

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

BRUNO DANIEL SANTOS

**ESTUDO DA ESTRUTURA E PROPRIEDADES ELÉTRICAS DA PEROVSKITA  
 $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{X}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  (X=Y, Er e Dy) PARA ELETRÓLITOS DE CÉLULAS A  
COMBUSTÍVEL**

PONTA GROSSA

2021

BRUNO DANIEL SANTOS

**ESTUDO DA ESTRUTURA E PROPRIEDADES ELÉTRICAS DA PEROVSKITA  
 $\text{BACe}_{0,2}\text{ZR}_{0,7}\text{X}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  (X=Y, ER E DY) PARA ELETRÓLITOS DE CÉLULAS A  
COMBUSTÍVEL**

Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre na Universidade Estadual de Ponta Grossa, Área de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto.

Coorientadora: Dr<sup>a</sup>. Kethlinn Ramos.

PONTA GROSSA

2021

S237 Santos, Bruno Daniel  
Estudo da estrutura e propriedades elétricas da perovskita  $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{X}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  (X=Y, Er e Dy) para eletrólitos de células a combustível / Bruno Daniel Santos. Ponta Grossa, 2021.  
128 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. Células a combustível. 2. Eletrólitos de óxido sólido. 3. Condutividade protônica. 4. Refinamento de rietveld. 5. Espectroscopia de impedância. I. Chinelatto, Adilson Luiz. II. Ramos, Kethlinn. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Desenvolvimento e Caracterização de Materiais. IV.T.

CDD: 620.11

BRUNO DANIEL SANTOS

**ESTUDO DA ESTRUTURA E PROPRIEDADES ELÉTRICAS DA PEROVSKITA  
 $\text{BA}_{1-x}\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{X}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  (X=Y, ER E DY) PARA ELETRÓLITOS DE CÉLULAS A  
COMBUSTÍVEL**

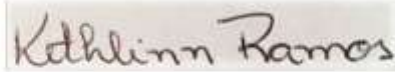
Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre na Universidade Estadual de Ponta Grossa, Área de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais.

Ponta Grossa, 26 de julho de 2021.



Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto – Orientador

Departamento de Engenharia de Materiais – UEPG/PR



Dr.ª Kethlinn Ramos – Coorientadora

Departamento de Engenharia de Materiais – UEPG/PR



Prof. Dr. Francisco Carlos Serbena

Departamento de Física – UEPG/PR



Prof.ª Dr.ª Vera Lucia Arantes

Departamento de Engenharia de Materiais – USP/SP

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, que em sua infinita sabedoria, nos inspira desbravar e compreender, mesmo que de forma imperfeita, os mistérios deste mundo e nos suporta em meio a quaisquer circunstâncias.

Ao professor Adilson, pela oportunidade e confiança que me permitiram o desenvolvimento deste trabalho e pelas valiosas contribuições com sua experiência e conhecimento.

À pós doutoranda e Coorientadora Kethlinn Ramos e ao colega mestrando João Otávio, pelas cruciais contribuições e insights que tanto auxiliaram na realização deste trabalho.

Aos demais colegas mestrandos, técnicos e professores, que contribuíram direta e indiretamente para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais e à minha namorada Grazielli, pelo suporte que me permitiu trilhar essa jornada.

À Universidade Estadual de Ponta Grossa, em especial ao Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU) e ao Departamento de Engenharia de Materiais, cujos recursos e estrutura permitiram que essa pesquisa fosse realizada.

À CAPES pelo apoio financeiro para a execução deste trabalho.

What man is a man who does not make the world better?

(Balian of Ibelin – Kingdom of Heaven)

## RESUMO

Em vista da demanda por fontes limpas e eficientes de energia, as células a combustível de óxido sólido (CaCOS) surgem como uma alternativa capazes de produzir energia elétrica com elevada eficiência e sem emissão de gases estufa pelo emprego do hidrogênio como combustível. A elevada temperatura de operação é principal barreira tecnológica e econômica para a ampla aplicação desse tipo de célula. A utilização de eletrólitos condutores protônicos é a melhor alternativa para redução da temperatura de operação das CaCOS, porém é necessária a obtenção de eletrólitos que combinem estabilidade química com elevada condutividade protônica. O zirconato de bário pode combinar essas características ao ser dopado com certos metais, em especial o ítrio, mas sua elevada refratariedade dificulta a obtenção de microestruturas densas. Esse trabalho investigou a possibilidade de obtenção das composições  $BaCe_{0,2}Zr_{0,7}X_{0,1}O_{3-\delta}$  ( $X = Y, Dy, \text{ ou } Er$ ) a partir de óxidos precursores por reação em estado sólido, e o efeito da temperatura e tempo de sinterização na densificação e crescimento dos grãos. Também foi avaliada a viabilidade da utilização do óxido de zinco como aditivo auxiliar de sinterização. A rota de síntese usada, com duas etapas de calcinação não foi suficiente para promover formação a composição final, porém, pela análise estrutural por refinamento de Rietveld do produto sinterizado, pode-se verificar que a composição desejada foi alcançada após a sinterização. O efeito do tempo e temperatura de sinterização na microestrutura é pequeno em comparação com o efeito proporcionado pela adição de óxido de zinco. O disprósio proporcionou os maiores valores de condutividade enquanto a elevada resistividade nos contornos de grão fez com que a composição com ítrio apresentasse condutividades consideravelmente inferiores às demais composições. Desta forma, o disprósio apresenta o maior potencial para a aplicação como dopante nesses zirconatos.

**Palavras-chave:** Células a combustível. Eletrólitos de óxido sólido. Condutividade protônica. Refinamento de Rietveld. Espectroscopia de impedância.

## ABSTRACT

In view of the demand for clean and efficient energy sources, solid oxide fuel cells (SOFC) emerge as an alternative able to produce electrical energy with high efficiency and without the emission of greenhouse gases using hydrogen as fuel. The high operation temperature is the main technological and economical obstacle to the extensive application of these type of fuel cell. The use of proton conducting electrolytes is the best alternative to reduce the operation temperature of SOFC, however the obtainment electrolytes combining stability and high conductivity is necessary for that. Barium zirconate can combine these characteristics when doped with certain metals, such as yttrium, but its high refractoriness hinders the capacity to obtain dense microstructures. This work evaluates the possibility of obtaining  $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{X}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{X} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{or Er}$ ) compositions from oxide precursors through solid state reaction, and the effect of sintering temperature and time in the densification and grain growth. The viability of using zinc oxide as a sintering agent was evaluated as well. The synthesis route applied, with two calcination steps, was not sufficient to promote the development of the final composition although, through structural analysis by Rietveld refinement of the sintered product, it was possible to verify that the desired compositions were achieved. The effect sintering time and temperature is small when compared with the effect obtained by the addition of zinc oxide. Dysprosium provided the highest conductivities values, while the high grain boundary resistivity on the yttrium containing composition caused it to produce a considerably lower conductivity than the other compositions. Thus, dysprosium shows the greatest potential as dopant for these zirconates.

**Keywords:** Fuel cells. Solid oxide electrolytes. Protonic conductivity. Rietveld refinement. Impedance spectroscopy.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	– Consumo mundial de energia entre os anos 1800 e 2017.....	22
Figura 3.2	– Impacto de diversos fatores na capacidade de recuperação global .....	23
Figura 3.3	– Esquema básico de uma economia de hidrogênio .....	24
Figura 3.4	– Esquema funcionamento de uma célula a combustível.....	25
Figura 3.5	– Comparação esquemática entre sistemas termoelétricos, células a combustível e baterias .....	26
Figura 3.6	– Ilustração original do esquema da "bateria gasosa" de Grove .....	27
Figura 3.7	– Desempenho e o desenvolvimento das CaCOS e CaCCP.....	35
Figura 3.8	– Comparação entre a eficiência termodinâmica de uma célula a combustível de hidrogênio e uma máquina de Carnot.....	37
Figura 3.9	– Efeito combinado dos mecanismos de perda na queda de tensão em uma célula a combustível.....	38
Figura 3.10	– Efeito da temperatura na queda de tensão e de potência em uma CaCCP .....	40
Figura 3.11	– (a) Curvas isobáricas de hidratação para diversos óxidos com estrutura de perovskita. (b) Gráfico de Arrhenius equivalente a cada curva .....	43
Figura 3.12	– Efeito da pressão de O <sub>2</sub> na concentração de defeitos portadores de carga no BaCeO <sub>3</sub> .....	45
Figura 3.13	– Ligação de hidrogênio com oxigênios adjacentes: (a) configuração média; (b) configuração instantânea .....	46
Figura 3.14	– Estabilidade de diversos óxidos com estrutura tipo perovskita em atmosfera de CO <sub>2</sub> .....	48
Figura 3.15	– Efeito de diferentes dopantes “Ln” na condutividade do BaCe <sub>1-x</sub> Ln <sub>x</sub> O <sub>3-δ</sub> em atmosfera de hidrogênio úmido .....	50
Figura 3.16	– Efeito do background mal ajustado no $R_{wp}$ e $\chi^2$ de um refinamento.....	55
Figura 3.17	– Comparação entre os gráficos de Nyquist e Bode para um circuito. (a) Circuito exemplo, (b) Gráfico de Nyquist e (c) Gráfico de Bode .....	57
Figura 3.18	– Representação esquemática de uma microestrutura cerâmica entre dois eletrodos (a) em comparação com o modelo <i>Brick Layer</i> , (b) .....	58
Figura 3.19	– (a) Circuito equivalente para um material cerâmico policristalino; (b) possíveis caminhos para o fluxo de corrente; (c) representação do grão e dos contornos de grão como capacitores de placas paralelas .....	58

