação de Kröger-Vink:



A notação defeito hidroxila ( $OH_0^\circ$ ) é preferida ao invés de íon hidrogênio intersticial ( $Hi^\circ$ ) na reação, porque os prótons não são livres, eles interagem com a nuvem eletrônica dos íons de oxigênio vizinhos e geralmente não ocupam posição intersticial regular, mas sim posições onde estão ligados aos íons do oxigênio, como defeitos hidroxila [20,26].

A condução de prótons ocorre por um mecanismo do tipo Grotthuss, através do salto dos prótons entre os íons de oxigênio em posições normais de rede. Esse mecanismo requer duas etapas, conforme mostra a Figura 6 (onde A e B representam íons de oxigênio): a transferência de prótons em direção ao íon oxigênio adjacente (Figura 6 seta 1-2) e a difusão rotacional de um próton ao redor do íon oxigênio (Figura 6 seta 2-3) [20,25,27,28].

Figura 6 - Mecanismo de condução de prótons.



Fonte: FABBRI, E.; PERGOLES, D.; TRAVERSA, E. Materials challenges toward próton-conducting oxide fuel cells: a critical review, **Chemical Society Reviews**, v.39, n11, O. 4355, 2010 [20].

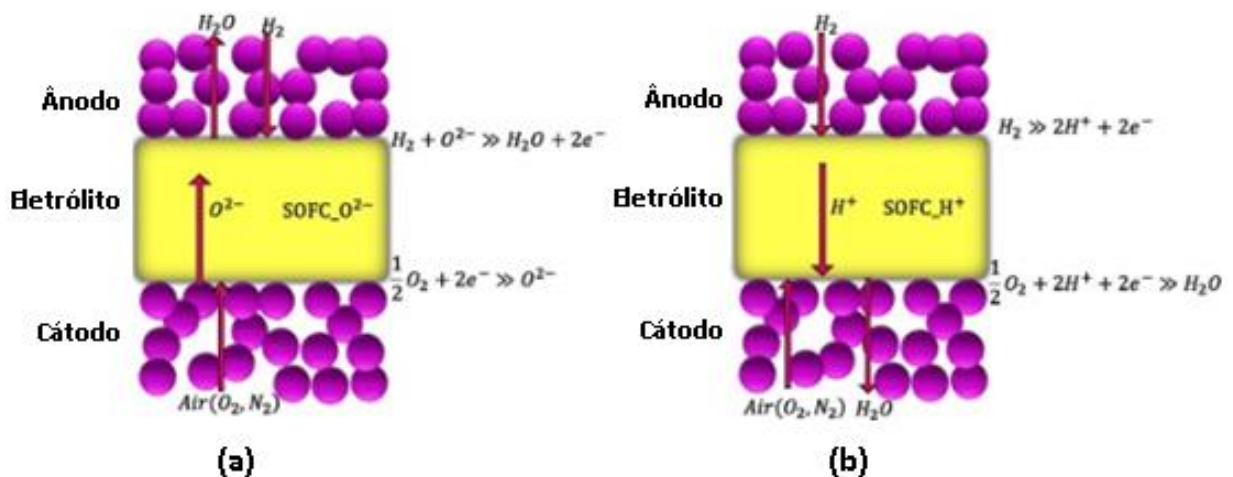
É relatado na literatura que a condutividade protônica em materiais com estrutura perovskita depende da temperatura, visto que os prótons são termicamente ativados, da pressão parcial de oxigênio e do vapor de água presente na atmosfera.

Além disso, distorções na estrutura da perovskita podem influenciar a condução de prótons, requerendo a uma maior energia de ativação [17,20,23,26].

Nas PCFCs, o combustível hidrogênio é alimentado no ânodo onde sofre oxidação, perdendo os elétrons. Esses elétrons são conduzidos pelo circuito externo em direção ao cátodo. Os íons  $H^+$  produzidos no ânodo são conduzidos pelo eletrólito até o cátodo, onde reagem com o oxigênio e formam a água, ao contrário das CaCOS com condução de íons oxigênio, onde a água é formada no ânodo [9,29].

A formação de água no cátodo é um dos benefícios das PCFCs, pois não há diluição do combustível e então, o combustível no ânodo permanece puro [9,29]. No caso de eletrólito com condução de íons oxigênio é necessária a recirculação do gás anódico, através de um condensador para separar o combustível em forma de vapor, comprometendo a eficiência geral do sistema e impedindo sua aplicação em fontes de energia portáteis [20]. A Figura 7 apresenta a diferença da condução entre os íons de oxigênio e prótons.

Figura 7 - Diferença entre a condução de: (a) íons oxigênio (SOFC  $O^{2-}$ ) e (b) prótons (SOFC  $H^+$ ).



Fonte: MOJAVER, P. et al Comprehensive comparison of SOFCs with próton-conducting electrolyte and oxygen ion-conducting electrolyte: Thermo-economic analysis and multi-objective optimization. **Energy Conversion and Management**, v.205, p. 112455, 2020. [28].

Além dos benefícios já citados, outras vantagens das células com condução protônica em relação à condução de íons oxigênio são a maior pressão parcial de hidrogênio, alta condutividade dos íons  $H^+$  e baixas perdas de energia durante o transporte dos íons  $H^+$ . Dentre as desvantagens estão a baixa estabilidade química

do eletrólito na presença de CO<sub>2</sub> e de vapor de água e sinterabilidade do eletrólito baixa resultando em uma baixa densidade [20,28,29].

Um grande desafio é o desenvolvimento de eletrólitos condutores de prótons capazes de satisfazer simultaneamente a alta condutividade protônica e boa estabilidade química nas condições de operação das células a combustível [9,20]. Óxidos do tipo perovskita à base de cerato ou zirconato, como BaCeO<sub>3</sub>, BaZrO<sub>3</sub>, SrCeO<sub>3</sub> e SrZrO<sub>3</sub> dopados com elementos de terras raras, são eletrólitos de condução protônica amplamente utilizados. A condutividade protônica desses óxidos depende do tipo de atmosfera e da pressão parcial a que são expostos, sendo que a atmosfera de hidrogênio, podem chegar a uma condutividade da ordem de 10<sup>-2</sup>S.cm<sup>-1</sup>, valor comparável aos condutores iônicos com destaque [9,23,24,27].

### 3.6 COMPOSIÇÃO BaCe<sub>0,2</sub>Zr<sub>0,7</sub>Y<sub>0,1</sub>O<sub>3-δ</sub> (BCZY27)

Os sistemas baseados em cerato de bário (BaCeO<sub>3</sub>) e zirconato de bário (BaZrO<sub>3</sub>) destacam-se para aplicação como eletrólito com condução de prótons [9,20,30]. Os eletrólitos a base de BaCeO<sub>3</sub> possuem alta condutividade de prótons, entretanto reagem com gases ácidos e vapor, se decompondo em BaCO<sub>3</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub> e CeO<sub>2</sub>. Por outro lado, os compostos a base de BaZrO<sub>3</sub> apresentam boa estabilidade química em atmosferas contendo CO<sub>2</sub> e vapor de água, porém sua baixa sinterabilidade causa a formação de uma grande região de fronteira de grãos, resultando em condutividade de prótons baixa [20,25,30].

Soluções sólidas de BaCeO<sub>3</sub>-BaZrO<sub>3</sub> (BCZ) têm sido empregadas, com o objetivo de melhorar a condutividade e a estabilidade química. Outra abordagem para o aumento dessas duas propriedades do sistema BCZ é a dopagem, sendo a adição de elementos de terras raras aliovalentes a forma mais promissora [24,27,30,31]. A utilização do ítrio (Y<sup>3+</sup>) como dopante é extensa e como já citado, desempenha importante papel na formação de vacâncias de oxigênio, atuando no aumento da condutividade protônica [24,27,30]. Dentre essas soluções sólidas o sistema Ba(Ce,Zr,Y)O<sub>3-δ</sub> (BCZY) apresenta numerosas pesquisas com resultados potenciais para aplicação como eletrólito em PCFCs [31-41].

Vários autores [42–47] mostraram que uma variação na razão Ce/Zr no sistema BCZY(BaCe<sub>0,9-x</sub>Zr<sub>x</sub>Y<sub>0,1</sub>O<sub>3-δ</sub>) causa diferentes resultados em suas propriedades elétricas e químicas. Quanto maior o teor de Zr maior a estabilidade química, porém

menor será o transporte de íons [24,30,31]. Composições contendo quantidades de zircônio acima de 40%mol mostram uma estabilidade química adequada[33]. Porém quanto maior o teor de Zr pior será a sinterabilidade do composto, sendo necessárias altas temperaturas e tempos de sinterização para o eletrólito ser totalmente denso e otimizar o desempenho da célula. Sendo assim, a escolha do teor de zircônio e cério no sistema é uma etapa primordial para atingir os requisitos do eletrólito [24,30,31].

O sistema BCZY utilizando um teor de cério igual a 20%mol, zircônio igual a 70% mol e dopagem com ítrio de 10%mol, apresenta resultados satisfatórios de estabilidade química e condutividade [41,43,44,47,48]. Portanto, a cerâmica com a composição  $BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-\delta}$  é um eletrólito promissor a ser implementado em PCFCs.

### 3.7 SINTERIZAÇÃO BCZY

A sinterização corresponde ao processo no qual um pó compactado é tratado termicamente com o objetivo de formar um sólido único e coerente. Esse processo determina a microestrutura final formada e depende das propriedades do compacto a verde (ex.: composição, morfologia das partículas, tamanho e distribuição de tamanho de partículas) e dos parâmetros de sinterização, como a temperatura, tempo, taxa de aquecimento e atmosfera empregados. A força motriz para que a sinterização ocorra é a redução da energia livre de superfície, devido ao excesso de energia associado a alta área específica das partículas do pó. Com a redução da energia superficial, através de processos de difusão, ocorrem a densificação e crescimento de grãos do material [49].

Dentre as formas de sinterização estão a sinterização no estado sólido, a qual envolve uma fase sólida e poros, e a sinterização via fase líquida, onde além da fase sólida e poros, tem-se a presença de uma fase líquida. A sinterização no estado sólido exige altos valores de temperatura e tempo de sinterização. Por sua vez, a sinterização via fase líquida ocorre em menores temperaturas e de maneira mais rápida porque a formação de uma fase líquida molha os grãos criando uma força capilar que os une, auxiliando o processo de sinterização e resultando em elevada densificação em temperaturas mais baixas do que ocorreria na sinterização no estado sólido [49].

Conforme já citado no tópico 3.6, composições do sistema BCZY com elevados teores de zircônio são muito refratárias, ou seja, possuem uma baixa sinterabilidade. Os contornos de grão desses sistemas são altamente resistivos, o que diminui a condutividade protônica da cerâmica, sendo necessário reduzir o volume total de contornos de grãos, a fim de não prejudicar a condutividade. Esses fatores exigem altas temperaturas de sinterização, da ordem de 1600 a 1700°C e longos tempos (podendo ser acima de 24 horas) para se obter uma cerâmica densa e propiciar o crescimento de grãos [33,50].

A desvantagem das altas temperaturas e longos tempos, além de grande consumo de energia, é que a estequiometria da composição pode ser comprometida. Isso pode ocorrer por causa da evaporação do bário da estrutura da perovskita e a segregação do óxido de ítrio, o que causa redução na condutividade protônica e também pode ocorrer a redução do cério em dois estados de oxidação, gerando possível condução eletrônica [33]. Portanto o processamento desempenha um papel de grande importância no desempenho e estabilidade do BCZY. O procedimento de síntese adotado e as condições e métodos de sinterização empregados determinam os parâmetros da microestrutura do composto, o que por sua vez, influencia a condutividade protônica [9,33].

Vários recursos e métodos vêm sendo estudados, com o objetivo de aperfeiçoar a sinterização das cerâmicas BCZY. Dentre elas estão o uso de aditivos de sinterização e a sinterização não convencional por micro-ondas, os quais serão abordados neste trabalho.

### 3.7.1 Aditivos de Sinterização

Vários óxidos alcalinos e metálicos são utilizados como aditivos de sinterização, visando a redução da temperatura de sinterização do sistema BCZY para temperaturas abaixo de 1500°C. Entretanto muitos desses aditivos levam a uma diminuição da condutividade protônica devido ao acúmulo nos contornos de grão ou pela substituição parcial do Zr nos sítios do cátion B da perovskita. A adição desses óxidos propicia a presença de uma fase líquida durante a sinterização ou acarreta a formação de altas concentrações de diferentes tipos de defeitos. Como consequência, a presença da fase líquida e/ou formação de defeitos facilitam a difusão e permitem que o crescimento de grão ocorra em menores tempos e temperaturas [33,50].

Existem relatos da utilização de óxidos como ZnO, NiO, CuO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PdO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LiF e LiNO<sub>3</sub>, mas por causa da grande extensão de informações disponíveis e viabilidade de aplicação, os óxidos de zinco e níquel são preferencialmente escolhidos [33,50]. Resultados de pesquisas que utilizaram óxido de zinco e óxido de níquel como aditivos de sinterização em eletrólitos de composição do sistema BCZY são apresentados na Tabela 2.

A utilização do ZnO como aditivo foi relatado pela primeira vez por Babilo e Haile [54], os quais adicionaram ZnO ao zirconato de bário (BaZrO<sub>3</sub>) dopado com ítrio e obtiveram uma diminuição da temperatura de sinterização de 1700°C para 1300°C. O ZnO promove uma melhor sinterabilidade do sistema devido a formação de fases intermediárias, com menor ponto de fusão, na reação do ZnO com o BaO, como por exemplo o BaZnO<sub>2</sub>, que funde em 1100°C [33,50]. Além disso, o Zn tem um raio iônico semelhante ao Zr (Zn<sup>2+</sup>=0,74Å e Zr<sup>4+</sup>=0,72Å) e pode se dissolver no sítio B da estrutura da perovskita ou intersticialmente [33,52,53]. Porém, principalmente em casos onde o ZnO é introduzido em excesso, a condutividade total é reduzida, pela formação de novas fases e/ou a sua segregação nos contornos de grão. As novas fases e a segregação nos contornos de grão comprometem a mobilidade de prótons e a condutividade intragranular e intergranular, respectivamente [33,55].

Tabela 2 - Resultados para o uso de ZnO e NiO como aditivo de sinterização.

Composição	% aditivo	Condição sinterização (°C/tempo)	Densidade relativa (%)	Referência
BaCe <sub>0,1</sub> Zr <sub>0,8</sub> Y <sub>0,1</sub> O <sub>3</sub>	1%peso NiO	1500°C/4h	98,2%	[43]
BaCe <sub>0,2</sub> Zr <sub>0,7</sub> Y <sub>0,1</sub> O <sub>3</sub>	1%peso NiO	1500°C/4h	98,1%	[43]
BaCe <sub>0,3</sub> Zr <sub>0,6</sub> Y <sub>0,1</sub> O <sub>3</sub>	1%peso NiO	1500°C/4h	98,4%	[43]
BaCe <sub>0,4</sub> Zr <sub>0,5</sub> Y <sub>0,1</sub> O <sub>3</sub>	1%peso NiO	1500°C/4h	98,2%	[43]
BaCe <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,4</sub> Y <sub>0,1</sub> O <sub>3</sub>	0,5%mol ZnO	1250°C/10h	95,6%	[51]
BaCe <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,4</sub> Y <sub>0,1</sub> O <sub>3</sub>	-	1250°C/10h	50,4%	[51]
BaCe <sub>0,6</sub> Zr <sub>0,3</sub> Y <sub>0,1</sub> O <sub>3</sub>	4%mol ZnO	1300°C/10h	99,0%	[52]
BaCe <sub>0,6</sub> Zr <sub>0,3</sub> Y <sub>0,1</sub> O <sub>3</sub>	-	1500°C/10h	99,0%	[52]
BaCe <sub>0,4</sub> Zr <sub>0,5</sub> Y <sub>0,1</sub> O <sub>3</sub>	4%mol ZnO	1300°C/10h	98,0%	[52]
BaCe <sub>0,4</sub> Zr <sub>0,5</sub> Y <sub>0,1</sub> O <sub>3</sub>	-	1500°C/10h	91,0%	[52]
BaCe <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,3</sub> Y <sub>0,2</sub> O <sub>3</sub>	4%mol ZnO	1320°C/2h	95,1%	[53]
BaCe <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,3</sub> Y <sub>0,2</sub> O <sub>3</sub>	-	1320°C/2h	58,6%	[53]

Fonte: a autora.

A adição do NiO mostra uma melhoria na sinterabilidade pela formação de um grande número de defeitos que criam sítios vagos e defeitos intersticiais que são favoráveis à formação de solução sólida de fases em menores temperaturas. O níquel possui alta solubilidade na perovskita, sendo distribuído homogêaneamente nos grãos e contornos de grão, formando fases secundárias, como a  $\text{BaY}_2\text{NiO}_5$ . Assim como com o ZnO, a condutividade total do sistema pode ser prejudicada com adições elevadas do NiO, principalmente devido a formação de fases secundárias pois altera a composição ideal do grão [33,43,50].

### 3.7.2 Sinterização por Micro-ondas

A sinterização utilizando micro-ondas é uma técnica de sinterização não convencional em que ocorre o rápido aquecimento do material (taxa de aquecimento acima de  $400^\circ\text{C}/\text{min}$ ) seguido por sua sinterização em elevada temperatura em um curto período de tempo, podendo gerar produtos de maior densidade e menor tamanho médio de grão, quando se compara à sinterização convencional [56–59]. O emprego da sinterização por micro-ondas traz vantagens como processos de difusão aprimorados, redução no tempo de processamento e economia de energia [56,60].

Micro-ondas são ondas eletromagnéticas com faixa de frequência entre 300MHz a 300GHz no espectro de energia e comprimento de onda entre 1m a 1mm. Essas ondas possuem comprimentos de onda mais longos e menor quantidade de energia disponível do que outras formas de energia eletromagnética, como a luz visível, ultravioleta ou infravermelha [56,57]. Considerando a interação dos materiais com as micro-ondas, os materiais podem ser classificados em três grupos: materiais transparentes, com baixa perda dielétrica e que permitem a total passagem das micro-ondas através de si, materiais opacos (condutores) que refletem as micro-ondas e materiais com elevadas perdas dielétricas que absorvem as micro-ondas [60].

A interação dielétrica de materiais com as micro-ondas pode ser descrita pela potência absorvida e a profundidade de penetração da radiação de micro-ondas. Sendo que a potência absorvida representa a absorção volumétrica da energia de micro-ondas e depende do fator de dissipação (ou perda) dielétrica ou tangente de perda (ou ainda, tangente delta- $\text{tg}\delta$ ). A tangente de perda indica a tendência de o material ser polarizado e aquecido. A constante dielétrica mede a capacidade do material ser polarizado e o fator de perda a capacidade de converter energia de micro-

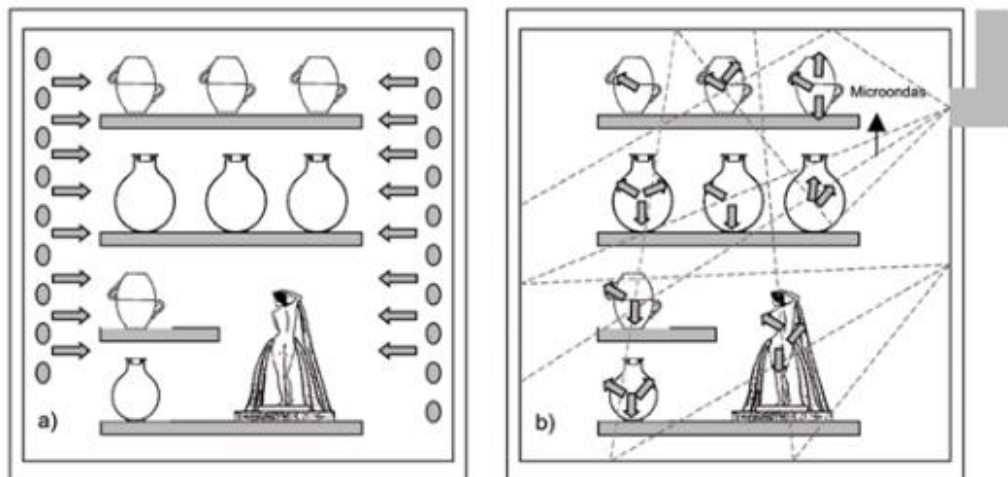


ondas em calor. Este tipo de aquecimento é mais eficiente, uma vez que, ao contrário do transporte de calor por convecção ou por condução, não envolve perdas [56,58,60].

Em um forno que opera utilizando a energia de micro-ondas, ocorre a transformação de calor diretamente dentro do material através da interação das moléculas e/ou átomos com o campo eletromagnético, reorientando os dipolos do material e convertendo a energia da radiação eletromagnética em energia térmica, possibilitando o aquecimento interno e volumétrico do material de maneira muito rápida e uniforme. Já em fornos convencionais ocorre primeiramente o aquecimento por convecção do ar que, então, aquece a superfície do material. Posteriormente, por meio de processos de condução, a transferência de calor ocorre para o interior do corpo cerâmico, gerando problemas de gradientes térmicos [56,60].

A Figura 8 mostra a diferença de aquecimento em fornos convencionas e por micro-ondas.

Figura 8 - Aquecimento em: (a) forno convencional e (b) forno que utiliza micro-ondas.



Fonte: MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Sinterização de cerâmicas em micro-ondas. Parte I: aspectos fundamentais. *Cerâmica*, v.53, n. 325, p 1-10, 2007 [56].

Em geral, as cerâmicas são transparentes às micro-ondas, a temperatura ambiente, porém quando aquecidas acima de uma temperatura denominada crítica, passam a absorver mais eficientemente a radiação micro-ondas [56]. Isso ocorre porque em altas temperaturas a absorção de micro-ondas, na maioria dos materiais cresce acentuadamente, principalmente devido ao aparecimento de outros mecanismos de absorção [57]. Normalmente, a temperatura crítica está entre  $0,4-0,5T_m$  ( $T_m$  = temperatura de fusão do material), onde as ligações entre os íons dos cristais iônicos começam a se quebrar e os elétrons em materiais covalentes

começam a preencher as bandas de condução. O aumento da frequência da radiação de micro-ondas também aumenta o aquecimento desses materiais. As frequências mais utilizadas são 915MHz e 2,45GHz, com eficiência de transformação de aproximadamente 85% e 50%, respectivamente [57,60].

Nos últimos anos, vários grupos de pesquisa iniciaram o uso da sinterização por micro-ondas no processamento de eletrólitos de CaCOS. Foram preparados eletrólitos de CaCOS à base de: zircônia estabilizada com ítrio (ZEI/YSZ) [61–67], cerato de bário dopado com gadolínio (BCGd) [68], cerato de bário dopado com samário (BCS) [69], céria dopada com lantânio/estrôncio/bário (LSBC) [70], céria dopada com gadolínio (GDC) [71,72], céria dopada com cálcio (CSCaO) [73], céria dopada com gadolínio/ítrio (CGdY) [74], céria dopada com praseodímio/disprósio (CPrDyO) [75], céria dopada com samário (SDC) [76,77], céria dopada com itérbio (CYbO) [78], céria dopada com praseodímio/samário/gadolínio (PSG) [79] e céria dopada com escândio (ScCSZ) [80]. A Tabela 3 traz uma comparação da sinterização convencional e por micro-ondas em algumas dessas pesquisas.

Tabela 3 - Comparação da utilização da sinterização convencional e por micro-ondas em eletrólitos de CaCOS.

Composição	Sinterização Convencional		Sinterização Micro-ondas		Referência
	Condição	DR (%)	Condição	DR (%)	
	(°C/tempo)		(°C/tempo)		
Zr <sub>0,92</sub> Y <sub>0,08</sub> O <sub>2</sub>	1000°C/12h	95,0%	1000°C/1h	95,0%	[61]
Zr <sub>0,92</sub> Y <sub>0,08</sub> O <sub>2</sub>	1400°C/4h	98,0%	1400°C/20min	99,0%	[63]
Zr <sub>0,90</sub> Y <sub>0,06</sub> Ce <sub>0,02</sub> Ca <sub>0,02</sub> O <sub>2</sub>	1400°C/6h	99,0%	1400°C/20min	99,2%	[65]
Zr <sub>0,90</sub> Y <sub>0,06</sub> Ce <sub>0,02</sub> Fe <sub>0,02</sub> O <sub>2</sub>	1400°C/6h	95,3%	1400°C/20min	96,3%	[65]
(La <sub>0,75</sub> Sr <sub>0,2</sub> Ba <sub>0,05</sub> ) <sub>0,175</sub> Ce <sub>0,825</sub> S <sub>1,891</sub>	1400°C/6h	92,0%	1400°C/15min	95,0%	[70]
Ce <sub>0,90</sub> Gd <sub>0,06</sub> Y <sub>0,02</sub> Ca <sub>0,02</sub> O <sub>2</sub>	1400°C/6h	92,0%	1400°C/20min	93,0%	[74]
Ce <sub>0,90</sub> Gd <sub>0,06</sub> Y <sub>0,02</sub> Fe <sub>0,02</sub> O <sub>2</sub>	1400°C/6h	92,0%	1400°C/20min	93,0%	[74]
Ce <sub>0,90</sub> Gd <sub>0,06</sub> Y <sub>0,02</sub> Sr <sub>0,02</sub> O <sub>2</sub>	1400°C/6h	92,0%	1400°C/20min	93,0%	[74]
Ce <sub>0,90</sub> Gd <sub>0,06</sub> Y <sub>0,02</sub> La <sub>0,02</sub> O <sub>2</sub>	1400°C/6h	93,0%	1400°C/20min	94,5%	[74]
Ce <sub>0,8</sub> Sm <sub>0,2</sub> O <sub>1,9</sub>	900°C/4h	90,0%	800°C/20min	96,0%	[76]
Ce <sub>0,8</sub> Yb <sub>0,2</sub> O <sub>1,9</sub>	1500°C/5h	94,8%	1500°C/15min	96,5%	[78]
Ce <sub>0,76</sub> Pr <sub>0,08</sub> Sm <sub>0,08</sub> Gd <sub>0,08</sub> O <sub>2</sub>	1300°C/4h	97,1%	1300°C/30min	97,6%	[79]
Sc <sub>0,10</sub> Ce <sub>0,01</sub> Zr <sub>0,89</sub> O <sub>2,1</sub>	1300°C/2h	98,5%	1300°C/15min	97,0%	[80]

Fonte: a autora.

Nota: DR representa a densidade relativa do material.

Todas essas pesquisas mostraram que a sinterização por micro-ondas é um método econômico, reduz o tempo de processamento, podendo reduzir também a temperatura de sinterização e proporciona uma maior uniformidade no tamanho de grãos devido a elevada taxa de densificação em um curto tempo de sinterização.

Pesquisas sobre a sinterização por micro-ondas em eletrólitos do sistema BCZY ainda é escassa. Em 2018, pela primeira vez, Xu, X, et al [81] conseguiram preparar um eletrólito denso de  $\text{BaCe}_{0,7}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  em  $1200^\circ\text{C}/2\text{h}$  utilizando a sinterização por micro-ondas. O mesmo material preparado por sinterização convencional na mesma condição ( $1200^\circ\text{C}/2\text{h}$ ) ficou poroso e não adequado para o uso como eletrólito. Uma densidade suficientemente alta após a sinterização convencional só foi obtida em  $1400^\circ\text{C}/5\text{h}$ . Além disso, a sinterização por micro-ondas apresentou uma condutividade de prótons aprimorada, uma distribuição dos elementos (bário, cério, zircônio e ítrio) homogênea e uma diminuição na evaporação de bário, levando à melhoria da condutividade nos contornos e no interior dos grãos.

Esse mesmo grupo de pesquisa, apresentou sucesso na densificação de um eletrólito com composição  $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,66}\text{Ni}_{0,04}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  na temperatura de  $1100^\circ\text{C}$  com um patamar de 2 horas, também utilizando a sinterização por micro-ondas [82]. E recentemente, o grupo mostrou uma melhor aderência do cátodo com composição  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  ao eletrólito  $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  utilizando uma co-sinterização a  $900^\circ\text{C}/10\text{min}$  em um forno micro-ondas da meia célula eletrólito (BCZY) / eletrodo (BSCF-BCZY). Além da melhor aderência, a utilização da sinterização por micro-ondas na co-sinterização diminuiu a interdifusão de bário entre o eletrólito e eletrodo, manteve a microestrutura porosa do eletrodo e promoveu um melhor desempenho elétrico da célula em relação a co-sinterizada convencionalmente em uma condição de  $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$  [83].

Sendo assim, o processamento de cerâmicas do sistema BCZY por meio da sinterização por micro-ondas, é uma rota promissora a ser pesquisada uma vez que tem potencial de produzir materiais com densidade e condutividade protônica adequadas para o uso em CaCOS, em condições de sinterização menos severas (temperatura e tempo reduzidos), propiciando menor consumo de energia durante a sinterização.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho, a perovskita estudada foi a de composição  $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-6}$  (BCZY) e os aditivos de sinterização utilizados foram o óxido de zinco (ZnO) e o óxido de níquel (NiO).

### 4.1 SÍNTESE DOS PÓS

O método de síntese dos pós foi o de reação no estado sólido (mistura de óxidos). Esse método consiste na mistura dos óxidos e carbonatos precursores, moagem e então calcinação em temperaturas elevadas para que ocorram as reações no estado sólido [9,30]. A

Tabela 4 apresenta as matérias primas que foram utilizadas como precursores para obtenção dos pós da perovskita  $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-6}$ .

Tabela 4 - Matérias primas para a síntese dos pós.

<b>Matéria prima</b>	<b>Fórmula</b>	<b>Grau de pureza</b>	<b>Fornecedor</b>
Carbonato de bário	$\text{BaCO}_3$	$\geq 99,00\%$	Sigma-Aldrich
Óxido de zircônio	$\text{ZrO}_2$	$\geq 99,00\%$	Sigma-Aldrich
Óxido de ítrio	$\text{Y}_2\text{O}_3$	99,90%	Sigma-Aldrich
Óxido de cério	$\text{CeO}_2$	99,99%	Sigma-Aldrich
Triton X-100	-	$\geq 99,00\%$	Sigma-Aldrich
Polivinil Butiral	-	-	Solutia butvar B98
Álcool isopropílico	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	$\geq 99,00\%$	Sigma-Aldrich

Fonte: a autora.

Foram realizados cálculos estequiométricos baseados na composição de estudo  $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-6}$ , utilizando carbonato de bário, óxido de zircônio, óxido de ítrio e óxido de cério. Então, foram realizadas as seguintes etapas:

Etapa 1 - As quantidades estequiométricas de cada óxido e carbonato foram colocadas em um jarro de polietileno de alta densidade (Nalgene), juntamente com esferas de zircônia de 2,4mm de diâmetro e álcool isopropílico. A relação de massa de esferas zircônia e massa do material a ser misturado foi de 10:1. Também foi adicionado 0,5% em massa do dispersante Triton X-100. Decorrido o tempo de moagem de 6 horas em moinho excêntrico CB2-T, a suspensão foi seca em fluxo de ar quente e o pó obtido desaglomerado em malha de nylon 80 mesh.

Etapa 2 - O pó resultante da etapa 1 foi calcinado a 1250°C com patamar de duas horas e taxa de aquecimento de 10°C/min, em uma mufla da marca *JUNG*.

Etapa 3 - O pó obtido após a primeira calcinação foi novamente colocado em um jarro de polietileno de alta densidade, com esferas de zircônia (2,4mm de diâmetro), álcool isopropílico e triton X-100 nas mesmas quantidades descritas na etapa 1. Após o tempo de moagem, também de 6 horas, em moinho excêntrico CB2-T, a suspensão foi seca e o pó desaglomerado conforme a etapa 1.

Etapa 4 - O pó resultante na etapa 3 foi calcinado a 1250°C/2h, conforme a etapa 2.

Etapa 5 - O pó obtido após a segunda calcinação foi submetido a última etapa de moagem em moinho excêntrico CB2-T, também pelo tempo de 6 horas. Nessa etapa foram adicionados o polivinil butiral (PVB), na quantidade de 1% em massa, que atua como ligante na etapa de conformação, e os aditivos de sinterização, óxido de zinco ou óxido de níquel, em duas quantidades distintas (2%mol e 4%mol). A Tabela 5 descreve os aditivos de sinterização que foram utilizados. Quando foram empregados os aditivos de sinterização, as esferas de zircônia utilizadas foram de 5mm, a fim de evitar que o aditivo incorpore a estrutura do BCZY. Após o tempo de moagem, a suspensão foi seca e desaglomerada conforme descrito na etapa 1.

Tabela 5 - Aditivos de sinterização.

