

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA  
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA  
MESTRADO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS

JOÃO OTAVIO DA SILVA

ESTUDO DA MICROESTRUTURA E DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DE  
PEROVISQUITA  $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-d}$  (M = Y, Gd)

PONTA GROSSA  
2020

JOÃO OTAVIO DA SILVA

ESTUDO DA MICROESTRUTURA E DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DE  
PEROVISQUITA  $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-d}$  (M = Y, Gd)

Dissertação apresentada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais na Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG.

Área de Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto  
Coorientadora: Dra. Kethlinn Ramos

PONTA GROSSA  
2020

S586 Silva, João Otavio da  
Estudo da microestrutura e da condutividade elétrica de perovisquita BaCe  
 $0,2Zr_{0,7}M_{0,1}O_{3-d}$  (M = Y, Gd) / João Otavio da Silva. Ponta Grossa, 2020.  
101 f.

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

Orientador: Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto.

Coorientadora: Profa. Dra. Kethlinn Ramos.

1. Célula a combustível. 2. Eletrólito óxido sólido. 3. Condutor protônico. 4.  
Perovisquita. I. Chinelatto, Adilson Luiz. II. Ramos, Kethlinn. III. Universidade  
Estadual de Ponta Grossa. Desenvolvimento e Caracterização de Materiais. IV.T.

CDD: 620.11

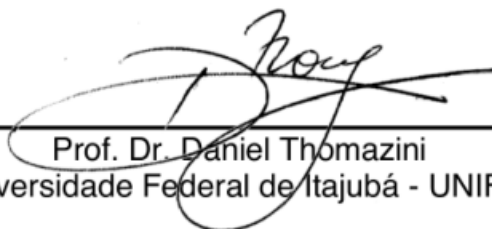
## FOLHA DE APROVAÇÃO

JOÃO OTAVIO DA SILVA

### ESTUDO DA MICROESTRUTURA E DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DE PEROVISQUITA $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-d}$ (M = Y, Gd)

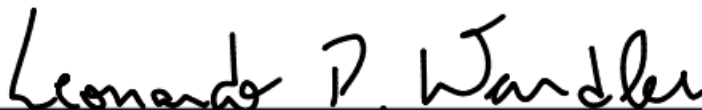
Dissertação apresentada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais na Universidade Estadual de Ponta Grossa, Área de Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais.

Ponta Grossa, 29 de abril de 2020.



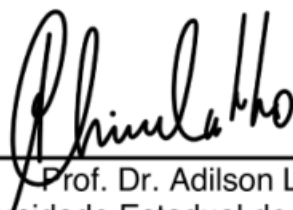
---

Prof. Dr. Daniel Thomazini  
Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI



---

Prof. Dr. Leonardo Pacheco Wendler  
Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG



---

Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto  
Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pelo dom da vida e por mostrar a cada dia que nada é impossível.

A minha família, pela paciência e compreensão.

A minha namorada, Camila Baniski, por todo o apoio, carinho e paciência, enfrentando cada batalha a meu lado.

A meu orientador, Adilson Luiz Chinelatto, pelos aprendizados e pela confiança depositada em mim para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos da UEPG Bruno, Gustavo, Kethlinn, Lidyanne, Edson, Flávia, Cristiane, pela amizade e pelas discussões sobre o tema, pelo apoio moral e laboratorial, pelas disputas de agenda que promoveram a evolução de nossa pesquisa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência e de Materiais – PPGECM - UEPG, pelo suporte e colaboração.

Aos funcionários, técnicos e colaboradores do DEMA-UEPG pelo auxílio durante a execução deste trabalho.

Ao CLabMu, pela infraestrutura utilizada e pela disponibilidade de equipamentos e funcionários.

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

## RESUMO

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos que geram energia elétrica a partir de reações de oxirredução e surgiram como alternativa na busca atual por fontes renováveis. As Células a Combustível de Óxidos Sólidos (CaCOS) que apresentam eletrólitos condutores protônicos são estudadas por operar em temperaturas reduzidas (quando comparados a condutores iônicos) e por formar água como subproduto da reação no cátodo o que reduz a diluição do combustível que ocorre nos condutores iônicos, onde a água é formada no ânodo, aumentando a eficiência do dispositivo. Materiais de estrutura perovisquita baseados no cerato de bário e zirconato de bário, em suas combinações e adição de dopantes de terras raras, tem sido amplamente investigados com o intuito de aumentar a condutividade protônica e estabilidade química dos eletrólitos em atmosferas redutoras ou oxidantes. No presente trabalho foram estudadas as composições  $\text{BaZr}_{0,7}\text{Ce}_{0,2}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-d}$  (BCZY) e  $\text{BaZr}_{0,7}\text{Ce}_{0,2}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{3-d}$  (BCZG) sintetizadas por meio de mistura de óxidos e por rota de Pechini com o intuito de analisar as diferenças proporcionadas por diferentes processamentos. Também, foi adicionado óxido de zinco para que este atuasse como aditivo de sinterização, que promoveu uma maior densificação e um maior tamanho médio de grão. Outro objetivo foi verificar a atuação dos dopantes, ítrio ou gadolínio. Pela análise de DRX, verificou-se que na rota de Pechini ocorreu a formação das fases BCZG e BCZY após a calcinação, entretanto, para o BCZG há a formação uma fase rica em Cério após a sinterização. As misturas de óxidos, após as calcinações, resultavam em duas ou três fases, porém, após a sinterização observou-se apenas os picos característicos da estrutura perovisquita. Os compostos obtidos pela rota por Pechini, mesmo com a adição de ZnO, e pela mistura de óxidos com uma calcinação, apresentavam porosidade acima de 20%. As composições resultantes da rota com duas calcinações apresentaram maiores valores de densificação (acima de 90%), onde verificou-se uma maior influência do óxido de zinco para o composto BCZY, o qual apresentou um aumento no tamanho de grão, conforme observado por MEV. Com estas amostras densas foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância, onde constatou-se uma maior condutividade para a composição BCZY com a utilização do aditivo de sinterização em atmosfera úmida.

**Palavras-Chave:** Célula a Combustível. Eletrólito Óxido Sólido. Condutor Protônico. Perovisquita.

## ABSTRACT

Fuel cells are electrochemical devices that generate electrical energy from redox reactions and have emerged as an alternative in the current search for renewable sources. Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) with proton conductor electrolytes are studied for operating at reduced temperatures (when compared to ionic conductors) and by forming water as a by-product of the reaction at the cathode which reduces the fuel dilution that occurs in ionic conductors, where water is formed at the anode, increasing the efficiency of the device. Perovskite structure materials based on barium cerate and barium zirconate, their combinations and the addition of rare earth dopants, have been extensively investigated in order to optimize the proton conductivity and chemical resistance of the compound in oxidizing and reducing atmospheres. In the present work, the compositions  $\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-d}$  (BCZY) and  $\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-d}$  (BCZG), obtained from mixtures of oxides and by the Pechini route have been studied in order to analyze the differences provided by different processes. In addition, the use of zinc oxide is evaluated as a sintering aid, promoting greater density and a larger average grain size. Another objective was to verify the performance of dopants, yttrium or gadolinium. By XRD analysis, it was found that by the Pechini route the formation of compounds occurs after calcination, however, for BCZG there is a formation in a cerium-rich phase after sintering. By mixtures of oxides, after calcination, it was found two or three phases, however, after sintering, they are only the characteristic indicators of the perovskite structure. The compounds selected by the route by Pechini, even with the addition of ZnO, and by the mixture of oxides with one calcination step, present a porosity above 20%. The compositions resulting from the route with two calcinations showed higher values densification (above 90%), in which there was a greater influence of zinc oxide for the compound BCZY, which showed an increase in grain size, as observed by SEM. With these dense samples, impedance spectroscopy measurements were performed, which showed a higher conductivity for the BCZY composition with the use of the sintering additive in a humid atmosphere.

**Key words:** Fuel Cell. Solid Oxide Electrolyte. Proton conductor. Perovskite.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Matriz energética mundial nos anos de 1973 e 2018.....	18
Figura 2- Matriz energética brasileira nos anos de 1973 e 2018.....	19
Figura 3- Esquema de montagem das pilhas de Grove. Em (a) um experimento inicial e em (b) o conjunto aperfeiçoado .....	22
Figura 4- Número de artigos por ano publicados pela revista Scopus, procurando por "proton* conduct*oxide" em seus resumos, títulos ou assunto .....	25
Figura 5- Aplicação de Células a Combustível em transportes.....	25
Figura 6- Ônibus urbano elétrico a hidrogênio Sora.....	26
Figura 7- Aplicações portáteis de Células a Combustível .....	26
Figura 8- Aplicações estacionárias de Células a Combustível .....	27
Figura 9- Esquema básico de uma célula a combustível unitária.....	27
Figura 10- Ilustração da seção transversal de uma célula a combustível onde ocorrem as seguintes etapas de reação: 1) Transporte de reagente; 2) Reação eletroquímica; 3) Condução iônica e eletrônica; 4) Remoção do produto .....	28
Figura 11- Ilustração esquemática da reação eletroquímica no cátodo e representação da TPB, onde o eletrólito é um condutor protônico.....	30
Figura 12- Sumário de Células a combustível, suas respectivas reações anódicas e catódicas, e íon conduzido pelo eletrólito.....	31
Figura 13- Funcionamento de uma CaCOS .....	32
Figura 14- Montagens de uma CaCOS .....	33
Figura 15- Configurações encontradas para as bandas de energia para materiais no estado sólido.....	35
Figura 16- Excitação eletrônica de um material condutor .....	35
Figura 17- Excitação eletrônica de um material semiconductor .....	36
Figura 18- Ilustração das bandas de energia para um material (a) semiconductor intrínseco; (b) extrínseco e (C) para um óxido não estequiométrico.....	37
Figura 19- Isotermas da condutividade do MgO em função da pressão parcial de oxigênio.....	38



Figura 20- Condutividade iônica para óxidos condutores iônicos e seus respectivos dopantes em função da concentração de vacâncias presentes.....	39
Figura 21- Movimento de um próton através de saltos devido ao encurtamento e aproximação das ligações dos íons oxigênio. ....	40
Figura 22- Mecanismo de Grotthuss que ocorre pela (a) orientação do próton e posterior (b) salto pelos oxigênios entre diferentes octaedros ...	41
Figura 23- Esquema ilustrando as etapas desde a dopagem ao movimento do próton na estrutura .....	41
Figura 24- Estrutura ABO <sub>3</sub> .....	43
Figura 25- Estrutura perovisquita em sua representação (a) cúbica e (b) em função dos octaedros BO <sub>6</sub> .....	43
Figura 26- Condutividade em função da temperatura para a composição (a) BCY <sub>10</sub> e (b) BZY <sub>10</sub> .....	45
Figura 27- Pressão parcial crítica de CO <sub>2</sub> em função da temperatura para diversos óxidos com estrutura perovisquita .....	46
Figura 28- Influência da adição de óxidos de metais de transição para utilização como auxiliares de sinterização para composição BZY a 1300°C/4h. Teor de aditivos utilizados: 4% em mol .....	49
Figura 29- Fluxograma básico dos procedimentos.....	52
Figura 30- Etapas da reação do método de Pechini .....	54
Figura 31- Ilustração do sistema experimental utilizada para caracterização elétrica em AU.....	59
Figura 32- (a) Espectro de Impedância ideal e (b) seu respectivo circuito equivalente apresentado no plano complexo. ....	60
Figura 33- Difrátogramas dos pós calcinados das composições BCZG <sub>p</sub> e BCZY <sub>p</sub> e fichas de comparação “P” JCPDS 47-0385 e 48-0335; “*” BaCO <sub>3</sub> JCPDS 05-0378.....	62
Figura 34- Representação da estrutura cristalográfica do BZO ilustrando a estruturado BCZY.....	63
Figura 35- Difrátogramas da composição BCZY <sub>p</sub> destacando os picos após sua calcinação e sinterizações (com e sem adição de ZnO). “P” JCPDS 70-1429 e 47-0385; “*” BaCO <sub>3</sub> JCPDS 05-0378 .....	64

Figura 36- Difractogramas da composição BCZGp destacando os picos após sua calcinação e sinterizações (com e sem adição de ZnO). “P” JCPDS 70-1429 e 47-0385; “*” BaCO <sub>3</sub> JCPDS 05-0378; “g” CeO <sub>2</sub> JCPDS 34-0394.....	64
Figura 37- Imagens de MEV para amostra polida e atacada termicamente destacando em (a) e (b) os pontos em que se realizou a análise de EDS.....	65
Figura 38- Imagem de MEV por BSE para amostra BCZGp diferenciando as Regiões 1 e 2.....	66
Figura 39- Teor dos elementos calculados por meio de análise ED das regiões 1 e 2 em comparação com os valores nominais para amostra BCZGp.....	66
Figura 40- Imagem de MEV de superfície de fratura de amostra BCZGp. Setas indicam alguns poros presentes.....	67
Figura 41- Imagem de MEV de superfície de fratura de amostra BCZYp. Setas indicam alguns poros presentes.....	68
Figura 42- Imagem de MEV de superfície de fratura de amostra BCZYp+ZnO. Setas indicam alguns poros presentes.....	68
Figura 43- Valores de PA e DA/DT para as amostras BCZGp e BCZYp, com e sem adição de ZnO.....	69
Figura 44- Difractogramas da composição BCZGm1 destacando os picos após sua calcinação e sinterização e fichas de comparação JCPDS 06-0399 e 44-0512; “P” JCPDS 70-1429 e 47-0385; “*” BaCO <sub>3</sub> JCPDS 05-0378.....	70
Figura 45- Difractogramas da composição BCZYM1 destacando os picos após sua calcinação e sinterização e fichas de comparação “JCPDS 70-1429 e 47-0385; “P” JCPDS 70-1429 e 47-0385; “*” BaCO <sub>3</sub> JCPDS 05-0378.....	71
Figura 46- Valores de PA e DA/DT para as amostras BCZGm1 e BCZYM1.....	72
Figura 47- Imagem de MEV de superfície de fratura de amostra BCZGm1. Setas indicam alguns poros presentes.....	73
Figura 48- Imagem de MEV de superfície de fratura de amostra BCZYM1. Setas indicam alguns poros presentes.....	73

Figura 49- Imagens de MEV de superfície polida e atacada termicamente de amostra BCZGm1. Região 1 em (a) e Região 2 em (b) .....	74
Figura 50- Teor dos elementos calculados por meio de análise EDS das regiões 1 e 2 em comparação com os valores nominais para amostra BCZGm1.....	74
Figura 51- Imagem de MEV de superfície polida e atacada termicamente de amostra BCZYm1 .....	75
Figura 52- Teor dos elementos calculados por meio de análise EDS das superfícies de fratura e polida para amostra BCZYm1 .....	75
Figura 53- Difrátogramas da composição BCZGm2 destacando os picos após sua calcinação e sinterização e fichas de comparação JCPDS 06-0399 e 44-0512; “P” JCPDS 70-1429 e 47-0385; “*” BaCO <sub>3</sub> JCPDS 05-0378. ....	77
Figura 54- Difrátogramas da composição BCZYm2 destacando os picos após sua calcinação e sinterização e fichas de comparação JCPDS 70-1429 e 47-0385; “P” JCPDS 70-1429 e 47-0385; “*” BaCO <sub>3</sub> JCPDS 05-0378.....	77
Figura 55- Valores de PA e DA/DT para as amostras BCZGm2 e BCZYm2, com e sem ZnO .....	78
Figura 56- Imagem de MEV de superfície de fratura de amostra BCZGm2.....	79
Figura 57- Imagem de MEV de superfície de fratura de amostra BCZYm2 .....	79
Figura 58- Imagem de MEV de superfície de fratura de amostra BCZGm2+ZnO.....	80
Figura 59- Imagem de MEV de superfície de fratura de amostra BCZYm2+ZnO .....	80
Figura 60- Difrátogramas das composição BCZY e BCZG produzidas pela rota m2 sinterizadas a 1500°C com e sem a adição de ZnO como auxiliar de sinterização. ....	81
Figura 61- Difrátogramas das composição BCZY e BCZG produzidas pela rota m2 sinterizadas a 1500°C com e sem a adição de ZnO. Nesta figura é apresentado uma ampliação do pico principal (~29,5°) .....	82
Figura 62- Difrátogramas das composição BCZY e BCZG produzidas pela rota m2 sinterizadas a 1500°C com e sem a adição de ZnO. Nesta figura é apresentado uma ampliação do pico ao redor de 85°. ....	82
Figura 63- Espectros de impedância ilustrativos para amostras em medidas a 550°C e respectivo circuito equivalente adotado.....	83

Figura 64- Tan $\delta$ em função da frequência na temperatura de medida de 550°C.....	84
Figura 65- Espectros de impedância para as amostras BCZG, BCZG ZnO, BCZY e BCZY ZnO nas duas condições de atmosfera de medida AU e AS na temperatura de 550°C.....	84
Figura 66- Espectros de impedância ilustrativos para amostras em medidas a 350°C e respectivo circuito equivalente adotado.....	85
Figura 67- Espectros de impedância para as amostras BCZG, BCZG ZnO, BCZY e BCZY ZnO nas duas condições de atmosfera de medida AU e AS na temperatura de 350°C.....	85
Figura 68- Espectros de impedância ilustrativos para amostras em medidas a 250°C e respectivo circuito equivalente adotado.....	86
Figura 69- Espectros de impedância para as amostras BCZG, BCZG ZnO, BCZY e BCZY ZnO nas duas condições de atmosfera de medida AU e AS na temperatura de 250°C.....	86
Figura 70- Condutividade em função da composição e atmosfera para cada faixa de temperatura. Em (a) a condutividade do grão, em (b) do contorno de grão e em (c) a condutividade total. ....	87
Figura 71- Condutividade total para as amostras (a) BCZG, (b) BCZG+ZnO. Curvas em azul medidas em atmosfera úmida (AU) e em vermelho, seca (AS).....	90
Figura 72- Condutividade total para a amostra (a) BCZY, (b) BCZY+ZnO. Curvas em azul medidas em atmosfera úmida (AU) e em vermelho, seca (AS).....	90

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Quantidade de Dióxido de Carbono emitido e Emissão per capita em 2018 .....	20
Tabela 2- Comparação entre os eletrólitos sólidos usados por Baur e Preis .....	23
Tabela 3- Valores de parâmetro Goldschmidt e estrutura correspondente .....	44
Tabela 4- Comparação dos métodos de obtenção (Obt.), das condições de Sinterização, Densidade Relativa (DR), Tamanho de Grão (TG), Condutividade ( $\sigma$ ), temperatura (TM) e Atmosfera de Medida (ATM) para materiais BaCexZryM1-x-yO3-d e suas referências (Ref.). Os itens marcados pelo asterisco (*) são de informações não expostas pelos autores. As siglas MO e SG referem-se as rotas por Mistura de Óxidos e Sol-Gel, respectivamente. ....	48
Tabela 5- Comparação dos aditivos de sinterização utilizados, tempo e temperatura de sinterização e densidade relativa (DR) resultante para materiais BaCexZryM1-x-yO3-d e suas respectivas referências (Ref.).....	50
Tabela 6- Reagentes utilizados para obtenção da composição BCZYp e BCZGp .....	53
Tabela 7- Reagentes utilizados para a mistura de óxido.....	55
Tabela 8- Condutividade total das amostras nas temperaturas de 550°C e 300°C.....	88
Tabela 9- Valores de Energia de Ativação (em eV) para as composições BCZY e BCZG, com e sem ZnO, em função da temperatura.....	91

## LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BC	Banda de Condução
BCO	Cerato de Bário $BaCeO_3$
BCZ	Cerato e Zirconato de Bário $Ba(Ce,Zr)O_3$
BCZG	$BaZr_{0,7}Ce_{0,2}Gd_{0,1}O_{3-d}$
BCZGm1	Composto BCZG obtido pela rota 1 de mistura de óxidos
BCZGm2	Composto BCZG obtido pela rota 2 de mistura de óxidos
BCZY	$BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-d}$
BCZym1	Composto BCZY obtido pela rota 1 de mistura de óxidos
BCZym2	Composto BCZY obtido pela rota 2 de mistura de óxidos
BCZYp	Composto BCZY obtido pela rota de Pechini
BG	<i>Band Gap</i> (espaçamento entre bandas)
BSE	<i>Back scattering electron</i> (Elétrons Retroespalhados)
BV	Banda de Valência
BZO	Zirconato de Bário $BaZrO_3$
BZY	$BaZr_xY_yO_3$
CaCA	Célula a Combustível Alcalina
CaCAF	Célula a Combustível de Ácido Fosfórico
CaCCF	Célula a Combustível de Carbonato Fundido
CaCMD	Célula a Combustível de Metanol Direto
CaCMP	Célula a Combustível de Membrana Polimérica
CaCOS	Célula a Combustível de Óxido Sólido
CHP	<i>Combined Heat and Power</i> (Combinação de calor e energia)
CPE	<i>Constant Phase Element</i> (Elemento de fase constante)
DA	Densidade Aparente
DA/DT	Densidade relativa
DRX	Difração de Raios-X
DT	Densidade Teórica

EDS	Espectrometria de Energia Dispersiva
$E_f$	Energia de Fermi
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
G20	Grupo dos 20 (19 maiores economia do mundo mais a União Europeia)
GE	<i>General Electric</i>
GM	<i>General Motors</i>
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i> (Comitê Conjunto de Padrões de Difração de Pó)
MEA	<i>Membrane Electrode Assembly</i> (Conjunto Membrana-Eletrodo)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MTEP	Mega-tonelada Equivalente de Petróleo
NASA	<i>National Aeronautics and Space Administration</i> (Administração Nacional da Aeronáutica e do Espaço)
ONU	Organização das Nações Unidas
OPEP	Organização dos Países Exportadores de Petróleo
PA	Porosidade Aparente
PVB	Polivinil Butiral
TPB	<i>Triple Phase Boundary</i> (região de contato triplo)

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	16
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	17
2.1	OBJETIVO GERAL	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	18
3.1	CONSUMO ENERGÉTICO MUNDIAL	18
3.2	CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	21
3.2.1	Histórico	22
3.2.2	Funcionamento	27
3.2.3	Reações	29
3.3	TIPOS DE CÉLULAS	31
3.3.1	Células a Combustível de Óxidos Sólidos (CaCOS)	32
3.4	CONDUÇÃO NOS MATERIAIS CERÂMICOS	33
3.4.1	Condutividade Eletrônica	35
3.4.2	Condutividade Iônica	37
3.4.3	Condutividade Protônica	40
3.5	CaCOS COM CONDUTIVIDADE PROTÔNICA	42
3.5.1	Estruturas do BCO e BZO	42
3.5.2	Características e Propriedades do BCZ	44
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	52
4.1	FLUXOGRAMA	52
4.2	OBTENÇÃO DOS PÓS	53
4.2.1	Rota 1: Método Pechini (p)	53
4.2.2	Rota 2: Mistura de Óxidos com uma calcinação (m1)	55
4.2.3	Rota 3: Mistura de Óxidos com duas calcinações (m2)	55
4.2.4	Adição de ZnO	56
4.3	SINTERIZAÇÃO	56
4.4	CARACTERIZAÇÃO	57
4.4.1	Difração de raios X	57
4.4.2	Medidas de densidade e porosidade aparente	57
4.4.3	Microscopia Eletrônica de Varredura	58
4.4.4	Espectroscopia de impedância	58
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	62
5.1	ROTA DE PROCESSAMENTO 1: ROTA BASEADA NO MÉTODO PECHINI	62
5.1.1	Caracterização Estrutural (DRX)	62
5.1.2	Caracterização microestrutural	65
5.2	ROTA DE PROCESSAMENTO 2: MISTURA DE ÓXIDOS - UMA CALCINAÇÃO	70
5.2.1	Caracterização estrutural (DRX)	70
5.2.2	Caracterização Microestrutural	71



5.3	ROTA DE PROCESSAMENTO 3: MISTURA DE ÓXIDOS - DUAS CALCINAÇÕES .....	76
5.3.1	Caracterização estrutural (DRX).....	76
5.3.2	Efeito do uso do ZnO na microestrutura .....	78
5.3.3	Efeito do uso do ZnO na estrutura .....	81
5.3.4	Caracterização Elétrica.....	83
6	<b>CONCLUSÕES</b> .....	92
7	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	94
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	95

## 1 INTRODUÇÃO

Observando o cenário atual, visando o desenvolvimento econômico da sociedade e a própria subsistência da população mundial, deve-se levar em consideração que os recursos disponíveis tendem a se tornar escassos e o crescimento populacional gera uma maior demanda da utilização destes recursos, o que implica na busca de formas alternativas para obtenção de energia [1].

Uma dessas formas é a utilização de células a combustível, que são dispositivos que convertem energia química em energia elétrica a partir de reações químicas. Dentre os diversos tipos de tecnologia de células a combustível uma que se destaca é a célula a combustível de óxidos sólido com condutividade protônica que surge com potencial para substituir eletrólitos sólidos condutores de íons oxigênio, pois possuem condutividade similar operando em temperaturas reduzidas. Outra vantagem é que durante o funcionamento do dispositivo, nos condutores protônicos a água é formada no cátodo, onde não há diluição do combustível, aumentando a eficiência do dispositivo, visto que nos condutores iônicos a água é formada no ânodo, o que implica em mais uma etapa para reforma do combustível [2,3].

As cerâmicas com estrutura tipo perovisquita destacam-se para esta utilização em razão das variações de composição e das propriedades elétricas obtidas. Materiais baseados no  $\text{BaCeO}_3$  e  $\text{BaZrO}_3$  tem sido estudados visto o conjunto de suas propriedades: o cerato possui alta condutividade e baixa estabilidade química, já o zirconato, possui alta estabilidade, porém com difícil sinterabilidade. Para se obter densidade necessária, estabilidade química e condutividade protônica, além de se utilizar o sistema  $\text{Ba}(\text{Ce,Zr})\text{O}_{3-d}$ , busca-se encontrar dopantes que auxiliem a densificação desse eletrólito. Pesquisas com dopagens tem sido amplamente realizadas, dentre os quais se destacam as com ítrio e gadolínio pois apresentam bons valores de condutividade protônica [2,3].

No presente trabalho estudou-se a obtenção eletrólitos sólidos densos de composição  $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-d}$  ( $\text{M} = \text{Y, Gd}$ ) com condutividade protônica. Para isso, variou-se os métodos de obtenção do material: por rota baseada no método de Pechini e por mistura de óxidos, onde também se estudou o uso de aditivo de sinterização  $\text{ZnO}$ . Por fim, realizou-se a caracterização elétrica em atmosferas seca e úmida para verificação da contribuição da condutividade protônica.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi estudar rotas de processamento para se obter eletrólitos densos com composição  $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-d}$  ( $M = \text{Y}, \text{Gd}$ ) com e sem a adição de ZnO como aditivo de sinterização, e verificar quais os efeitos da variação de composição e da presença do aditivo de sinterização na estrutura, na microestrutura e nas propriedades elétricas destes materiais.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar os compostos  $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-d}$  por meio de método de Pechini modificado e por meio de mistura de óxidos;
- Desenvolver uma rota de processamento para produzir materiais com composição  $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-d}$  com microestrutura densa para aplicação como eletrólito de célula a combustível;
- Estudar o efeito do elemento formador de vacância  $M$ , ítrio ou gadolínio, na estrutura, microestrutura e propriedades elétricas das composições  $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-d}$ ;
- Estudar o efeito da presença do auxiliar de sinterização ZnO na estrutura, microestrutura e propriedades elétricas das composições  $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-d}$ ;
- Caracterizar eletricamente as composições  $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-d}$ , em diferentes atmosferas de medida (úmida e seca), para verificar a contribuição de condutividade protônica.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

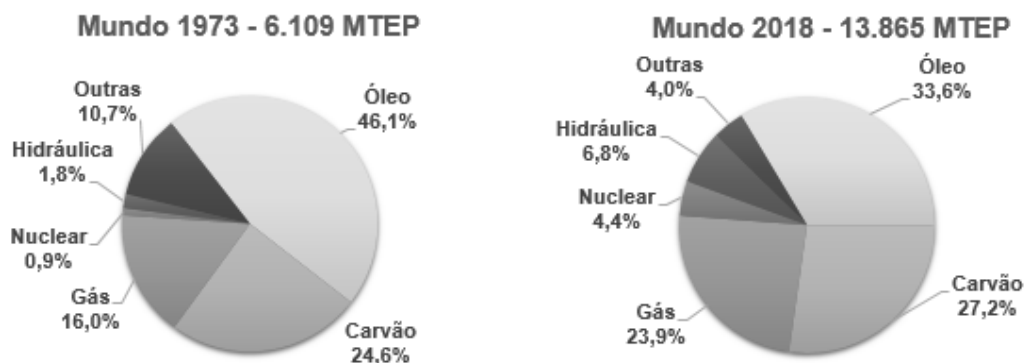
#### 3.1 CONSUMO ENERGÉTICO MUNDIAL

Para compreender a relevância desse trabalho é importante contextualizar sobre a atual situação do planeta e do Brasil. Nos parágrafos a seguir, serão abordadas algumas questões como as matrizes energéticas existentes e qual o impacto dessas fontes no futuro.

A matriz energética reúne todas as formas de demanda energética de um país em função da fonte da mesma, ou seja, os vetores de energia que possibilitam atender a certas necessidades da população, como combustíveis e eletricidade [4].

Os gráficos mostrados na Figura 1 e na Figura 2 ilustram as diversidades de fontes energéticas encontradas em duas épocas distintas, na década de 70 e mais recentemente em 2018. O conceito “óleo” representa o petróleo e seus derivados enquanto o termo “outras” quantifica o percentual de fontes não especificadas como biomassa, biodiesel, eólica, solar e geotérmica [4,5].

Figura 1- Matriz energética mundial nos anos de 1973 e 2018



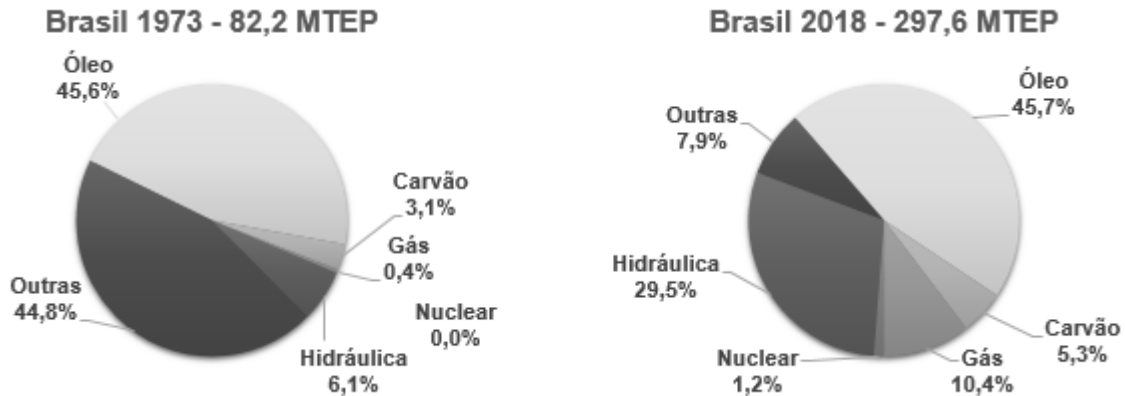
Fonte: Adaptado de Energia no Mundo: Matrizes e Indicadores 2017 e BP Statistical Review of World Energy 2019 [4,5]

Nota: MTEP: Mega (10<sup>6</sup>) Toneladas Equivalente de Petróleo

Na Figura 1 observa-se as variações de fonte de energia em relação ao âmbito mundial. Um fato de destaque é a demanda que passou de 6109 MTEP para 13865 MTEP, ou seja, mais que dobrou a necessidade de energia mundial. Esse fato se deve ao aumento populacional que passou de 3,93 bilhões de habitantes para 7,63 bilhões em 45 anos e, também, ao desenvolvimento industrial e tecnológico [4-6].