Figura 4.1	– Fluxograma do procedimento experimental realizado .....	60
Figura 4.2	– Fluxograma das etapas de processamento para obtenção dos pós.....	62
Figura 4.3	– Equipamento de moagem: (a) esferas de zircônia; (b) jarro de polietileno; (c) moinho excêntrico .....	62
Figura 4.4	– Curva de Calcinação. Resfriamento estimado com taxa igual ao aquecimento .....	63
Figura 4.5	– Curvas de sinterização avaliadas .....	64
Figura 4.6	– (a) Disposição das amostras para sinterização. (b) Amostras após sinterização. (c) Conjunto coberto .....	64
Figura 4.7	– Sistema utilizado nas medidas elétricas.....	69
Figura 4.8	– Esquema de identificação das amostras.....	70
Figura 5.1	– Difratoograma do BCZY obtido após uma calcinação em comparação com difratogramas referenciais teóricos. Radiação: Cu K $\alpha$ ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ) .....	71
Figura 5.2	– Difratoogramas do BCZD e BCZE obtidos após uma calcinação. Radiação: Cu K $\alpha$ ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ) .....	72
Figura 5.3	– Difratoogramas para as três composições após a segunda calcinação. Setas indicando pico característico da fase final. Radiação: Cu K $\alpha$ ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ) .	73
Figura 5.4	– Microscopia eletrônica de varredura do pó de BCZY obtido após terceira moagem: (a) morfologia das partículas de pó, com destaque para as partículas aciculares de PVB; (b) morfologia dos grânulos após peneiramento. Imagens de elétrons secundários.....	74
Figura 5.5	– Microestrutura de baixa magnificação, apresentando defeitos de compactação nas amostras de BCZY sem ZnO: (a) 1500°C/4 h, (b) 1500°C/12 h e (c) 1550°C/4 h. Superfície polida e atacada ( $T_{\text{sint}} -50^{\circ}\text{C}$ ) .....	77
Figura 5.6	– Microestrutura densificada das amostras sinterizadas sem adição de ZnO: (a) 1500°C/4 h, (b) 1500°C/12 h e (c) 1550°C/4 h. Superfície polida e atacada ( $T_{\text{sint}} -50^{\circ}\text{C}$ ).....	78
Figura 5.7	– Microestrutura da superfície de fratura das amostras sinterizadas sem adição de ZnO demonstrando a morfologia equiaxial dos grãos. Condições de sinterização A, B e C, respectivamente .....	78
Figura 5.8	– Microestrutura de baixa magnificação da Superfície polida e atacada ( $T_{\text{sint}} -50^{\circ}\text{C}$ ) revelando a ausência de defeitos de compactação nas amostras sinterizadas com adição de ZnO: (a) 1500°C/4 h, (b) 1500°C/12 h e (c) 1550°C/4 h.....	79
Figura 5.9	– Microestrutura de amostras de BCZY revelando o crescimento dos grãos proporcionado pela adição de ZnO, com destaque para grãos menores presentes	

	nos contornos: (a) 1500°C/4 h, (b) 1500°C/12 h e (c) 1550°C/4 h. Superfície polida e atacada ((a) $T_{\text{sint.}}-100^{\circ}\text{C}$ ; (b) e (c) $T_{\text{sint.}}-50^{\circ}\text{C}$ ).....	79
Figura 5.10	– Microestruturas do BCZY AZ comparando os ataques térmicos a (a) 1450°C ( $T_{\text{sint.}}-50^{\circ}\text{C}$ ) e (b) 1400°C ( $T_{\text{sint.}}-100^{\circ}\text{C}$ ).....	80
Figura 5.11	– Microestrutura da superfície de fratura das amostras com adição de ZnO: (a) 1500°C/4 h, (b) 1500°C/12 h e (c) 1550°C/4 h .....	80
Figura 5.12	– Microestruturas da mesma amostra de BCZY AZ capturadas em diferentes análises de microscopia de varredura: (a) presença de protuberâncias superficiais esféricas; (b) ausência de protuberâncias.....	81
Figura 5.13	– Microanálise por EDS com varredura em linha na amostra sinterizada com adição de ZnO, sinterizada a 1500°C por 4 horas .....	82
Figura 5.14	– Comparação entre difratogramas obtidos para as amostras de BCZY .....	83
Figura 5.15	– Curvas ajustadas por refinamento de Rietveld para o BCZY A0: (a) ajuste da estrutura cúbica, (b) ajuste da estrutura romboédrica.....	85
Figura 5.16	– Refinamento de Rietveld da amostra BCZY AZ. Ajuste da estrutura romboédrica .....	85
Figura 5.17	– Assimetria no maior pico de difração do BCZY A0 .....	86
Figura 5.18	– Refinamento do difratograma da amostra BCZY A0 considerando duas fases cúbicas .....	87
Figura 5.19	– Microestruturas indicando a elevada densificação da amostra de BCZD sem adição de ZnO. Superfície polida e atacada termicamente ( $T_{\text{sint.}}-100^{\circ}\text{C}$ ).....	88
Figura 5.20	– Comparação das microestruturas das superfícies de fratura das amostra de (a) BCZD e (b) BCZY sinterizadas a 1500°C por 4h, indicando morfologia semelhante .....	89
Figura 5.21	– Microestrutura da Superfície polida para as amostra de BCZD com ZnO. (a) visão geral, (b) destaque para cristais facetados. Superfície polida e atacada termicamente ( $T_{\text{sint.}}-100^{\circ}\text{C}$ ).....	90
Figura 5.22	– Microestrutura da superfície de fratura das amostras de BCZD com adição de ZnO, revelando grãos poliédricos e fatura intergranular. (a) visão geral, (b) rugosidade superficial nas faces dos grãos .....	90
Figura 5.23	– Refinamentos de Rietveld para o difratograma da amostra de BCZD sem adição de ZnO .....	91
Figura 5.24	– Refinamentos de Rietveld para o difratograma da amostra de BCZD com adição de ZnO.....	92
Figura 5.25	– Microestrutura da superfície polida da amostra de BCZE A0. (a) visão geral, (b) destaque para a porosidade .....	93

Figura 5.26 – Comparação entre as microestruturas das superfícies de fratura do (a) BCZE A0 e (b) BCZY A0 .....	94
Figura 5.27 – Microestrutura das amostras de BCZE com adição de ZnO: (a) superfície polida e atacada ( $T_{\text{ sint. }}-100^{\circ}\text{C}$ ), (b) superfície de fratura.....	94
Figura 5.28 – Refinamentos de Rietveld para o difratograma da amostra de BCZE sem ZnO .....	95
Figura 5.29 – Refinamentos de Rietveld para o difratograma da amostra de BCZE com ZnO .....	96
Figura 5.30 – Gráfico de Nyquist para a amostra de BCZY A0 a $550^{\circ}\text{C}$ em diferentes atmosferas e circuito equivalente que descreve o comportamento observado. ....	97
Figura 5.31 – Gráfico de Nyquist para a amostra de BCZY A0 a $350^{\circ}\text{C}$ e circuito equivalente utilizado. ....	98
Figura 5.32 – Gráfico de Arrhenius para a condutividade dos grãos (g) e contornos de grão (cg) do BCZY A0 .....	99
Figura 5.33 – Gráficos de Nyquist das amostras de BCZY A0 e AZ a $550^{\circ}\text{C}$ em atmosfera de $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$ .....	101
Figura 5.34 – Gráfico de Nyquist para a amostra de BCZY AZ a $550^{\circ}\text{C}$ em diferentes atmosferas .....	101
Figura 5.35 – Gráfico de Nyquist para a amostra de BCZY AZ a $150^{\circ}\text{C}$ exibindo semicírculo referente aos grãos e circuito equivalente ajustado. Parte da região referente aos contornos de grão omitida .....	102
Figura 5.36 – Gráfico de Arrhenius para o BCZY AZ .....	103
Figura 5.37 – Regressão linear dos gráficos de Arrhenius do comportamento dos grãos do BCZY AZ .....	103
Figura 5.38 – Comparação entre os gráficos de Nyquist do BCZY A0 e BCZD A0 ( $T: 550^{\circ}\text{C}$ , em $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$ ) .....	105
Figura 5.39 – Gráficos de Nyquist para o BCZD A0 a $500^{\circ}\text{C}$ em diferentes atmosferas ..	106
Figura 5.40 – Gráficos de Nyquist para o BCZD AZ a $500^{\circ}\text{C}$ em diferentes atmosferas ..	106
Figura 5.41 – (a) Imagem original da amostra de BCZD AZ fraturada e (b) Imagem após tratamento. Cor de fundo modificada para reduzir o contraste .....	107
Figura 5.42 – Ajuste do circuito equivalente do BCZD AZ. $T = 150^{\circ}\text{C}$ , Atmosfera: $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$ .....	107
Figura 5.43 – Gráficos de Arrhenius para as composições de BCZD .....	109