<b>Aditivo</b>	<b>Fórmula</b>	<b>Grau de Pureza</b>	<b>Fornecedor</b>
Óxido de zinco	ZnO	99,0%	Sigma-Aldrich
Óxido de níquel	NiO	≥ 99,0%	Sigma-Aldrich

Fonte: a autora.

As composições produzidas com os pós da perovskita BCZY e a denominação utilizadas para essas composições estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Nomenclaturas utilizadas para as composições estudadas.

<b>Sigla</b>	<b>Aditivo</b>	<b>Quantidade Aditivo (%mol)</b>
BCZY	-	-
BCZYZ2	ZnO	2,0%
BCZYZ4	ZnO	4,0%
BCZYN2	NiO	2,0%
BCZYN4	NiO	4,0%

Fonte: a autora.

## 4.2 COMPACTAÇÃO DOS PÓS

Os pós das diferentes composições de perovskita BCZY foram compactados utilizando um molde de aço cilíndrico, com diâmetro interno de 8mm, em uma prensa manual uniaxial, aplicando-se uma pressão de 200 MPa.

Após a compactação, foram realizadas medidas da espessura, diâmetro e massa das pastilhas, com auxílio de uma balança analítica e um paquímetro.

## 4.3 SINTERIZAÇÃO DOS PÓS COMPACTADOS

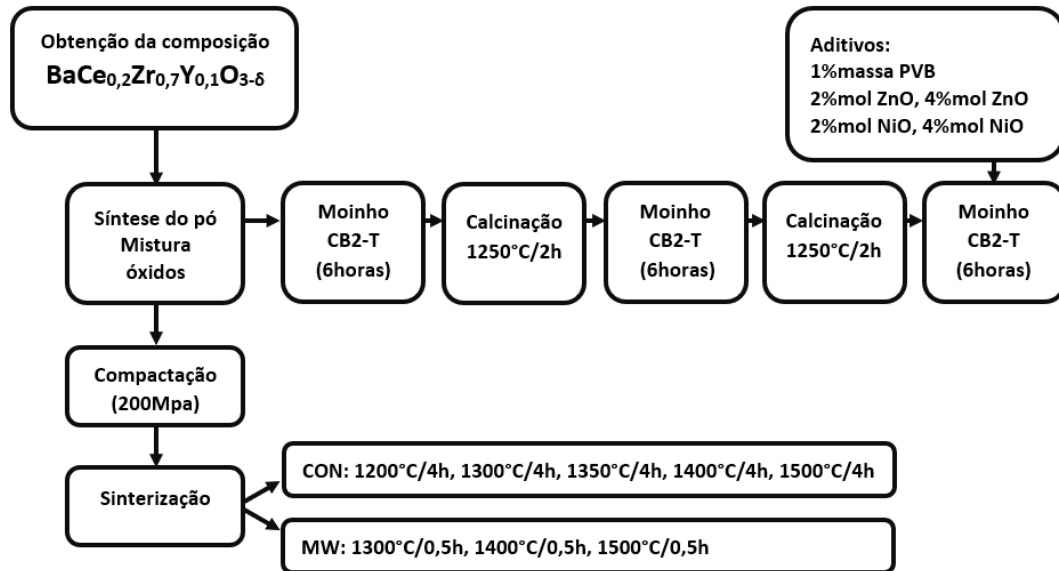
As amostras obtidas pela compactação dos pós de perovskita foram sinterizadas convencionalmente e por micro-ondas. Ao longo desse trabalho, em tabelas e figuras, serão adotadas as siglas “CON” e “MW” para se referir a sinterização convencional e por micro-ondas, respectivamente.

Na sinterização convencional foram sinterizadas cinco amostras de cada composição, nas temperaturas de 1200°C, 1300°C, 1350°C, 1400°C e 1500°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min até 600°C e patamar de 30 minutos para retirada do PVB, aquecimento a 10°C/min até a temperatura final, com patamar de 4 horas (240 minutos) e então, resfriamento a 10°C/min. Essas sinterizações foram realizadas em um forno box LINDBERG BLUE M, disponível no laboratório do departamento de Engenharia de Materiais, na Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG).

Na sinterização por micro-ondas, foram realizadas sinterizações de três amostras de cada composição, nas temperaturas de 1300°C, 1400°C e 1500°C, com um patamar de 30 minutos (taxa de aquecimento de aproximadamente 400°C/min). Essas sinterizações foram realizadas empregando um forno de micro-ondas doméstico adaptado, disponível no laboratório do GDMaF (Grupo de Desenvolvimento de Materiais Funcionais), na Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI).

A Figura 9 resume os procedimentos adotados até a sinterização das amostras descritos nos tópicos 4.1 a 4.3.

Figura 9 - Fluxograma dos procedimentos que foram adotados na preparação das amostras para caracterização.



Fonte: a autora.

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS E DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

##### 4.4.1 Difração de Raios X (DRX)

As amostras de perovskita foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), antes e após as sinterizações a fim de avaliar as fases formadas. Foram retiradas para análise amostras dos pós após a síntese e, as pastilhas sinterizadas em forno convencional e em forno micro-ondas foram desagregadas em almofariz de ágata para obtenção de pó para análise. Os dados de DRX foram obtidos em um difratômetro *Shimadzu*, modelo SSX550, com radiação  $K\alpha(\text{Cu})$ , em um intervalo de  $5^\circ$  a  $90^\circ$  para a variação angular de  $2\theta$  e velocidade de varredura de  $2^\circ/\text{minuto}$ . Esses dados foram analisados no programa *Crystallographica Search-Match* (Versão 2.1.1.1 © 1996-2004 Oxford systems).

##### 4.4.2 Densidade Aparente (DA) e Porosidade Aparente (PA)

As medidas de densidade aparente e porosidade aparente foram realizadas em todas as amostras após a sinterização convencional e por micro-ondas, com o objetivo

de avaliar a densificação e a porosidade aberta. O método utilizado para efetuar as medidas foi o de imersão em líquido, baseado no princípio de Arquimedes.

As amostras, após sinterização, foram colocadas em água destilada e mantidas imersas por 24 horas. Após esse tempo, com auxílio de um kit hidrostático para balança analítica, foram realizadas as medidas de massa imersa na água destilada e massa úmida, após serem levemente secas com auxílio de um papel umedecido. A massa seca foi medida após as pastilhas ficarem 24 horas em estufa (110°C).

Para calcular a densidade aparente (DA) foi utilizada a equação 9 e para calcular a porosidade aparente (PA) a equação 10:

$$DA = \frac{M_s}{(M_u - M_i)} \times \rho_{H_2O} \quad (9)$$

$$PA (\%) = \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \times 100 \quad (10)$$

Onde:

$M_s$  = Massa seca da amostra;

$M_u$  = Massa úmida da amostra;

$M_i$  = Massa imersa da amostra e;

$\rho_{H_2O}$  = Densidade da água.

#### 4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Mapeamento por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada com objetivo de avaliar a microestrutura, sobretudo a densificação e tamanho de grão das amostras após a sinterização convencional e em micro-ondas. A análise química por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) possibilitou avaliar a distribuição dos elementos na microestrutura bem como identificar possíveis segregações e/ou vaporização desses elementos. Foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura *TESCAN* modelo *MIRA 3* com EDS acoplado, localizado no Complexo de Laboratórios Multiusuários (CLabmu) da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG). Foram analisadas a superfície de fratura e a superfície polida das amostras sinterizadas.



Para a análise da superfície de fratura, foi realizada a fratura da amostra após sinterização e então, estas foram fixadas em um porta amostras com fita dupla face de carbono e recobertas por meio de deposição de uma fina camada de ouro. Para a análise da superfície polida as amostras foram embutidas em resina poliéster para auxiliar o manuseio durante as etapas de lixamento e polimento. O lixamento foi realizado em lixas d'água de diferentes granulometrias e em seguida, as amostras foram polidas com pasta de diamante seguindo a sequência decrescente de granulometria, 6 $\mu$ m, 3 $\mu$ m, 1 $\mu$ m e 0,25 $\mu$ m. Após serem desembutidas, as amostras foram submetidas ao processo de aquecimento para a revelação da microestrutura utilizando um forno box LINDBERG BLUE M, em uma temperatura 50°C menor do que a temperatura final empregada na sinterização, com um patamar de 10 minutos e taxa de aquecimento de 10°C/min. Para avaliação, as amostras foram fixadas em um porta amostras com fita dupla face de carbono e recobertas por meio de deposição de uma fina camada de ouro

#### 4.4.4 Espectroscopia de Impedância (EIS)

A técnica de espectroscopia de impedância foi utilizada a fim de analisar o comportamento elétrico das amostras. Essa técnica consiste em aplicar um estímulo elétrico alternado de baixa intensidade e observar a resposta elétrica da amostra.

A EIS foi realizada em um potenciostato-galvanostato AUTOLAB (modelo PGSTAT30) e programa *Frequency Response Analysis* (FRA). Foram utilizadas uma faixa de frequência de 1MHz a 10Hz, tensão de 300mV, e coleta de 50 pontos. Para a realização do ensaio as faces paralelas circulares das amostras sinterizadas foram lixadas e pintadas com tinta de eletrodo de platina e a seguir, foram queimadas a 1000°C durante 30 minutos, com taxa de aquecimento de 10°C/min, a fim de fixar o eletrodo, atribuindo contato elétrico na superfície das amostras.

Foram utilizadas duas atmosferas distintas para o ensaio, atmosfera úmida (AU) e atmosfera seca (AS). No caso da AU foi utilizado um fluxo de nitrogênio de 1mL/min e um kitassato com água destilada aquecida a 80°C, com objetivo de introduzir vapor de água na amostra, gerando defeitos protônicos. Já para a AS, o fluxo de nitrogênio utilizado foi de 50mL/min e um kitassato com esferas dessecadoras de sílica. Para as duas atmosferas, a amostra foi aquecida até 550°C, mantida nessa temperatura por duas horas (com objetivo de hidratação na AU e desidratação na AS),

sendo então medidos os espectros de impedância na faixa de 550°C a 200°C, a cada 50°C, durante o resfriamento do sistema.

A espectroscopia de impedância revela para cada temperatura um espectro de semicírculos no plano complexo, ou seja, diagrama de Nyquist e utilizando o programa ZView® Versão 3.0 (1990-2007, Derek Johnson, Scribner Associates, Inc.), foram calculados os valores dos elementos do circuito equivalente e, obtidos os valores de resistência e capacitância elétrica (do grão, contorno de grão e total) de cada amostra. Com os valores de resistência elétrica, foram calculados os valores de condutividade elétrica através da equação 11:

$$\sigma = \frac{L}{R \times A} \quad (11)$$

Onde:

$\sigma$  = condutividade (S.cm<sup>-1</sup>);

L = espessura da amostra (cm);

A = área da sessão paralela as faces da amostra pintada com eletrodo (cm<sup>2</sup>);

R = resistência ( $\Omega$ )

Como a condução do material é um processo termicamente ativado, a energia de ativação do grão, contorno de grão e total foram calculadas plotando gráficos de Arrhenius, utilizando os resultados de condutividade do grão, contorno de grão e total. A energia de ativação corresponde a inclinação linear do gráfico, conforme a equação 12 e 13.

$$\sigma T = A \exp \frac{-E_a}{KT} \quad (12)$$

$$\ln (\sigma T) = \ln A - \frac{E_a}{KT} \quad (13)$$

Onde:

$\sigma$  = condutividade (S.cm<sup>-1</sup>);

T = temperatura do ensaio (K);

K = constante de Boltzmann (8,617 x 10<sup>-5</sup> eV.K<sup>-1</sup>);

A = constante pré exponencial;

E<sub>a</sub> = energia de ativação.

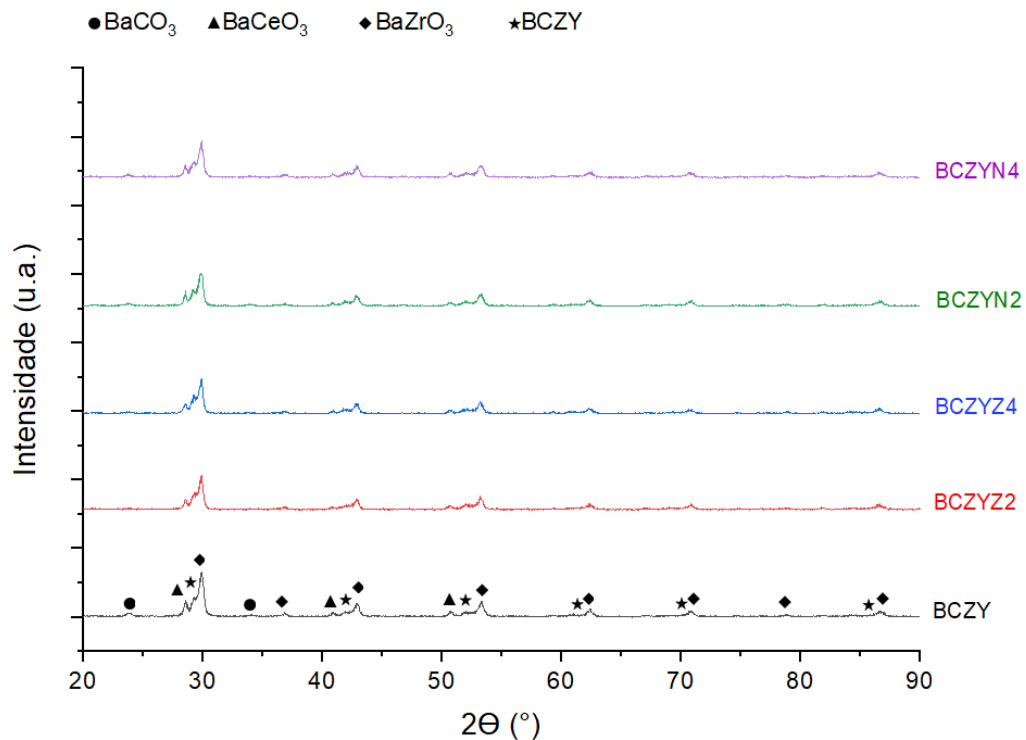
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS SINTETIZADOS

#### 5.1.1 Caracterização estrutural (DRX)

A Figura 10 apresenta os difratogramas de raios X dos pós obtidos para as diferentes composições (Tabela 6), após as etapas empregadas na síntese (tópico 4.1). As fichas de comparação utilizadas foram: JCPDS 1-506 ( $\text{BaCO}_3$ ), JCPDS 89-8270 ( $\text{BaCeO}_3$ ), JCPDS 89-2486 ( $\text{BaZrO}_3$ ), JCPDS 48-335 ( $\text{Ba}_2\text{CeZrO}_6$ ) e JCPDS 47-0385 ( $\text{Ba}_2\text{YZrO}_6$ ).

Figura 10 - Difratogramas de raios X dos pós obtidos na síntese (calcinados a 1250°C).



Fonte: a autora.

Os picos definidos como “BCZY” na Figura 10, próximos a  $2\theta = 29^\circ, 42^\circ, 52^\circ, 61^\circ, 70^\circ$  e  $85^\circ$ , foram tomados como referência para a fase perovskita BCZY estudada nesse trabalho. Eles correspondem a picos intermediários entre as fases perovskitas  $\text{Ba}_2\text{CeZrO}_6$  e  $\text{Ba}_2\text{YZrO}_6$  e, a composição  $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  selecionada é intermediária entre elas.

Os difratogramas apresentados na Figura 10 são similares para todas as composições. Isso indica que o procedimento adotado na última etapa de mistura no processo de síntese foi efetivo para que os aditivos não fossem incorporados a estrutura da perovskita. Picos característicos dos aditivos, ZnO e NiO, não foram identificados tanto nas composições com adição de 2% mol, quanto nas com 4% mol, provavelmente devido à baixa quantidade desses óxidos nas composições.

É importante ressaltar que a presença do BaCO<sub>3</sub>, como impureza após a etapa de síntese da perovskita BCZY, é comumente relatada na literatura. Essas pesquisas mostram que a decomposição do BaCO<sub>3</sub> ocorre entre 1100 a 1300°C, dependendo do patamar de calcinação utilizado [43,84,85].

## 5.2 CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

### 5.2.1 Composição pura (BCZY)

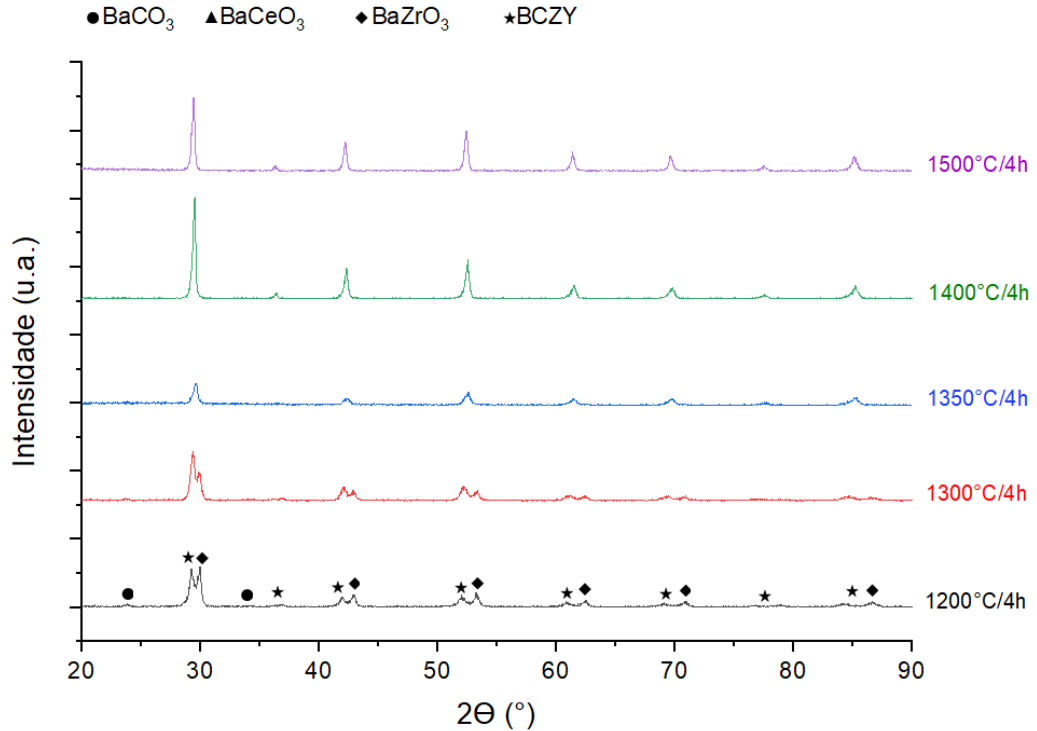
#### 5.2.1.1 Caracterização estrutural (DRX)

A Figura 11 e Figura 12 apresentam os difratogramas das amostras de BCZY obtidos após as sinterizações convencionais e sinterizações por micro-ondas, respectivamente. As fichas utilizadas para comparação foram as mesmas descritas no tópico 5.1.1.

Na sinterização convencional, Figura 11, é possível observar que a eliminação da fase de carbonato de bário só ocorre na amostra sinterizada na temperatura de 1350°C, pois nos difratogramas das amostras sinterizadas a 1300°C e 1200°C são identificados dois picos característicos do BaCO<sub>3</sub>, em  $2\theta = 24^\circ$  e  $35^\circ$ , aproximadamente. Em temperaturas de sinterização menores do que 1350°C ainda é verificado a presença de picos da fase BaZrO<sub>3</sub>, o que mostra que não ocorre a formação total da fase BCZY. Portanto, para a sinterização convencional, temperaturas de sinterização inferiores a 1350°C, com um patamar de 4 horas, não foram suficientes para a formação completa da fase BCZY e eliminação do BaCO<sub>3</sub>. Os picos da fase BCZY só ficam intensos e bem definidos nas sinterizações convencionais nas condições de 1400°C/4h e 1500°C/4h. Nos difratogramas das amostras sinterizadas nas temperaturas de 1400°C/4h e 1500°C/4h também é

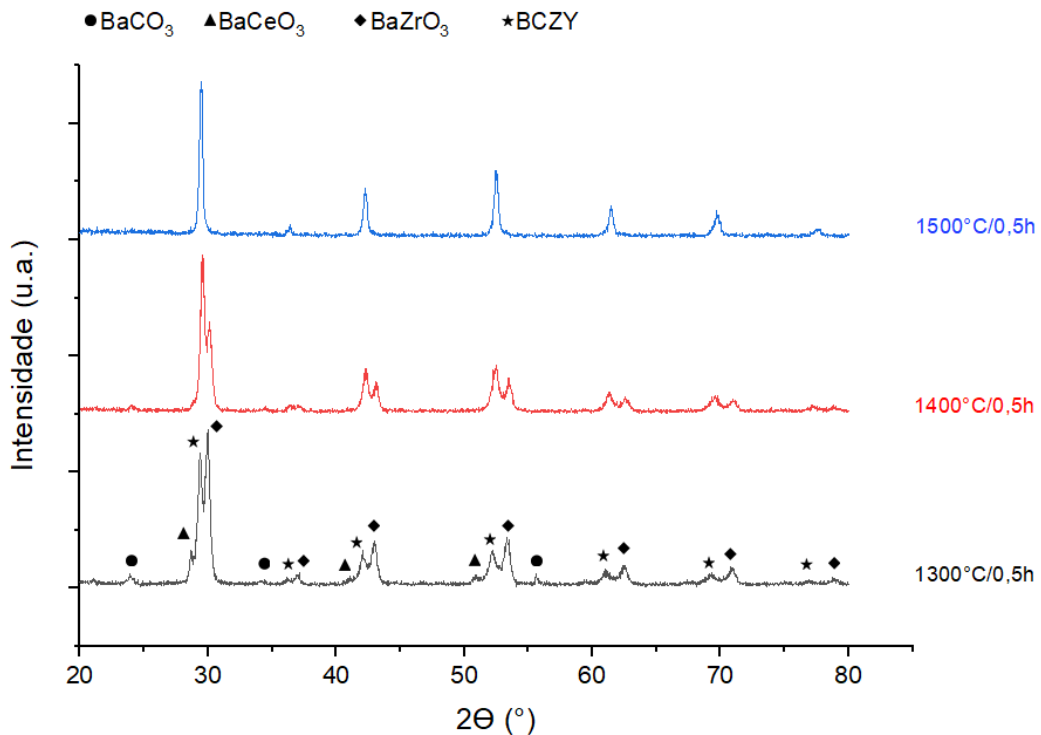
possível identificar mais um pico característico da fase BCZY, em aproximadamente  $2\theta = 37^\circ$ , o qual não aparece nas temperaturas inferiores.

Figura 11 - Difratogramas de raios X da composição BCZY, após as sinterizações convencionais.



Fonte: a autora.

Figura 12 - Difratogramas de raios X da composição BCZY, após as sinterizações por micro-ondas.



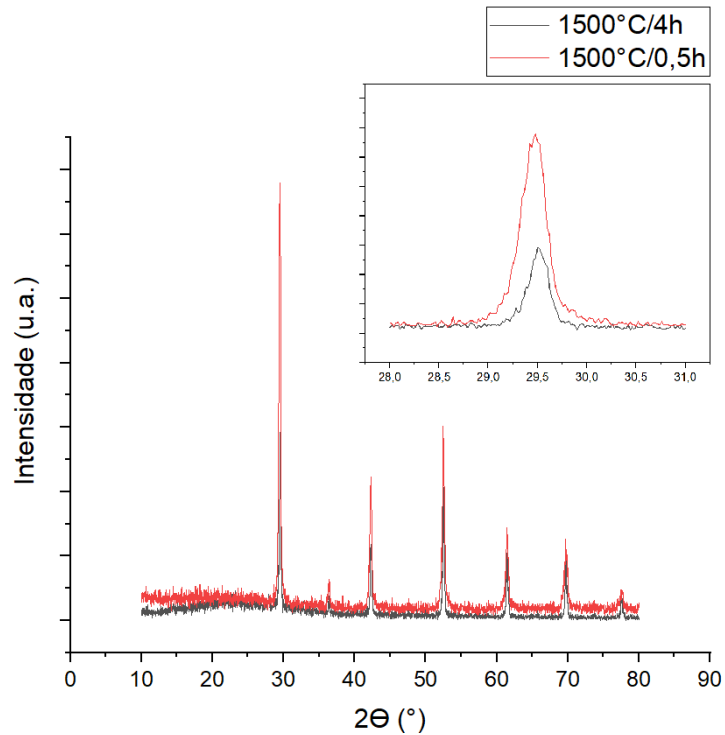
Fonte: a autora.

Para as sinterizações por micro-ondas, Figura 12, na menor temperatura empregada (1300°C) podem ser identificados picos de difração referentes ao BaCO<sub>3</sub>, BaZrO<sub>3</sub>, BaCeO<sub>3</sub> e a fase BCZY, ou seja, uma disposição de picos e fases muito semelhantes ao do pó sintetizado da amostra BCZY, apresentado na Figura 10. Portanto, a taxa de aquecimento elevada (400°C/min), a temperatura (1300°C) e patamar (30 minutos) empregados não foram suficientes para a formação da fase BCZY e eliminação do BaCO<sub>3</sub>. Após a sinterização a 1400°C, não é mais possível observar picos referentes a fase BaCeO<sub>3</sub>, porém ainda existem picos referentes aos BaZrO<sub>3</sub> e BaCO<sub>3</sub>. Somente na maior temperatura de sinterização (1500°C), com o patamar de 30 minutos, a fase BCZY é formada de maneira plena.

Comparando os dois métodos de sinterização, verifica-se uma diferença na temperatura de sinterização em que a fase BCZY é formada de maneira completa. Enquanto que, na sinterização convencional temperaturas acima de 1350°C/4h já são suficientes para a formação completa da fase BCZY, na sinterização por micro-ondas, a fase pura BCZY foi obtida somente a 1500°C/0,5h. Fatores como a alta taxa de aquecimento da sinterização por micro-ondas e o tempo de sinterização menor do que na sinterização convencional, podem ter afetado a formação da fase BCZY.

Na Figura 13 é possível observar os difratogramas da composição BCZY sinterizada convencionalmente a 1500°C/4h e por micro-ondas 1500°C/0,5h, e também uma ampliação do pico principal da perovskita BCZY, localizado em aproximadamente  $2\theta = 29,5^\circ$ . Nota-se que não há deslocamento dos picos da fase BCZY, obtida pelos diferentes métodos de sinterização. Isso fica mais visível na ampliação do pico principal, aonde também se observa que o pico é mais intenso na perovskita produzida pela sinterização por micro-ondas.

Figura 13 - Difratoformas de raios X da composição BCZY, após sinterização convencional a 1500°C/4h e sinterização por micro-ondas a 1500°C/0,5h.



Fonte: a autora.

#### 5.2.1.2 Densidade aparente (DA) e porosidade aparente (PA)

A Tabela 7 apresenta os valores de densidade aparente, densidade relativa e porosidade aparente da composição BCZY, sinterizadas convencionalmente e por micro-ondas. A densidade relativa foi calculada a partir do valor da densidade aparente em relação a densidade teórica do material, sendo que o valor de densidade teórica utilizado foi o de 6,07g/cm<sup>3</sup>, tomando como base a ficha ICSD 239801. Observa-se em ambos os tipos de sinterização, que nenhuma condição de sinterização empregada, foi suficiente para produzir amostras com densidade e porosidade adequadas para serem utilizados como eletrólitos em CaCOS. Conforme descrito anteriormente (tópico 3.2.2.1), materiais para esse uso necessitam alta densidade (acima de 95% em relação a densidade teórica) e baixa porosidade (inferior a 5%) [7,8,12].

Tabela 7 - Valores de densidade aparente e porosidade aparente da composição BCZY, sinterizada convencionalmente e por micro-ondas.

<b>Tipo de sinterização</b>	<b>Condição sinterização (°C/tempo)</b>	<b>DA (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>DR (%)</b>	<b>PA (%)</b>
CON	1200°C/4h	3,88	63,99±0,01	32,14±0,06
CON	1300°C/4h	4,09	67,34±0,02	30,47±0,10
CON	1350°C/4h	4,65	76,65±0,01	20,86±0,04
CON	1400°C/4h	4,91	80,91±0,01	17,22±0,04
CON	1500°C/4h	5,57	91,72±0,02	5,21±0,01
MW	1300°C/0,5h	4,15	68,35±0,01	28,20±0,06
MW	1400°C/0,5h	4,44	73,15±0,02	22,11±0,12
MW	1500°C/0,5h	5,42	89,28±0,01	6,33±0,06

Fonte: a autora.

Na sinterização convencional o menor valor de porosidade aparente encontrado foi de 5,21% para a sinterização a 1500°C/4h. Nas temperaturas inferiores de sinterização (1400°C a 1200°C) a porosidade foi elevada, com valores que variaram entre 17,22% a 32,14%. Esses resultados demonstram a necessidade da utilização de aditivos que auxiliem no processo de densificação da amostra, durante a sinterização.

Na sinterização por micro-ondas atingiu-se o menor valor de porosidade, 6,33%, na condição de 1500°C/0,5h, sendo que nas demais temperaturas de sinterização a porosidade foi superior a 20%. Como a pesquisa da utilização da sinterização por micro-ondas para a fase BCZY ainda é escassa, a realização de ajustes no patamar e/ou temperatura de queima podem ser eficientes em promover uma melhor densificação na amostra pura de BCZY, sem a necessidade da utilização de aditivos de sinterização. Porém, assim como para a sinterização convencional, também se estudou a influência do uso de aditivos nesse método de sinterização.

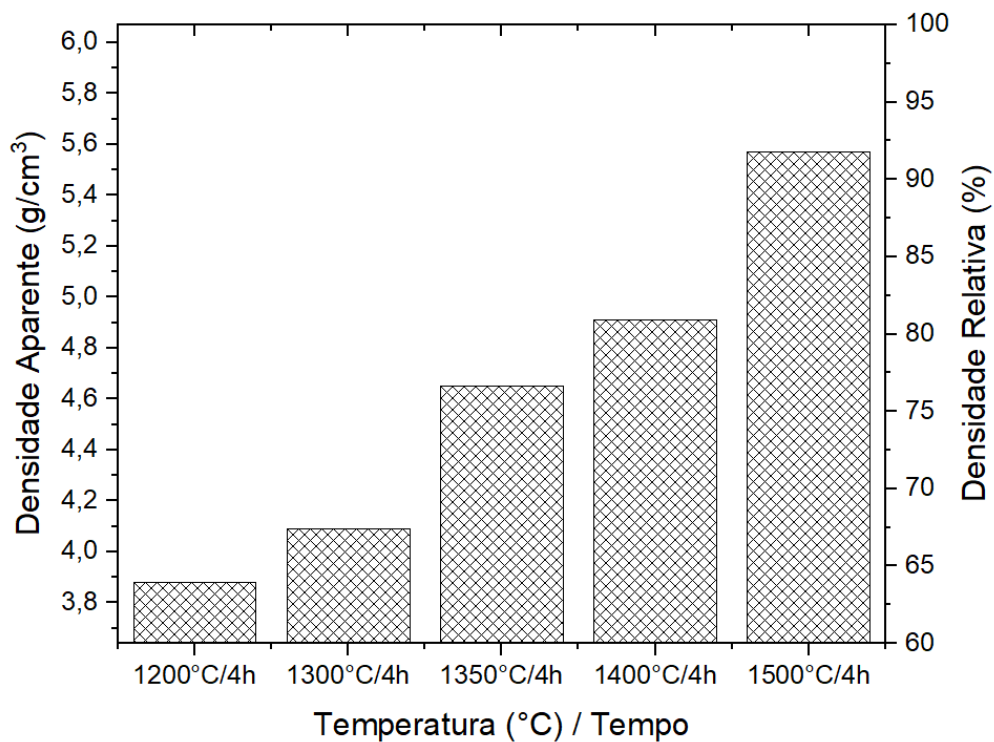
Comparando os resultados encontrados para a sinterização convencional e por micro-ondas é possível observar que valores equiparáveis de densidade e porosidade são verificados para uma mesma temperatura empregada, porém com a ressalva que, para a sinterização por micro-ondas o patamar de sinterização utilizado é de 3,5 horas (210 minutos) menor do que na convencional. Por exemplo, uma densidade de 5,57g/cm<sup>3</sup> e 5,42 g/cm<sup>3</sup> são encontradas nas queimas a 1500°C, na sinterização convencional, com patamar de 4 horas e por micro-ondas com patamar de meia hora,



respectivamente. Esse fato comprova que a sinterização por micro-ondas promove altas taxas de densificação, o que reduz o tempo de processamento da amostra, tornando-se uma rota bastante promissora.

