

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

CHARLES HARTMANN ZELENSKI

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY) DOPADO COM Ca
E Sr PARA UTILIZAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

PONTA GROSSA

2023

CHARLES HARTMANN ZELENSKI

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY) DOPADO COM Ca
E Sr PARA UTILIZAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

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

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Adriana Scoton Antonio Chinelatto

PONTA GROSSA

2023

Z49 Zelenski, Charles Hartmann
Síntese e caracterização de $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY) dopado com Ca e Sr para utilização em células a combustível / Charles Hartmann Zelenski. Ponta Grossa, 2023.
83 f.

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

Orientadora: Profa. Dra. Adriana Scoton Antonio Chinelatto.

1. Célula a combustível. 2. Eletrólito. 3. Perovskita. 4. Condutividade protônica. I. Chinelatto, Adriana Scoton Antonio. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Desenvolvimento e Caracterização de Materiais. III.T.

CDD: 620.11

CHARLES HARTMANN ZELENSKI

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY) DOPADO COM Ca
E Sr PARA UTILIZAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

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

Ponta Grossa, 7 de março de 2023.



Profa. Dra. Adriana Scoton Antonio Chinelatto – Orientadora
Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Dr. Leonardo Pacheco Wendler
Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais
Universidade Federal de São Carlos



Prof. Dr. Evaldo Toniolo Kubaski
Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.
Universidade Estadual de Ponta Grossa

AGRADECIMENTOS

À Deus pela iluminação do meu caminho.

Aos pais, Renato e Rosicler, pelo apoio que nunca falhou.

À orientadora, professora Dra. Adriana, pelos ensinamentos.

A Kethlinn Ramos e Leonardo Wendler pela contribuição essencial.

À Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG) e Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais (PPGECM) pela oportunidade de aperfeiçoamento.

Ao Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU) pelo apoio técnico.

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

RESUMO

As células a combustível de óxido sólido (CaCOS) são uma alternativa para produção de energia limpa, com baixa emissão de gases do efeito estufa, convertendo energia química em energia elétrica, com alta eficiência e apresentando componentes no estado sólido. A CaCOS é formada pelo eletrólito e dois eletrodos, o catodo e anodo. Os materiais cerâmicos que apresentam propriedades elétricas aplicáveis na produção de uma CaCOS são baseados na estrutura perovskita (ABO_3), e o tipo de condução podendo ser protônica ou iônica. A dopagem pode ser feita nos elementos de posição A e B, modificando as propriedades finais do material. O objetivo deste trabalho é estudar a síntese de uma perovskita do tipo $BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ (BCZY) dopadas com cálcio e estrôncio, para utilização em eletrólitos. Esses elementos substituirão na rede cristalina íons de posição de rede A, de forma a melhorar condutividade protônica e a estabilidade química. As composições sintetizadas foram: $Ba_{1-x}Ca_xCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ e $Ba_{1-x}Sr_xCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-\delta}$, onde os valores de x são 0,05 e 0,025; que equivalem a 1% e 0,5% em mol do elemento dopante, respectivamente. Os compostos cerâmicos com essas composições foram baseados na perovskita $BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-\delta}$, que possui propriedades elétricas otimizadas apresentando condução protônica. Preparou-se os pós por mistura de óxidos em moinho excêntrico. As amostras foram compactadas por prensagem uniaxial. Realizou-se a sinterização a 1500°C por 2 e 4 horas. A caracterização das amostras sinterizadas foi realizada por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de impedância, porosidade aparente e densidade aparente. Obteve-se as composições desejadas com apenas uma fase, correspondendo à fase perovskita. As composições com Sr apresentaram alta porosidade, cerca de 30%, o que inviabilizou a realização de medidas elétricas nas amostras dessas composições. O tempo de sinterização pouco influenciou nos valores das propriedades das amostras analisadas. As composições com Ca apresentaram porosidades baixas, onde a composição com 0,5% em mol de Ca, $Ba_{0,975}Ca_{0,025}Ce_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-\delta}$, apresentou densidade aparente de 5,72g/cm³, porosidade aparente de 0,96% e densidade relativa de 93,8%, indicando que a adição do cálcio ajudou na densificação das amostras. A composição com 0,5% em mol de Ca, apresentou condutividade elétrica de $2,98 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ e energia de ativação total de 0,70 eV.

Palavras-chave: célula a combustível; eletrólito; perovskita; condutividade protônica.

ABSTRACT

Solid oxide fuel cells (SOFC) are an alternative source of clean energy, with low emissions of greenhouse gases, converting chemical energy into electrical energy, with high efficiency and with components in solid state. The SOFC is composed by electrolyte and two electrodes, the cathode and the anode. The ceramic materials that present applicable electrical properties to produce SOFC have the perovskite (ABO_3) structure, and the type of conduction can be protonic or ionic. The objective of this work is to study the synthesis of a perovskite of the type $BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ (BCZY) with calcium and strontium additives, for electrolytes usage, these elements will replace A sites ions in the crystalline structure, to improve protonic conductivity and chemical stability. The synthesized compositions are: $Ba_{1-x}Ca_xCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_3$ and $Ba_{1-x}Sr_xCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-\delta}$, where the values of x are 0,05 and 0,025; that equate to 1%mol and 0,5%mol of additive element, respectively. The ceramic with these compositions were based in the $BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ perovskite, which have optimal electrical properties and present proton conductivity. The compositions were prepared by solid state reaction. The samples were compressed by uniaxial pressing. The samples were sintered for 1500°C for 2 and 4 hours. The characterization was done by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, impedance spectroscopy, porosity and density. The expected compositions were obtained with single phase, with structure type of perovskite. The compositions with Sr additives did not densify, with 30% porosity, what did not make possible to do electric measures. Sintering time had little effect in the properties values. Compositions with 0,5 in %mol of Ca, $Ba_{0,975}Ca_{0,025}Ce_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_3$, presented density of 5,72 g/cm³, porosity of 0,96% and relative density of 93,8%. Indicating that Ca improves densification. The composition with 0,5 in %mol Ca presented conductivity of $2,98 \cdot 10^{-3}$ S.cm⁻¹ and total activation energy of 0,70eV.

Keywords: fuel cell; electrolyte; perovskite; proton conductivity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Bateria a gás de William Grove.....	15
Figura 2 – Esquema de célula a combustível unitária.....	18
Figura 3 – Seção transversal de uma célula a combustível. 1) Transporte de reagente; 2) reação eletroquímica; 3) condução iônica e eletrônica; 4) remoção do produto..	18
Figura 4 – Esquema de Célula a Combustível Alcalina.....	22
Figura 5 - Esquema de Célula a Combustível de Membrana Polimérica.....	23
Figura 6 - Fotografia de Célula a Combustível de Ácido Fosfórico comercial.....	25
Figura 7 – Esquema de uma Célula a Combustível a Carbonatos Fundidos.....	26
Figura 8 – Esquema de uma Célula a Combustível de Óxidos Sólidos.....	27
Figura 9 – Célula unitária de perovskita cúbica.	30
Figura 10 – Representação de defeitos iônicos, (a) defeito de Frenkel e (b) defeito de Schottky.	31
Figura 11 – Íons da perovskita em estudo.....	31
Figura 12 – Elétrons (e^-) e buracos (b^+) em uma banda de condução, (a) à 0K e (b) acima de 0K.	34
Figura 13 – Representação do mecanismo de condução protônica no $BaZrO_3$, (a) próton ligado a um oxigênio, (b) transferência do próton de um oxigênio para outro adjacente de outro octaedro (c) rompimento da ligação com o primeiro octaedro.....	37
Figura 14 – Transporte de íons de oxigênio e elétrons por uma (a) membrana de fase única e (b) membrana de duas fases.	39
Figura 15 – Representação vetorial da impedância complexa.....	42
Figura 16 – (a) Gráfico de Nyquist de um resistor e capacitor em paralelo e (b) Esquema de um espectro de impedância com arco duplo.....	42
Figura 17 – Circuito equivalente de um espectro de impedância ideal, combinação das resistências (R) e capacitâncias (C) do: I) interior do grão(g); II) contorno de grão(cg) e III) eletrodos(el).....	43
Figura 18 – Representação esquemática de (a) microestrutura real de uma cerâmica e (b) o modelo idealizado de camada de tijolo.....	44
Figura 19 – Difratoograma de raios X dos pós sintetizados após calcinação a 1250°C por 2 horas.....	51
Figura 20 – Difratoograma de raios X das amostras 0,5%Ca, 1%Ca e BCZY sinterizadas por 1500°C por 2 horas.....	53

Figura 21 – Difractogramas de raios X das amostras 0,5%Ca, 1%Ca e BCZY sinterizadas por 1500°C por 4 horas.....	54
Figura 22 – Comparação entre o principal pico, do espectro normalizado das amostras dopadas com 0,5%Ca, sinterizadas a 1500°C por (a) 2 e (b) 4 horas, e das amostras dopadas com 1%Ca, sinterizadas a 1500°C por (c) 2 e (d) 4 horas.....	55
Figura 23 – Micrografias obtidas por MEV das amostras de BCZY dopadas com 0,5% mol de Ca, sinterizadas a 1500°C por (a) 2 horas e (b) 4 horas, e amostras dopadas com 1% mol de Ca, sinterizadas a 1500°C por (c) 2 horas e (d) 4 horas, polidas e atacadas termicamente.....	57
Figura 24 – Micrografia da superfície e mapeamento por EDS da composição 0,5%Ca na sinterização 1500°C/2h.....	58
Figura 25 – Micrografia da superfície e mapeamento por EDS da composição 0,5%Ca na sinterização 1500°C/4h.....	58
Figura 26 – Micrografia da superfície e mapeamento por EDS da composição 1%Ca na sinterização 1500°C/2h.....	59
Figura 27 – Micrografia da superfície e mapeamento por EDS da composição 1%Ca na sinterização 1500°C/4h.	59
Figura 28 – Difractograma de raios X, realizada na superfície polida e atacada termicamente, das amostras dopadas com 0,5% e 1%Ca e sinterizadas por 1500°C por 2 e 4 horas.....	60
Figura 29 – Difractograma de raios X de amostra de BCZY dopado com 4%mol de ZnO, sinterizado a 1400°C/4h.....	61
Figura 30 – Difractograma de raios X das amostras 0,5%Sr, 1%Sr e BCZY sinterizadas por 1500°C por 2 horas.....	62
Figura 31 – Difractograma de raios X das amostras 0,5%Sr, 1%Sr e BCZY sinterizadas por 1500°C por 4 horas.....	63
Figura 32 – Comparação entre o principal pico, do espectro normalizado das amostras dopadas com 0,5%Sr, sinterizadas a 1500°C por (a) 2 e (b) 4 horas e das amostras dopadas com 1%Sr, sinterizadas a 1500°C por (c) 2 e (d) 4 horas.....	64
Figura 33 – Micrografias obtidas por MEV das amostras de BCZY dopadas com 0,5% mol de Sr, sinterizadas a 1500°C por (a) 2 horas e (b) 4 horas, e amostras dopadas com 1%mol de Sr, sinterizadas a 1500°C por (c) 2 horas e (d) 4 horas, polidas e atacadas termicamente.....	65

Figura 34 – Micrografia da superfície e mapeamento por EDS da composição 0,5%Sr na sinterização 1500°C/2h.....	66
Figura 35 – Micrografia da superfície e mapeamento por EDS da composição 0,5%Sr na sinterização 1500°C/4h.....	66
Figura 36 – Micrografia da superfície e mapeamento por EDS da composição 1%Sr na sinterização 1500°C/2h.....	67
Figura 37 – Micrografia da superfície e mapeamento por EDS da composição 1%Sr na sinterização 1500°C/4h.....	67
Figura 38 – Espectros de impedância encontrados e circuitos equivalentes definidos respectivos. Espectros para temperatura de 200 a 300°C (a), 350 a 450°C (b) e 500 a 550°C (c).....	69
Figura 39 - Diagramas de Arrhenius da condutividade elétrica em função da temperatura para o (a) grão, (b) contorno de grão e (c) total das amostras de 0,5% em mol de Ca sinterizadas a 1500 °C por 2 e 4 horas, analisadas em atmosfera de ar sintético úmido.....	70
Figura 40 - Diagramas de Arrhenius da condutividade elétrica em função da temperatura para o (a) grão, (b) contorno de grão e (c) total das amostras de 1% em mol de Ca sinterizadas a 1500 °C por 2 e 4 horas, analisadas em atmosfera de ar sintético úmido.....	71
Figura 41 – Diagramas de Arrhenius da condutividade elétrica em função da temperatura para o (a) grão, (b) contorno de grão e (c) total das amostras de 0,5% e 1% em mol de Ca sinterizadas a 1500°C por 2h, analisadas em atmosfera de ar sintético úmido.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resumo das principais características das: CaCA, CaCMP, CaCAF, CaCCF e CaCOS.....	28
Tabela 2 – Nomenclaturas utilizadas para as composições elaboradas.....	47
Tabela 3 – Densidade Aparente, Porosidade Aparente e Densidade Relativa das amostras sinterizadas.....	52
Tabela 4 – Valores de condutividade elétricas e energias de ativação em atmosfera de ar sintético úmid.....	73
Tabela 5 – Comparação de valores de condutividade e energia de ativação obtidos neste trabalho e na literatura.....	74

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	14
3 REVISÃO DE LITERATURA	15
3.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.....	15
3.1.1 Definição e histórico das células a combustível.....	15
3.1.2 Componentes de uma Célula a Combustível.....	17
3.1.3 Funcionamento de uma Célula a Combustível.....	18
3.1.4 Reações da Célula a Combustível.....	19
3.2 TIPOS DE CÉLULA A COMBUSTÍVEL.....	21
3.2.1 Célula a Combustível Alcalina (CaCA)	21
3.2.2 Célula a Combustível de Membrana Polimérica (CaCMP)	22
3.2.3 Célula a Combustível de Ácido Fosfórico (CaCAF)	24
3.2.4 Célula a Combustível de Carbonatos Fundidos (CaCCF)	25
3.2.5 Célula a Combustível de Óxidos Sólidos (CaCOS)	26
3.2.6 Resumo dos principais tipos de células a combustível.	27
3.3 ESTRUTURA PEROVSKITA.....	28
3.4 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM MATERIAIS CERÂMICOS.....	32
3.4.1 Condutividade Eletrônica.....	33
3.4.2 Condutividade Iônica.....	35
3.4.3 Condutividade Protônica.....	36
3.4.4 Condutividade Mista.....	38
3.5 COMPOSIÇÃO $BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-\delta}$	39
3.6 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA (EI)	41
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	47
4.1 SÍNTESE DOS PÓS.....	47
4.2 CONFORMAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	48
4.3 SINTERIZAÇÃO.....	48
4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	48
4.4.1 Densidade Aparente e Porosidade Aparente.....	48
4.4.2 Difração de Raios X.....	49
4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	49

4.4.4 Espectroscopia de Impedância.....	49
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	51
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS SINTETIZADOS.....	51
5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS.....	52
5.2.1 Densidade Aparente e Porosidade Aparente.....	52
5.2.2 Caracterização por DRX e MEV das amostras dopadas com Ca.....	53
5.2.3 Caracterização por DRX e MEV das amostras dopadas com Sr.....	61
5.2.4 Espectroscopia de Impedância.....	68
6 CONCLUSÕES.....	76
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	77
REFERÊNCIAS.....	78

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico impactou não somente o cotidiano da sociedade como o meio ambiente, de onde se origina a fonte de energia que impulsiona a evolução dos meios de produção. A utilização de combustíveis não renováveis tem prejudicado diversas espécies, incluindo o ser humano, devido à produção de gases do efeito estufa e conseqüentemente afetando os ecossistemas à sua volta. O impacto causado vem gerando discussões em escala mundial, como a proposta pela Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança do Clima (United Nations Framework Convention on Climate Change – UNFCCC) que realizou a COP27 (Conferência das Partes), onde uma das pautas foi a importância do desenvolvimento de fontes de energia renováveis e alternativas, mais eficazes e menos poluentes.

Uma das soluções no desenvolvimento de fonte de energia mais limpa e que tem ganhado destaque são as células a combustível, mostrando-se uma opção para produzir eletricidade mais eficientemente e com menor emissão de substâncias tóxicas.

As células a combustível são compostas de dois eletrodos, que são o catodo e o anodo, separados pelo eletrólito. Os componentes são conectados eletricamente a um circuito externo. Os eletrodos devem ser porosos, para aumentar a área superficial de contato com os componentes da reação. O eletrólito deve ser denso para evitar o contato dos eletrodos e permitir o fluxo de íons entre os eletrodos.

Existem diversos tipos de células a combustíveis. Elas operam em diferentes regimes de temperatura. Elas são produzidas por diferentes materiais que influenciam sua performance e tolerância de combustível, mas o princípio é o mesmo, transformar energia química em eletricidade. Os tipos podem ser subdivididos em células de baixa temperatura, até 450°C, (célula alcalina; célula de membrana polimérica e célula ácido fosfórico) e células a combustível de alta temperatura, acima de 650°C, (célula de carbonatos fundidos e célula a combustível de óxidos sólidos).

As células a combustível de óxido sólido (CaCOS) são compostas por materiais cerâmicos e apresentam vantagens sobre outros tipos de células, pelo uso de materiais não preciosos, ausência de líquidos envolvidos e eletrólito estável. A alta temperatura permite uma cinética de reação elevada com calor de cogeração, porém, existe a necessidade de escolha rigorosa dos materiais para evitar problemas de

estabilidade e confiabilidade. Os desafios estão no desenvolvimento de materiais adequados e de baixo custo.

No início de 1980, foram descobertos óxidos tipo perovskita que apresentavam condutividade protônica em temperaturas intermediárias (450 – 650°C). A maior vantagem na utilização de um eletrólito condutor de prótons é a geração de água no local do catodo, evitando a diluição do combustível e possibilitando a maior eficiência da célula. As CaCO₃ condutoras de prótons têm ganhado destaque pela alta condutividade iônica, tolerância ao enxofre e deposição de carbono.

As perovskitas baseadas em cerato de bário (BaCeO₃) dopadas com óxido de ítrio (Y₂O₃) apresentam alta condutividade protônica e baixa energia de ativação em temperaturas intermediárias. A perovskita de zirconato de bário (BaZrO₃) apresenta maior estabilidade química, mas tem baixa condutividade protônica quando utilizado puro. O zirconato de bário dopado com ítrio (BZY) mostra elevada condutividade de prótons, porém baixa densificação durante sinterização.

Uma maneira de atingir boa estabilidade química e condutividade de prótons é preparar uma solução sólida entre o cerato e zirconato, para obter uma fase estável em atmosfera de dióxido de carbono (CO₂) e em presença de umidade.

A perovskita de BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-δ} reúne as características necessárias para um bom eletrólito condutor de prótons. No entanto sua temperatura de fabricação ainda é muito elevada.

O presente trabalho tem como objetivo a obtenção e caracterização estrutural e elétrica da perovskita BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O₃ (BCZY) dopada com Ca e Sr para utilização como eletrólito em células a combustível de óxido sólido com condutividade protônica. Esses elementos entrarão na rede cristalina substituindo íons de bário, de forma a melhorar a condutividade protônica e a estabilidade química do eletrólito.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo estudar a obtenção e a caracterização física e química da perovskita $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY) dopada com Ca e Sr para utilização como eletrólito em células a combustível de óxido sólido com condutividade protônica.

Este trabalho tem como objetivos específicos:

- Sintetizar e caracterizar pós de BCZY dopados com Ca e Sr, sendo eles $\text{Ba}_{0,975}\text{Ca}_{0,025}\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ba}_{0,95}\text{Ca}_{0,05}\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ba}_{0,975}\text{Sr}_{0,025}\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{Ba}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$.
- Obter cerâmicas de BCZY dopadas com Ca e Sr densas.
- Caracterizar a estrutura das composições por difração de raios X e a microestrutura por microscopia eletrônica de varredura.
- Caracterizar as propriedades elétricas das composições estudadas, verificando o efeito dos dopantes adicionados.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

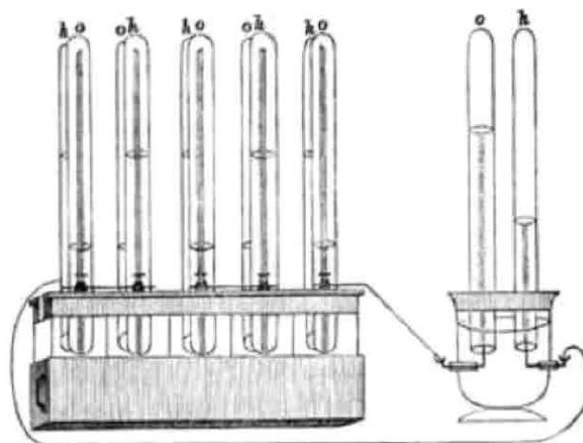
3.1.1 Definição e histórico das células a combustível

Células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem energia química de uma reação em energia elétrica. Também podem ser chamadas de baterias de funcionamento contínuo. Comparando a célula a combustível com uma bateria, ambas necessitam de reações eletroquímicas para funcionar, porém, apenas a célula a combustível continuará produzindo eletricidade enquanto houver combustível e não terá seus eletrodos consumidos no decorrer, diferente da bateria, onde o ânodo é consumido para que haja a produção de eletricidade, e normalmente esta é uma reação de difícil reversibilidade (1-3).

As células a combustíveis tiveram seu início em 1839, quando Sir William Robert Grove descobriu que a eletrólise da água era reversível e que a recombinação do hidrogênio com oxigênio gerava uma pequena corrente elétrica. A primeira experiência foi realizada com ácido sulfúrico diluído como eletrólito e os eletrodos eram de platina, operados na temperatura ambiente (2, 4).

Baseado nesta descoberta, Grove desenvolveu a primeira bateria a gás do mundo, seu experimento é mostrado na Figura 1:

Figura 1 – Bateria a gás de William Grove



Fonte: Smithsonian Institution. Fuel Cell Origins (5).

A bateria operava com um conjunto de eletrodos de platina imerso em ácido nítrico e um conjunto de eletrodos de zinco imerso em sulfato de zinco. O experimento gerou cerca de 12 amperes e 1,8 volts (6).

O nome “célula a combustível” foi criado pelo químico Ludwig Mond e seu assistente Car Langer, na tentativa de tornar prático seu uso (4, 7).

Em 1893, Friedrich Wilhem Ostwald propôs teorias de funcionamento das células a combustível e desenvolveu um trabalho que relacionava as propriedades físicas com as reações químicas, pontuando a função dos interconectores de vários componentes da célula a combustível. A descoberta da ciência das células a combustível serviu como base para pesquisadores futuros (4).

Em 1899, Nernst contribuiu com a tecnologia com a descoberta dos eletrólitos sólidos e foi o primeiro na pesquisa de células a combustível de óxido sólido (CaCOS). Somente em 1920, o eletrodo de difusão de gás foi reconhecido como fundamental para o bom desempenho das células em baixas temperaturas (5).

A primeira CaCOS operou em 1000°C e foi feita em 1937, por Bauer e Preis. Desde essa época, o desenvolvimento da tecnologia de CaCOS vem tendo excelente progresso técnico (3).

Francis Thomas Bacon, no início da Segunda Guerra Mundial, em 1939, fez pesquisas sobre células a combustível com eletrólito alcalino. Bacon criou uma célula que pôde ser implantada em um submarino, a qual era composta por eletrodos porosos de níquel e eletrólito de hidróxido de potássio no lugar de ácido sulfúrico, evitando a corrosão dos eletrodos. A célula convertia ar e hidrogênio em eletricidade por processos eletroquímicos com valores de 0,8 V e 13mA/cm² em 48 minutos (5).

A célula a combustível de Bacon também foi utilizada pela NASA nos projetos Apollo entre 1963 e 1969. A tecnologia foi licenciada por Pratt and Whitney e desde então continua sendo a célula a combustível aeroespacial padrão. O objetivo da NASA era encontrar uma solução para o problema de suprir energia em voos espaciais tripulados. Baterias foram descartadas devido à baixa confiabilidade e peso elevado. A energia solar na época era ineficiente e cara. A energia nuclear era muito perigosa e arriscada para a situação (7).

Entre 1955 e 1959, Willard Thomas Grubb, associado a General Electric, desenvolveu uma célula a combustível de membrana trocadora de prótons, a célula a combustível de membrana polimérica (CaCMP). Essa célula foi utilizada nas missões Gemini nos anos de 1960. Além de fornecer energia, o subproduto era água que abastecia as tripulações espaciais (5).

Nos anos de 1970, ocorreu maior interesse na pesquisa por células a combustível, devido à crise do petróleo na época (5).

Em 1966, a empresa General Motors lançou o primeiro veículo terrestre não comercial movido a célula a combustível, o Electrovan, que era energizado por hidrogênio líquido e oxigênio líquido (5).

Durante os anos de 1970 e 1980, houve grandes dedicações ao desenvolvimento dos materiais, identificação de combustíveis ideais e redução de custo da tecnologia empregada. Na década de 80, começaram testes por fabricantes de automóveis. Em 1993, o primeiro veículo comercializável movido a célula a combustível foi desenvolvido pela empresa canadense, Ballard, pelo uso da CaCMP (5).

Nos anos de 1980 a 1990, a melhor eficiência e cogeração de calor (onde o calor produzido na geração de eletricidade é usado no próprio processo), o desenvolvimento dos sistemas de células a combustível de carbonato fundido (CaCFF) e de óxido sólido se intensificaram (7).

Atualmente, os fabricantes que produzem células a combustível de diversos tipos abrangem as aplicações (5):

- Estacionárias: inclui fontes de alimentação de emergência.
- Transporte: setor automotivo, veículos industriais ou recreativos
- Telecomunicações
- Dispositivos portáteis.

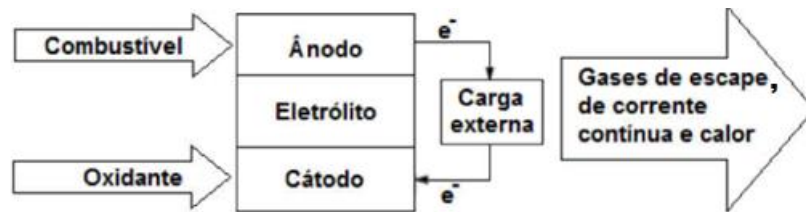
As células a combustível são umas das formas mais promissoras de empregar o hidrogênio como fonte de eletricidade. A atratividade deve-se pela alta eficiência de conversão, acima de 70%, baixa geração de subprodutos poluentes, restrição de localização pequena, potencial de cogeração e capacidade de fornecer uma fonte contínua e confiável de energia (1, 3).

3.1.2 Componentes de uma Célula a Combustível

A célula a combustível é composta por dois eletrodos, o anodo e catodo, separados pelo eletrólito, podendo ser líquido ou sólido. Os componentes são conectados por um circuito externo, formando uma célula a combustível.

A Figura 2 esquematiza uma célula a combustível unitária.

Figura 2 – Esquema de célula a combustível unitária



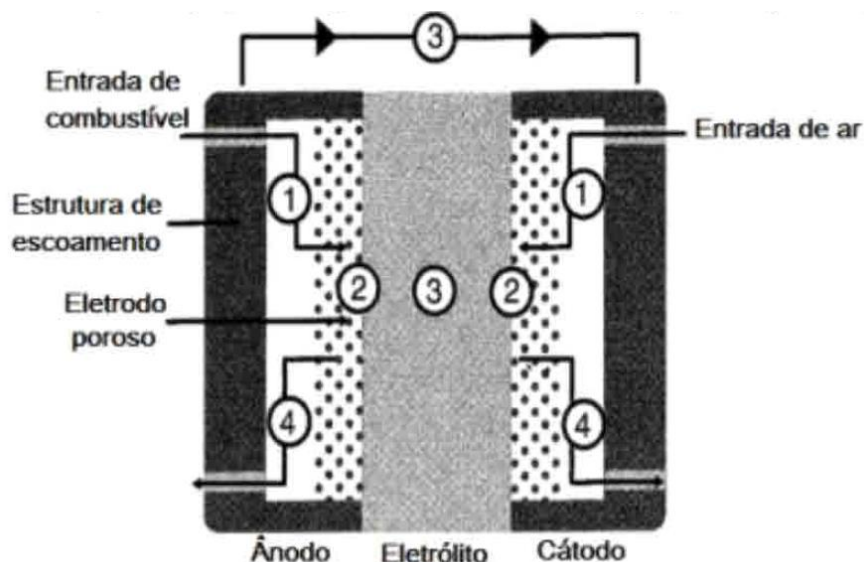
Fonte: Adaptado de MINH, N. Q. Ceramic Fuels Cells. **J.Am.Ceram. Soc.**, 1993 (3).