Destaca-se na Figura 2 também o impacto da fonte hidráulica na matriz energética brasileira. O cenário nacional é marcado pela grande dependência deste setor e, de maneira especial, para obtenção de energia elétrica.

Figura 2- Matriz energética brasileira nos anos de 1973 e 2018



Fonte: Adaptado de Energia no Mundo: Matrizes e Indicadores 2017 e BP Statistical Review of World Energy 2019 [4,5]

O setor referente a *outras* é marcado pela presença de produtos derivados da cana de açúcar e carvão de origem vegetal na década de 70. A partir de 2010, nos setores referentes a *outras* fontes, destacam-se os derivados da cana (15,5%), lenha e carvão vegetal (7,1%) e biodiesel (4,8%). Caracterizando-se como um país emergente, a demanda nacional mais que triplicou em 45 anos, passando de 82,2 para 297,6 MTEP [4,7].

Em ambas as figuras se nota uma grande dependência do setor petrolífero. Contextualizando o cenário mundial, para o desenvolvimento tecnológico, o petróleo era de vital importância no século vinte (combustíveis, indústrias químicas) e possuía uma demanda de 46%. A década de 70 ficou marcada por crises no mercado do petróleo. Em 1973 o preço médio do barril quadruplicou, e posteriormente, em 1979/80, triplicou, ou seja, de US\$ 3,00, o preço passou a quase US\$ 36,00 dos países integrantes da OPEP (Organização dos Países Exportadores de Petróleo) gerando grande impacto na economia [7].

Esse aumento do preço do barril de petróleo impactou no Brasil de maneira significativa em sua inflação, devido ao fato de ter um mercado economicamente aberto e de relações com países dependentes da OPEP, passando de 16% a 41% a.a. de 1973 a 1978 [7].

Estas crises foram sinais de alerta tanto para a origem das fontes de energia, quanto para a sua dependência, impulsionando pesquisas a se ter alternativas diferentes, como se mostra na Figura 1, em 2018, a porcentagem de utilização de petróleo reduziu 13% e observa-se um aumento próximo a 5 vezes para energia Nuclear. Para o Brasil, devido a suas dimensões continentais, mesmo com a

dominância do recurso hidráulico, suas fontes elétricas se tornaram diversificadas, tendo também se desenvolvido as fontes solar, eólica e maremotriz [4].

Mesmo com esse aumento de fontes diversas é necessário ainda um maior desenvolvimento da pesquisa em relação a utilização de fontes alternativas. Para professor José Goldenberg um aumento de 5% ao ano de utilização de fontes alternativas e renováveis, como a eólica, passa a impressão incorreta do crescimento da mesma, ou seja, elas ainda não apresentam impacto significativo. Mudanças geopolíticas em questão de comportamento e preservação ambiental só surtirão efeito quando essas fontes atingirem cerca de 30% do total [8].

Essas mudanças são necessárias visto a busca atual por fontes renováveis visando minimizar os gases estufa. Efeito o qual implica no aquecimento global além de outras anomalias como ilhas de calor, além dos problemas de saúde provenientes da poluição, não só no Brasil como em todo planeta. A questão da sustentabilidade é tema amplamente discutido em todo o globo, visto as convenções relacionados ao meio ambiente, como o G20 que reuniu representantes de 20 países que são responsáveis por mais de 80% da emissão de dióxido de carbono [9].

Na Tabela 1 observa-se os países com maior quantidade de dióxido de carbono emitido. Nota-se a grande influência de China e EUA que juntos são responsáveis por 43% da emissão mundial de CO<sub>2</sub> [4].

Tabela 1- Quantidade de Dióxido de Carbono emitido e Emissão per capita em 2018

País	Emissão CO <sub>2</sub> (Mt)	População (10 <sup>6</sup> habitantes)	Emissão CO <sub>2</sub> per capita (t/habitante)
<b>China</b>	9.428,71	1.392,73	6,77
<b>EUA</b>	5.145,16	327,17	15,73
<b>Índia</b>	2.479,07	1.352,62	1,83
<b>Rússia</b>	1.550,77	144,53	10,73
<b>Japão</b>	1.148,43	126,53	9,08
<b>Brasil</b>	441,80	209,47	2,11
<b>Outros</b>	13.696,89	3.790,98	3,61
<b>Mundo</b>	33.890,84	7.631,09	4,44

Fonte: BP Statistical Review of World Energy 2019 [5]

Esses números alertam sob as condições futuras de subsistência no mundo, onde um incremento no teor de gases estufa emitidos pode implicar em situações trágicas e irreversíveis, como o aumento da temperatura média global, o qual interfere no clima influenciando na agricultura, e também, no Brasil, em locais onde a fonte

energética provem de hidrelétricas, que, se reduzindo o nível de água, reduz a geração elétrica [4,10].

Estudos da Organização das Nações Unidas (ONU) indicam que no ano de 2050 a população mundial estará próxima de 10 bilhões de habitantes. Este número revela o impacto ao qual os recursos mundiais estarão submetidos, tendo uma maior demanda de alimentos, de água potável e, conseqüentemente, de energia [1].

Números e simulações da Calculadora 2050, ferramenta disponibilizada pela EPE (Empresa de Pesquisa Energética), indicam uma redução de mais de 50% nas emissões de gases estufa caso haja o desenvolvimento de novas práticas relacionadas a geração energética, tanto ao consumo (como novas políticas de transporte, modais logísticos e eficiência na geração de energia) quanto na diversificação de fontes e sua otimização (eólica, solar, maremotriz, biogás) [11].

Portanto é necessário o desenvolvimento de novas técnicas em amplos os setores a fim de reduzir a emissão de poluentes e, também, aumentar a eficiência dos processos. Uma alternativa para produção de energia de maneira sustentável que vem cada vez mais sendo estudada são as células a combustível [12].

### 3.2 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Observando este cenário atual, as células a combustível surgem como alternativa na busca dessas novas fontes energéticas. São dispositivos eletroquímicos que convertem energia química em energia elétrica e térmica, a partir da reação de um combustível e um oxidante os quais são fornecidos continuamente. Esta característica as diferencia das baterias, onde os eletrodos são consumidos durante o processo de geração de energia e não há o fornecimento contínuo de combustíveis e comburentes [13,14].

Em comparação com motores a combustão, em relação à conceitos termodinâmicos, apresenta a vantagem de a reação química não ser uma etapa intermediária do funcionamento da célula a combustível, ou seja, ela utiliza conversão direta da energia química em energia elétrica, atingindo eficiências superiores a 40% que podem chegar a 90%. Já nos motores a combustão, a energia química é um intermediário para a aplicação, consumindo 27% dos reagentes antes de se atingir o trabalho útil, apresentando eficiência de 35% para motores a Diesel [14,15].

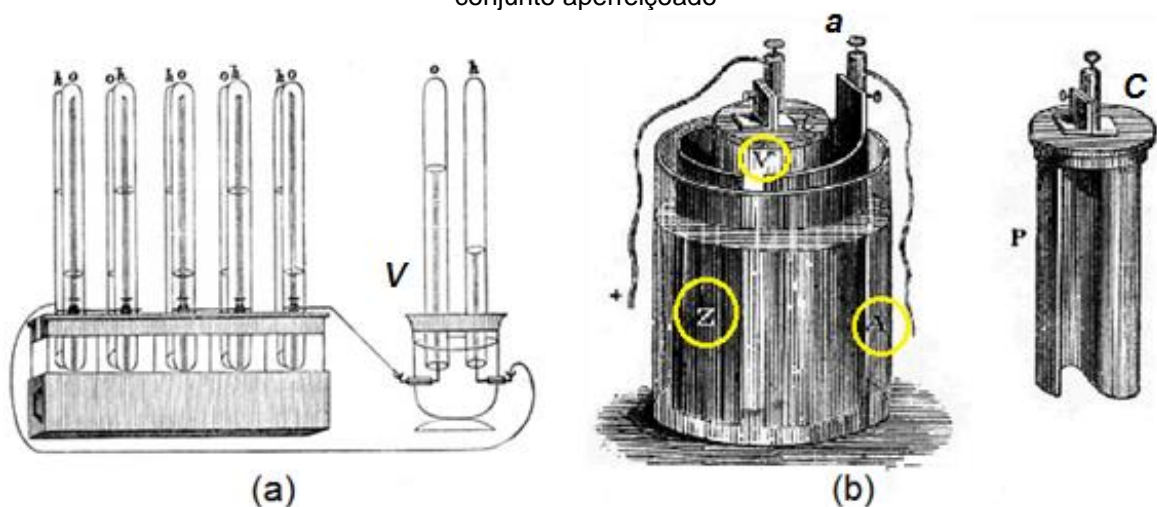
### 3.2.1 Histórico

Estudos apontam que a nomenclatura “célula a combustível” data de 1889, por Mond e Langer. Anteriormente era denominada como bateria a gás. Em 1839, o físico inglês e advogado Sir William Grove, utilizou em sua primeira experiência eletrodos de platina e uma solução de ácido sulfúrico para comprovar a reversibilidade da eletrólise da água, onde a partir da combinação de hidrogênio e de oxigênio produzia uma corrente elétrica [16,17].

A partir desta constatação, ele aperfeiçoou seu equipamento a fim de criar a primeira bateria a gás do mundo, onde desenvolveu um conjunto composto por eletrodos de platina imersos em ácido nítrico e outro conjunto composto por eletrodos de zinco imersos em uma solução de sulfato de zinco, gerando um potencial de 1,8 volts e uma corrente de 12 ampéres [18,19].

A Figura 3 ilustra os esquemas de montagem, na Figura 3 (a) uma das configurações iniciais da bateria de gás usada nos experimentos de Grove, uma bateria de cinco células de oxigênio(o) e hidrogênio(h), conectada com o voltímetro (V) cujos tubos são do mesmo tamanho como os da bateria. Na Figura 3 (b) uma célula de Grove, com seus componentes: a, frasco parcialmente preenchido com ácido sulfúrico diluído; Z, cilindro de zinco; V, recipiente cerâmico poroso contendo ácido nítrico; P, placa de platina, dobrada na forma de um S; uma cobertura, c; e o parafuso, a.

Figura 3- Esquema de montagem das pilhas de Grove. Em (a) um experimento inicial e em (b) o conjunto aperfeiçoado



Fonte: Hoogers, G. **Fuel Cell Technology Handbook**. Boca Raton: CRC Press LLC, 2003 [14]



Ostwald em 1893 elaborou teorias relacionando propriedades físicas com as reações químicas a fim de definir o funcionamento das células a combustível e a função de seus componentes. Essa descoberta tornou-se base para a evolução de futuras pesquisas [18].

Com o intuito de se obter um eletrólito manuseável, Baur e Preis (1937) desenvolveram a célula de combustível de óxido sólido (CaCOS) devido a necessidade de reduzir a utilização de eletrólitos fundidos. Eles usaram um composto sólido que foi desenvolvido por Wilhelm Nernst em 1899. Este percebeu que cerâmicas, diferentemente dos metais, em altas temperaturas apresentavam um aumento de sua condutividade, trabalhando com óxidos de Ítrio, Zircônio e elementos de terras raras [14,19,20].

Na Tabela 2 observa-se os dados obtidos por Baur e Preis em função do material utilizado e a resistência elétrica obtida. Destaca-se que esses valores foram obtidos na temperatura de 1050°C para materiais cerâmicos sólidos, em amostras com dimensões semelhantes, sendo considerada a primeira operação de uma CaCOS [20].

Tabela 2- Comparação entre os eletrólitos sólidos usados por Baur e Preis

Amostra	Composição	Resistência a 1050°C ( $\Omega$ )	Comportamento
1	ZrO <sub>2</sub>	90	Com o aumento da corrente, aumenta a resistência, sem polarização perceptível
2	ZrO <sub>2</sub>	60	Semelhante à amostra 1
3	CeO <sub>2</sub>	200	Com polarização, sem aumento de resistência perceptível
4	“Massa de elétrons”	40	Semelhante à amostra 3
5	85%ZrO <sub>2</sub> +15% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1-4	O acréscimo de corrente aumenta a resistência a 15 ohms, sem polarização

Fonte: Hoogers, G. **Fuel Cell Technology Handbook**. Boca Raton: CRC Press LLC, 2003 [14]

De 1939 a 1979 Bacon trabalhou na esperança de desenvolver uma fonte prática de eletricidade. Em 1939 construiu um eletrodo de níquel junto a eletrólito de KOH tendo como combustível hidrogênio e atingiu o potencial de 0,89 V e densidade de corrente 13 mA/cm<sup>2</sup>. Sua tecnologia evoluiu a tal ponto de ser utilizada pela NASA como fornecedores de energia a unidades auxiliares do módulo especial Apollo na década de 60 [14,19].

Licenciada pela *Pratt & Whitney*, essa tecnologia se tornou padrão como fonte de energia para voos espaciais tripulados, visto que fontes de energia nucleares seriam perigosas, baterias convencionais eram pesadas e não havia um desenvolvimento avançado na tecnologia fotovoltaica [14].

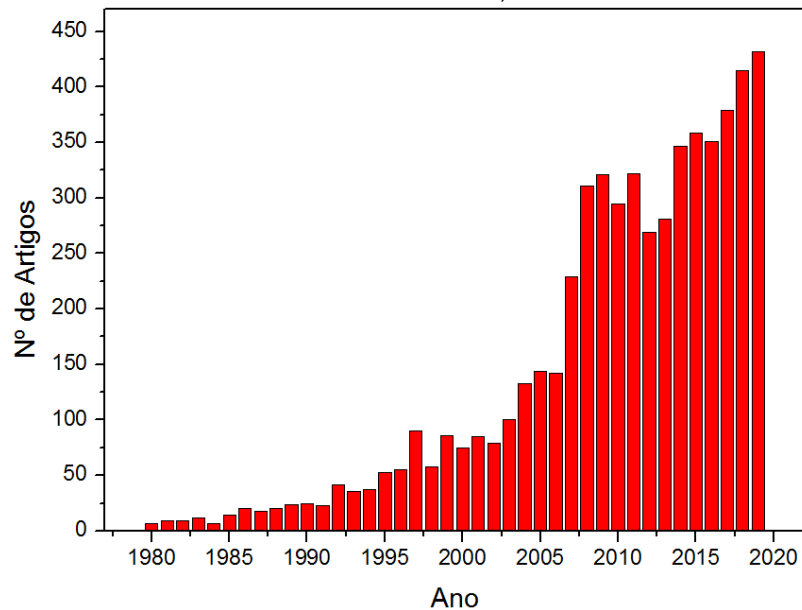
Simultaneamente, nesse período a *General Electric* (GE), sob contrato da *McDonnell Aircraft*, trabalhava na principal fonte de energia para o veículo das missões *Gemini*. O conjunto formado por células a combustível de membrana polimérica, além de eletricidade também fornecia água aos tripulantes, sendo sua primeira viagem em agosto de 1965 [14].

A tecnologia espacial passou a fazer parte de veículos terrestres a partir de 1964 onde a *General Motors* (GM) iniciou um projeto que visava o desenvolvimento de um sistema de acionamento elétrico (motor, controles e fontes de energia). Um dos escopos dos trabalhos destacou às células a combustível que não estavam limitadas à eficiência do motor térmico e assim, teria um maior aproveitamento do combustível. O primeiro veículo desenvolvido pela GM tratava-se de uma “*electrovan*” a qual possuía um sistema de células de combustível alcalino que possuía hidrogênio e oxigênio como reagentes [13,14].

Na década de 1980 o sistema de célula a combustível de ácido fosfórico mostrou-se mais adaptado e avançado, visto a utilização de catalisador de platina que era menos suscetível à contaminação por CO. Sua restrição, entretanto, era a temperatura de operação, em torno de 200°C [21]. Já na década seguinte, com o desenvolvimento de células a combustível de membrana trocadora de prótons, a *Ballard Power-Systems* junto a *Daimler-Benz* promoveram o lançamento do primeiro veículo comercializável movido à célula a combustível em 1994, o NECar (do inglês *New Electric Car*), numa tradução livre, o novo carro elétrico [14].

Nos anos 90 e 2000 intensificou-se a busca por condutores de óxido sólido para o desenvolvimento das chamadas CaCOS (Células a Combustível de Óxido Sólido) devido a sua elevada resistência a altas temperaturas e a vantagem do princípio de cogeração de calor. Observa-se na Figura 4 um exemplo da evolução na pesquisa em busca do desenvolvimento desses materiais, observando o número de artigos cujos continham o tema “óxido condutor protônico” envolvidos na pesquisa, sendo estes um dos exemplos de eletrólito das CaCOS, tema deste trabalho. Foram publicados em 1980 menos de 10 trabalhos. Já no ano de 2019 esse número próximo a 430 trabalhos.

Figura 4- Número de artigos por ano publicados pela revista *Scopus*, procurando por "proton\* conduct\*oxide" em seus resumos, títulos ou assunto



Fonte: O autor

E foi a partir de 2007, em que se observa um número acima de 200 publicações, que ocorreu o salto dessas tecnologias, onde a indústria das células a combustível iniciaram de maneira comercial seus trabalhos. Esse processo desenvolveu e se desenvolve lentamente, devido a problemas relacionados à introdução dessa nova tecnologia ao público, tanto para clientes quanto para as indústrias, e também às barreiras legislativas, de fabricação e de custo [22].

Atualmente há diversas aplicações para as células a combustível. Elas dividem-se em três setores predominantes: transporte, sistemas estacionários e portáteis. No setor de transportes os sistemas que estão relacionados a propulsão de veículos, desde veículos de duas rodas até aviões e trens. Essa tecnologia tem grande destaque na Europa, Japão e EUA onde desde 2014 e 2015, há um grande desenvolvimento de veículos de passeio e ônibus movidos a células a combustível, com sistemas semelhantes como ilustrado na Figura 5 [23].

Figura 5- Aplicação de Células a Combustível em transportes



Fonte: Adaptado de FuelCellToday, 2018 [23]

No setor de transportes, destaca-se o ônibus desenvolvido pela Toyota que será utilizado nos jogos Olímpicos e Paraolímpicos de Tóquio 2020, o Sora, apresentado na Figura 6.

Figura 6- Ônibus urbano elétrico a hidrogênio Sora



Fonte: AutomotiveBusiness, 2019 [24]

No setor portátil estão envolvidos dispositivos menores, os quais são movimentados, como câmeras, celulares e aparelhos de música. Destacam-se equipamentos militares, como radares e óculos de visão noturna onde a energia pode ser obtida através de células a combustível. O diferencial desta aplicação são os cartuchos de combustível para reposição, como observado na Figura 7 [23].

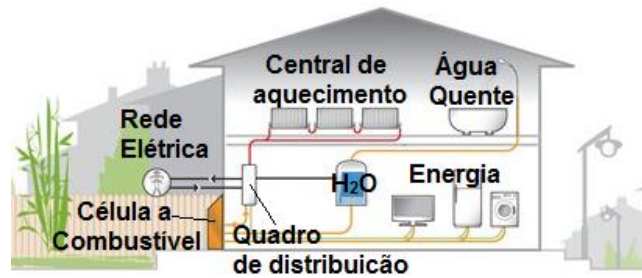
Figura 7- Aplicações portáteis de Células a Combustível



Fonte: Adaptado de FuelCellToday, 2018 [23]

Já o setor estacionário refere-se a unidades de energia que não possuem deslocamento. A este setor restringem-se base de geração de energia, tanto residenciais como gerais, que podem atuar quando a rede principal é interrompida, as células a combustível atuam a fim de manter o fornecimento energético, como ilustra a Figura 8 [23].

Figura 8- Aplicações estacionárias de Células a Combustível



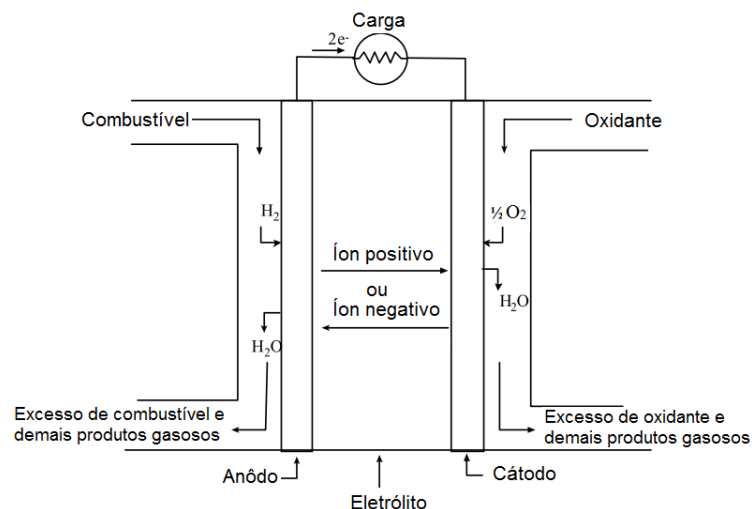
Fonte: Adaptado de FuelCellToday, 2018 [23]

Outro destaque é o sistema de cogeração ou Combinação de Calor e Energia - CHP (do inglês *combined heat and power*), o qual além de fornecer energia, também utiliza as reações envolvidas para gerar calor, como utilizados em *boilers* (aquecedores de água). Com essa situação de trabalho, a eficiência do dispositivo ultrapassa 75% podendo chegar até a 90% [15,23,25].

### 3.2.2 Funcionamento

Para compreender o funcionamento é necessário conhecer os componentes básicos da montagem de uma célula a combustível. Na Figura 9 há um modelo esquemático representando-os.

Figura 9- Esquema básico de uma célula a combustível unitária



Fonte: Adaptado de EG&G Technical Services Inc **Fuel Cell Handbook**. Morgantown: U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory, 2004 [13]

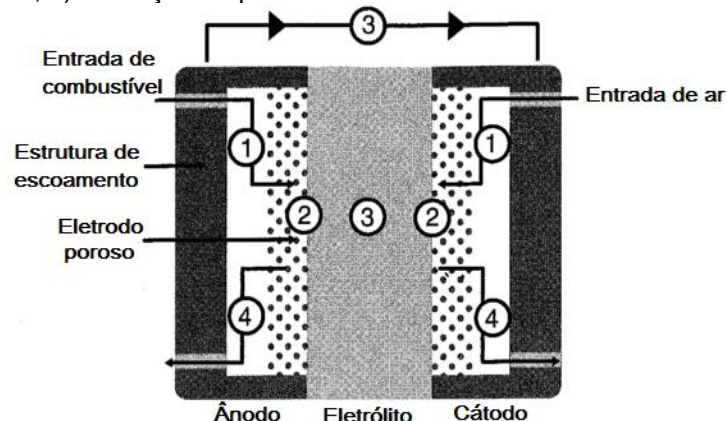
Nessa configuração, os dois eletrodos (ânodo e cátodo) conectados a um circuito externo e entre eles havendo a presença de um eletrólito (sólido ou líquido)

sendo fornecidos continuamente os agentes combustíveis e oxidantes, forma-se a chamada célula a combustível unitária. Chama-se unitária pois, na prática, é necessária a junção em circuito (em série, paralelo ou misto) para que a célula a combustível obtenha uma melhor eficiência pois a corrente gerada e a voltagem são dependentes dessas configurações [20].

O ânodo é responsável pela oxidação do combustível, na interface ânodo-eletrólito ocorre a reação eletroquímica de perda dos elétrons do hidrogênio e na reforma de combustíveis na forma de hidrocarbonetos. Já no cátodo há a catalisação do comburente e a reação de redução do oxigênio, onde esse recebe os elétrons provenientes da oxidação. O eletrólito funciona como um meio de condução iônica e também como barreira entre os gases reagentes [26].

A Figura 10 auxilia a compreender melhor as principais etapas envolvidas para a obtenção de eletricidade através e uma célula a combustível.

Figura 10- Ilustração da seção transversal de uma célula a combustível onde ocorrem as seguintes etapas de reação: 1) Transporte de reagente; 2) Reação eletroquímica; 3) Condução iônica e eletrônica; 4) Remoção do produto



Fonte: Adaptado de Minh, N.Q. Ceramic Fuel Cells. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 76, p. 563–588, 1993 [20]

Na Figura 10, na etapa 1 ocorre o fornecimento de reagentes. Para a célula a combustível, esse fornecimento deve ser contínuo, de combustível no ânodo e comburente no cátodo, pois sem o mesmo, as reações eletroquímicas cessam e o dispositivo interrompe seu funcionamento [20].

Na etapa 2 ocorrem as reações eletroquímicas. Por adsorção química, ocorre a quebra da ligação da molécula de hidrogênio no ânodo e no cátodo o enfraquecimento da ligação da molécula de oxigênio. As células a combustível são diretamente influenciadas pela escolha do material dos eletrodos e do catalisador para que ocorram essas reações. Com um bom efeito catalítico, as reações desta etapa

serão rápidas, haverá um aumento do número de portadores e a corrente gerada será alta. Reações lentas promovem uma menor geração de eletricidade [16,20].

A etapa 3 é a etapa de condução. No eletrólito ocorre a condução iônica e por um circuito externo, a condução eletrônica, fluxo o qual é principal finalidade do dispositivo. Esses transportes ocorrem devido a necessidade dos íons e elétrons gerados nas reações eletroquímicas se complementar, isto é, a reação total da pilha deve se completar. Pelo circuito externo há um transporte eficiente dos elétrons, enquanto que os íons gerados são transportados pelo eletrólito por saltos nos defeitos presentes [20,27].

Esta etapa de transporte iônico é determinante para a eficiência do dispositivo. Uma maior resistência ao transporte iônico implica na perda de desempenho eletroquímico. Por tanto, na determinação do material do eletrólito se opta por materiais de alta condutividade iônica e na obtenção da geometria do mesmo, assim, utiliza-se a menor espessura possível a fim de se minimizar a resistência ao transporte iônico diminuindo a distância desse transporte [16,28,29].

Na etapa 4 ocorre a remoção dos produtos gerados através da reação. Se os reagentes utilizados foram hidrogênio e oxigênio, há a formação de água e calor. Utilizando hidrocarbonetos como combustível também há a formação de dióxido de carbono na reação. Para eletrólitos condutores iônicos de  $O^{2-}$  esta é uma etapa crítica, pois a incorreta remoção da água, que é formada no ânodo, pode prejudicar o fornecimento do combustível e reduzir a eficiência do dispositivo pois o acúmulo de água em excesso dilui o combustível [16,30].

### 3.2.3 Reações

Mesmo havendo diferenças entre os esquemas de montagem e componentes dos diversos tipos de células a combustível existentes, para a maioria das aplicações a energia elétrica é resultado de uma reação química que tem como subprodutos água e calor. Nestes dispositivos os combustíveis e comburentes utilizados são hidrogênio (podendo ser utilizado um hidrocarboneto em alguns tipos de células) e oxigênio [16].

Um fator determinante na aplicação é a temperatura de operação, onde esta é determinada pelos componentes utilizados (eletrodos e eletrólitos) [14].

A partir de reações químicas simples da conversão de hidrogênio e oxigênio gerando água, Grove deu início ao estudo da produção de energia elétrica [31].

A reação anódica (equação 1) é a oxidação do combustível ( $H_2$ ), onde nessa etapa há a quebra da ligação e formação de íons  $H^+$  (próton), e a geração de 2 elétrons.



Já no cátodo, ocorre a redução do comburente, mostrado na equação 2.

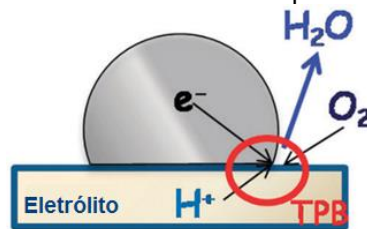


Caso o eletrólito conduza íons  $O^{2-}$  a água será formada no ânodo. A água é formada no cátodo se o eletrólito for um condutor protônico. Em ambos os casos, o eletrólito atua como uma barreira para a mistura dos reagentes e a reação geral da célula pode ser representada pela equação 3. Os valores de entalpia encontrados para a formação da água-  $\Delta H^\circ(H_2O_{(g)})=-242$  kJ e  $\Delta H^\circ(H_2O_{(l)})=-286$  kJ- são negativos, o que caracteriza uma reação exotérmica [31,32].



As reações eletroquímicas ocorrem na região de contato triplo, TPB (do inglês *Triple Phase Boundary*), região onde há a interação do material do eletrólito, com o eletrodo e o gás. A Figura 11 ilustra um TPB para a região catódica [33].

Figura 11- Ilustração esquemática da reação eletroquímica no cátodo e representação da TPB, onde o eletrólito é um condutor protônico



Fonte: Fabbri, E., Pergolesi, D., and Traversa, E., Materials challenges toward proton-conducting oxide fuel cells: A critical review. **Chem. Soc. Rev.** 39, 4355–4369. 2010 [33]

Assim os eletrodos devem ser porosos para possibilitar que os gases do combustível e do oxidante cheguem até a interface com o eletrólito. Devem apresentar condutividade eletrônica para fornecer os elétrons para as reações e para levar estes elétrons ao circuito externo. Devem ainda apresentar propriedades catalíticas para acelerar as reações, e não reagir com o eletrólito para que não ocorra a formação de fases que causem o bloqueio do acesso dos gases às regiões de reação [20,31].



### 3.3 TIPOS DE CÉLULAS

As células a combustível podem ser classificadas quanto a temperatura de operação e quanto ao eletrólito utilizado. A utilização das células está interligada a sua eficiência e às restrições encontradas por cada conjunto em sua aplicação, como temperatura e reações de degradação dos componentes e tolerância ao combustível e atmosferas de trabalho [16,30,31].

Em função da temperatura de operação podem ser classificadas em células à combustível de baixa e alta temperatura e, dentro dessa classificação, dividem-se em:

Células a combustível de baixa temperatura (operam em temperaturas inferiores a 250°C) [16,17].

- Células a Combustível de Membrana Polimérica (CaCMP)
- Células a Combustível Alcalina (CaCA)
- Células a Combustível de Ácido Fosfórico (CaCAF)

Já as células a Combustível de alta temperatura, que são aplicadas em temperaturas acima de 650°C [16,17].

- Células a Combustível de Carbonato Fundido (CaCCF)
- Células a Combustível de Óxidos Sólidos (CaCOS)

Na Figura 12 observa-se um resumo de comparação entre as reações em cada tipo de célula.