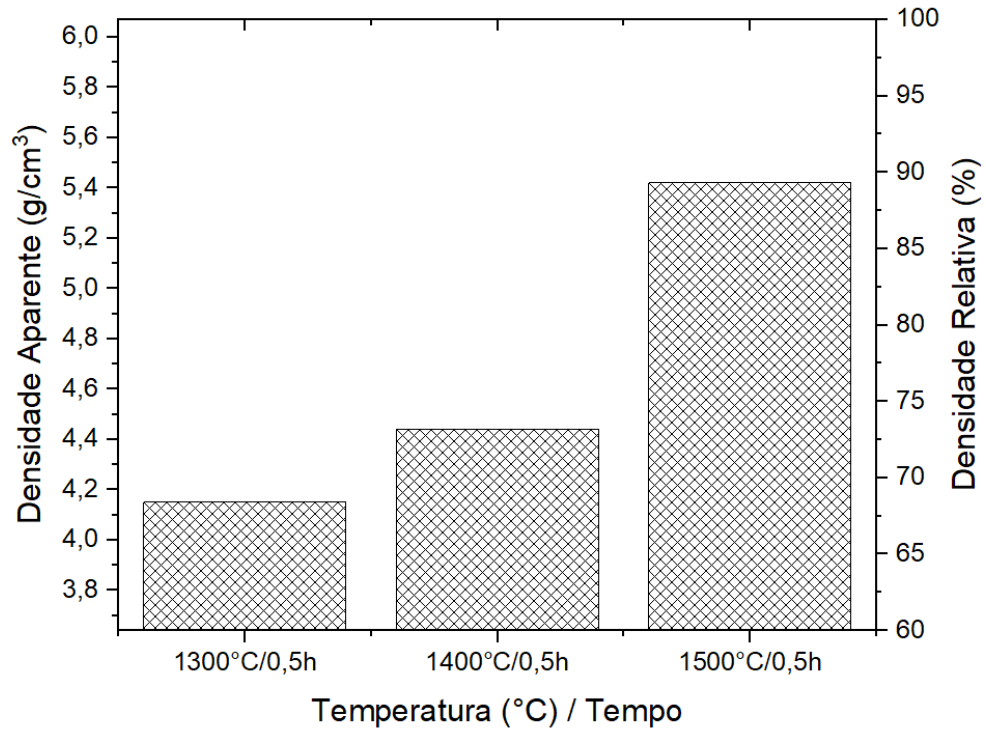
A Figura 14 e Figura 15 mostram a densidade aparente e densidade relativa da amostra BCZY na sinterização convencional e por micro-ondas, respectivamente. Os resultados mostram que valores de densidade acima de 95% não foram atingidos, sendo que a densificação máxima obtida foi de 91,72% e 89,28% para a sinterização convencional e por micro-ondas, respectivamente. Observa-se que, com o aumento da temperatura de sinterização, há um aumento no tamanho de grão e uma diminuição da porosidade aparente apresentado. Observa-se, na maior temperatura de sinterização (Figura 16c), uma microestrutura com grãos facetados e maiores, com tamanho de grão médio homogêneo, em torno de 0,60  $\mu\text{m}$ , porém apresentado ainda porosidade. Isto indica que os parâmetros de sinterização utilizados, como tempo e/ou temperatura, foram insuficientes para gerar uma microestrutura com densidade acima de 95%.

Figura 14 - Densidade aparente e densidade relativa da composição BCZY, na sinterização convencional.



Fonte: a autora.

Figura 15 - Densidade aparente e densidade relativa da composição BCZY, na sinterização por micro-ondas.

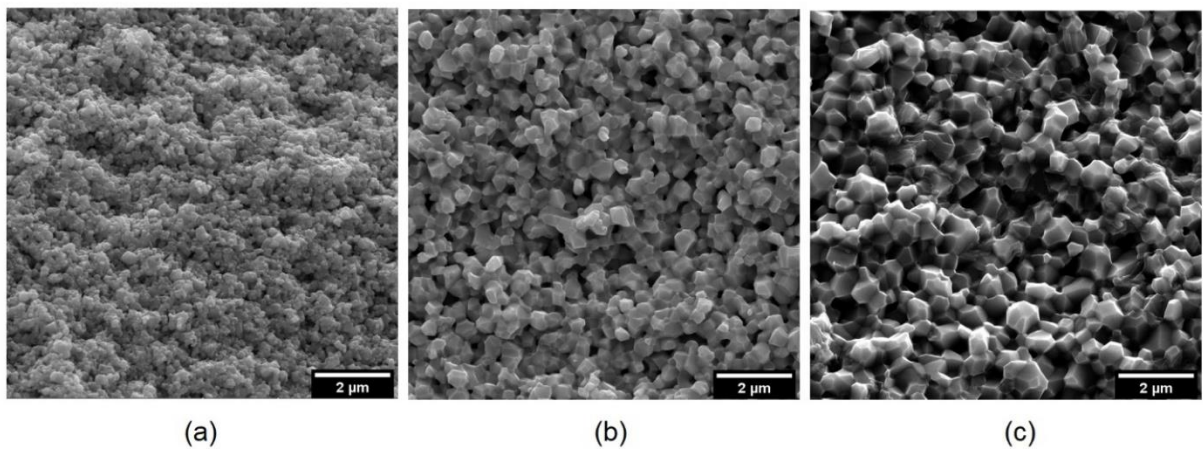


Fonte: a autora.

### 5.2.1.3 Caracterização microestrutural (MEV)

A Figura 16 mostra micrografias da superfície de fratura da amostra BCZY, na sinterização convencional.

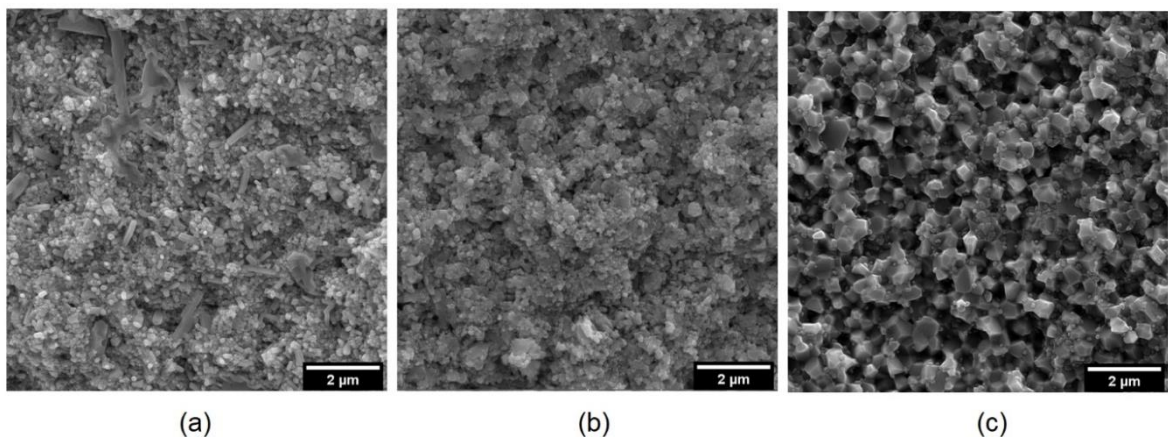
Figura 16 - Micrografias da superfície de fratura da composição BCZY, na sinterização convencional a (a) 1300°C/4h, (b) 1400°C/4h e (c) 1500°C/4h.



Fonte: a autora.

A evolução microestrutural da superfície de fratura da amostra BCZY na sinterização por micro-ondas é apresentada na Figura 17. Essa sinterização foi utilizada na tentativa de promover a densificação da amostra pura, sem a utilização de aditivos de sinterização. Na sinterização a 1300°C/0,5h tem-se uma microestrutura bastante heterogênea, com a presença de uma fase aparentemente mais alongada, que não apareceu na sinterização convencional. Correlacionando essa microestrutura observada aos resultados de DRX e densidade relativa, pode-se inferir que o patamar de sinterização ou a alta taxa de aquecimento não foram adequados para que a formação da fase BCZY fosse concluída e os processos de sinterização promovessem uma microestrutura homogênea e a densificação da amostra.

Figura 17 - Micrografias da superfície de fratura da composição BCZY, na sinterização por micro-ondas a (a) 1300°C/0,5h, (b) 1400°C/0,5h e (c) 1500°C/0,5h.



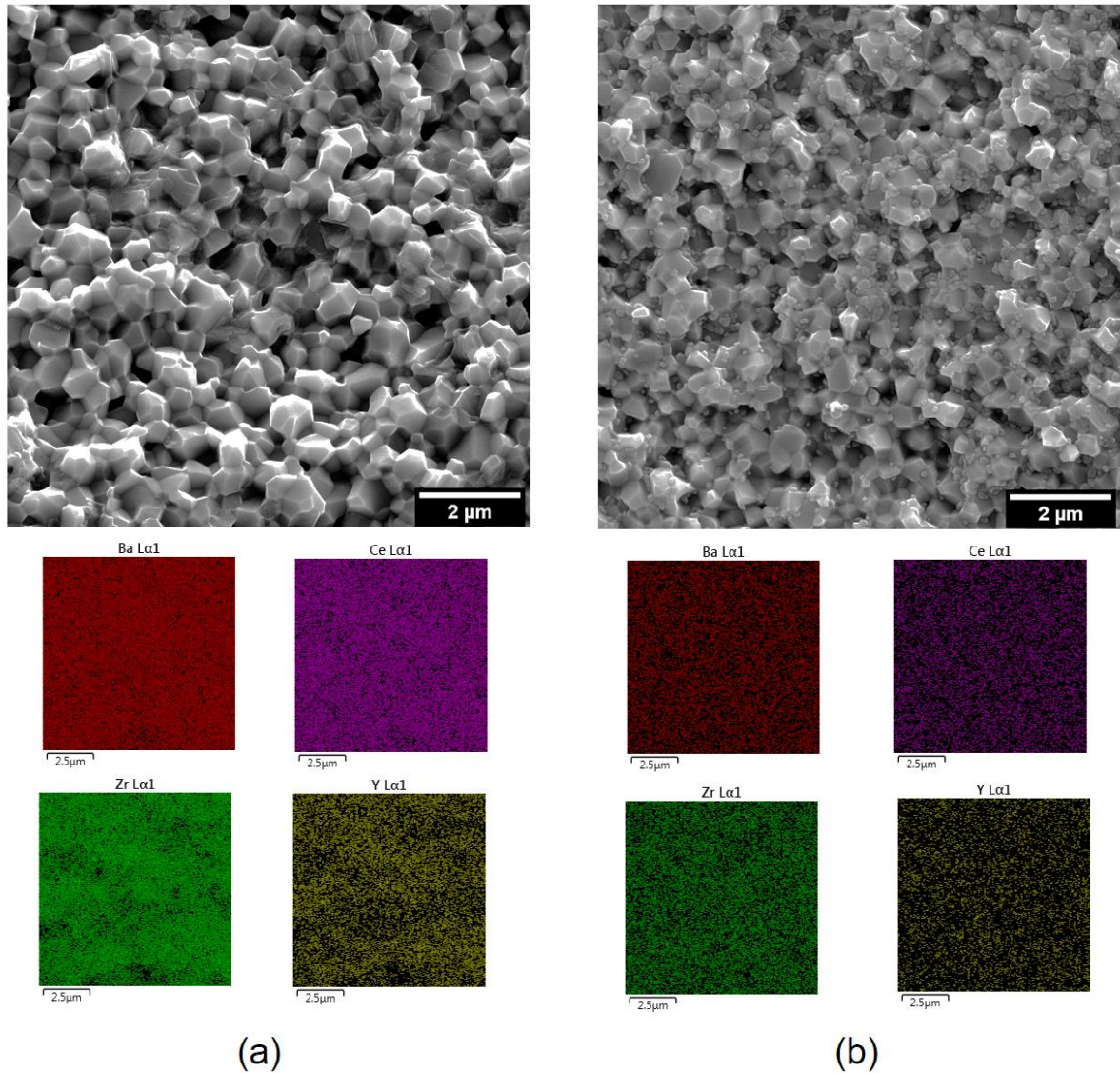
Fonte: a autora.

A microestrutura a 1500°C/0,5h (Figura 17c) apresenta grãos maiores, com tamanho de grão médio semelhante a sinterização convencional, e uma elevada quantidade de grãos bem pequenos. Isso mostra o crescimento de grãos ainda estava ocorrendo e que seria necessário um patamar de queima superior ao de 30 minutos para que os grãos maiores consumissem os menores durante o processo de crescimento. Também é possível observar uma alta quantidade de poros em toda microestrutura. Portanto, ajustes nos parâmetros de sinterização por micro-ondas são necessários para produzir uma microestrutura densa e homogênea da amostra pura de BCZY.

A Figura 18 mostra os resultados de EDS da amostra BCZY, para a sinterização convencional a 1500°C/4h e sinterização por micro-ondas a 1500°C/0,5h. São apresentados a micrografia da superfície de fratura e o respectivo espectro dos

elementos presentes (bário, cério, zircônio e ítrio). Identifica-se que a fratura é intergranular, em ambos os tipos de sinterização.

Figura 18 - Micrografia da superfície de fratura e mapeamento por EDS da composição BCZY na sinterização (a) convencional 1500°/4h e (b) micro-ondas 1500°C/0,5h.



Fonte: a autora.

Uma estimativa da fração molar de cada elemento, baseado nos resultados obtidos por EDS e a fração molar teórica da composição estudada é apresentada na Tabela 8. Os resultados obtidos são semelhantes entre os dois métodos de sinterização para todos os elementos. Também se nota que não ocorreu a evaporação do bário e que o elemento zircônio está 28% abaixo do valor esperado, para ambas sinterizações.

Tabela 8 - Estimativa da fração molar, baseado nos resultados de EDS, da composição BCZY sinterizada convencionalmente e por micro-ondas.

Fração molar teórica	Fração molar	
	Convencional	Micro-ondas
	1500°C/4h	1500°C/0,5h
Bário (Ba)	1,00	1,24
Cério (Ce)	0,20	0,24
Zircônio (Zr)	0,70	0,45
Ítrio (Y)	0,10	0,07

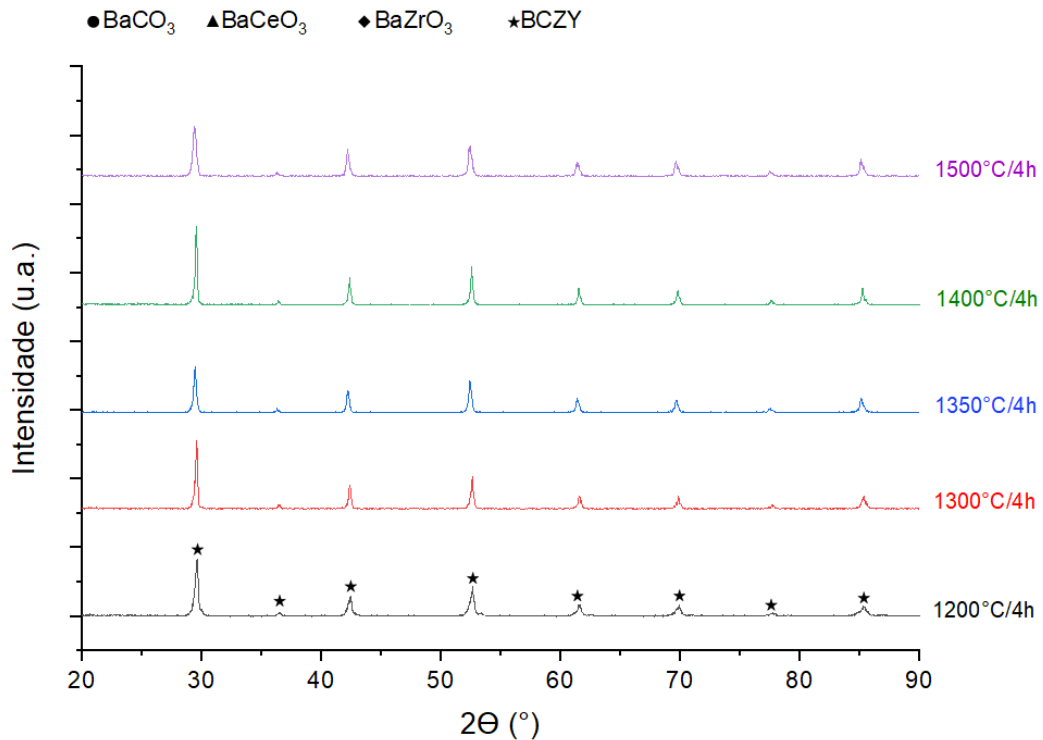
Fonte: a autora.

## 5.2.2 Efeito do Uso dos Aditivos de Sinterização (ZnO e NiO)

### 5.2.2.1 Caracterização estrutural (DRX)

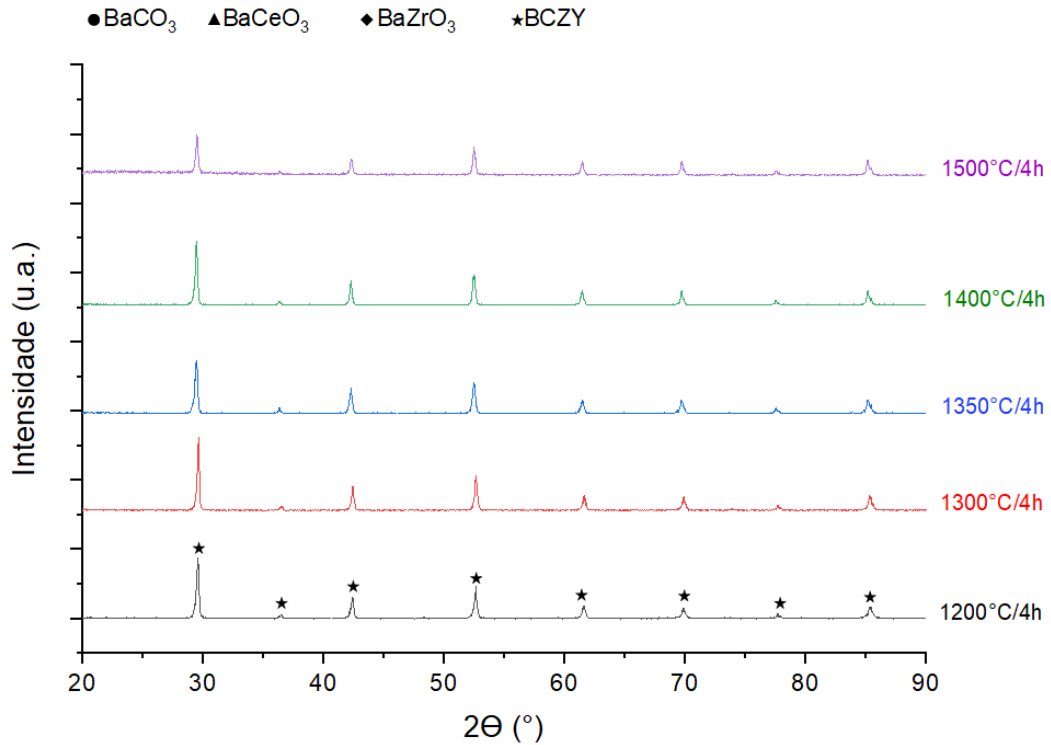
A Figura 19 e Figura 20 ilustram difratogramas obtidos após as sinterizações convencionais das amostras BCZY22 e BCZY24, respectivamente.

Figura 19 - Difratogramas de raios X da composição BCZY22, após as sinterizações convencionais.



Fonte: a autora.

Figura 20 - Difratogramas de raios X da composição BCZYZ4, após as sinterizações convencionais.



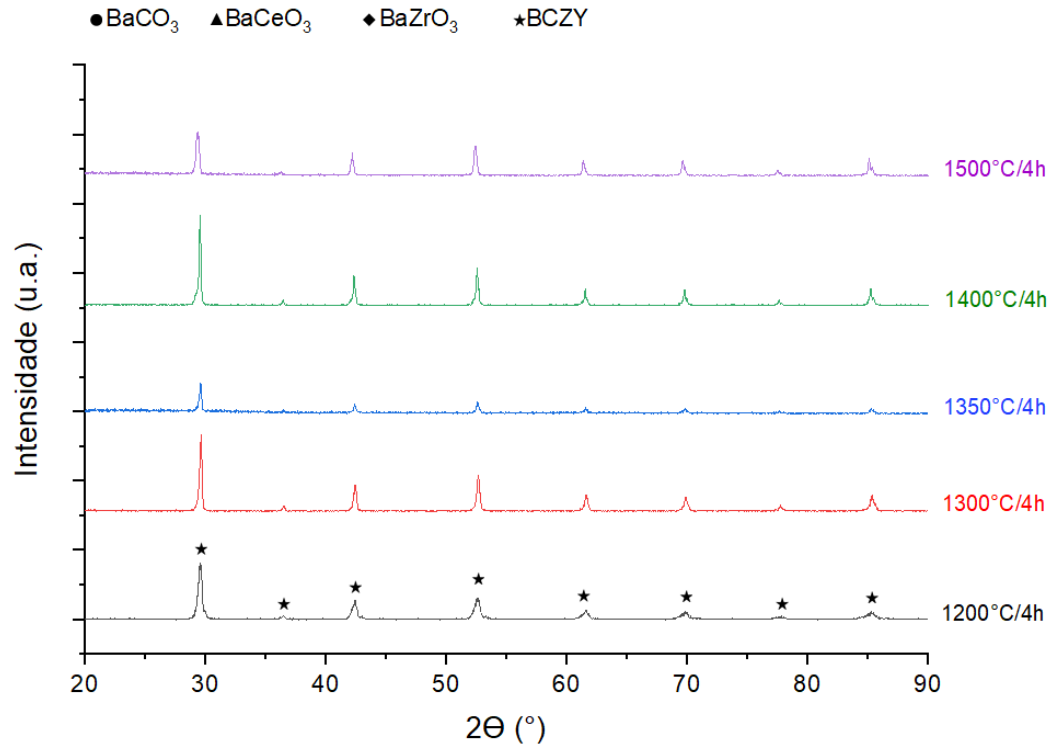
Fonte: a autora.

Os resultados, Figura 19 e Figura 20, mostram que a utilização do óxido de zinco como aditivo de sinterização, nas quantidades de 2% mol e 4% mol, favorecem a formação da fase BCZY, pois em todas as temperaturas de sinterização empregadas só são verificados picos referentes a essa fase. Não são verificados picos característicos do óxido de zinco e picos de fases secundárias, portanto o aditivo de sinterização pode ter sido incorporado na estrutura da fase BCZY, substituindo o Zr, de maneira que não pudesse ser identificado nos difratogramas [52,86].

O mesmo comportamento do uso do ZnO pode ser observado para a adição do óxido de níquel, apresentados na

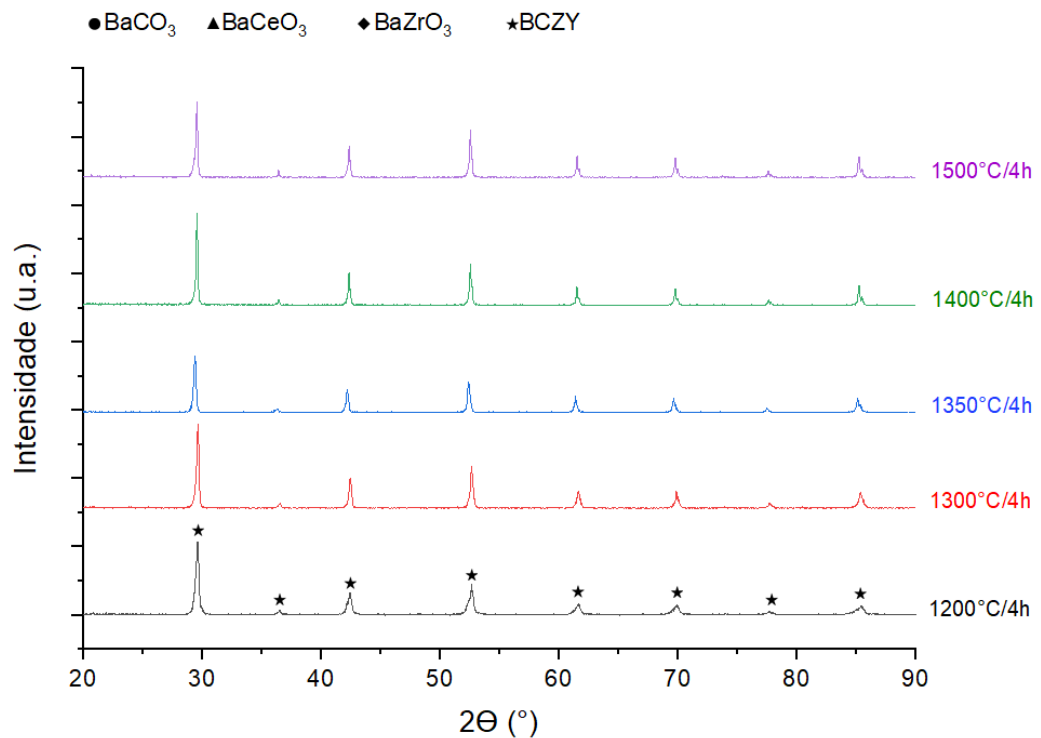
Figura 21 e Figura 22. Só são verificados picos referentes a fase BCZY. Não são verificados picos característicos do NiO e/ou picos de fases secundárias. Esses resultados de DRX mostram que os aditivos de sinterização, ZnO e NiO, na sinterização convencional, permitiram a formação da fase BCZY em temperaturas mais baixas, pois como pode ser observado na Figura 11, para a composição sem os aditivos, a formação somente da fase BCZY só foi possível em temperaturas acima de 1350°C.

Figura 21 - Difratomogramas de raios X da composição BCZYN2, após as sinterizações convencionais.



Fonte: a autora.

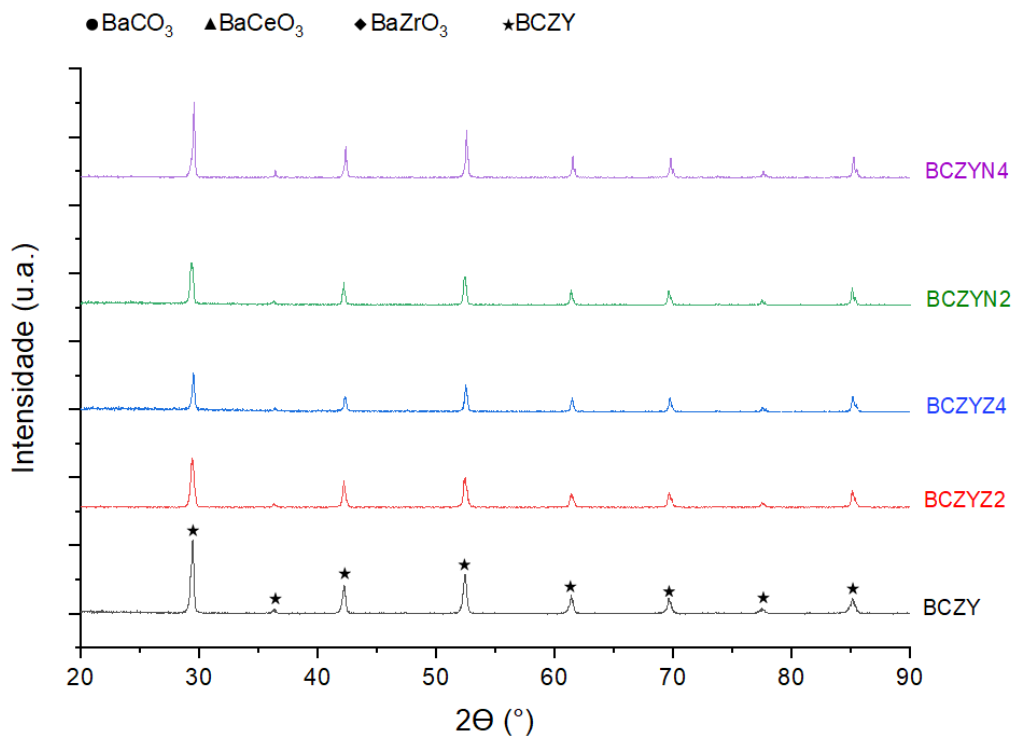
Figura 22 - Difratomogramas de raios X da composição BCZYN4, após as sinterizações convencionais.



Fonte: a autora.

A Figura 23 apresenta uma comparação entre os resultados dos difratogramas de todas as composições, após a sinterização convencional na temperatura de 1500°C, com um patamar de 4 horas. E uma ampliação do pico principal da fase BCZY é apresentada na Figura 24 para a sinterização convencional a 1400°C/4h e 1500°C/4h. Pode-se observar, na Figura 23, que os difratogramas são semelhantes, ou seja, os picos referentes a fase BCZY não sofrem aparentemente alterações no ângulo  $2\theta$  entre cada uma das amostras. Isso também pode ser observado na ampliação do pico principal na temperatura de sinterização de 1400°C/4h, Figura 24a. Porém, com a ampliação do pico principal na temperatura de sinterização de 1500°C/4h, Figura 24b, verifica-se um pequeno deslocamento desse pico para ângulos maiores na composição BCZYN4.

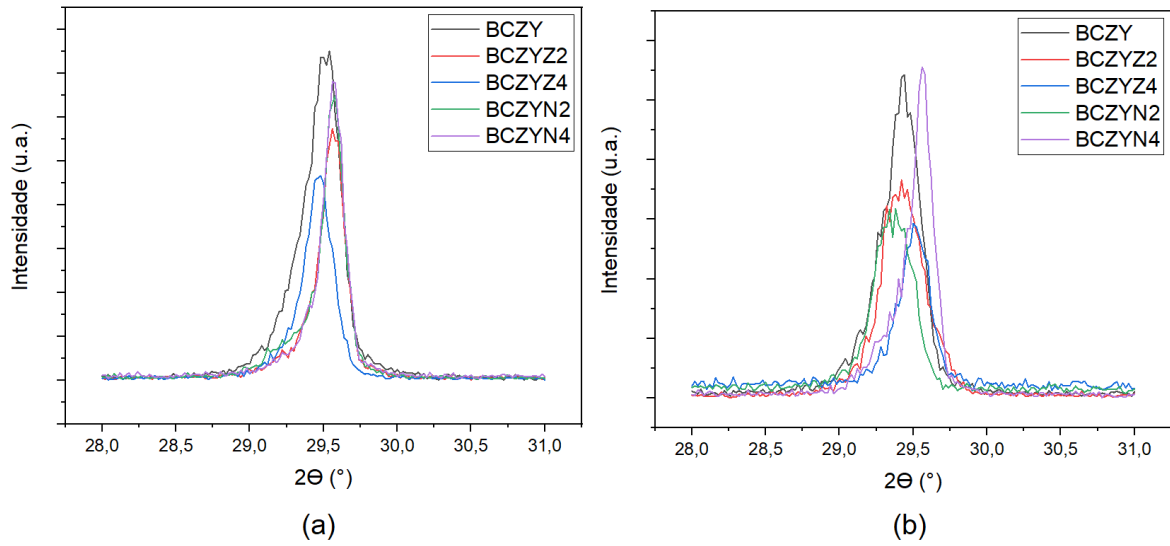
Figura 23 - Difratogramas de raios X das composições BCZY, BCZYZ2, BCZYZ4, BCZYN2 e BCZYN4, após a sinterização convencional na temperatura de 1500°C/4h.



Fonte: a autora.

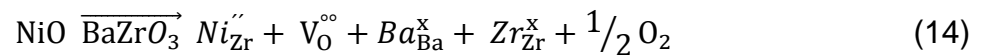


Figura 24 - Ampliação do pico principal da fase BCZY nos difratogramas das composições com e sem aditivos na sinterização convencional (a) 1400°C/4h e (b) 1500°C/4h.



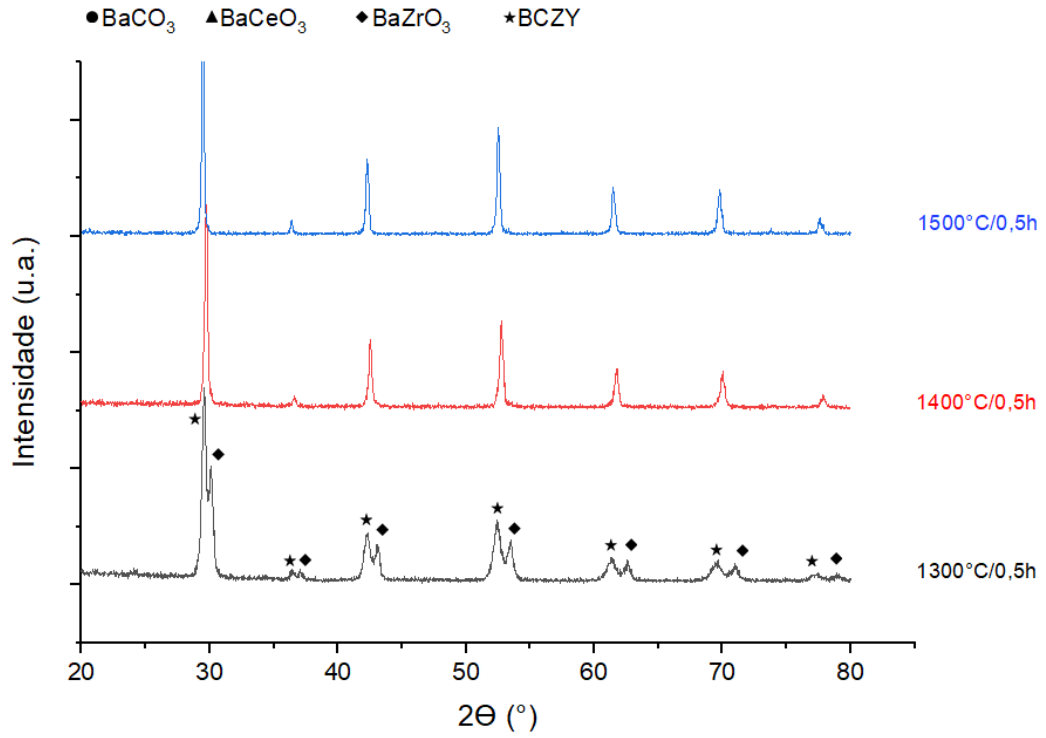
Fonte: a autora.