As células a combustível não operam individualmente. Elas podem ser configuradas em série, paralelo ou circuito misto. Quando se reúne várias células em conjunto obtém-se uma pilha, para isto, necessita-se um componente, o interconector, fazendo a interligação entre as células unitárias (3).

3.1.3 Funcionamento de uma Célula a Combustível

A Figura 3 apresenta a seção transversal de uma célula a combustível. Observe as principais etapas que envolvem a produção de energia.

Figura 3 – Seção transversal de uma célula a combustível. 1) Transporte de reagente; 2) reação eletroquímica; 3) condução iônica e eletrônica; 4) remoção do produto.



Fonte: Adaptado de MINH, N. Q. Ceramic Fuels Cells. **J.Am.Ceram. Soc.**, 1993 (3).

- Etapa 1: Transporte de reagente – a célula a combustível deve ser continuamente alimentada com combustível no anodo e oxidante no catodo para que produza eletricidade.

- Etapa 2: Reação eletroquímica – reações eletroquímicas rápidas resultam em alta corrente de saída, já reações lentas resultam em menor energia de saída. Como alta corrente de saída é desejável, a utilização de catalisadores acontece para aumentar a eficiência das reações. O efeito catalítico no anodo se dá pela ruptura por adsorção do hidrogênio, enquanto no catodo ocorre o enfraquecimento da ligação entre os oxigênios da molécula de O_2 . A escolha dos catalisadores deve ser meticulosa para melhor eficiência do sistema (2,3).

- Etapa 3: Condução iônica e eletrônica – as reações eletroquímicas da etapa 2 produzem ou consomem íons e elétrons. Íons produzidos em um eletrodo devem ser consumidos no outro, valendo também para os elétrons. Para manter o balanço das cargas, os íons e elétrons devem ser transportados de onde são gerados para onde são consumidos. Para o transporte de elétrons, emprega-se um fio metálico. O transporte de íons é mais difícil, devido a maior dimensão, e acontece pelo eletrólito, através de saltos nas vacâncias, na condução iônica, ou pela movimentação dos prótons (3,8).

O transporte iônico representa significativa perda de eficiência devido à resistência elétrica. Para evitar este efeito, os eletrólitos são feitos com menor espessura possível minimizando a distância de condução iônica (8,9).

- Etapa 4: Remoção do produto – todas as reações das células a combustível gerarão eletricidade e pelo menos um subproduto. As células alimentadas com hidrogênio geram água e as alimentadas com hidrocarbonetos geram CO_2 e água. Estes subprodutos se acumulam e obstruem a célula, dificultando a reação entre novos combustíveis e oxidantes.

Geralmente, a remoção do subproduto não é problema significativo, contudo, para certas células a combustíveis, o acúmulo de água pode prejudicar o funcionamento (10).

3.1.4 Reações da Célula a Combustível

O processo de obtenção de energia consiste na conversão da energia química diretamente em eletricidade, tendo como subproduto água e calor proveniente da reação exotérmica (11).

A conversão é feita através das reações que acontecem no anodo e catodo, as quais representam ruptura das ligações químicas entre dois átomos de hidrogênio e de oxigênio, respectivamente. Estas reações acontecem nos eletrodos, sendo o anodo o polo negativo e o catodo o polo positivo. A pilha de Grove, em 1843, já explorava a energia elétrica produzida por reações químicas (2,12).

A equação 1 é a reação no anodo da pilha de Grove, ocorrendo a dissociação da molécula de hidrogênio (12).



No catodo, os prótons, os elétrons e as moléculas de oxigênio formam água e calor, conforme a equação 2 (11).



A formação da água segue a equação 3, onde a variação de entalpia indica liberação de calor, caracterizando reação exotérmica (11).



Os eletrodos devem permitir difusibilidade ao combustível e ao oxidante que serão utilizados, ter eletrodos porosos para permitir que os gases cheguem à interface do eletrólito, com boas propriedades catalíticas para acelerar as reações e o eletrólito precisa ser denso para evitar o contato dos gases e permitir o fluxo de íons entre os eletrodos. O eletrólito pode ser condutor de íons negativos ou íons positivos (12).

A temperatura de operação é determinante e limitador na utilização da célula a combustível, e é a natureza do eletrólito que determinará o tipo de célula que está sendo trabalhada (10).

Células a combustível que operam em baixa temperatura exigem catalisadores de metais nobres para atingir taxas de reações suficientes nos eletrodos e o único tipo de combustível aceitável é o hidrogênio. Para células que operam em maiores temperaturas, requisitos para reação são menos críticos e as possibilidades de combustíveis aumentam (1).

3.2 TIPOS DE CÉLULA A COMBUSTÍVEL

Os cinco principais tipos de células são baseados sobre o mesmo princípio eletroquímico, operam em diversos regimes de temperatura, apresentam diferentes materiais e diferentes características de performance e tolerância de combustível (2, 7, 10).

Células a combustível de baixa temperatura, até 450°C:

1. Célula a Combustível Alcalina (CaCA)
2. Célula a Combustível de Membrana Polimérica (CaCMP)
3. Célula a Combustível de Ácido Fosfórico (CaCAF)

Células a Combustível de alta temperatura, acima de 650°C:

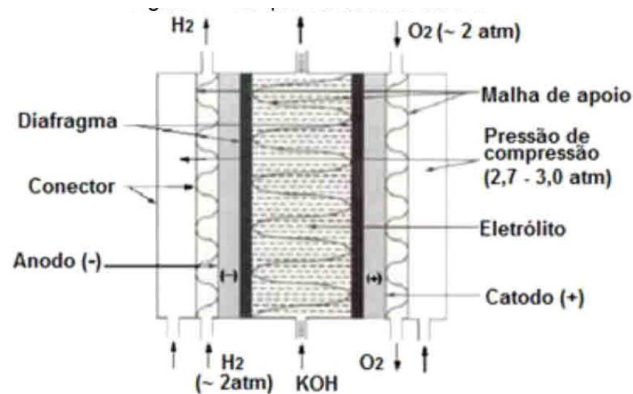
4. Célula a Combustível de Carbonatos Fundidos (CaCCF)
5. Célula a Combustível de Óxidos Sólidos (CaCOS)

3.2.1 Célula a Combustível Alcalina (CaCA)

As células a combustível alcalinas (CaCA) foram as primeiras a serem empregadas. As principais utilizações são militares, como baterias e suprimento de água em programas espaciais. Elas necessitam de fonte de hidrogênio muito pura como combustível, pois o mínimo de impurezas de monóxido ou dióxido de carbono compromete o seu funcionamento (2, 7, 10).

O eletrólito utilizado na CaCA pode ser uma solução aquosa de hidróxidos de sódio ou potássio, usa-se de combustível o hidrogênio e o oxidante pode ser ar ou oxigênio puro. A temperatura de operação é entre 60 a 200°C. Os eletrodos são feitos de carbono e eletrocatalisadores de platina. A Figura 4 apresenta o princípio de operação de uma CaCA (7, 10).

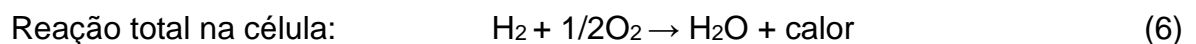
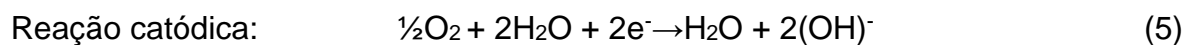
Figura 4 – Esquema de Célula a Combustível Alcalina.



Fonte: Adaptado de **Fuel Cell Handbook**. 7. Ed. 2004 (1).

O transportador de carga é o íon OH^- e a água se forma no cátodo, pois o gás hidrogênio se oxida no ânodo, os prótons entram no eletrólito e são transportados para o cátodo onde se combinam com os íons óxido (10, 12).

As reações anódica, catódica e total da CaCA são expressas pelas equações 4,5 e 6, respectivamente (1).



A principal vantagem desta célula a combustível está no seu rendimento, com eficiência teórica de 83%, porém, isto acarreta alto custo de produção, devido a necessidade de utilização de gases de elevada pureza (2, 7).

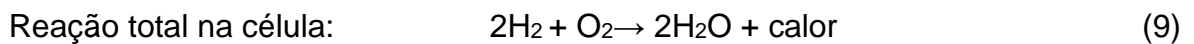
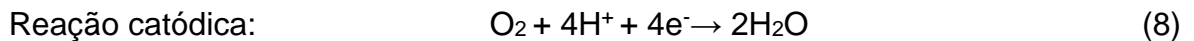
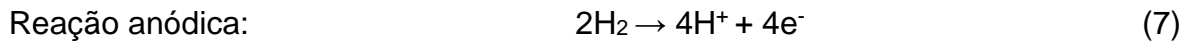
3.2.2 Célula a Combustível de Membrana Polimérica (CaCMP)

A célula a combustível de membrana polimérica (CaCMP), também conhecida como membrana condutora de prótons, utiliza uma membrana de polímero condutor de prótons como eletrólito, o Nafion®, utiliza hidrogênio como combustível e oxigênio de oxidante. A temperatura de operação é entre 80 e 90°C (7).

Os eletrodos são feitos de carbono com eletrocatalisador de platina. A CaCMP é intolerante a monóxido de carbono, necessitando de um reformador, geralmente de

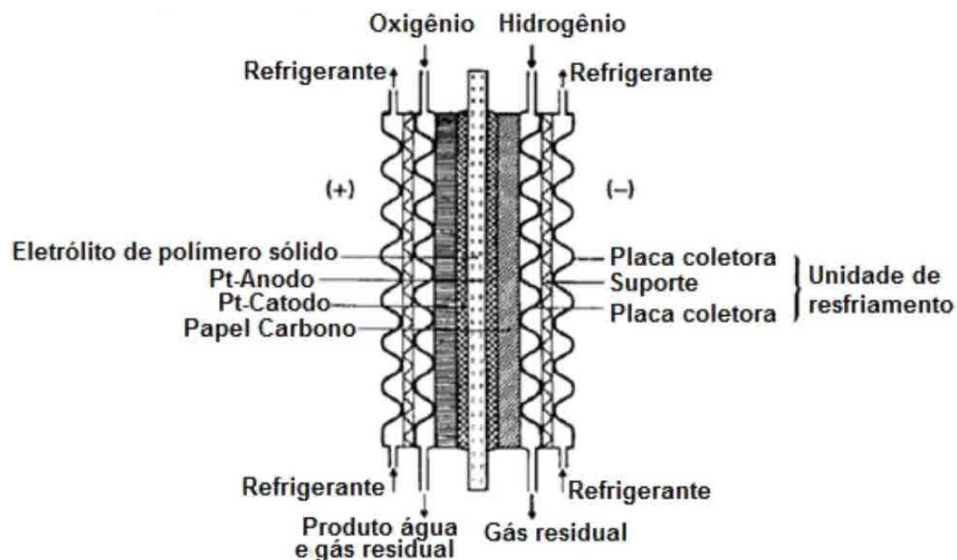
alto custo, para converter hidrocarbonetos em hidrogênio e dióxido de carbono e evitar contaminação de monóxido de carbono (7, 10).

As reações anódica, catódica e total da CaCMP são apresentadas pelas equações 7,8 e 9, respectivamente (1, 7).



As CaCMP são flexíveis na utilização de combustíveis, operam com hidrogênio, etanol ou ácido fórmico. A figura 5 apresenta o esquema de uma CaCMP (1).

Figura 5 - Esquema de Célula a Combustível de Membrana Polimérica.



Fonte: Adaptado de **Fuel Cell Handbook**. 7 ed. 2004 (1).

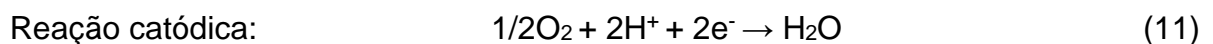
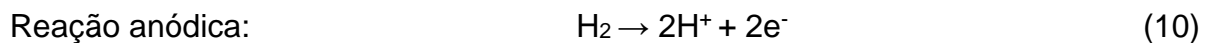
A eficiência de conversão das CaCMP está entre 40 e 45%, com vida útil estimada de 5000 horas de operação. Estas células são utilizadas como fonte de energia em transporte (rápido início e término de reação), sistemas portáteis, e unidades estacionárias. Comercialmente, CaCMP tem sido empregada em laptops, carros, ônibus, barcos, submarinos e aeronaves (2, 7).

3.2.3 Célula a Combustível de Ácido Fosfórico (CaCAF)

A célula a combustível de ácido fosfórico (CaCAF) utiliza ácido fosfórico (H_3PO_4) líquido como eletrólito. Devido à temperatura de trabalho, de 75 a 200°C, possibilita-se a cogeração de energia, aumentando o rendimento e viabilizando o uso em geração de energia estática (7).

As CaCAFs operam em atmosfera de hidrogênio contaminada com CO_2 e são tolerantes a CO, sem necessidade de um processador. Utilizam eletrodos de carbono com eletrocatalisador de platina (7, 10).

As reações anódica, catódica e total da CaCAF são expressas pelas reações 10, 11 e 12, respectivamente (1, 7).



O ácido fosfórico oferece vantagens como a excelente estabilidade química e eletroquímica, baixa volatilidade a temperaturas maiores que 150°C. Atualmente apresenta rendimentos elétricos de 40%, e aplicações com cogeração atingem rendimentos globais próximo de 70%. A eficiência é em função do ácido fosfórico, que por ser um líquido corrosivo deve ser reabastecido no decorrer das operações (2,13).

A Figura 6 mostra uma foto de uma CaCAF, fabricada pela UTC Fuel Cells, empresa americana de Connecticut, instalada no LACTEC, Instituto de Tecnologia Para o Desenvolvimento, em agosto de 2002.

Figura 6 - Fotografia de Célula a Combustível de Ácido Fosfórico.



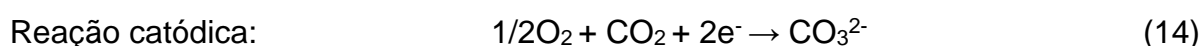
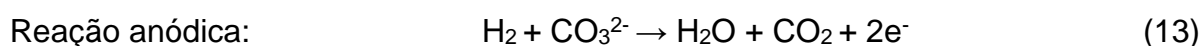
Fonte: Camparin, R. H. et al. **Química Nova**. 2007 (87).

3.2.4 Célula a Combustível de Carbonatos Fundidos (CaCCF)

A célula a combustível de carbonatos fundidos (CaCCF) utiliza eletrólito fundido a base de lítio-potássio ou lítio-sódio estancados em uma matriz de LiOAlO_2 . A alta temperatura de operação exige geração contínua de energia ou de um aquecimento externo para não perder eficiência, porém, permite alta flexibilidade na escolha de combustíveis (7, 10).

Os eletrodos são à base de níquel, o anodo é de liga níquel-cromo e o catodo é de óxido de níquel-lítio. O níquel atua como catalisador em ambos os eletrodos (10).

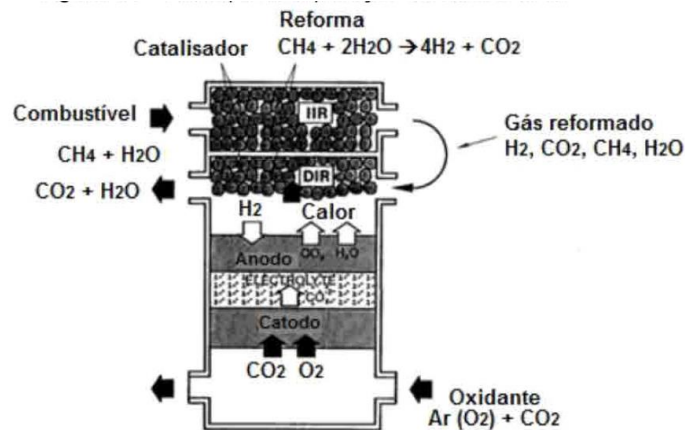
As reações anódica, catódica e total da CaCCF são expressas pelas reações químicas 13, 14 e 15, respectivamente



O CO_2 é produzido no anodo e consumido no catodo, fazendo o sistema extrair CO_2 pelo catodo, por isso o fluxo de resíduos do anodo é alimentado a um queimador, onde o excesso de combustível seja queimado. A mistura resultante de vapor com CO_2 é misturado com ar atmosférico e fornecido ao catodo. O calor liberado na

combustão aquece o ar reagente, melhorando a eficiência. A Figura 7 apresenta o esquema de uma CaCCF (1, 10).

Figura 7 – Esquema de uma Célula a Combustível a Carbonatos Fundidos.



Fonte: Adaptado de **Fuel Cell Handbook**. 2004 (1).

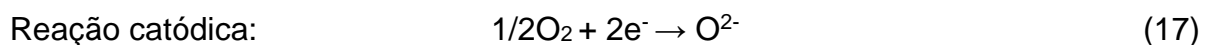
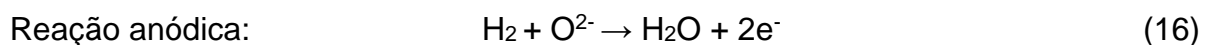
As maiores vantagens da CaCCF é a tolerância ao CO, longa vida útil, cerca de 30000 horas, e alta eficiência de conversão, entre 55 a 60%. A CaCCF é aplicada em energia estacionária. A desvantagem é a possibilidade de vazamentos, devido ao eletrólito líquido (2).

3.2.5 Célula a Combustível de Óxidos Sólidos (CaCOS)

Células a combustível de óxidos sólidos (CaCOS) possui diversas vantagens sobre os outros tipos de células a combustível, como a utilização de materiais não preciosos, não utilização de líquido e possui eletrólito estável (3).

A CaCOS utiliza um óxido sólido inorgânico como eletrólito, geralmente com zircônia estabilizada com ítria em sua composição. A alta temperatura de operação, de 700 a 1000°C propicia a cogeração (3).

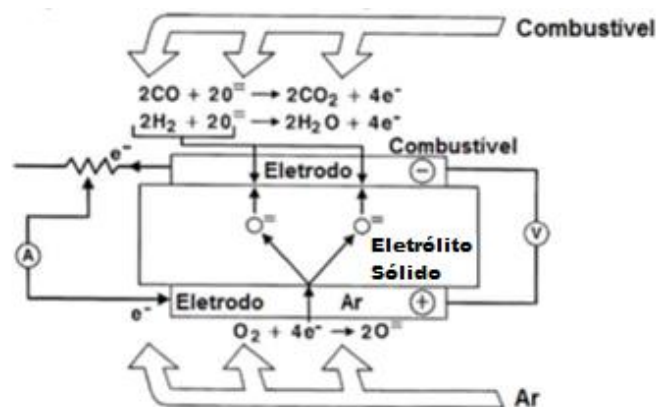
As reações anódica, catódica e total de uma CaCOS são expressas pelas reações 16, 17 e 18, respectivamente (1,7):



No caso de uma célula a combustível com eletrólito condutor de íons de oxigênio, o gás oxigênio é reduzido no catodo e o combustível é oxidado no anodo. Os íons O^{2-} deslocam-se pela estrutura cristalina do eletrólito até a interface eletrólito/anodo onde reagem com H^+ , formando H_2O . Os elétrons gerados são conduzidos do anodo para o catodo através de um circuito externo, gerando corrente elétrica (14).

A Figura 8 mostra o esquema de funcionamento de uma CaCOS.

Figura 8 – Esquema de uma Célula a Combustível de Óxidos Sólidos



Fonte: Adaptado de **Fuel Cell Handbook**. 7 ed. 2004 (1).

Como o eletrólito é sólido, problemas inerentes a corrosão e de gestão de eletrólito são minimizados. A temperatura de operação permite elevada cinética de operação e capacidade de cogeração (3, 7).

Porém, a alta temperatura de uma CaCOS exige propriedades específicas de seus materiais, para seu funcionamento com eficiência. Atualmente, os principais desafios são o desenvolvimento de materiais de baixo custo adequados para aplicação (1, 10).

3.2.6 Resumo dos principais tipos de células a combustível.

A Tabela 1 resume as principais característica entre os cinco tipos de células a combustível.

Tabela 1 – Resumo das principais características das: CaCA, CaCMP, CaCAF, CaCCF e CaCOS.

	Células a combustível de baixa temperatura			Células a combustível de alta temperatura.	
	CaCA	CaCMP	CaCAF	CaCCF	CaCOS
Aplicações	Militares, baterias e suprimento de água.	Transporte, sistemas portáteis e unidades estacionárias.	Estação de energia de NY para Alasca. Instalação de cartão de crédito de Nebraska. Calor pra edifícios.	Geração de energia estacionária.	Comerciais, industriais, residenciais, geração distribuída.
Eletrólito	Solução aquosa de sódio ou potássio.	Membrana de polímero condutor protônico Nafion.	Ácido fosfórico (H ₃ PO ₄) líquido.	Li-K ou Li-Na em matriz de LiOAlO ₂ .	Óxido sólido inorgânico (base ZEI).
Temperatura de operação	60 a 200°C.	80 a 90°C.	75 a 200°C.	650 a 950°C.	700 a 1000°C.
Vantagens	Alto rendimento (eficiência teórica e 83%).	Podem operar com H ₂ , metanol, etanol, ou ácido fórmico.	Tolerante ao CO.	Alta tolerância ao CO.	Não usa materiais preciosos, não há líquidos e o eletrólito é estável.
Desvantagens	Custo elevado de produção	Intolerante ao CO. Processar o combustível.	Eficiência entre 42 e 47% limitada pelo ácido corrosivo.	Custo elevado de produção.	Alta exigência aos materiais.

Fonte: Adaptado de OUBA. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA PEROVSKITA BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-δ} PARA UTILIZAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL (15).

3.3 ESTRUTURA PEROVSKITA

O mineral perovskita começou a ser estudado a partir de amostras encontradas nos Montes Urais. Foi descoberto em 1839 e nomeado por Gustav Rose em homenagem ao mineralogista russo Lev Aleksevich Von Perovski (16).

A perovskita é um mineral relativamente raro na crosta terrestre e se cristaliza em um sistema ortorrômbico. As perovskita mais comuns empregadas na engenharia possuem estrutura definida do tipo cúbica. Essas estruturas aparecem distorcidas, principalmente para as simetrias ortorrômbicas e romboédricas (17, 18).

O início do estudo desses materiais se deve pelas suas propriedades ótica, elétrica e magnética. As aplicações abrangem contenção ambiental (encapsulamento de resíduos radioativos), comunicações (materiais de ressonador dielétrico) e produção de energia (tecnologia CaCOS) (18).

Perovskitas com a ferrita de lantânio (LaFeO₃) e o cerato de lantânio com cobalto (La(Ce,Co)O₃) são utilizadas como catalisadores para a oxidação completa de hidrocarbonetos (19,20).

Perovskitas com propriedades elétricas tem sido utilizadas em aplicações que exigem propriedades ferroelétricas ou piezoelétricas como o titanato de bário (BaTiO_3), rutenato de estrôncio (SrRuO_3). Titanato de chumbo ($\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$) e o $\text{Pb}(\text{Mg}, \text{Nb})\text{O}_3$ utilizados em transdutores piezoelétricos, termistores e atuadores (10, 20, 21).

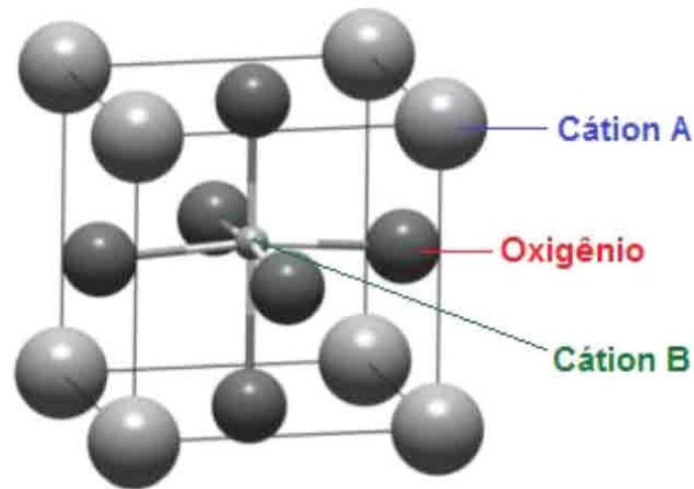
O titanato de bário (BaTiO_3) e zirconato de bário (BaZrO_3) e soluções sólidas entre essas estruturas são utilizadas em materiais elétricos e dielétricos, como materiais capacitores multicamadas, ressonadores dielétricos e resistores de filme fino (22, 23).

Para casos de necessidade de condutividade iônica, como os eletrólitos de CaCO_3 , perovskita à base de $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Ga}, \text{Mg})\text{O}_{3-\delta}$ são amplamente estudadas. Quando a aplicação exige condutividade protônica, como a CaCO_3 que operam em temperaturas intermediárias, sensores de hidrogênio e produção/extração de H_2 utiliza-se o BaCeO_3 , BaZrO_3 e o cerato de estrôncio (SrCeO_3). Há perovskitas que exigem condutividade mista, como alguns eletrodos de CaCO_3 a base de $\text{La}(\text{Sr}, \text{Ca})\text{MnO}_{3-\delta}$, cobalita de lantânio (LaCoO_3) e $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Co}, \text{Fe})\text{O}_{3-\delta}$. Para aplicações com ferromagnetismo utiliza-se SrRuO_3 e para condutividade térmica (LaCoO_3). A maioria das perovskita, apresentando condutividade eletrônica ou propriedades elétricas, são classificadas como semicondutores (24).

A estequiometria da estrutura perovskita é ABX_3 , sendo A e B cátions metálicos e X um ânion, geralmente o oxigênio. Os óxidos de perovskita têm fórmula geral $\text{ABO}_{3\pm\delta}$ onde A é um cátion de tamanho grande, tal como os metais alcalinos, alcalinos terrosos e as terras raras, e é coordenado a doze íons de oxigênio. O cátion B possui tamanho menor, tal como um metal de transição, e é coordenado a seis íons oxigênio (10, 25, 26).

A Figura 9 ilustra uma célula unitária cúbica de ABO_3 , na qual os cátions A se localizam nos vértices, o cátion B ocupa centro do cubo e os ânions de oxigênio se centralizam nas faces do cubo formando um octaedro (27).

Figura 9- Célula unitária de perovskita cúbica.



Fonte: Adaptado de CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic Materials: Science and Engineering**. 2007 (27).

Nesta fórmula, os sítios A e B representam cátions com carga total +6. Os cátions do sítio A, com carga menor possuem maior raio iônico podem ser ocupados tanto por M^+ (Na, K), M^{2+} (Ca, Sr, Ba) ou M^{3+} (Fe, La Gd) e residem nos espaços maiores de acordo com o número de coordenação. Os cátions do sítio B ocupam espaços de raio iônico menor em posições octaédricas e podem ser ocupados por M^{5+} (Nb, W), M^{4+} (Ce, Zr, Ti) ou M^{3+} (Mn, Fe, Co, Ga). Como resultado da combinação de íons diferentes, estes materiais apresentam propriedades isolantes, semicondutoras, condutoras ou até mesmo supercondutoras (20, 27, 28).