Figura 12- Sumário de Células a combustível, suas respectivas reações anódicas e catódicas, e íon conduzido pelo eletrólito

	Anodo	Eletrólito	Catodo	
Reforma interna H <sub>2</sub> , CO	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$	CaCos 500 - 1000°C ← O <sup>2-</sup>	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$	← Ar
Reforma externa H <sub>2</sub> , CO	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	CaCCF 500 - 800°C ← CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	$\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	← Ar ← CO <sub>2</sub>
Reforma externa H <sub>2</sub> , CO	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	CaCAF 160 - 220°C H <sup>+</sup> →	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	← Ar
Reforma externa H <sub>2</sub> , CO (remoção CO <sub>2</sub> )	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	CaCMP 60 - 120°C H <sup>+</sup> →	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	← Ar
H <sub>2</sub>	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	CaCA 65 - 220°C ← OH <sup>-</sup>	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	← Ar

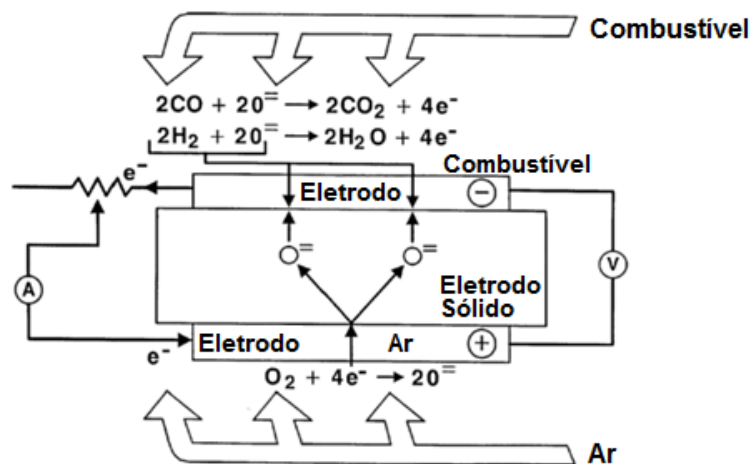
Fonte: Adaptado de Florio, D.Z. de; Fonseca, F.C.; et al. Materiais cerâmicos para células a combustível. **Cerâmica**, v. 50, p. 275–290, 2008 [34]

Nota-se que o funcionamento básico é semelhante em todos os casos, reações de oxidação e redução nos eletrodos, apresentando condução iônica para o eletrólito.

### 3.3.1 Células a Combustível de Óxidos Sólidos (CaCOS)

O eletrólito nesta célula a combustível é um óxido sólido, não poroso e a célula opera a 600-1000 °C, onde ocorre a condução iônica por íons de oxigênio ou prótons (H<sup>+</sup>). O ânodo comumente é um compósito metal-cerâmico como Co-ZrO<sub>2</sub> ou Ni-ZrO<sub>2</sub>, e o cátodo LaMnO<sub>3</sub> dopado com estrôncio, para condutores de oxigênio como o eletrólito de zircônia estabilizada (ZrO<sub>2</sub>+8% em mol Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). A Figura 13 ilustra um esquema de montagem de uma CaCOS [13,14].

Figura 13- Funcionamento de uma CaCOS

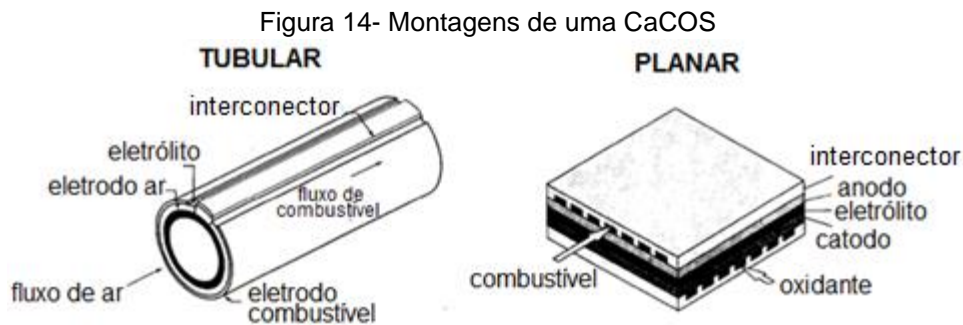


Fonte: Adaptado de EG&G Technical Services Inc **Fuel Cell Handbook**. Morgantown: U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory, 2004 [13]

No início, a condutividade dos eletrólitos sólidos exigia a operação da célula em torno de 1000 °C, mas mais recentemente as células de eletrólitos finos, na ordem de microns, com cátodos melhorados permitiram uma redução na temperatura operacional de 650 – 850 °C [13,14].

Nas CaCOS, onde o eletrólito é um óxido sólido, não há movimentação ou inundação dos eletrodos pelo eletrólito, como ocorre nas CaCCF, na qual o eletrólito é fundido. Entretanto, para apresentar funcionamento adequado, isto é, não ocorrer corrosão dos materiais nem incompatibilidades de expansão térmica, há um grande cuidado na seleção de materiais, uma vez que as CaCOS operam em temperaturas elevadas, acima de 600°C [13,14,31].

A tecnologia CaCOS permite a variação na sua geometria, podendo ser obtida de maneira plana ou estruturada de forma tubular, como ilustrado na Figura 14.



Fonte: Adaptado de EG&G Technical Services Inc **Fuel Cell Handbook**. Morgantown: U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory, 2004 [6]

A configuração planar consiste no arranjo de célula plana com passagens para o fluxo de reagentes e produtos em sentidos ortogonais. Em uma configuração tubular as áreas de ânodo, cátodo e eletrólito são agrupadas em arranjos cilíndricos com um furo oco para permitir o fluxo dos reagentes [13,14].

Como consequência das melhorias de desempenho, as CaCOS são agora consideradas para uma ampla gama de aplicações como energia estacionária e energia auxiliar para veículos. Sua potência atinge 2 MW e a eficiência varia de 40% para sistemas mais simples até 90% em sistemas em que há o regime cogeração de eletricidade e calor (CHP) [15,30,35].

### 3.4 CONDUÇÃO NOS MATERIAIS CERÂMICOS

As propriedades elétricas de um material são as respostas que esse dá quando submetido a um campo elétrico. Em uma classificação em função da condução, os materiais podem ser classificados em condutores, semicondutores e isolantes. Os materiais cerâmicos são conhecidos por suas propriedades de isolamento térmico e elétrico, além de sua refratariedade e resistência química [27,36].

Entretanto, as aplicações elétricas de um material cerâmico são muito amplas. Além dos vidros e porcelanas utilizados para isolamento, destacam-se os componentes semicondutores como catalisadores, varistores, retificadores, fotocélulas, transistores, termistores, sensores e outros diversos dispositivos de vital importância à tecnologia atual [36,37].

A condução elétrica é resultado do movimento de portadores de carga (elétrons ou íons) em resposta a um campo elétrico atuante. A propriedade que define a facilidade com a qual um material conduz é a condutividade elétrica ( $\sigma$ ) definida na equação 4 [27].

$$\sigma = n \cdot q \cdot \mu \quad (4)$$

Onde:

$\sigma$  é a condutividade em  $[(\Omega)^{-1} \cdot (\text{m})^{-1}]$  ou  $[\text{S} \cdot (\text{m})^{-1}]$ ;

$n$  é a concentração do número de portadores de carga  $[\text{m}^{-3}]$ ;

$q$  é a carga dos portadores [C];

$\mu$  é a mobilidade destes portadores  $[\text{m}^2 \cdot (\text{V})^{-1} \cdot (\text{s})^{-1}]$  [36].

A partir disso, deve-se atentar sob a abordagem que se toma com relação a essa propriedade, não apenas considerando o valor da condução em relação as medidas elétricas ou apenas considerar o comportamento do fluxo de carga presente, mas sim considerar todos os fatores presentes como a influência da composição, estrutura e microestrutura [34,36].

Todos estes fatores devem ser considerados no desenvolvimento do material, pois estes podem modificar o tipo do portador de carga, a sua quantidade e também a mobilidade, modificando a resposta do material sob determinada solicitação [27,37].

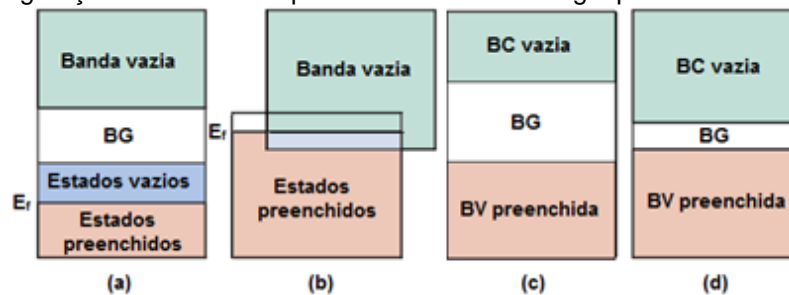
Um exemplo é a Zircônia, desde que dopada com cátions formadores de vacância, que é condutora iônica em sua estrutura cúbica. Essa estrutura não é estável em temperatura ambiente, e suas transições de fase no resfriamento implicam em uma expansão que causaria a fratura do material, o qual perderia sua utilidade. Alterando a sua composição, adicionando se 8 %em mol de óxido de ítrio, tem-se a zircônia estabilizada na fase cúbica a temperatura ambiente, além da ítria promover a formação de vacâncias oxigênio, as quais contribuem para a condutividade iônica [34].

Quando a corrente elétrica tem origem a partir do fluxo de elétrons, denomina-se condução eletrônica. Nos materiais iônicos, a condutividade é resultado do movimento de íons carregados e é proporcional a difusividade (mobilidade) destes, denomina-se condução iônica. Nos materiais metálicos há grande contribuição eletrônica devido à presença de elétrons livres e para as cerâmicas, sua condutividade total é o somatório da contribuição iônica e da contribuição eletrônica. Destaca-se também, que para utilização como eletrólito em uma CaCOS, o material deve apresentar apenas a condução iônica [27,36,37].

### 3.4.1 Condutividade Eletrônica

Esse fenômeno de condução está interligado, como sugere a equação (4), ao número de portadores disponíveis para a condução, neste caso, os elétrons. Não são todos os elétrons dos átomos que contribuem para a condutividade do material. Para que ocorra a condução eletrônica é necessário que o elétron supere determinada barreira energética, e possua energia superior a  $E_f$  (Energia de Fermi) passando da banda de valência para banda de condução. Essas bandas energéticas estão relacionadas aos arranjos dos elétrons e a forma como eles as preenchem. A configuração dessas bandas interfere diretamente nas propriedades elétricas dos materiais. Na Figura 15 observa-se a representação esquemática das quatro configurações encontradas para as bandas de energia [27].

Figura 15- Configurações encontradas para as bandas de energia para materiais no estado sólido

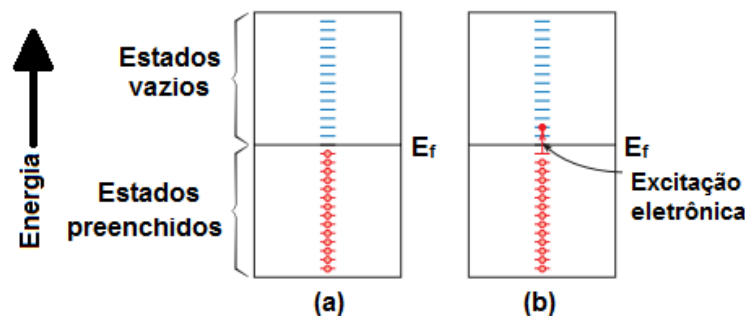


Fonte: Callister, W.; Rethwisch, D. **Materials science and engineering: an introduction**. 2009 [27]

As configurações (a) e (b) são as encontradas para os metais (materiais condutores). Os arranjos (c) e (d) diferem com relação ao BG (do inglês, *Band Gap*, espaçamento entre as bandas) e são encontrados em materiais isolantes e semicondutores, ou seja, são as configurações dos materiais cerâmicos [27,37].

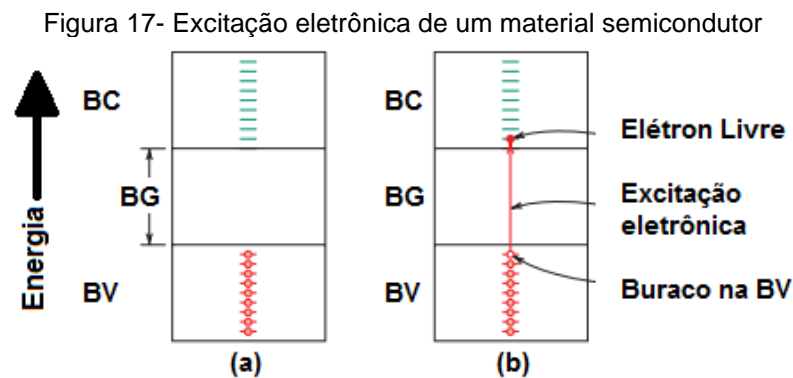
Nos metais, devido a nuvem eletrônica gerada na ligação homônima, para o elétron passar do estado preenchido para o estado vazio basta uma simples excitação térmica (o material ser aquecido acima do 0K), como ilustrado na Figura 16 [27].

Figura 16- Excitação eletrônica de um material condutor



Fonte: Callister, W.; Rethwisch, D. **Materials science and engineering: an introduction**. 2009 [27]

Já nos materiais cerâmicos há uma diferença nos níveis energéticos (BG) entre a Banda de Valência (BV) e a Banda de Condução (BC), e para ocorrer essa excitação é necessário fornecer uma energia externa, como mostra a Figura 17. Devido a isso destaca-se a importância da temperatura de operação para os materiais semicondutores, pois com o aumento de temperatura, fornece-se energia térmica a qual auxilia nesse salto energético, de modo que, o elétron possa estar sujeito a atuação de campos elétricos [27].

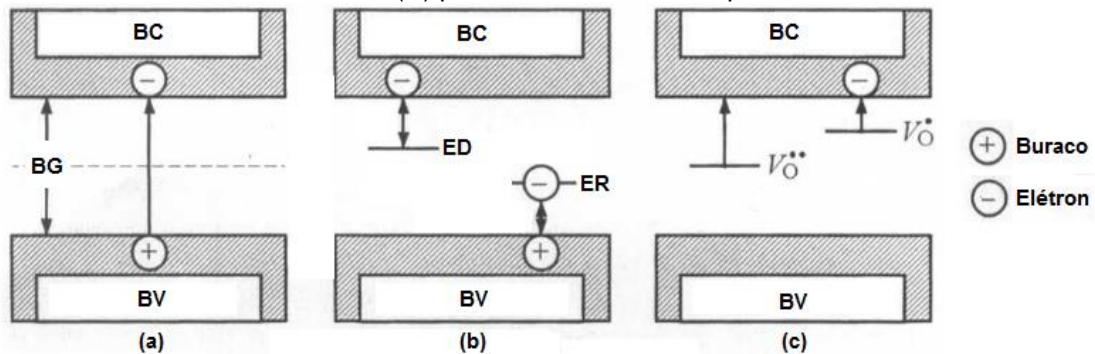


Fonte: Callister, W.; Rethwisch, D. **Materials science and engineering: an introduction**. 2009 [27]

Na Figura 17 destaca-se o termo “buraco” eletrônico, outro portador de carga que contribui na condução. Ao saltar através da banda, o elétron deixa um espaço vazio na BV de modo que, sob atuação do campo elétrico, ocorra o preenchimento desse espaço por outros elétrons como se o buraco estivesse se movimentando em sentido oposto ao dos elétrons. A esse buraco se classifica como sendo uma carga positiva do mesmo valor que uma carga eletrônica [27,36,37].

Para um semiconductor intrínseco, o número de elétrons livres é igual ao número de buracos eletrônicos, Figura 18 (a). Para os semicondutores extrínsecos, Figura 18 (b) devido a presença de materiais dopantes, há a geração de estados receptores (ER) ou doadores (ED). Esses estados auxiliares fazem com que sejam criados níveis disponíveis intermediários no BG de modo que a energia necessária para que ocorra a excitação seja menor e ocorra a condução [27,36].

Figura 18- Ilustração das bandas de energia para um material (a) semiconductor intrínseco; (b) extrínseco e (c) para um óxido não estequiométrico



Fonte: Adaptado de Barsoum, M.W. **Fundamentals Of Ceramics**. Institute Of Physics, 2003 [36]

Na Figura 18 (c) observa-se o comportamento de semicondutores óxidos não-estequiométricos, onde em função da atmosfera de operação, como por exemplo a variação pressão parcial de oxigênio (pode aumentar ou reduzir), há a formação de defeitos como intersticiais e vacâncias. Ou seja, ocorrem reações de redução ou oxidação de modo a gerar buracos ou elétrons que podem ser facilmente excitados. No caso ilustrado na Figura 18 (c) ocorre a redução de um óxido que implica na remoção de átomos de oxigênio da estrutura. Essa vacância de oxigênio surge para manter a eletroneutralidade devido aos elétrons remanescentes do cátion reduzido (como por exemplo, um cátion ferro que possuía estado de oxidação 3+ e passa para 2+), exemplificado na equação (5).



Esses elétrons associados às diferenças de valência não são fixos a um cátion específico, mas migram rapidamente de uma posição a outra de modo que esses elétrons são responsáveis pela condução [36,37].

### 3.4.2 Condutividade Iônica

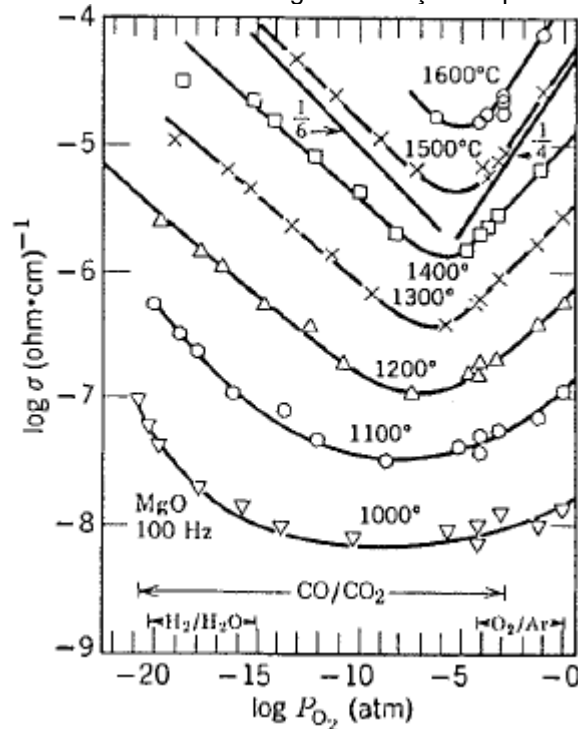
Complementando o raciocínio anterior, outra forma de carga elétrica nos materiais cerâmicos está relacionada ao transporte de íons através de sua estrutura. Esta propriedade se deve ao movimento de moléculas ou átomos eletricamente carregados, como íons oxigênio, carbonatos, hidroxilas, entre outros [31,37].

Assim como na condução eletrônica, os íons necessitam superar uma barreira de potencial ao serem influenciados por um campo elétrico e difundir através da rede, ou seja, necessitam de ativação térmica. Diversos materiais apresentam esta

característica de condução, como halogenetos, calcogenetos, e com estrutura fluorita [36,37].

Essa condução ocorre principalmente por saltos entre defeitos do material. A distribuição e concentração desses defeitos interferem na condutividade, pois alteram a mobilidade e a quantidade dos portadores de carga. Dentre os fatores que alteram essas características destacam-se a temperatura, dopantes e atmosfera de trabalho. Em altas temperaturas há um aumento na velocidade de difusão, aumentando a mobilidade do íon e conseqüentemente a condutividade do material, como observado na Figura 19 [36-38].

Figura 19- Isotermas da condutividade do MgO em função da pressão parcial de oxigênio



Fonte: Kingery, B.; Bowen, H.K.; et al. **Introduction to Ceramics**. New York: John Wiley & Sons, 1976 [37]

Ou fator ilustrado na ilustrado na Figura 19 é a atmosfera na qual o material está submetido. Para um condutor de íons  $O^{2-}$ , um maior teor de oxigênio implica numa atmosfera mais rica deste íon, e conseqüente, com uma maior disponibilidade deste íon, há uma maior condutividade. Em baixas pressões de oxigênio, há a predominância da condutividade eletrônica [36,37].

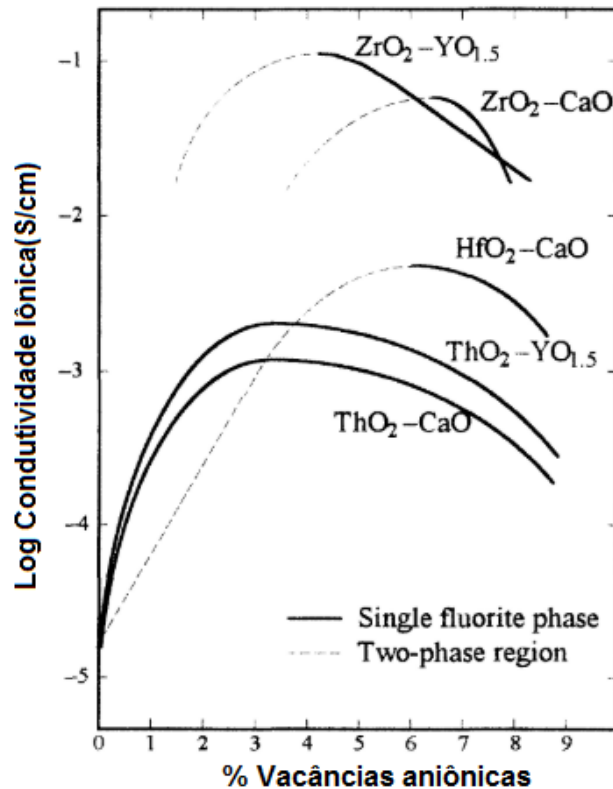
O efeito dos dopantes pode ser observado através da equação (6) como mostra a notação de *Kröger-Vink* para a dopagem de  $ZrO_2$  com um cátion ( $Cu^{2+}$ ) de menor valência. Nessa condição, para manutenção do equilíbrio eletrostático da estrutura, há a formação de vacâncias de oxigênio [36].





Para cada mol de dopante (se este for bivalente), formam-se um mol de vacâncias de oxigênio. Entretanto, não há um comportamento linear entre a dopagem e a condutividade, como ilustra a Figura 20 [36,37].

Figura 20- Condutividade iônica para óxidos condutores iônicos e seus respectivos dopantes em função da concentração de vacâncias presentes



Fonte: Adaptado de Barsoum, M.W. **Fundamentals Of Ceramics**. Institute Of Physics, 2003 [36]

Há um máximo, em um teor máximo de dopante, e a condutividade cai devido ao surgimento de interações entre defeitos e, também, ao limite de “extração” de oxigênio da estrutura [36].

### 3.4.3 Condutividade Protônica

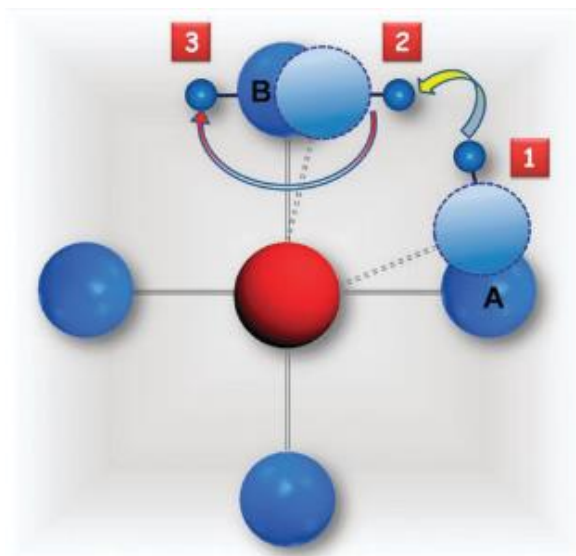
Dentre as conduções iônicas, uma que se destaca é a condução do íon  $H^+$ , o próton. Sua peculiaridade é o seu tamanho, maior que o elétron e sendo menor que o cátion  $Li^+$ , estando no limite entre a condução elétrica e a condução iônica [2].

O próton não faz parte da estrutura do material e está sempre interligado a um átomo de oxigênio, formando o chamado defeito protônico. Em atmosferas úmidas para materiais com vacâncias de oxigênio, a molécula gasosa de água adsorvida se dissocia em uma hidroxila e um próton, este se associa a um oxigênio em posição de rede e a hidroxila ocupa uma vacância como denota a equação 7 [33,39].



A condutividade deste íon ocorre pelo salto entre oxigênios, como ilustra a Figura 21. Este mecanismo foi proposto por Stotz e Wagner em 1960 [2,33,40].

Figura 21- Movimento de um próton através de saltos devido ao encurtamento e aproximação das ligações dos íons oxigênio

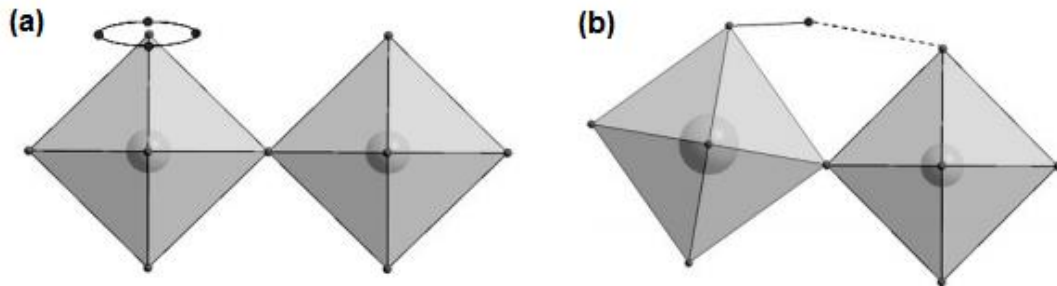


Fonte: Kochetova, N.; Animitsa, I.; et al. Recent activity in the development of proton-conducting oxides for high-temperature applications. **RSC Advances**, v. 6, n. 77, p. 73222–73268, 2016 [41]

As ligações atômicas no material não são estáticas, mas vibram e oscilam. Na Figura 21 o próton para se mover do íon oxigênio A para o íon oxigênio B, primeiramente, há a mudança desse ângulo de ligação a ligação entre o cátion (esfera vermelha) e o oxigênio A (1). Essa redução na distância interatômica permite que o próton possa se ligar ao átomo B (2), devido a uma redução na barreira energética. Nessa posição, o  $H^+$  pode se reorientar (3) e saltar para o próximo íon oxigênio [2,33].

A Figura 22 ilustra essa reorientação em (a) e o encurtamento de distância de ligação e o salto em (b) para saltos entre diferentes octaedros de oxigênios em uma estrutura perovisquita.

Figura 22- Mecanismo de Grotthuss que ocorre pela (a) orientação do próton e posterior (b) salto pelos oxigênios entre diferentes octaedros



Fonte: Marrony, M. **Proton- Conducting Ceramics**. Pan Stanford Publishing. 2016 [2]

A essa teoria de reorientação e posterior religação do próton chama-se mecanismo de Grotthuss. A etapa (a) ocorre rapidamente, e a etapa (b) é determinante para a difusividade do próton e a sua condução [2,41].

A condução protônica ocorre em materiais cerâmicos deficientes em oxigênio, tanto materiais com características intrínsecas como por efeitos de adição de dopante. Na Figura 23 observa-se as 3 etapas envolvidas na condução protônica para um material no qual o átomo do sítio B de uma estrutura perovisquita ( $ABO_3$ ) é substituído por um cátion de menor valência gerando vacância de oxigênio na estrutura [41].

Figura 23- Esquema ilustrando as etapas desde a dopagem ao movimento do próton na estrutura



Fonte: Kochetova, N.; Animitsa, I.; et al. Recent activity in the development of proton-conducting oxides for high-temperature applications. **RSC Advances**, v. 6, n. 77, p. 73222–73268, 2016 [41]

No estágio 1 há a dopagem do material. Na etapa 2, ocorre o mecanismo de Stotz-Wagner onde a molécula de água aniquila a vacância gerada a partir da substituição no sítio B. Por último, na etapa 3 ilustra-se o Mecanismo de Grotthuss, onde há reorientação e transferência do próton [41].

É importante ressaltar que esses saltos do hidrogênio ocorrem de maneira aleatória. Entretanto, havendo um gradiente de concentração de prótons, o fluxo líquido resultante permitirá a condução protônica, de uma região com maior concentração para uma menor pressão parcial de  $H_2$  [42].

### 3.5 CaCOS COM CONDUTIVIDADE PROTÔNICA

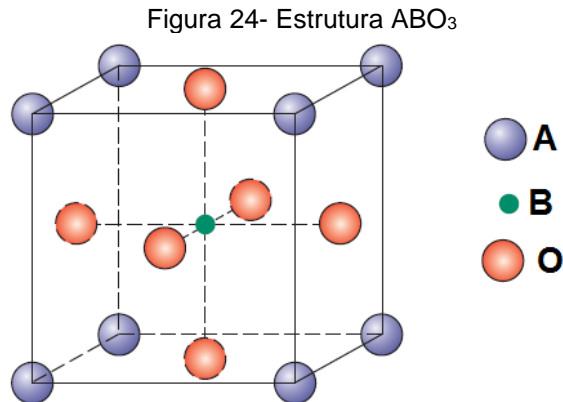
Tendo ciência da importância das células a combustível, o escopo do presente trabalho será o desenvolvimento de um eletrólito condutor protônico para CaCOS, baseado no cerato e zirconato de Bário (BCZ).

Os elementos que compõem uma CaCOS são: um eletrólito, dois eletrodos (um ânodo e um cátodo), interconectores e em alguns casos materiais para vedação. Devem possuir estabilidade química e física na atmosfera a qual são expostos (oxidação e/ou redução), ser quimicamente compatíveis com os outros componentes, possuir uma condutividade adequada (eletrônica nos eletrodos e iônica para o eletrólito) e terem coeficientes de expansão térmica similares para evitar a fratura ou descamação durante a fabricação e durante a operação [17].

O material BCZ tem como objetivo ser aplicado como eletrólito de CaCOS, de maneira especial, como condutor protônico, visto a associação de propriedades como a condutividade protônica do BCO e a estabilidade química do BZO. Estudos apontam que a substituição entre 10 e 50% em mol de Ce no BZO é a ideal, pois promovem o incremento tanto da condutividade quanto da estabilidade do material [30,43].

#### 3.5.1 Estruturas do BCO e BZO

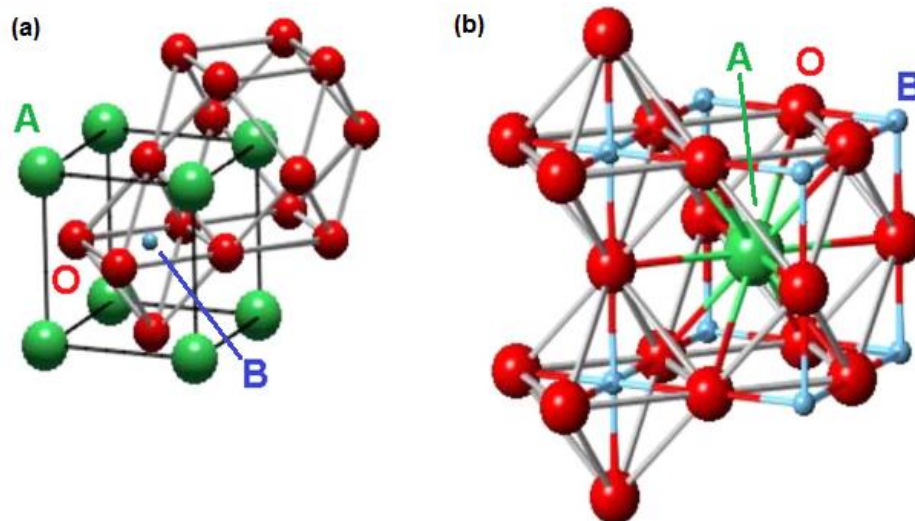
Os materiais baseados no cerato (BCO) e zirconato de bário (BZO) apresentam estrutura tipo perovisquita  $ABO_3$ , ilustrada na Figura 24, onde o cátion Bário ocupa o sítio A, o de Cério e Zircônio as posições B e a sítio O sendo possuída pelo íon de oxigênio.