Figura 5.44 – Comparação entre gráficos de Nyquist do BCZE A0 e BCZD A0. T = 550°C atmosfera: N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O.....	111
Figura 5.45 – Comparação entre gráficos de Bode do BCZY, BCZD e BCZE A0. T = 550°C atmosfera: N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O.....	111
Figura 5.46 – Gráficos de Nyquist para o BCZE A0 a 550°C em diferentes atmosferas...	112
Figura 5.47 – Gráfico de Nyquist do BCZE A0 a 350°C (atmosfera N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O), com destaque para região de capacitância anômala .....	112
Figura 5.48 – Gráfico de fase de Bode do BCZE A0 a 350°C (atmosfera N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O). Destaque para região de capacitância anômala .....	113
Figura 5.49 – Gráfico de Nyquist para o BCZE AZ a 550°C em diferentes atmosferas ....	113
Figura 5.50 – Gráfico de Arrhenius para o BCZE AZ.....	114

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	–	Comparativo entre os principais tipos de células a combustível.....	29
Tabela 3.2	–	Efeito da temperatura na tensão e na eficiência termodinâmica de uma célula a hidrogênio.....	38
Tabela 3.3	–	Fator de tolerância, $t$ , para combinações comuns de cátions em óxidos com estrutura de perovskita.....	47
Tabela 3.4	–	Efeito da adição de ZnO e CuO na sinterização do zirconato de bário dopado com itrio.....	51
Tabela 3.5	–	Principais parâmetros refináveis pelo método de Rietveld .....	54
Tabela 3.6	–	Sequência de parâmetros sugerida.....	54
Tabela 4.1	–	Reagentes utilizados na síntese dos pós .....	61
Tabela 5.1	–	Retração volumétrica, densidade e porosidade aparente dos corpos de prova de BCZY sinterizados a 1500°C por 4 horas .....	75
Tabela 5.2	–	Retração volumétrica, densidade e porosidade aparente dos corpos de prova de BCZY sinterizados a 1500°C por 12 horas .....	76
Tabela 5.3	–	Retração volumétrica, densidade e porosidade aparente dos corpos de prova de BCZY sinterizados a 1550°C por 4 horas .....	76
Tabela 5.4	–	Parâmetros de rede obtidos, densidade teórica e fatores de confiabilidade para os refinamentos de Rietveld das amostras de BCZY .....	84
Tabela 5.5	–	Retração volumétrica, densidade e porosidade aparente dos corpos de prova de BCZD .....	88
Tabela 5.6	–	Retração à queima, densidade relativa e porosidade aparente das amostras de BCZE .....	93
Tabela 5.7	–	Resumo dos parâmetros obtidos pelos refinamentos de Rietveld para o BCZD e BCZE .....	96
Tabela 5.8	–	Efeito da atmosfera e temperatura na condutividade do BCZY A0. Valores expressos em mS/cm .....	98
Tabela 5.9	–	Energia de ativação dos processos de condução observados na amostra de BCZY A0 e coeficiente de determinação ( $R^2$ ) referente à regressão linear dos gráficos de Arrhenius.....	99
Tabela 5.10	–	Condutividades obtidas pelo ajuste do circuito equivalente para o BCZY AZ. Valores em mS/cm .....	102
Tabela 5.11	–	Energias de ativação para a amostra de BCZY AZ em diferentes atmosferas ... ..	104
Tabela 5.12	–	Condutividades obtidas pelo ajuste do circuito equivalente para o BCZD A0. Valores em mS/cm .....	108
Tabela 5.13	–	Condutividades obtidas pelo ajuste do circuito equivalente para o BCZD AZ. Valores em mS/cm .....	108

Tabela 5.14 – Energias de ativação para os processos de condução no BCZD .....	110
Tabela 5.15 – Condutividade do BCZE AZ em diferentes temperaturas e atmosferas. Valores em mS/cm.....	114
Tabela 5.16 – Energias de ativação para o processo de condução no BCZE AZ.....	115

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

BC	Cerato de bário
BCZ	cerato/zirconato de bário
BCZD27	$BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Dy_{0,1}O_{3-\delta}$
BCZE27	$BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Er_{0,1}O_{3-\delta}$
BCZY27	$BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-\delta}$
BIMEVOX	$Bi_4V_{2-x}M_xO_{11}$ (M = metal)
BZ	Zirconato de bário
BZY	Zirconato de bário dopado com ítria
CaC	Célula a combustível
CaCA	Célula a combustível alcalina
CaCAF	Célula a combustível de ácido fosfórico
CaCCF	Célula a combustível de cabornato fundido
CaCCP	Célula a combustível de cerâmica protônica
CaCEP	Célula a combustível de eletrólito polimérico
CaCOS	Celula a combustível de óxido sólido
CG	Contorno de grão
CPE	elemento de fase constante (capacitor não ideal)
D <sub>2</sub> O	óxido de deutério (água pesada)
D <sub>arq</sub>	Densidade obtida por imersão (g/cm <sup>3</sup> )
D <sub>rel</sub>	Densidade relativa (%)
D <sub>riet</sub>	Densidade obtida por refinamento de rietveld (g/cm <sup>3</sup> )
DRX	Difração de raios X
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
F	Constante de Faraday (96,500 C/mol)
GDC	Céria dopada com gadolínio (gadolinium-doped ceria)
GE	General Electric
H <sup>+</sup>	Próton
i	densidade de corrente elétrica (A/cm <sup>2</sup> )
$Ia\bar{3}$	Estrutura cúbica da bixbyita
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
j	unidade imaginária = $\sqrt{-1}$
k	Constante de Boltzmann (1,380649.10-23 J/K ou 8,173324.10-5 eV/K)



$K_b$	Constante de formação de buracos
$K_{h1}$	Constante de protonação em relação a pressão de hidrogênio
$K_{h2}$	Constante de protonação em relação a pressão de oxigênio e água
LSGM	$La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_3$
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
$m_i$	Massa imersa (g)
$m_s$	Massa seca (g)
$m_u$	Massa úmida (g)
$n$	Concentração de defeitos eletrônicos (elétrons na banda de condução)
$P$	Pressão (atm)
$p$	Concentração de buracos na banda de valência
PA	Porosidade aparente
$Pm\bar{3}m$	Estrutura cúbica da perovskita
PTFE	Politetrafluoretileno (teflon)
PVB	polivinil butiral
$Q$	Carga elétrica (C)
$Q_e$	Carga elementar ( $1.602176634 \cdot 10^{-19}$ C)
$r$	resistência específica por área ( $k\Omega \cdot cm^2$ )
$R^2$	coeficiente de determinação (qualidade de ajuste da regressão linear)
$r_a$	Raio iônico do cátion na posição A
$r_b$	Raio iônico do cátion na posição B
$R_{exp}$	Fator R esperado
$r_o$	Raio iônico do oxigênio
$R_p$	Fator R padrão
$R_{vol}$	Retração à queima (%)
$R_{wp}$	Fator R padrão ponderado
$R\bar{3}c$	Estrutura romboédrica da perovskita
$S$	Concentração efetiva de dopante
SDC	Céria dopada com samário (samarium-doped ceria)
$T$	Temperatura absoluta (K)
$t$	Fator de Tolerância
$T_{sint}$	Temperatura de sinterização
$V$	Tensão elétrica (diferença de potencial elétrico) (V)
$V_s$	Volume da amostra sinterizada ( $mm^3$ )

$V_v$	Volume da amostra verde ( $\text{mm}^3$ )
$W$	Trabalho (J)
YSZ	Zircônia estabilizada com ítria (yttria-stabilized zirconia)
$Z'$	Parte real da impedância complexa
$Z''$	Parte imaginária da impedância complexa
$Z^*$	Impedância complexa
$\Delta_{gr}$	Energia livre de Gibbs de reação (J/mol)
$\Delta H^\circ_a$	Entalpia padrão de hidratação (J)
$\Delta H_r$	Entalpia de reação (J/mol)
$\Delta S^\circ_a$	Entropia padrão de hidratação (J/K)
$\Delta_{sr}$	Entropia de reação (J/mol.K)
$\Delta V$	Queda na tensão elétrica (V)
$\eta_{CaC}$	Eficiência da célula a combustível
$ \rho $	magnitude da impedância complexa
$\rho'$	parte real da resistividade complexa
$\rho''$	parte imaginária da resistividade complexa
$\rho_{H_2O}$	Massa específica da água ( $\text{g/cm}^3$ )
$\sigma_{cg}$	condutividade dos contornos de grão
$\sigma_g$	condutividade dos grãos
$\sigma_{tot}$	condutividade total
$\chi^2$	Qualidade de ajuste