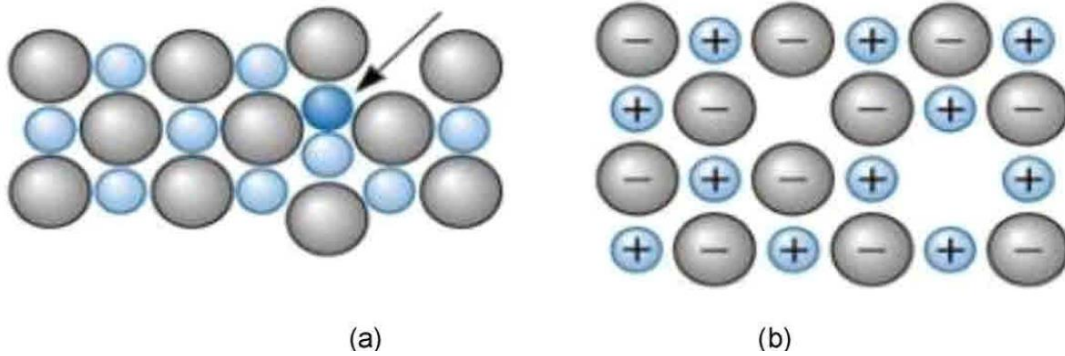
A estrutura ideal de ABO_3 deve levar em consideração as distâncias interatômicas A-O, e B-O, isto é, o tamanho dos raios iônicos de A e B. Outra condição para formação é a eletroneutralidade, a soma das cargas dos cátions deve ser igual a soma da carga dos ânions (28).

A estrutura de uma perovskita ABO_3 pode ser modificada pela dopagem, substituição parcial dos átomos dos sítios A e/ou B, passando a adquirir uma nova configuração. A troca de cátions A ou B por cátions de valência diferentes gera defeitos na estrutura cristalina do material, não-estequiométrica, criando imperfeições ou defeitos na composição ideal ABO_3 , alterando as propriedades finais (29, 30).

A adição de cátions de valência menor no sítio A leva a uma mudança no estado de valência dos íons B e faz com que o material gere vacâncias de oxigênio para manter a neutralidade eletrônica. Esses defeitos podem ser do tipo Frenkel, quando a vacância é formada após átomos ou íons deixarem o sítio normal para se tornarem

intersticiais, ou tipo Schottky, quando o número de vacâncias de cátions é igual ao número de vacâncias de ânions. A Figura 10 mostra os defeitos de Frenkel e Schottky (31, 32).

Figura 10 – Representação de defeitos iônicos, (a) defeito de Frenkel e (b) defeito de Schottky.



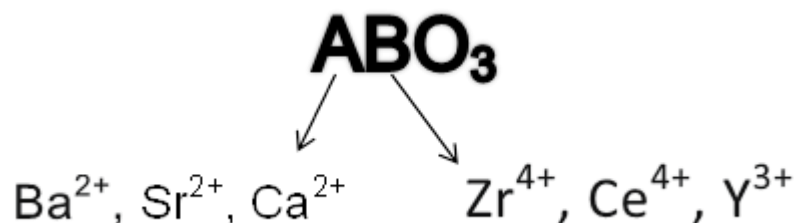
Fonte: GRANDINI, C. R. Imperfeições em Arranjos Atômicos (33).

O desvio da estequiometria é mais comum para o oxigênio do que para os cátions, as vacâncias neste sítio são responsáveis em grande parte pela mobilidade de oxigênio dentro da rede cristalina, produzindo condutividade iônica (30).

As perovskitas podem apresentar tanto a condutividade de íons de oxigênio como condutividade de prótons (10).

No presente estudo, as composições utilizadas: $\text{Ba}_{0,975}\text{Ca}_{0,025}\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Ba}_{0,95}\text{Ca}_{0,05}\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Ba}_{0,975}\text{Sr}_{0,025}\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_3$ e $\text{Ba}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_3$. apresentam diversos íons que assumem diferentes posições de rede, conforme indicado na Figura 11. Íons de Ca ou Sr substituem íons de Ba na posição A, e íons de Ce e Y substituem Zr na posição B.

Figura 11 – Íons da perovskita em estudo.



Fonte: O autor.

As imperfeições influenciam diretamente nas propriedades dos materiais. Geralmente, há seis imperfeições primárias: discordâncias, impurezas intersticiais ou substitucionais, fônons, elétrons e buracos eletrônicos, átomos ou íons intersticiais e as vacâncias de rede (34).

Os íons Zr^{4+} e Ce^{4+} formarão células unitárias de perovskita com composição $BaZrO_3$ e $BaCeO_3$, respectivamente. O Y^{3+} com composição Y_2O_3 entrará na estrutura no sítio B gerando defeito e modificando a estequiometria. As modificações causadas pelo Y^{3+} em $BaZrO_3$ e $BaCeO_3$ são demonstradas nas equações (19) e (20), respectivamente (24).



Sendo que:

Y'_{Zr} é o íon Y^{3+} ocupando posição de rede do Zr^{4+} com carga efetiva negativa.

Y'_{Ce} é o íon Y^{3+} ocupando a posição de rede do Ce^{4+} com carga efetiva negativa,

$V_{O}^{\cdot\cdot}$ é a vacância de oxigênio com carga efetiva positiva, gerada para manter a neutralidade elétrica do material e é o oxigênio da rede com carga neutra.

A quantidade de defeito dependerá da quantidade de solução sólida gerada no material, ou seja, dependerá da quantidade de Y_2O_3 adicionado à composição (35, 36).

3.4 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM MATERIAIS CERÂMICOS

As cerâmicas já foram exploradas como isolantes elétricas, juntamente com sua estabilidade química e térmica, tornando-as isolantes ideais de energia. Atualmente, com avanço de pesquisas, os materiais cerâmicos são usados como eletrodos, catalisadores, células a combustível, fotoeletrodos, varistores, sensores e diversas aplicações diferentes (37).

A aplicação possível do material cerâmico depende da resposta a um campo elétrico e da magnitude deste campo. A relação da corrente com o campo elétrico é

proporcional à condutividade elétrica (σ), como demonstra a equação (21). A condutividade indica a facilidade de um material em conduzir corrente elétrica (8,37).

$$\sigma = n \cdot q \cdot \mu \quad (21)$$

Sendo:

n é o número de portadores de carga ($S \cdot m^{-1}$)

q é a carga dos portadores (C)

μ é a mobilidade dos portadores [$(\Omega \cdot m)^{-1}$]

Quando se considera o efeito de variáveis, como composição, estrutura e temperatura, essas mudanças afetam o número de portadores de carga e sua mobilidade.

Na maioria dos materiais sólidos, uma corrente tem origem de um fluxo de elétrons, o que se denomina condução eletrônica. Nos materiais iônicos, a condutividade é resultado do movimento de íons carregados e é proporcional a difusividade destes, esse fenômeno é chamado de condução iônica. Para cerâmicas, deve-se considerar tanto a contribuição iônica como a eletrônica para a condutividade global (8,27).

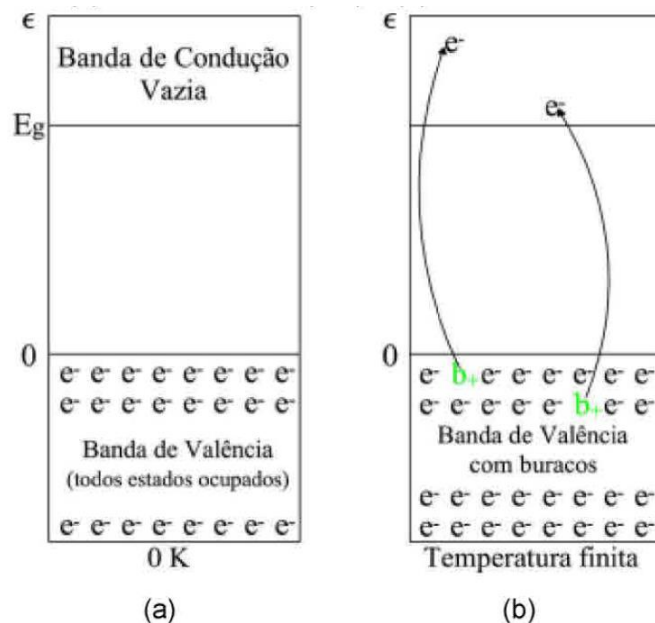
3.4.1 Condutividade Eletrônica

Na condutividade eletrônica, os elétrons possuem energias maiores que a energia de Fermi (E_f), energia para a qual a probabilidade de encontrar o elétron é de 50% e podem ser influenciados e acelerados na presença de um campo elétrico. Esses são os elétrons livres responsáveis pela condução eletrônica (8,37).

Outro portador de carga, o buraco eletrônico, é encontrado nos semicondutores e isolantes. Os buracos possuem energia menores que E_f e participam a condução eletrônica (8).

A Figura 12 demonstra o esquema de bandas de energia e os portadores de carga, elétrons (e^-) e buracos (b^+).

Figura 12 – Elétons (e^-) e buracos (b^+) em uma banda de condução, (a) à 0K e (b) acima de 0K.



Fonte: MORA, N. D. **Estrutura e Ligação Atômica** – Cap 2 (38).

Na Figura 12 (a) a banda está a zero kelvin, nesta condição a banda de condução está completamente vazia e a banda de valência totalmente preenchida, ou seja, não há condutividade eletrônica. Na Figura 12 (b) a energia térmica promove mobilidade para alguns elétrons, fazendo com que passem da banda de valência para a banda de condução, deixando buracos eletrônicos em seus lugares.

A diferença entre condutores, semicondutores e isolantes está na quantidade de portadores de carga (elétrons livres ou buracos eletrônicos) (8).

A Figura 12 apresenta típico caso de condutividade intrínseca, onde o material em sua forma pura, terá as contribuições dos elétrons e buracos como portadores de cargas. Este tipo de condutividade é influenciado pela temperatura, que ao ser aumentada, maior será a disponibilidade de energia ao sistema, o que acarretará no aumento da agitação dos átomos, fazendo com que elétrons sejam promovidos para banda de condução e buracos sejam formados na banda de valência, assim, o aumento da temperatura influencia a condutividade do material.

A condutividade extrínseca acontece quando há dopagem com elementos que possuam valência maior ou menor, como por exemplo o semicondutor de silício, que possui valência 4, que pode ser dopada com fósforo(P) ou boro(B), que possuem valência 5 e 3, respectivamente. A condutividade extrínseca pode ser do tipo p ou n, dependendo dos defeitos eletrônicos que a dopagem introduz. Quando o silício é

dopado com fósforo, a inserção de um átomo de impureza com valência 5 em uma estrutura com átomos de valência 4, faz com que um dos elétrons da camada de valência do átomo de impureza não entre em ligação, esses elétrons possuem fracas interações com o átomo de impureza, ficando em forma de estados doadores, esses elétrons são facilmente excitados e por isso são os portadores de carga majoritários, atribuindo ao condutor o tipo n. Quando o silício é dopado com boro, a inserção de um átomo de impureza com valência 3 em uma estrutura com átomos de valência 4, faz com que o átomo de impureza fique deficiente de elétron, essa deficiência se torna um buraco eletrônico, esse defeito pode trocar de posição com elétrons de átomos adjacentes quando o material é exposto a campo elétrico, o buraco eletrônico se torna um estado receptor de elétrons. Como neste tipo de condutividade, os portadores de carga majoritários são os buracos eletrônicos, atribuindo a condutividade extrínseca do tipo p (8).

3.4.2 Condutividade Iônica

Os cátions e os ânions nos materiais iônicos possuem carga elétrica, e por função disso, são capazes de se difundir quando um campo elétrico está presente. O movimento iônico pode trazer uma grande contribuição para a condutividade em várias cerâmicas (27).

A corrente elétrica é gerada pelo movimento dos íons em conjunto com a corrente de elétrons. As migrações dos ânions e dos cátions se dão em direções opostas (8).

O movimento dos íons é proporcional à difusividade do material, podendo ser intrínseca ou extrínseca. Em temperaturas mais altas, a condutividade iônica aumenta, pois a mobilidade dos íons aumenta com o acréscimo das velocidades de difusão (12, 39).

Algumas cerâmicas apresentam condutividade protônica, que é resultado da hidratação de vacâncias de oxigênio com OH^- . Estes defeitos são criados por exposição do material ao vapor de água a temperaturas elevadas. A exposição promove o preenchimento das vacâncias, resultando na inserção da íons H^+ para dentro do material, o quais se associam aos íons de oxigênio formando ligação de

baixa energia entre os átomos. Em temperaturas intermediárias os prótons conseguem migrar facilmente por difusão atômica dentro da estrutura (10).

3.4.3 Condutividade Protônica

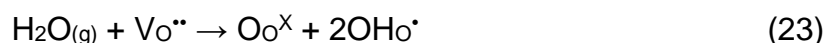
Os eletrólitos com estrutura perovskita de alcalino-terrosos exibem condutividade protônica elevada em temperaturas de 400 a 700°C e têm atraído atenção para potenciais aplicações como eletrólito de células de combustível. Eletrólitos sólidos de condução protônica precisam de energia de ativação menor para o transporte de prótons se comparado com íons de oxigênio, apresentando alto desempenho em temperaturas reduzidas (40).

De acordo com o mecanismo mais comum, os óxidos podem adsorver prótons em atmosferas de vapor de água ou moléculas de hidrogênio como resultado de um equilíbrio com os defeitos na rede do óxido. Portanto, a dopagem com cátions de menor valência é necessária para que aconteça a condução protônica. A dopagem cria defeitos de carga negativa e, para manter a neutralidade de cargas da estrutura, os defeitos são compensados ou pela formação de vacâncias de oxigênio ($V_{O^{2-}}$) ou buracos eletrônicos (h^{\cdot}), tendo importante função na adsorção dos prótons. Esses hidrogênios podem ser incorporados na estrutura do óxido (H_i^{\cdot}) mantendo o equilíbrio eletrônico. Nesse caso, a condução pode ser descrita em 3 etapas (41-43):

1) Inserção de hidrogênio na rede do óxido a partir da reação (em notação de Kröger-Vink) com o vapor de água pela troca com vacâncias de oxigênio de acordo com a reação (22):



2) Associação do hidrogênio com oxigênio da rede formando um íon OH^{\cdot} (OHo^{\cdot}) e preenchimento de uma vacância com o íon OH^{\cdot} , de acordo com a reação (23):

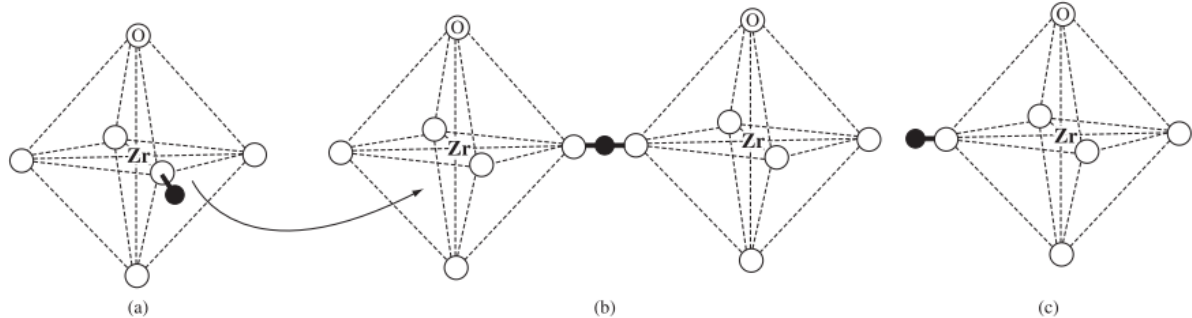


3) Prótons migram por saltos de um íon O^{2-} para outro vizinho mais próximo na rede, segundo o mecanismo de Grotthuss.

A Figura 13 apresenta o mecanismo de Grotthuss. Nesse mecanismo os prótons são transportados de um íon O^{2-} para outro adjacente pela reorganização das ligações entre os oxigênios e hidrogênio. Durante o salto do próton a ligação O-H de

um sítio é mantida enquanto simultaneamente a ligação O-H com o íon oxigênio adjacente é formada (Figura 13 (b)). Assim, a transferência é realizada primeiramente pela formação de uma ligação seguida pelo rompimento de outra, e uma forte interação entre o próton e os outros dois oxigênios adjacentes evitam a necessidade de energia extra para quebrar a ligação O-H (44).

Figura 13 – Representação do mecanismo de condução protônica no BaZrO₃, (a) próton ligado a um oxigênio, (b) transferência do próton de um oxigênio para outro adjacente de outro octaedro (c) rompimento da ligação com o primeiro octaedro



Fonte: adaptado de SOUZA, E. C. C.; MUCCILLO, R. **Materials Research** (44).

Quando o próton é arrastado por algum íon ou molécula que contém prótons (OH⁻, H₂O, H₃O⁺, NH₄⁺, etc.), em difusão no interior do sólido, o mecanismo é chamado de mecanismo veicular. Esse mecanismo é mais comum de acontecer em líquidos. Para o mecanismo veicular acontecer em sólidos, é necessário materiais com estruturas abertas que permitam a passagem dos grandes íons ou moléculas. Porém, a maioria dos condutores protônicos em que o mecanismo de transporte é o veicular, possui baixa estabilidade química e não resiste às intensas atmosferas redutoras e oxidantes na faixa de temperatura de 600-800°C (45, 46).

Algumas variáveis que influenciam a condutividade protônica é a concentração de dopantes, temperatura, pressões parciais de água e oxigênio. Essas variáveis estão diretamente relacionadas à concentração de portadores de cargas (vacâncias de oxigênio, prótons, buracos eletrônicos) e, por exemplo, em altas temperaturas e sob atmosferas oxidantes os três portadores podem coexistir. A condutividade protônica tem picos quando a concentração de dopantes é intermediária e maximizada quando os dopantes escolhidos possuem tamanho similar aos átomos da estrutura. Além disso, óxidos dopados possuem apreciável condução protônica em atmosferas úmidas entre 5°C e pouco mais de 600°C. Em maiores temperaturas a condução protônica normalmente atinge um máximo e começa a decair, visto que a

concentração de defeitos protônicos começa a diminuir ou as condutividades eletrônica ou iônica aumentam demais (10, 44, 45).

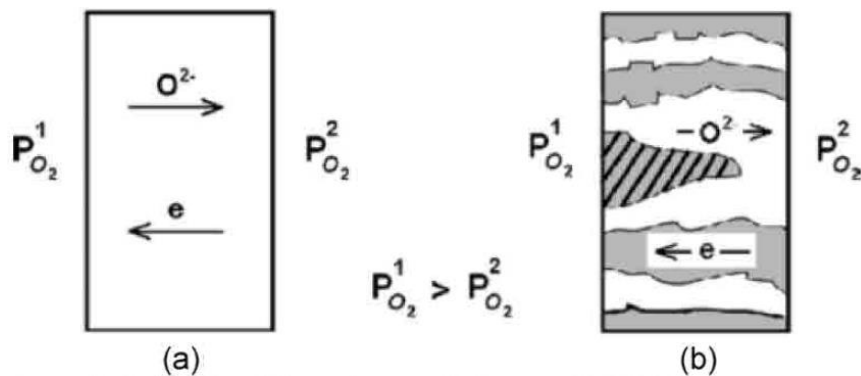
A concentração de dopantes, temperatura, pressões parciais de água e oxigênio são algumas variáveis que influenciam a condutividade protônica, elas estão diretamente relacionadas à concentração de portadores de cargas (vacâncias de oxigênio, prótons, buracos eletrônicos) e, por exemplo, em altas temperaturas e sob atmosferas oxidantes os três portadores podem coexistir. A condutividade protônica tem picos quando a concentração de dopantes é intermediária e maximizada quando os dopantes escolhidos possuem tamanho similar aos átomos da estrutura. Além disso, óxidos dopados possuem apreciável condução protônica em atmosferas úmidas entre 5°C e pouco mais de 600°C. Em maiores temperaturas a condução protônica normalmente atinge um máximo e começa a diminuir, visto que a concentração de defeitos protônicos começa a decair ou as condutividades eletrônica ou iônica aumentam demais. (3, 18, 33)

Outra grande vantagem da utilização de eletrólito com condutividade protônica, além da operação em temperaturas mais baixas, é a formação de água acontece no catodo, ao invés do anodo, evitando a diluição do combustível e evitando a recirculação deste (47, 48).

3.4.4 Condutividade Mista

O material pode exibir condutividade iônica e eletrônica simultaneamente. Os íons são transportados pela estrutura cerâmica, indo do lado da alimentação para o lado permeado e os elétrons são transportados no caminho contrário para manter a neutralidade eletrônica. Esse transporte é ilustrado na Figura 14, onde (a) apresenta uma membrana de fase única e (b) apresenta membrana de duas fases, onde cada tipo de transporte se dá em uma fase (49).

Figura 14 – Transporte de íons de oxigênio e elétrons por uma (a) membrana de fase única e (b) membrana de duas fases.



Fonte: SUNARSO, J. et al. **Journal of Membrane Science**. 2008 (49).

3.5 COMPOSIÇÃO $BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-5}$

As CaCOS convencionais baseiam-se no eletrólito condutor de íons de oxigênio, apresentando condutividade iônica adequada acima de 800°C. Altas temperaturas, porém, podem levar a problemas de estabilidade e confiabilidade. No início de 1980, foram descobertos vários óxidos de perovskita com condução diferente da convencional, essa condução ocorria em temperaturas intermediárias e é conhecida como condutividade protônica (50, 51).

A possibilidade de desenvolver células a combustível de óxido sólido de temperatura baixa (TB-CaCOS) e intermediárias (TI-CaCOS) têm atraído atenção pela competitividade econômica em relação às CaCOS tradicionais. Condutores protônicos de alta temperatura (CPAT) têm sido muito estudados, devido às suas potenciais aplicações em sensores de hidrogênio, membranas permeáveis de hidrogênio e células a combustível de óxido sólido (51, 52).

CPATs estão sendo desenvolvidos para utilização em eletrólito de TB-CaCOS e TI-CaCOS. A facilidade de migração de prótons na rede CPAT a temperaturas de 350 a 650°C e a baixa energia de ativação para a condução de portadores de carga (0,4 – 0,6eV) juntamente a alta eficiência energética, 15% maior que a CaCOS condutora de íons de oxigênio são favoráveis a esse uso (53-56).

A principal vantagem da utilização de um eletrólito condutor de prótons é a geração de água no local do catodo, evitando a diluição do combustível no anodo e

possibilitando a utilização do combustível com alta eficiência. Desta forma o combustível permanece puro, evitando a necessidade de tratamento de secagem do gás (57, 58).

Muita atenção foi dada nos estudos de CaCOS com condução protônica, devido à tolerância a enxofre e à deposição de carbono a temperaturas mais baixas. As cerâmicas condutoras de prótons mais conhecidas são perovskita, como cerato de estrôncio, zirconato de estrôncio, zirconato de cálcio e BaCeO_3 dopados. As perovskitas à base de BaCeO_3 exibem maiores valores de condutividade protônica. A condutividade protônica desses eletrólitos é dependente da concentração de vacâncias de oxigênio. A concentração de vacâncias de oxigênio pode ser aumentada por dopante do sítio B, que tenha valência inferior ao elemento substituído (52, 59, 60).

As perovskita baseadas em BaCeO_3 dopadas com Y_2O_3 ou óxidos de lantanídeos apresentam condutividade protônica e baixa energia de ativação em temperaturas intermediárias, motivo pela qual tem sido investigada como condutores de prótons para células a combustível de óxido sólido de condução protônica (H-CaCOS). Porém, esses óxidos mostram pouca estabilidade química em atmosferas de H_2O e CO_2 . O Ce^{4+} pode acabar se reduzindo a Ce^{3+} em atmosfera redutoras nas condições de operação da célula, resultando em condução eletrônica e provocando curto-circuito, diminuindo a tensão da célula. Para aumentar a tensão da célula, utiliza-se zircônia estabilizada como camada de bloqueio eletrônico para o eletrólito (57, 58, 61, 62).

Os zirconatos são estáveis, mas de difícil densificação. O zirconato de bário é quimicamente estável, mas tem baixa condutividade protônica quando utilizado na forma pura. Porém, o zirconato de bário dopado com 20% de ítrio (ZBY) mostra elevada condutividade protônica em temperaturas abaixo de 600°C (54, 63).

Porém, BZY apresenta baixa densificação, exigindo altas temperaturas de sinterização (entre $1700\text{-}1800^\circ\text{C}$) e longos tempos e partir de partículas nanométricas. Por isso o custo de fabricação é alto, tornando-se um obstáculo para aplicações do eletrólito condutor de prótons. O grande número de contorno de grãos também diminui a condutividade total. Várias abordagens têm investigado dopantes para reduzir quantidade de contorno de grãos (48, 54, 61).

Uma maneira de se obter um material com boa estabilidade química e condutividade protônica é preparar uma solução sólida entre cerato de bário e

zirconato de bário. Diversos estudos com misturas de pós de óxidos contendo bário, ítro, cério e zircônio foram realizados por diferentes tipos de síntese. Liu et al relataram um condutor de prótons estável com composição $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_3$ (BCZY7). Esta composição apresenta condutividade de prótons adequada, estabilidade química e física suficientes. A melhoria no desempenho foi observada durante testes à 600°C, indicando uma excelente estabilidade sob condições de operação. Esses resultados indicam que eletrólitos com composições semelhantes podem ser promissores para aplicações práticas (61, 64, 65).

H-CaCO₃ já foram desenvolvidas com a composição BCZY7 de eletrólito condutor de prótons e compósitos de LaCoO_3 infiltrado em uma estrutura de BCZY7 porosa como catodo, a qual se beneficiou da formação de água no anodo da célula (47).

No entanto a temperatura de fabricação BCZY7 ainda é elevada. Um dos principais desafios na comercialização de CaCO₃ é reduzir o custo. Diminuir a temperatura de funcionamento da CaCO₃ para temperaturas intermediárias ou menores aumentará consideravelmente a seleção de materiais (57,58,65).

O controle da síntese de pós e das diversas etapas de processamento pode auxiliar a produção de cerâmicas densas. Diversas técnicas, incluindo precursores nas três fases de estado físico, têm sido utilizadas na síntese de pós finos. (66)

3.6 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA (EI)

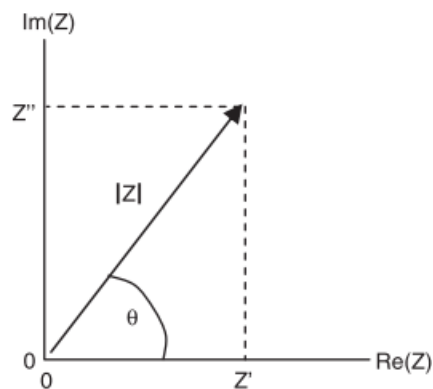
Na técnica de EI, uma tensão alternada senoidal é aplicada em uma amostra de material entre dois eletrodos, e mede-se a resposta (defasagem e amplitude) da corrente dependente do tempo. As medidas elétricas podem ser realizadas dentro de uma ampla faixa de frequências, resultando na construção de um espectro de impedância. Durante as medições, pode-se utilizar vácuo, atmosferas neutras (argônio) ou oxidante (ar úmido). Além disso, assume-se que as propriedades do sistema eletrodo-amostra não variam com o tempo. A razão entre a voltagem dependente do tempo e a corrente dependente do tempo resulta na impedância (67, 68, 69).

Em circuitos de corrente alternada, a impedância (Z^*) possui dois componentes, resistência ôhmica e reatância, e é normalmente representada na notação de números complexos como a equação (24):

$$Z^* = Z' + iZ'' \quad (24)$$

Onde Z' é a resistência ôhmica (parte real) e Z'' é a reatância (parte imaginária). A impedância pode ser representada como um vetor no plano complexo, tendo magnitude $|Z|$ e sendo rotacionada no sentido anti-horário a partir do eixo real pela diferença de fase Θ (entre a tensão e corrente), como mostrado na Figura 15 (69, 70).