Fonte: Callister, W.; Rethwisch, D. **Materials science and engineering: an introduction**. 2009 [27]

Essa estrutura é conhecida pelo átomo no sítio A apresentar número de coordenação 12 e no sítio B ser igual a 6. Isso ocorre devido ao tamanho do cátion A ser muito grande, próximo ao tamanho do íon oxigênio. A Figura 25 ilustra essa disposição espacial onde em (a) observa-se a estrutura do ponto de vista cúbico e em (b) a partir dos octaedros de oxigênio com o átomo do sítio B ao centro [27,37].

Figura 25- Estrutura perovisquita em sua representação (a) cúbica e (b) em função dos octaedros  $BO_6$



Fonte: Adaptado de Hossain, S.; Abdalla, A.M.; et al. A review on proton conducting electrolytes for clean energy and intermediate temperature-solid oxide fuel cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, n. May, p. 750–764, 2017 [38]

Essa estrutura descoberta no século XIX tem grande destaque na área de engenharia visto sua gama de propriedades que abrangem aplicações dielétricas, ferroelétricas (titanato de bário), ferromagnéticas ( $SrRuO_3$ ), piezoelétricas (titanatos de bário e de chumbo), dentre outras, a de conversão energética ( $CaCO_3$ ) [27,44].

A estrutura perovisquita apresenta-se bem definida na forma cúbica. Porém há frequentemente relatos de distorções na rede, gerando simetrias ortorrômbicas e romboédricas. Essas distorções ocorrem por transições de fases, como no titanato de bário (modifica a estrutura de cúbica para tetragonal) e pode também ocorrer por substituição ou dopagem do material, onde em função do raio iônico, há variações na estrutura [2,36,45].

Uma maneira de verificar essas distorções na rede é por meio de um fator de tolerância (parâmetro Goldschmidt), equação 8, que se baseia no empacotamento geométrico em relação aos raios dos íons que compõem o material de modo que, quanto mais próximo de 1 o resultado, mais esta estrutura se aproxima do ideal cúbico [2].

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2} \cdot (R_B + R_O)} \quad (8)$$

Onde  $R_A$  é o raio do cátion que ocupa o sítio A,  $R_B$  do cátion no sítio B e  $R_O$  o raio iônico do oxigênio. Na Tabela 3 averigua-se o valor de  $t$  para alguns materiais com estrutura perovisquita [46-48].

Tabela 3- Valores de  $t$  e estrutura correspondente

Perovisquita	$t$	Estrutura	Ref.
<b>BCO</b>	0,9376	Ortorrômbica	[49]
<b>BZO</b>	1,0040	Cúbica	[49]
<b>BCZY</b>	0,9817	Cúbica	[50]
<b>BCZG</b>	0,9800	Cúbica	

Fonte: O autor

Vale ressaltar que há variações na estrutura perovisquita para uma mesma composição em função das condições de ensaio (atmosfera, pressão). Matter et al. (2016) estudaram as variações estruturais de perovisquita  $BaZr_{0,7}Ce_{0,2}Y_{0,1}O_{3-d}$  deuterada, e se pode observar as transições da estrutura ortorrômbica para romboédrica (entre 85 e 150K) e desta para cúbica (em 570K) no aquecimento de 10 a 1173K. Durante o resfriamento, manteve-se a estabilidade da fase cúbica, com o material desidratado, até a faixa de 85K [37,51].

### 3.5.2 Características e Propriedades do BCZ

O BCZ, em função da temperatura e atmosfera de operação pode apresentar quatro diferentes portadores de carga [40].

Elétrons, em atmosferas redutoras com alto teor de cério, onde há a modificação do número de oxidação do mesmo (passa de +4 para +3) [40].



Por buracos eletrônicos, em atmosferas oxidantes [40].



Por condução iônica, quando substituído por íons de menor valência que geram vacâncias de oxigênio [40].



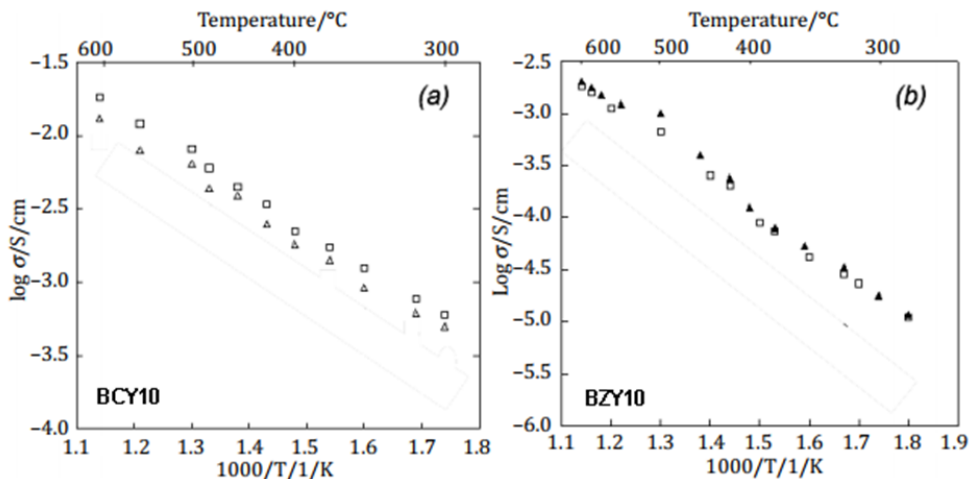
E por fim, condução protônica, com situação semelhante a iônica, onde existe umidade na atmosfera de trabalho do material, promovendo a condução de íons  $H^+$ , como já ilustrado anteriormente na seção de condução protônica pela equação 7 [40].



A utilização de um composto que é uma mistura de cerato e zirconato se dá pelas características as quais se busca em um eletrólito: condutividade e estabilidade química [2].

O cerato de bário apresenta valores altos de condutividade protônica, quando comparado a outros óxidos, como ilustra a Figura 26 onde observa-se a curva de Arrhenius (condutividade total) de duas perovisquitas, uma BCO e outra BZO ambas dopados com o mesmo teor de ítrio.

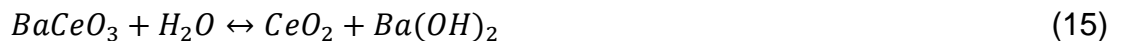
Figura 26- Condutividade em função da temperatura para a composição (a) BCY10 e (b) BZY10



Fonte: Marrony, M. **Proton- Conducting Ceramics**. Pan Stanford Publishing, 2016 [2]

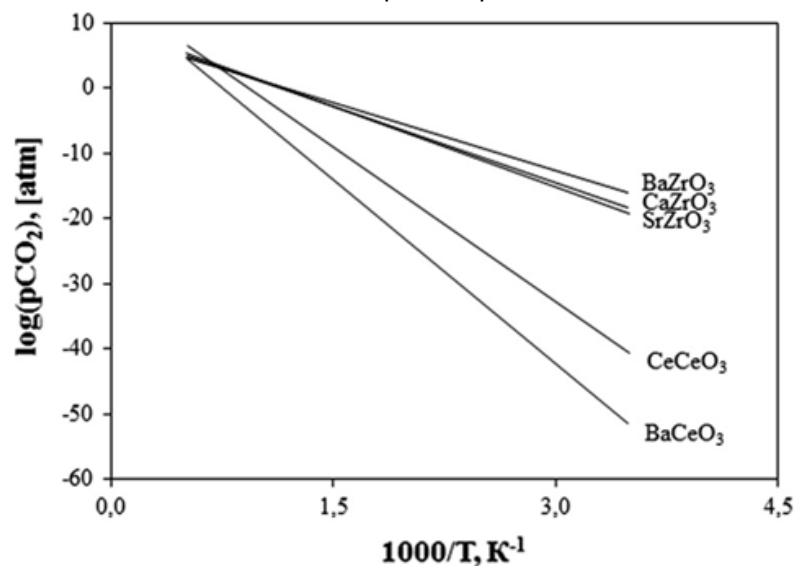
A utilização da dopagem com gadolínio já estudada anteriormente por Bonanos et. Al (1989) apresentou resultados semelhantes de condução do cerato de bário. Uma composição BCG10 a 600°C, apresentou valores de 11 mS/cm em comparação a 7 mS/cm do BCY10 [52].

O cerato de bário e apresenta uma grande desvantagem que é sua alta reatividade. Em atmosferas ricas em CO<sub>2</sub> e na presença de umidade, ocorre a formação de diversos compostos, ilustrados nas equações de 12 a 15 a seguir, que implicaria, por exemplo, na degradação do eletrólito [2,45].



A Figura 27 ilustra o comportamento de diversas perovisquitas em função do teor de dióxido de carbono crítico para determinada temperatura de exposição. Observa-se que a inclinação da reta do zirconato é a menor, isto é, implica em uma maior estabilidade química na presença desse composto [2,53].

Figura 27- Pressão parcial crítica de CO<sub>2</sub> em função da temperatura para diversos óxidos com estrutura perovisquita



Fonte: Marrony, M. **Proton- Conducting Ceramics**. Pan Stanford Publishing. 2016 [2]

A pressão parcial necessária para desestabilizar o BZO a 400°C (próximo a 1,5 no eixo das abscissas) é 10 ordens de grandeza maior que a pressão parcial crítica



do BCO. Entretanto, há problemas de sinterabilidade do zirconato, o qual exige altas temperaturas, acima de 1500°C, por tempos elevados (mais de 12 horas) [2,50].

Portanto, os estudos atuais, através da solução sólida desses dois compostos, buscam materiais que aprimorem tanto a estabilidade do zirconato quanto a condutividade do cerato [2,38,53].

Há uma infinidade de estudos relacionados à dopagem do sistema  $BaCe_xZr_yM_{1-x-y}O_{3-d}$ . Os elementos substituindo o Cério e Zircônio no sítio B, principalmente com cátions de menores valência promovem a formação de vacâncias de oxigênio. Cátions do grupo dos lantanídeos como o Gadolínio, Itérbio, Disprósio, Samário, Praseodímio junto com o Ítrio tem sido amplamente investigados [43,46,54,55].

Na Tabela 4 observa-se valores para condutividade de composições de algumas pesquisas. Nota-se a diversidade de fatores apresentados, como rota de obtenção, temperatura de sinterização, atmosfera e temperatura de medida. Todos esses fatores em conjunto afetam significativamente a condutividade do material [33,56].

Tabela 4- Comparação dos métodos de obtenção (Obt.), das condições de Sinterização, Densidade Relativa (DR), Tamanho de Grão (TG), Condutividade ( $\sigma$ ), temperatura (TM) e Atmosfera de Medida (ATM) para materiais  $BaCe_xZr_yM_{1-x-y}O_{3-d}$  e suas referências (Ref.). Os itens marcados pelo asterisco (\*) são de informações não expostas pelos autores. As siglas MO e SG referem-se as rotas por Mistura de Óxidos e Sol-Gel, respectivamente

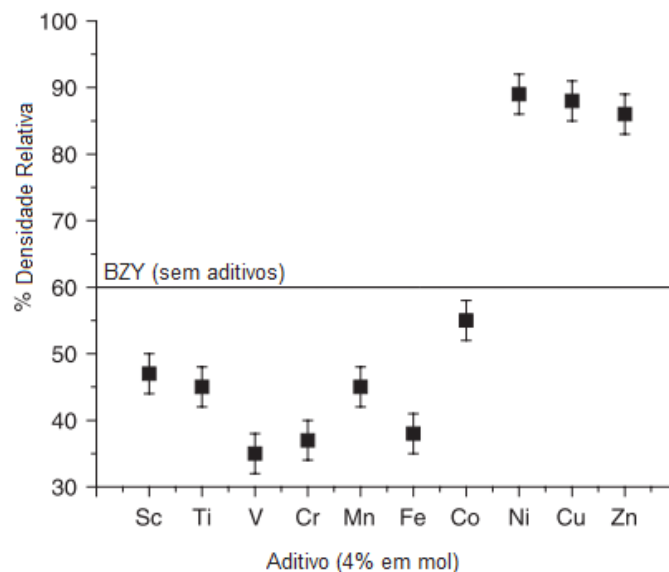
Composição	Obt.	Sinterização	DR (%)	TG ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma$ (mS/cm)	TM ( $^{\circ}\text{C}$ )	Atm.	Ref.
$BaCe_{0,9}Gd_{0,1}O_{3-d}$	MO	1400 $^{\circ}\text{C}/6\text{h}$	>90	4,4	0,012	600	5% H <sub>2</sub>	[47]
$BaCe_{0,9}Sm_{0,1}O_{3-d}$	MO	1400 $^{\circ}\text{C}/6\text{h}$	>90	2,2	0,037	600	5% H <sub>2</sub>	[47]
$BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-d}$	MO	1400 $^{\circ}\text{C}/6\text{h}$	>90	1,6	2,42	600	5% H <sub>2</sub>	[47]
$BaZr_{0,7}Pr_{0,1}Y_{0,2}O_{3-d}$	MO	1500 $^{\circ}\text{C}/8\text{h}$	94,3	0,8	5	600	Ar Úmido*	[56]
$BaZr_{0,7}Pr_{0,1}Y_{0,2}O_{3-d}$	MO	1600 $^{\circ}\text{C}/8\text{h}$	98,7	1,7	20	600	Ar Úmido*	[56]
$BaZr_{0,5}Ce_{0,3}Y_{0,2}O_{3-d}$	MO	1600 $^{\circ}\text{C}/5\text{h}$	99	2-3	2,1	600	Ar Úmido*	[57]
$BaZr_{0,5}Ce_{0,3}Sm_{0,2}O_{3-d}$	MO	1600 $^{\circ}\text{C}/5\text{h}$	99	2-3	1,1	600	Ar Úmido*	[57]
$BaZr_{0,5}Ce_{0,3}Gd_{0,2}O_{3-d}$	MO	1600 $^{\circ}\text{C}/5\text{h}$	99	2-3	1,5	600	Ar Úmido*	[57]
$BaZr_{0,5}Ce_{0,3}Dy_{0,2}O_{3-d}$	MO	1600 $^{\circ}\text{C}/5\text{h}$	99	>5	3,2	600	Ar Úmido*	[57]
$BaCe_{0,95}Gd_{0,05}O_{3-d}$	MO	1450 $^{\circ}\text{C}/*\text{h}$	90	0,8	0,187	296	3% H <sub>2</sub> O	[49]
$BaZr_{0,95}Gd_{0,05}O_{3-d}$	MO	1650 $^{\circ}\text{C}/*\text{h}$	78	0,2	3,42E-4	300	3% H <sub>2</sub> O	[49]
$BaZr_{0,2}Ce_{0,6}Y_{0,2}O_{3-d}$	SG	1400 $^{\circ}\text{C}/10\text{h}$	95,5	*	0,286	300	N <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O*	[58]
$BaZr_{0,4}Ce_{0,4}Y_{0,2}O_{3-d}$	SG	1400 $^{\circ}\text{C}/10\text{h}$	93,5	*	0,200	300	N <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O*	[58]
$BaZr_{0,6}Ce_{0,2}Y_{0,2}O_{3-d}$	SG	1400 $^{\circ}\text{C}/10\text{h}$	89,6	*	0,179	300	N <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O*	[58]
$BaZr_{0,85}Yb_{0,15}O_{3-d}$	MO	1500 $^{\circ}\text{C}/10\text{h}$	99	<1	3,15	600	10 <sup>-3</sup> atm pH <sub>2</sub> O	[59]

Fonte: O autor

Um destaque interessante é o fator de codopagem: um terceiro elemento ao sistema BZO e BCO. Quando se adiciona um dopante em um ou outro, há certa melhora em relação a sinterabilidade ou condutividade, entretanto, ainda é necessário elevadas temperaturas para sinterização do BZO, como relatado nas referências [56] e [49]. Já nas dopagens apenas do cerato de bário ainda há instabilidade química. É relatado na referência [49] que ao se realizar uma análise termogravimétrica de uma amostra BCO em atmosfera rica em  $\text{CO}_2$  observou-se um aumento da massa em  $500^\circ\text{C}$ . Em outra [47], após comparar imagens por MEV de amostras BCO's após a sinterização e após exposição a uma atmosfera rica em  $\text{H}_2$ , estas passaram a apresentar novas fases em sua microestrutura em relação àquelas, devido aos efeitos do  $\text{H}_2$ .

Além desse fator de codopagem há estudos semelhantes com relação a aditivos de sinterização. As altas temperaturas de sinterização para obtenção do eletrólito denso implicam em dificuldades. O primeiro fator são os gastos energéticos, grandes períodos em alta temperatura implicam em um maior consumo de energia para se obter o material. Essas altas temperaturas podem acarretar ainda a evaporação de bário da estrutura. Isso implica na não formação da estrutura numa condição não estequiométrica e conseqüentemente na redução da condutividade do material. Na Figura 28 observa-se a influência da adição de metais de transição usados como auxiliares de sinterização em uma composição BZY [55,60].

Figura 28- Influência da adição de óxidos de metais de transição para utilização como auxiliares de sinterização para composição BZY a  $1300^\circ\text{C}/4\text{h}$ . Teor de aditivos utilizados: 4% em mol



Fonte: Babilo, P., Haile, S.M. (2005). Enhanced sintering of yttrium-doped barium zirconate by addition of ZnO. **J. Am. Ceram. Soc.** 88, 2362–2368 [60]

Observou-se que apenas alguns dos elementos promoveram uma melhora na densidade relativa do zirconato em estudo, os óxidos de níquel, cobre e zinco. Além do aditivo, há também outras investigações sobre os teores de dopagem e temperaturas e tempo de sinterização, alguns dados expostos na Tabela 5.

Tabela 5- Comparação dos aditivos de sinterização utilizados, tempo e temperatura de sinterização e densidade relativa (DR) resultante para materiais  $BaCe_xZr_yM_{1-x-y}O_{3-d}$  e suas respectivas referências (Ref.)

Composição	Aditivo	Teor (%em mol)	Sinterização	DR (%)	Ref.
<b>BaCeO<sub>3</sub></b>		0	1500°C/6h	85	[61]
	CuO	2	1500°C/6h	95	[61]
<b>BaCe<sub>0,9</sub>Gd<sub>0,1</sub>O<sub>3-d</sub></b>		0	1600°C/3h	86	[62]
	CuO	1	1450°C/3h	94	[62]
<b>BaZr<sub>0,9</sub>Y<sub>0,1</sub>O<sub>3-d</sub></b>		0	1400°C/4h	55	[63]
	CuO	3	1400°C/4h	96	[63]
<b>BaCe<sub>0,2</sub>Zr<sub>0,7</sub>Y<sub>0,1</sub>O<sub>3-d</sub></b>	NiO	1	1400°C/4h	91	[64]
	NiO	2	1400°C/4h	89,6	[64]
		0	1450°C/6h	79	[64]
<b>BaZr<sub>0,9</sub>Y<sub>0,1</sub>O<sub>3-d</sub></b>	NiO	2	1450°C/6h	94	[64]
		0	1300°C/4h	60	[60]
<b>BaZr<sub>0,85</sub>Y<sub>0,15</sub>O<sub>3-d</sub></b>	ZnO	4	1300°C/4h	87	[60]
		0	1600°C/4h	86	[65]
<b>BaCe<sub>0,9</sub>Gd<sub>0,1</sub>O<sub>3-d</sub></b>	ZnO	1	1450°C/4h	92	[65]
		0	1500°C/3h	50	[66]
<b>BaCe<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,4</sub>Y<sub>0,1</sub>O<sub>3-d</sub></b>	ZnO	2	1250°C/3h	96	[66]
		0	1325°C/10h	68	[67]
<b>BaZr<sub>0,8</sub>Y<sub>0,2</sub>O<sub>3-d</sub></b>	ZnO	4	1325°C/10h	96	[67]

Fonte: O autor

Observa-se que a utilização de aditivos de sinterização é efetiva em todos os casos expostos. Estes aditivos promovem a formação de fases líquidas devido a reações eutéticas entre os óxidos presentes e os aditivos em temperaturas em torno de 1100°C. Entretanto, há alguns empecilhos, como a temperatura de sinterização e

solubilidade na estrutura. Babilo (2005) verificou em seu estudo que para o sistema BZY o ZnO se apresenta como melhor alternativa [60,68].

Verificou-se na Tabela 5, que em relação a proporção Zr/Ce da perovisquita pesquisada, conforme maior essa relação, maior o teor de ZnO utilizado, não ultrapassando 4% em mol. O ZnO, além de facilitar a sinterização, tem destaque pela sua evaporação quando exposto temperaturas acima de 1300°C ocorre a sua eliminação, o que minimiza os efeitos de segregação no contorno de grão [60,68].

O níquel possui baixa solubilidade na estrutura, limitando-se entre 1-2%, e além disso ocorreu a formação de fases com condutividade eletrônica, o que implicaria na redução da condutividade protônica. Por isso, materiais com a adição de NiO apresentam-se como alternativa de materiais para eletrodo e não eletrólito [55,60,69].

Para o óxido de cobre também houve a formação de fase secundária rica em cobre, o que afeta negativamente a condutividade protônica do material visto que o CuO forma solução sólida com o BZO, e esta solubilidade promove a extração de ítrio da estrutura e conseqüentemente há a formação e precipitação de  $Y_2O_3$  [63].



## 4.2 OBTENÇÃO DOS PÓS

Os pós cerâmicos utilizados nesse estudo, cujas composições nominais são  $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-d}$  e  $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{3-d}$ , foram obtidos por 3 rotas de síntese. Cada rota adotada está descrita nos tópicos a seguir.

### 4.2.1 Rota 1: Método Pechini (p)

Esta rota utilizou a síntese química sol-gel baseada no método de Pechini. Esta rota consiste em obter material finamente dispersos de cátions através de obtenção de uma resina e posteriores calcinações. Para a descrição do composto obtido por essa rota adotou-se o índice “p”, como ilustrado no fluxograma (Figura 33).

Para formulação dos compostos BCZYp e BCZGp foram utilizados os reagentes mostrados na Tabela 6.

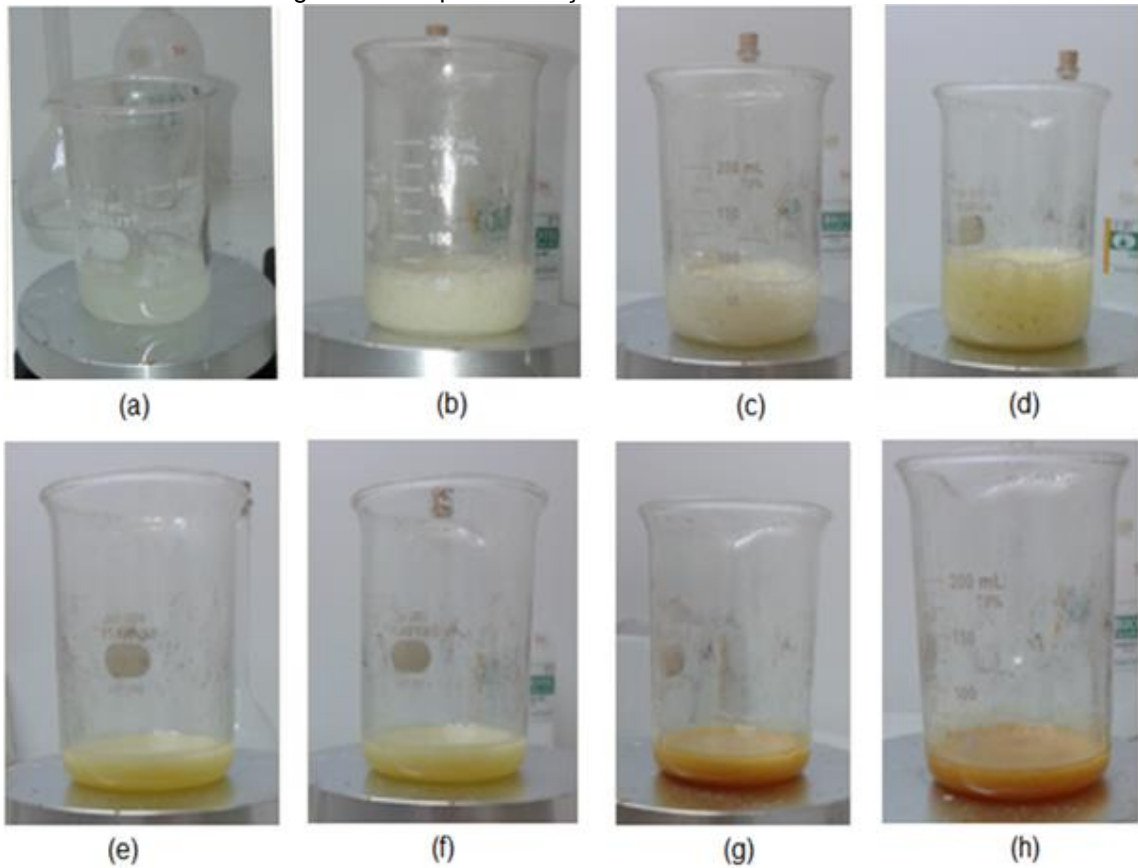
Tabela 6- Reagentes utilizados para obtenção da composição BCZYp e BCZGp

Precursor	Laboratório	Pureza
Nitrato de Bário, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	Vetec	99,00%
Oxicloreto de Zircônio Octahidratado, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Vetec	99,50%
Nitrato de Cério Hexahidratado, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Vetec	99,50%
Nitrato de Ítrio Hexahidratado, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99,50%
Nitrato de Gadolínio Hexahidratado, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Vetec	99,50%
Etilenoglicol, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$	Fmaia	99,50%
Ácido Cítrico, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Dinâmica Química Contemporânea LTDA	99,00%
Polivinil Butiral, PVB	Solutia Butvar B-98	
Álcool Isopropílico, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	Dinâmica Química Contemporânea LTDA	99,50%

Fonte: O autor

Os reagentes, nitratos e oxicloreto, foram dissolvidos, em suas devidas proporções previamente calculadas em água sob agitação e aquecimento entre 50 e 70°C. Após completa dissolução, adicionou-se o etilenoglicol e o ácido cítrico em uma proporção molar de 5:1. A soma desses dois componentes manteve a proporção de 4:1 em massa em relação a massa da composição calculada. Em seguida, para ocorrer a reação de esterificação, a temperatura foi elevada para 90°C. Essa reação pode ser observada na Figura 30, onde de (a) a (h) ilustra-se as etapas da reação até se obter a resina de coloração alaranjada.

Figura 30- Etapas da reação do método de Pechini



Fonte: O autor

Após o término da reação, a resina resultante foi levada a estufa, em temperatura em torno de  $100^{\circ}\text{C}$ , para eliminação do excesso de umidade.

O material resultante passou por duas calcinações. A primeira a  $350^{\circ}\text{C}$  por 4 horas com taxa de aquecimento  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  para eliminação das fases orgânicas. Após essa calcinação, o composto resultante foi triturado com auxílio de almofariz e pistilo.

A segunda calcinação, para obtenção do composto esperado, foi de 4 horas a  $900^{\circ}\text{C}$  em forno Mufla, modelo EDG 3P-S, com taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Após calcinação, para obtenção de um pó desaglomerado com granulometria nanométrica efetuou-se uma moagem em moinho excêntrico, modelo CB2-T BP Engenharia, por uma hora, adicionando-se agente plastificante PVB em 1% em massa. Utilizou-se jarro de polietileno com meios de moagem zircônia (diâmetro médio 5mm) tendo como álcool isopropílico o meio líquido. A proporção de esferas para o material a ser desaglomerado foi de 10:1.



#### 4.2.2 Rota 2: Mistura de Óxidos com uma calcinação (m1)

Esta rota é conhecida por ser mais tradicional, onde mistura-se os componentes e em seguida, efetua-se uma calcinação para obtenção dos compostos desejados. Utilizou-se os reagentes nas devidas proporções, para obtenção dos compostos “BCZYm1” e “BCZGm1”. Os óxidos utilizados e sua pureza estão representados na Tabela 7.

Tabela 7- Reagentes utilizados para a mistura de óxido

Precursor	Laboratório	Pureza
Carbonato de Bário, BaCO <sub>3</sub>	Aldrich	99,00%
Óxido de Zircônio, ZrO <sub>2</sub>	Aldrich	99,00%
Óxido de Cério, CeO <sub>2</sub>	Aldrich	99,90%
Óxido de Ítrio, Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aldrich	99,99%
Óxido de Gadolínio, Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aldrich	99,90%

Fonte: O autor

Na etapa de moagem utilizou os mesmos meios para a desaglomeração do material obtido por Pechini. Realizou-se a moagem em moinho CB2-T por um tempo de duas horas. Após a secagem do meio de moagem, para a formação dos compostos BCZYm1 e BCZGm1, efetuou-se uma calcinação com patamar de 1100°C por duas horas em mufla EDG 3P-S.

Posteriormente, realizou-se mais uma moagem, em moinho CB2-T, por duas horas para desaglomeração do pó obtido após a calcinação.

#### 4.2.3 Rota 3: Mistura de Óxidos com duas calcinações (m2)

Com o intuito de otimizar o processamento das composições, efetuaram-se alterações na rota de obtenção por mistura de óxidos. Como observado no fluxograma, a rota “m2” consistiu em se realizar duas calcinações. Outro diferencial nesta etapa foi a adição de um agente dispersante nas misturas/moagens inicial e intermediária, o *Triton X-100* (Sigma-Aldrich, grau laboratorial) em 0,5% em massa. Utilizou-se os mesmos reagentes citados na Tabela 7.

A proporção 10:1 das esferas de moagem em relação ao material foi mantida, entretanto, o diâmetro médio desses agentes de cominuição foi reduzido de 5mm para 2,5mm.

Realizou-se a mistura no mesmo moinho excêntrico CB2-T por 6 horas. Após evaporação do Álcool Isopropílico, o material resultante foi calcinado a 1250°C por duas horas em forno tipo mufla *Jung*.

Em seguida, pesou-se o material, e repetiu-se o processo de mistura/moagem (6 horas, na proporção 10:1, adicionando-se *Triton X-100* em 0,5% em massa). Após secagem, repetiu-se a calcinação (1250°C/2h). Realizou-se a calcinação a essa temperatura com o intuito de intensificar a reatividade de carbonato de bário e a sua eliminação [70,71].