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	19
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	21
<b>3</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	22
3.1	A QUESTÃO ENERGÉTICA .....	22
3.1.1	Economia de Hidrogênio.....	23
3.2	CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.....	25
3.2.1	Definição .....	25
3.2.2	Histórico de Desenvolvimento .....	26
3.2.3	Tipos de Célula a Combustível .....	28
3.2.3.1	<i>Células a Combustível de Eletrólito Polimérico</i> .....	29
3.2.3.2	<i>Células a Combustível Alcalinas</i> .....	30
3.2.3.3	<i>Células a Combustível de Ácido Fosfórico</i> .....	31
3.2.4	Células a Combustível de Óxido Sólido .....	31
3.2.4.1	<i>Eletrólitos para CaCOS</i> .....	32
3.2.4.2	<i>Eletrodos para CaCOS</i> .....	33
3.2.4.3	<i>Células a Combustível de Cerâmica Protônica</i> .....	34
3.2.5	Termodinâmica das Células a Combustível .....	35
3.2.5.1	<i>Eficiência Termodinâmica</i> .....	36
3.2.5.2	<i>Tensão Termodinâmica</i> .....	37
3.2.5.3	<i>Mecanismos de Irreversibilidade (Perda) Energética</i> .....	38
3.3	CONDUTIVIDADE PROTÔNICA EM ÓXIDOS.....	40
3.3.1	Descoberta da Condução Protônica em Óxidos .....	41
3.3.2	Formação do Defeito Protônico .....	41
3.3.3	Mobilidade Protônica .....	45
3.3.4	Cerato-Zirconato de Bário: Características e Desafios .....	47
3.3.4.1	<i>Efeito de Dopantes no Sistema BC-BZ</i> .....	49
3.3.4.2	<i>Aditivos de Sinterização para o Sistema BC-BZ</i> .....	51
3.4	CONCEITOS FUNDAMENTAIS .....	52
3.4.1	Refinamento de Rietveld .....	52
3.4.1.1	<i>Histórico de Desenvolvimento</i> .....	52
3.4.1.2	<i>Visão Geral do Processo</i> .....	52
3.4.1.3	<i>Parâmetros Refináveis e Requisitos para o Refinamento</i> .....	53
3.4.1.4	<i>Qualidade de Ajuste</i> .....	55
3.4.2	Espectroscopia de Impedância .....	56
3.4.2.1	<i>Justificativa de Aplicação</i> .....	56
3.4.2.2	<i>Resumo da Técnica</i> .....	56
3.4.2.3	<i>Circuito Equivalente e Modelo Brick Layer</i> .....	57
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	60

4.1	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	60
4.2	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	61
4.2.1	Síntese dos Pós .....	61
4.2.1.1	<i>Moagem dos Pós</i> .....	62
4.2.1.2	<i>Calcinação dos Pós</i> .....	63
4.2.2	Prensagem e Sinterização .....	63
4.3	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	65
4.3.1	Retração, Porosidade Aparente e Densidade .....	65
4.3.2	Caracterização Microestrutural .....	66
4.3.3	Determinação das Fases e Estruturas .....	66
4.3.4	Propriedades Elétricas .....	67
4.3.4.1	<i>Aparato Experimental e Preparação das Amostras</i> .....	68
4.4	IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	70
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>71</b>
5.1	SÍNTESE DOS PÓS .....	71
5.2	TESTES DE SINTERIZAÇÃO .....	74
5.2.1	Análise Microestrutural .....	76
5.2.2	Determinação e Refinamento Estrutural .....	82
5.3	EFEITO DOS DOPANTES NA MICROESTRUTURA E ESTRUTURA .....	87
5.3.1	Dopagem por Disprósio .....	88
5.3.2	Dopagem por Érbio .....	92
5.4	PROPRIEDADES ELÉTRICAS .....	97
5.4.1	BCZY A0 .....	97
5.4.2	BCZY AZ .....	100
5.4.3	BCZD .....	105
5.4.4	BCZE .....	110
5.4.5	Discussão Geral .....	115
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>116</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>118</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>119</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Em vista da crescente demanda por energia e do impacto ambiental do uso desfreado de combustíveis fósseis, é fundamental o desenvolvimento de fontes energéticas que sejam limpas e eficientes. Nesse contexto, destacam-se as células a combustível, que possuem essas características, além de elevada versatilidade, podendo ser aplicadas para geração de energia em grande escala, como também em sistemas móveis e portáteis. Essas células funcionam convertendo a energia química de um combustível (hidrogênio, gás natural, monóxido de carbono, entre outros), diretamente em energia elétrica. Ao operar com hidrogênio a célula não emite gases poluentes e, mesmo operando com hidrocarbonetos, a elevada eficiência do processo faz com que esses dispositivos sejam menos poluentes que motores a combustão.

Dentre os diversos tipos de células a combustível, destacam-se as células de óxido sólido (CaCOS), que são o único tipo com eletrólito sólido e seco, facilitando o controle das condições de operação e permitindo grande versatilidade geométrica na fabricação dos componentes, além de não exigirem catalisadores à base de metais nobres para alcançar taxas satisfatórias de reação. As CaCOS operam a elevadas temperaturas, entre 600 e 1000 °C, o que permite que o calor gerado como subproduto do funcionamento possa ser reaproveitado para sistemas de aquecimento e em sistemas de geração de energia secundários, aumentando ainda mais a eficiência do sistema. Porém, essa elevada temperatura acarreta grandes dificuldades técnicas na fabricação e operação dessas células: os componentes não funcionais (selantes interconexões, e estrutura) precisam suportar as severas condições operacionais, limitando os materiais disponíveis para a fabricação como também encarecendo o processo como um todo.

Como alternativa, surgem as células a combustível de cerâmica protônica (CaCCP), que utilizam um eletrólito condutor de  $H^+$ , em contraste com os condutores de  $O^{2-}$  empregados nas CaCOS convencionais. Esse processo de condução possui energia de ativação menor, permitindo a operação da célula em temperaturas mais baixas (entre 400 e 600 °C), reduzindo as dificuldades técnicas inerentes da temperatura de operação. Para que as CaCCP se tornem uma alternativa viável, é necessário o desenvolvimento de eletrólitos que combinem elevada condutividade protônica e estabilidade química perante as condições operacionais. Os óxidos com estrutura de perovskita do sistema  $BaCeO_3$ - $BaZrO_3$  dopados com terras raras apresentam o maior potencial de satisfazer essas condições.

O ítrio tem sido empregado como dopante mais frequentemente e com maior sucesso, porém recentemente outras opções têm demonstrado resultados promissores, como é o caso da

dopagem com érbio e, notoriamente, com disprósio, sendo que este segundo aparenta ter um efeito positivo não só na condutividade protônica, como também na sinterabilidade do material.

A obtenção de eletrólitos densos é uma dificuldade encontrada no processamento dessas perovskitas, especialmente em composições com elevado teor de zircônio, sendo necessária etapas longas de sinterização e aplicação de elevadas temperaturas, que por sua vez geram outras dificuldades, como a evaporação de bário. A utilização de aditivos de sinterização é uma possível forma de se reduzir o tempo e a temperatura de sinterização sem prejudicar a densificação. Desta forma, é fundamental o desenvolvimento de composições que maximizem as propriedades, além de rotas de processamento efetivas e econômicas para que as CaCCP se tornem uma opção competitiva para produção de energia elétrica.

## 2 OBJETIVOS

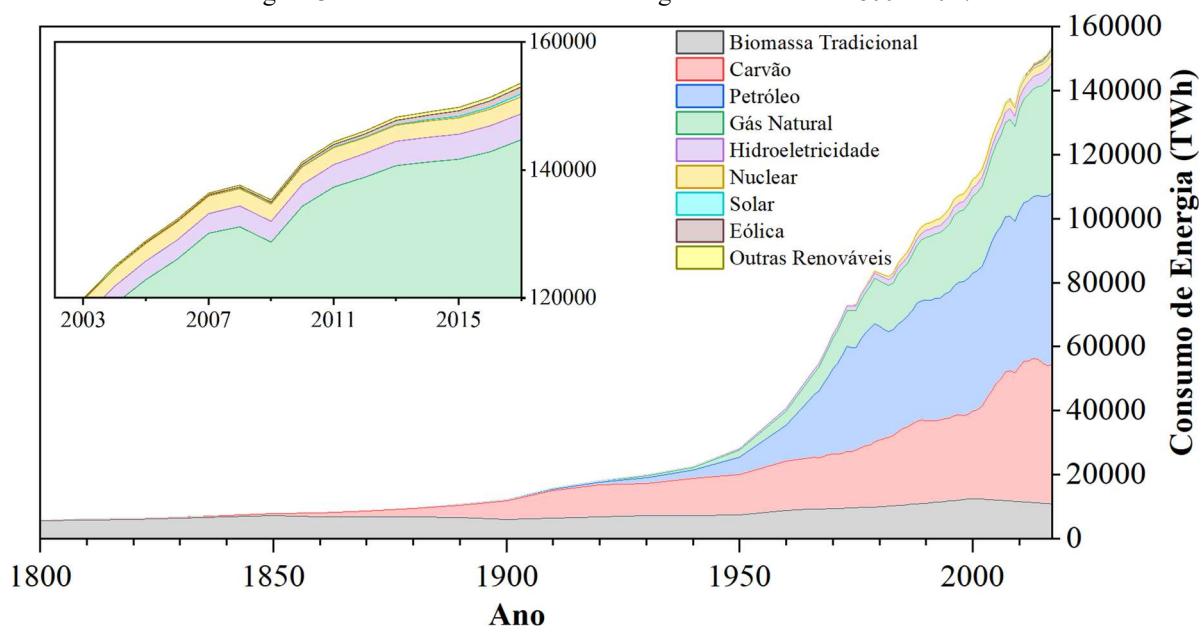
- Obter corpos de prova com densidade relativa apropriada para aplicação como eletrólitos de célula a combustível de óxido sólido (superior a 95%).
  - Avaliar a utilização de pós obtidos por reação em estado sólido para esse fim;
  - Avaliar os efeitos da temperatura de sinterização e do tempo de sinterização na densificação microestrutural;
  - Avaliar o efeito do aditivo de sinterização óxido de zinco (ZnO) na densificação e nas propriedades elétricas.
  