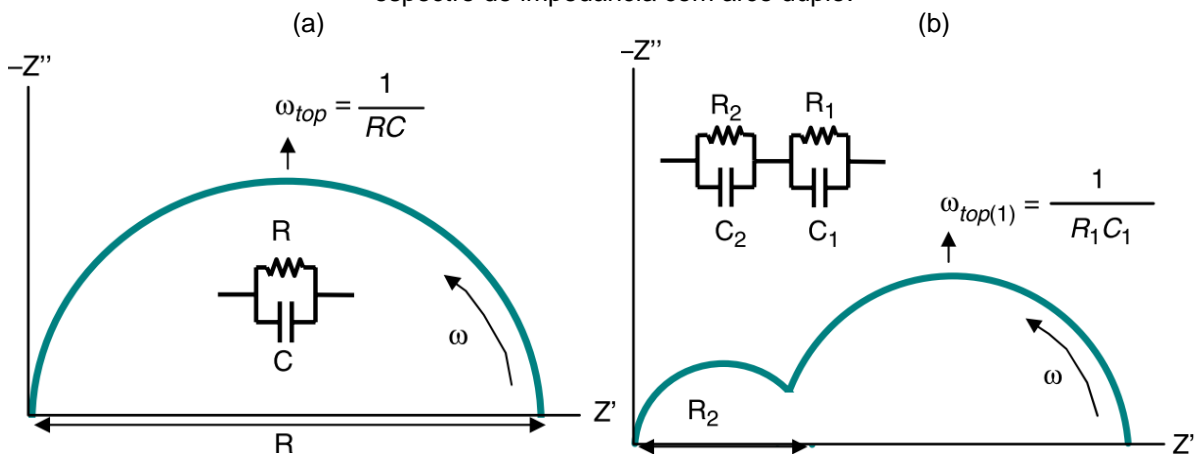
Figura 15 - Representação vetorial da impedância complexa



Fonte: Adaptado de KIDNER, N.; PERRY, N. H.; MASON, T. O.; GARBOCZI, E. J. **Journal of the American Ceramic Society** (69).

O espectro de impedância de um resistor e capacitor em paralelo é um arco semicircular, no qual a frequência aumenta da direita para a esquerda. O diâmetro do arco (ao longo do eixo real) corresponde à resistência e a frequência angular no topo do arco (ω_{top}) é o inverso da constante de tempo para o circuito. A Figura 16 apresenta o espectro e suas características

Figura 16 – (a) Gráfico de Nyquist de um resistor e capacitor em paralelo e (b) Esquema de um espectro de impedância com arco duplo.

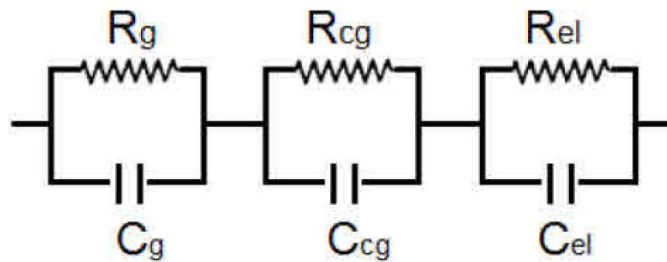


Fonte: KIDNER, N.; PERRY, N. H.; MASON, T. O.; GARBOCZI, E. J. **Journal of the American Ceramic Society** (69).

A resposta do material ao estímulo fornece semicírculos que representam, respectivamente, as contribuições das propriedades elétricas associadas aos eletrodos e contatos, contorno de grãos e do interior dos grãos semelhante ao esquema da Figura 16. A maioria das eletrocerâmicas exibe maiores efeitos capacitivos do que indutores, resultando numa queda da impedância complexa abaixo do eixo real. Por essa razão, a maioria dos espectros de impedância são plotados como função da impedância imaginária negativa versus a impedância real (gráfico de Nyquist) (69).

Cada semicírculo representa um elemento resistivo e um elemento capacitivo combinados em paralelo onde um resistor (R) e um capacitor (C) podem ser representados por um modelo de circuito equivalente como mostra a Figura 17. Para separar o efeito da contribuição do grão do efeito da contribuição do contorno de grão, normalmente, utiliza-se as capacitâncias calculadas para cada uma das contribuições. No caso do grão a capacitância varia de 10^{-12} a 10^{-11} F, do contorno de grão de 10^{-9} a 10^{-8} F e o eletrodo de 10^{-6} a 10^{-5} F. A parte resistiva desse circuito corresponde à parte real (Z') e a parte capacitiva à parte imaginária (Z'') (69).

Figura 17 – Circuito equivalente de um espectro de impedância ideal, combinação das resistências (R) e capacitâncias (C) do: I) interior do grão(g); II) contorno de grão(cg) e III) eletrodos(el).



Fonte: BRANKOVIC, 2002 (71).

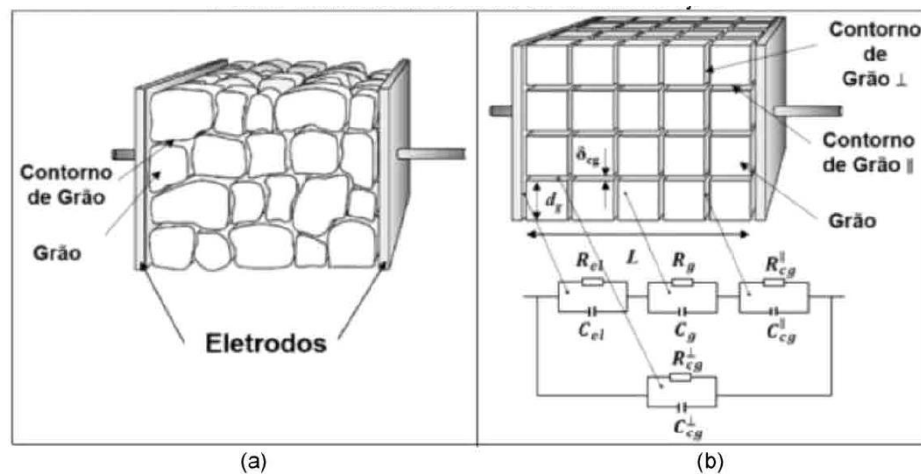
A maioria das amostras não exibe comportamento ideal, geralmente os arcos aparecem achatados, revelando um elevado ângulo de descentralização sugerindo a presença de fenômenos com constantes de tempo diferentes (72).

Quando os semicírculos se apresentam achatados, ou na condição fora da idealidade, acontece o fenômeno de Relaxação do tipo não-Debye. Isso ocorre devido a heterogeneidades e variações entre contorno de grãos combinados em conexões em série/paralelo. Estes fenômenos podem ser representados em elemento de fase

constante (do inglês, constant phase element, CPE) nos circuitos elétricos equivalentes (73).

O modelo mais usado para ajustar e explicar os resultados é o “*Brick Layer Model*” ou Modelo De Camada De Tijolos (MCT). Esse modelo leva considerações a microestrutura como um arranjo ordenado de grãos na forma de cubos, separados com contornos retos de grãos como na Figura 18, onde d é o tamanho médio dos grãos e t é a espessura dos contornos de grão. Quando se analisa sistemas reais, observa-se que os semicírculos não são perfeitos, em razão da proximidade dos tempos de relaxação dos processos, isso porque a distribuição de grãos e de contornos não segue o arranjo ideal do modelo da camada de tijolos (74).

Figura 18 – Representação esquemática de (a) microestrutura real de uma cerâmica e (b) o modelo idealizado de camada de tijolo.



Fonte: Grzebieluck, 2014 (75).

Normalmente as medidas são executadas no menor intervalo de frequências e apenas na parte importante de circuito, isto é, somente grãos ou contornos de grãos.

Sendo assim, o cálculo da condutividade de cada contribuição importante leva em consideração uma amostra de microestrutura homogênea com o circuito equivalente mostrado na Figura 18(b). O cálculo da condutividade dos grãos σ_g é obtido pela equação (25): (76)

$$\sigma_g = \frac{1}{R_g} \frac{L}{A} \quad (25)$$

Sendo que:

L é a espessura da amostra

R_g é a resistência dos grãos e

A é a área do eletrodo.

Da mesma forma, a condutividade do contorno de grão (σ_{cg}) é calculada, de acordo com a equação (26), em função da contribuição da resistência de todos os contornos de grão (R_{cg})

$$\sigma_{cg}^{macro} = \frac{1}{R_{cg}} \frac{L}{A} \quad (26)$$

Como a área de contorno de grão paralela ao fluxo de corrente é menor que a área do eletrodo, necessita-se de um ajuste que inclua a espessura do contorno de grão (δ_{cg}) e o tamanho de grão (d_g) para calcular a condutividade microscópica do contorno de grão (σ_{cg}^{micro}), definida na equação (27): (77)

$$\sigma_{cg}^{micro} = \sigma_{cg}^{macro} \frac{\delta_{cg}}{d_g} = \frac{1}{R_c} \frac{\delta_{cg}}{d_g} \frac{L}{A} \quad (27)$$

Pode-se obter a σ_{cg}^{micro} usando valores de resistência, capacitância e permissividade, como na equação (28).

$$\sigma_{cg}^{micro} = \frac{\varepsilon_{cg} \varepsilon_0}{R_{cg} C_{cg}} \quad (28)$$

Sendo que:

ε_0 é a permissividade do vácuo

ε_{cg} é a permissividade do contorno de grão,

R_{cg} é a resistência do contorno de grão e

C_{cg} é a capacitância do contorno de grão.

Assumindo que ε_{cg} é igual a ε_g (ε_g : permissividade do grão), pois a espessura do contorno não varia muito ao longo do contorno, supondo que esta não é a principal

fonte de erro, a ε_g é calculada a partir dos dados de impedância e capacitância, C_g e geometria da amostra (L/A), como na equação (29): (78)

$$\varepsilon_g = \frac{C_g L}{\varepsilon_0 A} \quad (29)$$

Aplicando a equação (29) na equação (28) com as devidas simplificações, temos a equação (30):

$$\sigma_{cg}^{micro} = \frac{C_g L}{R_{cg} C_{cg} A} \quad (30)$$

A espessura do contorno de grão é definida pela equação (31).

$$\delta_{cg} = \frac{C_g}{C_{cg}} d_g \quad (31)$$

É de extrema importância entender como cada região da microestrutura do material influencia nas propriedades elétricas e a EI auxilia na obtenção das características, tendo em vista a gama de informações possíveis de obter pelas correlações a partir dos valores de resistência e capacitância. Entender os fenômenos que acontecem no contorno de grão é importante, para determinar o efeito de impurezas ou segregações, que podem acontecer em soluções sólidas. (79,80)

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 SÍNTESE DOS PÓS

A composição base estudada foi a $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, mesma utilizada pelo grupo de pesquisa. Neste trabalho, utilizou-se a mistura de óxidos como rota de processamento para obter as seguintes composições: $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_3$ e $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_3$, onde os valores de x são 0,05 e 0,025; que equivalem a 1% e 0,5% em mol do elemento dopante, respectivamente. Os materiais precursores utilizados foram: CeO_2 (Aldrich, pureza 99%), ZrO_2 (Aldrich, pureza 99%), Y_2O_3 (Aldrich, pureza >99,99%), BaCO_3 (Aldrich, pureza >99%), CaCO_3 (Dinâmica, pureza 99%) e $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Aldrich, pureza >99%). Também se produziu uma amostra de $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ para comparação. Preparou-se os pós seguindo a estequiometria para obter as composições desejadas.

Misturou-se os pós em jarro de polietileno de alta densidade e agitou-se em moinho excêntrico em meio alcoólico, com proporção de esfera/pó de 10:1, e com 0,5% em massa de Triton X-100 como dispersante, durante 6 horas. Em seguida, secou-se a mistura em fluxo de ar quente. Transferiu-se o pó para cadinho de alumina e então realizou-se a calcinação, a 1250°C por 2 horas, para a eliminação do dióxido de carbono dos carbonatos e/ou óxidos de nitrogênio do nitrato. Após a calcinação, o pó retornou para o jarro de polietileno de alta densidade e foi moído por 12 horas em moinho excêntrico, em meio alcoólico. Seguindo a moagem, o pó foi secado por fluxo de ar quente e peneirado em mesh 120.

A Tabela 2 apresenta a nomenclatura adotada para a denominação das diferentes composições elaboradas neste trabalho.

Tabela 2 – Nomenclaturas utilizadas para as composições elaboradas.

Nomenclatura	Composição	Porcentagem em mol do elemento dopante (Ca/Sr)
0,5%Ca	$\text{Ba}_{0,975}\text{Ca}_{0,025}\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	0,5%
1%Ca	$\text{Ba}_{0,95}\text{Ca}_{0,05}\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	1%
0,5%Sr	$\text{Ba}_{0,975}\text{Sr}_{0,025}\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	0,5%
1%Sr	$\text{Ba}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	1%
BCZY	$\text{Ba}_1\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	-

Fonte: o autor.

Os pós sintetizados foram caracterizados por difração de raios X antes da conformação. Os espectros de difração de raios X foram obtidos com um intervalo de variação angular de 2θ de 20° a 90° e velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$, com radiação $K\alpha(\text{Cu})$, utilizando um equipamento *Rigaku*, modelo Ultima IV(Japão). A análise dos difratogramas foi feita utilizando o software *Crystallographica Search-Match* (Versão 2.1.1.1 © 1996-2004 Oxford systems).

4.2 CONFORMAÇÃO DAS AMOSTRAS

Conformou-se o pó em amostras no formato de pastilhas, com 0,3 g de massa, com aproximadamente 2 mm de espessura e 8 mm de diâmetro, por prensagem uniaxial, com pré-carga de 100 MPa por 20 segundos e carga de 200MPa por 45 segundos.

4.3 SINTERIZAÇÃO

Sinterizou-se as amostras a 1500°C , por 2 e 4 horas, em forno elétrico Linderberg/Blue M. A taxa de aquecimento foi de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Para realizar a sinterização, as amostras foram cobertas por pó da mesma composição, de forma a evitar a evaporação ou consumo dos elementos e preservar a composição. Após a sinterização, as amostras foram resfriadas ao forno até a temperatura ambiente. Preparou-se cinco amostras de cada composição, para cada condição de sinterização.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras sinterizadas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), medidas de densidade e porosidade aparente e as propriedades elétricas foram obtidas por espectroscopia de impedância (EI).

4.4.1 Densidade Aparente e Porosidade Aparente

A densidade e porosidade aparente das amostras sinterizadas foram medidas utilizando a técnica de imersão baseada no princípio de Arquimedes. Para os cálculos, foram efetuadas medidas de peso úmido, peso seco e peso imerso. Foi medido o peso seco (P_s) após as amostras permanecerem durante 24 horas em estufa em 110°C . Em seguida, as amostras foram submersas em água destilada durante 24 horas.

Utilizando-se um aparato específico para esse tipo de pesagem, foram medidos o peso imerso (P_i) e o peso úmido (P_U) das amostras. Os cálculos da porosidade aparente (PA) e densidade aparente (DA) foram feitos de acordo com as equações (32) e (33), respectivamente:

$$PA = \left(\frac{P_U - P_S}{P_U - P_i} \right) \cdot 100 \quad (32)$$

$$DA = \frac{P_S}{(P_U - P_i)} \quad (33)$$

4.4.2 Difração de Raios X

A identificação das fases presentes nas amostras sinterizadas foi realizada pela técnica de difração de raios X. Para a análise das amostras sinterizadas, estas foram maceradas finamente com auxílio de almofariz e pistilo de ágata, para acompanhar possíveis mudanças estruturais devido aos tratamentos térmicos.

Os espectros de difração de raios X foram obtidos com um intervalo de variação angular de 2θ de 20° a 90° e velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$, com radiação $K\alpha(\text{Cu})$, utilizando um equipamento *Rigaku*, modelo Ultima IV (Japão). A análise dos difratogramas foi feita utilizando o software *Crystallographica Search-Match* (Versão 2.1.1.1 © 1996-2004 Oxford systems).

4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para observar as microestruturas das amostras utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura MIRA3 (Tescan), utilizando feixe de elétrons secundários e retroespalhados. Para a análise, as amostras sinterizadas foram embutidas em resina, lixadas com lixas d'água de 400, 600, 1000 e 1500 mesh e polidas com pasta de diamante de $0,25\mu\text{m}$. Para a revelação dos contornos de grão, as amostras foram atacadas termicamente em temperatura de 1450°C (50°C abaixo da temperatura que foram sinterizadas), durante 10 min com taxa de $15^\circ\text{C}/\text{min}$ para aquecimento e resfriamento ao forno, utilizando o forno Lindberg Blue M. Todas as amostras foram recobertas com uma fina película de ouro utilizando um equipamento de deposição por plasmas, Shimadzu IC-50, com a finalidade de evitar efeitos de carregamento nas amostras.

4.4.4 Espectroscopia de Impedância

Para a realização da espectroscopia de impedância para obtenção dos dados das propriedades elétricas, utilizou-se as amostras que alcançaram maiores

densidades. Para a preparação das amostras, lixou-se as suas faces para ficarem paralelas e depois aplicou-se tinta condutora de platina. A amostra foi, então, aquecida com taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura de 1100 °C por 30min em um forno EDG F1800 para a fixação do eletrodo.

Os dados de impedância foram coletados a cada 50°C, em uma faixa de temperaturas variando de 200 até 550 °C. Para cada ponto coletado, foi variada a frequência de 0,1Hz – 1MHz. Os dados foram obtidos em uma atmosfera de ar sintético umidificado com H₂O. O equipamento utilizado para aquisição desses dados foi o potenciostato marca Autolab PGSTAT30.

Utilizando um modelo de circuito elétrico equivalente, foram obtidos os valores de resistência (R) e dos componentes capacitivos CPE-T (Q) e CPE-P (n), para o grão e contorno de grão. Os dados foram analisados com auxílio do software ZVIEW 3.0, A utilização do CPE nos cálculos se faz necessária devido o material não se comportar como um capacitor ideal, apresentando desvios nos seus semicírculos. Utilizando um paquímetro, foram medidas as dimensões da amostra, espessura (L), o diâmetro e o raio, utilizadas para cálculo da área (A). Esses dados foram necessários para o cálculo da capacitância (C) pela equação (34), da condutividade (σ) pela equação (35) e da impedância (Z) real e imaginária pela equação (36) para cada amostra.

$$C = R^{\frac{(1-n)}{n}} \cdot Q^{\frac{1}{n}} \quad (34)$$

$$\sigma = \frac{L}{R.A} \quad (35)$$

$$Z(\Omega.cm) = \frac{Z(\Omega).A}{L} \quad (36)$$

Utilizando-se da condutividade obtida, foi montado os diagramas de Arrhenius. Para isso calculou-se o $\log(\sigma.T)$ – eixo y do diagrama – e o inverso da temperatura (T) na qual foi extraída a condutividade, $1000/T$ – eixo x. Pela linearização dos pontos, foi obtida a energia de ativação (E_a) a partir da inclinação da reta, a qual segue a equação (37) de Arrhenius, sendo k a constante de Boltzmann ($8,617 \times 10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$).

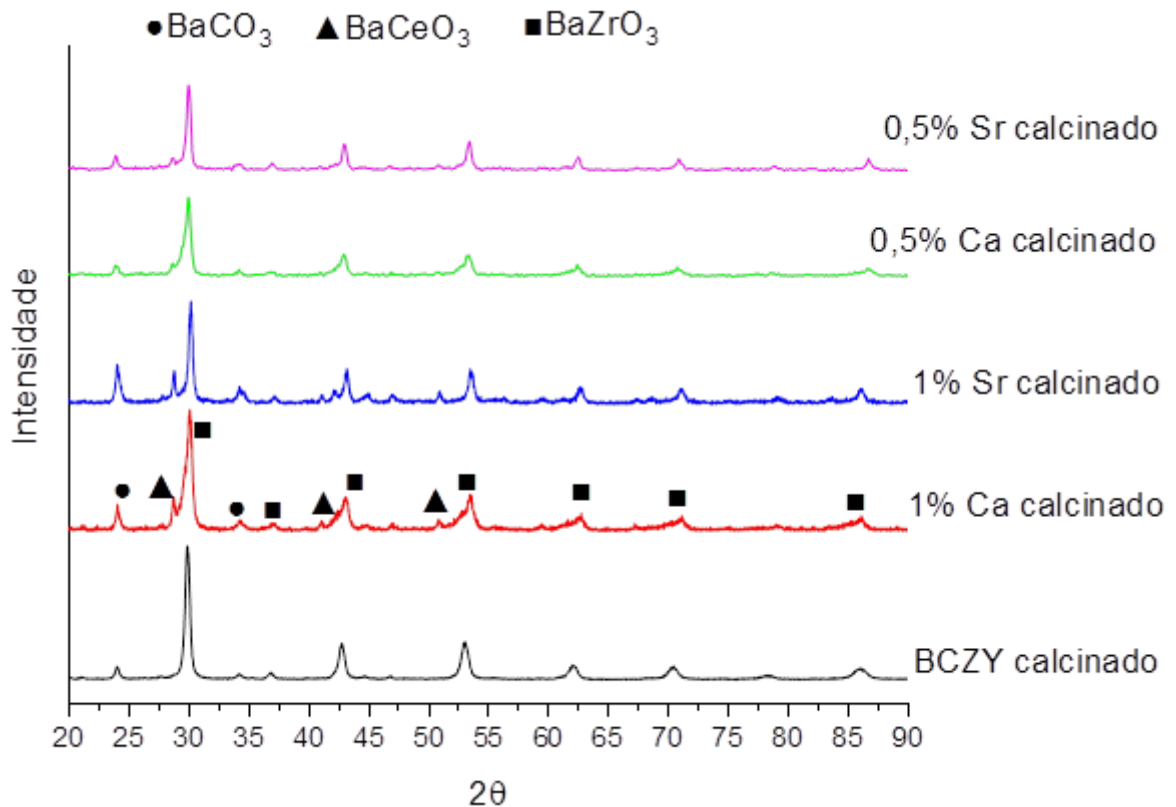
$$\sigma.T = \sigma_0 \cdot \exp\left[-\frac{E_a}{kT}\right] \quad (37)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS SINTETIZADOS

A Figura 19 apresenta os difratogramas de raios X dos pós sintetizados após calcinação em 1250°C por 2 horas.

Figura 19 – Difratogramas de raios X dos pós sintetizados após calcinação a 1250°C por 2 horas.



Fonte: o autor.

Observa-se, em todas as composições sintetizadas, a presença de fases intermediárias como zirconato de bário (BaZrO₃, JCPDS 89-2486) e cerato de bário (BaCeO₃, JCPDS 89-8270), além do carbonato de bário (BaCO₃, JCPDS 1-506). Isso se deve pela temperatura não ser alta o suficiente para o consumo dos pós formadores e formação completa da fase perovskita, havendo ainda resquícios de carbonato de bário, visto que esse se decompõe em temperaturas entre 1100°C a 1300°C, dependendo do patamar de calcinação (85). Os difratogramas apresentam semelhanças entre si, na quantidade de picos e intensidade dos picos, exceto o difratograma do BCZY sem dopante, que por não ter um elemento a mais na composição, facilitou a cinética da reação de mudança de fase e por isso não apresenta os picos de cerato de bário.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

5.2.1 Densidade Aparente e Porosidade Aparente

Os valores de densidade aparente, porosidade aparente e densidade relativa das amostras sinterizadas são apresentados na Tabela 3. As medidas foram obtidas pelo princípio de Arquimedes e os valores apresentados foram a média entre 5 amostras. O valor da densidade teórica utilizada, $6,10 \text{ g/cm}^3$, foi da estrutura perovskita da ficha ICSD-19973, fase BCZY, para determinação da densidade relativa.

Tabela 3 – Densidade Aparente, Porosidade Aparente e Densidade Relativa das amostras sinterizadas.

Amostra	Sinterização	Densidade Aparente (g/cm^3)	Porosidade Aparente (%)	Densidade Relativa (%)
BCZY	1500°C/2h	$4,12 \pm 0,04$	$10,58 \pm 3,19$	67,6
BCZY	1500°C/4h	$4,27 \pm 0,03$	$3,67 \pm 1,12$	70,0
0,5%Sr	1500°C/2h	$4,29 \pm 0,04$	$28,29 \pm 1,20$	70,4
0,5%Sr	1500°C/4h	$4,33 \pm 0,03$	$28,22 \pm 0,62$	71,1
1%Sr	1500°C/2h	$4,22 \pm 0,03$	$29,26 \pm 0,41$	69,2
1%Sr	1500°C/4h	$4,07 \pm 0,03$	$31,23 \pm 0,53$	66,8
0,5%Ca	1500°C/2h	$5,72 \pm 0,09$	$0,96 \pm 1,07$	93,8
0,5%Ca	1500°C/4h	$5,83 \pm 0,03$	$0,97 \pm 0,57$	95,7
1%Ca	1500°C/2h	$5,85 \pm 0,05$	$1,84 \pm 0,66$	94,4
1%Ca	1500°C/4h	$5,76 \pm 0,06$	$1,86 \pm 1,16$	96,0

Fonte: O autor.

As amostras dopadas com Ca apresentaram maiores densidades e menores valores de porosidade aparente, indicando a melhor densificação com este dopante em comparação com as amostras de BCZY sem dopante ou dopadas com Sr. A composição com 0,5%Ca apresentou menor valor de porosidade, sendo de 0,96% para a composição sinterizada a 1500°C por 2 horas e 0,97% para a composição sinterizada a 1500°C por 4 horas. As amostras dopadas com Sr apresentaram valores de densidade próximos às amostras de BCZY sem dopante, porém, apresentaram valores de porosidade de cerca de 29%, indicando que este dopante não auxilia no processo de densificação das amostras.

O tempo de sinterização teve pouco efeito na densificação, nas amostras de BCZY sem dopante; 0,5%Sr e 0,5%Ca; houve um pequeno aumento da densidade, e

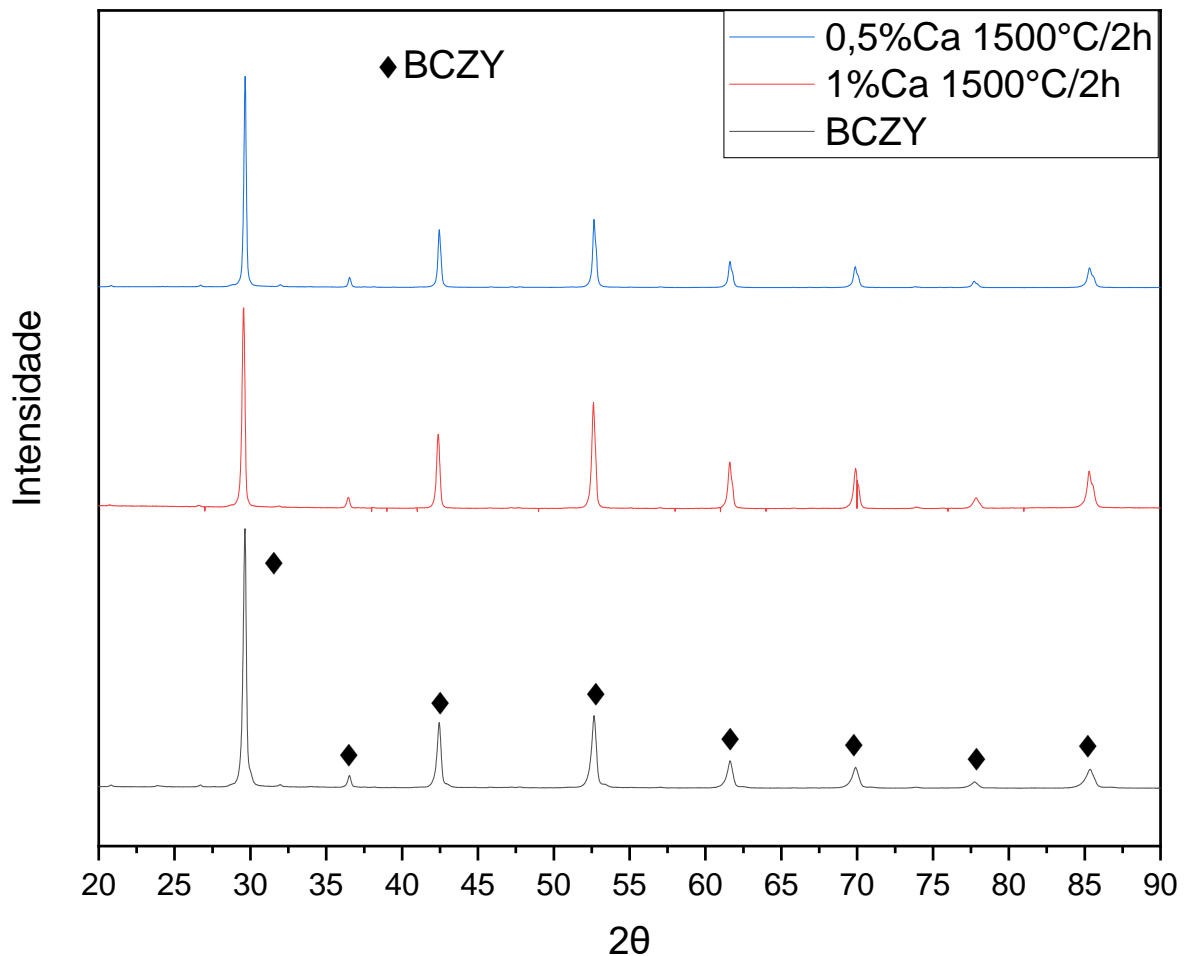
nas amostras de 1%Sr e 1%Ca houve uma pequena diminuição da densidade. As amostras dopadas com Ca apresentaram densidade relativa alta, com valores maiores que 93%, já a amostra sem dopagem e as dopadas com Sr apresentaram densidades relativas mais baixas, com valores variando de 66 a 71%.