#### 4.2.4 Adição de ZnO

Para otimizar o processo de sinterização das composições BCZYp, BCZGp, BCZYm2 e BCZGm2 (obter corpos de prova com densidade acima de 90% e com maior tamanho de grão) estudou-se a dopagem com ZnO (Sigma-Aldrich, 99,90%) para que este atuasse como aditivo de sinterização. Para isso, adicionou-se 4% em mol de ZnO à composição por meio de mistura em moinho excêntrico horizontal e realizou a sinterização nos mesmos parâmetros (1500°C/4h).

Efetou-se a mistura do aditivo ao pó nas últimas etapas de mistura/moagem com 1% em massa de PVB. Manteve-se a proporção de 10:1 dos agentes de moagem para o material a ser moído.

### 4.3 SINTERIZAÇÃO

Após obtenção dos compostos, os pós foram prensados em pastilhas cilíndricas em prensa hidráulica, utilizando o molde 8 mm de diâmetro e sendo aplicado uma pressão de 192 MPa.

Para as rotas “p” e “m2”, devido a presença do PVB, foi necessário durante a sinterização um patamar intermediário de 600°C durante 30min, com taxa de aquecimento de 5°C/min, seguido de um patamar de 1500°C/4h com taxa de aquecimento de 10°C/min.

Para a rota “m1”, apenas o patamar de sinterização 1500°C/4h com taxa de aquecimento de 10°C/min.

Realizou-se todas as sinterizações a 1500°C por 4 horas a fim de se obter um comparativo, onde apenas a diferença do elemento dopante, ítrio ou gadolínio,

influenciaria os resultados e, também, a presença ou não do aditivo ZnO. A temperatura de 1500°C foi estudada em diversos trabalhos, porém variam seus tempos de permanência de uma hora até doze horas. Adotou-se o patamar de 4 horas devido a estudos prévios do grupo de pesquisa [72].

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO

##### 4.4.1 Difração de raios X

Para confirmar a estrutura cristalina das fases formadas, amostras de diferentes rotas, antes e após a sinterização, foram retiradas para análise por difração de raios X. Utilizou-se um difratômetro de raio X modelo *Ultima IV/Rigaku* variando de 5° a 90° com passo de 2°/mim. Em seguida, os dados foram analisados no programa *Crystallographica Search-Match* (Versão 2.1.1.1 © 1996-2004 Oxford Cryosystems).

##### 4.4.2 Medidas de densidade e porosidade aparente

Após a sinterização, as amostras foram imersas em água por 24 horas. Em seguida foram obtidas as massas abaixo:

$P_S$  é a massa seca da amostra, isto é, após 24 horas em estufa (~105°C);

$P_I$  é a massa com o corpo de prova imerso em água;

$P_U$  é a massa úmido da amostra, após as 24 horas imersa.

A porosidade aparente (PA) é definida como o percentual volumétrico de porosidade aberta existente na amostra. Ou seja, é a razão entre o volume de poros abertos e o volume da amostra. O cálculo foi feito através da equação 16.

$$PA = \frac{P_U - P_S}{P_U - P_I} \times 100 \quad (16)$$

Já a densidade aparente (DA) é a razão da massa seca em relação ao volume total da amostra, sendo calculada pela equação 17, onde  $\rho_{H_2O}$  é a densidade da água.

$$DA = \frac{P_S}{P_U - P_I} \times \rho_{H_2O} \quad (17)$$

As medidas de PA e DA foram realizadas a partir de informações que constam na norma ABNT NBR 16661:2017 para materiais refratários densos conformados [73].

#### 4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para a microscopia eletrônica de varredura utilizou-se um Microscópio Eletrônico de Varredura *TESCAN* modelo *MIRA 3* com EDS acoplado, localizado no Complexo de Laboratórios Multiusuários (CLabmu).

Para a observação em MEV as amostras foram preparadas de duas maneiras. A primeira, onde após a sinterização, realizou-se a análise de superfície fraturada do material, a qual foi previamente realizada a limpeza por meio de ultrassom de ponteira modelo VC 505- *Sonic & Materials*, onde as amostras foram submetidas a ciclos de agitação estando elas imersas em um béquer contendo álcool isopropílico.

A segunda preparação consistia em embutir a amostra em resina seguido do polimento da superfície feito utilizando lixas d'água de grana 400, 600, 1200 e 2000 com posterior acabamento em politriz *Arotec* modelo *Aropol S* utilizando pasta de diamante com granulometria de 1  $\mu\text{m}$  e de 0,25  $\mu\text{m}$ . Em seguida, as amostras eram desembutidas e atacadas termicamente a 50°C abaixo da temperatura de sinterização por 15 minutos com taxas de 10°C/minuto para aquecimento e 10°C/min para o resfriamento, utilizando o forno *Lindberg Blue M*. A limpeza com álcool isopropílico por meio de ultrassom também foi realizada para a amostra polida antes do ataque térmico.

Para as amostras serem observadas realizou-se o recobrimento com ouro.

#### 4.4.4 Espectroscopia de impedância

A espectroscopia de impedância foi realizada em um potenciostato-galvanostato *AUTOLAB* (modelo PGSTAT30), na faixa de frequência de 100 Hz a 1 MHz, tensão de 0,3 V, com coleta de 8 pontos por década e sem nível de polarização DC.

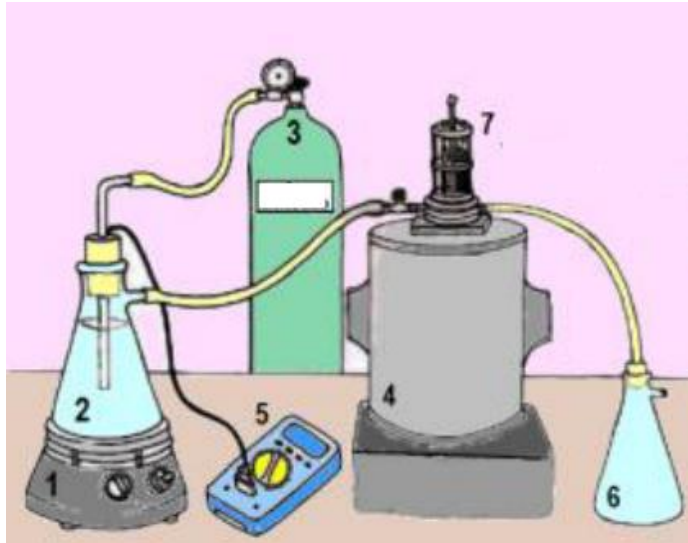
Para realização das medidas foram pintados eletrodos porosos de platina nas superfícies paralelas de amostras cilíndricas, superfícies essas preparadas com lixa d'água grana 600. Após o preparo, as amostras foram pintadas e queimadas a 1100°C por 30 minutos com taxa de aquecimento de 10°C/min para fixação do eletrodo.

Realizou-se a coleta de dados em duas condições de ensaio:

Em atmosfera úmida (AU), na qual foi mantido um fluxo de nitrogênio de 1 mL/min, o qual passava por um kitassato com água destilada aquecida a 80°C, de

maneira a se introduzir vapor de água e gerar defeitos protônicos no material como apresentado na equação 6. A figura 31 esquematiza o sistema de medidas em AU. Foram ilustrados o agitador/aquecedor (1), o kitassato contendo água (2), o cilindro de gás N<sub>2</sub> (3), o forno de medidas (4), o equipamento para controle de temperatura da água (5), outro kitassato para verificação do fluxo de saída do gás, (6) e o porta amostras (7).

Figura 31- Ilustração do sistema experimental utilizada para caracterização elétrica em AU



Fonte: Adaptado de Ouba, A.K.O. Síntese e Caracterização de Peroviskita BaCeZrYO para utilização em Células a Combustível. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais). Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa. 2016 [72]

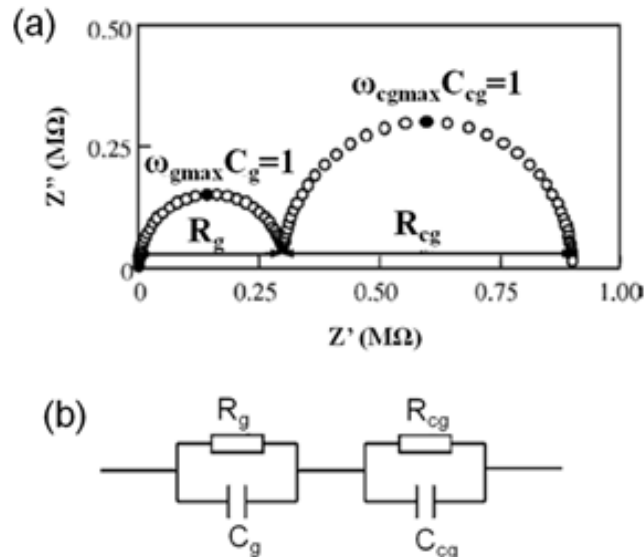
Para realização das medidas em AU a amostra foi aquecida até 550°C e manteve-se esta temperatura com o fluxo de gás por duas horas. Em seguida, realizou-se o ensaio, obtendo os espectros na faixa de 550°C até 200°C, a cada 50°C, durante o resfriamento do sistema.

Outra condição de caracterização elétrica foi realizada em Atmosfera Seca (AS). Para esta, controlou-se o fluxo de nitrogênio a 50 mL/min, o qual passava por um kitassato com esferas dessecadoras de sílica, a fim de reduzir a exposição a umidade. Em comparação com a figura 31, foram alterados o item (2) e excluindo os itens (1) e (5). Para esta medida a amostra foi mantida a 550°C por duas horas mantendo o fluxo AS, com o intuito de se desidratar a amostra. Após o tratamento realizou-se o ensaio, obtendo os espectros na faixa de 550°C a 200°C, a cada 50°C, durante o resfriamento do sistema.

Para cada temperatura, o ensaio revelou um espectro de semicírculos no plano complexo (diagrama de Nyquist). A Figura 32 (a) ilustra um sistema idealizado

do espectro obtido e (b) apresenta um exemplo do circuito equivalente que normalmente é utilizado para os cálculos dos elementos do material, onde a resistência e capacitância do grão e do contorno de grão podem ser calculadas através de 2 circuitos RC paralelos ligados em série.

Figura 32- (a) Espectro de Impedância ideal e (b) seu respectivo circuito equivalente apresentado no plano complexo



Fonte: ABRAM, E. J., SINCLAIR, D. C., and WEST, A. R. "A Strategy for Analysis and Modelling of Impedance Spectroscopy Data of Electroceramics: Doped Lanthanum Gallate" **Journal of Electroceramics**, v. 10, p. 165-177, 2003 [74].

Entretanto, este é um modelo idealizado e os materiais utilizados não apresentaram o comportamento ideal, ou seja, apresentaram seus centros deslocados e a divisão dos semicírculos não foi clara. Por tanto, foi necessário substituir os elementos "C" por elementos CPE (Elemento de fase constante, do inglês, *Constant Phase Element*). Ao CPE é associada um valor de pseudocapacitância ( $Q$ ), e a partir desta, pela equação 18, pode-se calcular a capacitância real.

$$C = R^{\left(\frac{1-n}{n}\right)} Q^{\left(\frac{1}{n}\right)} \quad (18)$$

O índice  $n$  varia de 0 a 1 e representa a defasagem do elemento em relação ao comportamento ideal, onde este teria seu valor máximo. Essa capacitância foi necessária para atribuir corretamente as grandezas calculadas aos seus respectivos elementos. Para o grão é esperada uma capacitância na ordem de  $10^{-11}$  F a  $10^{-10}$  F, para o contorno de grão, uma capacitância entre  $10^{-9}$  F e  $10^{-8}$  F e para o eletrodo uma capacitância de  $10^{-7}$  F a  $10^{-6}$  F [50,58,75,76].

Os espectros de impedância obtidos foram analisados utilizando o aplicativo ZView® Versão 3.0 (1990-2007, Derek Johnson, Scribner Associates, Inc.). Este aplicativo permitiu calcular os valores dos elementos do circuito equivalente associado ao material fornecendo, assim, os valores de resistência e capacitância elétrica do grão e contorno de grão e, também, a resistência elétrica total. A condutividade dos materiais e seus elementos foi calculada utilizando a equação 19:

$$\sigma_x = \frac{L}{R_x A} \quad (19)$$

Onde:

$\sigma$  é a condutividade em  $[(\Omega)^{-1} \cdot (\text{m})^{-1}]$  ou  $[\text{S} \cdot (\text{m})^{-1}]$ ;

$L$  é a espessura da amostra [m];

$A$  é a área da sessão paralela as faces da amostra coberta pelo eletrodo [ $\text{m}^2$ ];

$R_x$  é a resistência calculada pelo aplicativo [ $\Omega$ ], onde o índice  $x$  indica a qual elemento do material se refere esse valor (resistência elétrica do grão, contorno de grão ou total).

Por fim, sendo a condutividade do material um processo termicamente ativado, onde foi calculada para cada temperatura ( $T$ ) de ensaio, um gráfico de Arrhenius foi obtido plotando  $\ln(\sigma_x \cdot T)$  versus  $1000/T$ . A partir desse gráfico foi possível calcular a energia de ativação das amostras, conforme a equação 20.

$$\ln(\sigma_x \cdot T) = \ln(\sigma_0) - \frac{E_{ax}}{kT} \quad (20)$$

Onde:

$\sigma_x$  é a condutividade elétrica do elemento  $x$  (Grão, Contorno de Grão ou Total) em  $[(\Omega)^{-1} \cdot (\text{m})^{-1}]$  ou  $[\text{S} \cdot (\text{m})^{-1}]$ ;

$T$  é a temperatura de ensaio [K];

$k$  é a constante de Boltzmann [ $8,617 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot (\text{k})^{-1}$ ];

$\ln(\sigma_0)$  é uma constante pré-exponencial;

$E_{ax}$  é a energia de ativação do elemento correspondente  $x$ .

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para melhor abordagem dos resultados obtidos por cada rota de processamento, decidiu-se apresentá-los separadamente.

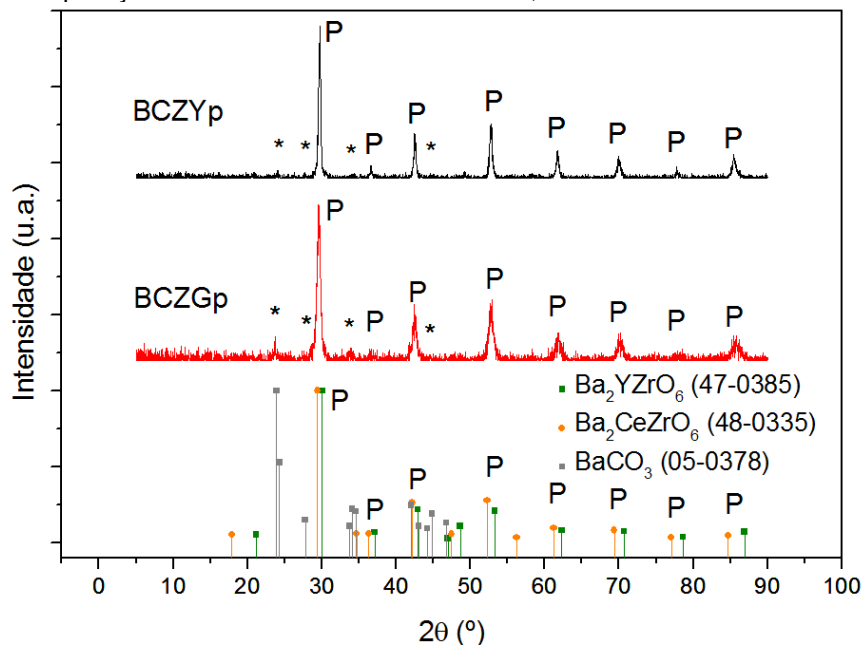
### 5.1 ROTA DE PROCESSAMENTO 1: ROTA BASEADA NO MÉTODO PECHINI

Utilizou-se a rota química baseada no método Pechini visando uma alta homogeneidade da composição e tamanho de partículas finos (nanométricos e submicrométricos) que deveriam promover uma maior reatividade e melhor sinterabilidade das composições [55].

#### 5.1.1 Caracterização Estrutural (DRX)

Para verificação dos compostos formados utilizou-se a difratometria de raios X (DRX) a qual possibilitou estimar a estrutura cristalina através de comparações com fichas catalogadas como ilustrado na Figura 33:

Figura 33- Difratomogramas dos pós calcinados das composições BCZGp e BCZYp e fichas de comparação "P" JCPDS 47-0385 e 48-0335; "\*" BaCO<sub>3</sub> JCPDS 05-0378



Fonte: O autor

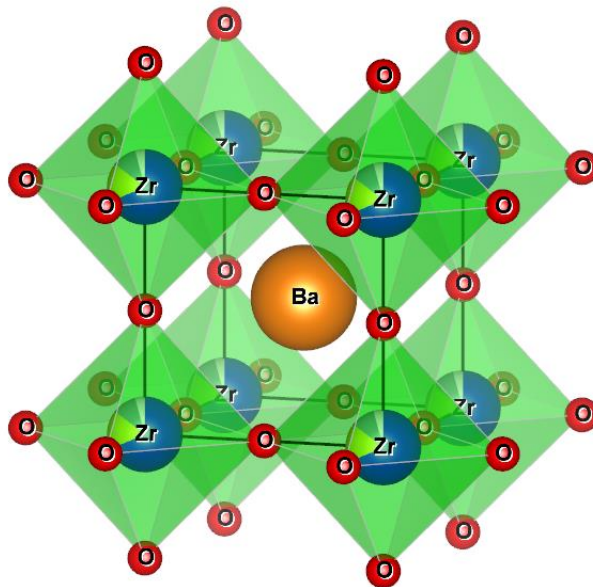
Os picos designados por "P" coincidem em valores de 2θ intermediários das fases perovisquitadas Ba<sub>2</sub>YZrO<sub>6</sub> e Ba<sub>2</sub>CeZrO<sub>6</sub> (JCPDS 47-0385 e 48-0335, respectivamente), as quais adotou-se como referência pois coincidem com os picos



apresentados no estudo de Ricote et al (2012) para o composto BCZY [50]. Já os picos “\*”, próximos a  $2\theta=24^\circ, 27^\circ, 34^\circ$  e  $45^\circ$ , correspondem a uma fase monoclinica  $\text{BaCO}_3$  (JCPDS 05-0378).

As composições BCZYp e BCZGp apresentam a mesma disposição de picos, o que indica que apresentaram a mesma estrutura cristalina. Este é um resultado esperado, visto que não houve grande diferença de valores do parâmetro Goldschmidt (em torno de 0,98) para ambas as composições (Tabela 3 da sessão 3.5.1. ). Uma representação da estrutura cristalográfica do BCZY é apresentada na Figura 34 .

Figura 34- Representação da estrutura cristalográfica do BZO ilustrando a estruturado BCZY



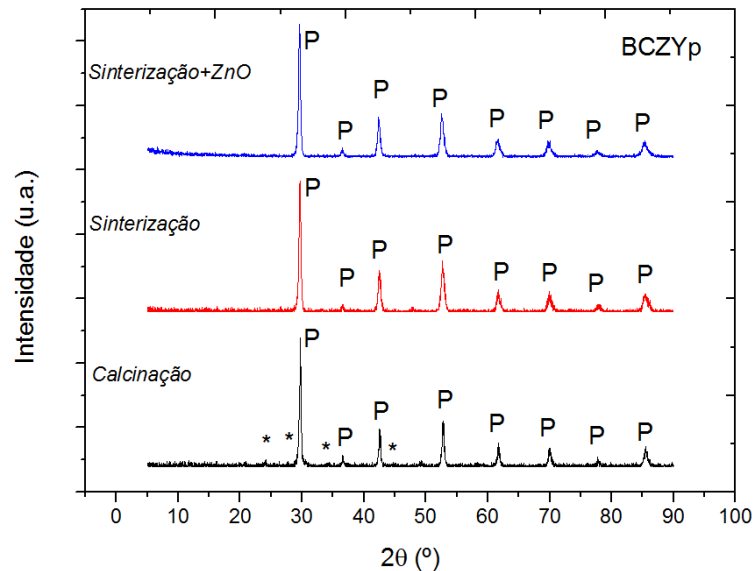
Fonte: O autor

Nela é possível observar que o Zircônio, o Cério e o Ítrio ocupam a mesma posição, a qual é cercada por 6 Oxigênios, formando octaedros com os “O’s” nos vértices. Quando o valor do fator de tolerância é 1 os octaedros estão perfeitamente alinhados e a estrutura é cúbica. Entretanto quanto mais ele se afasta de 1, os octaedros tendem a ficar rotacionados, alterando os parâmetros de rede da célula, levando a célula a possuir estruturas que podem ser levemente tetragonais, romboédricas ou mesmo ortorrômbricas [77].

Após a sinterização, os corpos de prova foram moídos com auxílio de almofariz e pistilo e levados à análise de DRX. Os difratogramas apresentados na Figura 35 e Figura 36 ilustram a comparação entre as amostras calcinadas e

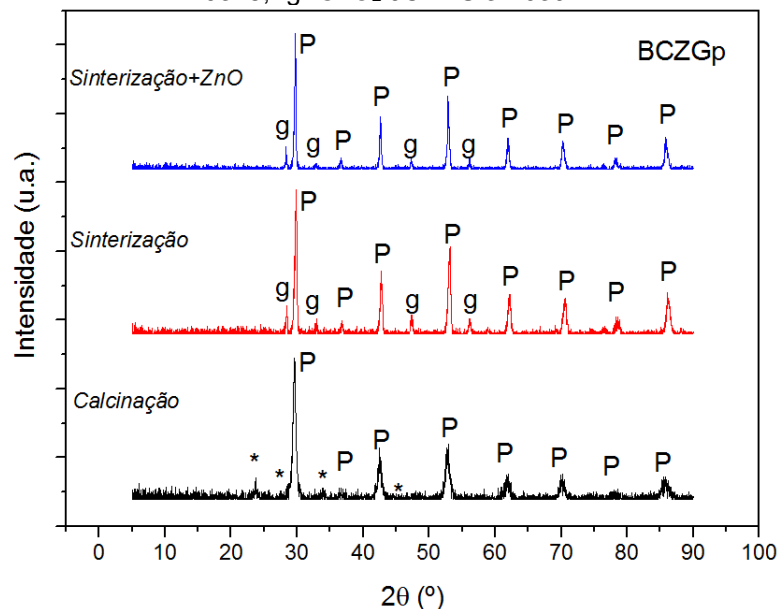
sinterizadas, com e sem adição de óxido de zinco, para as composições BCZYp e BCZGp, respectivamente.

Figura 35- Difratomogramas da composição BCZYp destacando os picos após sua calcinação e sinterizações (com e sem adição de ZnO). "P" JCPDS 70-1429 e 47-0385; "\*" BaCO<sub>3</sub> JCPDS 05-0378



Fonte: O autor

Figura 36- Difratomogramas da composição BCZGp destacando os picos após sua calcinação e sinterizações (com e sem adição de ZnO). "P" JCPDS 70-1429 e 47-0385; "\*" BaCO<sub>3</sub> JCPDS 05-0378; "g" CeO<sub>2</sub> JCPDS 34-0394



Fonte: O autor

Nos difratogramas das composições após calcinação, é observado que a fase BCZY já foi formada, entretanto a fase secundaria formada por carbonato de bário ainda aparece. A literatura mostra que esta fase só desaparece em temperaturas de

calcinações acima de 1250°C [79]. Para as composições sinterizadas não foi observada a presença da fase BaCO<sub>3</sub>.

Comparando os difratogramas das composições sinterizadas com e sem a presença de ZnO não se observa alterações relacionadas a adição de ZnO.

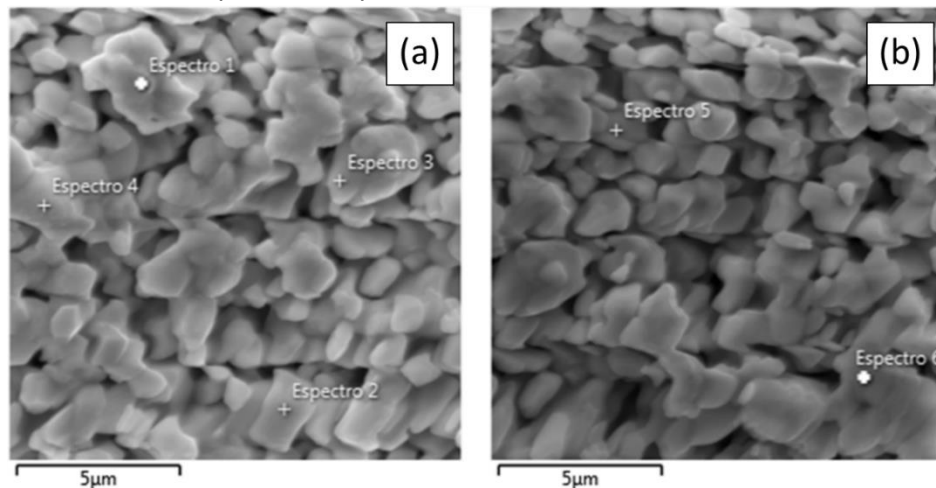
A composição BCZGp sinterizada apresenta uma pequena quantidade de fase secundária que foi identificada como sendo a fase CeO<sub>2</sub> (Fluorita JCPDS34-0394) e identificada no difratograma pela letra “g”. A presença desta fase será mostrada na seção a seguir.

Esta rota baseado no método Pechini mostrou-se eficiente para sintetizar o BCZY, entretanto para o BCZG foi gerada uma segunda fase rica em Cério.

### 5.1.2 Caracterização microestrutural

Na Figura 37 indicou-se os pontos utilizados para realizar análise química por EDS. As figuras (a) e (b) são de imagens obtidas por elétrons secundários de superfícies polidas e atacadas termicamente para a amostra BCZGp.

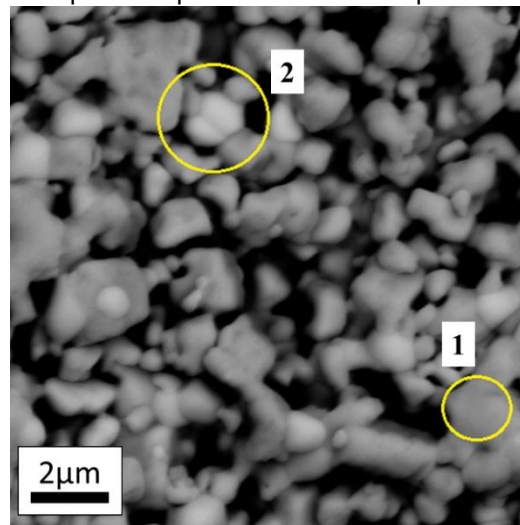
Figura 37- Imagens de MEV para amostra polida e atacada termicamente destacando em (a) e (b) os pontos em que se realizou a análise de EDS



Fonte: O autor

Aos pontos identificados como Espectro 1,2, 6, nomeou-se Região 1, e aos pontos 3, 4 e 5 Região 2. Esta divisão foi feita devido a análise realizada por elétrons retroespalhados (BSE, do inglês *backscattering electron*) na qual os pontos da Região 1 apresentavam-se mais escuros, e os pontos da região 2, levemente mais claros, como destacada na Figura 38, a qual é uma imagem obtida por BSE da mesma região da mesma região que a Figura 37 (b).

Figura 38- Imagem de MEV por BSE para amostra BCZGp diferenciando as Regiões 1 e 2

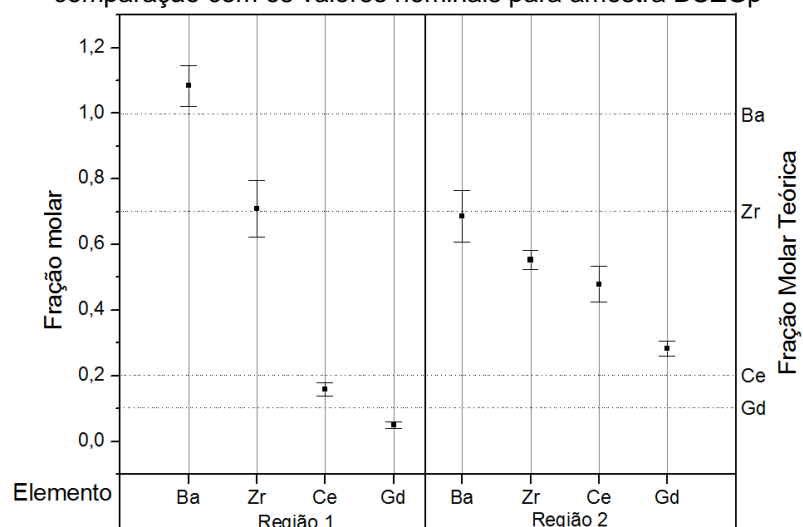


Fonte: O autor

Essa diferenciação de composição é uma característica da análise de MEV por BSE. Estes elétrons sofrem apenas espalhamentos elásticos, sem perda de energia cinética, e o resultado desse fato é a emissão e captação de elétrons com energias próximas a do feixe primário. Essa interação está diretamente ligada ao peso atômico de cada material, que quanto maior, maior a intensidade do feixe BSE, ou seja, maior peso atômico, mais clara a região [80].

A partir da diferenciação dos espectros, estimou-se a fração de cada elemento presente em suas respectivas regiões, a qual é mostrada na Figura 39, em comparação com o valor teórico esperado em relação a estequiometria.

Figura 39- Teor dos elementos calculados por meio de análise EDS das regiões 1 e 2 em comparação com os valores nominais para amostra BCZGp



Fonte: O autor

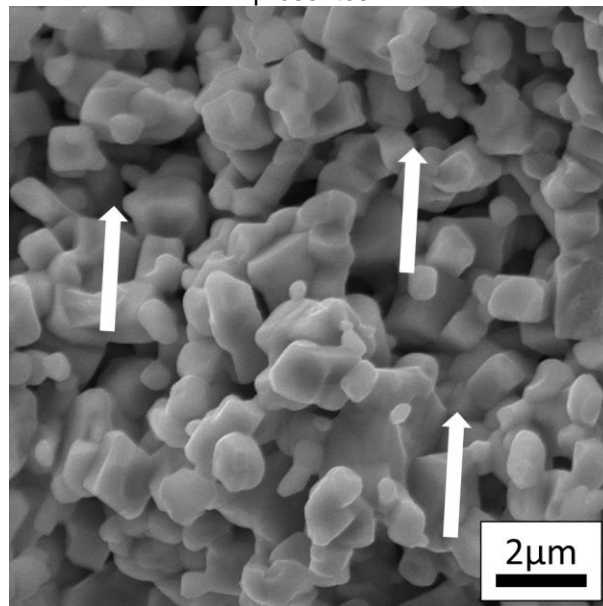
Observa-se que para a Região 1, os valores estão bem próximos aos valores teóricos para o bário e o zircônio, os quais não diferem em 10% do valor teórico. Já a média do cério é 20% abaixo e do gadolínio 50%.

Para a Região 2, o bário está 30% abaixo do valor esperado e o zircônio 20%. Já o cério e gadolínio apresentam frações maiores que o dobro do valor teórico, confirmando a segregação verificada pelo DRX.