Esses deslocamentos indicam que o Ni pode ter sido incorporado na rede, ocupando posições no sítio B da perovskita, alterando a composição da fase BCZY e gerando uma estrutura com parâmetro de rede menor, conforme também relatado por Wang, B. et al, para a adição de 4% mol de NiO [87]. A reação 14 apresenta a notação de Kröger-Vink para formação de vacâncias de oxigênio, através da incorporação do Ni na estrutura da perovskita.



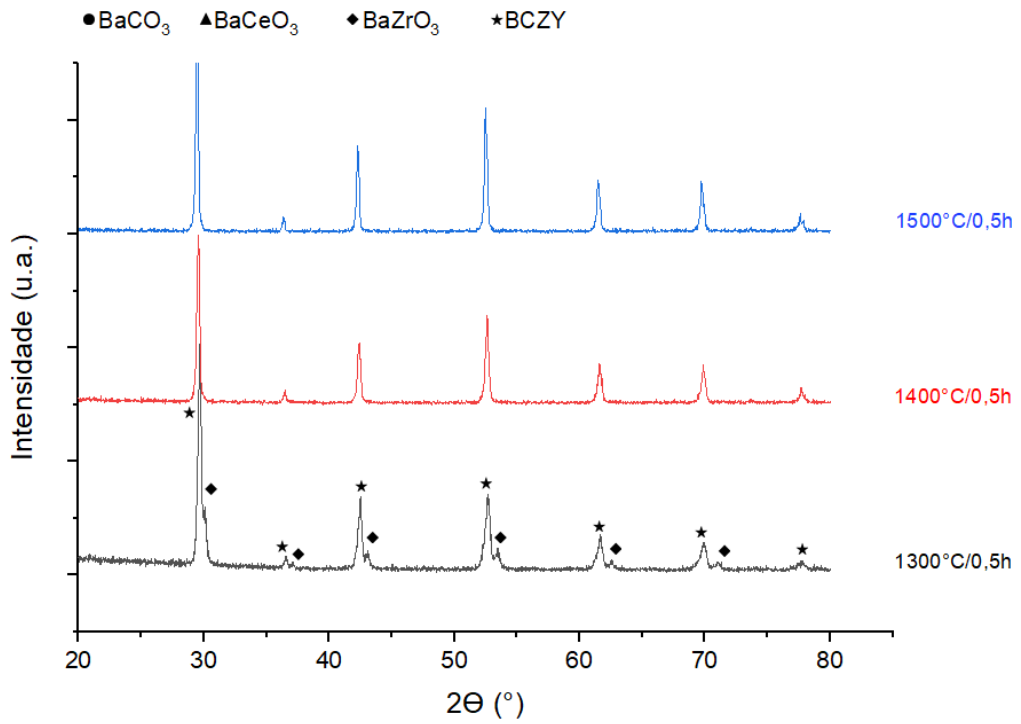
A Figura 25 e Figura 26 apresentam os resultados de DRX das amostras BCZYZ2 e BCZYZ4, respectivamente, após as sinterizações por micro-ondas. Para as duas composições são identificados picos referentes a fase BCZY, porém na sinterização a 1300°C/0,5h também são identificados picos referentes a fase BaZrO<sub>3</sub>, o que mostra que essa condição de sinterização, temperatura e/ou patamar, não foram suficientes para promover a formação completa da fase BCZY.

Figura 25 - Difratogramas de raios X da composição BCZYZ2, após as sinterizações por micro-ondas.



Fonte: a autora.

Figura 26 - Difratogramas de raios X da composição BCZYZ4, após as sinterizações por micro-ondas.



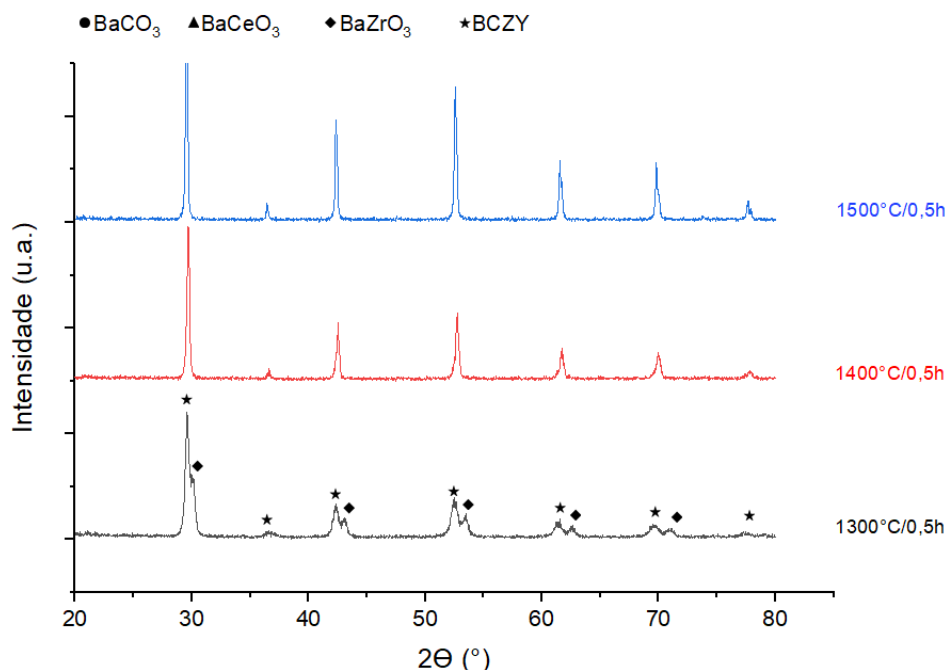
Fonte: a autora.

No caso da amostra BCZYZ4, Figura 26, os picos característicos da fase BaZrO<sub>3</sub> possuem uma menor intensidade e os picos da fase BCZY são mais intensos e definidos, do que para a amostra com 2%mol de ZnO, indicando que a adição maior do aditivo, 4% mol, favorece a formação da solução sólida em menores temperaturas.

A Figura 27 e Figura 28 mostram os difratogramas, após sinterizações por micro-ondas, das amostras BCZYN2 e BCZYN4, respectivamente. Assim como para as amostras com adição do ZnO, a condição de queima de 1300°C/0,5h não foi efetiva para promover a formação total da fase BCZY, pois picos referentes a fase BaZrO<sub>3</sub> também são identificados. Por outro lado, não é possível verificar diferenças significativas na intensidade e/ou definição dos picos de BCZY e BaZrO<sub>3</sub> entre os dois percentuais de NiO empregados.

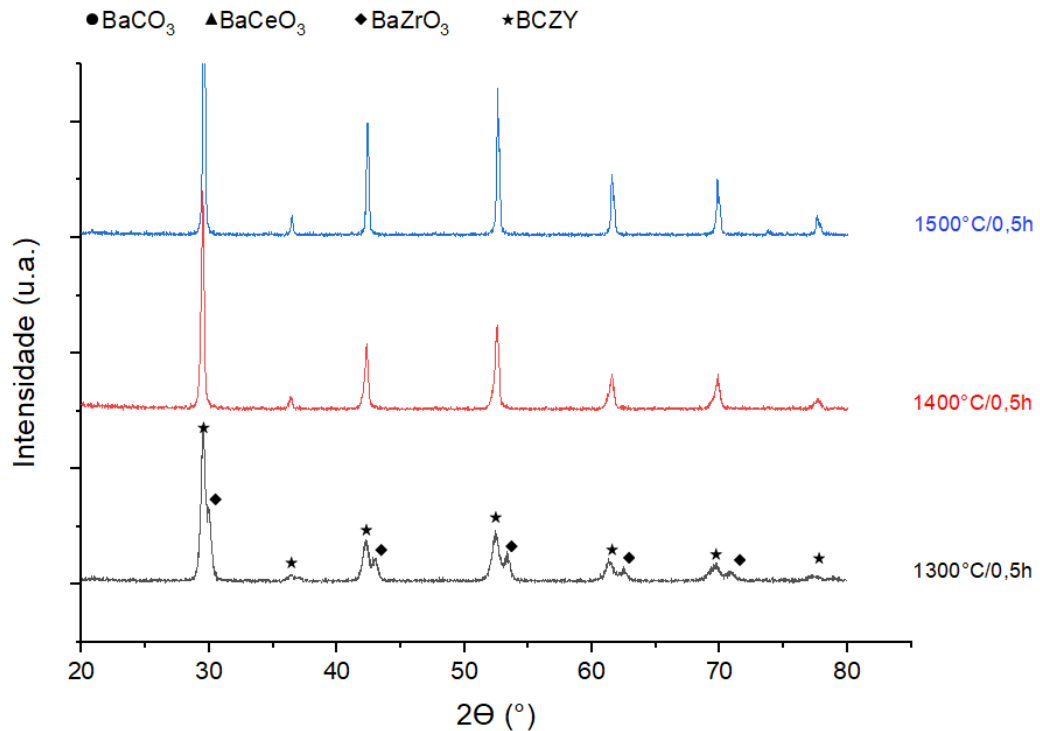
Nas sinterizações por micro-ondas nas temperaturas de 1400°C e 1500°C é possível identificar apenas picos da fase BCZY para todas as amostras, BCZYZ2, BCZYZ4, BCZYN2 e BCZYN4. Também não é possível identificar picos referentes ao aditivo utilizado (ZnO ou NiO) ou segundas fases. Esses resultados de DRX mostram que os aditivos de sinterização, ZnO e NiO, na sinterização por micro-ondas, permitiram a formação da fase BCZY em temperaturas mais baixas, pois como pode ser observado na Figura 12, para a composição sem os aditivos, a formação somente da fase BCZY só foi possível na temperatura de 1500°C.

Figura 27 - Difratogramas de raios X da composição BCZYN2, após as sinterizações por micro-ondas.



Fonte: a autora.

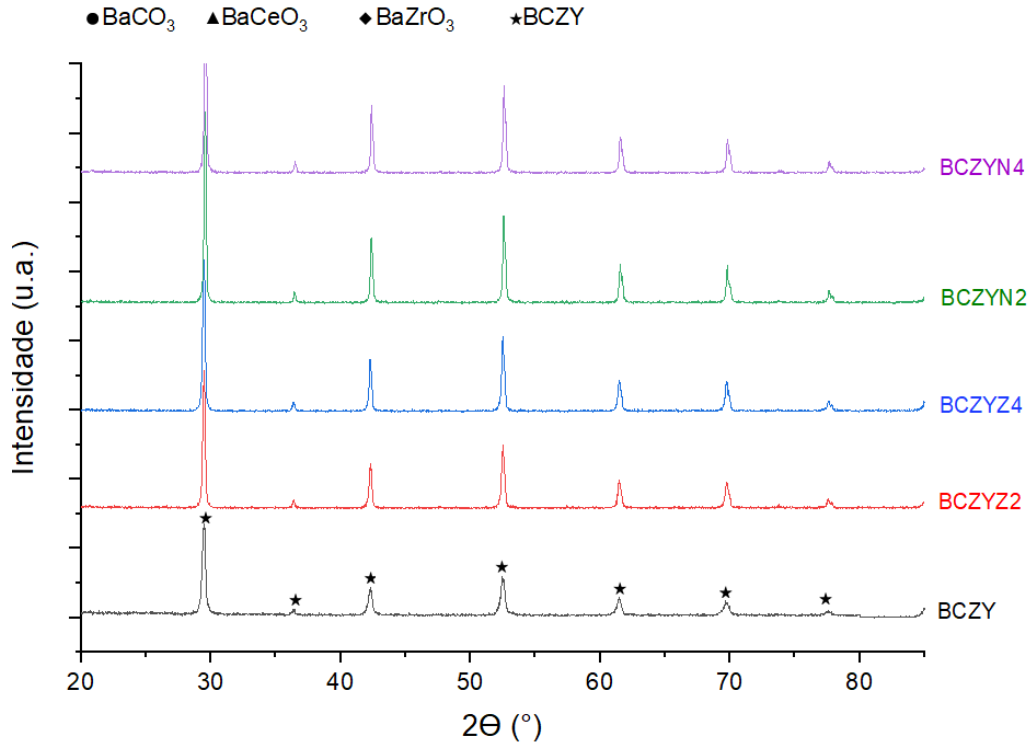
Figura 28 - Difratogramas de raios X da composição BCZYN4, após as sinterizações por micro-ondas.



Fonte: a autora.

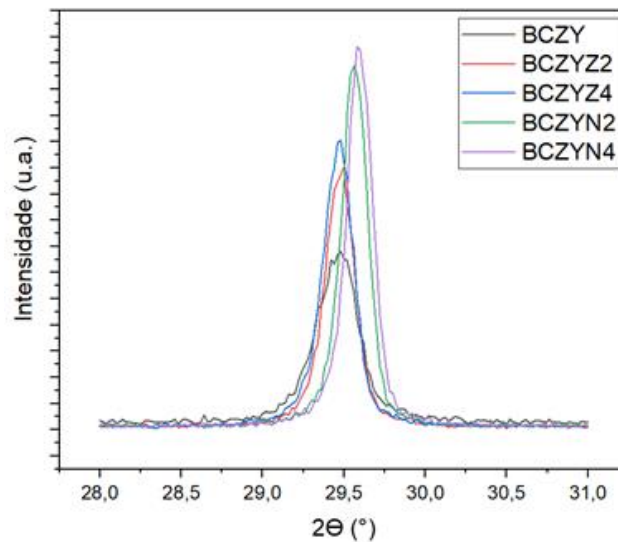
A Figura 29 apresenta uma comparação entre os resultados dos difratogramas das diferentes composições, após a sinterização por micro-ondas na temperatura de 1500°C, com um patamar de 30 minutos. Pode-se observar que os difratogramas são similares, não havendo grandes deslocamentos de picos com a utilização dos aditivos de sinterização. Na ampliação do pico principal, Figura 30, pode ser observado um deslocamento para ângulo mais elevado, para as composições com adição do NiO, assim como ocorreu na sinterização convencional para a composição BCZYN4. O que sugere que, para a sinterização por micro-ondas, o Ni foi incorporado a estrutura da fase BCZY, tanto para a adição de 2% mol, quanto 4% mol.

Figura 29 - Difratoformas de raios X das composições BCZY, BCZYZ2, BCZYZ4, BCZYN2 e BCZYN4, após a sinterização por micro-ondas na temperatura de 1500°C/0,5h.



Fonte: a autora.

Figura 30 - Ampliação do pico principal da fase BCZY nos difratogramas de raios X das composições sinterizadas por micro-ondas a 1500°C/0,5h.



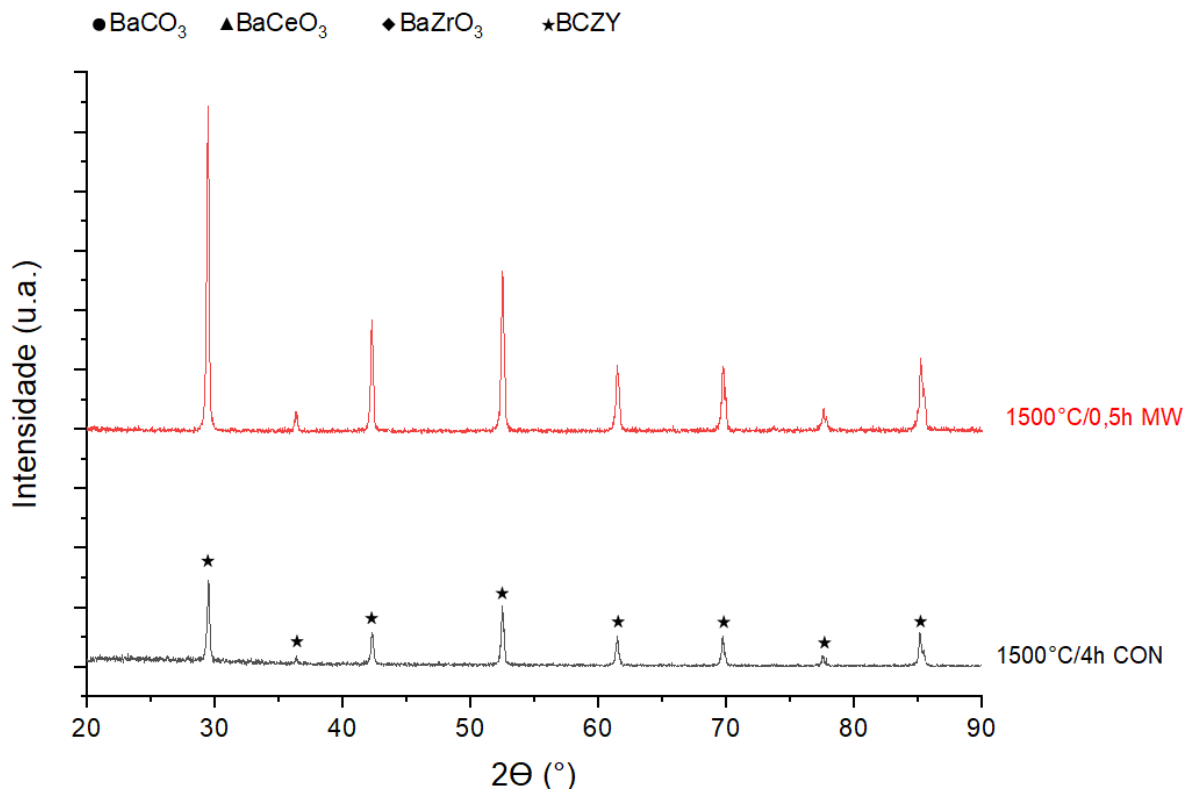
Fonte: a autora.

Comparando os dois métodos de sinterização, verifica-se uma diferença na temperatura de sinterização em que a fase BCZY é formada de maneira completa. Na sinterização convencional na menor temperatura empregada, 1200°C, apenas picos da fase BCZY foram identificados para todas as composições com aditivos. Já na

sinterização por micro-ondas, apenas em temperaturas acima de 1400°C foi verificado a formação completa. Fatores como a alta taxa de aquecimento da sinterização por micro-ondas e o tempo de sinterização menor do que na sinterização convencional, podem ter afetado a formação da fase BCZY.

Uma comparação entre os difratogramas da amostra BCZYZ4, na sinterização convencional a 1500°C/4h e na sinterização por micro-ondas a 1500°C/0,5h, é mostrada na Figura 31. É possível verificar que os picos da fase BCZY são mais definidos e possuem uma maior intensidade na sinterização por micro-ondas. Essa mesma comparação foi realizada para as demais amostras, BCZYZ2, BCZYN2 e BCZYN4, e o mesmo resultado foi observado na ampliação do pico principal de BCZY na Figura 32.

Figura 31 - Difratogramas de raios X da composição BCZYZ4, após a sinterização convencional a 1500°C/4h e sinterização por micro-ondas a 1500°C/0,5h.

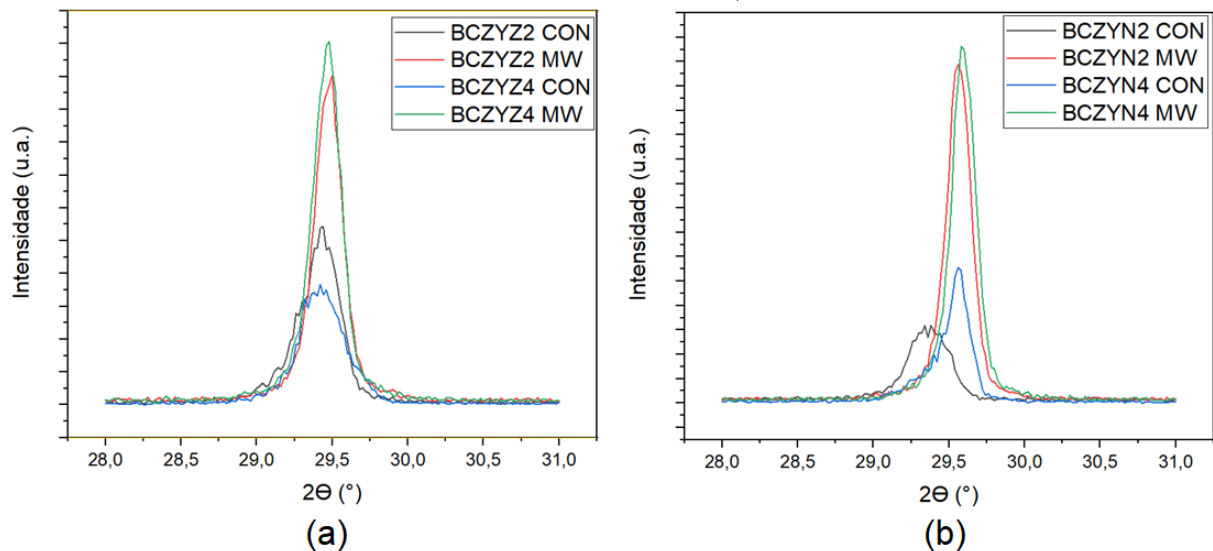


Fonte: a autora.

Com relação ao deslocamento de picos, não são identificadas alterações entre a fase BCZY formada na sinterização convencional e por micro-ondas nas composições com a adição de ZnO, Figura 32a, o que sugere que a fase BCZY formada em cada tipo de sinterização empregada possuem a mesma estrutura, sem distorções significativas nos parâmetros de rede. Porém para as composições com a

adição de NiO, Figura 32b, nota-se um deslocamento desse pico devido a provável incorporação do níquel na composição BCZYN4 sinterizada convencionalmente e nas composições BCZYN2 e BCZYN4 sinterizadas por micro-ondas.

Figura 32 - Ampliação do pico principal da fase BCZY dos difratogramas das composições (a) BCZY22 e BCZY24, (b) BCZYN2 e BCZYN4, sinterizadas convencionalmente a 1500°C/4h e por micro-ondas a 1500°C/0,5h.



Fonte: a autora.

#### 5.2.2.2 Densidade aparente (DA) e porosidade aparente (PA)

A Tabela 9 apresenta os resultados de densidade aparente, densidade relativa e porosidade aparente das amostras com a utilização do ZnO como aditivo de sinterização, nos percentuais de 2% e 4% mol, sinterizadas convencionalmente e por micro-ondas. Na sinterização convencional, observa-se que, para as composições com adição de ZnO, BCZY22 e BCZY24, os valores de porosidade aparente são inferiores a 5% em todas as condições de sinterização empregadas, ou seja, todas as composições atingiram o nível de densificação necessário para utilização como eletrólito de CaCO<sub>3</sub>. A composição BCZY22 apresenta valores de porosidade maiores do que a amostra BCZY24, a qual apresenta valor máximo de porosidade igual a 0,26% na queima em 1200°C/4h. Portanto, pode-se afirmar que a utilização de 4% mol do ZnO foi mais efetiva na densificação do que a com adição de 2% mol, para a sinterização convencional. A maior efetividade na densificação da composição BCZY24 pode ser justificado, pela possível incorporação do Zn na estrutura gerando uma maior quantidade de vacâncias de oxigênio, que auxiliam o processo de densificação.

Com relação a sinterização por micro-ondas, existe uma grande diferença de porosidade entre as duas composições, BCZY22 e BCZY24, na sinterização realizada a 1300°C/0,5h. Enquanto que a amostra BCZY24 apresenta um valor de porosidade de 2,94%, a amostra com 2% mol tem uma porosidade elevada, em torno de 22%. Vale ressaltar que o difratograma de raios X dessas duas composições é semelhante, apresentando as fases BaZrO<sub>3</sub> e BCZY na queima a 1300°C/0,5h. Nas outras condições de sinterização (1400°C/0,5h e 1500°C/0,5h) os resultados de porosidade e de densidade aparente são semelhantes para as duas composições BCZY22 e BCZY24, indicando que os dois percentuais utilizados foram efetivos no auxílio para o processo de sinterização.

Comparando os dois métodos de sinterização é interessante observar que se atinge uma melhor densificação (DR = 100%) em ambas as composições com ZnO como aditivo na sinterização por micro-ondas, em contrapartida uma menor porosidade aberta (0,11%) é alcançada na sinterização convencional.

Tabela 9 - Valores de densidade aparente e porosidade aparente das composições BCZY22 e BCZY24, sinterizada convencionalmente e por micro-ondas.

Sinterização	Tipo	Condição (°C/tempo)	Aditivo				
			BCZY22			BCZY24	
			DA (g/cm <sup>3</sup> )	DR (%)	PA (%)	DA (g/cm <sup>3</sup> )	DR (%)
CON	1200°C/4h	5,74	94,66±0,01	3,16±0,04	5,98	94,54±0,01	0,26±0,07
CON	1300°C/4h	5,97	98,37±0,01	1,60±0,04	6,03	99,36±0,00	0,20±0,03
CON	1350°C/4h	5,96	98,33±0,01	0,32±0,01	5,94	97,94±0,01	0,15±0,04
CON	1400°C/4h	5,97	98,37±0,01	0,50±0,07	5,97	98,31±0,01	0,17±0,05
CON	1500°C/4h	6,04	99,50±0,01	0,76±0,05	6,01	99,06±0,01	0,11±0,06
MW	1300°C/0,5h	4,76	78,49±0,01	21,46±0,08	5,84	96,35±0,04	2,94±0,22
MW	1400°C/0,5h	5,93	97,79±0,01	1,37±0,02	6,00	98,87±0,01	1,27±0,05
MW	1500°C/0,5h	6,07	100,00±0,02	0,43±0,11	6,07	100,00±0,01	0,43±0,04

Fonte: a autora.

A Tabela 10 apresenta os resultados de densidade aparente e porosidade aparente das composições BCZYN2 e BCZYN4. Diferentemente das amostras com óxido de zinco, nesse caso observa-se que nem todas as condições de sinterização convencional atingem os requisitos necessários de densificação e porosidade. Na sinterização convencional a 1200°C/4h as composições BCZYN2 e BCZYN4 apresentam valores de porosidade de 8,72% e 5,07%, respectivamente. A partir da



sinterização a 1300°C/4h as duas composições mostram resultados de porosidade e de densidade dentro dos limites estabelecidos como requisitos.

Na sinterização por micro-ondas os resultados para as composições com adição de NiO, BCZYN2 e BCZYN4, mostram alto valor de porosidade, em torno de 13%, para a sinterização realizada a 1300°C/0,5h. Assim como para as composições com ZnO, no difratograma de raios X dessas duas amostras, são identificados picos da fase BaZrO<sub>3</sub> além da fase BCZY. Nas sinterizações por micro-ondas a 1400°C/0,5h e 1500°C/0,5h, os resultados de porosidade e de densidade aparente para as duas composições atingem os valores dentro do range estabelecido como necessário para a utilização como eletrólito.

Tabela 10 - Valores de densidade aparente e porosidade aparente das composições BCZYN2 e BCZYN4, sinterizada convencionalmente e por micro-ondas.

Tipo	Sinterização Condição (°C/tempo)	Aditivo					
		BCZYN2			BCZYN4		
		DA (g/cm <sup>3</sup> )	DR (%)	PA (%)	DA (g/cm <sup>3</sup> )	DR (%)	PA (%)
CON	1200°C/4h	5,45	89,90±0,01	8,72±0,05	5,58	91,89±0,01	5,07±0,06
CON	1300°C/4h	5,93	97,73±0,01	1,91±0,06	5,95	98,09±0,01	1,73±0,04
CON	1350°C/4h	5,99	98,74±0,01	0,64±0,04	5,98	98,52±0,02	0,89±0,11
CON	1400°C/4h	6,01	99,12±0,01	0,32±0,05	6,03	99,35±0,01	0,13±0,04
CON	1500°C/4h	5,98	98,58±0,01	0,96±0,08	5,99	98,75±0,01	0,39±0,02
MW	1300°C/0,5h	5,21	85,85±0,01	13,09±0,06	5,19	85,54±0,02	13,08±0,11
MW	1400°C/0,5h	5,90	97,19±0,01	1,48±0,07	5,90	97,26±0,01	0,94±0,03
MW	1500°C/0,5h	6,06	99,88±0,01	0,11±0,06	6,07	100,00±0,04	0,11±0,04

Fonte: a autora.

Com relação aos dois percentuais de NiO utilizados não são verificadas grandes diferenças de resultados, ou seja, para uma mesma condição de sinterização os valores de porosidade e de densidade são semelhantes para as composições BCZYN2 e BCZYN4. Isso é observado tanto na sinterização convencional, quanto na sinterização por micro-ondas. Pode-se afirmar que analisando apenas essas propriedades (DA e PA), o uso de 2% a mais de NiO não é necessário.

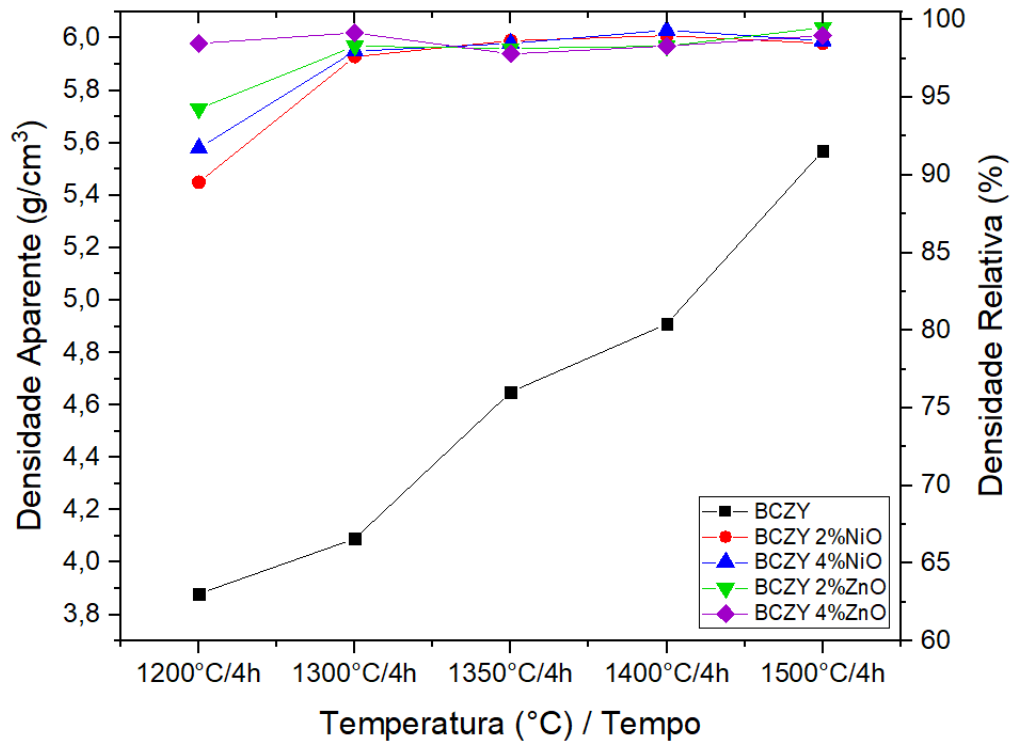
Comparando os dois métodos de sinterização para as amostras com adição de NiO se alcança uma melhor densificação (6,07g/cm<sup>3</sup>) e menor porosidade (0,11%) na sinterização por micro-ondas, de modo diferente das amostras com ZnO.

Na sinterização convencional, de modo geral, as composições com adição de ZnO apresentam menores valores de porosidade do que as com NiO. Já na sinterização por micro-ondas as composições com NiO apresentam menor valor de porosidade (0,11%) do que as composições com ZnO (0,43%), na sinterização a 1500°C/0,5h. Então, pode-se afirmar que na sinterização por micro-ondas as amostras utilizando óxido de níquel apresentaram resultados melhores de porosidade.