5.2.2 Caracterização por DRX e MEV das amostras dopadas com Ca

Os difratogramas de raios X das amostras 0,5%Ca e 1%Ca, sinterizadas a 1500°C, por 2 horas, são apresentados na Figura 20, juntamente com o difratograma de uma amostra de BCZY sem dopante.

Observa-se que os picos se encontram praticamente nos mesmos ângulos, como os picos mais intensos nos ângulos 29,6°, 42,4° e 52,6°, indicando que as composições apresentam a mesma estrutura cristalina, referente a fase perovskita, de acordo com a ficha ICSD-19973.

Figura 20 – Difratogramas de raios X das amostras 0,5%Ca, 1%Ca e BCZY sinterizadas por 1500°C por 2 horas.

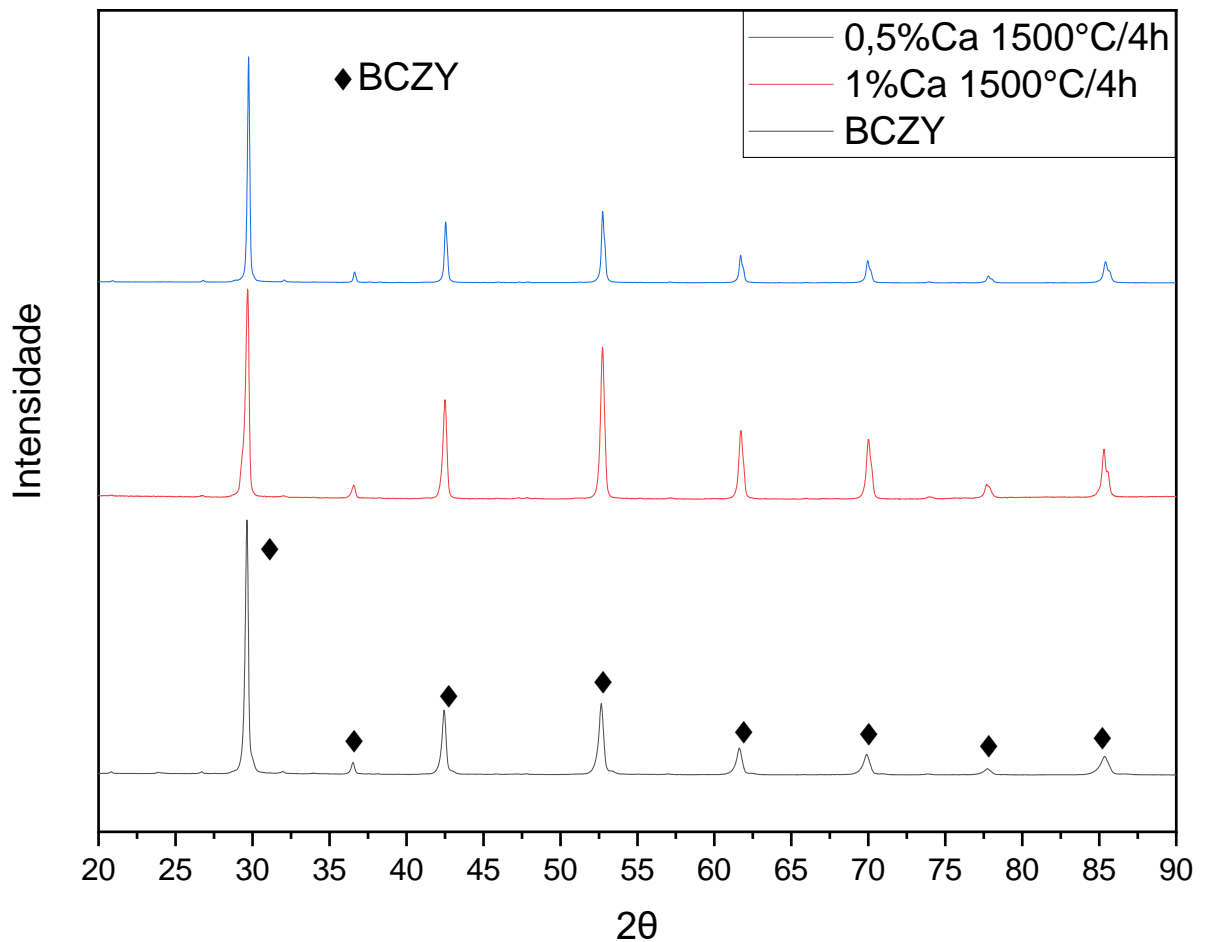


Fonte: O autor

Os difratogramas de raios X das amostras 0,5%Ca e 1%Ca sinterizadas a 1500°C por 4 horas é apresentado na Figura 21, juntamente com o difratograma de uma amostra de BCZY sem dopante.

Observa-se que os picos com maiores intensidades se encontram praticamente nos mesmos ângulos, como os picos nos ângulos 29,6°, 42,4° e 52,6°, indicando que as composições apresentam a mesma estrutura cristalina da perovskita, do BCZY da ficha ICSD-19973.

Figura 21 – Difratogramas de raios X das amostras 0,5%Ca, 1%Ca e BCZY sinterizadas por 1500°C por 4 horas.

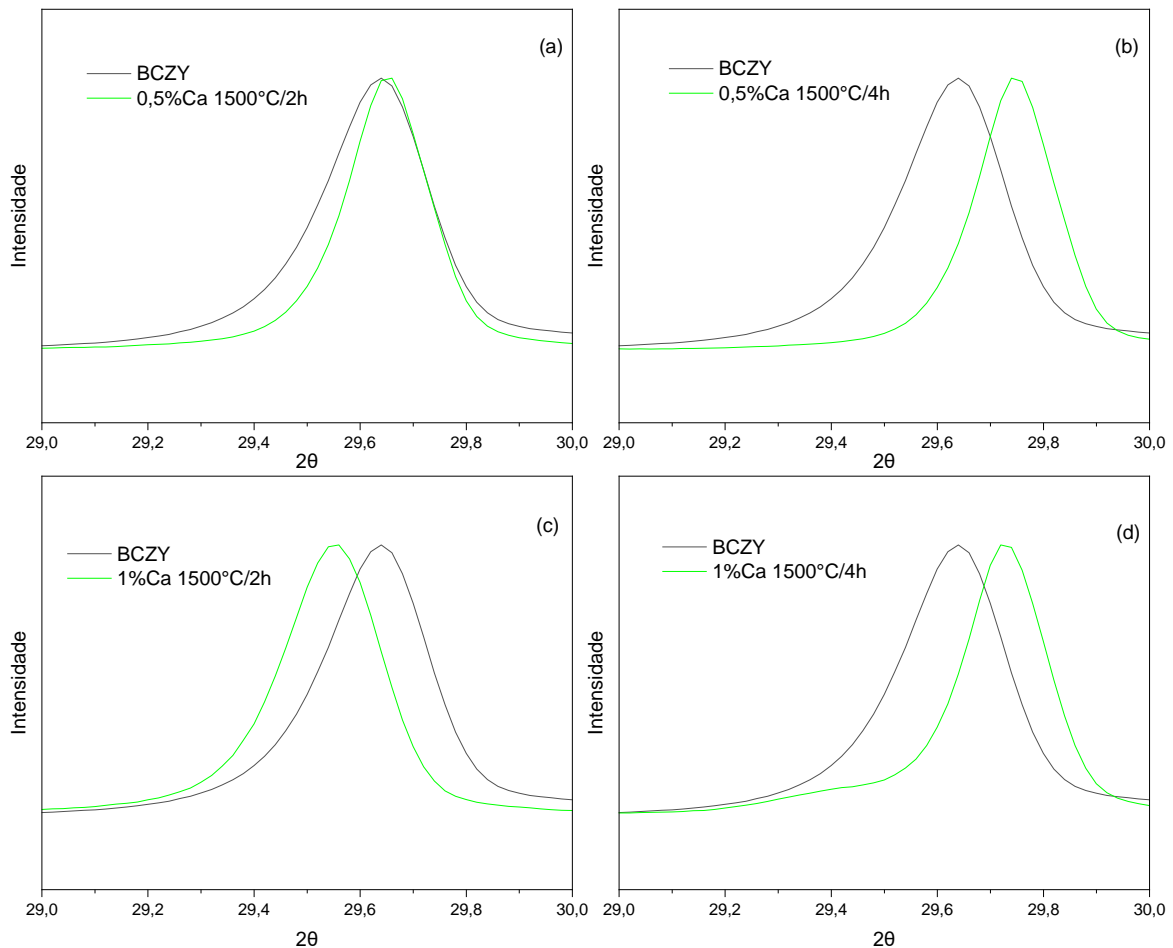


Fonte: O autor

A Figura 22 apresenta a comparação do pico principal (2θ varia de 29,4° a 29,8°) das amostras de BCZY dopadas com Ca com uma amostra de BCZY sem dopagem ($2\theta = 29,6^\circ$). As amostras 1%Ca, sinterizadas por 4h, 0,5%Ca sinterizada por 2h e 0,5%Ca sinterizada por 4h apresentaram o pico deslocado para a direita. Esses deslocamentos podem indicar que o dopante entrou em solução sólida na composição, sem formar segunda fase, mas alterando parâmetros da célula unitária

e modificando o ângulo de difração. A amostra BCZY 1%Ca, sinterizada por 2h, apresentou o pico deslocado para a esquerda, provavelmente causado por um desvio do posicionamento da amostra na execução da análise de difração, porque todos os picos do difratograma apresentaram desvios semelhantes, deslocamentos para a esquerda, ao do pico apresentado na Figura 22.

Figura 22 – Comparação entre o principal pico, do espectro normalizado das amostras dopadas com 0,5%Ca, sinterizadas a 1500°C por (a) 2 e (b) 4 horas, e das amostras dopadas com 1%Ca, sinterizadas a 1500°C por (c) 2 e (d) 4 horas.



Fonte: O autor

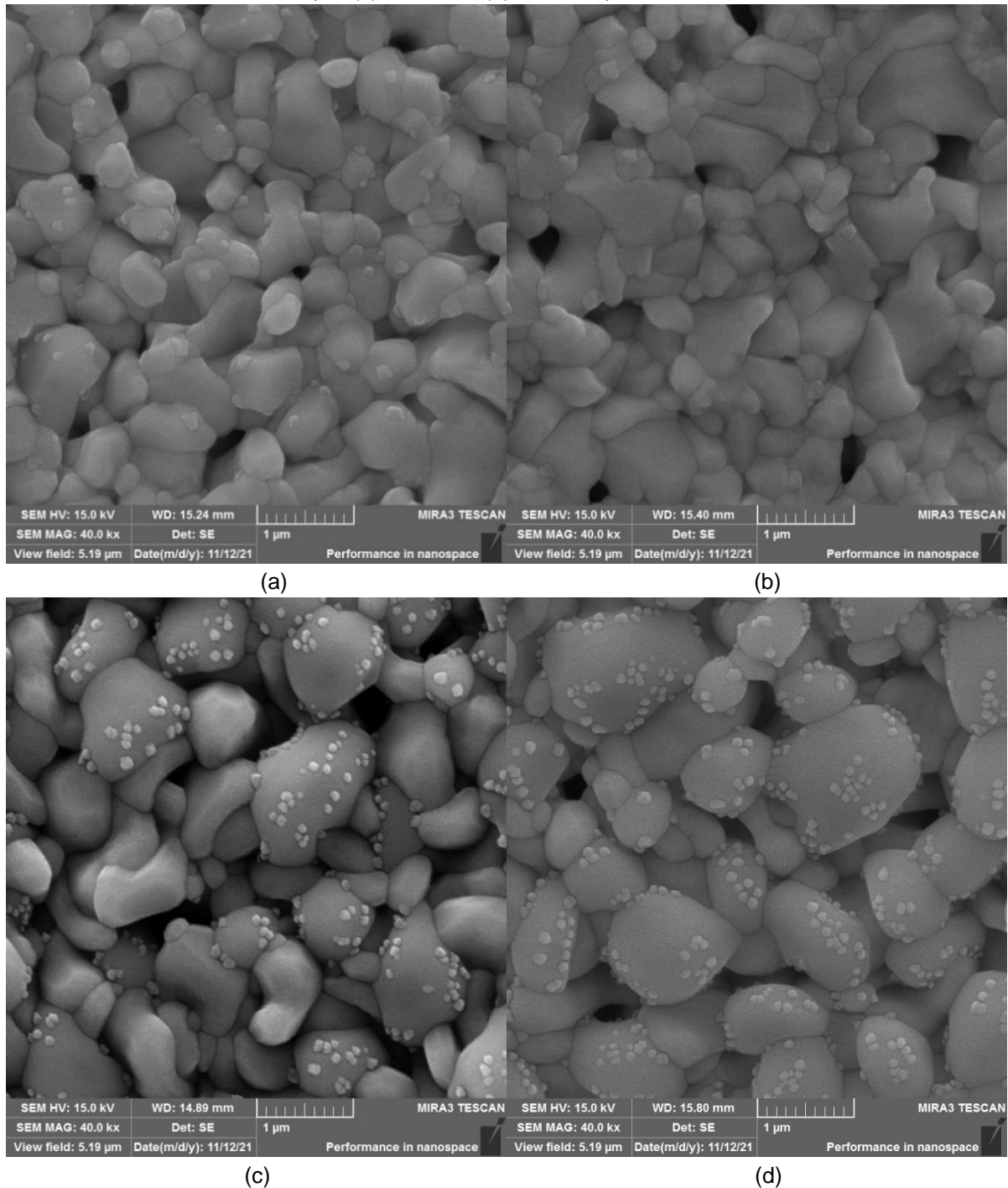
Calculou-se o fator de tolerância de Goldschmidt (88), de acordo com a equação (38). Esse fator é utilizado para comparar compostos que são do tipo ABX_3 , e determinar sua estrutura.

$$t = \frac{(1-x).rBa_{\bar{X}II}^{2+} + (x).M_{\bar{X}II}^{2+} + rO_{\bar{V}I}^{2-}}{\sqrt{2}[0,2.rCe_{\bar{V}I}^{4+} + 0,7.rZr_{\bar{V}I}^{4+} + 0,1.rY_{\bar{V}I}^{3+} + rO_{\bar{V}I}^{2-}]} \quad (38)$$

Onde r equivale o raio dos íons; os algarismos romanos é o número de coordenação; x é a proporção, 0,025 e 0,05, do elemento dopante, Ca ou Sr, da composição analisada. Os valores de raios iônicos utilizados são de acordo com R. D. SHANNON (89). Os valores de tolerância obtidos para composição BCZY sem dopante, e para as composições com 0,5% e 1% em mol de Ca(x=0,025 e 0,05, respectivamente) são: 0,981; 0,979 e 0,977, respectivamente. Os valores de tolerância próximos indicam que as composições apresentam a mesma estrutura cristalina.

A Figura 23 apresenta as micrografias das amostras 0,5%Ca, sinterizadas a 1500°C por (a) 2 horas e (b) 4 horas, e amostras dopadas com 1%Ca, sinterizadas a 1500°C por (c) 2 horas e (d) 4 horas, polidas e atacadas termicamente. Evidencia-se a densificação das amostras, visto a pouca quantidade de poros nas micrografias. Observa-se também, que as amostras dopadas com 0,5%Ca apresentaram microestrutura mais densificada que as amostras de 1% Ca, de acordo com os resultados de densidade e porosidade aparente apresentados na Tabela 3. Observa-se nas amostras com 1%Ca, a presença de partículas bem definidas nos contornos de grão. A DRX desta amostra, apresentado na figura 21, não mostra a formação de uma segunda fase, desta forma, presume-se que estes tenham se formado durante a realização do ataque térmico para revelação dos contornos de grão, uma vez que a exposição da superfície a altas temperaturas pode ter favorecido essa formação.

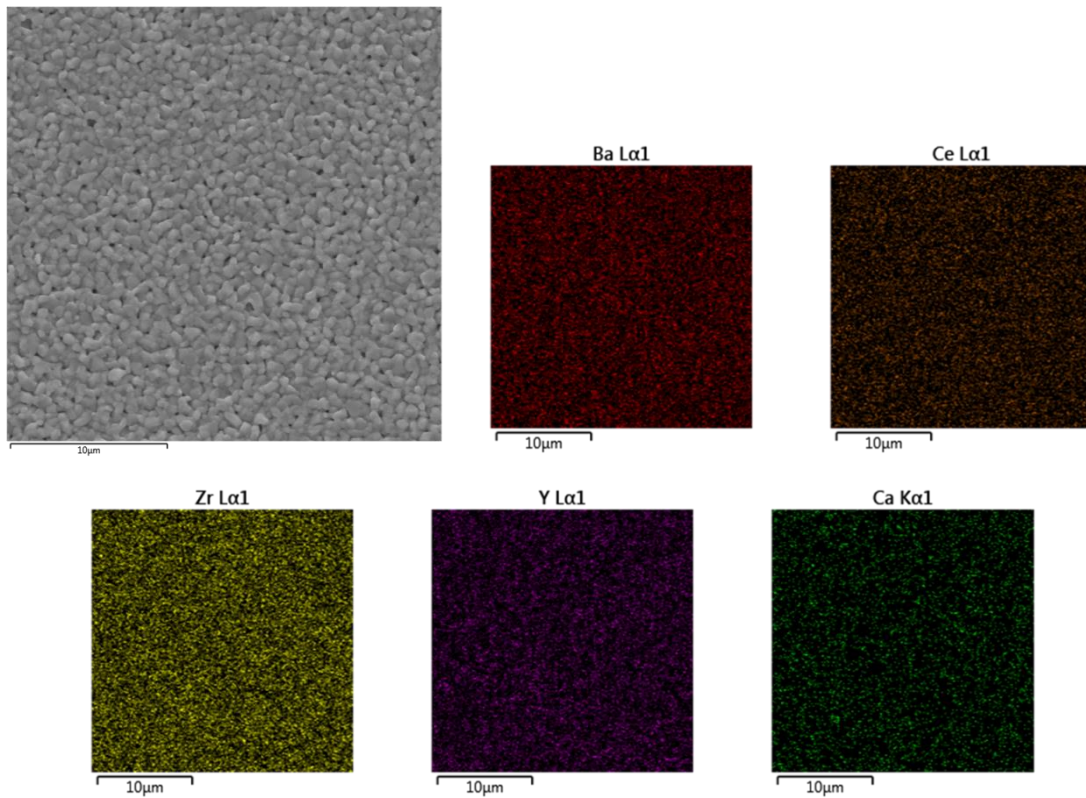
Figura 23 – Micrografias obtidas por MEV das amostras de BCZY dopadas com 0,5% mol de Ca, sinterizadas a 1500°C por (a) 2 horas e (b) 4 horas, e amostras dopadas com 1% mol de Ca, sinterizadas a 1500°C por (c) 2 horas e (d) 4 horas, polidas e atacadas termicamente.



Fonte: o autor.

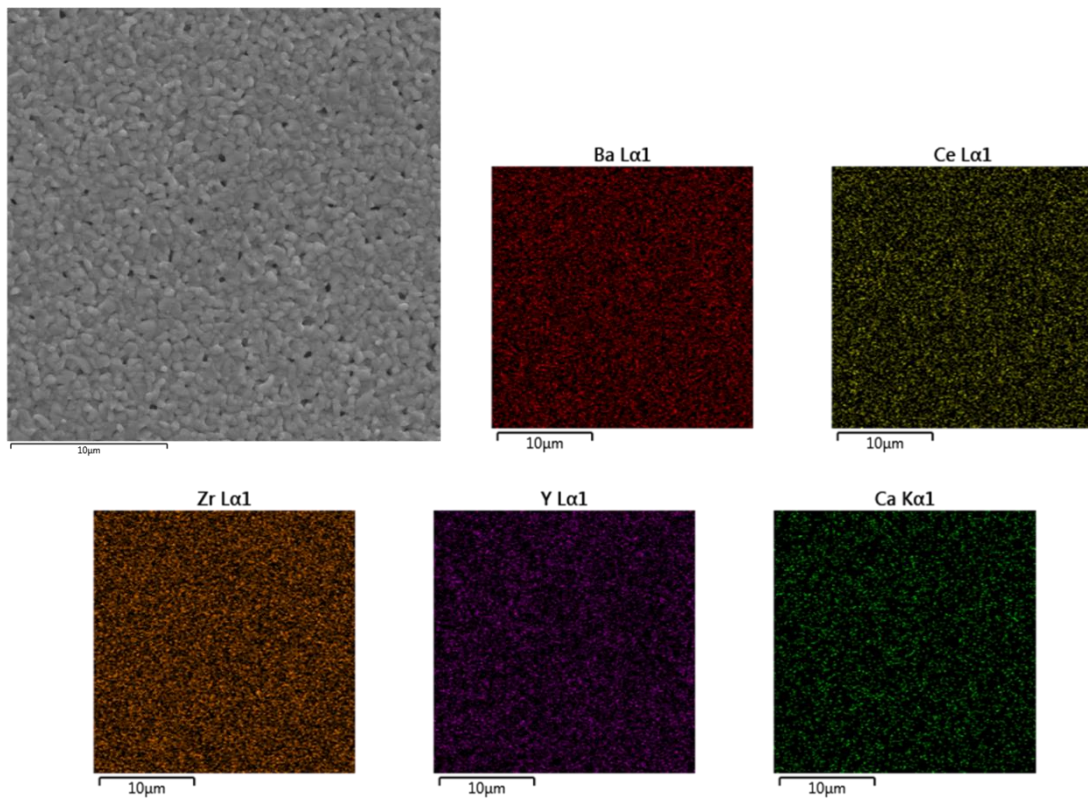
As Figuras 24, 25, 26 e 27 apresentam análises de EDS das amostras dopadas com 0,5% e 1%Ca, sinterizadas a 1500°C por 2 e 4 horas.

Figura 24 – Micrografia da superfície e mapeamento por EDS da composição 0,5%Ca na sinterização 1500°C/2h.



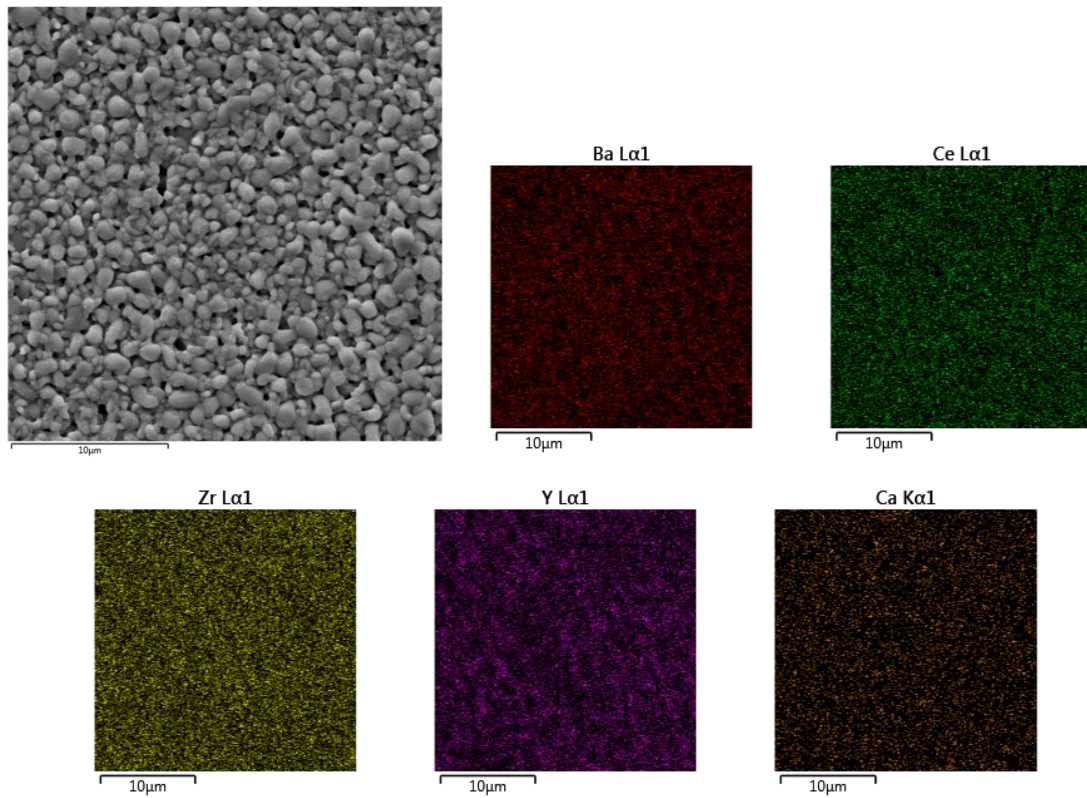
Fonte: o autor.

Figura 25 – Micrografia da superfície e mapeamento por EDS da composição 0,5%Ca na sinterização 1500°C/4h.



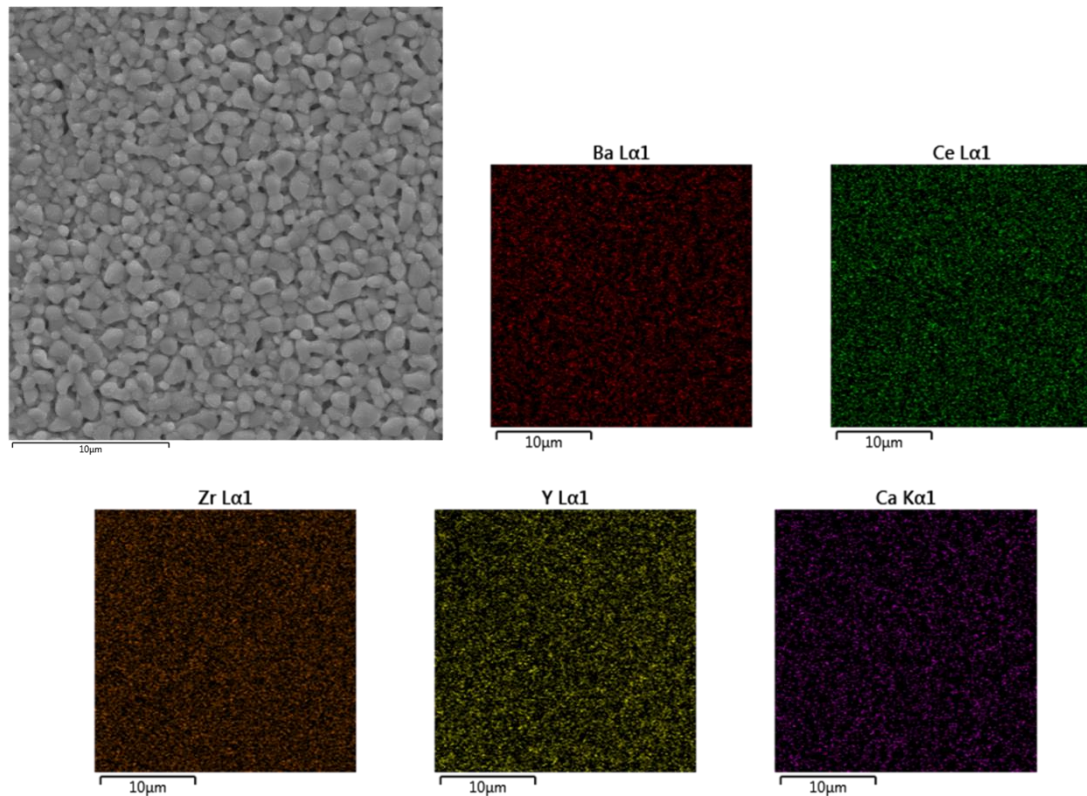
Fonte: o autor

Figura 26 – Micrografia da superfície e mapeamento por EDS da composição 1%Ca na sinterização 1500°C/2h.