Estudos sobre o sistema  $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  comprovam que há solubilidade entre esses óxidos, os quais variam sua estrutura entre a fluorita e a bixbita (Ia-3), não conseguindo se diferenciá-las e identificá-las pelos métodos utilizados, já que as fichas utilizadas para comparação apresentam picos coincidentes -  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (Ia-3 JCPDS 12-0797)  $\text{CeO}_2$  (Fluorita JCPDS 34-0394) [81,82].

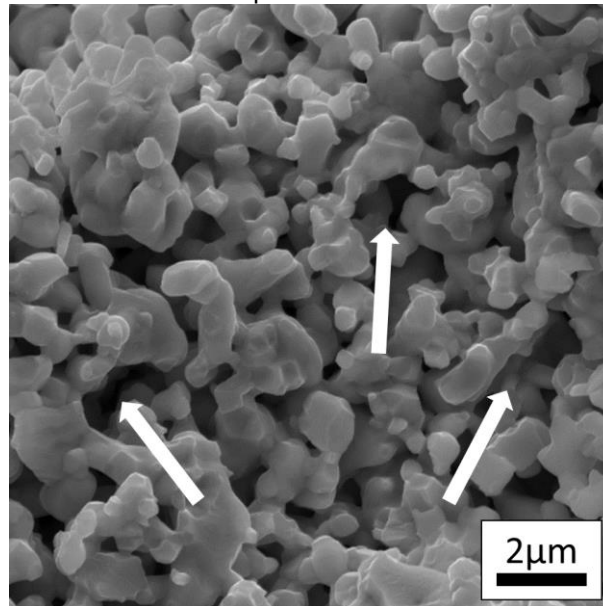
Outro fato destacado pelas micrografias foi a porosidade elevada. Nas Figuras 40 e 41, de superfície de fratura das amostras BCZGp e BCZYp, respectivamente, é possível observar esta grande porosidade. Alguns poros são destacados pelas setas.

Figura 40- Imagem de MEV de superfície de fratura de amostra BCZGp. Setas indicam alguns poros presentes



Fonte: O autor

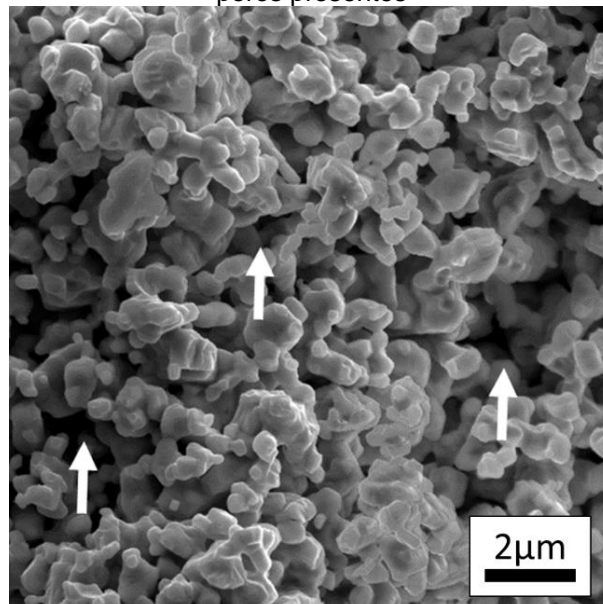
Figura 41- Imagem de MEV de superfície de fratura de amostra BCZYp. Setas indicam alguns poros presentes



Fonte: O autor

Mesmo com a adição de ZnO não ocorreu a densificação esperada, como destacado na Figura 42 para a amostra BCZYp+ZnO, também superfície de fratura.

Figura 42- Imagem de MEV de superfície de fratura de amostra BCZYp+ZnO. Setas indicam alguns poros presentes



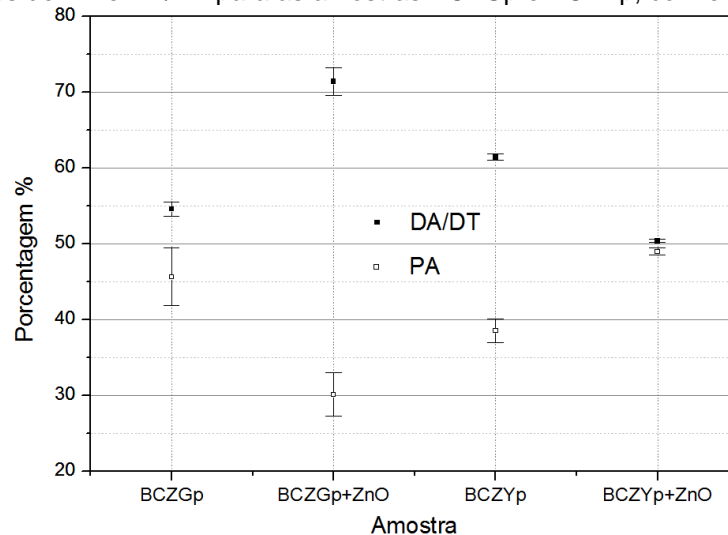
Fonte: O autor

Essa alta porosidade foi constada pelas medidas de Porosidade Aparente (PA) e Densidade Aparente (DA). Verificou-se uma relação  $DA/DT$  (densificação relativa) de 54,5% para as amostras BCZGp e 61% para as amostras BCZYp. DT se

refere a densidade teórica previamente calculada das composições sendo  $6,22\text{g/cm}^3$  para o BCZYp e  $6,28\text{g/cm}^3$  para o BCZGp [50,83].

Na Figura 43 são apresentados os dados de PA e DA. Pode-se observar a elevada PA, acima de 30%, e a baixa densificação (abaixo de 90%) o que não permite a utilização dos materiais obtidos como eletrólito para célula a combustível.

Figura 43- Valores de PA e DA/DT para as amostras BCZGp e BCZYp, com e sem adição de ZnO



Fonte: O autor

Para o BCZGp a adição do auxiliar de sinterização aumentou a densificação, porém, o corpo de prova ainda apresentou densificação não compatível com a utilização como eletrólito. Já para o BCZYp a presença do aditivo não só não foi efetiva, como promoveu um aumento da porosidade.

Esta dificuldade na densificação está associada a baixa sinterabilidade apresentada pelo zirconato de bário. Babilo em estudo com BZY, onde verificou uma porosidade de 25% para amostras sinterizadas a  $1500^{\circ}\text{C}$ , mesmo com o uso de auxiliares de sinterização [60].

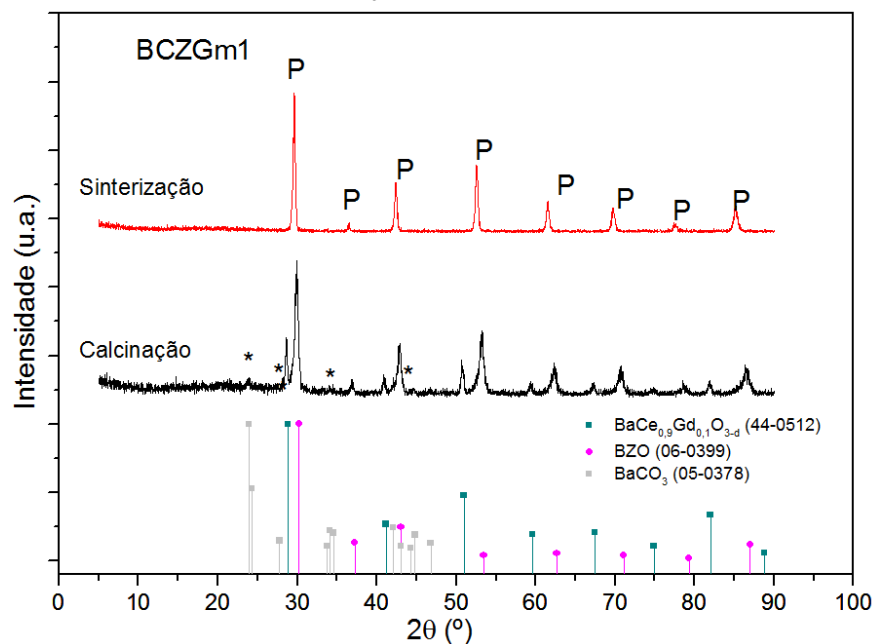
## 5.2 ROTA DE PROCESSAMENTO 2: MISTURA DE ÓXIDOS - UMA CALCINAÇÃO

Paralelamente ao estudo da rota Pechini, elaborou-se um estudo por meio de mistura de óxidos, onde a partir de carbonato de bário e óxidos de demais cátions em suas proporções previamente calculadas, buscou-se obter as composições BCZY e BCZG. O índice m1 se refere a este procedimento.

### 5.2.1 Caracterização estrutural (DRX)

A Figura 44 e a Figura 45 ilustram o resultado da análise de DRX para as composições BCZGm1 e BCZYM1, respectivamente. Os difratogramas apresentados ilustram que após a calcinação a 1100°C, os materiais são compostos por três fases.

Figura 44- Difratogramas da composição BCZGm1 destacando os picos após sua calcinação e sinterização e fichas de comparação JCPDS 06-0399 e 44-0512; "P" JCPDS 70-1429 e 47-0385; "\*" BaCO<sub>3</sub> JCPDS 05-0378



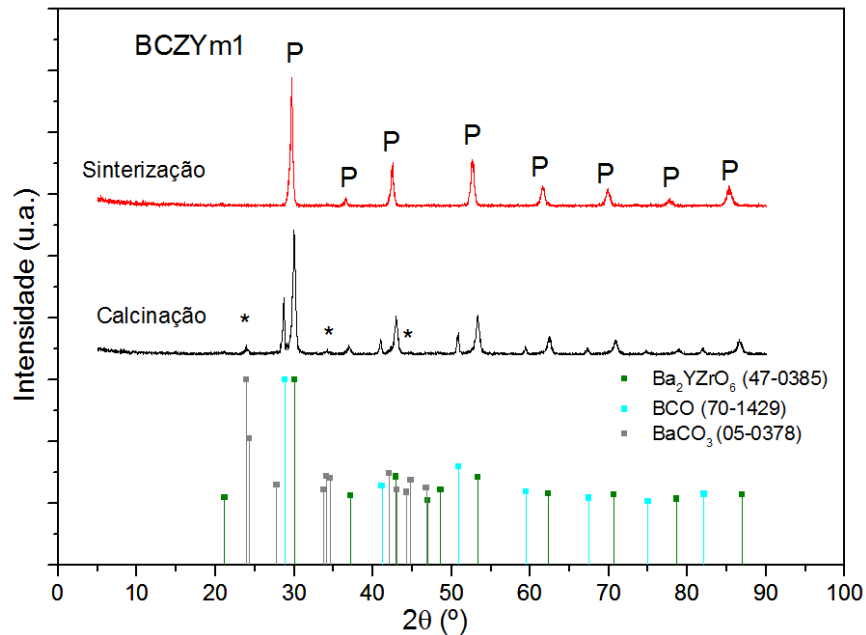
Fonte: O autor

Para o BCZGm1, observou-se uma fase formada por zirconato de bário (JCPDS 06-0399), outra de cerato de bário dopado com gadolínio (JCPDS 44-0512) e uma pequena quantidade de fase formada por carbonato de bário (JCPDS 05-0378).

Para o BCZYM1, observa-se uma fase formada por zirconato de bário dopado com ítrio (JCPDS 47-0385) e outra de cerato de bário (70-1429) e uma pequena quantidade de fase formada por carbonato de bário (JCPDS 05-0378).



Figura 45- Difratogramas da composição BCZYm1 destacando os picos após sua calcinação e sinterização e fichas de comparação “JCPDS 70-1429 e 47-0385; “P” JCPDS 70-1429 e 47-0385; “\*” BaCO<sub>3</sub> JCPDS 05-0378



Fonte: O autor

Nesta rota baseada na mistura de óxidos, a formação das fases depende de processos de difusão em estado sólido. Assim, esta separação de fases para as duas composições, uma de zirconato de bário e outra de cerato de bário, mostram que a temperatura e o tempo utilizados na calcinação não foram suficientes para gerar apenas a fase desejada de BCZG ou BCZY.

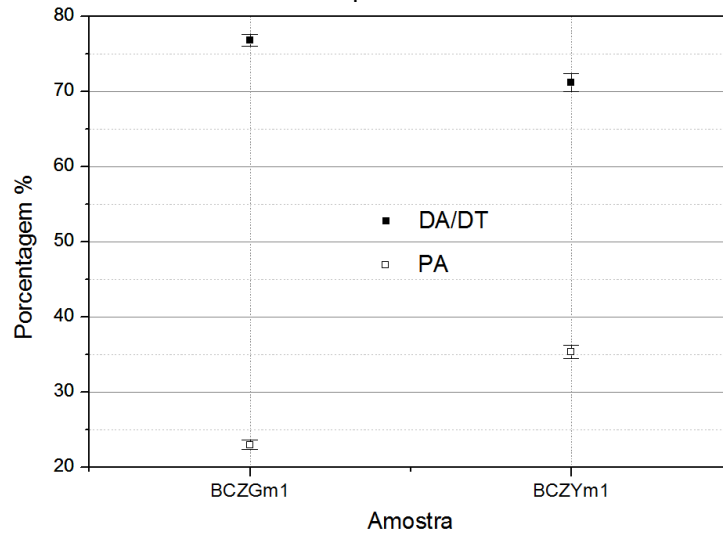
Observando as difrações das composições após sinterização observa-se que ocorre o aparecimento de apenas uma fase indicada pelos picos P referentes a fase BCZG ou BCZY. Nesta rota não ocorreu o aparecimento de uma fase rica em Cério na composição BCZG, como ocorreu na rota por Pechini.

Este resultado mostra que rota baseada na mistura de óxidos foi efetiva para a geração das fases previstas BCZG e BCZY, as quais só ocorreram de maneira plena após a sinterização a 1500°C.

### 5.2.2 Caracterização Microestrutural

A Figura 46 apresenta os dados das medidas de PA e DA. Nesta figura pode ser observado que os valores de porosidade foram reduzidos em comparação aos materiais obtidos por Pechini, porém permanecendo ainda acima de 20%. Já a densificação atingiu valores entre 70 e 80% da densidade teórica.

Figura 46- Valores de PA e DA/DT para as amostras BCZGm1 e BCZYm1

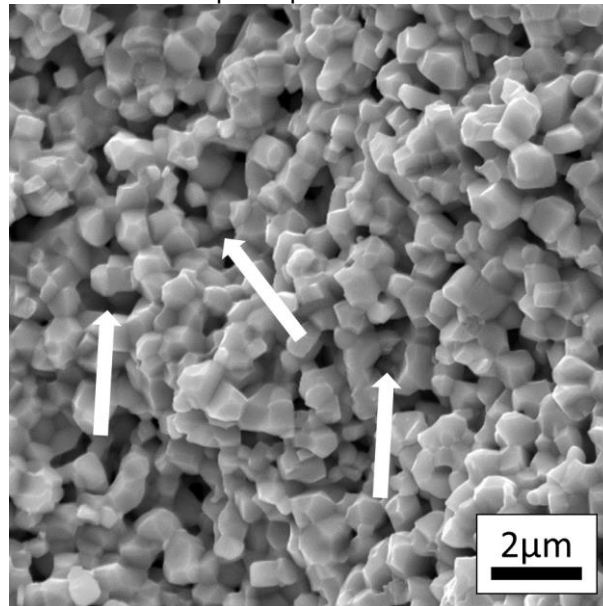


Fonte: O autor

A dificuldade na densificação usando a mistura de óxidos foi menor que usando o método Pechini, entretanto a densificação continua sendo o maior desafio no uso deste material. Em estudo de Rashid (2019) foi citado que um dos principais desafios de obtenção do sistema cerato-zirconato é o tempo e a temperatura utilizados na densificação, como períodos de até 24 horas a um patamar de 1600°C de sinterização [43].

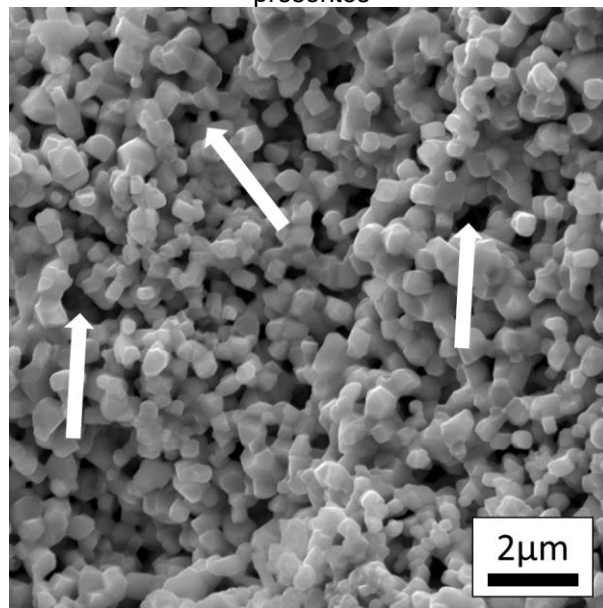
Nas micrografias, Figuras 47 e 48, é possível observar uma porosidade menor que no método Pechini, entretanto a porosidade ainda é muito alta. É possível observar uma porosidade maior na composição BCZYm1 do que na BCZGm1. As setas indicam alguns poros observados na análise de MEV de superfícies fraturas.

Figura 47- Imagem de MEV de superfície de fratura de amostra BCZGm1. Setas indicam alguns poros presentes



Fonte: O autor

Figura 48- Imagem de MEV de superfície de fratura de amostra BCZYm1. Setas indicam alguns poros presentes

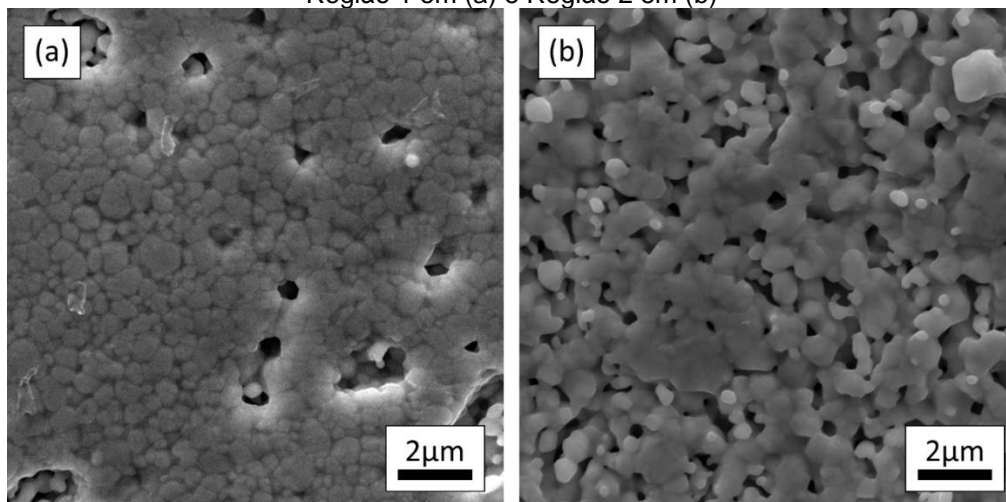


Fonte: O autor

Além da porosidade alta outro fator prejudicial a condutividade do material foi o pequeno tamanho de grão, uma vez que a alta área de contorno de grão leva a uma menor condutividade. Yamazaki (2009) comparou a condutividade de composição BZY com tamanhos de grãos distintos e como resultado, encontrou uma diferença de resistividade 2,5 vezes maior para a amostra com tamanho de grão igual a  $0,44 \mu\text{m}$  em relação a uma amostra com  $1,00 \mu\text{m}$  [75].

Como as densidades foram maiores que as observadas na rota Pechini, para esta rota foi possível fazer observações de superfícies polidas e atacadas termicamente. As imagens de MEV das superfícies polidas da amostra BCZGm1 são mostradas na Figura 49. A composição BCZGm1 apresentou duas características morfológicas diferentes, uma mais densa com poros com formato arredondado na Figura 49 (a) e outra com uma maior porosidade na Figura 49 (b).

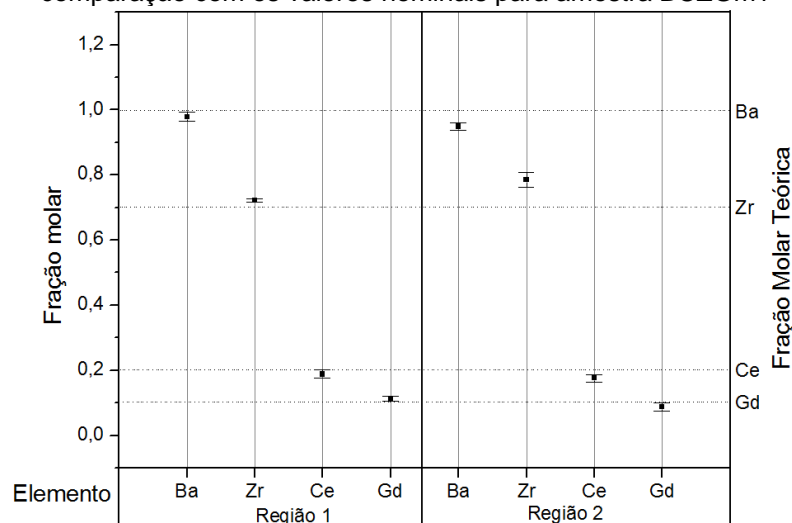
Figura 49- Imagens de MEV de superfície polida e atacada termicamente de amostra BCZGm1. Região 1 em (a) e Região 2 em (b)



Fonte: O autor

A análise por EDS de (Figura 50) constatou-se que as regiões apresentavam composições ligeiramente distintas. A Região 2, mais porosa, apresentou um teor maior de zircônio.

Figura 50- Teor dos elementos calculados por meio de análise EDS das regiões 1 e 2 em comparação com os valores nominais para amostra BCZGm1

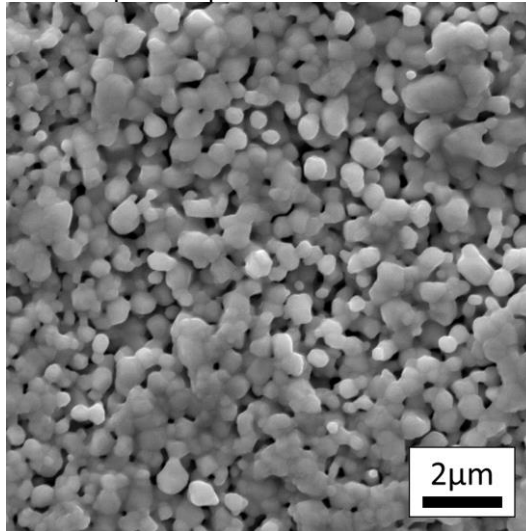


Fonte: O autor

Essa maior fração do Zr pode ter ocasionado essa microestrutura mais porosa, visto a maior dificuldade de densificação do zirconato de bário [83].

Para a composição BCZYM1 polida e atacada, Figura 51, não se observa essa diferença de microestruturas.

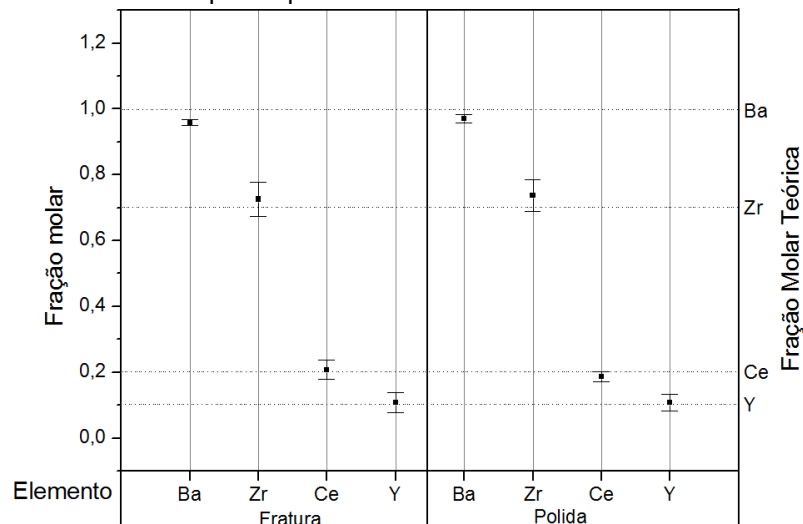
Figura 51- Imagem de MEV de superfície polida e atacada termicamente de amostra BCZYM1



Fonte: O autor

Análises por EDS, Figura 52, tanto da superfície de fratura quanto da superfície polida apresentam resultado similares dos teores da composição.

Figura 52- Teor dos elementos calculados por meio de análise EDS das superfícies de fratura e polida para amostra BCZYM1



Fonte: O autor

A composição BCZYM1 apresentou uma maior homogeneidade morfológica e composicional que a composição BCZGM1.

### 5.3 ROTA DE PROCESSAMENTO 3: MISTURA DE ÓXIDOS - DUAS CALCINAÇÕES

Nesta rota foram alterados a temperatura e o número de calcinações, e o tempo e o número de moagens.

A temperatura calcinação foi alterada de 1100°C para 1250°C com o intuito de reduzir a fração de carbonato de bário presente após calcinação, pois a literatura mostra que o carbonato de bário é eliminado acima de 1250°C.

Com o objetivo de se aumentar a quantidade de BCZY ou BCZG, obtida após a calcinação em relação a rota m1, foram utilizadas duas calcinações precedidas de moagem.

Aumentou-se, também, o tempo de duas para seis horas de moagem, a fim de se obter pós com menor granulometria e maior reatividade.

#### 5.3.1 Caracterização estrutural (DRX)

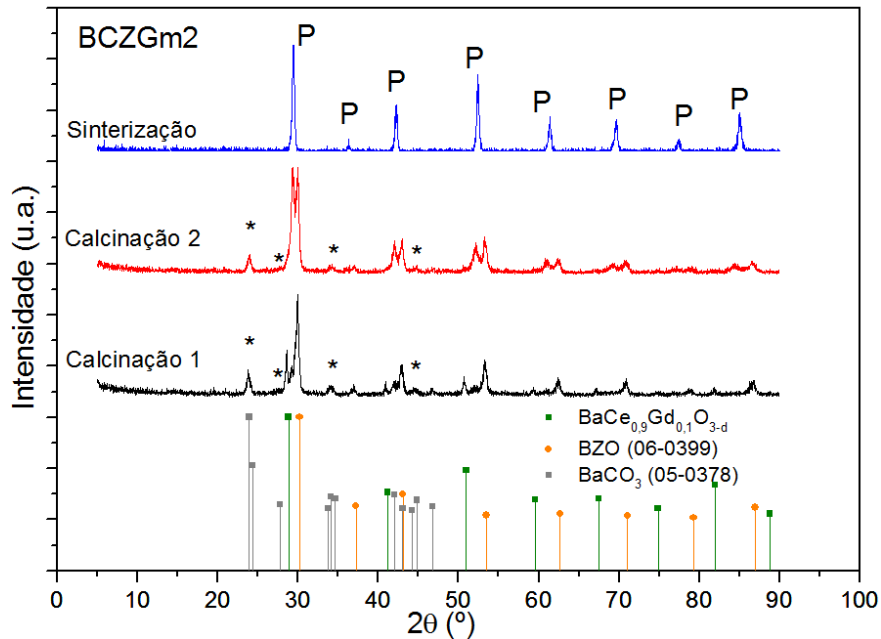
A Figura 53 e Figura 54 ilustram os difratogramas obtidos após cada uma das calcinações e após a sinterização para as composições BCZGm2 e BCZYm2, respectivamente.

Estes resultados mostram que para a composição BCZGm2, após a primeira calcinação foi verificada a presença de uma grande quantidade de uma fase de zirconato de bário, uma quantidade menor de cerato de bário e uma pequena quantidade da fase BCZG. Após a segunda calcinação ocorreu um aumento da quantidade de fase BCZG e uma diminuição na fase de cerato de bário. A intensidade associada a fase zirconato de bário ainda apresenta uma alta intensidade relativa. Estes resultados ficam evidentes principalmente observando os picos entre 50° e 55°.

Nesta composição, mesmo sendo calcinada a 1250°C observa-se a presença do carbonato de bário após as duas calcinações, mostrando que para a rota de mistura de óxidos a temperatura de 1250°C não foi suficiente para a eliminação desta fase.

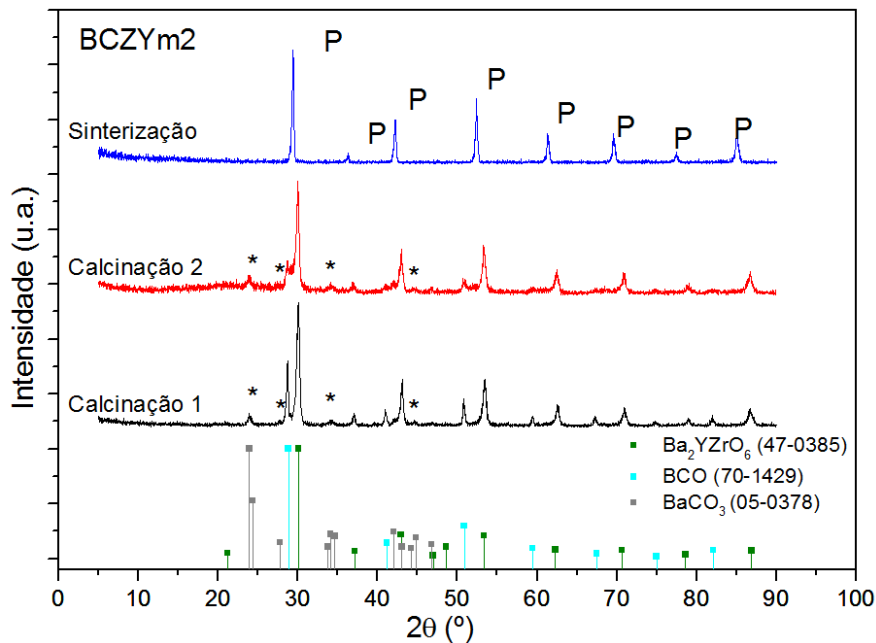
Após a sinterização, observa-se apenas os picos P, os quais estão relacionados a formação da estrutura perovisquita BCZG.

Figura 53- Difratomogramas da composição BCZGm2 destacando os picos após sua calcinação e sinterização e fichas de comparação JCPDS 06-0399 e 44-0512; "P" JCPDS 70-1429 e 47-0385; "\*" BaCO<sub>3</sub> JCPDS 05-0378



Fonte: O autor

Figura 54- Difratomogramas da composição BCZYm2 destacando os picos após sua calcinação e sinterização e fichas de comparação JCPDS 70-1429 e 47-0385; "P" JCPDS 70-1429 e 47-0385; "\*" BaCO<sub>3</sub> JCPDS 05-0378



Fonte: O autor

A composição BCZYm2 apresenta um comportamento semelhante ao observado para a composição BCZGm2. Para a primeira calcinação foi observado a formação das fases de zirconato de bário e cerato de bário, sendo que a mais intensa foi a fase zirconato de bário. Após a segunda calcinação ocorre o aparecimento da fase BCZY com uma diminuição da fase cerato de bário. De maneira análoga a

composição BCZGm2, nesta composição após as duas calcinações foi detectada a fase carbonato de bário. Após a sinterização observou-se apenas a fase BCZY.