- Testar o efeito da substituição do ítrio pelos dopantes alternativos disprósio e érbio na perovskita  $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{X}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = \text{Y, Dy, ou Er}$ ).
  - Avaliar possíveis mudanças na estrutura cristalina devido aos dopantes;
  - Avaliar o efeito dos diferentes dopantes na condutividade protônica.

### 3 REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 A QUESTÃO ENERGÉTICA

Um dos maiores, senão o maior, desafio tecnológico para as próximas décadas refere-se à matriz energética mundial: com a rápida industrialização de países em desenvolvimento, é previsto que a demanda por energia no mundo dobre até 2050 (1), sendo que em menos de um século, essa demanda já aumentou mais de sete vezes, como pode ser observado na Figura 3.1.

Figura 3.1 – Consumo mundial de energia entre os anos 1800 e 2017



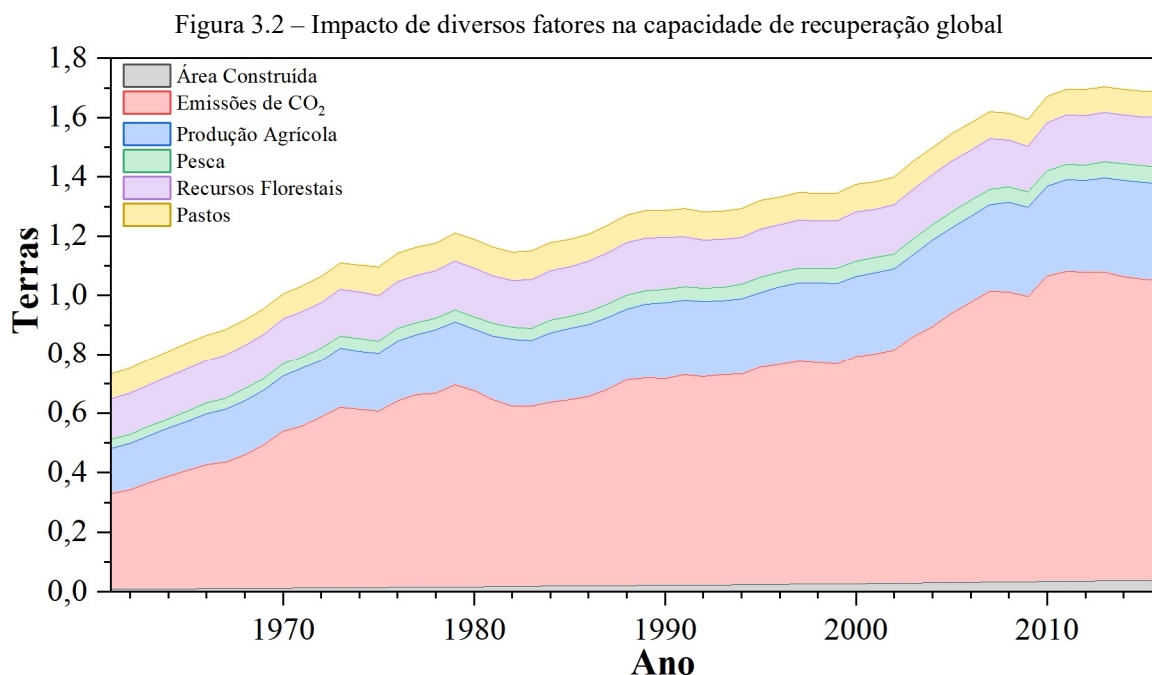
Fonte: adaptado de (2).

Outro fator a se considerar é o uso extensivo de combustíveis fósseis, que hoje é a principal fonte energética empregada (2). Por se tratar de uma fonte energética não renovável, a disponibilidade de combustíveis fósseis no planeta é limitada e distribuída de maneira não uniforme. Embora exista grande debate sobre o real tamanho das reservas de petróleo no mundo (combustível fóssil com maior participação na matriz energética mundial), a maior parte das estimativas prevê a escassez ainda no século XXI (3). Com crescimento da demanda e a iminente escassez, poderão surgir barreiras políticas e logísticas entre produtores e consumidores, agravando ainda mais essa potencial crise no abastecimento energético (1).

Talvez mais importante e urgente seja o efeito ambiental da utilização de combustíveis fósseis. É consenso científico que o aumento nas emissões de gases estufa desde a revolução industrial tem como consequência a aceleração da taxa de aquecimento global (4). Atualmente observa-se uma taxa média de aquecimento de 0,17 °C por década, sendo que a taxa crítica, acima da qual os ecossistemas não conseguem se ajustar é de 0,1 °C por década (5).



De acordo com dados da organização *Global Footprint Network*, que medem a superfície biologicamente ativa necessária para compensar o impacto da utilização de recursos pela humanidade, seriam necessárias 1,7 terras para alcançar o equilíbrio entre utilização e recuperação dos recursos, ilustrado na Figura 3.2. Neste índice, as emissões de CO<sub>2</sub> atuais (maior contribuinte para o déficit) precisariam de toda área disponível no planeta para serem reabsorvidas (6).



Fonte: adaptado de (6).

Para reduzir os efeitos pelo excesso de emissões há três possíveis ações: desenvolver tecnologias com maior eficiência energética; elevar os custos das emissões de CO<sub>2</sub> através de regulamentação, de maneira a incentivar países a buscar fontes alternativas, e viabilizar economicamente e tecnologicamente processos de geração de energia por fontes não emissoras de gases estufa (7).

Considerando esses pontos, as células a combustível são uma excelente alternativa tanto por terem o potencial de alcançar elevadas eficiências (8), como também pela capacidade de operar com hidrogênio, sem emissão de gases estufa.

### 3.1.1 Economia de Hidrogênio

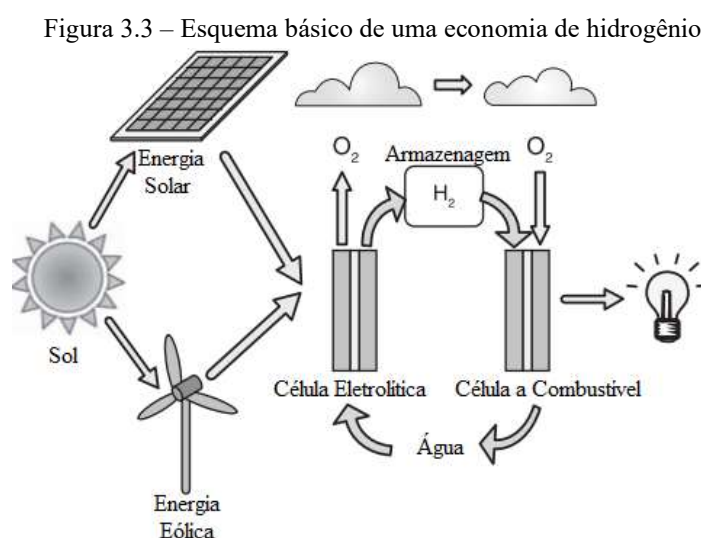
Desde a Revolução Industrial a força motriz da sociedade tem sido os combustíveis fósseis (9). As implicações da utilização excessiva desses combustíveis foram discutidas no tópico anterior. Em vista dessas questões, surge o conceito de economia de hidrogênio.

O hidrogênio (H<sub>2</sub>) é um gás combustível com elevada densidade gravimétrica de energia, além de ser a única fonte de energia química limpa, uma vez que sua combustão gera

apenas água como produto (10,11). Embora não seja encontrado livre na natureza, é um dos elementos mais abundantes do planeta terra, vastamente disponível na forma de hidrocarbonetos e, principalmente, como elemento formador da água (12). Essas características fazem do  $H_2$  um excelente candidato para armazenagem de energia produzida por fontes primárias estocásticas.

As principais tecnologias de produção de energia limpa possuem uma característica em comum: a quantidade de energia produzida não é constante ao longo do tempo (13). Por exemplo, sistemas fotovoltaicos ou de aquecimento solar, só geram energia durante o dia (quando há menor demanda) e possuem sua produção drasticamente afetada por fatores climático e sazonais (14). Semelhantemente, sistemas eólicos e hidrelétricos (estes em menor escala) também são afetados por esses fatores (15). Essa inconstância na geração é o principal inviabilizador para utilização exclusiva dessas tecnologias para o abastecimento energético, sendo necessário sistemas auxiliares para cobrir a diferença entre demanda e produção nos períodos desfavoráveis.