Fonte: o autor.

Figura 27 – Micrografia da superfície e mapeamento por EDS da composição 1%Ca na sinterização 1500°C/4h.

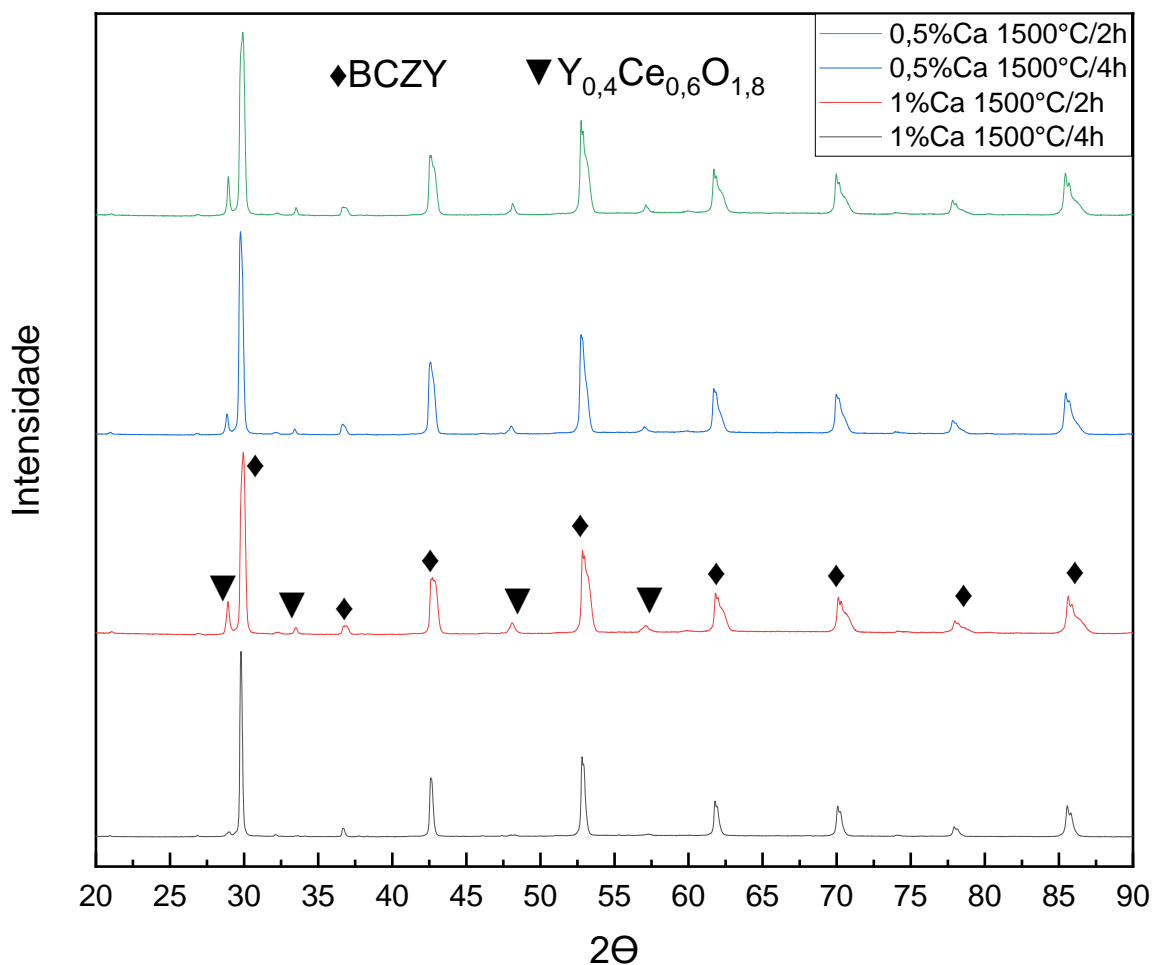


Fonte: o autor.

Observa-se que todas as amostras apresentaram boa dispersão dos elementos na microestrutura, indicando que houve solubilidade dos dopantes e não se formou segunda fase. Nas amostras dopadas com 1%Ca, onde observou-se a formação de partículas na superfície da microestrutura, não foi possível identificar a composição das partículas por este método, devido as dimensões das partículas serem menores que a região afetada pelo feixe de elétrons da varredura eletrônica do equipamento, onde a resposta do sinal abrange toda a região vizinha da partícula, camuflando a resposta de interesse.

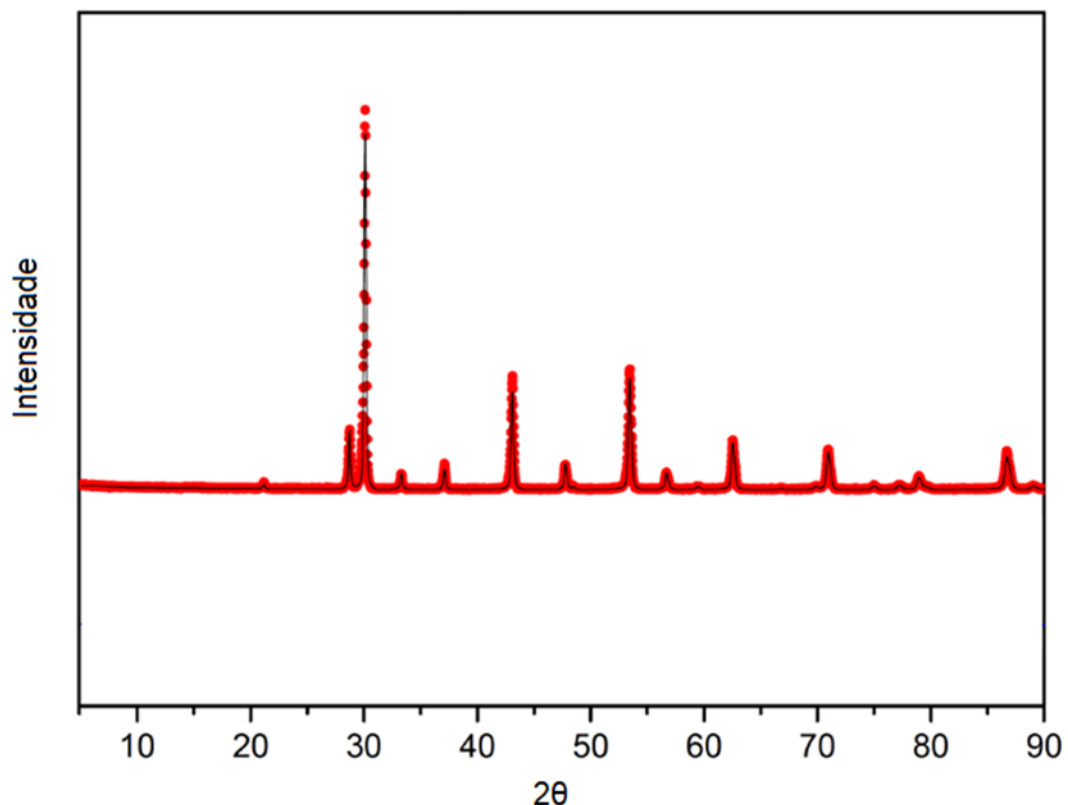
Para determinar a estrutura cristalina das partículas que aparecem na superfície, após o ataque térmico das amostras dopadas com Ca, realizou-se a difração de raios X nas amostras inteiras, sem triturar a amostra, assim as ondas eletromagnéticas foram direcionadas na superfície que foi polida e atacada termicamente. A Figura 28 apresenta o difratograma de raios X das amostras dopadas com Ca, da superfície polida e atacada termicamente.

Figura 28 - Difratograma de raios X, realizada na superfície polida e atacada termicamente, das amostras dopadas com 0,5% e 1%Ca e sinterizadas por 1500°C por 2 e 4 horas.



Observa-se que os picos referentes a estrutura perovskita apresentam-se com alta intensidade, indicando que essa estrutura está presente na amostra. Além desses picos, há a presença de picos com baixa intensidade nos ângulos 29° , 33° , 48° e 57° , indicando a formação de uma segunda fase de $Y_{0,4}Ce_{0,6}O_1$. OUBA, A. K. O. et al (82), ao analisar uma composição de BCZY dopado com 4%mol de ZnO, sinterizado a $1400^\circ\text{C}/4\text{h}$, apresentou um difratograma de raios X (Figura 29) com padrões de picos muito semelhantes aos da Figura 28, indicando que houve a formação da fase de $Ba_1Ce_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-\delta}$, além de picos menores correspondendo a fase de $Y_{0,4}Ce_{0,6}O_{1,8}$, ficha ICSD-028810, que possui uma estrutura cúbica do tipo fluorita. Essa segunda fase se formou da segregação dos elementos Y, Ce e O da fase BCZY.

Figura 29 – Difratograma de raios X de amostra de BCZY dopado com 4%mol de ZnO, sinterizado a $1400^\circ\text{C}/4\text{h}$.



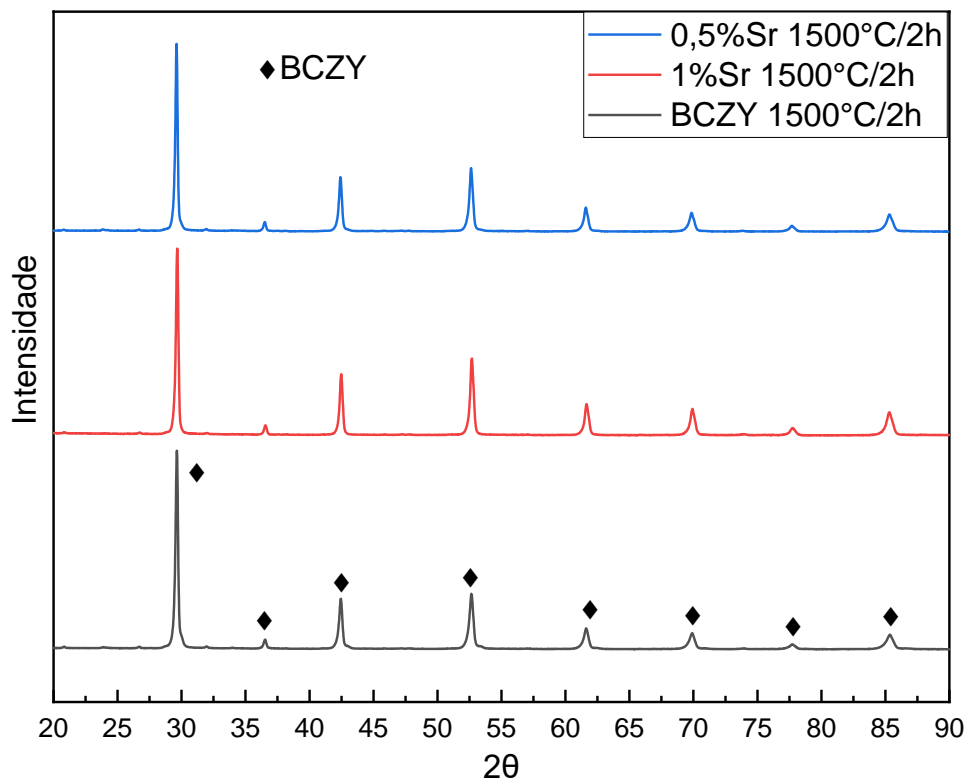
Fonte: Adaptado de OUBA, A. K. O. et al. **Processing and Application of Ceramics** (82).

5.2.3 Caracterização por DRX e MEV das amostras dopadas com Sr

Os difratogramas das amostras dopadas com Sr são apresentados na Figura 30, para as amostras 0,5%Sr e 1%Sr sinterizadas a 1500°C por 2 horas, e Figura 31

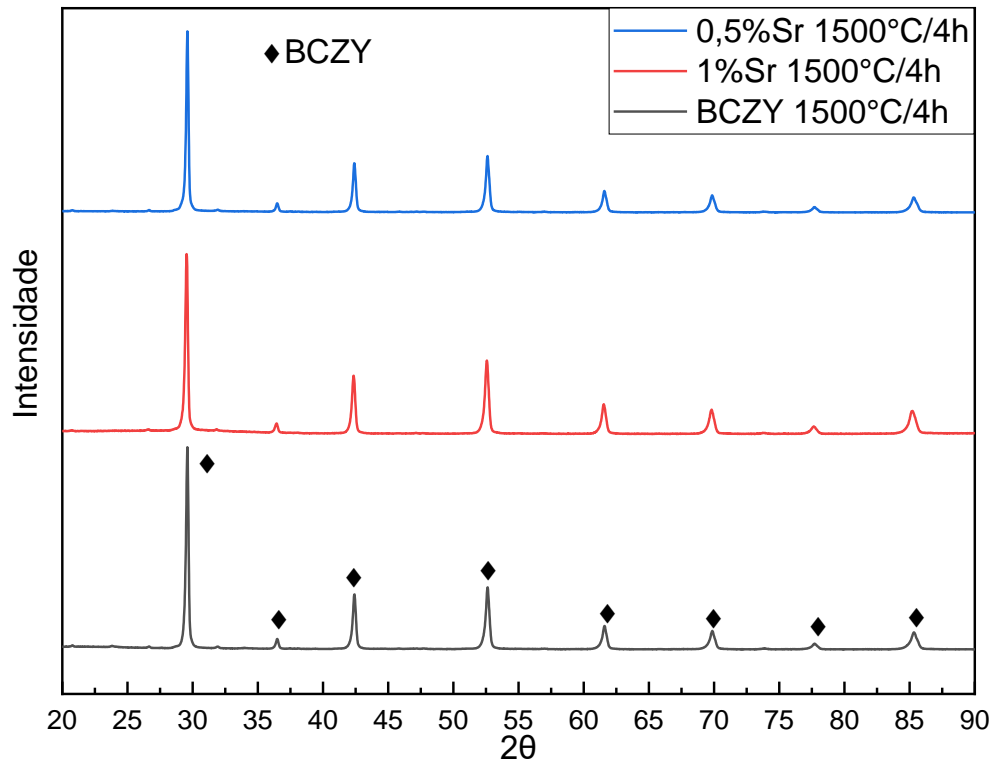
para as amostras 0,5%Ca e 1%Sr, sinterizadas a 1500°C por 4 horas. Observa-se que, os picos e as intensidades são semelhantes entre as amostras dopadas com Sr e a amostra sem dopagem, onde os picos das diferentes amostras estão localizados praticamente nos mesmos ângulos, com os ângulos mais representativos de 29,6°, 42,4° e 52,6°. Esse comportamento se repete, tanto para as amostras sinterizadas por 1500°C por 4 horas quanto para as sinterizadas a 1500°C por 2 horas, indicando que houve solução sólida e formação de fase da perovskita, de acordo com a ficha ICSD-19973.

Figura 30 – Difratoograma de raios X das amostras 0,5%Sr, 1%Sr e BCZY sinterizadas por 1500°C por 2 horas.



Fonte: O autor.

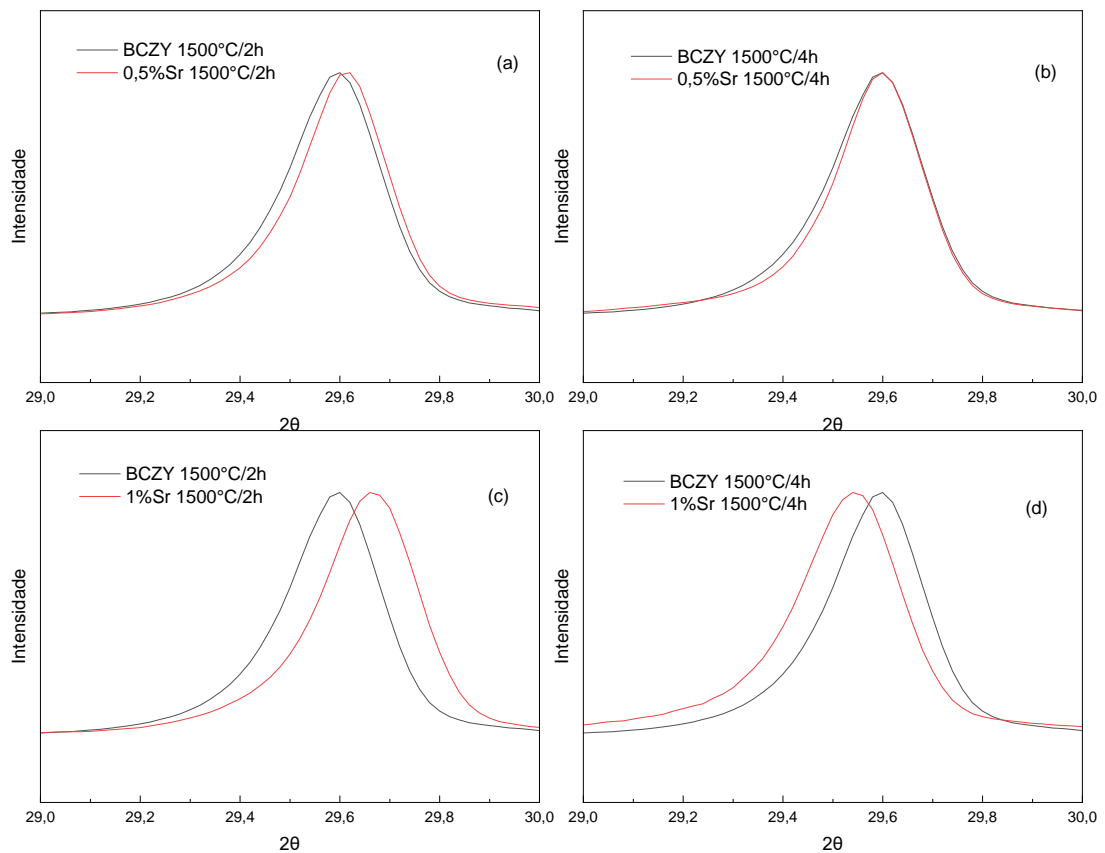
Figura 31 – Difratoograma de raios X das amostras 0,5%Sr, 1%Sr e BCZY sinterizadas por 1500°C por 4 horas.



Fonte: O autor.

A Figura 32 apresenta a região aproximada do principal pico dos difratogramas apresentados nas Figuras 30 e 31. Nota-se que houve pequenos deslocamentos da intensidade máxima do pico de difração entre a amostra sem dopagem em relação as amostras dopadas, esse deslocamento é um indicativo que o Sr entrou em solução sólida, sendo que esse deslocamento foi mais intenso para as amostras com 1%Sr, visto que a maior quantidade de dopante causa maiores mudanças nos parâmetros da célula unitária, conseqüentemente maiores deslocamentos dos ângulos dos picos da refração. A Figura 32(d), apresenta o deslocamento do pico para esquerda, provavelmente causado por um desvio de posicionamento da amostra na análise do DRX, visto que todos os picos estão deslocados para esquerda, de forma semelhante a apresentada pelo pico principal.

Figura 32 – Comparação entre o principal pico, do espectro normalizado das amostras dopadas com 0,5%Sr, sinterizadas a 1500°C por (a) 2 e (b) 4 horas e das amostras dopadas com 1%Sr, sinterizadas a 1500°C por (c) 2 e (d) 4 horas.

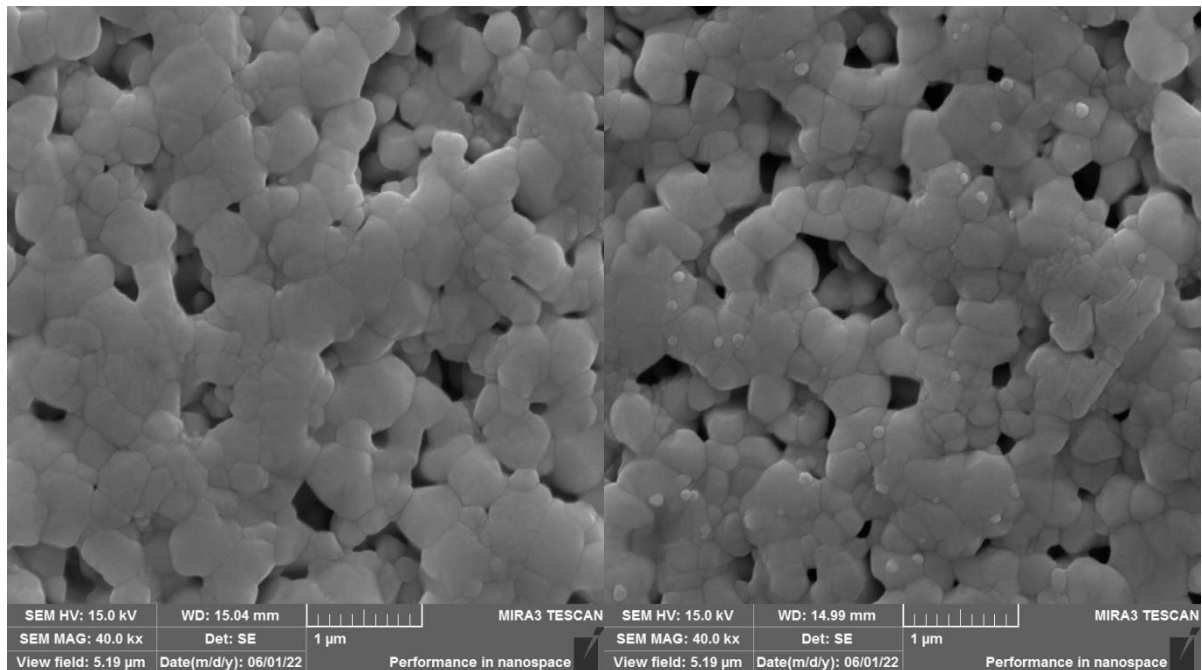


Fonte: O autor.

Calculou-se os valores de tolerância de Goldschmidt, de acordo com a equação (38), para a composição BCZY sem dopante, e para as composições com 0,5% e 1% em mol de Sr ($x=0,025$ e $0,05$, respectivamente). Os valores são: 0,981; 0,980 e 0,979, respectivamente. Os valores de tolerância próximos indicam que as composições apresentam a mesma estrutura cristalina.

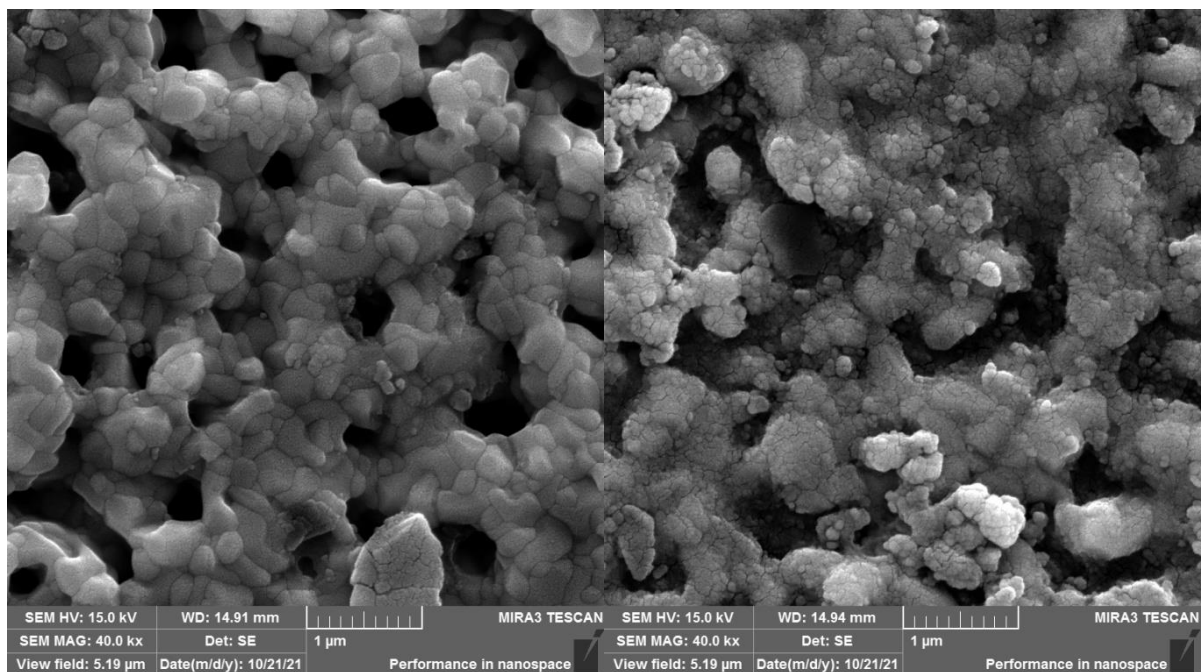
A Figura 33 apresenta as micrografias das amostras dopadas com 0,5%Sr, sinterizadas a 1500°C por (a) 2 e (b) 4 horas e dopadas com 1%Sr, sinterizadas a 1500°C por (c) 2 e (d) 4 horas, polidas e atacadas termicamente. Observa-se que a dopagem com Sr não contribui para a densificação das amostras, evidenciado pela grande quantidade de poros na microestrutura, como pode ser comprovado pelos resultados de porosidade apresentados na Tabela 3. O tempo de sinterização não influenciou no tamanho de grão das amostras, visto que os grãos apresentam o mesmo tamanho médio comparando-se os diferentes tempos.

Figura 33 – Micrografias obtidas por MEV das amostras de BCZY dopadas com 0,5% mol de Sr, sinterizadas a 1500°C por (a) 2 horas e (b) 4 horas, e amostras dopadas com 1%mol de Sr, sinterizadas a 1500°C por (c) 2 horas e (d) 4 horas, polidas e atacadas termicamente.



(a)

(b)



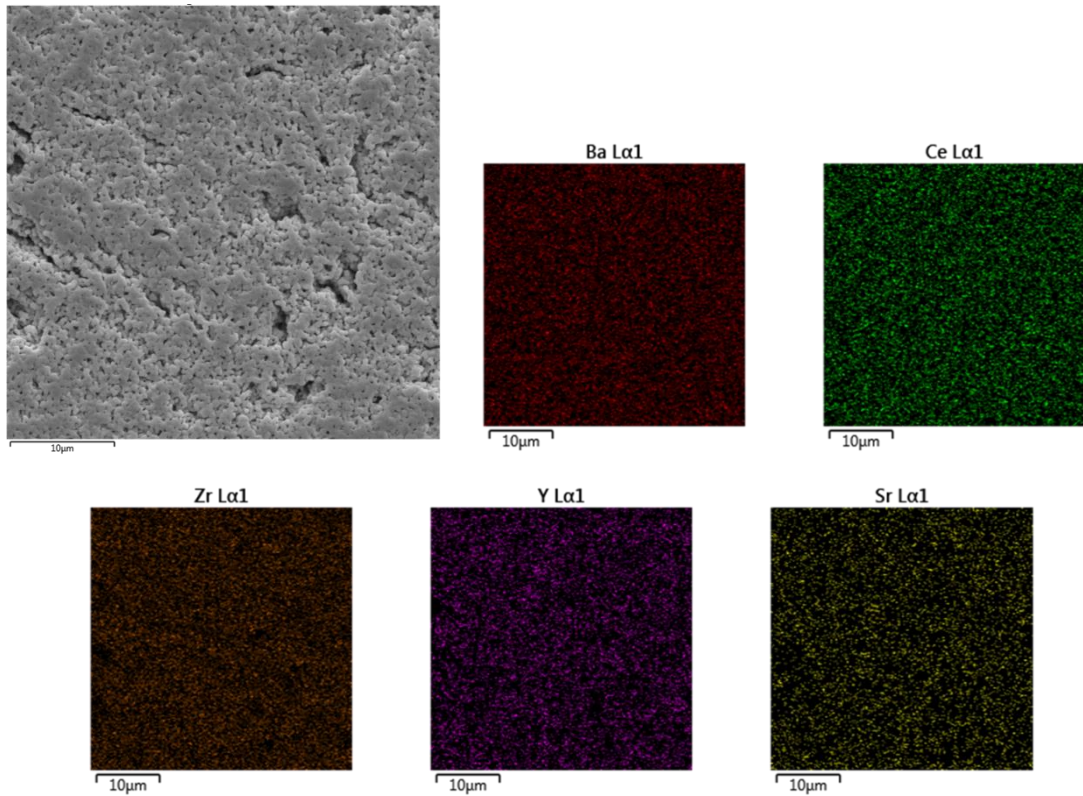
(c)

(d)

Fonte: o autor.