A densificação máxima atingida, a uma temperatura de sinterização de 1500°C para as composições com adição de ZnO e de NiO (nos dois percentuais), é semelhante, como mostra a Figura 33 e Figura 34. Valores de densidade relativa em torno de 97% são observados na sinterização convencional e, em torno de 98% para as composições na sinterização por micro-ondas. Os resultados de densidade relativa na sinterização convencional, são condizentes com os encontrados na literatura. Por exemplo, Ricote et al [43], obteve uma densificação de 98%, com a utilização do óxido níquel, também em uma sinterização a 1500°C/4h. Com relação ao ZnO, Amsif et al [52] só observou uma densidade de 98% numa sinterização a 1300°C e um patamar de 10 horas de sinterização, ou seja, nesse trabalho foi observado um mesmo nível de densificação, porém com patamar de queima inferior.

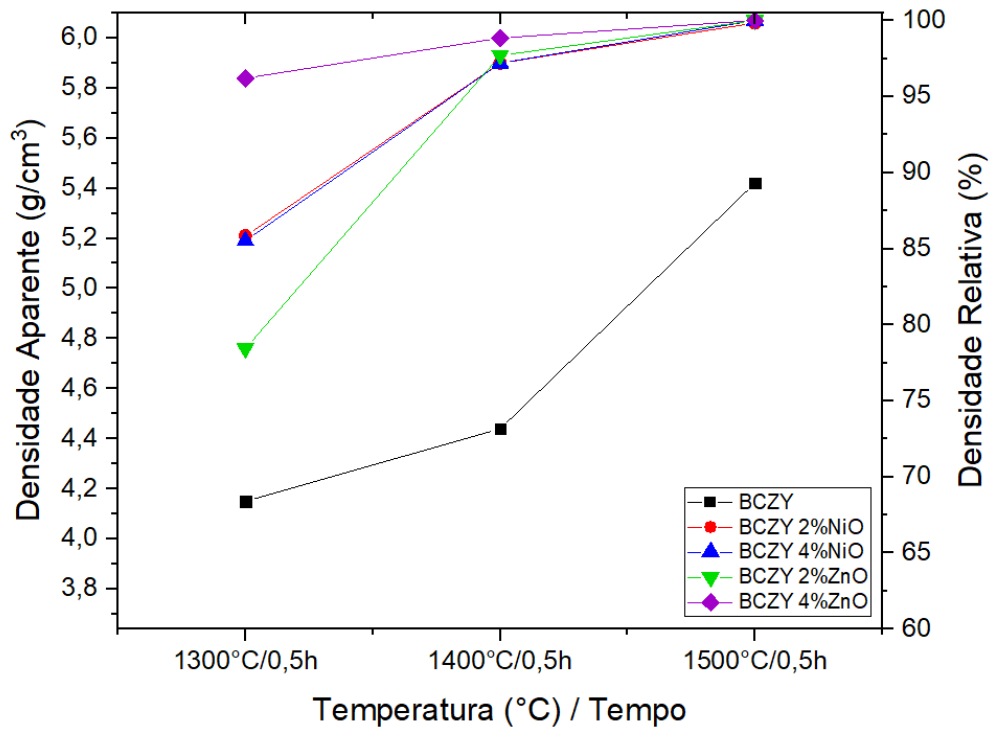
Os resultados de densidade e porosidade mostram que os dois aditivos de sinterização (ZnO e NiO), bem como os dois percentuais (2% mol e 4% mol) utilizados foram efetivos como aditivos de sinterização e assim como relatado para a amostra pura, que a sinterização por micro-ondas atinge os mesmos níveis de densificação do que a convencional com uma redução de 3,5 horas no patamar de queima. Também se pode afirmar que, baseados apenas nos resultados de DA e PA, a composição com melhores resultados é a BCZYZ4, pois em ambas as sinterizações, essa amostra atinge valores de densidade relativa acima de 95% em todas as temperaturas e patamares de queima utilizados.

Figura 33 - Valores de densidade aparente e densidade relativa das composições BCZY, BCZY22, BCZYZ4, BCZYN2 e BCZYN4, na sinterização convencional.



Fonte: a autora.

Figura 34 - Valores de densidade aparente e densidade relativa das composições BCZY, BCZY22, BCZYZ4, BCZYN2 e BCZYN4, na sinterização por micro-ondas.



Fonte: a autora.

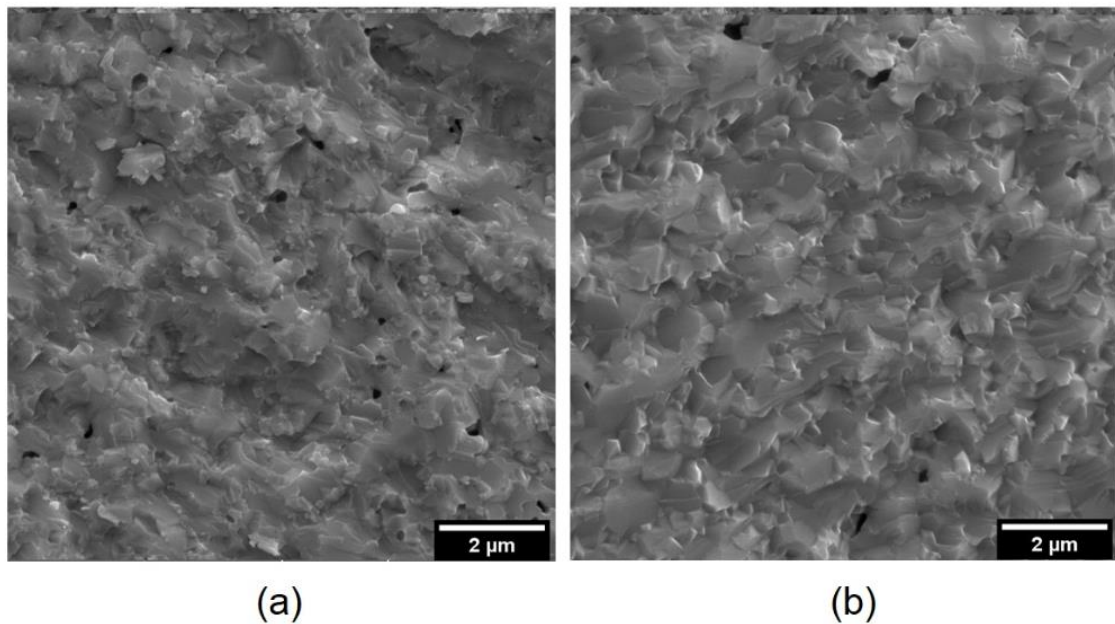
Vários autores sugerem que a melhor sinterabilidade do sistema, com uso do ZnO como aditivo, está relacionado com a formação de fases intermediárias ou devido ao Zn ter um raio iônico semelhante ao Zr e poder se dissolver no sítio B da estrutura da perovskita ou intersticialmente. O mecanismo adotado pelo aditivo está relacionado com a rota de processamento utilizada [33,52,53,86,88]. Os resultados de DR e PA, associados aos difratogramas das amostras com adição de ZnO, sugerem que nesse caso a melhoria da sinterabilidade está associada a formação de fase intermediária, com ponto de fusão menor, 1100°C ( $\text{BaZnO}_2$ ), a qual promove uma sinterização via fase líquida e devido a possível substituição parcial do Zr pelo Zn na estrutura da perovskita, aumentando a concentração de vacâncias de oxigênio e auxiliando no processo de sinterização.

Para a utilização do NiO como aditivo, a melhoria na sinterabilidade está associada a formação de um grande número de defeitos que criam sítios vagos e defeitos intersticiais que são favoráveis à formação de solução sólida de fases em menores temperaturas. Além disso, o níquel possui alta solubilidade na perovskita, podendo ser incorporado a estrutura do BCZY, ocupando os sítios A ou B e também, favorecendo a formação de fases secundárias, como a  $\text{BaY}_2\text{NiO}_5$ , que auxilia o processo de sinterização [33,48,87]. Os altos resultados de DR, obtidos com a utilização do NiO, associados aos resultados de DRX, indicam que o aditivo foi incorporado a estrutura da perovskita, promovendo uma maior densificação em menores temperaturas.

### 5.2.2.3 Caracterização microestrutural (MEV)

A Figura 35 apresenta as micrografias da superfície de fratura das composições BCZY2 e BCZY4 sinterizadas convencionalmente a 1200°C/4h. Nota-se a alta densificação das duas amostras e um tamanho médio de grão de 0,40  $\mu\text{m}$ . As duas amostras apresentam porosidade, porém na amostra BCZY2 é possível identificar uma quantidade maior de poros, o que condiz com os valores de porosidade aparente encontrados de 1,6% e 3,2%, para a amostra BZCY4 e BCZY2, respectivamente.

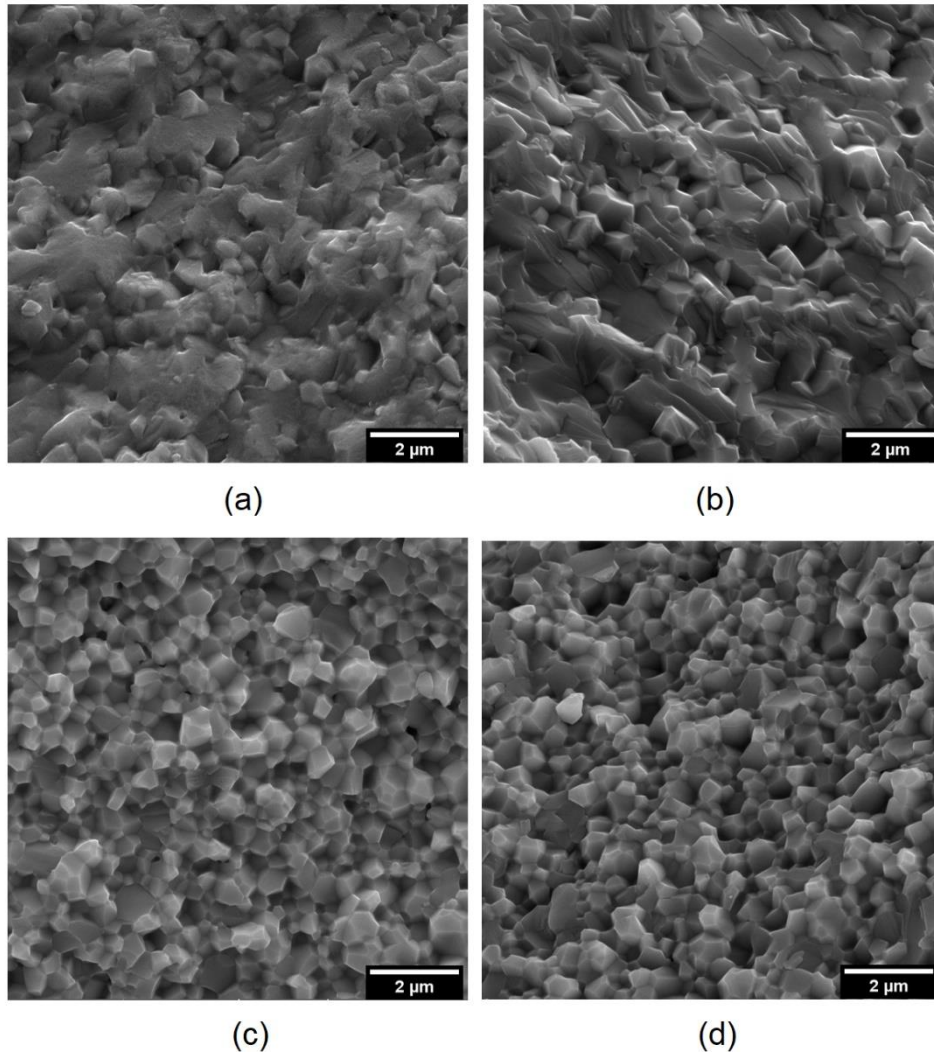
Figura 35 - Micrografias da superfície de fratura da sinterização convencional a 1200°C/4h das composições (a) BCZYZ2 e (b) BCZYZ4.



Fonte: a autora.

As micrografias da superfície de fratura das composições com aditivos são apresentadas na Figura 36, para a sinterização convencional a 1300°C/4h. A primeira diferença notada entre os dois aditivos utilizados é que a fratura ocorre de maneira diferente. Para os dois percentuais adicionados de ZnO, assim como na sinterização a 1200°C/4h, a fratura é do tipo intragranular. Já para o NiO a fratura é intergranular, em ambos os percentuais utilizados. Embora o tamanho de grão médio seja praticamente igual para as quatro amostras, entre 0,60  $\mu\text{m}$  e 0,70  $\mu\text{m}$ , as microestruturas com NiO apresentam uma maior homogeneidade no tamanho de grão. O tamanho médio de grão para as composições com adição de ZnO foram confirmados nas micrografias da superfície polida, as quais serão apresentadas nesse mesmo tópico. Em termos de densificação e porosidade, todas as amostras são semelhantes, o que corrobora com os resultados de densidade e porosidade apresentados na Tabela 9 e Tabela 10, em média de 96,0% e 1,6%, respectivamente.

Figura 36 - Micrografias da superfície de fratura da sinterização convencional a 1300°C/4h das composições (a) BCZYZ2, (b) BCZYZ4, (c) BCZYN2 e (d) BCZYN4.

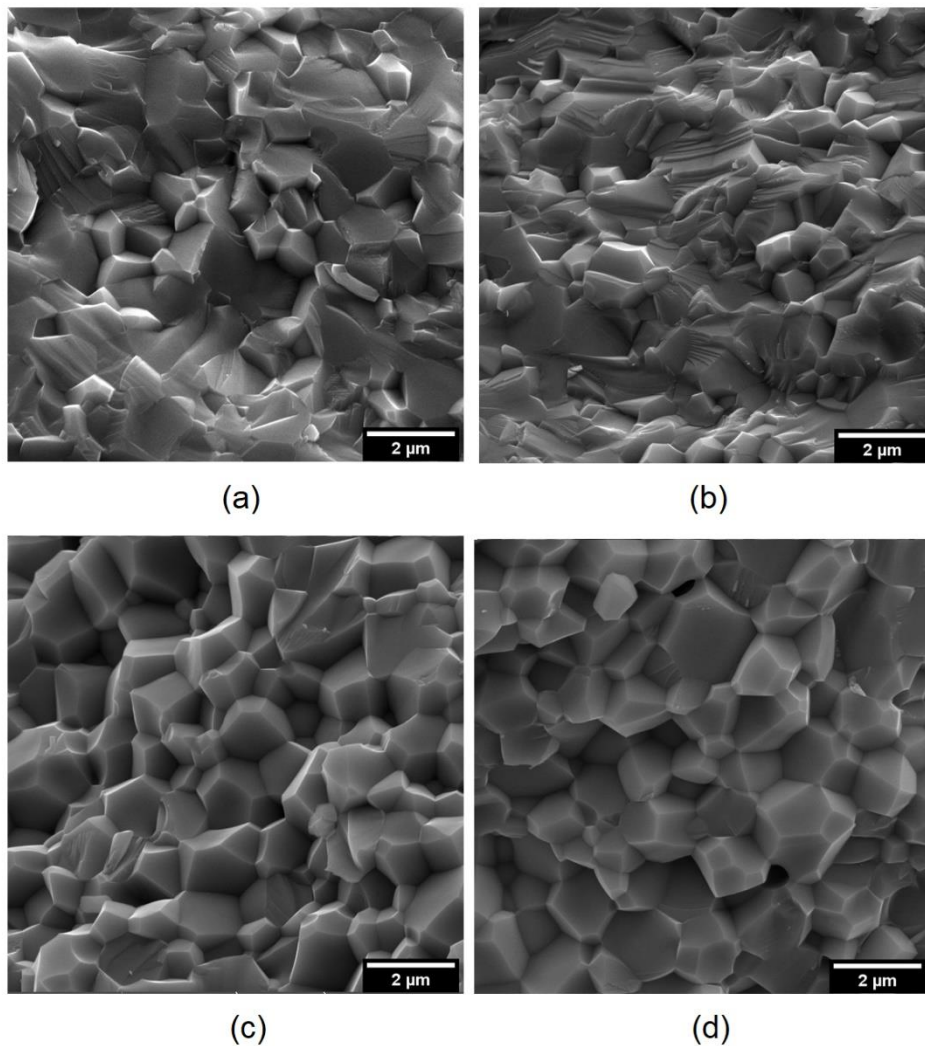


Fonte: a autora.

Na Figura 37 são apresentadas as micrografias da superfície de fratura das composições com aditivos para a sinterização convencional a 1400°C/4h. Pode-se observar nas micrografias sinterizadas a 1400°C/4h, assim como em 1300°C/4h, que o tipo de fratura é diferente para o ZnO e NiO. As microestruturas mostram alta densificação, em torno de 97%, e a porosidade é quase nula para as quatro composições. Há uma maior homogeneidade na microestrutura das amostras com adição de NiO, assim como para a queima a 1300°C/4h. Observa-se também que ocorreu crescimento dos grãos em relação a sinterização em menor temperatura, Figura 36, sendo que as amostras BZYZ2 e BZYZ4 apresentam um tamanho de grão médio de 1,0 µm e, as amostras BCZYN2 e BCZYN4 valores em torno de 1,5 µm. Sabe-se que para as propriedades elétricas requisitadas, maiores tamanhos de grão

são desejados, pois os contornos de grão são geralmente mais resistivos. Quanto menor o tamanho de grão maior será o volume de contornos na microestrutura, gerando uma menor condutividade elétrica [21,23].

Figura 37 - Micrografias da superfície de fratura da sinterização convencional a 1400°C/4h das composições (a) BCZY22, (b) BCZY4, (c) BCZYN2 e (d) BCZYN4.

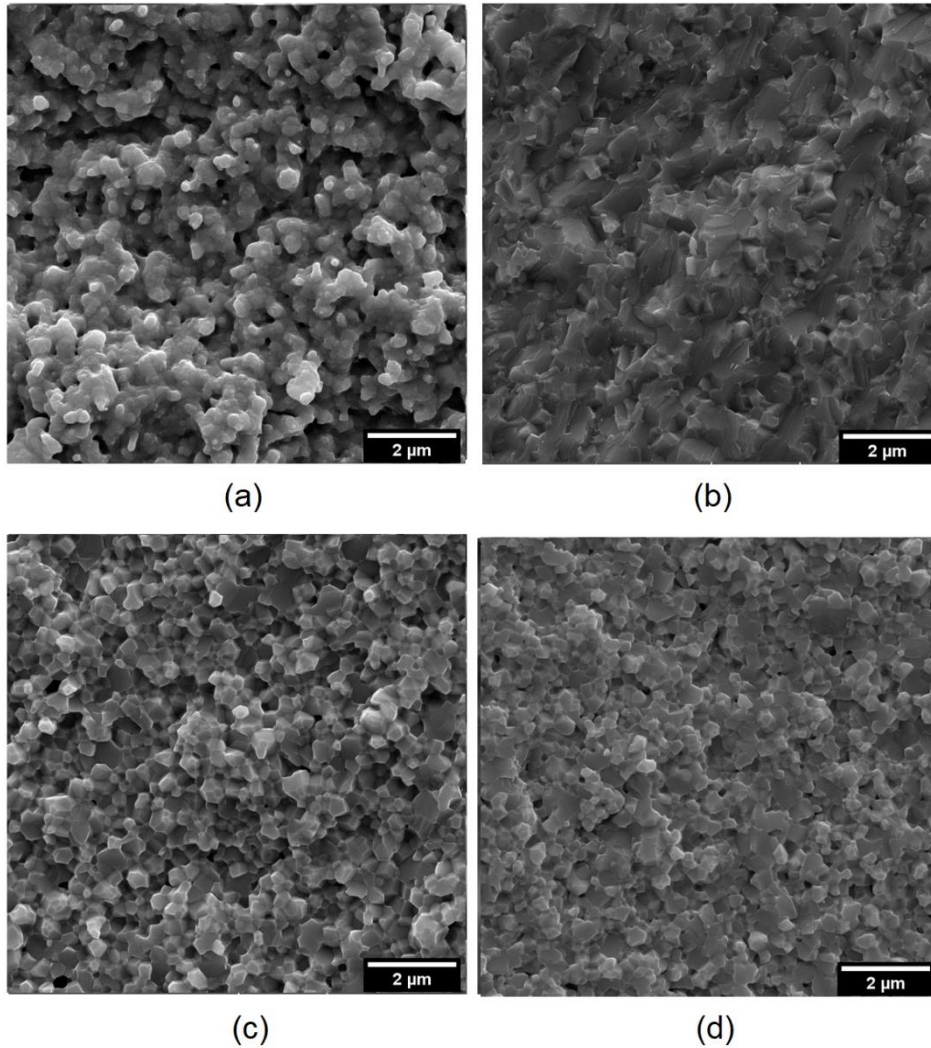


Fonte: a autora.

Na sinterização convencional, avaliando os resultados de densidade relativa, porosidade aparente, homogeneidade microestrutural e tamanho de grão médio, pode-se afirmar que o uso de 4% mol de ZnO e NiO não é necessário, pois as composições com o menor teor, 2% mol, atingiram os mesmos resultados na sinterização a 1400°C/4h.

A Figura 38 e Figura 39 mostram as micrografias da superfície de fratura das quatro composições com uso de aditivos para a sinterização por micro-ondas em 1400°C/0,5h e 1500°C/0,5h, respectivamente.

Figura 38 - Micrografias da superfície de fratura da sinterização por micro-ondas a 1400°C/0,5h das composições (a) BCZYZ2, (b) BCZYZ4, (c) BCZYN2 e (d) BCZYN4.



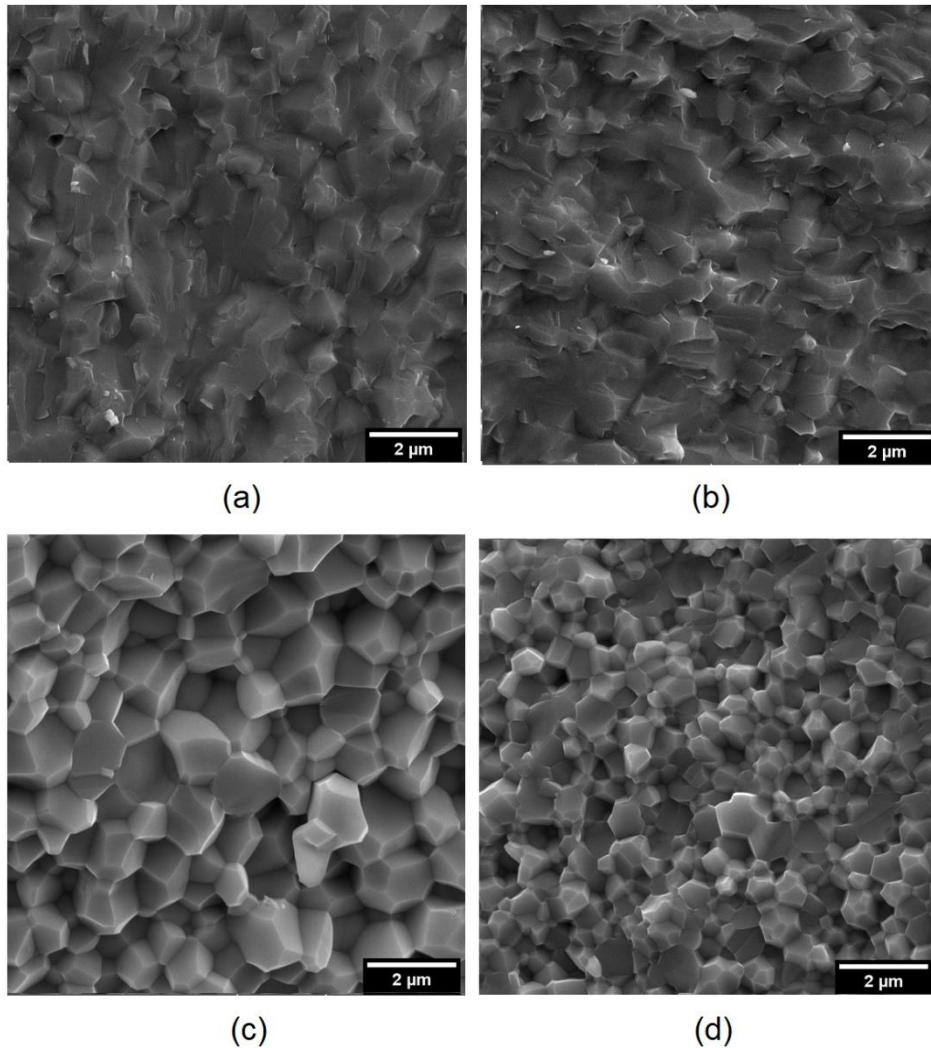
Fonte: a autora.

Assim como na sinterização convencional, identifica-se fraturas distintas para a adição de ZnO e NiO. Enquanto as amostras com ZnO fraturam de maneira intragranular, as com NiO fraturam nos contornos de grão, ou seja, intergranular. A amostra BCZYZ2 na sinterização a 1400°C/0,5h, Figura 38a, apresenta grãos com formato arredondado, o que sugere que o processo de sinterização ainda estava nos estágios iniciais, sendo necessário nessa temperatura um maior patamar de queima para promover a coalescência de grãos. Para a amostra com 4% mol de ZnO sinterizada nessa mesma condição (Figura 38b), nota-se uma alta densificação e porosidade praticamente nula. As amostras com adição de NiO, BCZYN2 e BCZYN4, apresentam uma maior homogeneidade no tamanho de grão, o qual tem valor médio pequeno, na ordem de 0,30 μm.



Nas micrografias da sinterização por micro-ondas a 1500°C/0,5h, Figura 39, observa-se um alto grau de densificação para os dois aditivos de sinterização. A diferença que pode ser notada, além do tipo de fratura, é que o processo de crescimento de grãos ocorreu de maneira distinta.

Figura 39 - Micrografias da superfície de fratura da sinterização por micro-ondas a 1500°C/0,5h das composições (a) BCZYZ2, (b) BCZYZ4, (c) BCZYN2 e (d) BCZYN4.



Fonte: a autora.

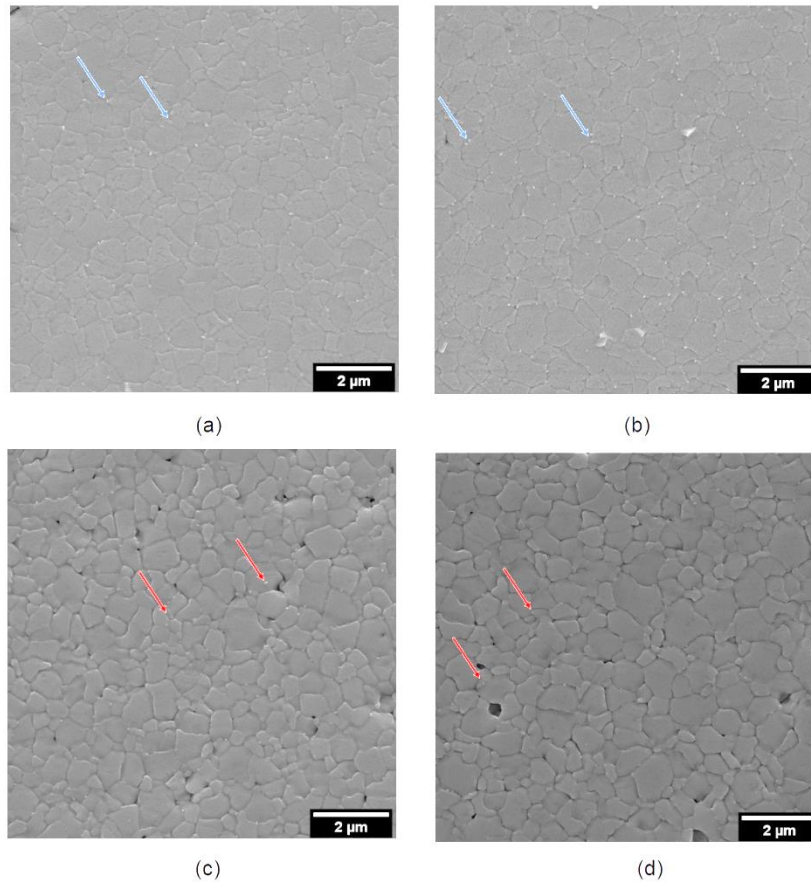
As amostras BCZYZ2 e BCZYZ4 tiveram um crescimento de grão semelhante, atingindo um valor médio de 1,0 μm. Porém, no caso das amostras com NiO, percebe-se que o crescimento foi mais acentuado para a amostra BCZYN2, onde o tamanho de grão médio encontrado foi de 1,3 μm. O crescimento de grão na amostra BCZYN4 foi menos acentuado, em relação a sinterização a 1400°C/0,5h menor, passando de valor médio de 0,30 μm para 0,60 μm. Avaliando a microestrutura das quatro

composições, pode-se afirmar que a que apresenta melhores resultados é a amostra BCZYN2, com tamanho de grão maior e homogeneidade.

Como mencionado no tópico 3.7.1, a adição em excesso dos aditivos de sinterização pode levar a formação de fases secundárias e/ou a segregação nos contornos de grão, o que reduz a condutividade elétrica [50]. Apesar de no difratogramas de raios X das amostras, BCZYZ2, BCZYZ4, BCZYN2 e BCZYN4, não terem sido identificados picos de fases secundárias, realizou-se a microscopia eletrônica de varredura em amostras com a superfície polida, a fim de confirmar a existência ou não de novas fases e/ou segregação dos aditivos.

A Figura 40 apresenta a micrografia da superfície polida das composições para sinterização convencional a 1300°C/4h. As composições BCZYZ2 e BCZYZ4, Figura 40 (a) e (b), apresentam alta densificação, porém há a presença de uma segunda fase de formato arredondado e bem pequena, situada nos contornos de grão (na micrografia destacadas por setas azuis). Sabe-se que a melhoria na sinterabilidade promovida pela ZnO está associada a formação de fases líquidas, oriundas da reação do ZnO com o BaO. A segunda fase presente pode ser atribuída ao eutético BaO.ZnO e a fase líquida formada, como a BaZnO<sub>2</sub>. Xi Xu et al [81] mostram uma segunda fase formada e sugerem que essa fase corresponde a ítria (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) formada com a evaporação do bário durante a sinterização. Porém nesse trabalho, nos difratogramas de raios X, não foi verificada a formação de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após a sinterização e nem a evaporação de bário nos resultados de composição da análise por EDS. Na amostra BCZYZ4 uma maior quantidade da fase secundária pode ser identificada, devido ao maior teor de ZnO.

Figura 40 - Micrografias da superfície polida da sinterização convencionalmente a 1300°C/4h das composições (a) BCZYZ2, (b) BCZYZ4, (c) BCZYN2 e (d) BCZYN4.

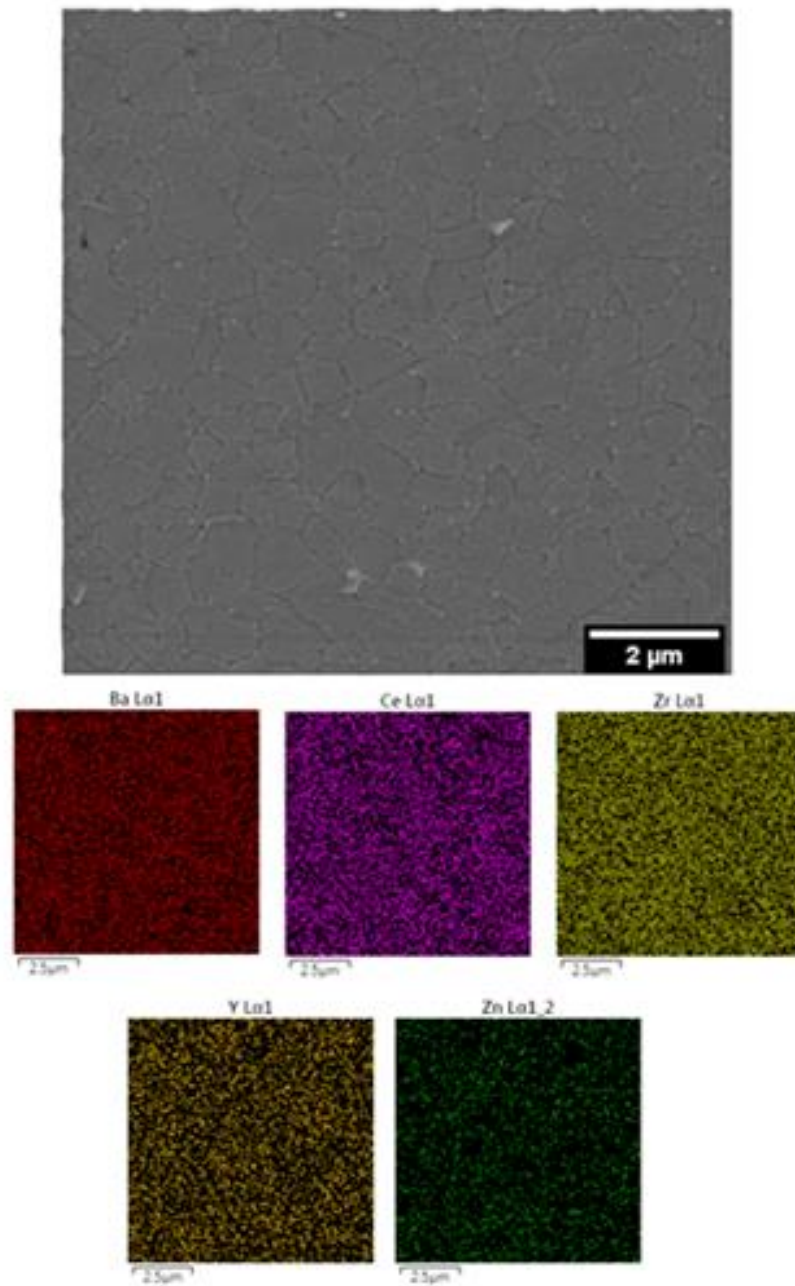


Fonte: a autora.