As modificações nas etapas de moagem e calcinação da rota m2 não provocaram mudanças significativas em relação a rota m1. O que se observou foi que com o aumento da temperatura de calcinação, a fase BCZG e BCZY começou a ser formada já na calcinação. Entretanto após a sinterização o que se observa é apenas as fases BCZG ou BCZY, de maneira análoga a rota m1.

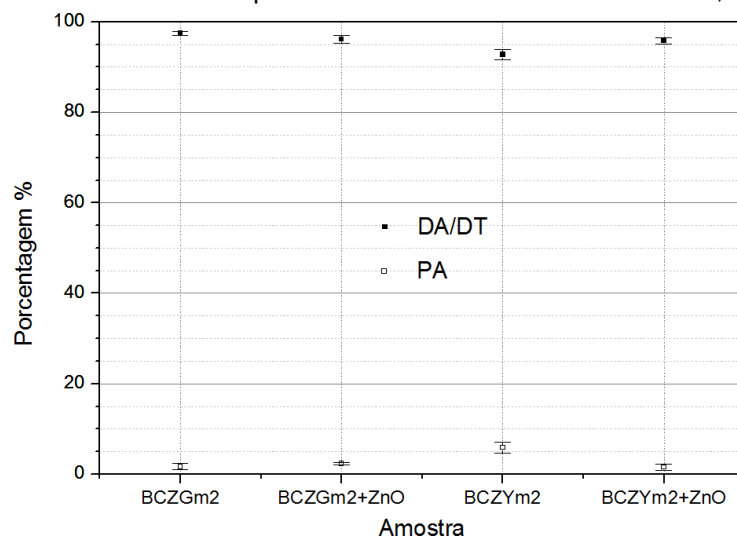
### 5.3.2 Efeito do uso do ZnO na microestrutura

Após a obtenção dos pós, corpos de prova foram sinterizados a 1500°C por 4 horas. Estudou-se também a adição do ZnO como auxiliar de sinterização nessa rota, o qual foi adicionado em 4% em mol na última mistura, após a segunda calcinação.

Os valores de PA e DA após a sinterização são ilustrados na Figura 55. Observa-se que para esta rota foi atingida uma densificação acima de 93% da densidade teórica para as composições sem a adição de ZnO e uma densificação acima de 95% para as composições com adição de ZnO. Estes resultados mostram que com a adição de ZnO as amostras atingiram os valores necessários para uso em eletrólitos de células a combustível [60].

Os valores de porosidade aparente ficaram abaixo de 7%, para as composições sem ZnO e abaixo de 3% para as composições com ZnO.

Figura 55- Valores de PA e DA/DT para as amostras BCZGm2 e BCZYm2, com e sem ZnO

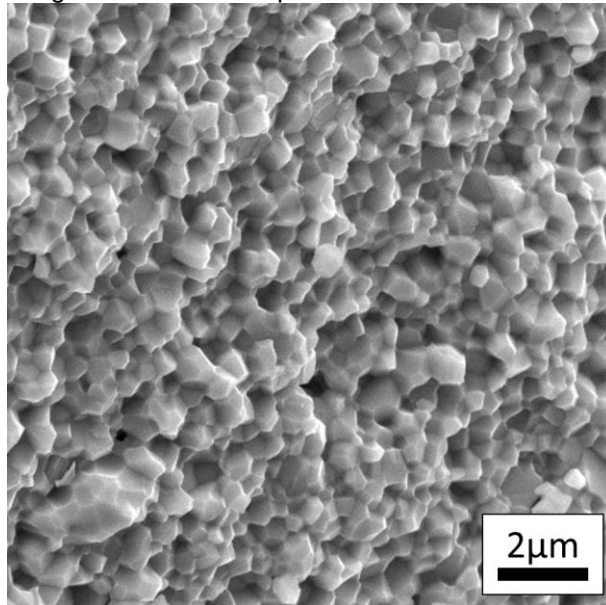


Fonte: O autor



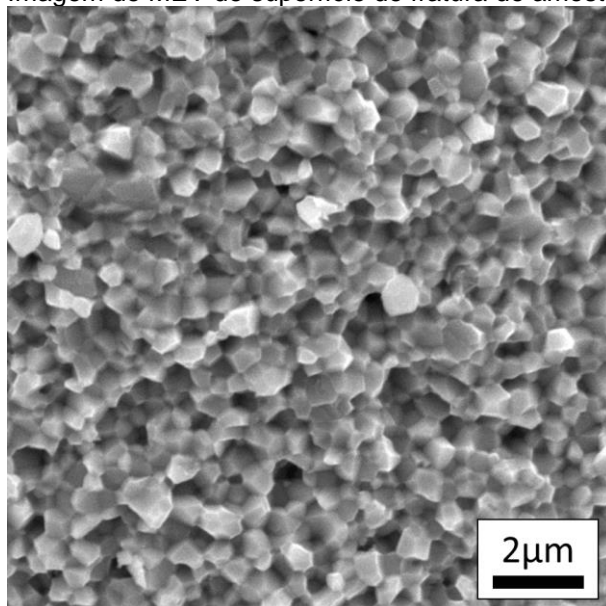
A Figura 56 e Figura 57 apresentam as micrografias obtidas de superfície de fratura para as amostra BCZGm2 e BCZYm2 sem a presença de ZnO. Observa-se nestas micrografias uma boa densificação, corroborando os resultados mostrados para PA e DA. Entretanto ocorreu a formação de uma microestrutura com a presença de pequeno tamanho de grão, com tamanho de grão médio de  $0,55\ \mu\text{m}$  para BCZGm2 e  $0,57\ \mu\text{m}$  para a amostra BCZYm2, o qual não é interessante para a aplicação como eletrólito de célula a combustível condutor protônico.

Figura 56- Imagem de MEV de superfície de fratura de amostra BCZGm2



Fonte: O autor

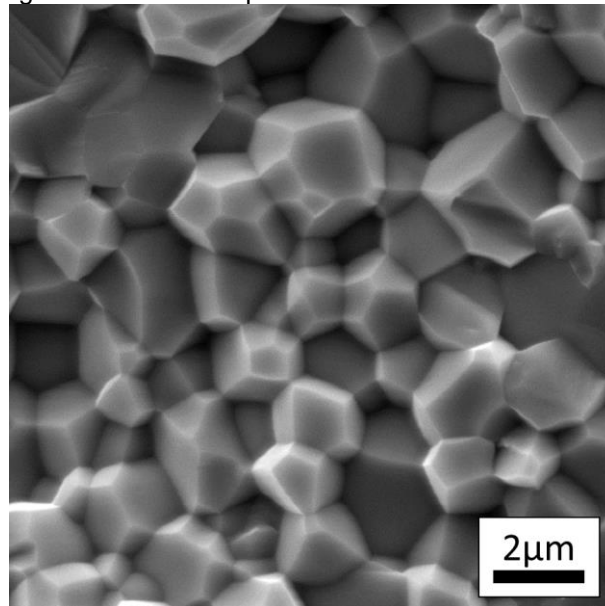
Figura 57- Imagem de MEV de superfície de fratura de amostra BCZYm2



Fonte: O autor

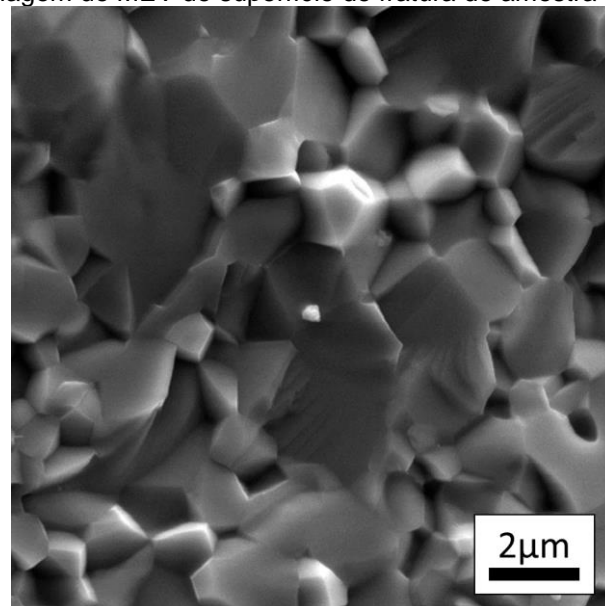
As Figuras 58 e 59, mostram as micrografias das amostras BCZGm2 e BCZYm2 obtidas com o uso de ZnO como auxiliar de sinterização. Nestas figuras é possível observar uma microestrutura com tamanho de grão maior, com tamanho de grão médio de 1,88  $\mu\text{m}$  para BCZG e 2,46  $\mu\text{m}$  para a amostra BCZY, superiores aos observados para as composições obtidas sem o uso do ZnO, comprovando a efetividade do aditivo. Observou-se também que o aumento do tamanho de grão foi maior para a composição BCZYm2 que para a BCZGm2.

Figura 58- Imagem de MEV de superfície de fratura de amostra BCZGm2+ZnO



Fonte: O autor

Figura 59- Imagem de MEV de superfície de fratura de amostra BCZYm2+ZnO



Fonte: O autor

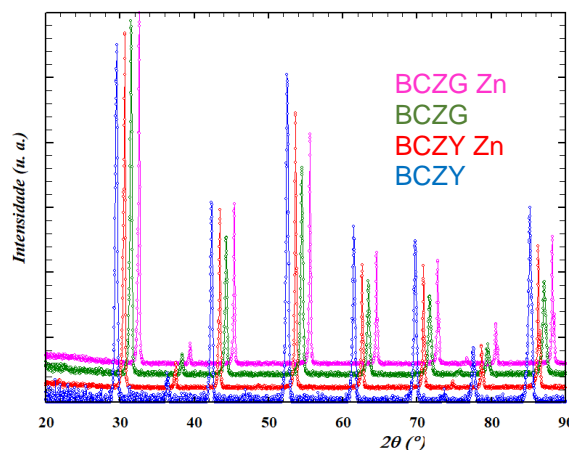
Para as composições BCZGm2 e BCZYm2, sem ZnO, e para a BCZGm2 com ZnO a fratura ocorreu de forma intergranular. Este comportamento foi associado ao pequeno tamanho de grão. Já a composição BCZYm2 com ZnO a fratura observada foi intragranular, mostrando o efeito do aumento do tamanho de grão e também da incorporação do zinco a estrutura, que deixou a microestrutura mais frágil.

Estes resultados mostram que a adição do ZnO foi mais efetiva para a composição BCZY que para a composição BCZG, corroborando os resultados de Macambira [85] o qual verificou que a influência do ZnO como aditivo de sinterização está ligada a presença de ítrio na composição para a efetiva densificação das composições sinterizadas obtidas por mistura de óxidos.

### 5.3.3 Efeito do uso do ZnO na estrutura

A Figura 60 mostra os resultados da difração de raios X das amostras produzidas pela rota m2 com e sem a adição de ZnO como auxiliares de sinterização. Nesta figura pode ser observado que foram formadas apenas a fase perovisquita BCZY ou BCZG tanto nas composições sem adição de ZnO quanto nas composições com a adição de ZnO.

Figura 60- Difratomogramas das composição BCZY e BCZG produzidas pela rota m2 sinterizadas a 1500°C com e sem a adição de ZnO como auxiliar de sinterização



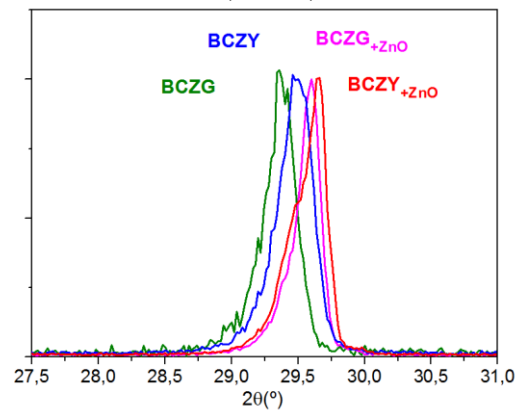
Fonte: O autor

A Figura 61 mostra uma ampliação do pico principal ( $\sim 29,5^\circ$ ) dos resultados da difração de raios X das amostras produzidas pela rota m2 com e sem a adição de ZnO como auxiliar de sinterização. Nesta figura é possível verificar que os picos relativos a composição BCZG ficam deslocados a esquerda dos picos relativos a

composição BCZY, tanto comparando as composições com e sem ZnO. Este resultado era esperado uma vez que o raio iônico do Gd (0,0938nm) é maior que o do Y (0,090nm), gerando estruturas mais abertas.

Comparando as composições com e sem ZnO, observa-se que a presença do ZnO desloca o pico principal para a direita nas duas composições estudadas.

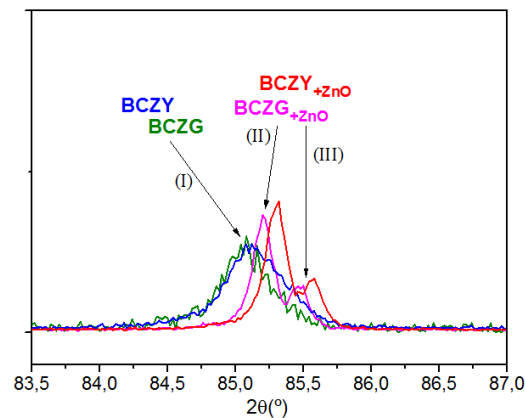
Figura 61- Difratomogramas das composição BCZY e BCZG produzidas pela rota m2 sinterizadas a 1500°C com e sem a adição de ZnO. Nesta figura é apresentado uma ampliação do pico principal (~29,5°)



Fonte: O autor

A Figura 62 mostra uma ampliação do pico ao redor de 85° dos resultados de DRX das amostras produzidas pela rota m2 com e sem a adição de ZnO como aditivo de sinterização. Nesta figura é possível observar que as composições com a utilização de ZnO apresentam dois picos (II) e (III) bem definidos. Já as composições sem a utilização do ZnO apresentam um pico (I) com um com a possível presença de mais um pico do lado direito, próximo ao (III), o qual não está bem definido.

Figura 62- Difratomogramas das composição BCZY e BCZG produzidas pela rota m2 sinterizadas a 1500°C com e sem a adição de ZnO. Nesta figura é apresentado uma ampliação do pico ao redor de 85°



Fonte: O autor

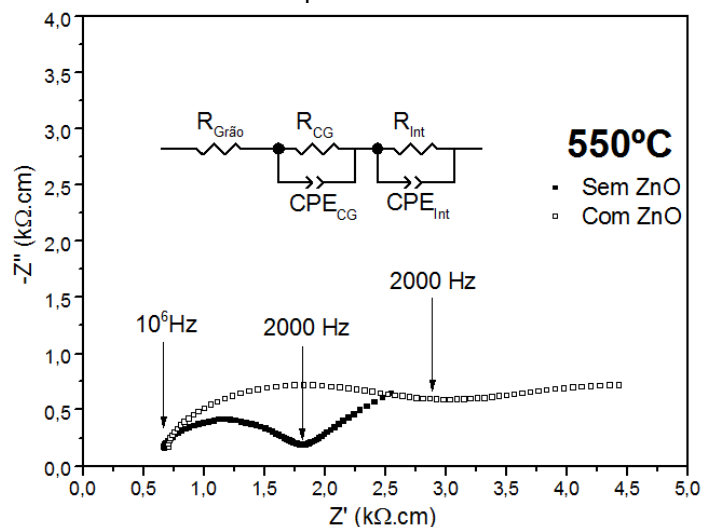
Estes resultados mostram que o ZnO foi efetivamente incorporado a estrutura tanto do BCZY quanto do BCZG, provocando uma diminuição nos parâmetros de rede destas estruturas, como foi observado por Xie [83].

#### 5.3.4 Caracterização Elétrica

Tendo essas amostras da rota m2 apresentado densificação significativa, ou seja, acima de 90% efetuou-se a caracterização elétrica por espectroscopia de impedância. Utilizando o aplicativo Zview foi possível associar o comportamento elétrico a circuitos equivalentes, e assim calcular os valores de condutividade e energia de ativação tanto do grão como do contorno de grão.

Para a temperatura de 550°C, utilizou-se o circuito equivalente desenhado na Figura 63. Devido às restrições do equipamento, a frequência máxima de medida era de 1Mhz, o que impossibilitou as medidas de capacitância do grão. Entretanto, foi possível determinar a presença de dois semicírculos, os quais devido às capacitâncias calculadas foram associados ao Contorno de Grão e à interface Amostra/Eletrodo.

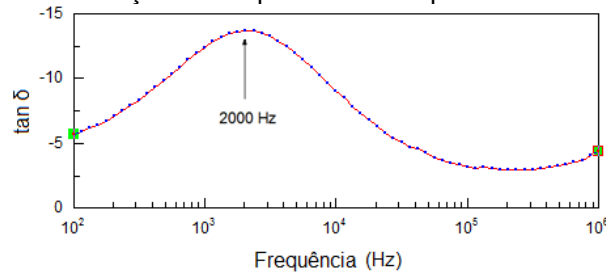
Figura 63- Espectros de impedância ilustrativos para amostras em medidas a 550°C e respectivo circuito equivalente adotado



Fonte: O autor

Essa divisão no ponto onde a frequência é 2000 Hz marca o fim de um semicírculo e o início de outro. Ela foi determinada através do diagrama da tangente de perda ( $\tan \delta$ ) em função da frequência apresentado na Figura 64. Neste diagrama os pontos de máximos indicam o ponto final de contribuição de cada região.

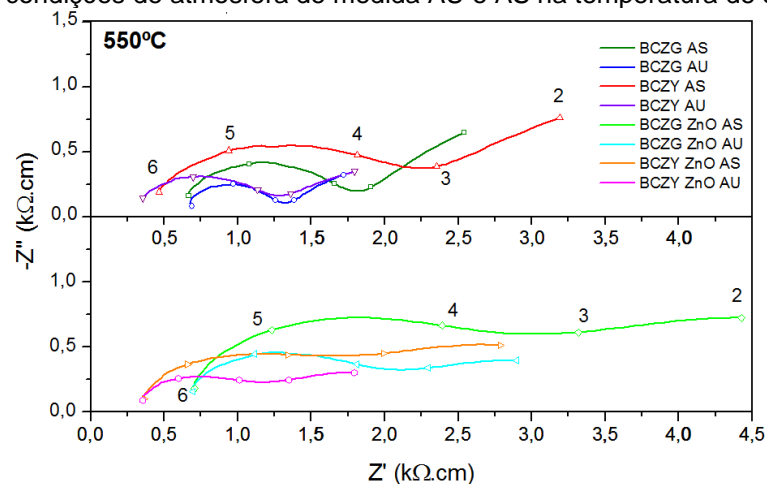
Figura 64- Tan  $\delta$  em função da frequência na temperatura de medida de 550°C



Fonte: O autor

Na Figura 65 são apresentados os espectros de impedância para as amostras geradas pela rota m2. Para melhor entendimento, excluiu-se o índice m2, visto que apenas as amostras obtidas por este processo foram caracterizadas eletricamente. As siglas AS e AU caracterizam a atmosfera de medidas, Atmosfera Seca e Atmosfera Úmida, respectivamente.

Figura 65- Espectros de impedância para as amostras BCZG, BCZG ZnO, BCZY e BCZY ZnO nas duas condições de atmosfera de medida AU e AS na temperatura de 550°C



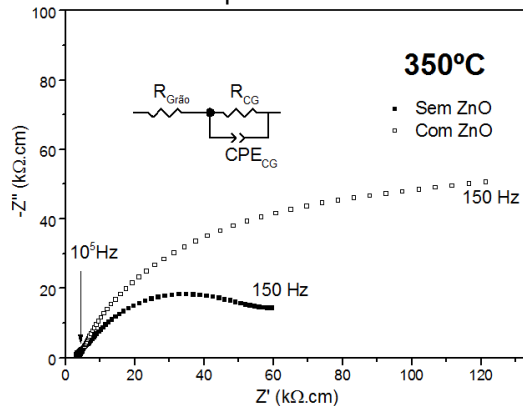
Fonte: O autor

As curvas superiores apresentam os espectros obtidos para as medidas sem a adição de ZnO e as inferiores com o óxido. Primeiramente, destaca-se a influência do aditivo, o qual influenciou aumentou a resistividade do contorno de grão, caracterizada pelo semicírculo entre 1 MHz e 2kHz.

Este aumento na resistência foi relatado em estudo de Amsif, onde aumentando o teor de zircônio da composição, há um incremento da resistividade do contorno com a adição de 4% em mol de óxido de zinco. Para uma composição  $BaCe_{0,4}Zr_{0,5}O_{3-d} ZnO$ , o valor de resistividade do contorno é duas vezes maior em comparação com a amostra sem aditivo, mesmo apresentando um tamanho de grão maior [86].

A Figura 66 mostra o circuito equivalente adotado para as medidas de 350°C. Como ocorre uma alteração do espectro das frequências, no espectro de impedância em relação aos semicírculos, com a variação de temperatura. Nesta temperatura não se observa o espectro referente ao eletrodo, desta forma excluiu-se este elemento do circuito equivalente.

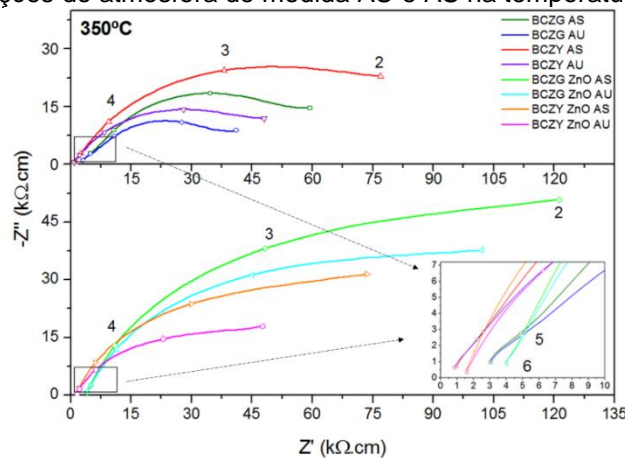
Figura 66- Espectros de impedância ilustrativos para amostras em medidas a 350°C e respectivo circuito equivalente adotado



Fonte: O autor

Assim como na temperatura de 550°C, nas demais temperaturas, os formatos das curvas comparando-se a amostra com e sem ZnO apresentam diferenças em relação ao espectro do contorno de grão. Verificando-se o quadro em destaque da Figura 67, para amostras sem o aditivo, a resistência do grão é ordem de 1kΩ.cm, enquanto a do contorno na ordem de 10kΩ.cm, ou seja mais de 10 vezes maior que a do grão.

Figura 67- Espectros de impedância para as amostras BCZG, BCZG ZnO, BCZY e BCZY ZnO nas duas condições de atmosfera de medida AU e AS na temperatura de 350°C



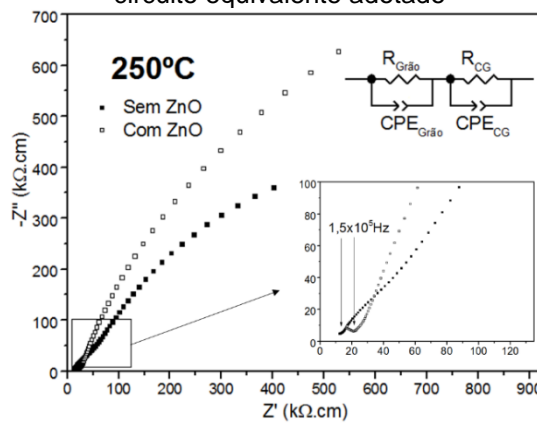
Fonte: O autor

Abaixo de 250°C começa a aparecer um novo semicírculo, o qual foi associado ao grão devido ao valor da capacitância calculado em torno de  $10^{-11}$  F.

Entretanto, devido à esta variação do espectro das frequências em relação aos semicírculos, os semicírculos associados ao contorno de grão começam a não ficar completo, aparecendo apenas parte destes semicírculos, dificultando assim os cálculos. Para esta faixa de temperatura, para uma análise do semicírculo do contorno de grão, seria necessário trabalhar com frequências com 3 ordens de grandeza menor, na faixa de 0,1 Hz [58,76].

Na Figura 68 ilustra-se o circuito equivalente adotado para esta temperatura.

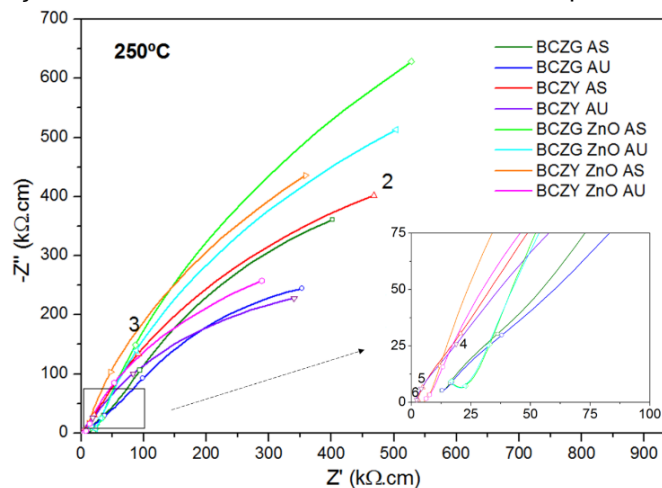
Figura 68- Espectros de impedância ilustrativos para amostras em medidas a 250°C e respectivo circuito equivalente adotado



Fonte: O autor

Para esta temperatura, em torno de  $10^5$  Hz se encontra o final da contribuição do grão. O restante do espectro gerou um semicírculo incompleto que foi associado ao contorno de grão, devido aos valores encontrados para a capacitância. Na Figura 69 são mostrados os espectros para a temperatura de 250°C.

Figura 69- Espectros de impedância para as amostras BCZG, BCZG ZnO, BCZY e BCZY ZnO nas duas condições de atmosfera de medida AU e AS na temperatura de 250°C



Fonte: O autor

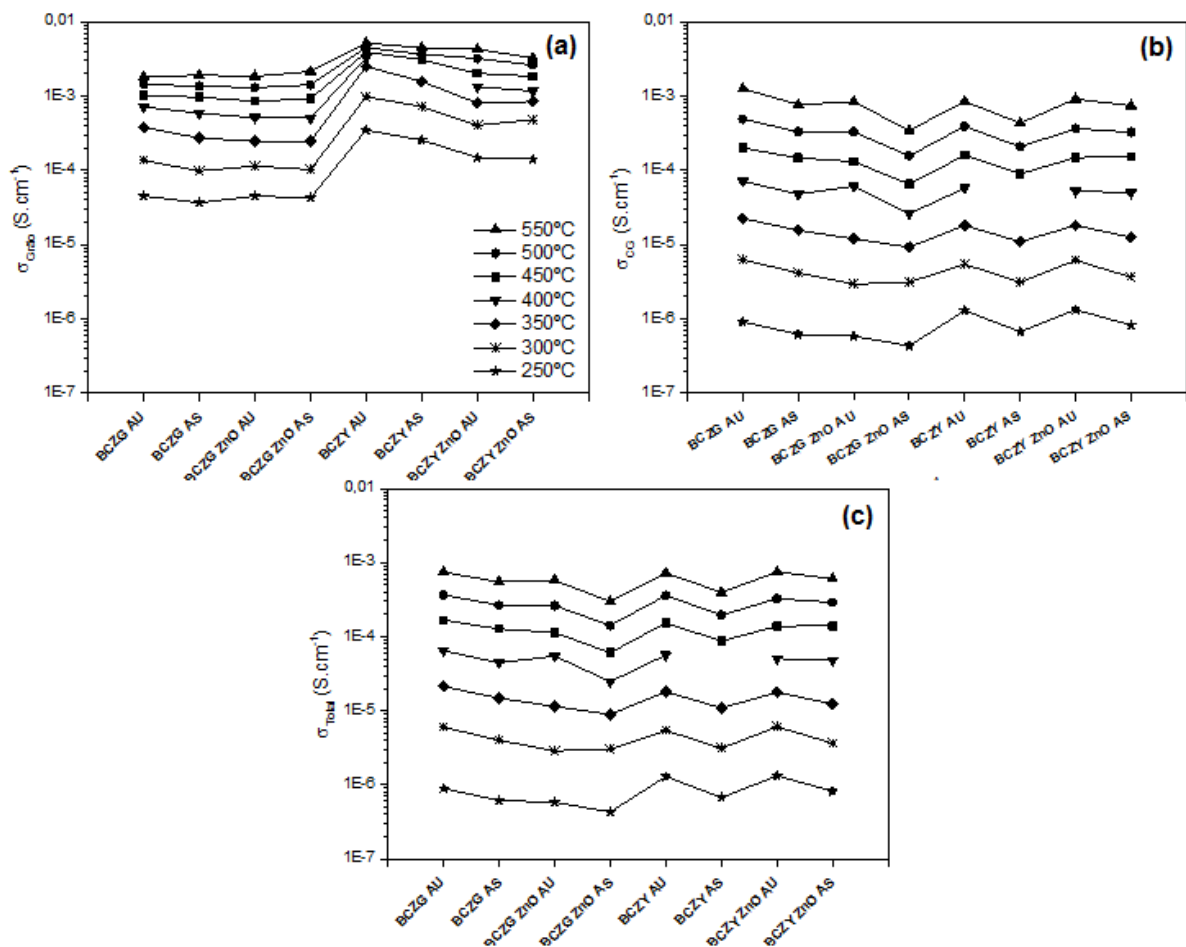


Os dados de condutividade do grão, do contorno de grão e da condutividade total, calculados a partir dos espectros de impedância variando a temperatura de 250°C a 550°C, são apresentados na Figura 70. Nesta figura as linhas não representam uma tendência de comportamento, mas sim a temperatura em que as medidas foram feitas.

Nos resultados mostrados nesta figura são observados quatro comportamentos principais da condutividade:

- O comportamento em relação ao grão, contorno de grão e condutividade total;
- O comportamento em relação a atmosfera de medida;
- O comportamento em relação a presença ou não do auxiliar de sinterização - ZnO;
- O comportamento em relação ao elemento formador de vacância Gadolínio ou Ítrio.

Figura 70- Condutividade em função da composição e atmosfera para cada faixa de temperatura. Em (a) a condutividade do grão, em (b) do contorno de grão e em (c) a condutividade total.



Para auxiliar a análise dos resultados, a condutividade total das amostras medidas a 550°C e a 300°C foram apresentados na Tabela 8.

Tabela 8- Condutividade total das amostras nas temperaturas de 550°C e 300°C

Amostra	$\sigma$ (550°C) (mS/cm)	$\sigma$ (300°C) (mS/cm)
BCZG AS	0,5470	0,0040
BCZG AU	0,7412	0,0060
BCZG+ZnO AS	0,2969	0,0031
BCZG+ZnO AU	0,5747	0,0029
BCZY AS	0,3956	0,0031
BCZY AU	0,7248	0,0054
BCZY+ZnO AS	0,6031	0,0036
BCZY+ZnO AU	0,7521	0,0061

Fonte: O autor

A partir da Figura 70, o primeiro comportamento que pode ser observado é que o grão possui uma maior condutividade que o contorno de grão para todas as temperaturas utilizadas. Este efeito mostra que a condutividade total é fortemente influenciada pela condutividade do contorno de grão. Esta diferença é mais pronunciada para as temperaturas mais baixas. Este efeito mostra a necessidade de se buscar obter eletrólitos com maior tamanho de grão, e conseqüente menor quantidade de contorno de grão.