Em uma economia de hidrogênio ideal, a fonte energética primária seriam essas fontes limpas, sendo parte da energia destinada para a produção de hidrogênio por processos com a hidrólise da água ou a pirólise de hidrocarbonetos (11,16). O hidrogênio seria armazenado para utilização conforme demanda, transportado para geração de energia em localidades onde os sistemas primários são inviáveis ou utilizado para abastecimento de automóveis elétricos e outros sistemas portáteis (17). A Figura 3.3 ilustra o ciclo energético básico da economia de hidrogênio.



Fonte: adaptado de (9).

Existem grandes desafios na implantação de uma economia de hidrogênio. A produção de hidrogênio, especialmente pelo processo eletrolítico ainda apresenta custo elevado e baixas

eficiências energéticas (11,16). O armazenamento do hidrogênio também não é trivial, vazamento é um fator a se considerar não só pela perda, mas pelo risco devido a alta inflamabilidade do  $H_2$  (18). A energia necessária para comprimir o gás também deve ser contabilizada nos custos. Por fim, a produção de energia a partir do hidrogênio apresenta dificuldades semelhantes à geração do gás  $H_2$ .

Em vista dessas barreiras tecnológicas ainda presentes, há um grande esforço colaborativo por parte da comunidade científica para aprimorar as tecnologias de produção, armazenamento e conversão energética para hidrogênio (11). Nesse contexto, as células a combustível surgem como uma das mais promissoras formas de se converter a energia do  $H_2$  em eletricidade, sendo assim de primordial importância o seu aperfeiçoamento tecnológico no desenvolvimento de uma economia de hidrogênio (9,19).

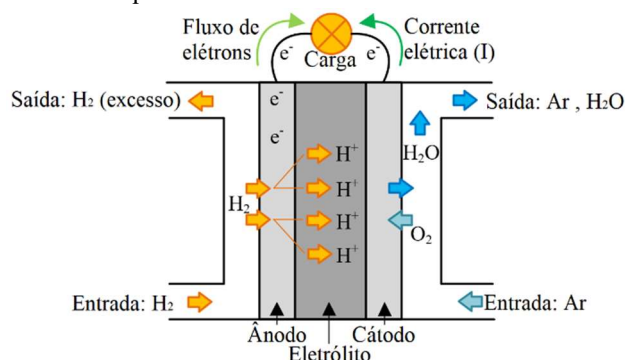
## 3.2 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

### 3.2.1 Definição

A célula a combustível (CaC) é um dispositivo capaz de converter energia química em energia elétrica. Tal definição mostra a semelhança funcional com diversos dispositivos e sistemas, como, por exemplo, pilha elétricas e centrais termoelétricas (9). São notáveis, porém, as diferenças na maneira como a conversão energética ocorre. Refinando essa definição, pode-se dizer que a célula a combustível utiliza a energia potencial química de um combustível diretamente para a realização de trabalho elétrico (9,20).

A CaC consiste em três componentes fundamentais: dois eletrodos (um cátodo e um ânodo) e um eletrólito. No ânodo ocorrem as reações que liberam elétrons, enquanto no cátodo ocorrem reações que consomem elétrons. O eletrólito permite a passagem de íons portadores de carga enquanto barra a passagem dos elétrons, que são transportados por interconexões do ânodo para a realização de trabalho, chegando enfim ao cátodo, conforme esquematizado na Figura 3.4.

Figura 3.4 – Esquema funcionamento de uma célula a combustível



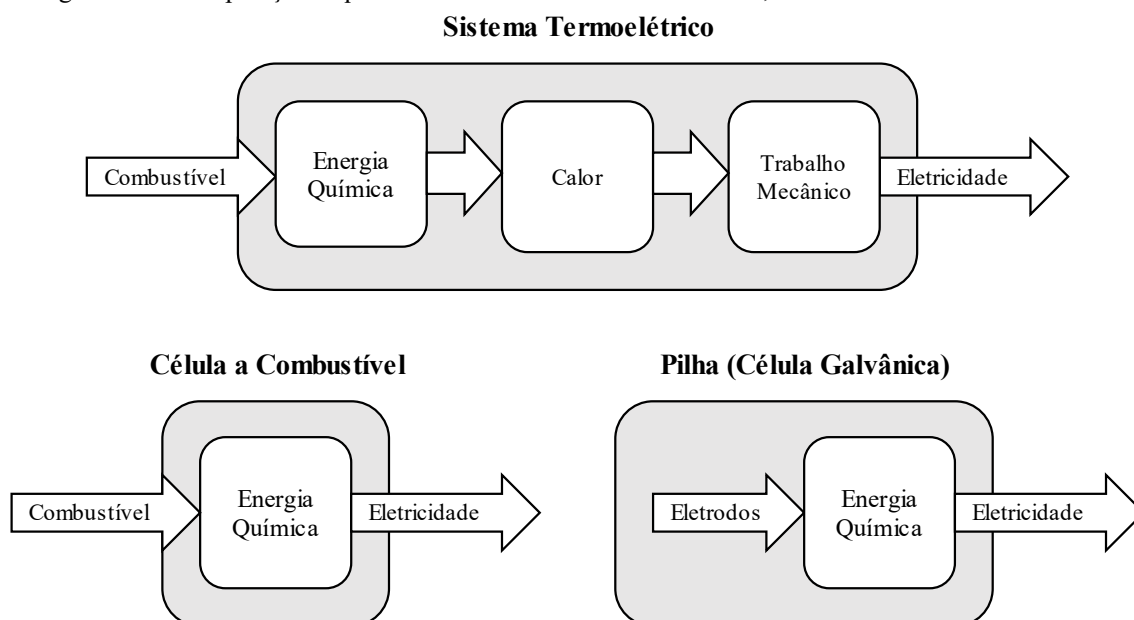
Fonte: Adaptado de (21).

O que diferencia a célula a combustível de uma pilha (célula galvânica, CG) é a função dos eletrodos: na pilha, os eletrodos participam e são consumidos durante a reação, enquanto na CaC, os eletrodos possuem função catalítica, de coleta e de transporte dos portadores de carga, não participando diretamente da reação, mas sim um combustível que é consumido no ânodo e um oxidante no cátodo (22). Por essas razões, as células galvânicas armazenam uma quantidade limitada de energia, sendo necessária sua substituição ou recarga uma vez que os eletrodos forem consumidos. Já a célula a combustível opera de forma contínua e com tensão constante enquanto o fornecimento de combustível e oxidante forem mantidos (23).

Comparando agora com um sistema termoelétrico de geração de energia, o diferencial está no número de etapas para de conversão energética. A célula converte energia química diretamente em energia elétrica, enquanto os sistemas termoelétricos queimam o combustível para liberar calor, que é parcialmente convertido em trabalho mecânico, que por sua vez é utilizado para a geração de energia elétrica. Desta forma, as CaC evitam as perdas energéticas inerentes das etapas intermediárias (9,23).

Resumindo, uma célula a combustível se diferencia de uma pilha por fornecer energia elétrica de forma contínua e de um sistema termoelétrico pela ausência de etapas intermediárias de conversão de energia, conforme ilustrado na Figura 3.5.

Figura 3.5 – Comparação esquemática entre sistemas termoelétricos, células a combustível e baterias



Fonte: O autor.

### 3.2.2 Histórico de Desenvolvimento

Os mais antigos escritos reportando experimentos eletroquímicos de geração de eletricidade a partir de combustíveis gasosos datam da primeira metade do século XIX (24).

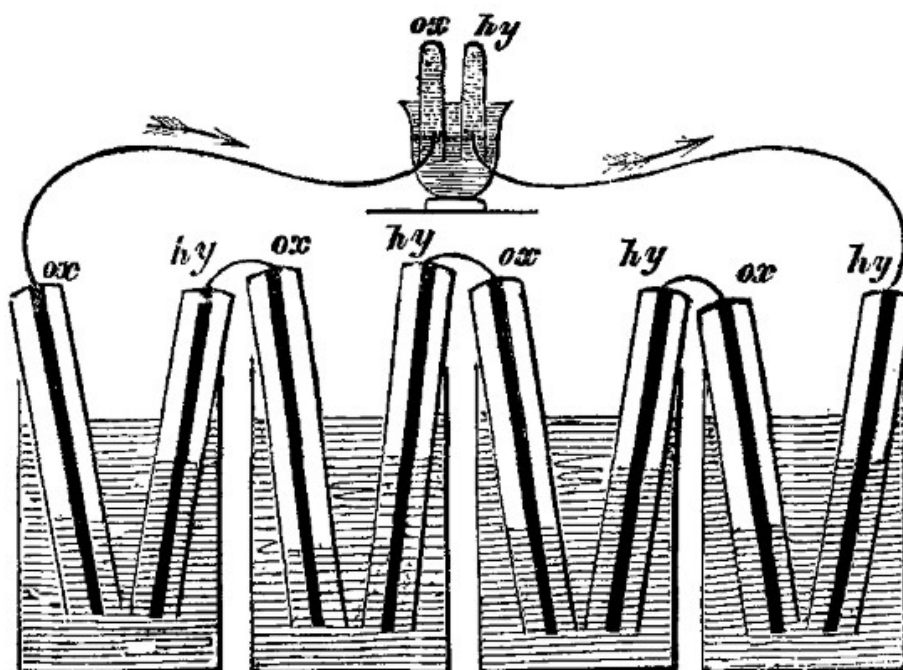
Mais precisamente, uma carta do mês de dezembro de 1838, escrita por Christian Friedrich Schönbein, contém a primeira observação desse fenômeno (25). Nela, Schönbein reportou a medição de uma corrente elétrica entre dois compartimentos com atmosferas distintas: O primeiro continha hidrogênio e o segundo continha ar, sendo que ambos continham ácido sulfúrico diluído e eram separados por uma membrana (25).