Nas composições com adição de NiO, Figura 40a e Figura 40b, é possível observar uma alta densificação. Assim como nas amostras com ZnO, é identificada uma fase secundária situada nos grãos e contornos de grão em uma quantidade muito baixa, destacadas por setas vermelhas. Como reportado por Han et al [89] a formação dessa nova fase, provavelmente a  $BaY_2NiO_5$ , pode estar relacionada a reação entre o  $BaO-YO_{1,5}-NiO$ . Como já mencionado no tópico 5.2.2.1, nos resultados da caracterização estrutural não foram detectadas as segundas fases  $BaZnO_2$  e  $BaY_2NiO_5$ , para as amostras com utilização de ZnO e NiO, respectivamente. Porém as segundas fases podem estar presentes em quantidades não detectáveis por DRX.

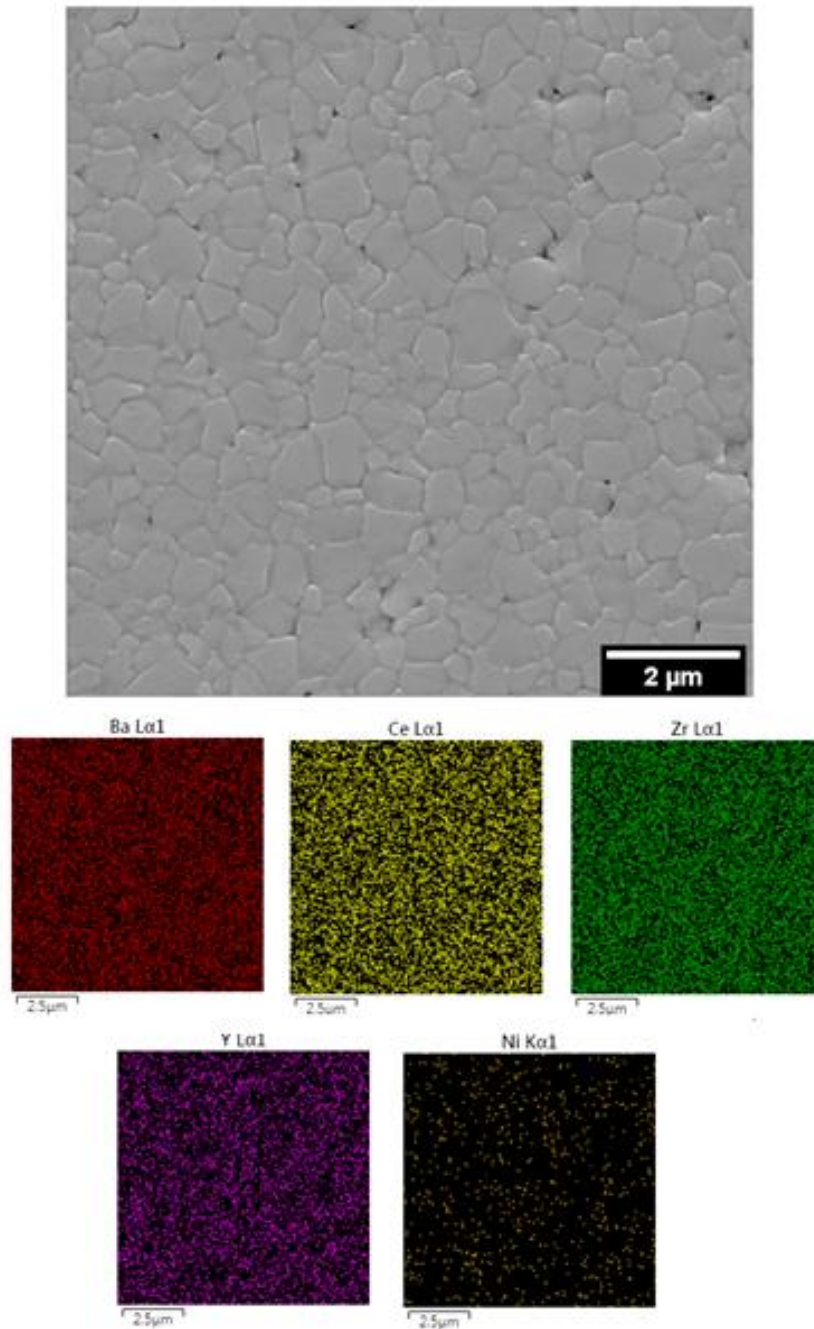
A fim de detectar diferença de composição e/ou segregação de elementos foi realizada a análise por EDS das amostras apresentadas na Figura 40. A Figura 41 e Figura 42 apresentam os resultados de EDS da superfície polida das composições BCZYZ4 e BCZYN2, respectivamente.

Figura 41 - Micrografia da superfície polida e mapeamento por EDS da composição BCZYZ4 na sinterização convencional 1300°/4h.



Fonte: a autora.

Figura 42 - Micrografia da superfície polida e mapeamento por EDS da composição BCZYN2 na sinterização convencional 1300°/4h.



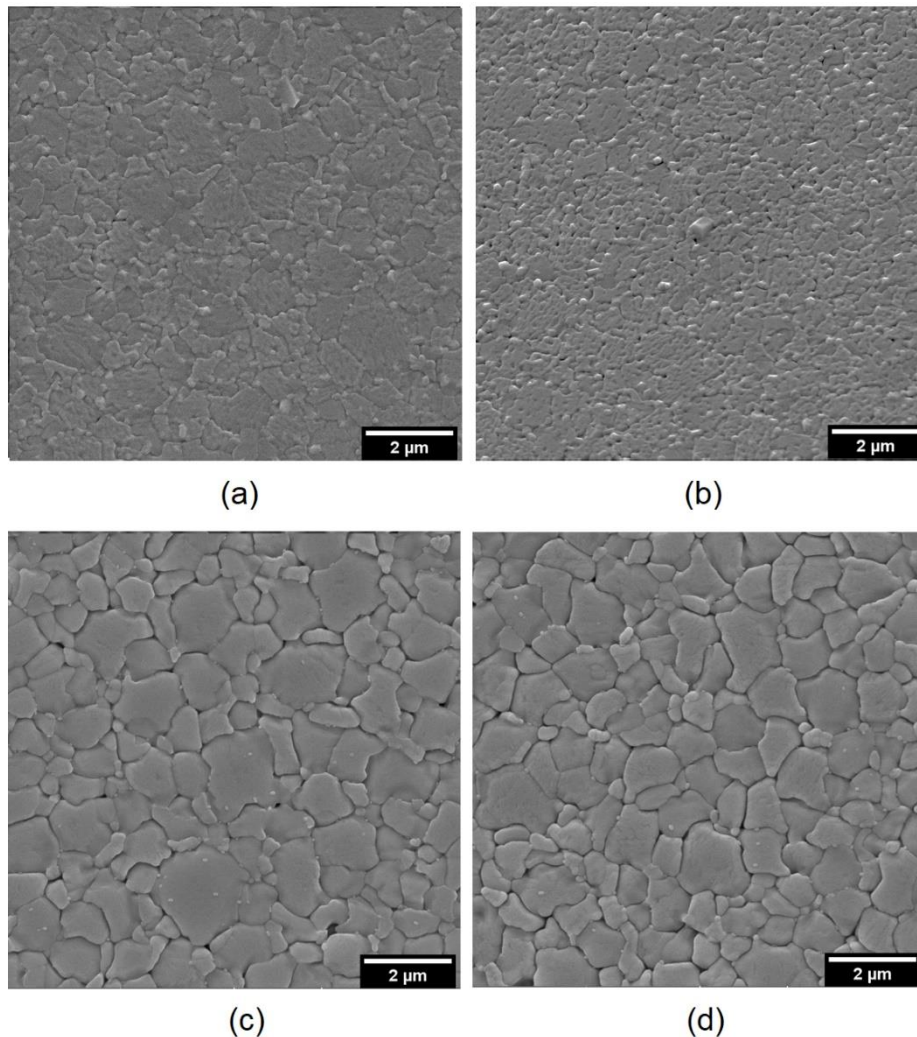
Fonte: a autora.

Na composição BCZYZ4, Figura 41, não são observadas segregações de elementos. Já na composição BCZYN2, Figura 42, aparentemente o níquel está segregado nos contornos de grão, assim como relatado na literatura [90]. Importante ressaltar que a análise por EDS foi feita de maneira pontual e o limite de detecção do equipamento pode ter influenciado na não observação de segregações de elementos.

Com o objetivo de verificar se com a elevação da temperatura de sinterização a quantidade da segunda fase nas amostras iria aumentar são apresentadas, na

Figura 43, as micrografias da superfície polidas das amostras BCZYZ2, BCZYZ4, BCZYN2 e BCZYN4 para a sinterização convencional a 1350°C/4h. É possível notar que o aumento de 50°C na condição de sinterização resultou em um grande aumento da segunda fase, para as amostras com adição do ZnO. Por outro lado, nas composições com adição de NiO, a segunda fase ainda possui formato esférico e não aumentou de forma significativa.

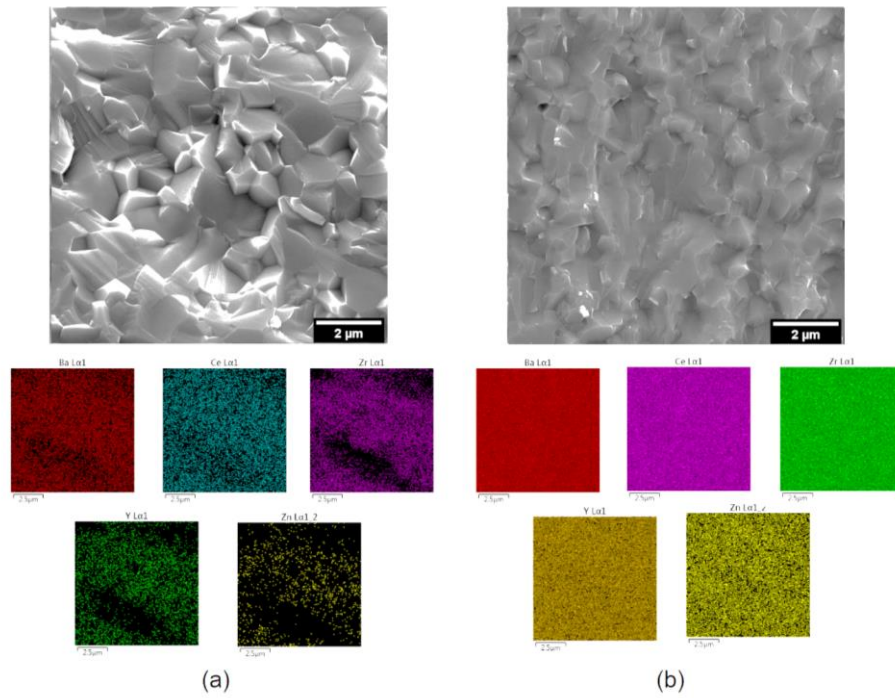
Figura 43 - Micrografias da superfície polida da sinterização convencionalmente a 1350°C/4h das composições (a) BCZYZ2, (b) BCZYZ4, (c) BCZYN2 e (d) BCZYN4.



Fonte: a autora.

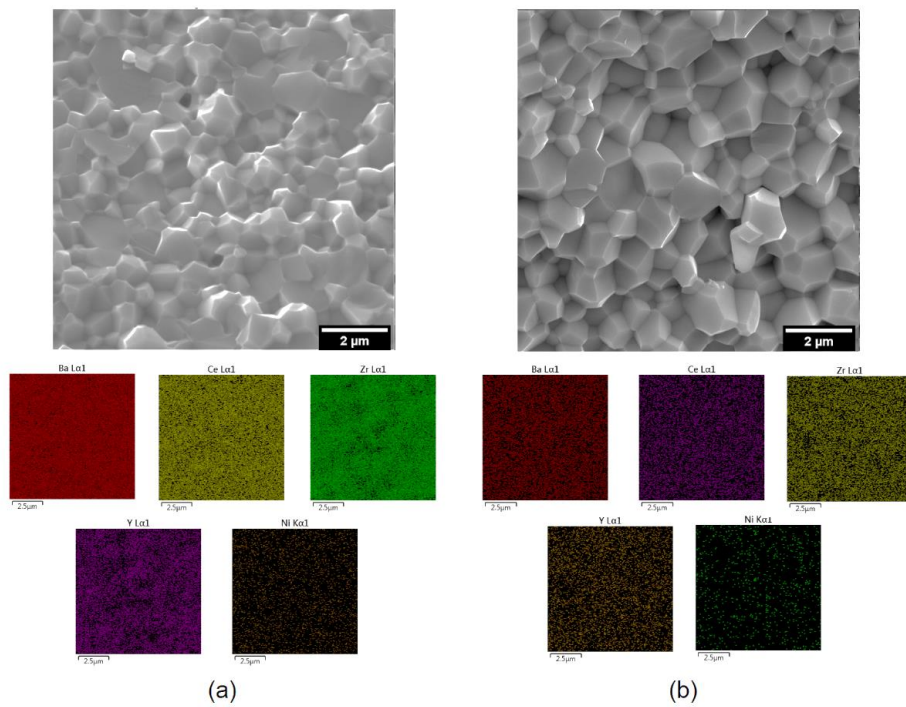
A Figura 44 e Figura 45 são apresentadas com o objetivo de comparar a distribuição de elementos na sinterização convencional a 1400°C/4h e por micro-ondas a 1500°C/0,5h, nas composições como uso de aditivos. A Figura 44 mostra os resultados de EDS da superfície de fratura da amostra BCZYZ2 e a Figura 45 da amostra BCZYN2.

Figura 44 - Micrografia da superfície de fratura e mapeamento por EDS da composição BCZYZ2 na sinterização (a) convencional 1400°/4h e (b) micro-ondas 1500°C/0,5h.



Fonte: a autora.

Figura 45 - Micrografia da superfície de fratura e mapeamento por EDS da composição BCZYN2 na sinterização (a) convencional 1400°/4h e (b) micro-ondas 1500°C/0,5h.



Fonte: a autora.

De modo geral, assim como na amostra BCZY (Figura 17), não são observadas grandes variações na distribuição dos elementos entre a sinterização convencional e a sinterização por micro-ondas.

A Tabela 11 apresenta uma comparação entre os dois métodos de sinterização da fração molar de cada elemento, baseado nos resultados obtidos por EDS, das amostras BCZY2 e BCZYN2, e a fração molar teórica da composição estudada. Pode-se observar que uma fração molar sem diferenças significativas entre os dois métodos de sinterização e entre os dois tipos de aditivo. Assim como para a amostra pura, Tabela 8, o elemento zircônio está 28% abaixo do valor esperado, sugerindo uma provável perda desse elemento em alguma etapa do processamento.

Tabela 11 - Estimativa da fração molar, baseado nos resultados de EDS, das composições BCZY2 e BCZYN2 sinterizada convencionalmente e por micro-ondas.

Fração molar teórica	Fração molar BCZY2		Fração molar BCZYN2	
	Convencional	Micro-ondas	Convencional	Micro-ondas
	1400°C/4h	1500°C/0,5h	1400°C/4h	1500°C/0,5h
Bário (Ba)	1,00	1,27	1,22	1,17
Cério (Ce)	0,20	0,25	0,23	0,23
Zircônio (Zr)	0,70	0,42	0,47	0,52
Ítrio (Y)	0,10	0,06	0,07	0,08

Fonte: a autora.

### 5.2.3 Caracterização Elétrica (EIS)

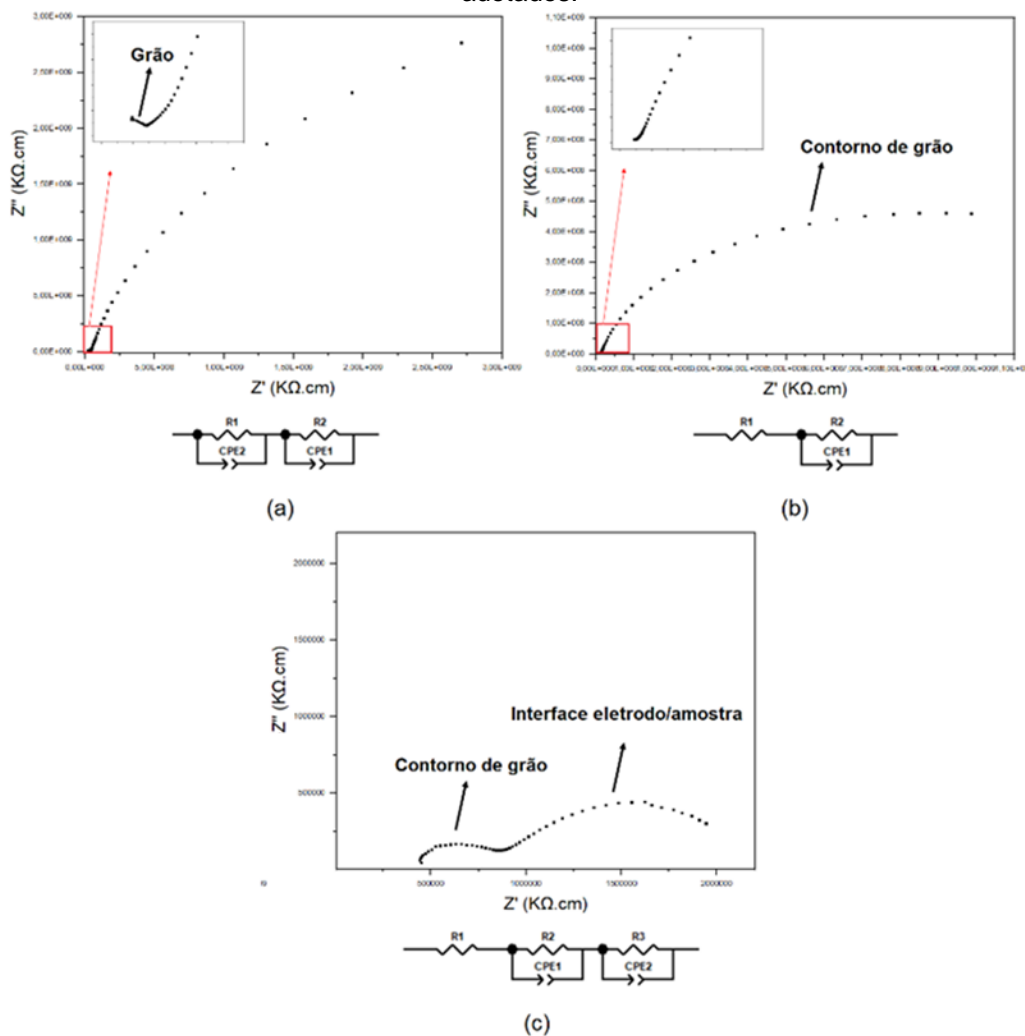
As medidas de condutividade elétrica foram obtidas através de espectroscopia de impedância. Como o requisito para eletrólitos em CaCOS são materiais densos, apenas as amostras com densidade superior a 95% foram caracterizadas. O BCZY, sem o uso de aditivos, apresentou densidade relativa inferior a 95%, nos dois métodos de sinterização empregados e, portanto, não foi realizada a sua caracterização elétrica.

Foram obtidos três tipos diferentes do diagrama de Nyquist para as composições analisadas, a título de ilustração, os espectros referentes à composição BCZY2 sinterizada convencionalmente a 1400°C/4h são mostrados na Figura 46, com os respectivos circuitos equivalentes adotados para os cálculos. De modo geral, para esses compostos, nas temperaturas mais altas empregadas no ensaio (350-550°C) os espectros apresentaram dois semicírculos, como na Figura 46c. Baseado



nos resultados de capacitância pode-se relacionar o primeiro semicírculo ao contorno de grão (valores entre  $10^{-8}$  F e  $10^{-9}$  F) e o segundo semicírculo (valores entre  $10^{-5}$  F e  $10^{-6}$  F) a interface eletrodo/amostra [91]. Devido ao equipamento utilizado atingir a frequência máxima de 1MHz, não foi possível medir a capacitância do grão, visto que sua contribuição ocorre em altas frequências (entre  $1 \times 10^7$  Hz e  $1 \times 10^5$  Hz) [91]. Algumas amostras, como a exemplificada, em menor temperatura ( $200^\circ\text{C}$ ) mostram parte do semicírculo referente à resposta do grão, como mostra a Figura 46a. Temperaturas entre  $200^\circ\text{C}$  e  $350^\circ\text{C}$  apresentam espectros com apenas um semicírculo incompleto, referente ao comportamento elétrico contorno de grão, Figura 46b.

Figura 46 - Diferentes espectros de impedância encontrados e respectivos circuitos equivalentes adotados.

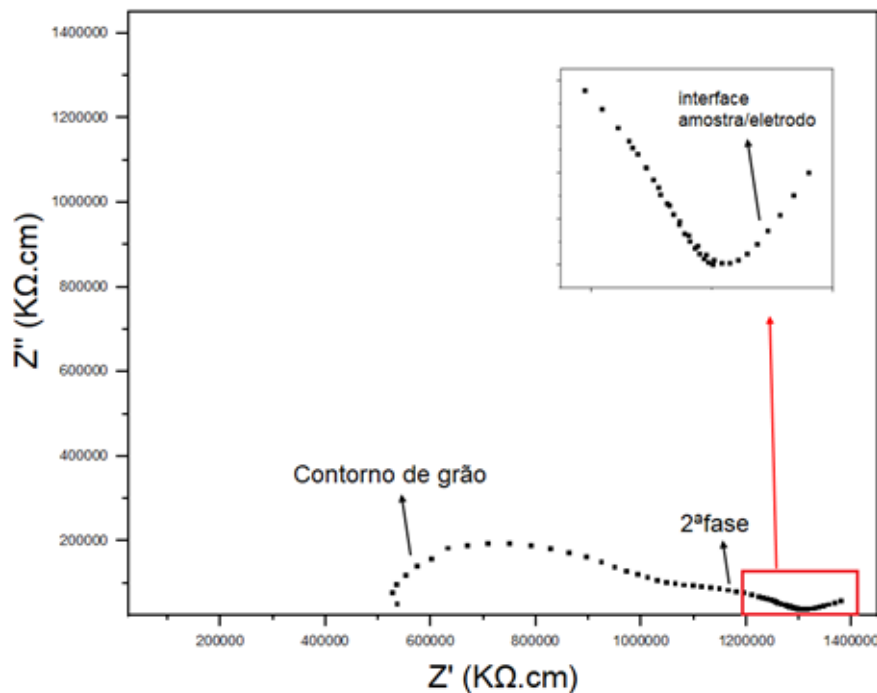


Fonte: a autora.

A resposta elétrica foi avaliada em duas diferentes atmosferas, seca e úmida, a fim de verificar a condutividade protônica das composições. Como citado no tópico 3.5, a exposição do BCZY a vapor de água leva a formação de defeitos protônicos, influenciando diretamente na condutividade protônica.

Em alguns diagramas obtidos no ensaio na temperatura de 550°C, como mostra o da composição BCZYN2 sinterizada convencionalmente a 1400°C/4h na Figura 47, foi possível observar que o segundo semicírculo corresponde a uma segunda fase formada, pois há o começo de um terceiro semicírculo referente a contribuição da interface amostra/eletrodo. Esse terceiro semicírculo não pode ser visualizado por completo devido a faixa de frequências que o equipamento utilizado possibilita realizar o ensaio.

Figura 47 - Espectro de impedância para a composição BCZYN2, com destaque para o semicírculo referente a segunda fase e a interface amostra/eletrodo.

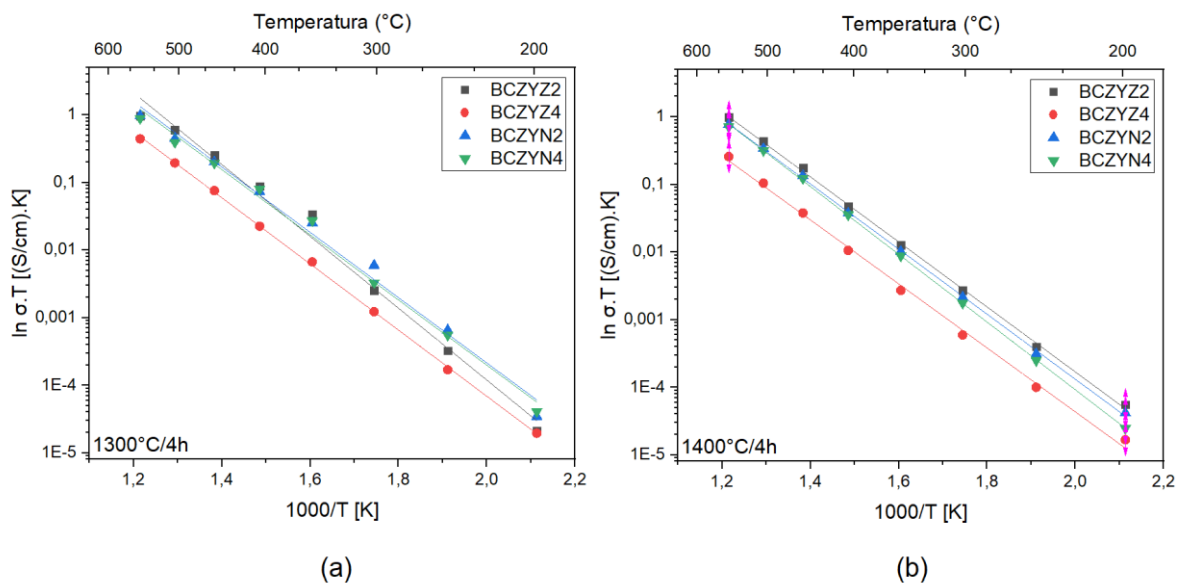


Fonte: a autora.

Os valores calculados de condutividade total em função da temperatura, a partir dos espectros de impedância variando a temperatura de 200°C a 550°C, em atmosfera úmida, para a sinterização convencional na temperatura de 1300°C/4h e 1400°C/4h são mostrados na Figura 48 (a) e (b), respectivamente. Nas duas temperaturas de sinterização observa-se que a menor condutividade encontrada foi

para a composição BCZYZ4. Para as composições BCZYZ2, BCZYN2 e BCZYN4 não são verificadas diferenças significativas na condutividade na sinterização a 1300°C, Figura 48a, nas maiores temperaturas de realização do ensaio de EIS (550°C a 350°C). Porém nota-se que em menores temperaturas, uma condutividade levemente maior para as composições com NiO. Na sinterização a 1400°C/4h, Figura 48b, observa-se uma condutividade maior para a composição com 2% mol de ZnO, BCZYZ2.

Figura 48 – Gráfico de Arrhenius da condutividade total em AU, para as composições BCZYZ2, BCZYZ4, BCZYN2 e BCZYN4, sinterizadas convencionalmente a (a) 1300°C/4h e (b) 1400°C/4h.



Fonte: a autora.

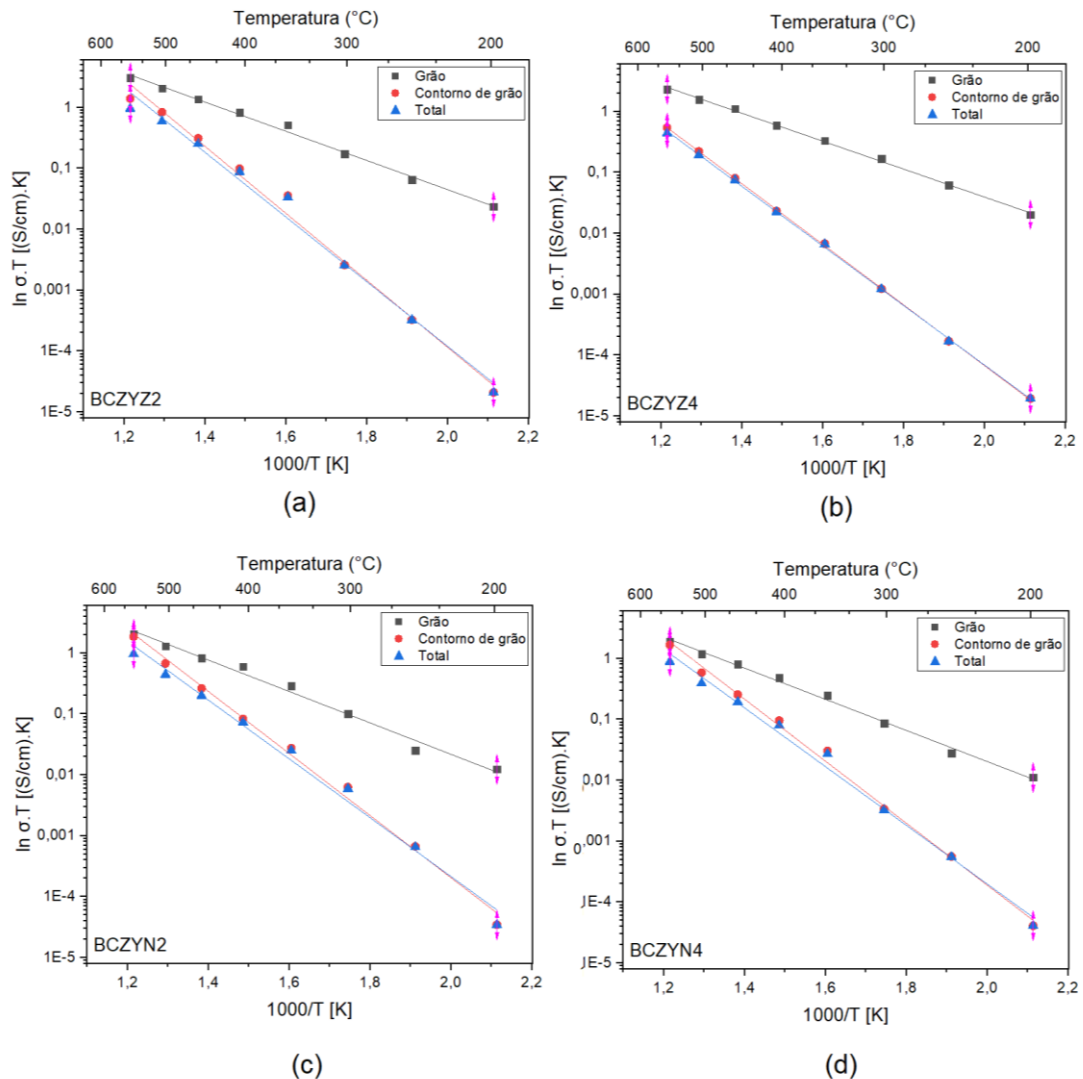
Na Figura 49 e Figura 50 são apresentados os gráficos de Arrhenius da condutividade do grão, do contorno do grão e total, realizadas em atmosfera úmida, para as composições sinterizadas convencionalmente a 1300°C/4h e 1400°C/4h, respectivamente. Nos gráficos é possível observar como a condutividade total é influenciada pela condutividade do contorno de grão, principalmente nas menores temperaturas do ensaio.

Para a composição BCZYZ4, Figura 49b e Figura 50b, observa-se uma maior diferença entre a condutividade do grão e do contorno de grão do que para a composição com 2% mol de ZnO, ou seja, a composição BCZYZ4 apresenta uma maior resistividade do contorno de grão, nas duas temperaturas de sinterização. Na temperatura de 550°C do ensaio, a resistividade da composição BCZYZ4 é até três vezes maior do que para as demais, mesmo apresentando um tamanho de grão médio

semelhante (0,60 mm), provavelmente devido à segunda fase formada e segregada nos contornos de grão, para essa composição nas duas temperaturas de sinterização convencional (1300°C e 1400°C). Fases secundárias, no grão e/ou segregadas no contorno, impedem parcialmente as vias de transporte de prótons na amostra, levando a uma maior resistência e conseqüente menor condução, como ilustrado esquematicamente na Figura 51 [81].