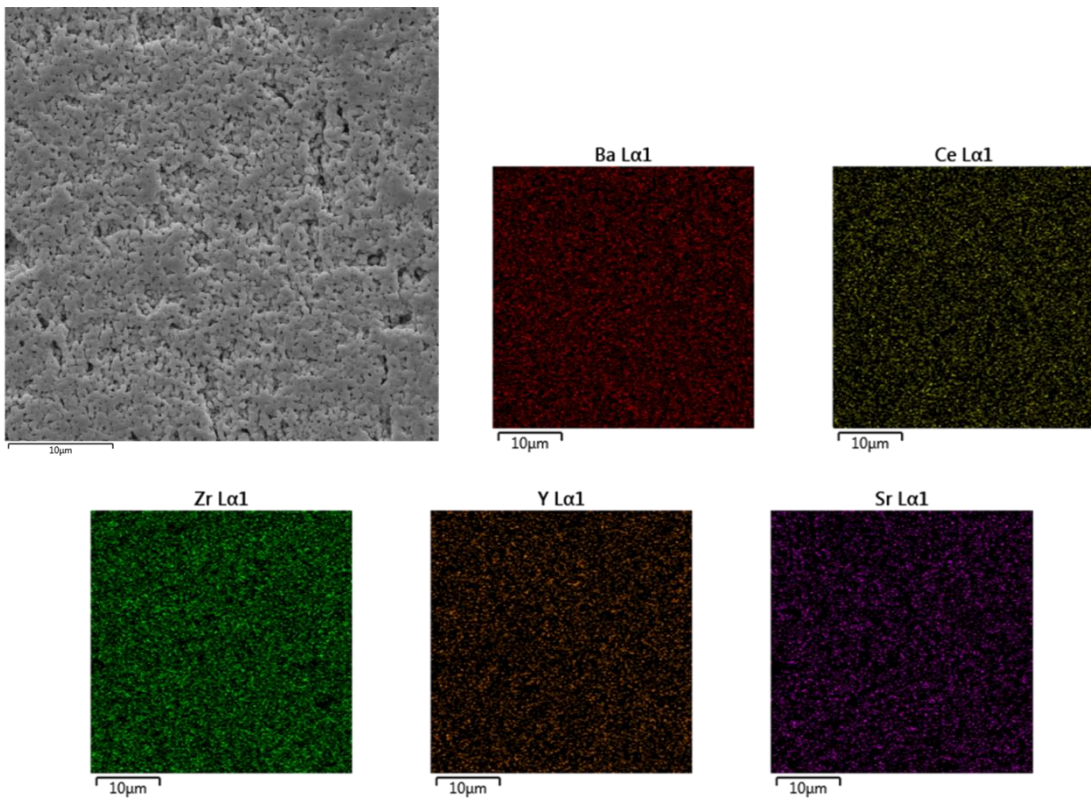
As Figuras 34, 35, 36 e 37 apresentam análises de EDS das amostras dopadas com 0,5% e 1%Sr, sinterizadas a 1500°C por 2 e 4 horas.

Figura 34 – Micrografia da superfície e mapeamento por EDS da composição 0,5%Sr na sinterização 1500°C/2h.



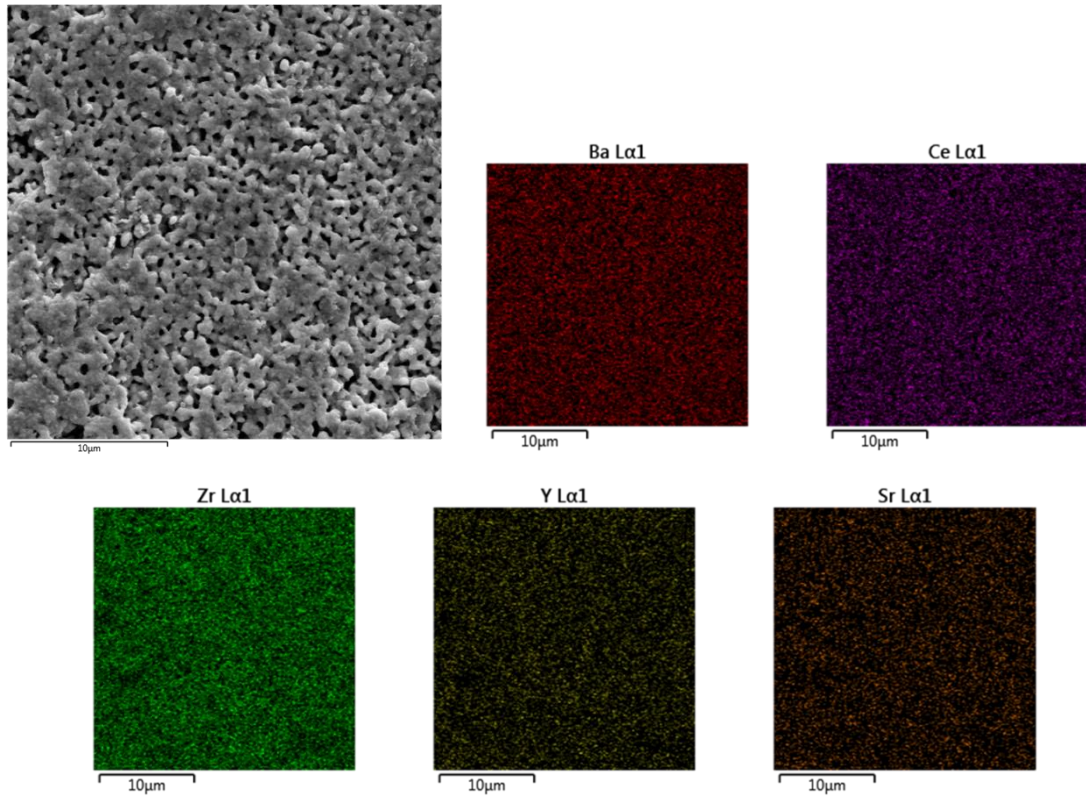
Fonte: o autor.

Figura 35 – Micrografia da superfície e mapeamento por EDS da composição 0,5%Sr na sinterização 1500°C/4h.



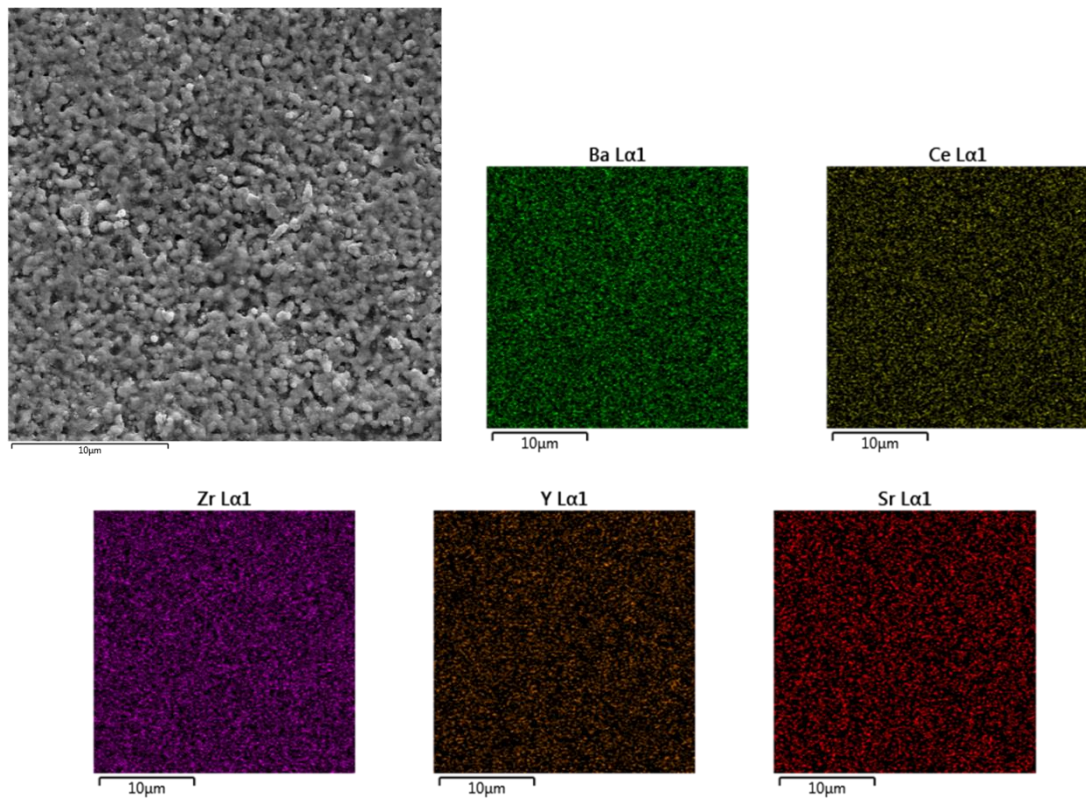
Fonte: o autor.

Figura 36 – Micrografia da superfície e mapeamento por EDS da composição 1%Sr na sinterização 1500°C/2h.



Fonte: o autor.

Figura 37 – Micrografia da superfície e mapeamento por EDS da composição 1%Sr na sinterização 1500°C/4h.



Fonte: o autor.

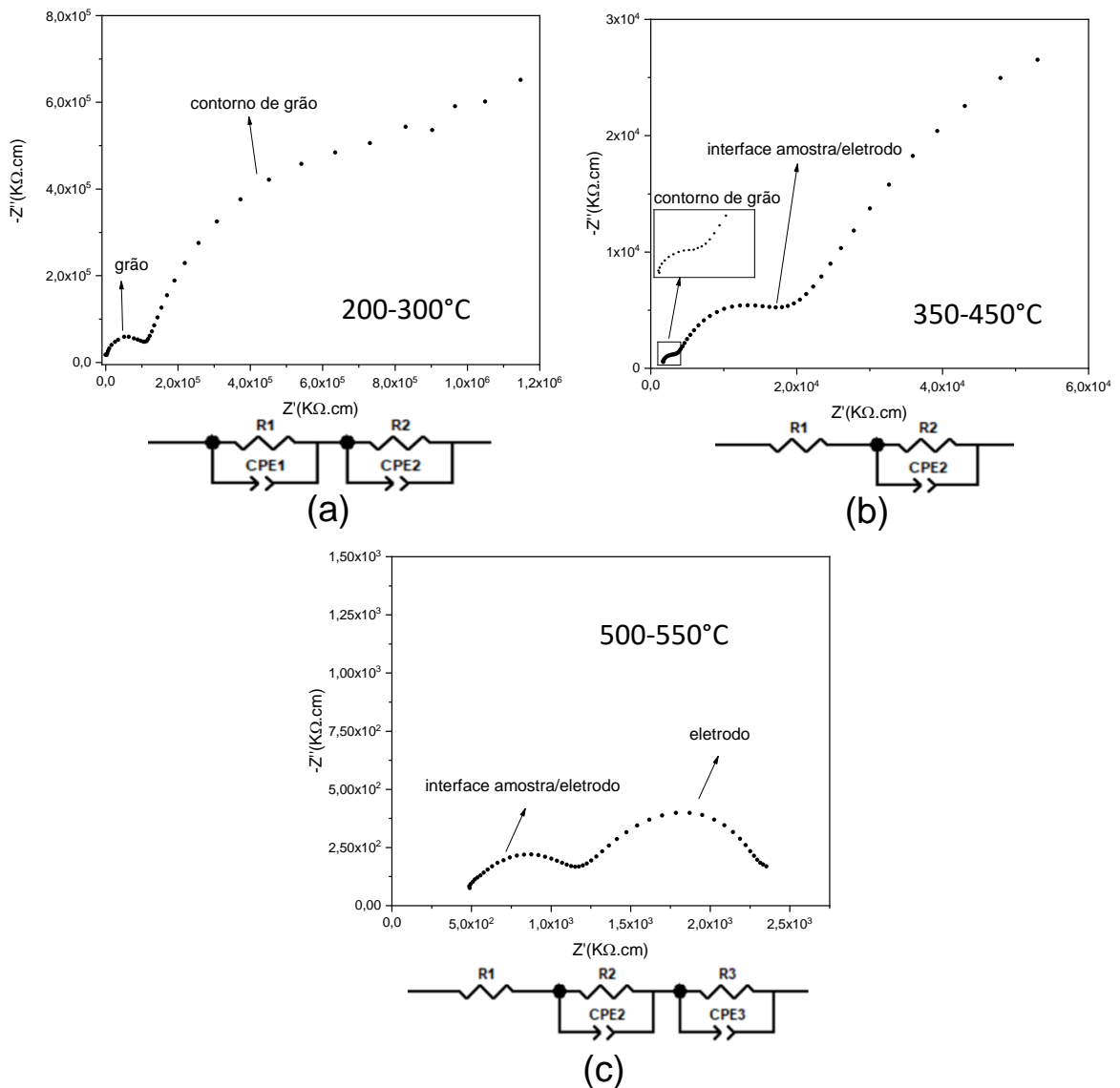
Observa-se que todas as amostras apresentaram boa dispersão dos elementos na microestrutura, indicando que houve solubilidade dos dopantes e não se formou segunda fase.

5.2.4 Espectroscopia de Impedância

A partir dos resultados obtidos com as medidas de densidade aparente, decidiu-se realizar a caracterização elétrica apenas nas amostras dopadas com Ca, pois estas apresentaram alta densificação e baixos valores de porosidade aparente, menos de 2%.

Obteve-se três tipos diferentes do diagrama de Nyquist para as composições analisadas, baseados nos espectros referentes à composição 1% mol de Ca sinterizada a 1500°C/2h, como mostrados na Figura 38, com os respectivos circuitos equivalentes adotados para os cálculos. Para fazer o *fit* correto dos dados e levar em consideração a contribuição das interações dos dipolos para condução a introdução de um CPE foi necessária. Os diferentes diagramas foram obtidos devido a variação de temperatura durante as medidas, onde o arco equivalente ao comportamento do grão só é perceptível, nas frequências utilizadas nesse ensaio, em menores temperaturas. O diagrama da Figura 38(a) foi obtido na temperatura de 200°C e utilizou-se um circuito formado por dois componentes R/CPE. O diagrama da Figura 38(b) foi obtido em 350°C e utilizou-se um circuito formado por um componente R e R/CPE. E o diagrama da Figura 38(c) foi obtido em 550°C e utilizou-se um circuito formado por um componente R e dois R/CPE.

Figura 38 – Espectros de impedância encontrados e circuitos equivalentes definidos respectivos. Espectros para temperatura de 200 a 300°C (a), 350 a 450°C (b) e 500 a 550°C (c).



Fonte: o autor.

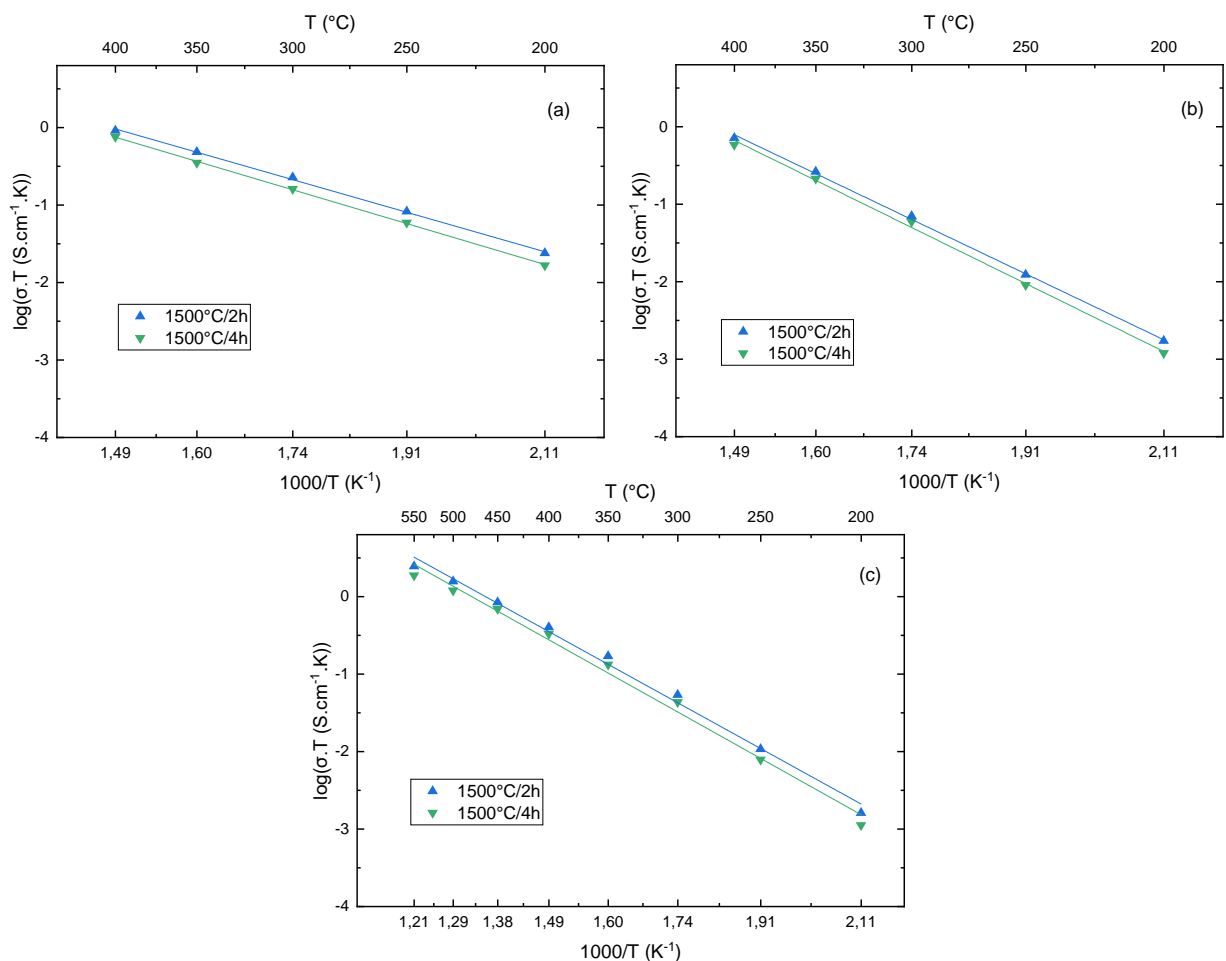
De modo geral, para esses compostos, nas temperaturas mais altas empregadas no ensaio (500 e 550°C) os espectros apresentaram dois semicírculos, como na Figura 38(c). Baseado nos resultados de capacitância, pode-se relacionar o primeiro semicírculo à interface eletrodo/amostra (valores entre 10^{-8} F e 10^{-9} F) e o segundo semicírculo (valores entre 10^{-5} F e 10^{-6} F) ao eletrodo. Devido ao equipamento utilizado atingir a frequência máxima de 1MHz, não foi possível medir a capacitância do grão em maiores temperaturas, visto que sua contribuição ocorre em altas frequências (entre 1×10^7 Hz e 1×10^5 Hz). Algumas amostras, como a exemplificada, em menor temperatura (200°C e 250°C) mostram o semicírculo

referente à resposta do grão e parte do contorno de grão, como mostra a Figura 38(a). Temperaturas entre 300°C e 450°C apresentam espectros referentes ao comportamento elétrico do contorno de grão, arcos que representam a interface eletrodo/amostra e parte do arco que representa o eletrodo, como na Figura 38(b) (57).

A Figura 39 apresenta os diagramas de Arrhenius da condutividade elétrica em função da temperatura para a composição 0,5% Ca, sinterizadas a 1500°C por 2 e 4 horas, analisadas por impedância em atmosfera de ar sintético úmido.

A faixa de frequência disponível para espectroscopia de impedância não foi ampla o suficiente para definir os arcos de grão e contorno de grão em temperaturas maiores, 450°C a 550°C, por isso só se obteve cinco pontos específicos referentes a grão e contorno de grão. Observa-se que as curvas apresentaram pontos muito aproximados independentemente do método aplicado para a composição, indicando que o tempo de sinterização não altera as propriedades da composição

Figura 39 - Diagramas de Arrhenius da condutividade elétrica em função da temperatura para o (a) grão, (b) contorno de grão e (c) total das amostras de 0,5% mol de Ca sinterizadas a 1500 °C por 2 e 4 horas, analisadas em atmosfera de ar sintético úmido.

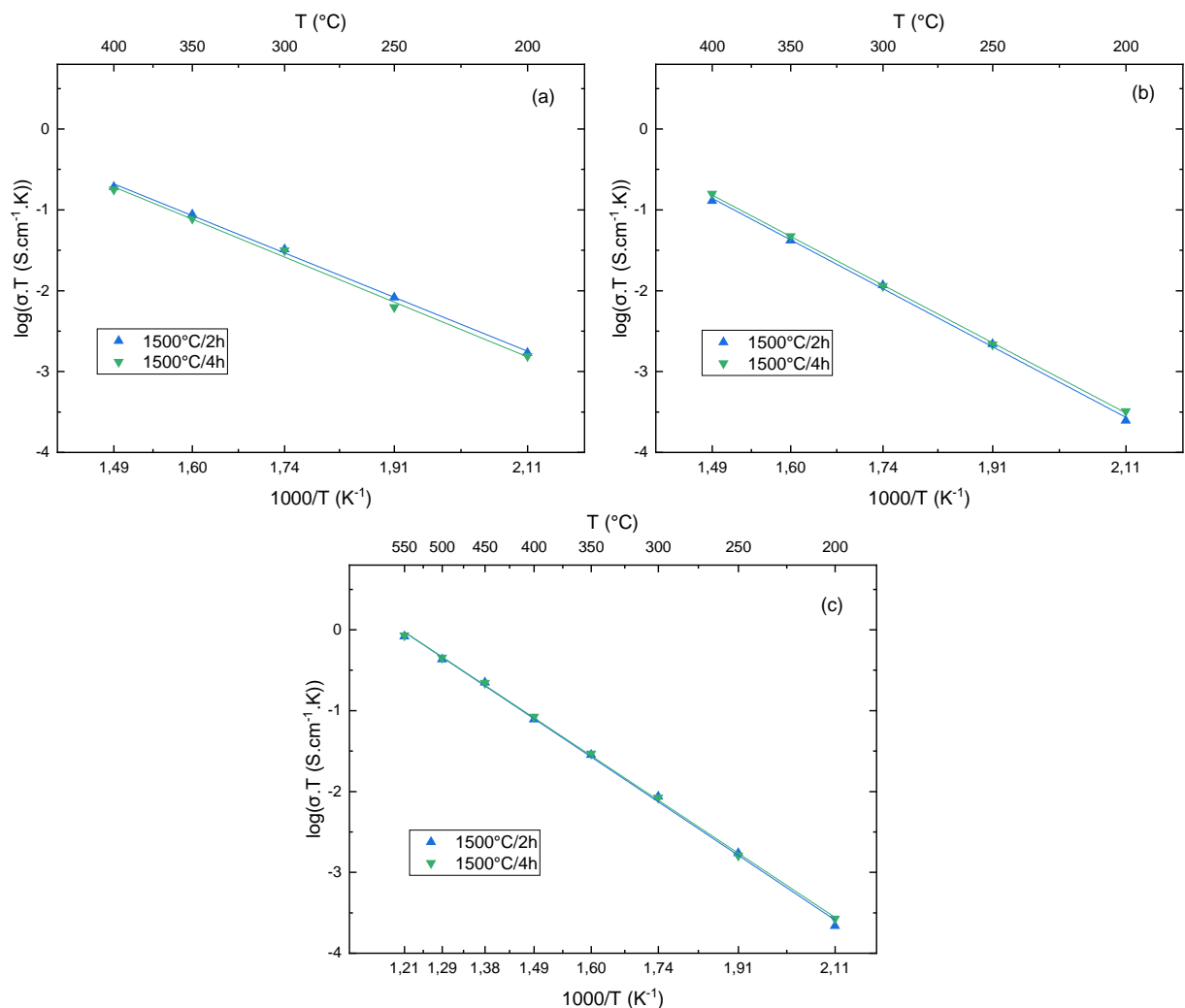


Fonte: o autor.

A Figura 40 apresenta os diagramas de Arrhenius da condutividade elétrica em função da temperatura para a composição 1% em mol de Ca, sinterizadas a 1500°C por 2 e 4 horas, analisadas por impedância em atmosfera de ar sintético úmido.

Na Figura 40(a) e (b), obteve-se apenas cinco pontos para a amostra, devido a faixa de frequência não ter sido ampla o suficiente para definir os arcos referentes a grão e contorno de grão em maiores temperaturas (450°C, 500°C e 550°C). Observe-se que as curvas apresentaram pontos muito aproximados independentemente do método aplicado para a composição, tanto o tempo de sinterização não alteraram as propriedades elétricas da composição.

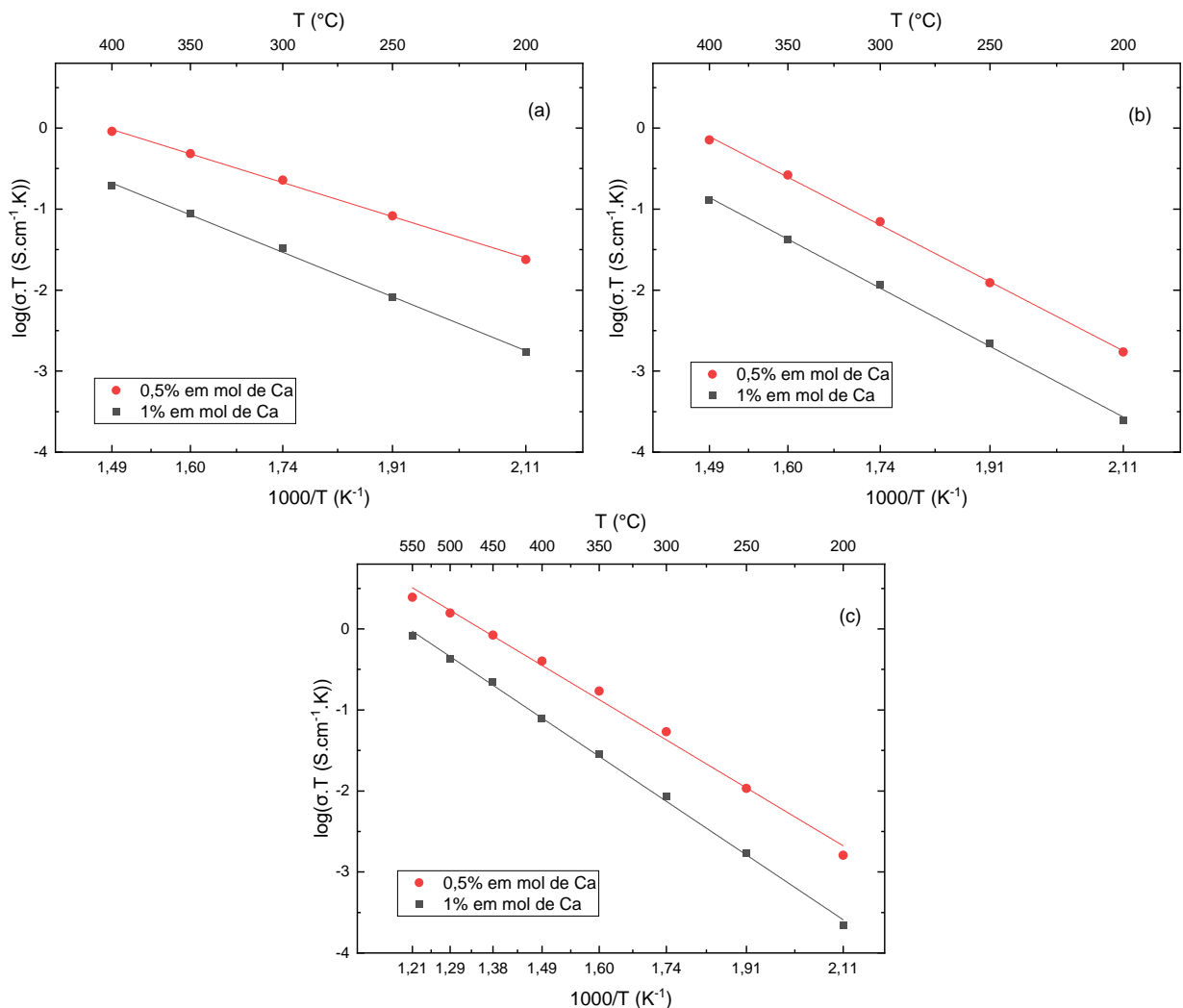
Figura 40 - Diagramas de Arrhenius da condutividade elétrica em função da temperatura para o (a) grão, (b) contorno de grão e (c) total das amostras de 1% em mol de Ca sinterizadas a 1500 °C por 2 e 4 horas, analisadas em atmosfera de ar sintético úmido.