Uma segunda carta, com autoria de William Robert Grove e datada de 14 de dezembro, avaliava diferentes eletrodos e eletrólitos para baterias. Em um *post scriptum* anexado à carta em janeiro do ano seguinte, Grove comenta que deveria ter testado mais combinações, porém estava envolvido em um experimento semelhante ao reportado por Schönbein e que um sistema desse tipo poderia ser utilizado na eletrólise da água (26).

A primeira carta foi publicada no periódico “*The London and Edinburgh Philosophical Magazine*” no mês de janeiro de 1839, enquanto a segunda seria publicada no mês seguinte. Como a carta de Schönbein não continha o dia em que foi escrito, não é possível concluir quem foi o primeiro a fazer a observação.

Ambos continuaram realizando experimentos e, em 1842, Grove reportou a invenção de uma bateria gasosa (Figura 3.6) e que a bateria deveria conter 26 células para realizar a hidrólise da água (24). Schönbein demonstrou incredulidade em relação aos resultados de Grove, conforme exposto em uma série de cartas destinadas ao renomado cientista Michael Faraday, assim é provável que Grove ter sido o primeiro a desenvolver verdadeira célula a combustível (27).

Figura 3.6 – Ilustração original do esquema da "bateria gasosa" de Grove



Fonte: (24)

Nas décadas de 20 e 30, trabalhos iniciais para o desenvolvimento de células de carbonato fundido e óxido sólido foram realizados por Emil Baur, porém, próximo grande passo no desenvolvimento de CaC seria dado por Thomas Francis Bacon, que a partir de 1933 começou a trabalhar com CaC alcalinas com aplicações práticas. Em 1959, Bacon fabricou uma célula a combustível com 5kW de potência e a utilizou para alimentar o funcionamento de alguns equipamentos (20,27).

A descoberta do politetrafluoretileno (PTFE, comumente conhecido como teflon) na década de 50 desencadeou grandes avanços no desenvolvimento de CaC com eletrólitos aquosos. Ainda na década de 50, cientistas da General Electric (GE) modificaram o projeto da CaC original, utilizando uma membrana polimérica como eletrólito e platina como catalisador. Com o progresso da GE, surgiria a primeira aplicação notável para as CaC: alimentação elétrica em veículos espaciais da NASA (programa Gemini), pelo simples fato de serem mais leves que as baterias disponíveis (24,27). A utilização de células a combustível nos veículos da NASA foi um sucesso e serviu como grande incentivo para a pesquisa, desenvolvimento, e aprimoramento de tecnologias para as CaC (28).

Durante a década de 60 notáveis avanços no desenvolvimento das células a combustível foram alcançados. H.J. Broers e J.A.A. Ketelaar reportaram uma célula de carbonato fundido capaz de operar por 6 meses contínuos (29). Em 1961, G.V. Elmore e H.A. Tanner produziram uma célula de ácido fosfórico capaz de operar com ar, ao invés de oxigênio puro, sem apresentar sinais de degradação por 6 meses (30).

As próximas décadas seriam marcadas pelas tentativas de aprimoramento dessas tecnologias, buscando melhorar a eficiência das células pelo aumento da atividade catalítica dos eletrodos e da condutividade iônica dos eletrólitos, como também melhorar a estabilidade dos componentes, estendendo a vida útil da célula (27).

### 3.2.3 Tipos de Célula a Combustível

Os diferentes tipos de células a combustível podem ser classificados por diversos critérios como, por exemplo, temperatura de operação, tipo de eletrólito, portador de carga no eletrólito, combustível utilizado, entre outros (31).

Porém, como o número de tecnologias viáveis para CaC em desenvolvimento é pequeno, é possível comparar essas tecnologias diretamente, sem a necessidade de categorizá-las segundo os critérios acima. A Tabela 3.1 ilustra as principais tecnologias disponíveis segundo esses critérios.

Tabela 3.1 – Comparativo entre os principais tipos de células a combustível

	<b>CaC de eletrólito polimérico</b>	<b>CaC alcalina</b>	<b>CaC de ácido fosfórico</b>	<b>CaC de carbonato fundido</b>	<b>CaC de óxido sólido</b>
<b>Abreviação</b>	CaCEP	CaCA	CaCAF	CaCCF	CaCOS
<b>Composição do eletrólito</b>	Membrana de troca iônica polimérica	Hidróxido de potássio	Ácido fosfórico	Carbonatos fundidos	Óxido condutor iônico
<b>Tipo de eletrólito</b>	Sólido (hidratado)	Líquido imobilizado	Líquido imobilizado	Líquido imobilizado	Sólido
<b>Eletrodos</b>	Baseado em carbono	Baseado em carbono	Baseado em grafite	Níquel / óxido de níquel	Cerâmico e/ou cermeto
<b>Catalizador</b>	Platina	Platina	Platina	Próprio eletrodo	Próprio eletrodo
<b>Interconexões</b>	Carbono ou metálica	Metálica	Grafite	Aço inoxidável ou níquel	Aço inoxidável, níquel, ou cerâmico
<b>Portador de carga</b>	H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
<b>Combustível</b>	H <sub>2</sub> , metanol	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO
<b>Temperatura de Operação</b>	~80 °C	~200 °C	60-220 °C	~650 °C	700-1000 °C

Fonte: adaptado de (9,23,24).

Algumas dessas tecnologias já foram utilizadas com sucesso em aplicações específicas, por exemplo, as CaCEP e CaCA utilizadas no programa espacial (20,28); porém apenas um tipo de célula está disponível comercialmente: CaCAF. Uma usina de CaCAF utilizada pelo Primeiro Banco de Omaha chega a alcançar eficiências da ordem de 80%, uma vez que o calor gerado pela célula é aproveitado no aquecimento do local (32).

Todos os tipos, porém, apresentam grandes desafios a serem superados para a viabilização econômica e tecnológica das células a combustível como meio de geração de energia. Grande parte desses sistemas ainda possuem um custo operacional e de fabricação muito elevado em comparação com outras tecnologias (8).

Embora o princípio de funcionamento de todas as células seja o mesmo, grandes diferenças operacionais fazem com que as aplicações dessas diferentes tecnologias sejam distintas. Para esclarecer essas diferenças, as características, vantagens e desvantagens de cada tipo serão brevemente discutidas. As CaCOS serão discutidas em maior detalhe em um tópico específico.

### 3.2.3.1 Células a Combustível de Eletrólito Polimérico

Essa tecnologia é uma das mais promissoras, havendo grande interesse no desenvolvimento de CaCEP portáteis para utilização em meios de transporte. Esse tipo de célula foi o primeiro a ser cogitado para indústria aeroespacial, mais especificamente no projeto

Gemini sendo, porém, substituído por células alcalinas, que na época tinham melhor desempenho (9,28).

O desenvolvimento do Nafion<sup>®</sup> (um copolímero de fluoretileno sulfonado) pela DuPont em 1973, sendo este muito superior aos materiais empregados na fabricação de membranas até o momento, acrescentou novo fôlego para o desenvolvimento dessa tecnologia. Nessas células, o eletrólito consiste em uma membrana sólida polimérica com condutividade protônica. Essa membrana precisa estar constantemente hidratada para o funcionamento da célula (31).

Devida a sua baixa temperatura de operação, limitada pelo eletrólito polimérico, a eficiência dos catalisadores é fundamental para que a cinética das reações seja satisfatória. O emprego de platina como catalisador inviabilizava economicamente essas células (33), mas avanços na tecnologia dos catalisadores permitiu uma redução drástica na quantidade de platina utilizada.

Dentre as principais vantagens desse tipo de célula, destacam-se: utilização de um eletrólito sólido, que minimiza a passagem de gás; baixa temperatura de operação e elevada velocidade de inicialização, ideais para aplicações portáteis. Enquanto que, dentre as principais desvantagens, é importante citar: sensibilidade ao envenenamento do eletrólito por CO e sulfatos; o intervalo estreito da temperatura de operação e a necessidade de manter o eletrólito hidratado pode ser difícil de controlar, especialmente a elevadas densidades de corrente (23).

### 3.2.3.2 Células a Combustível Alcalinas

Embora esse tipo de célula tenha obtido grande sucesso inicial, o desenvolvimento das CaCEP fez com que as células alcalinas perdessem popularidade. A utilização de um eletrólito sólido e não corrosivo faz as células as CaCEP mais atrativas que as CaCA (34).