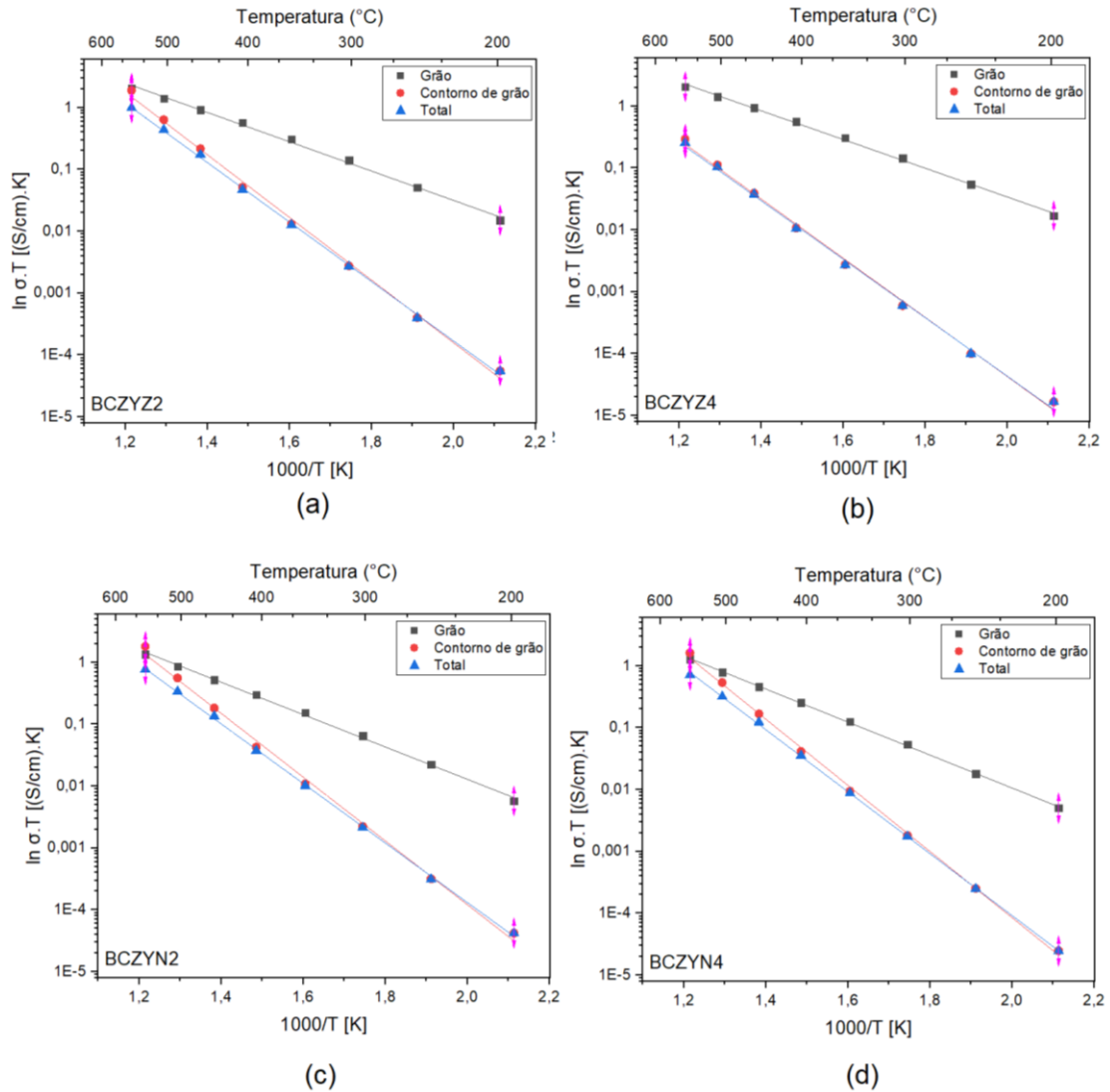
Para as composições com NiO, destaca-se a maior condutividade do contorno de grão na temperatura de 550°C, para a sinterização em 1400°C/4h, Figura 50 (c) e (d). Essa maior resistividade do grão pode estar relacionada com a incorporação do níquel na estrutura da perovskita, conforme indicado nos resultados de DRX, na Figura 24.

Figura 49 - Gráfico de Arrhenius da condutividade do grão, contorno de grão e total em AU, para sinterização convencional a 1300°C/4h, (a) BCZY22, (b) BCZY4, (c) BCZYN2 e (d) BCZYN4.



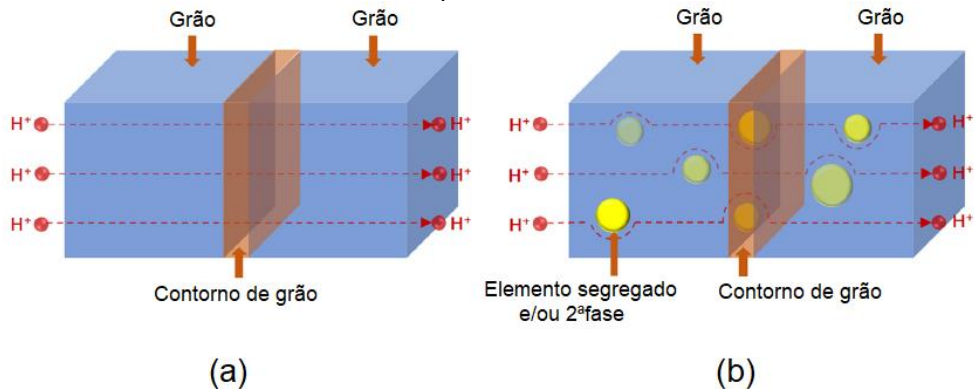
Fonte: a autora.

Figura 50 - Gráfico de Arrhenius da condutividade do grão, contorno de grão e total em AU, para sinterização convencional a 1400°C/4h, (a) BCZY22, (b) BCZY4, (c) BCZYN2 e (d) BCZYN4.



Fonte: a autora.

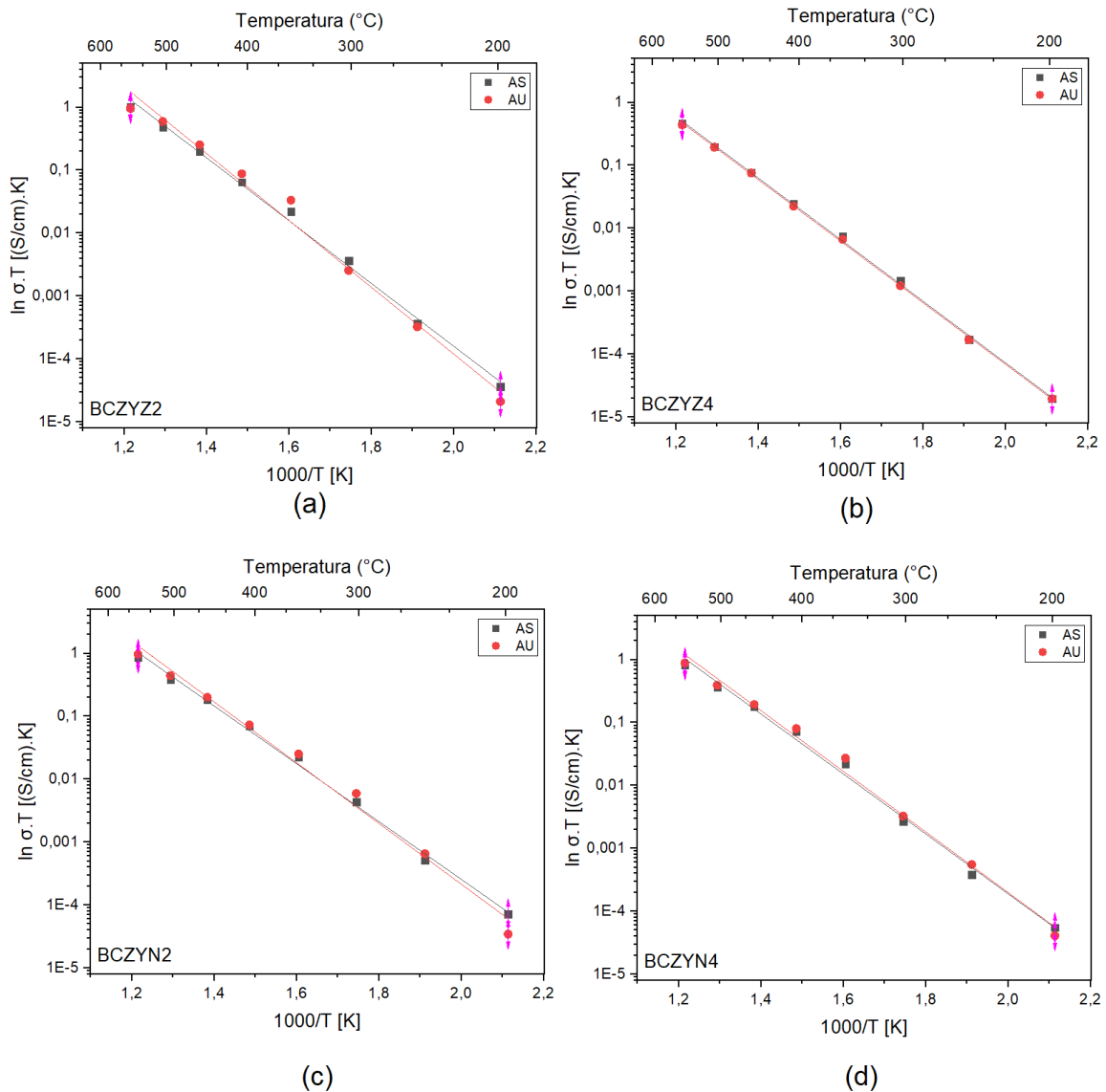
Figura 51 - Esquema da influência de segunda fase e segregação de elementos na condutividade protônica.



Fonte: adaptado de Xi Xu et al Highly-conductive próton-conducting electrolyte membranes with a low sintering temperature for solid oxide fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v.558, p. 17-25, 2018. [81].

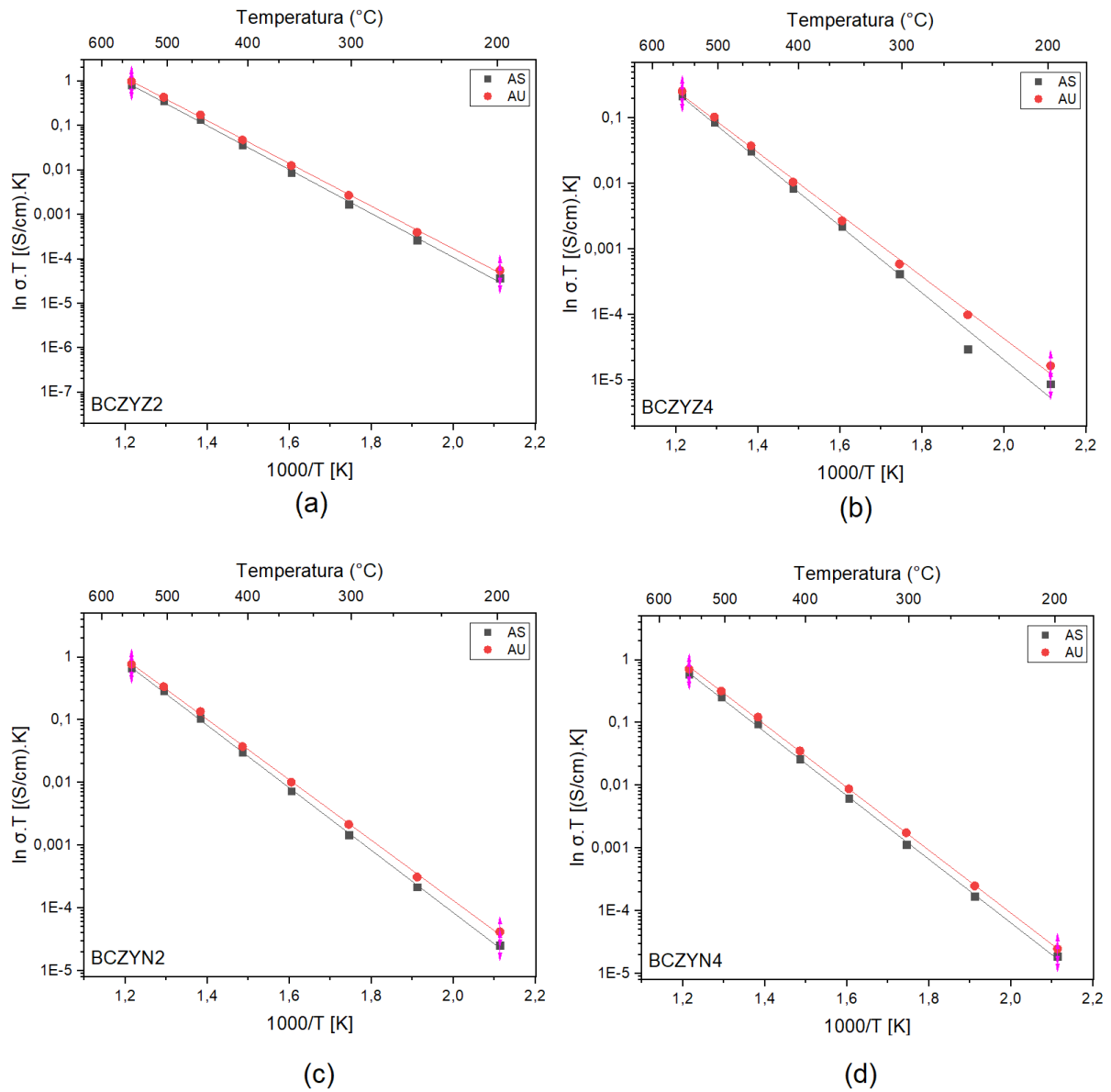
A Figura 52 e Figura 53 mostram uma comparação entre as medidas realizadas em atmosfera seca e atmosfera úmida para as composições, na sinterização convencional a 1300°C/4h e 1400°C/4h. Na temperatura de sinterização de 1300°C, Figura 52, não observa-se diferenças significativas nos valores de condutividade total entre a atmosfera seca e atmosfera úmida, para todas as composições. Por outro lado, na temperatura de sinterização de 1400°C, Figura 53, percebe-se uma maior condutividade para as medições realizadas em atmosfera úmida, devido ao aumento dos portadores de carga protônicos.

Figura 52 - Gráfico de Arrhenius da condutividade total em função da temperatura em AS e AU, para as composições sinterizadas convencionalmente a 1300°C/4h, (a) BCZY22, (b) BCZY4, (c) BCZYN2 e (d) BCZYN4.



Fonte: a autora.

Figura 53 – Gráfico de Arrhenius da condutividade total em função da temperatura em AS e AU, para as composições sinterizadas convencionalmente a 1400°C/4h, (a) BCZY2Z, (b) BCZY2Z4, (c) BCZY2Z2 e (d) BCZY2Z4.



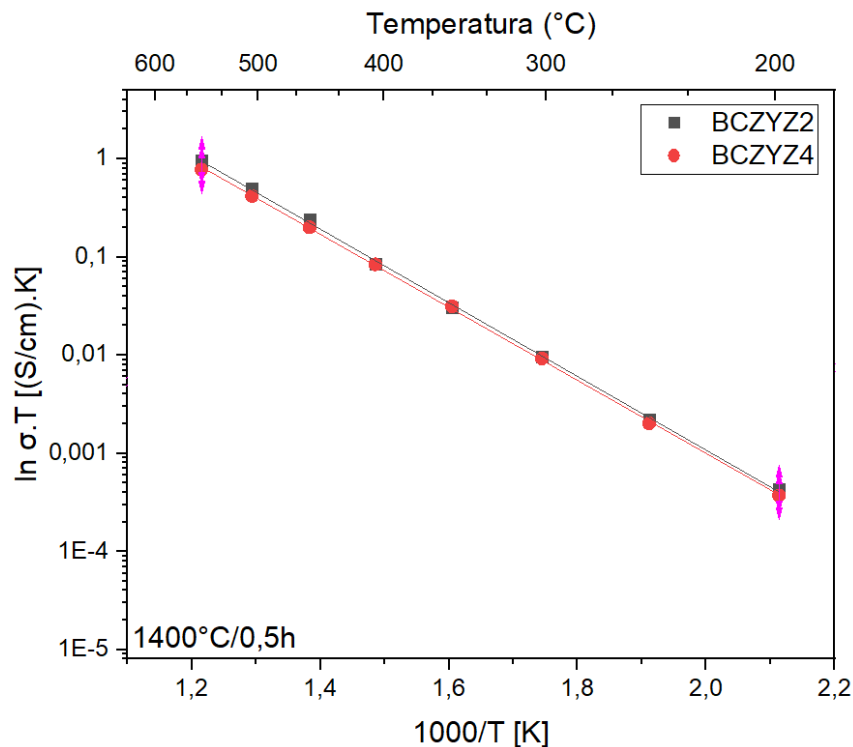
Fonte: a autora.

Não foi possível realizar as medidas de impedância das amostras BCZY2Z2 e BCZY2Z4, sinterizadas por micro-ondas, devido às microtrincas presentes na amostra. Essas trincas podem estar relacionadas a elevada taxa de aquecimento e também eliminação do  $\text{BaCO}_3$  e/ou formação completa da fase BCZY, durante o curto tempo de sinterização (30 minutos). O mesmo ocorreu com a amostra BCZY2Z4, na queima a 1500°C/0,5h.

A Figura 54 mostra os gráficos de Arrhenius da condutividade total em atmosfera úmida das amostras com adição de  $\text{ZnO}$ , para a sinterização por micro-

ondas a 1400°C/0,5h. É possível observar que não há mudança significativa dos valores de condutividade para a adição de 2% mol e 4% mol, de modo que não se justifica o uso de quantidade maior do aditivo de sinterização.

Figura 54 – Gráfico de Arrhenius da condutividade total em AU, para as composições BCZYZ2 BCZYZ4, sinterizadas por micro-ondas a 1400°C/0,5h.

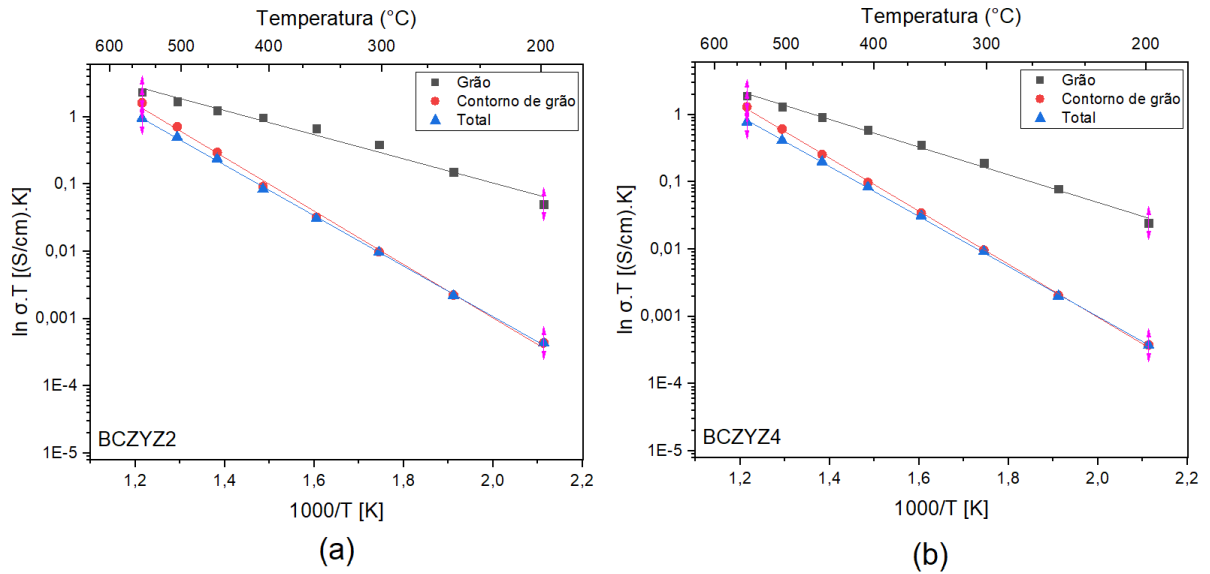


Fonte: a autora.

Os gráficos de Arrhenius para a condutividade do grão, contorno de grão e total em atmosfera úmida, para as composições BCZYZ2 e BCZYZ4, sinterizadas por micro-ondas a 1400°C/0,5h são apresentados na Figura 55. Assim como para a sinterização convencional, nota-se a grande influência da condutividade do contorno de grão na condutividade total, de ambas as composições. Porém, para sinterização por micro-ondas, não se identifica grande diferença dos valores de condutividade do contorno de grão em relação a do grão, entre as duas composições. Na sinterização convencional, a amostra com 4% mol de ZnO apresentou uma resistividade maior do contorno de grão em relação a com 2% mol.



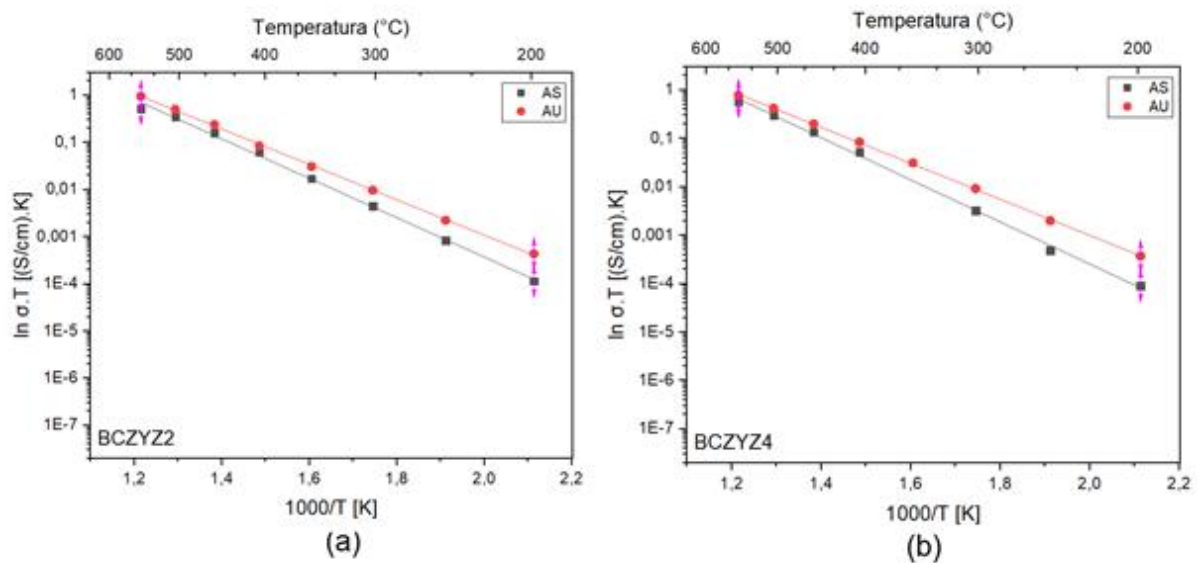
Figura 55 - Gráfico de Arrhenius da condutividade do grão, contorno de grão e total em AU, para sinterização por micro-ondas a 1400°C/0,5h (a) BCZY22 e (b) BCZY24.



Fonte: a autora.

Com relação as duas atmosferas utilizadas no ensaio, assim como para a sinterização convencional em 1400°C/4h (Figura 53), maiores valores de condutividade total são verificados em atmosfera úmida, conforme mostra a Figura 56. Isso indica que com a hidratação da perovskita durante o ensaio em atmosfera úmida, promoveu o aumento do número de prótons e conseqüentemente aumentou a condutividade.

Figura 56 – Gráfico de Arrhenius da condutividade total em AS e AU, para as composições sinterizadas por micro-ondas 1400°C/0,5h (a) BCZY22 e (b) BCZY24.



Fonte: a autora.

Um resumo dos valores de condutividade total calculados em AS e AU, para todas as composições na sinterização convencional e sinterização por micro-ondas é apresentado nas Tabela 12 e Tabela 13.

Tabela 12 - Valores de condutividade total em atmosfera seca, na temperatura de 550°C.

Amostra	Sinterização		Condutividade total
	Tipo	Condição (°C/tempo)	$\sigma$ (550°C) (mS/cm)
BCZYZ2	Convencional	1200°C/4h	0,571
BCZYZ2	Convencional	1300°C/4h	1,229
BCZYZ4	Convencional	1300°C/4h	0,561
BCZYN2	Convencional	1300°C/4h	1,039
BCZYN4	Convencional	1300°C/4h	0,998
BCZYZ2	Convencional	1400°C/4h	0,994
BCZYZ4	Convencional	1400°C/4h	0,261
BCZYN2	Convencional	1400°C/4h	0,824
BCZYN4	Convencional	1400°C/4h	0,717
BCZYZ2	Micro-ondas	1400°C/0,5h	0,631
BCZYZ4	Micro-ondas	1400°C/0,5h	0,696
BCZYZ2	Micro-ondas	1500°C/0,5h	0,552

Fonte: a autora.

Tabela 13 - Valores de condutividade total em atmosfera úmida, na temperatura de 550°C.

Amostra	Sinterização		Condutividade total
	Tipo	Condição (°C/tempo)	$\sigma$ (550°C) (mS/cm)
BCZYZ2	Convencional	1200°C/4h	0,878
BCZYZ2	Convencional	1300°C/4h	1,166
BCZYZ4	Convencional	1300°C/4h	0,536
BCZYN2	Convencional	1300°C/4h	1,178
BCZYN4	Convencional	1300°C/4h	1,075
BCZYZ2	Convencional	1400°C/4h	1,203
BCZYZ4	Convencional	1400°C/4h	0,313
BCZYN2	Convencional	1400°C/4h	0,938
BCZYN4	Convencional	1400°C/4h	0,087
BCZYZ2	Micro-ondas	1400°C/0,5h	1,161
BCZYZ4	Micro-ondas	1400°C/0,5h	0,943
BCZYZ2	Micro-ondas	1500°C/0,5h	0,634

Fonte: a autora.

Em atmosfera seca identifica-se os maiores valores de condutividade são para as composições BCZYZ2 e BCZYN2 sinterizadas convencionalmente em 1300°C. Já nas medições em atmosfera úmida, os maiores valores de condutividade foram encontrados para a composição BCZYZ2 sinterizada convencionalmente em 1400°C e por micro-ondas em 1400°C/0,5h.

Os valores de energia de ativação são apresentados na Tabela 14 e Tabela 15, sendo AS para atmosfera seca e AU para atmosfera úmida. Em ambas as sinterizações empregadas, pode-se verificar que a energia de ativação ( $E_a$ ) do contorno de grão é sempre maior do que a do grão, mostrando a influência da densidade de contorno de grão e a segregação de elementos/segunda fase nos contornos.

Tabela 14 - Valores de energia de ativação do grão, contorno de grão e total, das composições sinterizadas convencionalmente.

Amostra	Sinterização		Energia de ativação (eV)		
	Tipo	Condição (°C/tempo)	Grão	Contorno de grão	Total
BCZYZ2 AS	Convencional	1200°C/4h	0,46	0,93	0,91
BCZYZ2 AU	Convencional	1200°C/4h	0,44	0,86	0,84
BCZYZ2 AS	Convencional	1300°C/4h	0,48	1,03	0,99
BCZYZ2 AU	Convencional	1300°C/4h	0,48	1,09	1,05
BCZYZ4 AS	Convencional	1300°C/4h	0,46	0,99	0,97
BCZYZ4 AU	Convencional	1300°C/4h	0,43	0,99	0,96
BCZYN2 AS	Convencional	1300°C/4h	0,56	0,96	0,91
BCZYN2 AU	Convencional	1300°C/4h	0,51	1,01	0,96
BCZYN4 AS	Convencional	1300°C/4h	0,59	0,99	0,95
BCZYN4 AU	Convencional	1300°C/4h	0,51	1,01	0,96
BCZYZ2 AS	Convencional	1400°C/4h	0,46	1,02	0,93
BCZYZ2 AU	Convencional	1400°C/4h	0,47	1,00	0,95
BCZYZ4 AS	Convencional	1400°C/4h	0,46	1,02	1,01
BCZYZ4 AU	Convencional	1400°C/4h	0,46	0,95	0,94
BCZYN2 AS	Convencional	1400°C/4h	0,51	1,04	0,99
BCZYN2 AU	Convencional	1400°C/4h	0,52	1,02	0,95
BCZYN4 AS	Convencional	1400°C/4h	0,52	1,06	1,01
BCZYN4 AU	Convencional	1400°C/4h	0,53	1,06	0,99

Fonte: autora.

Na sinterização convencional, Tabela 14, não se verificam variações na  $E_a$  do grão entre as temperaturas de queima realizadas e os valores encontrados estão dentro da faixa característica de condução protônica (entre 0,40 eV e 0,60 eV) [9,22]. Nota-se que a  $E_a$  do grão é maior para as amostras com adição de NiO, corroborando com os resultados de maior resistividade. A  $E_a$  do contorno de grão e total ficam em média de 0,90 eV a 1,11 eV, valores característicos da condução iônica [9,22]. A menor  $E_a$  do contorno de grão é identificada na condição de queima a 1200°C/4h, provavelmente devido à ausência de segregação de segunda fase nos contornos de grão.

Tabela 15 - Valores de energia de ativação do grão, contorno de grão e total, das composições sinterizadas por micro-ondas.

Amostra	Sinterização		Energia de ativação (eV)		
	Tipo	Condição (°C/tempo)	Grão	Contorno de grão	Total
BCZY2 AS	Micro-ondas	1400°C/0,5h	0,38	0,85	0,83
BCZY2 AU	Micro-ondas	1400°C/0,5h	0,36	0,79	0,74
BCZY4 AS	Micro-ondas	1400°C/0,5h	0,46	0,89	0,86
BCZY4 AU	Micro-ondas	1400°C/0,5h	0,41	0,78	0,74
BCZY2 AS	Micro-ondas	1500°C/0,5h	0,45	1,07	1,04
BCZY2 AU	Micro-ondas	1500°C/0,5h	0,45	0,94	0,92

Fonte: a autora.

Na sinterização por micro-ondas, Tabela 15, as energias de ativação do grão estão dentro da faixa característica de condução protônica [9,22], tendo resultados entre 0,36 eV e 0,46 eV, e não variando significativamente entre as quantidades de ZnO adicionadas. Com exceção da sinterização em 1500°C/0,5h, a  $E_a$  do contorno de grão possui valores mais baixos do que na sinterização convencional, mas ainda assim superiores a 0,60 eV. Na temperatura de 1500°C/0,5h a  $E_a$  do contorno de grão fica entre 0,90 eV a 1,11 eV, assim como na sinterização convencional.

Com base nos resultados apresentados e nos requisitos para aplicação do material como eletrólito, foram selecionadas a melhor composição com adição de ZnO e de NiO na sinterização convencional e a melhor composição com adição de ZnO, na sinterização por micro-ondas, para comparação com resultados obtidos na literatura, Tabela 16.

É importante salientar que o maior resultado de condutividade total encontrado para esse trabalho ( $1,20 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ ), é semelhante ao encontrado em pesquisas da

perovskita BCZY com razão Ce/Zr semelhante a que foi utilizada [24,43,51], mas ainda é 100 vezes menor do que o encontrado para condutores iônicos ( $10^{-2}$  S.cm<sup>-1</sup>) [23,24,27]. Essa menor condutividade total em relação aos condutores iônicos, pode estar relacionada a alta resistividade do contorno de grão das composições com adição de ZnO, devido ao pequeno tamanho de grão em temperaturas de sinterização mais baixas e ao aparecimento e segregação de uma segunda fase nos contornos em temperaturas de sinterização mais altas. No caso das composições com a adição de NiO, pode estar associado a incorporação do níquel na estrutura da perovskita, alterando a sua estequiometria e diminuindo a condução no grão, bem como devido a segregação do níquel nos contornos de grão, aumentando a resistência dos mesmos.

Na Tabela 16, o primeiro ponto a destacar é que não se justifica a utilização do maior percentual de aditivo, tanto para o ZnO quanto para o NiO, pois os melhores resultados de condutividade total, associados à densificação, porosidade e microestrutura, foram para as amostras com 2%mol de aditivo, BCZYZ2 e BCZYN2. Na sinterização por micro-ondas a composição BCZYZ2 também apresentou resultados melhores do que a amostra com 4%mol. Isso pode estar associado ao fato de que nas adições de maior quantidade de aditivo, foi identificado a formação de segunda fase e segregação em contornos de grão, para o ZnO e, segregação com contornos e incorporação do níquel na estrutura, para o uso do NiO.

Tabela 16 - Comparação dos valores de condutividade total obtidos nesse trabalho e na literatura.