O segundo comportamento, observado na Figura 70 e na Tabela 8, foi a maior condutividade total das amostras em atmosfera úmida que em atmosfera seca. Este comportamento mostra que está ocorrendo a condutividade protônica, uma vez que em atmosfera úmida ocorre uma maior hidratação da estrutura aumentando o número de prótons disponíveis para a condução.

Há estudos que indicam uma temperatura de 500°C por um tempo de 10 horas para a hidratação máxima da composição BCZY [87]. O efeito da atmosfera úmida foi maior no contorno de grão que no grão. Para as amostras BCZG, BCZY e BCZY+ZnO, a 300°C, há uma melhora em torno de 2  $\mu\text{S/cm}$  da atmosfera úmida para condutividade em atmosfera seca. A amostra BCZG+ZnO apresentou uma condutividade 0,2  $\mu\text{S/cm}$  menor em atmosfera úmida. Essas condutividades são muito reduzidas quando comparadas a encontradas por Sawant (2012) na ordem de  $10^2 \mu\text{S/cm}$  (ou 0,1 mS/cm) também em uma atmosfera de  $\text{N}_2$  úmido para composições BCO-BZO, porém, superiores a condutividade de apenas o BZO dopado com gadolínio (0,1  $\mu\text{S/cm}$ ) [49,58].

Em 550°C, todas as medidas em atmosfera úmida foram superiores a atmosfera seca. O BCZG+ZnO apresentou menor condutividade em comparação aos demais em atmosfera úmida, que é inferior a condutividade em atmosfera seca do BCZY+ZnO. Os valores de condutividade em atmosfera úmida, em torno de 0,70 mS/cm são aproximadamente 18 vezes menor que valores verificados por Lyagaeva (2016) para composição BCO-BZO dopada com disprósio (12,80 mS/cm a 550°C em Ar+3% H<sub>2</sub>O) [88].

O terceiro comportamento observado foi a influência do aditivo ZnO na condutividade. Na Tabela 8, observa-se que nas composições BCZG o uso do ZnO levou a uma diminuição da condutividade total, enquanto nas composições BCZY ocorreu um aumento da condutividade total. Na composição BCZG a presença do Zinco na estrutura praticamente não afeta a condutividade do grão, enquanto a condutividade do contorno de grão é nitidamente diminuída.

O quarto comportamento está associado ao elemento formador de vacâncias. Dos dois formadores de vacâncias, o Ítrio mostra uma maior condutividade do grão para todas as temperaturas e atmosferas utilizadas. Para o contorno de grão observa-se uma maior condutividade do Y para as temperaturas de 250°C a 350°C, não se observando uma diferença significativa entre o Y e o Gd para as temperaturas mais altas.

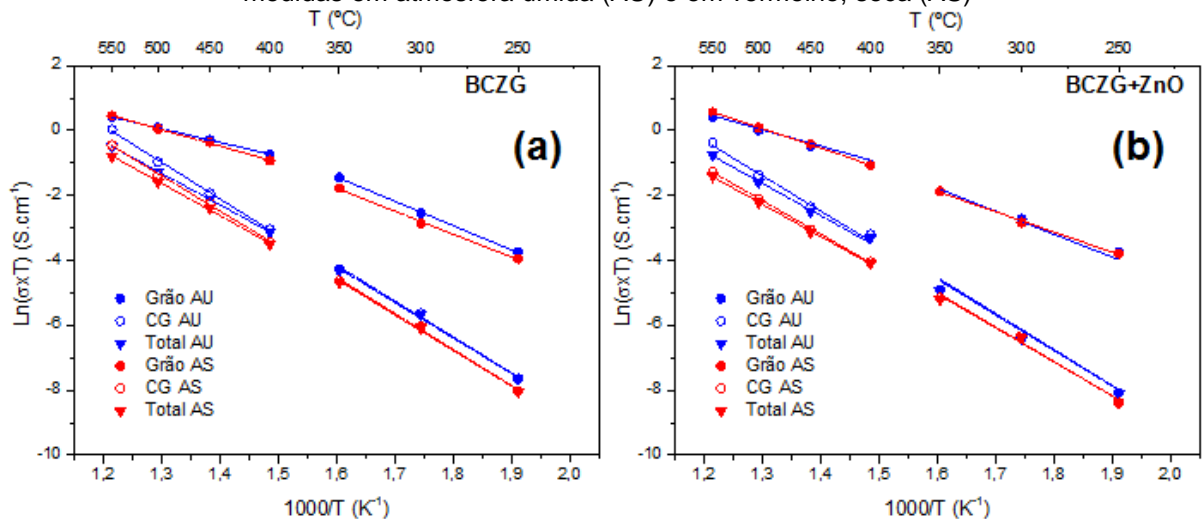
Os resultados expuseram de maneira mais clara a influência do dopante (Y ou Gd) e do ZnO para a condutividade. A adição do ZnO reduziu a condutividade das amostras dopadas com Gd e houve uma melhora na condutividade das amostras com Y, visto que este auxiliou a densificação da amostra. A maior condutividade foi para a composição com Y usando o ZnO. Esta composição apresentou os melhores valores de condutividade provavelmente por possuir menor parâmetro de rede o que gera uma estrutura mais fechada e permitindo maior facilidade no salto do H<sup>+</sup> de um O para o outro, quando comparada com a composição com Gd [83].

Observando as condutividades apresentadas pelas composições estudadas em função das temperaturas de medida, pode-se estudar o comportamento das energias de ativação associadas a condutividade das amostras. As energias de ativação são calculadas a partir das inclinações das curvas obtidas no diagrama de Arrhenius. A energia de ativação está relacionada a barreira energética que o portador de carga necessita ultrapassar para poder se movimentar. Assim, mudanças nos valores de energia de ativação podem estar associados a uma mudança nos

mecanismos que levam ao transporte de cargas ou aos portadores que fazem esse transporte.

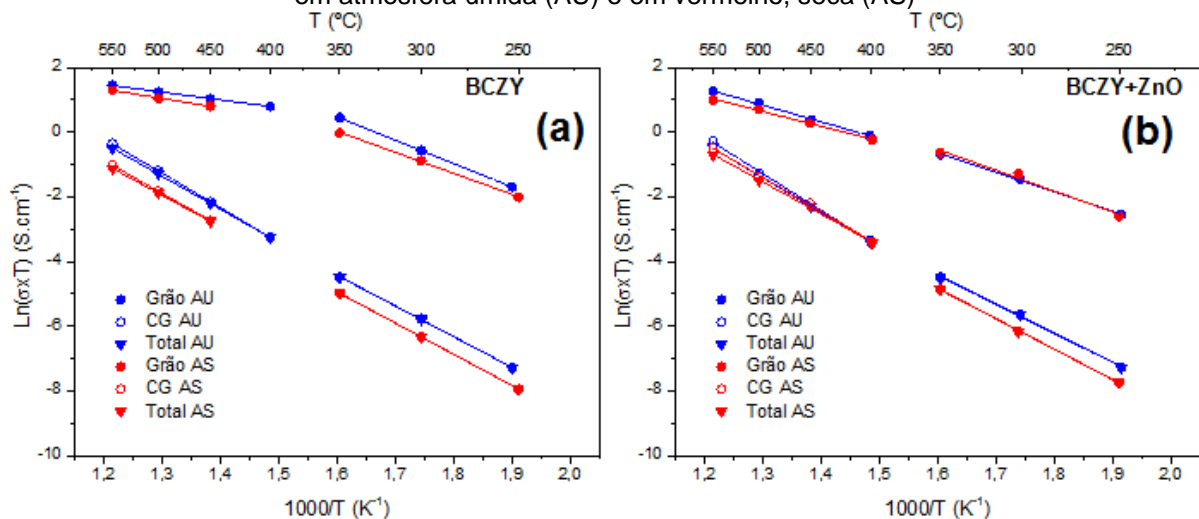
Na Figura 71 e 72 são apresentadas os diagramas de Arrhenius para a composição BCZG e BCZY, respectivamente. Nestas figuras é possível observar todos os efeitos das atmosferas seca e úmida e da presença ou não de ZnO nas condutividades das do grão, do contorno de grão e condutividade total já descritos para a Figura 70 e para a Tabela 8, além dos efeitos que ocorrem nas energias de ativação. A Tabela 9 apresenta os valores das energias de ativação calculados a partir dos resultados das Figuras 71 e 72.

Figura 71- Condutividade total para as amostras (a) BCZG, (b) BCZG+ZnO. Curvas em azul medidas em atmosfera úmida (AU) e em vermelho, seca (AS)



Fonte: O autor

Figura 72- Condutividade total para a amostra (a) BCZY, (b) BCZY+ZnO. Curvas em azul medidas em atmosfera úmida (AU) e em vermelho, seca (AS)



Fonte: O autor

Tabela 9- Valores de Energia de Ativação (em eV) para as composições BCZY e BCZG, com e sem ZnO, em função da temperatura

Amostra	E <sub>a</sub> Grão	E <sub>a</sub> CG	E <sub>a</sub> Total	E <sub>a</sub> Grão	E <sub>a</sub> CG	E <sub>a</sub> Total
<b>BCZG AS</b>	0,61±0,01	0,96±0,05	0,95±0,05	0,43±0,01	0,94±0,01	0,86±0,02
<b>BCZG AU</b>	0,65±0,02	0,95±0,06	0,94±0,06	0,36±0,01	0,97±0,03	0,84±0,01
<b>BCZG+ZnO AS</b>	0,54±0,03	0,91±0,10	0,91±0,10	0,52±0,01	0,86±0,02	0,89±0,01
<b>BCZG+ZnO AU</b>	0,53±0,00	0,90±0,01	0,89±0,01	0,47±0,01	0,90±0,06	0,82±0,04
<b>BCZY AS</b>	0,56±0,01	0,83±0,01	0,83±0,01	0,25±0,02	0,84±0,00	0,88±0,00
<b>BCZY AU</b>	0,62±0,01	0,82±0,01	0,82±0,01	0,21±0,00	0,92±0,00	0,88±0,01
<b>BCZY+ZnO AS</b>	0,56±0,07	0,81±0,01	0,81±0,01	0,39±0,02	0,91±0,02	0,86±0,02
<b>BCZY+ZnO AU</b>	0,52±0,02	0,77±0,02	0,77±0,02	0,45±0,02	0,97±0,02	0,93±0,01
		250-350°C			400-550°C	

Fonte: O autor

Nas Figuras 71 e 72 e na Tabela 9, o que se observa primeiramente é a diferença dos mecanismos de condução de grão e contorno. Com exceção da composição BCZY, cujas energias de ativação do grão foram mais baixas, as demais composições apresentaram energia de ativação para o grão entre 0,40 e 0,60 eV, característica da condução protônica. Já para o contorno de grão as energias ficaram acima de 0,70 chegando até próxima a 1,00 eV, estes valores estão normalmente associados a condução por íons de oxigênio. Os valores encontrados são compatíveis com os descritos na literatura onde, Lindman [89] Sawant [58], mostram uma diferença entre as energias do grão (0,40 e 0,50 eV) e contorno (0,70 e 0,90 eV) em diferentes compostos BCO-BZO. Bu [57] relata uma energia de ativação total entre 200 e 550° de 0,79 eV para o ar úmido e 0,93 eV para o ar seco para composições BaZr<sub>0,5</sub>Ce<sub>0,3</sub>Ln<sub>0,2</sub>O<sub>3-d</sub> (Ln=Y, Sm, Gd ou Dy).

Como a condutividade total é a soma dos efeitos das condutividades do grão e do contorno de grão, os valores das energias de ativação associadas a condutividade total para todas as composições são próximos aos encontrados para os contornos de grão. Outro efeito que se observa em todas as composições é que o grão apresenta dois valores de energia de ativação. Um para a faixa de temperatura entre 250°C e 350°C e outro entre 400°C e 550°C.

Kulkarni [90] relatou uma energia de ativação abaixo de 0,2 eV, que poderia ter promovido uma condução por buracos eletrônicos para uma composição BCY. Assim, os valores mais baixos encontrados para a faixa de temperatura entre 400°C e 550°C podem estar associados a uma contribuição na condução por buracos eletrônicos. Este efeito foi maior para a composição BCZY.

## 6 CONCLUSÕES

### **Com relação às rotas de processamento:**

A rota 01 baseada no método Pechini mostrou-se eficiente para sintetizar tanto o BCZG quanto o BCZY, formando a fase desejada após a calcinação 900°C e uma pequena quantidade de carbonato de bário. As amostras sinterizadas de BCZG apresentaram uma pequena quantidade de segunda fase rica em Cério, já o BCZY apresenta apenas a fase desejada. As amostras sinterizadas ficaram com porosidade aparente maior que 30%, mesmo com a utilização do ZnO como auxiliar de sinterização.

Na rota 02 baseada na mistura de óxidos com apenas uma calcinação (m1) observou-se que após a calcinação a 1100°C foram formadas fases baseadas no zirconato de bário e cerato de bário para as composições BCZG e BCZY, além de uma pequena quantidade de carbonato de bário. Após a sinterização a 1500°C foram formadas as fases BCZG ou BCZY e as porosidades aparentes ficaram acima de 20%.

Na rota 03 baseada na mistura de óxidos com duas calcinações (m2) a 1250°C, também se observou a formação de fases baseadas no zirconato de bário e cerato de bário, e o aumento da temperatura de calcinação, a fase BCZG e BCZY começou a ser formada já nesta etapa. Após a sinterização se observou apenas as fases BCZG ou BCZY, de maneira análoga a rota 02 (m1). Com relação as amostras sinterizadas, para esta rota foi atingida uma densificação acima de 93% da densidade teórica para as composições sem a adição de ZnO e uma densificação acima de 95% para as composições com adição de ZnO.

Observou-se que das três rotas a que é mais adequada para produzir materiais com a finalidade de se utilizar como eletrólitos de células a combustível é a rota 03 (m2). Para esta rota, mesmo utilizando temperaturas de 1500°C por 4h e sem o uso do auxiliar de sinterização, as densidades atingidas foram elevadas. O uso do ZnO foi positivo no sentido de aumentar o tamanho de grão o que também é uma característica positiva para o uso como eletrólito.

### **Com relação ao efeito do dopante gerador de vacâncias:**

O gadolínio promoveu uma maior densificação, mesmo sem a presença de aditivo de sinterização, entretanto a condutividade foi menor que a observada para a dopagem com ítrio. Entretanto o uso do auxiliar de sinterização ZnO melhorou a

densificação, melhorando a condutividade dopadas com ítrio. A maior condutividade foi para a composição com ítrio usando o ZnO. Esta composição apresentou os melhores valores de condutividade provavelmente por possuir menor parâmetro de rede o que gera uma estrutura mais fechada e permitindo maior facilidade no salto do  $H^+$  de um oxigênio para o outro, quando comparada com a composição com Gd. Este resultado é comprovado pelos menores valores de energia de ativação encontrados para a composição BCZY. Para a composição BCZY para faixas de temperaturas entre 400°C e 550°C os valores de energia de ativação indicam que pode estar havendo uma contribuição por buracos eletrônicos.

#### **Com relação ao efeito do ZnO na estrutura e microestrutura das composições BCZGm2 e BCZYm2:**

Os resultados de difração de raios X mostraram que o ZnO foi efetivamente incorporado a estrutura tanto do BCZY quanto do BCZG, provocando uma diminuição nos parâmetros de rede destas estruturas.

Na composição BCZG o uso do ZnO como aditivo de sinterização promoveu o crescimento de grão, de 0,55 $\mu$ m (sem aditivo) para 1,88  $\mu$ m (com ZnO), e levou a uma diminuição da condutividade do contorno de grão gerando uma diminuição da condutividade total.

Para a composição BCZY verificou-se que tamanho de grão médio aumento de 0,57 $\mu$ m (sem aditivo) para 2,46  $\mu$ m (com ZnO) e ocorreu uma melhora na condutividade das amostras devido a uma maior densificação.

#### **Com relação às diferenças na atmosfera (seca ou úmida):**

Para as amostras sem aditivo, há aumento da condutividade elétrica ao se utilizar a atmosfera úmida. Esse aumento é verificado para ambas as contribuições, tanto do grão quanto contorno de grão, das composições BCZY e BCZG. Com a utilização do aditivo, na utilização de atmosfera úmida, foi verificada uma maior condutividade para o contorno, não ocorrendo grandes diferenças na condutividade do grão.

Portanto, a condutividade total das amostras é maior em atmosfera úmida que em atmosfera seca. Este comportamento é um indício de que há condutividade protônica, uma vez que em atmosfera úmida ocorre uma maior hidratação da estrutura aumentando o número de prótons disponíveis para a condução.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir das dificuldades encontradas durante o decorrer do trabalho e dos pontos que necessitam de melhores investigações, algumas alternativas para trabalhos futuros seriam estudar:

- Variações nos parâmetros sinterização para se determinar uma temperatura, taxa de aquecimento, tempo de patamar, ideal para cada composto, com e sem a adição do auxiliar de sinterização;
- Processos de sinterização não convencionais como micro-ondas e *Flash Sintering*;
- Alterações que ocorrem nas medidas elétricas em função do tempo de tratamento sob atmosferas controladas e, também, analisar a influência do fluxo de gases nessas medidas.





- 13 EG&G Technical Services Inc. **Fuel Cell Handbook**. Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory, Morgantown: U.S. 2004.
- 14 HOOGERS, G. **Fuel Cell Technology Handbook**. Boca Raton: CRC Press LLC, 2003.
- 15 MEKHILEF, S. et al. Comparative study of different fuel cell technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 1, p. 981–989, 2012.
- 16 WENDT, H. et al. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 538–546, 2000.
- 17 ORMEROD, R.M. Solid oxide fuel cells. **Chemical Society Reviews**, v. 32, p. 17–28, 2003.
- 18 ANDÚJAR, J.M.; Segura, F. Fuel cells : History and updating. A walk along two centuries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 2309–2322, 2009.
- 19 ACRES, G.J.K. Recent advances in fuel cell technology and its applications. **Journal of Power Sources**, v. 100, p. 60–66, 2001.
- 20 MINH, N.Q. Ceramic Fuel Cells. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 76, p. 563–588, 1993.
- 21 CAMPARIN, 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.
- 22 CARTER, D. The Fuel Cell Industry Review. **FuelCellToday**. UK. November, 2012. Disponível em: [http://www.fuelcelltoday.com/media/1713685/fct\\_review\\_2012.pdf](http://www.fuelcelltoday.com/media/1713685/fct_review_2012.pdf) Acesso em 08 dez. 2018
- 23 TODAY, F.C. Fuel Cell Applications. **FuelCellToday**. Johnson Matthey Plc, 2018. Disponível em: <http://www.fuelcelltoday.com/applications> Acesso em 08 dez. 2018
- 24 KUTNEY, P. Toyota usará Tóquio 2020 para lançar tecnologias de mobilidade. **Automotive Business**. 2019 . Disponível em: <http://www.automotivebusiness.com.br/noticia/29599/toyota-usara-toquio-2020-para-lancar-tecnologias-de-mobilidade> Acesso em: 14 jan. 2020
- 25 ENERGY, U.D. of Combined Heat and Power. **Energy efficiency & renewable energy**, Washington, DC. 2016.
- 26 JACOBSON, A.J. Materials for Solid Oxide Fuel Cells. **Chemistry of Materials** v. 22, 3. p. 660–674, 2010.
- 27 CALLISTER, W.; RETHWISCH, D. **Materials science and engineering: an introduction**. 7 ed. New York, NY. John Wiley & Sons: 2009.

- 28 AGOSTINHO, S.M.L.; VILLAMIL, R.F.V. O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 193–201, 2010.
- 29 DUAN, C. et al. Highly durable, coking and sulfur tolerant, fuel-flexible protonic ceramic fuel cells. **Nature** v. 557, p. 217–222.2018.
- 30 DOKIYA, M. SOFC system and technology. **Solid State Ionics**, v. 152–153, p. 383–392, 2002.
- 31 AMADO, R.S. et al. Pilhas a combustível de óxido sólido: Materiais, componentes e configurações. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 189–197, 2007.
- 32 PETRUCCI, R.H. et al. General Chemistry Principles and Modern Applications. **Prentice-Hall**, 2007.
- 33 FABBRI, E. et al. Materials challenges toward proton-conducting oxide fuel cells: A critical review. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 11, p. 4355–4369, 2010.
- 34 FLORIO, D.Z. et al. Materiais cerâmicos para células a combustível. **Cerâmica**, v. 50, p. 275–290, 2008.
- 35 SIDDIQUI, O.; DINCER, I. A Review on Fuel Cell-Based Locomotive Powering Options for Sustainable Transportation. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 44, n. 2, p. 677–693, 2019.
- 36 BARSOUM, M.W. **Fundamentals Of Ceramics**. UK: Institute Of Physics, 2003.
- 37 KINGERY, B. et al. **Introduction to Ceramics**. New York: John Wiley & Sons, 1976.
- 38 HOSSAIN, S. et al. A review on proton conducting electrolytes for clean energy and intermediate temperature-solid oxide fuel cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, n. May, p. 750–764, 2017.
- 39 BONANOS, N. et al. Structural and conductivity study of the proton conductor  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-d}$  at intermediate temperatures. **Journal of Power Sources**, v. 193, n. 1, p. 189–193, 2009.
- 40 DIPPON, M. et al. Exploring electronic conduction through  $\text{BaCe}_x\text{Zr}_{0.9-x}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-d}$  proton-conducting ceramics. **Solid State Ionics**, v. 286, p. 117–121, 2016.
- 41 KOCHETOVA, N. et al. Recent activity in the development of proton-conducting oxides for high-temperature applications. **RSC Advances**, v. 6, n. 77, p. 73222–73268, 2016.
- 42 TAO, Z. et al. A review of advanced proton-conducting materials for hydrogen separation. **Progress in Materials Science**, v. 74, p. 1–50, 2015.

- 43 RASHID, N.L.R.M. et al. Review on zirconate-cerate-based electrolytes for proton-conducting solid oxide fuel cell. **Ceramics International**, v. 45, n. 6, p. 6605–6615, 2019.
- 44 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.
- 45 BONANOS, N. Perovskite solid electrolytes: Structure, transport properties and fuel cell applications. **Solid State Ionics**, v. 79, p. 161–170, 1995.
- 46 MEDVEDEV, D.A. et al. Advanced materials for SOFC application: Strategies for the development of highly conductive and stable solid oxide proton electrolytes. **Progress in Materials Science**, v. 75, p. 38–79, 2016.
- 47 FU, Y.P.; WENG, C.S. Effect of rare-earth ions doped in  $\text{BaCeO}_3$  on chemical stability, mechanical properties, and conductivity properties. **Ceramics International**, v. 40, n. 7 PART B, p. 10793–10802, 2014.
- 48 SHANNON, R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. **Acta Cryst.**, v. A32, p. 751–767, 1976.
- 49 ZAJĄC, W. et al. Applicability of Gd-doped  $\text{BaZrO}_3$ ,  $\text{SrZrO}_3$ ,  $\text{BaCeO}_3$  and  $\text{SrCeO}_3$  proton conducting perovskites as electrolytes for solid oxide fuel cells. **Central European Journal of Chemistry**, v. 11, n. 4, p. 471–484, 2013.
- 50 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.
- 51 MATHER, G.C. et al. Phase Transitions, Chemical Expansion, and Deuteron Sites in the  $\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  Proton Conductor. **Chemistry of Materials**, v. 28, n. 12, p. 4292–4299, 2016.
- 52 BONANOS, N. et al. Ionic conductivity of gadolinium-doped barium cerate perovskites. **Solid State Ionics**, v. 35, n. 1–2, p. 179–188, 1989.
- 53 ISHIHARA, T. **Perovskite Oxide for Solide Oxide Fuel Cells**. Nishi-ku: Springer, 2009.
- 54 LOUREIRO, F.J.A. et al. A review on sintering technology of proton conducting  $\text{BaCeO}_3$ - $\text{BaZrO}_3$  perovskite oxide materials for Protonic Ceramic Fuel Cells. **Journal of Power Sources**, v. 438, n. August, p. 226991, 2019.
- 55 MEDVEDEV, D. et al.  $\text{BaCeO}_3$ : Materials development, properties and application. **Progress in Materials Science**, v. 60, n. 1, p. 72–129, 2014.

- 56 BI, L. et al. Chemically stable Pr and Y Co-doped barium zirconate electrolytes with high proton conductivity for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. **Advanced Functional Materials**, v. 21, n. 1, p. 158–166, 2011.
- 57 BU, J. et al. Ionic conductivity of dense  $\text{BaZr}_{0.5}\text{Ce}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (Ln = Y, Sm, Gd, Dy) electrolytes. **Journal of Power Sources**, v. 272, p. 789–793, 2014.
- 58 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, 2012.
- 59 LEE, J. et al. Low temperature sintering of  $\text{BaZrO}_3$ -based proton conductors for intermediate temperature solid oxide fuel cells. **Solid State Ionics**, v. 181, n. 3–4, p. 163–167, 2010.
- 60 BABILO, P.; HAILE, S.M. Enhanced sintering of yttrium-doped barium zirconate by addition of ZnO. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 9, p. 2362–2368, 2005.
- 61 ORLOV, A. V. et al. Preparation and properties of fine  $\text{BaCeO}_3$  powders for low-temperature sintering. **Inorganic Materials**, v. 41, n. 11, p. 1194–1200, 2005.
- 62 GORBOVA, E. et al. Influence of Cu on the properties of gadolinium-doped barium cerate. **Journal of Power Sources**, v. 181, n. 2, p. 292–296, 2008.
- 63 GAO, D.; GUO, R. Structural and electrochemical properties of yttrium-doped barium zirconate by addition of CuO. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 493, n. 1–2, p. 288–293, 2010.
- 64 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.
- 65 GORBOVA, E. et al. Influence of sintering additives of transition metals on the properties of gadolinium-doped barium cerate. **Solid State Ionics**, v. 179, n. 21–26, p. 887–890, 2008.
- 66 ZHANG, C. et al. Influence of ZnO addition on the properties of high temperature proton conductor  $\text{Ba}_{1.0}\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  synthesized via citrate-nitrate method. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 6, p. 2739–2746, 2009.
- 67 TAO, S.; IRVINE, J.T.S. A stable, easily sintered proton-conducting oxide electrolyte for moderate-temperature fuel cells and electrolyzers. **Advanced Materials**, v. 18, n. 12, p. 1581–1584, 2006.
- 68 SUN, W. et al. An Easily Sintered, Chemically Stable, Barium Zirconate-Based Proton Conductor for High-Performance Proton-Conducting Solid Oxide Fuel Cells. **Advanced Functional Materials**, v. 24, n. 36, p. 5695–5702, 2014.

- 69 SHU, L. et al. Science Direct Advanced perovskite anodes for solid oxide fuel cells : A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, p. 1–30, 2019.
- 70 ARVANITIDIS, I. et al. A study of the thermal decomposition of BaCO<sub>3</sub>. **Metallurgical and Materials**, v. 27, n. June, p. 409–416, 1996.
- 71 GONÇALVES, M.D.; MUCCILLO, R. Properties of yttrium-doped barium zirconate ceramics synthesized by the oxidant-peroxo method. **Ceramics International**, v. 40, n. 1 PART A, p. 911–917, 2014.
- 72 OUBA, A.K.O. **Síntese e Caracterização de Perovskita BaCeZrYO para utilização em Células a Combustível**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa: 2016.
- 73 COMITÊ Brasileiro de Refratários (ABNT/CB-019) NBR 16661 **Materiais refratários densos conformados** - Determinação do volume aparente, volume aparente da parte sólida, densidade de massa aparente, densidade aparente da parte sólida, porosidade aparente e absorção. Associação Brasileira de Normas Técnicas, v. 1, 2017.
- 74 ABRAM, E. J., et al. "A Strategy for Analysis and Modelling of Impedance Spectroscopy Data of Electroceramics: Doped Lanthanum Gallate" **Journal of Electroceramics**, v. 10, p. 165-177, 2003.
- 75 YAMAZAKI, Y. et al. High total proton conductivity in large-grained yttrium-doped barium zirconate. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 13, p. 2755–2762, 2009.
- 76 BARAL, A.K.; TSUR, Y. Sintering aid (ZnO) effect on proton transport in BaCe<sub>0.35</sub>Zr<sub>0.5</sub>Y<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub> and electrode phenomena studied by distribution function of relaxation times. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 102, n. 1, p. 239–250, 2019.
- 77 GLAZER, A.M. The Classification of Tilted Octahedra in Perovskites. **Acta Cryst.** v. B28, p. 3384-3392, 1972
- 78 WANG, H. et al. Sintering Behavior and Conductivity Study of Yttrium-Doped BaCeO<sub>3</sub>-BaZrO<sub>3</sub> Solid Solutions Using ZnO Additives. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 92, n. 11, p. 2623–2629, 2009.
- 79 OSMAN, N. et al. Preparation and characterization of Yb-doped Ba(Ce,Zr)O<sub>3</sub> nanopowders with high sinterability. **Ionics**, v. 16, n. 6, p. 561–569, 2010.
- 80 DEDAVID, B.A. et al. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre, EDIPUCRS, 2007.
- 81 YE, F. et al. Microscopy Microanalysis Microstructural Evolution in a CeO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System. **Microsc. Microanal.** v.18, p. 162–170, 2012.

- 82 ZGUNS, P.A. et al. Phase diagram and oxygen-vacancy ordering in the  $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  system: a theoretical study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, p. 11805-11818, 2018.
- 83 XIE, H. et al. New Gd-Zn co-doping enhanced mechanical properties of  $\text{BaZrO}_3$  proton conductors with high conductivity for IT-SOFCs. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 238–239, n. September, p. 76–82, 2018.
- 84 MAGREZ, A.; SCHOBER, T. Preparation, sintering, and water incorporation of proton conducting  $\text{Ba}_{0.99}\text{Zr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ : Comparison between three different synthesis techniques. **Solid State Ionics**, v. 175, n. 1–4, p. 585–588, 2004.
- 85 MACAMBIRA, F.J. **Desenvolvimento da microestrutura do  $\text{BaCeO}_3$  dopado com ítrio sob a influencia do ZnO como aditivo de sinterização: correlação com a condutividade protônica**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos: 2013.
- 86 AMSIF, M. et al. The effect of Zn addition on the structure and transport properties of  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ . **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 6, p. 1553–1562, 2014.
- 87 SAŽINAS, R. et al. Toughening of Y-doped  $\text{BaZrO}_3$  proton conducting electrolytes by hydration. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 12, p. 5846–5857, 2017.
- 88 LYAGAEVA, J. et al. A new Dy-doped  $\text{BaCeO}_3\text{-BaZrO}_3$  proton-conducting material as a promising electrolyte for reversible solid oxide fuel cells. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 40, p. 15390–15399, 2016.
- 89 LINDMAN, A. et al. Comparison of Space-Charge Formation at Grain Boundaries in Proton-Conducting  $\text{BaZrO}_3$  and  $\text{BaCeO}_3$ . **Chemistry of Materials**, v. 29, n. 18, p. 7931–7941, 2017.
- 90 KULKARNI, S. et al. Sol-gel synthesis and protonic conductivity of yttrium doped barium cerate. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 74, n. 1, p. 94–102, 2015.