Fonte: o autor

A Figura 41 apresenta os diagramas de Arrhenius da condutividade elétrica em função da temperatura comparando as curvas das composições 0,5% e 1% em mol de Ca, sinterizadas por 1500°C por 2 horas, analisadas por impedância em atmosfera de ar sintético úmido. A Tabela 4 apresenta os valores de condutividade, energias de ativação do grão, contorno de grão e total das amostras dopadas com Ca, sinterizadas a 1500°C por 2 horas e 4 horas, em atmosfera de ar sintético úmido. Os dados de condutividade elétrica são na temperatura de 550°C e as energias de ativação foram calculadas na faixa de 200°C a 550°C.

Figura 41 – Diagramas de Arrhenius da condutividade elétrica em função da temperatura para o (a) grão, (b) contorno de grão e (c) total das amostras de 0,5% e 1% em mol de Ca sinterizadas a 1500°C por 2h, analisadas em atmosfera de ar sintético úmido.



Fonte: o autor.

Tabela 4 - Valores de condutividade elétricas e energias de ativação em atmosfera de ar sintético úmido.

Amostra	Sinterização	Atmosfera	σ (S.cm ⁻¹) (550°C)	E _{a,g} (eV)	E _{a,cg} (eV)	E _{a,t} (eV) (200-550°C)
0,5%Ca	1500°C/2h	Úmida	2,98.10 ⁻³	0,50	0,84	0,70
0,5%Ca	1500°C/4h	Úmida	2,28.10 ⁻³	0,52	0,86	0,71
1%Ca	1500°C/2h	Úmida	1,00.10 ⁻³	0,65	0,83	0,79
1%Ca	1500°C/4h	Úmida	1,03.10 ⁻³	0,66	0,85	0,78

Fonte: o autor.

A Figura 41 mostra que a composição de 0,5%Ca apresentou maior condutividade elétrica que a com 1%. Observa-se nas curvas para grão, Figura 41(a), que a inclinação da reta em relação ao eixo da temperatura da composição com menor teor de cálcio é menor, fazendo com que a energia de ativação para o grão seja menor, como evidenciado na Tabela 4. As curvas para contorno de grão, Figura 41(b), apresentaram praticamente a mesma inclinação, conseqüentemente apresentaram valores muito próximos para a energia de ativação para contorno de grão. A inclinação da curva da composição com 0,5% Ca, para a condutividade total, é levemente menor, isso se deve a contribuição do grão, que apresenta menor valor de energia de ativação, e conseqüentemente vai atribuir um menor valor de energia de ativação total, sendo de 0,70 eV para a composição de 0,5% em mol de Ca e 0,79 eV para 1% em mol de Ca.

As amostras dopadas com 1%Ca apresentaram valores de condutividade em cerca de 10⁻³ S.cm⁻¹, e apresentaram maiores valores de energia de ativação para o grão, em média de 0,65 eV. As amostras dopadas com 0,5%Ca apresentaram maiores condutividades se comparadas à composição com maior teor de Ca, com condutividade em cerca de 2,8.10⁻³ S.cm⁻¹ e apresentaram menores valores de energia de ativação para o grão, em cerca de 0,50 eV.

Em geral, a E_a para condutividade protônica do BCZY é de 0,4-0,6 eV [18,29]; acima disso, espera-se que ocorra uma contribuição da condutividade iônica e, portanto, mais dependente da temperatura, uma vez que maiores níveis de energia são necessários para promover a condução dos íons oxigênio do que para os prótons.

As amostras dopadas com 0,5% em mol de Ca apresentam valores de energia de ativação para o grão compatíveis para condutividade protônica do BCZY, cerca de

0,50 eV, porém a energia de ativação para o contorno de grão é cerca de 0,82 eV, o que acaba dificultando o movimento dos prótons pelo contorno de grão.

A Tabela 5 apresenta valores de condutividade elétrica e energias de ativação de amostras desenvolvidas neste trabalho e de outras amostras, com composições e rotas de processamento semelhantes encontrados na literatura.

Tabela 5 – Comparação de valores de condutividade e energia de ativação obtidos neste trabalho e na literatura.

Amostra	Atmosfera	Sinterização	σ (S.cm ⁻¹)	E _{a,g} (eV)	E _{a,cg}	E _{a,t}	Ref.
0,5%Ca	Úmida	1500°C/2h	2,98.10 ⁻³	0,50	0,84	0,70	Este trabalho
0,5%Ca	Úmida	1500°C/4h	2,28.10 ⁻³	0,52	0,86	0,71	Este trabalho
1%Ca	Úmida	1500°C/2h	1,00.10 ⁻³	0,65	0,83	0,79	Este trabalho
1%Ca	Úmida	1500°C/4h	1,03.10 ⁻³	0,66	0,85	0,78	Este trabalho
BCZY 4%mol ZnO	Úmida	1500°C/4h	0,75.10 ⁻³	0,45	0,97	0,93	(83)
BCZYN2(2%mol NiO)	Úmida	1300°C/4h	1,17.10 ⁻³	0,51	1,01	0,96	(84)
BCZYZ2(2%mol ZnO)	Úmida	1400°C/4h	1,20.10 ⁻³	0,47	1,00	0,95	(84)
BCZY (1%peso NiO)	Úmida	1500°C/4h	2,08.10 ⁻³	0,59	0,64		(81)
BCZY(26)	Úmida	1400°C/10h	17,9.10 ⁻³	0,45	0,73	0,66	(85)
BCZY	Úmida	1700°C/6h	2,50.10 ⁻³	0,48	0,53		(86)
BCZY 2%Co	Úmida	1450°C/6h	1,81.10 ⁻³	0,52	0,54		(86)
BCZY 1%Ni	Úmida	1450°C/6h	4,46.10 ⁻³	0,46	0,62		(86)
BCZY27-4s	Seca	1400°C/4h	2,37.10 ⁻³	0,47	0,72	0,74	(82)

Fonte: o autor

Observa-se que a composição desenvolvida neste trabalho, BCZY com 0,5% em mol de Ca apresenta valores de energia de ativação semelhantes à outros trabalhos, como no caso do BCZY dopado com 4% em mol de ZnO, encontrado por SILVA, J. O.(83) com energia de ativação de grão, contorno de grão e total sendo, respectivamente, 0,45 eV; 0,97 eV e 0,93 eV. No BCZY dopado com 2% em mol de

NiO, foi encontrado por HAGY, L. da S.(84), energia de ativação de grão, contorno de grão e total sendo, respectivamente, 0,51 eV; 1,01 eV e 0,96 eV. E no BCZY27, foi encontrado por OUBA et al.(82), energia de ativação de grão, contorno de grão e total sendo, respectivamente, 0,47 eV; 0,72 eV e 0,74 eV. Em termos de condutividade, a amostra desenvolvida de BCZY com 0,5% Ca apresenta condutividade de $2,98.10^{-3}$ S.cm⁻¹, tendo seu valor superado por amostras com maiores patamares de sinterização, como o BCZY com 1% em peso Ni apresentado por RICOTE, S. e BONANOS, N.(81), com condutividade de $4,46.10^{-3}$ S.cm⁻¹ e patamar de sinterização de 1450°C/6h, e o BCZY26 apresentado por SAWANT, P. et al.(85), com condutividade de $17,9.10^{-3}$ S.cm⁻¹ e patamar de sinterização de 1400°C/10h. Além disso, na Tabela 5, observa-se ainda que composições que apresentam menores valores de energia de ativação foram as submetidas a longos tempos de sinterização, o que favorece o crescimento de grão e conseqüentemente a diminuição de superfície de contorno de grão e por fim diminui a energia de ativação de contorno de grão.

6 CONCLUSÃO

• Obteve-se as composições: $\text{Ba}_{0,975}\text{Ca}_{0,025}\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ba}_{0,95}\text{Ca}_{0,05}\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ba}_{0,975}\text{Sr}_{0,025}\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{Ba}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ a partir da mistura de óxidos sólidos.

• As amostras dopadas com Ca apresentaram alta densificação, como o caso da 0,5% em mol de Ca, com densidade aparente de $5,72 \text{ g/cm}^3$, porosidade aparente de 0,96% e densidade relativa de 93,8%.

• As amostras dopadas com Sr não apresentaram alta densificação, com porosidade aparente com cerca de 30%.

• As composições estudadas apresentaram estrutura perovskitas, sem formação de segunda fase, exceto quando as amostras foram atacadas termicamente para revelação de contornos de grão, houve a formação de segunda fase.

• Maiores tempos de sinterização tiveram muito pouco efeito na microestrutura e propriedades finais das amostras.

• A dopagem com 0,5% em mol de Ca apresentou menor porosidade que a dopagem com 1% em mol de Ca.

• Não foi possível verificar as propriedades elétricas da composição dopada com Sr devido à alta porosidade das amostras.

• As amostras dopadas com 0,5% em mol de Ca apresentaram maiores valores de condutividade elétrica e menores valores de energia de ativação que as amostras dopadas com 1% em mol de Ca.

• A composição BCZY com 0,5% em mol de Ca, sinterizada a 1500°C por 2 horas, analisada em atmosfera de ar sintético úmida, apresentou condutividade elétrica de $2,98 \times 10^{-03} \text{ S.cm}^{-1}$ a 550°C , e energia de ativação de grão, contorno de grão e total de 0,50; 0,84 e 0,70 eV, respectivamente.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Elaborar composições com quantidades intermediárias do elemento dopante, das composições apresentadas neste trabalho.
- Aprofundar os estudos nos parâmetros de sinterização, como diferentes patamares, sinterização em duas etapas, modificar curvas de aquecimento e resfriamento, a fim de aumentar tamanho de grão.
- Empregar diferentes tipos de sinterização, como sinterização por microondas e *Flash Sintering*.

REFERÊNCIAS

- 1 **Fuel Cell Handbook**. 7.ed. Morgantown: EG&G Technical Services, Inc., November, 2004.
- 2 WENDT, Hartmut; GÖTZ Michael; LINARDI, Marcelo. Tecnologia de Células a Combustível. **Química Nova**, v.23, n.4, p. 538-546, 2000.
- 3 MINH, N.Q. Ceramic Fuel Cells. **J.Am.Ceram. Soc.**, v. 76, n. 3, p. 563 – 88, 1993.
- 4 CLEVELAND, C. J. e MORRIS, C. G. **Handbook of Energy: Chronologies, Top Ten Lists and Word Clouds**. Vol 2. New York : Elsevier, 2014.
- 5 Smithsonian Institution. Fuels Cells Origin. Disponível em: <<https://americanhistory.si.edu/fuelcells/origins/orig1.htm>>. Acesso em: 20 dez. de 2022.
- 6 ACRES, G. J. K. Recent advances in fuel cell technology and its applications. **Journal of Power Sources**. v.100, p. 60–66, 2001.
- 7 ORMEROD, R. M. Solid oxide fuel cells. **Chem. Soc. Rev.** v.32, p. 17-28, 2003.
- 8 CALLISTER JR., W. D.. **Materials science and engineering: an introduction**. New York : John Wiley & Sons, 1996.
- 9 AGOSTINHO, S. M. et al. O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. **Quim. Nova**. v. 27, n. 5, p. 813-817, 2004.
- 10 O'HAYRE, R. et al. **Fuel Cell Fundamentals**. United States of America: John Wiley & Sons, 2009.
- 11 STEELE, B. C. H. e HEINZEL, A. Materials for fuel-cell technologies. **Nature**. v.414, p. 345-352, 2001.
- 12 AMADO, R. S. et al. Pilhas a Combustível de Óxido Sólido: Materiais, Componentes e Configurações. **Química Nova**. v.30, n.1, p. 189-197, 2006.
- 13 MARUYAMA, F. M. et al. Células de combustível e a integração de recursos energéticos. **Encontro de Energia no Meio Rural**. Ano 4, 2002.
- 14 TARÔCO, H. A. et al. Montagem e caracterização elétrica de pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS). **Química Nova**. v.32, n.5, 2009.
- 15 OUBA, Ana Kaori de Oliveira. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA PEROVSKITA $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ PARA UTILIZAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL**. 2016, 158. Dissertação em Engenharia e Ciência de Materiais. Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2016.
- 16 SENTHILINGAM, M. A brighter future: five ideas that will change solar energy. **CNN Wire**. 2014.
- 17 FLORESA, J. A.; VALÊNCIA, J. E. e RODRIGUEZ, A. Análisis de materiales catódicos de estructura perovskita para celdas de combustible de óxido sólido, sofc's. **Revista Mexicana de Física**, v.61, p. 32 - 57, 2015.

- 18 SILVA, P. R. N. Emprego de óxidos tipo perovskita nas oxidações do propano e CO. **Quim. Nova**, v.27, n.1, p. 35 - 41, 2004.
- 19 ANDOULSI, R.; HORCHANI-NAIFER, K. e FÉRID, M. Preparation of lanthanum ferrite powder at low temperature. **Cerâmica**, v.58, n.345, p. 126-130, 2012.
- 20 SUN, W. et al. Fabrication of $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ -Based Proton-Conducting Solid Oxide Fuel Cells Co-Fired at 1,150 °C. **Fuel Cells**, v.10, n.6, p. 1108–1113, 2010.
- 21 TAYLOR, D. V. e DAMJANOVIC, D. Piezoelectric properties of rhombohedral $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ thin films with (100), (111), and “random” crystallographic orientation. **Applied Physics Letters**, v.76, n.12, 2000.
- 22 PU, Y. et. al. Microstructure and dielectric properties of dysprosium-doped barium titanate ceramics. **Cerâmica**, v.51, p. 214-218, 2005.
- 23 DONG, L.; STONE, D. S. e LAKES, R. S. Enhanced dielectric and piezoelectric properties of $x\text{BaZrO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$ ceramics. **Journal of applied physics**, v.111, n.084107, 2012.
- 24 **Eduardo Caetano Camilo de Souza, Reginaldo Muccillo**. Properties and Applications of Perovskite Proton Conductors. *Materials Research*. V. 13 (3), p. 385-394, 2010.
- 25 TEJUCA, L. G. e FIERRO, J. L. G. Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides. **Advances in Catalysis**, v.36, p. 237-328, 1989.
- 26 PUGAZHVADIVU, K. S. et al. Effect of Substrate Orientation on Structural and Magnetic Properties of BiMnO_3 Thin Films by RF Magnetron Sputtering. **Physics Procedia**, n.49, p. 183-189, 2013.
- 27 CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic Materials: Science and Engineering**. United States of America: Springer Verlag, 2007.
- 28 SUN, W et al. Fabrication of $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ -Based Proton-Conducting Solid Oxide Fuel Cells Co-Fired at 1,150 °C. **Fuel Cells**, v.10, n.6, p. 1108-1113, 2010.
- 29 FERRI, D. e FORNI, L. Methane combustion on some perovskite-like mixed oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.16, p. 119 - 126, 1998
- 30 UNICAMP, Instituto de Química. **Notação de Kröger-Vink para Defeitos Pontuais em Estado Sólido**. LQES - Laboratório de Química do Estado Sólido. Disponível em: http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_index_defeitos_pontuais.pdf. Acesso em: 20 dez. 2022.
- 31 IWAHARA, H. Oxide-ionic and protonic conductors based on perovskite-type oxides and their possible applications . **Solid State Ionics**, v. 52, p. 99 - 104, 1992.
- 32 MORA, N. D. (Prof.). **Apostila de Materiais Elétricos** - Cap 7: Defeitos cristalinos. Laboratório de Materiais - Unioeste Foz do Iguaçu, 2012. Disponível em: <http://www.foz.unioeste.br/~lamat/downmateriais/materiaiscap7.pdf>. Acesso em: 20 dez. 2022.

- 33 GRANDINI, C. R. (Prof.). **Imperfeições em Arranjos Atômicos**. POSMAT – Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais. UNESP, 2006. Disponível em <http://wwwp.fc.unesp.br/~betog/web/2006/cm_aula4_2006.pdf>. Acesso em: 20 dez. 2022.
- 34 KRÖGER, F. A., VINK, H. J. Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids. **Solid State Physics**, v. 3, p. 307 - 435, 1956.
- 35 LACZ, A., GRZESIK, K. e PASIERB, P. Electrical properties of BaCeO₃-based composite protonic conductors. **Journal of Power Sources**, v.279, p. 80-87, 2015.
- 36 PORNPRASERTSUK, R. et. al. Proton conductivity of Y-doped BaZrO₃: Pellets and thin film. **Solid State Sciences**, v.13, p. 1429-1437, 2011.
- 37 BARSOU, M.W. **Fundamentals of Ceramics**. London: Institute of Physics Publishing, 2003.
- 38 MORA, N. D. (Prof.). **Apostila de Materiais Elétricos - Cap 2: Estrutura e Ligação Atômica**. Laboratório de Materiais - Unioeste Foz do Iguaçu, 2012. Disponível em: <<http://www.foz.unioeste.br/~lamat/downmateriais/materiaiscap2.pdf>>. Acesso em: 20 dez. 2022.
- 39 VANVLACK, L.H. **Princípios de Ciência dos Materiais**. Brasil: Edgard Blücher, 2000.
- 40 GUO, Y.; RAN, R. e ZHAO, Z. Optimizing the modification method of incenhanced sintering of BaZr_{0.4}Ce_{0.4}Y_{0.2}O_{3-δ}-based electrolytes for application in na anode-supported protonic solid oxide fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.35, p. 5611 - 5620, 2010.
- 41 NOWICK, A.; DU, Y. High-temperature protonic conductors with perovskite-related structures. **Solid State Ionics**, v.77, n.C, p.137-146, 1995.
- 42 UCHIDA, H.; MAEDA, N.; IWAHARA, H. Relation between proton and hole conduction in SrCeO₃-based solid electrolytes under water-containing atmospheres at high temperatures. **Solid State Ionics**, v.11, n.2, p.117-124, 1983.
- 43 IWAHARA, H. Proton conducting ceramics and their applications. **Solid State Ionics**, v.86-88, p. 9-15. 1996.
- 44 SOUZA, E. C. C.; MUCCILLO, R. Properties and Applications of Perovskite Proton Conductors. **Materials Research**, v. 13, n.3, p.385-394, 2010.
- 45 NORBY, T. Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects. **Solid State Ionics**, v.125, p.1-11, 1999.
- 46 BONANOS, N. Transport properties and conduction mechanism in high-temperature protonic conductors. **Solid State Ionics**, v.53-56, n.2, p.967-974, 1992.
- 47 RICOTE, S. et. al. LaCoO₃: Promising cathode material for protonic ceramic fuel cells based on a BaCe_{0.2}Zr_{0.7}Y_{0.1}O_{3-δ} electrolyte. **Journal of Power Sources**, v. 218,p. 13-319, 2012.
- 48 BABILO, P. e HAILEW, S. Enhanced Sintering of Yttrium-Doped Barium Zirconate by Addition of ZnO. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 88, p.2362–2368, 2005.

- 49 SUNARSOA, J. et al. Mixed ionic–electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation. **Journal of Membrane Science**, v.320, p. 13-41, 2008.
- 50 DING, H. et al. BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,2}O_{3-δ} proton-conducting electrolyte prepared by gelcasting for low-temperature Solid Oxide Fuel Cells. **Journal of Alloys and Compounds**, v.474, p. 364–369, 2009.
- 51 SAWANT, P. et al. Synthesis, stability and conductivity of BaCe_{0,8-x}Zr_xY_{0,2}O_{3-δ} as electrolyte for proton conducting SOFC. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.37, n.4, p.3848–3856, 2012.
- 52 MENG, X. et. al. Synthesis and characterization of terbium doped barium cerates as a proton conducting SOFC electrolyte. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.36, p. 13067-13072, 2011.
- 53 TAO, Z. et al.. Preparation of BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,2}O_{3-δ} thin membrane based on a novel method-drop coating. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.39. p. 16020-16024, 2014.
- 54 FABBRI, E. et al. Does the increase in Y-dopant concentration improve the proton conductivity of BaZr_{1-x}Y_xO_{3-δ} fuel cell electrolytes. **Solid State Ionics**, v.181. p. 1043–1051, 2010.
- 55 LIN, B. et al. In situ screen-printed BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,2}O_{3-δ} electrolyte-based protonic ceramic membrane fuel cells with layered SmBaCo₂O_{5+x} cathode. **Journal of Power Sources**, v.186, p. 446-449, 2009.
- 56 DEMIN, A. K. et al. Thermodynamic analysis of a methane fed SOFC system based on a protonic conductor. **Solid State Ionics**, v.152–153, p. 555–560, 2002.
- 57 SUN, W. et al. Evaluation of BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,2}O_{3-δ}-based proton-conducting solid oxide fuel cells fabricated by a one-step co-firing process. **Electrochimica Acta**, v.56, p. 1447–1454, 2011.
- 58 SUN, W. et al. Fabrication of BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,2}O_{3-δ}-Based Proton-Conducting Solid Oxide Fuel Cells Co-Fired at 1,150°C. **Fuel Cells**, v.10, n.6, p.1108-1113, 2010.
- 59 SUN, W. et al. Optimization of BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,2}O_{3-δ}-based proton-conducting solidoxide fuel cells with a cobalt-free proton-blocking La_{0,7}Sr_{0,3}FeO_{3-δ}–Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{2-δ} composite cathode. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.36. 2011.
- 60 YANG, L. et al. Electrical conductivity and electrochemical performance of cobaltdoped BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,2}O_{3-δ} cathode. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.36, p. 9956-9966, 2011.
- 61 XIE, K. et. al. A simple and easy one-step fabrication of thin BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,2}O_{3-δ} electrolyte membrane for Solid Oxide Fuel Cells. **Journal of Membrane Science**, v.325, p. 6-10, 2008.
- 62 SUN, W. et al. Bilayered BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,2}O_{3-δ}/Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{2-δ} electrolyte membranes for solid oxide fuel cells with high open circuit voltages. **Journal of Membrane Science**, v.476. p. 394–398, 2015.

- 63 ZHAO, L. et al. BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,2}O_{3-δ} as an electronic blocking material for microtubular Solid Oxide Fuel Cells based on doped ceria electrolyte. **Electrochemistry Communications**, v.13, p. 450–453, 2011.
- 64 LIU, M. et al. High performance of anode supported BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,2}O_{3-δ} (BZCY) electrolyte cell for IT-SOFC. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.36, 2011.
- 65 ZHAO, L. et al. In situ drop-coated BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,2}O_{3-δ} electrolyte-based protonconductor Solid Oxide Fuel Cells with a novel layered PrBaCuFeO_{5+δ} cathode. **Journal of Power Sources**, v.194, p. 291–294, 2009.
- 66 TADOKORO, S. K.; MUCCILLO, E. N. S. Zircônia tetragonal policristalina. Parte I: Síntese e caracterização. **Cerâmica**, v.46, n.300, 2000.
- 67 BARSOUKOV, E. and MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications**. 3^a ed. Hoboken, NJ, USA : John Wiley & Sons, Inc., 2018.
- 68 SHI, Y.; CAI, N.; ÇI, C.; BAO, C.; CROISET, E.; QIAN, J.; HU, Q.; WANG, S. Simulation of electrochemical impedance spectra of solid oxide fuel cells using transient physical models. **Journal of the Electrochemical Society**, v.155, n.3, p.B270-B280, 2008.
- 69 KIDNER, N.; PERRY, N. H.; MASON, T. O.; GARBOCZI, E. J. The brick layer model revisited: Introducing the nano-grain composite model. **Journal of the American Ceramic Society**, v.91, n.6, p.1733-1746, 2008.
- 70 SONG, S.; PLACIDO, F. The influence of phase probability distributions on impedance spectroscopy. **Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment**, v.10018, n.10, p.1-14, 2004.
- 71 BRANKOVIĆ, G. Fenômenos de contorno de grão em cerâmicas à base de SnO₂. Araraquara : Tese, 2002.
- 72 CRUZ, A. M. RODRIGUES, A. C. M. Rodrigues. Espectroscopia de impedância e microestrutura de vitrocerâmicas Li_{1+x}[Al_xGe_{2-x}(PO₄)₃] condutoras por íons lítio. **Cerâmica**, v.53, p.180-186, 2007.
- 73 JORCIN, J. B. et. al. CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 51, Issues 8–9, p. 1473–1479, 2006.
- 74 KIDNER, N.J. et. al. Impedance/Dielectric Spectroscopy of Electroceramics in the. **Mat. Res. Soc. Symp. Proc.** v. 756, 2003
- 75 GRZEBIELUCK, E. C. Efeito do (NaLi_x)CO₃, com 0 ≤ x ≤ 2, na sinterização e condutividade elétrica do Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}. São Carlos: Tese, 2014.
- 76 ABRANTES, J.C.C., LABRINCHA, J. A. e FRADE, J. R. Applicability of the brick layer model to describe the grain boundary properties of strontium titanate ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v.20, p. 1603-1609, 2000.
- 77 KHAN, M. et. al. Effect of titania concentration on the grain boundary conductivity of calcium-doped ceria electrolyte. **Ceramics International**, v.40, Issue 7, p.9775–9781, 2014.

- 78 VILLAS-BÔAS, L. A., SOUZA, D. P. F. Efeito da adição de óxido de cobalto na sinterização e propriedades elétricas da cerâmica $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ obtida a partir de nanopós. **Cerâmica**, v. 60, p. 285-290, 2014.
- 79 ARAUJO, H. E. e SOUZA, D. P. F. de. Condutividade elétrica de CeO_2 -10 mol% Gd_2O_3 -x mol% Sm_2O_3 ($0 < x < 2$). **Cerâmica**, v. 59, n.350, 2013.
- 80 TADOKORO, S. K. e MUCCILLO, E. N. S. Microestrutura e condutividade elétrica em $\text{Ce}_{0,85}\text{Y}_{0,15-x}\text{R}_x\text{O}_{2-d}$ (R=Pr, Tb). **Cerâmica**, v.53, n.325, 2007.
- 81 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.
- 82 OUBA, A. K. O. et al. Influence of ZnO addition and milling process on structure and conductivity of $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ceramics. **Processing and Application of Ceramics**. v.15 p.288-296. 2021.
- 83 SILVA, J. O. **Estudo da microestrutura e da condutividade elétrica de perovskita $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-d}$ M=Y, Gd**. 2020, 101f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2020.
- 84 HAGY, L. S. **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**. 2021, 113f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2021.
- 85 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.
- 86 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.
- 87 Campanin, R. H. et al. AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE UMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL ESTACIONÁRIA DE ÁCIDO FOSFÓRICO. **Química Nova**. v. 30, n.7, p.1523-1528, 2007.
- 88 Brehm, J. A. et al. The structural diversity of AB_3S_3 compounds with d^0 electronic configuration for the B-cation. **The Journal of chemical physics**. , Vol.140, p.224703-224703, 2014.
- 89 R. D. Shannon. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. **Acta Crystallographica**. A32, Pages 751-767, 1976.