Amostra	Sinterização		$\sigma$ (mS/cm)	Ref.
	Tipo	Condição (°C/tempo)		
BCZYN2	Convencional	1300°C/4h	1,178	Este trabalho
BCZYZ2	Convencional	1400°C/4h	1,203	Este trabalho
BCZY	Convencional	1700°C/6h	2,500	[48]
BCZY	Convencional	1300°C/5h	7,000	[92]
BCZY	Convencional	1400°C/10h	17,900	[45]
BCZY (4%mol NiO)	Convencional	1550°C/2h	0,620	[93]
BCZY (1%peso NiO)	Convencional	1500°C/4h	2,080	[43]
BCZY (2%mol NiO)	Convencional	1450°C/6h	4,120	[48]
BCZY (4%mol ZnO)	Convencional	1300°C/10h	10,000	[53]
BCZY (4%mol ZnO)	Convencional	1500°C/4h	0,752	[94]
BCZYZ2	Micro-ondas	1400°C/0,5h	1,161	Este trabalho
BCZY	Micro-ondas	1200°C/2h	7,600	[81]

Fonte: a autora.

Em relação aos resultados de outras pesquisas, pode-se observar que a condutividade total, para a amostra BCZYZ2 e BCZYN2, utilizando-se menores temperaturas de sinterização (1300°C e 1400°C), é maior do que a encontrada por GUSSO, C. [93] (0,62mS.cm<sup>-1</sup>), na sinterização convencional. RICOTE, S et al [48] e LI, Y et al [53] encontraram condutividades maiores em temperaturas de sinterização semelhantes à desse trabalho, porém utilizando um patamar de queima de 6h e 10h, respectivamente.

Na Tabela 16 também é apresentado o resultado de condutividade da composição com 4%mol de ZnO, com mesmo processamento que foi utilizado nessa pesquisa e sinterizada convencionalmente a 1500°C/4h [94], esse resultado indica que na temperatura de 1500°C/4h a quantidade de segregação de segunda fase nos contornos de grão deve ser ainda maior do que a reportada nesse trabalho para a queima em 1300°C/4h e 1400°C/4h.

Destaque para a alta condutividade (17,9mS.cm<sup>-1</sup>) obtida por Sawant, P et al [45], essa alta condutividade pode estar relacionada a não utilização de aditivos de sinterização e também ao elevado patamar de queima, o qual auxilia no crescimento de grãos e conseqüentemente diminuição da resistividade associada aos contornos de grão. É importante salientar que variações na estequiometria da perovskita, ou seja, na razão entre cério e zircônio, e também outras rotas de processamento de síntese (como liofilização e combustão), influenciam as propriedades finais do BCZY e, por conseqüência a condutividade total.

Na sinterização por micro-ondas, como já relatado a pesquisa ainda é escassa, apresenta-se apenas um resultado (7,60 mS.cm<sup>-1</sup>) de condutividade para uma amostra pura de BCZY [81], em uma condição de sinterização que difere da utilizada, pois emprega-se um maior patamar de queima e menor temperatura (1200°C/2h). Além de não utilizar aditivos, os quais podem prejudicar a condução, os resultados indicam que variações nas condições de queima desse método de sinterização podem influenciar significativamente nos resultados de condutividade do material.

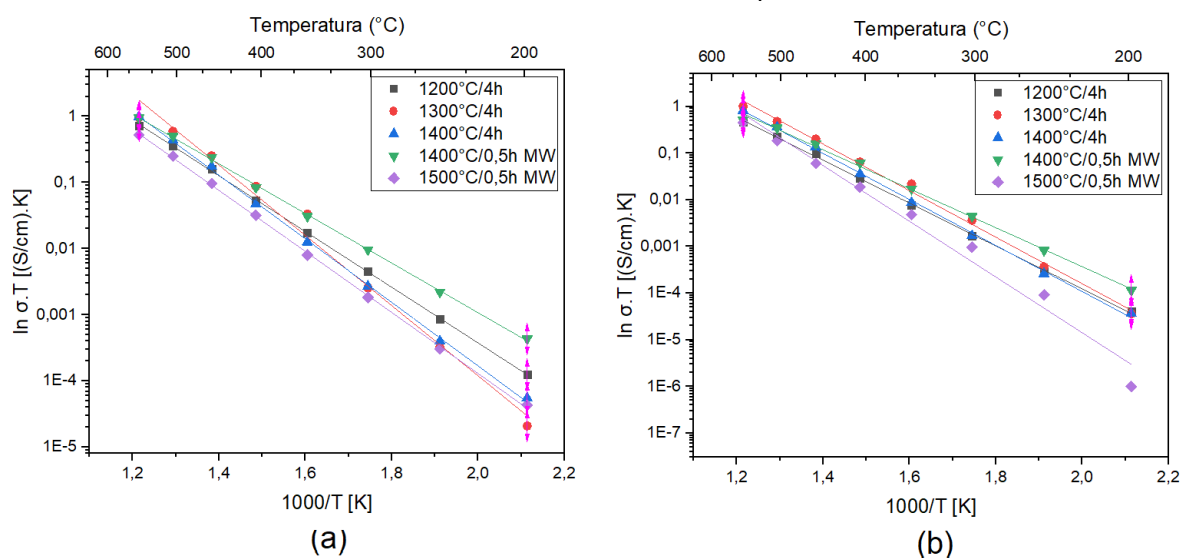
Dentre todas as composições estudadas nesse trabalho, a que apresenta melhores resultados gerais é a BCZYZ2, sendo assim, a Tabela 17 e Figura 57 trazem um resumo das propriedades encontradas para essa amostra. É possível identificar que os maiores resultados de condutividade foram nas condições de sinterização de 1300°C/4h na sinterização convencional e 1400°C/0,5h em micro-ondas.

Tabela 17- Valores de densidade relativa, tamanho de grão médio e condutividade total da amostra BCZY22, sinterizada convencionalmente e por micro-ondas.

Sinterização		DR (%)	Tamanho de grão médio ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma$ (550°C) (mS/cm)	
Tipo	Condição (°C/tempo)			Atmosfera seca	Atmosfera úmida
Convencional	1200°C/4h	94,66	0,46	0,57	0,87
Convencional	1300°C/4h	98,37	0,60	1,22	1,16
Convencional	1400°C/4h	98,37	1,28	0,99	1,20
Micro-ondas	1400°C/0,5h	97,79	0,34	0,63	1,16
Micro-ondas	1500°C/0,5h	100,00	1,10	0,55	0,63

Fonte: a autora.

Figura 57 – Gráfico de Arrhenius da condutividade total em (a) AS e (b) AU, para a composição BCZY22 sinterizada convencionalmente e por micro-ondas.



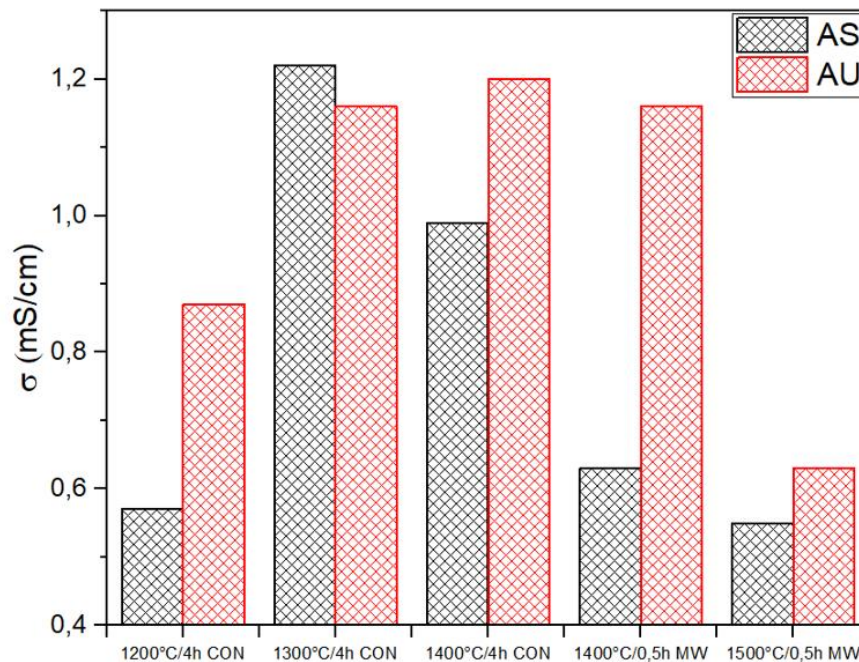
Fonte: a autora.

Na Figura 57, é interessante observar que para altas temperaturas do ensaio de impedância (350°C – 550°C) os dois tipos de sinterização apresentam praticamente os mesmos resultados, mesmo a amostra na sinterização por micro-ondas possuindo a metade do tamanho de grão médio (0,34 $\mu\text{m}$ ), o que pode estar relacionado com a segunda fase formada na sinterização convencional, conforme também relatado por Xi Xu et al [81]. Por outro lado, em temperaturas mais baixas (300°C – 200°C) destaca-se a composição sinterizada por micro-ondas a 1400°C/0,5h. Outro detalhe é que na sinterização convencional a 1300°C/4h embora

em altas temperaturas do ensaio em atmosfera seca, apresente os maiores valores de condutividade, em temperaturas mais baixas, passa a apresentar os menores valores de condução.

Na sinterização por micro-ondas a 1400°C/0,5h, percebe-se uma grande diferença entre a condutividade medida em atmosfera seca e em atmosfera úmida, sendo quase o dobro na úmida, mostrada na Figura 58. Isso indica que a hidratação da perovskita no ensaio em atmosfera úmida está ocorrendo, facilitando a condução por prótons, e de maneira mais efetiva do que na sinterização convencional, aonde a diferença, entre a condutividade na atmosfera seca e úmida, é muito sutil.

Figura 58 – Condutividade total em AS e AU para a composição BCZY2Z, sinterizada convencionalmente e por micro-ondas.



Fonte: a autora.

Vale destacar que a alta densificação (100%) e maior tamanho de grão médio (1,10µm) da amostra sinterizada a 1500°C/0,5h em micro-ondas não foram suficientes para promover uma alta condutividade, tendo os menores resultados de condução. Isso demonstra, mais uma vez, a grande influência da segregação de elementos e segunda fase nas características elétricas do material. Portanto, devem sempre ser avaliadas e correlacionadas todas essas propriedades, densificação, porosidade, microestrutura, segregação de elementos e formação de segunda fase, para se produzir um bom material para uso como eletrólito de CaCO<sub>3</sub>.



## 6 CONCLUSÕES

- Foi obtida a fase  $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  (BCZY) através da síntese por reação no estado sólido, mas contendo como segunda fase  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$  e  $\text{BaCeO}_3$ .
- Não foi possível densificar a fase BCZY, sem o uso de aditivos, na sinterização convencional. Porém foi possível densificar as amostras com uso de aditivo (ZnO e NiO), nos percentuais de 2% mol e 4% mol, em todas as temperaturas empregadas na sinterização convencional (1200°C/4h a 1500°C/4h), mostrando a eficiência do uso dos aditivos na densificação e redução da temperatura de sinterização.
- Não foi possível densificar a fase BCZY, sem o uso de aditivos, na sinterização por micro-ondas. Porém obteve-se o mesmo nível de densificação da sinterização convencional, com um patamar de queima 3,5 horas menor.
- Na sinterização por micro-ondas, foi possível densificar as amostras com uso do ZnO e NiO, nos percentuais de 2% mol e 4% mol nas queimas a 1400°C/0,5h e 1500°C/0,5h, reduzindo o tempo de processamento, em relação as amostras com aditivos na sinterização convencional.
- Não foi possível avaliar as propriedades elétricas amostras com adição do NiO na sinterização por micro-ondas, devido a formação de microtrincas em toda amostra durante a sinterização.
- Na sinterização convencional, as amostras com 2%mol de ZnO e NiO e uma sinterização de 1400°C/4h e 1300°C/4h, respectivamente, apresentaram os maiores valores de condutividade total, não sendo assim necessário o uso de maior teor de aditivo (4% mol).
- Na sinterização convencional, as amostras com o uso dos aditivos apresentaram a formação de fase secundária, nas sinterizações a 1300°C/4h e 1400°C/4h. A temperatura de sinterização mais alta (1400°C) apresentou uma maior quantidade dessa segunda fase, bem como amostras com maior teor do aditivo (4% mol). Essa segunda fase influenciou diretamente a resistência do contorno de grão e diminuiu a condutividade total das amostras, principalmente naquelas com uso do ZnO como aditivo.
- Na sinterização por micro-ondas, a amostra com menor teor de ZnO apresentou uma condutividade semelhante a amostra com 4% mol. Não sendo necessário o uso de maior percentual do aditivo.

- Não foi possível identificar a formação de fase secundárias com o uso dos dois aditivos (ZnO e NiO), na sinterização por micro-ondas a 1400°C/0,5h. Porém o resultado menor de condutividade e maior valor de energia de ativação do contorno de grão da amostra com 2% mol de ZnO, sugere a formação de nova fase na sinterização a 1500°C/0,5h.
- A condutividade medida em geral, foi maior na atmosfera úmida do que em atmosfera seca.
- Comparando os maiores valores de condutividade para as duas sinterizações, obteve-se um valor semelhante na composição com uso de 2% mol de ZnO, mesmo a amostra sinterizada por micro-ondas apresentando um menor tamanho de grão.
- A condutividade total mínima exigida para materiais para uso como eletrólito não foi atingida em nenhuma das composições e métodos de sinterização estudados nesse trabalho.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Alterações nos parâmetros da síntese, a fim de produzir a fase BCZY, sem o  $\text{BaCO}_3$  como fase secundária.
- Empregar o forno micro-ondas na etapa de calcinação durante a síntese.
- Aprofundar os estudos de parâmetros de sinterização convencional para as amostras com 2%mol de aditivo de sinterização (ZnO e NiO).
- Aprofundar os estudos da formação de segunda fase, com o uso de aditivos, na sinterização convencional.
- Variar o patamar e/ou temperatura de queima na sinterização por micro-ondas.
- Utilizar outros métodos de sinterização, como *Flash Sintering*.

## REFERÊNCIAS

- 1 U.S. DEPARTMENT OF ENERGY (org.). **Fuel Cell Handbook**. 7.ed. Morgantown: EG&G Technical Services Inc., 2004.
- 2 LARMINE, J.; DICKS, A. **Fuel Cell Systems Explained**. 2.ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2003.
- 3 DHAND, A. Advances in Materials for Fuel Cell Technologies- A Review. **International Journal for Research in Applied Science and Engineering Technology**, v.V, n.IX, p.1672–1682, 2017.
- 4 WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, v.23, n.4, p.538–546, 2000.
- 5 EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (Brasília). Ministério de Minas e Energia (comp.). **Matriz Energética e Elétrica**. 2019. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>. Acesso em: 4 dez. 2019.
- 6 EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (Brasília). Ministério de Minas e Energia (comp.). **Balço Energético Nacional**. 2019. Disponível em: [http://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-377/topico-494/BEN\\_2019\\_Completo\\_WEB.pdf](http://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-377/topico-494/BEN_2019_Completo_WEB.pdf). Acesso em: 4 dez. 2019.
- 7 BRETT, D. J. L. et al. Intermediate temperature solid oxide fuel cells. **Chemical Society Reviews**, v.37, n.8, p.1568, 2008.
- 8 FLORIO, D. Z. DE; FONSECA, F. C.; MUCCILLO, E. N. S.; MUCCILLO, R. Materiais cerâmicos para células a combustível. **Cerâmica**, v.50, p.275–290, 2004.
- 9 HOSSAIN, S. et al. A review on proton conducting electrolytes for clean energy and intermediate temperature-solid oxide fuel cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.79, p.750–764, 2017.
- 10 DOKIYA, M. SOFC system and technology. **Solid State Ionics**, v.152–153, p.383–392, 2002.
- 11 FERGUS, J. W. Electrolytes for solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v.162, n.1, p.30–40, 2006.
- 12 NASCIMENTO, A. C.; MOHALLEM, N. D. S. Materiais usados na constituição dos principais componentes de células a combustível de óxido sólido ( Materials used in the manufacture of the main components. **Cerâmica**, v.55, p.46–52, 2009.
- 13 TSIPIIS, E. V.; KHARTON, V. V. Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v.12, n.9, p.1039–1060, 2008.
- 14 KRAINOVA, D. A. et al. Non-crystallising glass sealants for SOFC: Effect of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

addition. **Ceramics International**, v.46, n.4, p.5193–5200, 2020.

15 PANTHI, D. et al. Tubular solid oxide fuel cells fabricated by a novel freeze casting method. **Journal of the American Ceramic Society**, v.103, n.2, p.878–888, 2020.

16 GAZDA, M. et al. Perovskites in solid oxide fuel cells. **Solid State Phenomena**, v.183, n. August 2019, p.65–70, 2012.

17 IWAHARA, H.; UCHIDA, H.; TANAKA, S. High temperature-type proton conductive solid oxide fuel cells using various fuels. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.16, n.5, p.663–668, 1986.

18 ISHIHARA, T. (ED.). **Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells**. Boston, MA: Springer US, 2009.

19 BONANOS, N. Perovskite solid electrolytes: Structure, transport properties and fuel cell applications. **Solid State Ionics**, v.79, p.161–170, 1995.

20 FABBRI, E.; PERGOLESI, D.; TRAVERSA, E. Materials challenges toward proton-conducting oxide fuel cells: a critical review. **Chemical Society Reviews**, v.39, n.11, p.4355, 2010.

21 CALLISTER JR, W. D. **Materials Science and Engineering: an introduction**. New York: John Wiley & Sons, 1996.

22] FABBRI, E. et al. Towards the Next Generation of Solid Oxide Fuel Cells Operating Below 600°C with Chemically Stable Proton-Conducting Electrolytes. **Advanced Materials**, v.24, n.2, p.195–208, 2012.

23 IWAHARA, H. et al. Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production. **Solid State Ionics**, v.3–4, p.359–363, 1981.

24 RASHID, N. L. R. M. et al. Review on zirconate-cerate-based electrolytes for proton-conducting solid oxide fuel cell. **Ceramics International**, v.45, n.6, p.6605–6615, 2019.

25 MENG, Y. et al. Review: recent progress in low-temperature proton-conducting ceramics. **Journal of Materials Science**, v.54, n.13, p.9291–9312, 2019.

26 BONANOS, N. Oxide-based protonic conductors: point defects and transport properties. **Solid State Ionics**, v.145, n.1–4, p.265–274, 2001.

27 KREUER, K. D. Proton-Conducting Oxides. **Annual Review of Materials Research**, v.33, n.1, p.333–359, 2003.

28 MOJAVER, P. et al. Comprehensive comparison of SOFCs with proton-conducting electrolyte and oxygen ion-conducting electrolyte: Thermo-economic analysis and multi-objective optimization. **Energy Conversion and Management**,

v.205, p.112455, 2020.

29 SAKAI, T. et al. Intermediate temperature steam electrolysis using strontium zirconate-based protonic conductors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.34, n.1, p.56–63, 2009.

30 MEDVEDEV, D. et al. BaCeO<sub>3</sub>: Materials development, properties and application. **Progress in Materials Science**, v.60, p.72–129, 2014.

31 HAKIM, M. et al. Enhanced chemical stability and sinterability of refined proton-conducting perovskite: Case study of BaCe<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.3</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>. **Journal of the European Ceramic Society**, v.35, n.6, p.1855–1863, 2015.

32 FAN, L.; XIE, H.; SU, P.-C. Spray coating of dense proton-conducting BaCe<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.1</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> electrolyte for low temperature solid oxide fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.41, n.15, p.6516–6525, 2016.

33 LOUREIRO, F. J. A. et al. A review on sintering technology of proton conducting BaCeO<sub>3</sub>-BaZrO<sub>3</sub> perovskite oxide materials for Protonic Ceramic Fuel Cells. **Journal of Power Sources**, v.438, p.226991, 2019.

34 DING, H. et al. BaZr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.7</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> proton-conducting electrolyte prepared by gel-casting for low-temperature solid oxide fuel cells. **Journal of Alloys and Compounds**, v.474, n.1–2, p.364–369, 2009.

35 HE, F. et al. Electrode performance and analysis of reversible solid oxide fuel cells with proton conducting electrolyte of BaCe<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.3</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>. **Journal of Power Sources**, v.195, n.11, p.3359–3364, 2010.

36 SUN, W. et al. Fabrication of BaZr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.7</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> -Based Proton-Conducting Solid Oxide Fuel Cells Co-Fired at 1150°C. **Fuel Cells**, v.10, n.6, p. 1108–1113, 2010.

37 NASANI, N. et al. Fabrication and electrochemical performance of a stable, anode supported thin BaCe<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.4</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> electrolyte Protonic Ceramic Fuel Cell. **Journal of Power Sources**, v.278, p.582–589, 2015.

38 DAILLY, J. et al. High performing BaCe<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.1</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>-Sm<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3-δ</sub> based protonic ceramic fuel cell. **Journal of Power Sources**, v.361, p.221–226, 2017.

39 PORNPRASERTSUK, R.; PIYAWORAPAIBOON, M.; JINAWATH, S. Fabrication of Y-doped barium cerium zirconate thin films by electrostatic spray deposition technique for protonic ceramic fuel cell application. **Ceramics International**, v.40, n.7, p.9319–9326, 2014.

40 LIU, J. et al. High performance Ba<sub>0.95</sub>Ca<sub>0.05</sub>Fe<sub>0.9-x</sub>Sn<sub>x</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>-SDC as cobalt-free cathode for intermediate-temperature proton-conducting solid oxide fuel cells with BaZr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.7</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> electrolyte. **Journal of Alloys and Compounds**, v.786, p.163–168, 2019.

41 BAUSÁ, N.; ESCOLÁSTICO, S.; SERRA, J. M. Direct CO<sub>2</sub> conversion to syngas

in a  $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ -based proton-conducting electrolysis cell. **Journal of CO2 Utilization**, v.34, p.231–238, 2019.

42 GUO, Y. et al. Zirconium doping effect on the performance of proton-conducting  $\text{BaZr}_y\text{Ce}_{0.8-y}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $0.0 \leq y \leq 0.8$ ) for fuel cell applications. **Journal of Power Sources**, v.193, n.2, p.400–407, 2009.

43 RICOTE, S. et al. Conductivity study of dense  $\text{BaCe}_x\text{Zr}_{(0.9-x)}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{(3-\delta)}$  prepared by solid state reactive sintering at 1500 °C. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.37, n.9, p.7954–7961, 2012.

44 RICOTE, S. et al. Structural and conductivity study of the proton conductor  $\text{BaCe}_{(0.9-x)}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{(3-\delta)}$  at intermediate temperatures. **Journal of Power Sources**, v.193, n.1, p.189–193, 2009.

45 SAWANT, P. et al. Synthesis, stability and conductivity of  $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  as electrolyte for proton conducting SOFC. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.37, n.4, p.3848–3856, fev2012.

46 FABBRI, E. et al. Tailoring the chemical stability of  $\text{Ba}(\text{Ce}_{0.8-x}\text{Zr}_x)\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  protonic conductors for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFCs). **Solid State Ionics**, v.179, n.15–16, p.558–564, 2008.

47 KONWAR, D. et al. Enhanced performance of solid oxide fuel cells using  $\text{BaZr}_{0.2}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  thin films. **Journal of Power Sources**, v.353, p.254–259, 2017.

48 RICOTE, S.; BONANOS, N. Enhanced sintering and conductivity study of cobalt or nickel doped solid solution of barium cerate and zirconate. **Solid State Ionics**, v. 181, n.15–16, p.694–700, 2010.

49 KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics**. New York: John Wiley & Sons, 1976.

50 MEDVEDEV, D. A.; MURASHKINA, A. A.; DEMIN, A. K. Formation of dense electrolytes based on  $\text{BaCeO}_3$  and  $\text{BaZrO}_3$  for application in solid oxide fuel cells: The role of solid-state reactive sintering. **Review Journal of Chemistry**, v.5, n.3, p. 193–214, 2015.

51 ZHANG, C. et al. Influence of ZnO addition on the properties of high temperature proton conductor  $\text{Ba}_{1.03}\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  synthesized via citrate–nitrate method. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.34, n.6, p.2739–2746, 2009.

52 AMSIF, M. et al. The effect of Zn addition on the structure and transport properties of  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ . **Journal of the European Ceramic Society**, v.34, n.6, p.1553–1562, 2014.

53 LI, Y. et al. Stable and easily sintered  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  electrolytes using ZnO and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  additives for protonic oxide fuel cells. **Electrochimica Acta**, v.95, p.95–101, 2013.

- 54 BABILO, P.; HAILE, S. M. Enhanced Sintering of Yttrium-Doped Barium Zirconate by Addition of ZnO. **Journal of the American Ceramic Society**, v.88, n. 9, p.2362–2368, 2005.
- 55 ANDRADE, T. F.; MUCCILLO, R. Efeito da adição de óxido de zinco e de óxido de boro nas propriedades do zirconato de bário dopado com ítrio. **Cerâmica**, v.57, n.342, p.244–253, 2011.
- 56 MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte I: aspectos fundamentais. **Cerâmica**, v.53, n.325, p. 1–10, 2007.
- 57 BYKOV, Y. V.; RYBAKOV, K. I.; SEMENOV, V. E. High-temperature microwave processing of materials. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v.34, n.13, p. R55–R75, 2001.
- 58 THOMAZINI, D. et al. Microstructural and dielectric properties of conventional and microwave sintered  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. **Materials Science Forum**, v.727–728, p.1063–1068, 2012.
- 59 CHINELATTO, A. S. A. et al. Effect of Different Sintering Processes on Microstructure of Alumina Ceramics. **Advances in Science and Technology**, v.87, p.145–150, 2014.
- 60 OGHBAEI, M.; MIRZAEI, O. Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v.494, n.1–2, p.175–189, 2010.
- 61 VELDHUIS, S. A.; BRINKS, P.; TEN ELSHOF, J. E. Rapid densification of sol–gel derived yttria-stabilized zirconia thin films. **Thin Solid Films**, v.589, p.503–507, 2015.
- 62 DU, Y. et al. Estimating Joule heating and ionic conductivity during flash sintering of 8YSZ. **Journal of the European Ceramic Society**, v.36, n.3, p.749–759, 2016.
- 63 SINGH, K. L. et al. Structural and Electrical Analysis of Microwave Processed YSZ Electrolytes for SOFC Prepared by Co-precipitation Method. **JOM**, v.69, n.12, p.2448–2452, 14 dez. 2017.
- 64 MAGO, S. et al. Comparative Analysis of Yttria Stabilized Zirconia (YSZ) and Titania Doped YSZ (Y2T) Sintered by two Different Routes: Conventional and Microwave Processing. **Oriental Journal of Chemistry**, v.34, n.5, p.2539–2547, 2018.
- 65 SHARMA, P. et al. The Influence of Various Dopants and Sintering Techniques on the Properties of the Yttria-Ceria-Zirconia System As an Electrolyte for Solid Oxide Fuel Cells. **Journal of Electronic Materials**, v.48, n.6, p.3527–3536, 2019.
- 66 CHEN, Y. et al. Microwave sintering and fracture behavior of zirconia ceramics. **Ceramics International**, v.45, n.14, p.17675–17680, 2019.



- 67 MAGO, S. et al. Preparation of YZT a mixed conductor by microwave processing: A different mechanism in the solid state thermochemical reaction. **Materials Chemistry and Physics**, v.216, p. 372–379, 2018.
- 68 KUMAR, A. S. et al. Microwave assisted sintering of gadolinium doped barium cerate electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells. **Materials Chemistry and Physics**, v.182, p.520–525, 2016.
- 69 SENTHIL KUMAR, A.; BALAJI, R.; JAYAKUMAR, S. Thermal, structural and electrical properties of samarium doped barium cerate electrolyte for SOFCs. **Materials Chemistry and Physics**, v.202, p.82–88, 2017.
- 70 CHANG, H.-Y. et al. Effects of rapid process on the conductivity of multiple elements doped ceria-based electrolyte. **Journal of Power Sources**, v.196, n.4, p.1704–1711, 2011.
- 71 CHOCKALINGAM, R.; CHOCKALINGAM, S.; AMARAKOON, V. R. W. The electrical properties of microwave sintered gadolinia doped ceria–alumina nano-composite electrolyte. **Journal of Power Sources**, v.196, n.4, p.1808–1817, 2011.
- 72 SHAIKH, S. P. S.; RODE, C. V. Rational synthesis of 10GDC electrolyte through a microwave irradiation GNP facile route for SOFC applications. **RSC Advances**, v.10, n.5, p.3020–3028, 2020.
- 73 PRADO-GONJAL, J. et al. Microwave synthesis & sintering of Sm and Ca co-doped ceria ceramics. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.40, n.45, p.15640–15651, 2015.
- 74 SHARMA, P. et al. Effect of Dopants and Sintering Method on the Properties of Ceria-Based Electrolytes for IT-SOFCs Applications. **JOM**, v.70, n.8, p.1398–1403, 2018.
- 75 MADHUSUDAN, C. et al. Structural, electrical and thermal studies on microwave sintered Dy and Pr co-doped ceria ceramics as electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v.29, n.19, p.17067–17077, 2018.
- 76 ULLAH, M. K. et al. Structural and electrochemical studies of microwave sintered nanocomposite electrolytes for solid oxide fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.44, n.21, p.10964–10970, 2019.
- 77 GUPTA, M. et al. Processing and conductivity behavior of La, Sm, Fe singly and doubly doped ceria: As electrolytes for IT-SOFCs. **Solid State Ionics**, v.320, p.199–209, 2018.
- 78 CESÁRIO, M. R. et al. Synthesis and electrochemical performance of  $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{2-x/2}$  solid electrolytes: The potential of microwave sintering. **Solid State Ionics**, v.294, p.67–72, 2016.
- 79 VENKATARAMANA, K. et al. Microwave-sintered  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ , and  $\text{Gd}^{3+}$  triple-

doped ceria electrolyte material for IT-SOFC applications. **Ionics**, v.24, n.10, p. 3075–3084, 2018.

80 NG, C. K. et al. Microwave sintering of ceria-doped scandia stabilized zirconia as electrolyte for solid oxide fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n.32, p.14184–14190, 2016.

81 XU, X.; BI, L.; ZHAO, X. S. Highly-conductive proton-conducting electrolyte membranes with a low sintering temperature for solid oxide fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v.558, p.17–25, 2018.

82 WANG, B.; BI, L.; ZHAO, X. S. Fabrication of one-step co-fired proton-conducting solid oxide fuel cells with the assistance of microwave sintering. **Journal of the European Ceramic Society**, v.38, n.16, p.5620–5624, 2018.

83 LIU, W. et al. Improving the performance of the  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-}$  cathode for proton-conducting SOFCs by microwave sintering. **Ceramics International**, v.45, n.16, p.20994–20998, 2019.

84 YAMAZAKI, Y.; HERNANDEZ-SANCHEZ, R.; HAILE, S. M. High Total Proton Conductivity in Large-Grained Yttrium-Doped Barium Zirconate. **Chemistry of Materials**, v.21, n.13, p.2755–2762, 2009.

85 CHI, X. et al. A novel facile way to synthesize proton-conducting  $\text{Ba}(\text{Ce},\text{Zr},\text{Y})\text{O}_3$  solid solution with improved sinterability and electrical performance. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 7, p. 2109–2117, jul. 2015.

86 LI, J. et al. Sintering aids for proton-conducting oxides – A double-edged sword? A mini review. **Electrochemistry Communications**, v.112, p.106672, 2020.

87 WANG, B.; BI, L.; ZHAO, X. S. Exploring the role of NiO as a sintering aid in  $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  electrolyte for proton-conducting solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v.399, p.207–214, 2018.

88 HOSSAIN, S. et al. Highly dense and novel proton conducting materials for SOFC electrolyte. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.42, n.44, p. 27308–27322, 2017.

89 HAN, D. et al. Strategy to improve phase compatibility between proton conductive  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  and nickel oxide. **RSC Advances**, v.6, n.23, p. 19288–19297, 2016.

90 COSTA, R. et al. On the use of NiO as sintering additive for  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ . **Solid State Ionics**, v.180, n.11–13, p.891–895, 2009.

91 IRVINE, J. T. S.; SINCLAIR, D. C.; WEST, A. R. Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy. **Advanced Materials**, v.2, n.3, p. 132–138, 1990.

92 WANG, B. et al. Fabrication of high-performance proton-conducting electrolytes from microwave prepared ultrafine powders for solid oxide fuel cells. **Journal of**

**Power Sources**, v.412, p.664–669, 2019.

93 GUSSO, C. **Preparação, caracterização e propriedades elétricas do eletrólito sólido  $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{2,9}$** . 2008, 100f Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Paraná, 2008.

94 SILVA, J. O. **Estudo da microestrutura e da condutividade elétrica de perovisquita  $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-d}$   $\text{M}=\text{Y, Gd}$** . 2020, 101f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2020.