Essas células utilizam hidróxido de potássio (KOH) concentrado retido em uma matriz de amianto como eletrólito. A reatividade do eletrólito com CO<sub>2</sub> atmosférico é outro agravante à utilização desse tipo de célula: o KOH reage prontamente com CO<sub>2</sub>, conforme reação (3.1):



Essa sensibilidade faz com que seja necessário remover o CO<sub>2</sub> tanto do combustível quanto do oxidante, encarecendo e aumentando a complexidade do sistema. Mesmo com essas desvantagens, ainda há estudos para a utilização das CaCA em aplicações portáteis e em sistemas fechados (23,34).



### 3.2.3.3 *Células a Combustível de Ácido Fosfórico*

Esse tipo de célula utiliza ácido fosfórico puro como eletrólito e é menos sensível ao envenenamento por CO que as CaCEP e que as CaCA. Por operar a temperaturas da ordem de 200 °C, a gestão da temperatura dessas células é mais simples, e o calor gerado pode ser mais facilmente reciclado (23).

Como citado anteriormente, esse tipo de célula é o único disponível comercialmente e obteve relativo sucesso em suas aplicações comerciais, porém os avanços no desenvolvimento das CaCEP, o desenvolvimento dessas células desacelerou (23,24).

Assim como as células alcalinas, as CaCAF utilizam um eletrólito altamente corrosivo, o que exige a utilização de materiais específicos, encarecendo a construção desse tipo de célula. A necessidade de processamento do combustível (produção de H<sub>2</sub> a partir de gás natural) exige equipamento específico, encarecendo a construção desses sistemas (23).

### 3.2.3.4 *Células a Combustível de Carbonato Fundido*

A principal característica das células de carbonato fundido é a compatibilidade com diversos hidrocarbonetos como combustível, sem a necessidade de pré-processamento. Essas células utilizam uma combinação de carbonatos fundidos como eletrólito e, por esse motivo operam a temperaturas elevadas (24).

Essas células não requerem metais preciosos como catalisadores. A utilização de eletrodos de níquel e óxido de níquel é suficiente para que as reações ocorram satisfatoriamente. Por outro lado, a utilização de sal fundido como eletrólito, combinado com a elevada temperatura de operação, gera a necessidade de se empregar ligas de níquel e aços inoxidáveis na fabricação dos componentes estruturais da célula (32).

### 3.2.4 *Células a Combustível de Óxido Sólido*

As células de óxido sólido possuem uma característica que as diferencia de todos os outros tipos: a total ausência de componentes no estado líquido (8). Mesmo as CaCEP precisam ter o eletrólito constantemente hidratado com um filme de água para alcançarem condutividade satisfatória. Já nas CaCOS, a condutividade é proporcionada pela elevada temperatura de operação, que pode chegar a 1000 °C.

A temperatura elevada de operação também proporciona atividade suficiente para que as reações ocorram sem a necessidade de catalisadores (24), os próprios eletrodos oferecem efeito catalítico suficiente e, assim como as CaCCF, são capazes de operar com diferentes combustíveis (22). Outra vantagem, é que o calor gerado durante a operação a essas

temperaturas pode ser facilmente empregado em sistemas secundários de geração ou de aquecimento, elevando ainda mais a eficiência da célula (23).

Por outro lado, essas temperaturas não permitem a utilização de materiais convencionais nas interconexões, componentes estruturais e de vedação da célula, além de exigirem complexos sistemas de isolamento e de controle de temperatura (22,23). Como os componentes são majoritariamente cerâmicos, há risco de choque térmico se as taxas de aquecimento e resfriamento durante a inicialização e desligamento forem muito elevadas, e é imprescindível que os componentes possuam coeficiente de expansão térmica semelhantes, para minimizar tensões térmicas (24,35). Outro ponto a se considerar é a taxa de degradação dos componentes, que tende a ser diretamente proporcional à temperatura de operação (36).

Fica evidente a necessidade de se reduzir a operação de temperatura sem prejudicar o desempenho das CaCOS. Isso diminuiria o custo de fabricação e operação e aumentaria a vida útil das células, o que é de primordial importância para aplicação comercial desses dispositivos (37). Isso só é possível melhorando as propriedades dos componentes funcionais da célula (eletrólito e eletrodos), seja pela substituição por materiais superiores ou pelo aperfeiçoamento dos materiais existentes (36,37).

#### 3.2.4.1 *Eletrólitos para CaCOS*

O eletrólito das CaCOS, como indicado pelo nome, é formado por um óxido condutor iônico denso, que permite a passagem do íon portador de carga  $O^{2-}$ , mas bloqueia a passagem de gás e dos elétrons. Esses óxidos apresentam estruturas cristalinas abertas e com grande concentração de vacâncias de oxigênio, como é o caso da zircônia cúbica estabilizada com Ítria (YSZ – *Yttria-stabilized zirconia*) (22).

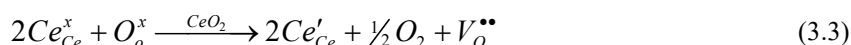
A YSZ é tida como estado da arte para a fabricação de eletrólitos, por esse motivo é utilizada como parâmetro de comparação no desenvolvimento de novos materiais (38). A zircônia só apresenta estrutura cúbica (tipo fluorita) a temperaturas superiores a 2300 °C. A utilização de ítria como dopante permite estabilizar essa estrutura em qualquer faixa de temperatura, introduzindo grande quantidade de vacâncias conforme a reação (3.2) (39). O maior valor de condutividade é observado com 8% de Y (~0.1 S/cm a 1000 °C), sendo que em concentrações maiores ocorre a associação das vacâncias, reduzindo a condutividade (35,40).



A YSZ é o eletrólito utilizado na primeira geração de CaCOS, com temperatura de operação entre 700 e 1000 °C (41). Zhang *et al.* constataram que, mesmo com o desenvolvimento de novos materiais para eletrólitos, a YSZ é o material de escolha para células

operando a temperaturas superiores a 700 °C (42). Porém a temperaturas mais baixas, a condutividade desse material cai drasticamente, principalmente pela maior contribuição dos contornos de grão na resistividade total (40).

Para a segunda geração de CaCOS, um dos eletrólitos de escolha é a céria dopada com gadolínio ou samário (GDC – *gadolinium-doped ceria* e SDC – *samarium-doped ceria*, respectivamente). Tanto o GDC quanto o SDC apresentam valores de condutividade superiores a YSZ. O que dificulta a aplicação desses compostos é a tendência da céria a sofrer redução em atmosferas redutoras ( $P_{O_2} < 10^{-15}$  atm, reação (3.3)), resultando em condutividade eletrônica por polarons pequenos (35,40,41,43). Essa tendência pode ser reduzida pela operação da CaCOS em temperaturas inferiores a 650 °C (44).



Outro notável eletrólito de segunda geração é o galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio ( $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_3$ , LSGM). Diferente da YSZ e do GDC, esse óxido binário possui a estrutura da perovskita. A condutividade iônica do LSGM é próxima da encontrada das cérias, o que faz esse eletrólito um candidato para a utilização em temperaturas intermediárias, com a vantagem de ser estável em atmosferas redutoras. Os principais obstáculos para a sua aplicação são a interação entre eletrólito e eletrodo pode prejudicar o desempenho a longo prazo, a perda de gálio por evaporação e a dificuldade de produção de um material monofásico (35,40).

Além dos citados anteriormente, há diversos outros materiais com potencial para serem aplicados em eletrólitos, como é o caso do BIMEVOX e do óxido de bismuto, entre outros. Esses, porém, apresentam ainda maiores desafios que comprometem sua aplicação em células comerciais (37,40). Ainda há uma “terceira geração” de CaCOS, que utilizam de técnicas avançadas para a produção de componentes nanoestruturados, com eletrólitos ultrafinos e/ou formados por multicamadas de composições diferentes (41).

#### 3.2.4.2 Eletrodos para CaCOS

Diferentemente do eletrólito, os eletrodos devem ser porosos e, idealmente, apresentar condutividade iônica e eletrônica simultaneamente. O ânodo dessas células normalmente consiste em um cermeto de níquel com YSZ, enquanto o cátodo é normalmente de manganito de lantânio dopado com estrôncio,  $LaMn_{1-x}Sr_xO_3$  (45,46).

Recentemente, a busca por células simétricas, ou seja, com ambos os eletrodos de igual composição ganhou grande destaque. Esse tipo de configuração minimiza problemas de

compatibilidade entre os materiais e simplifica a fabricação, além de ser ideal para células reversíveis (capaz de operar também como célula eletrolítica) (47).

Essa configuração gera novos desafios na seleção de materiais para os eletrodos, pois o material deve possuir todas as características desejáveis ao cátodo e ao ânodo simultaneamente, como condutividade eletrônica e estabilidade química em atmosferas redutoras e oxidantes e atividade catalítica tanto para a redução do oxigênio quanto para a oxidação do combustível (48). Um grande número de ferritas com estrutura de perovskita apresentam essas características, mas ainda não atingem performances comparáveis às células convencionais (49).

#### 3.2.4.3 *Células a Combustível de Cerâmica Protônica*

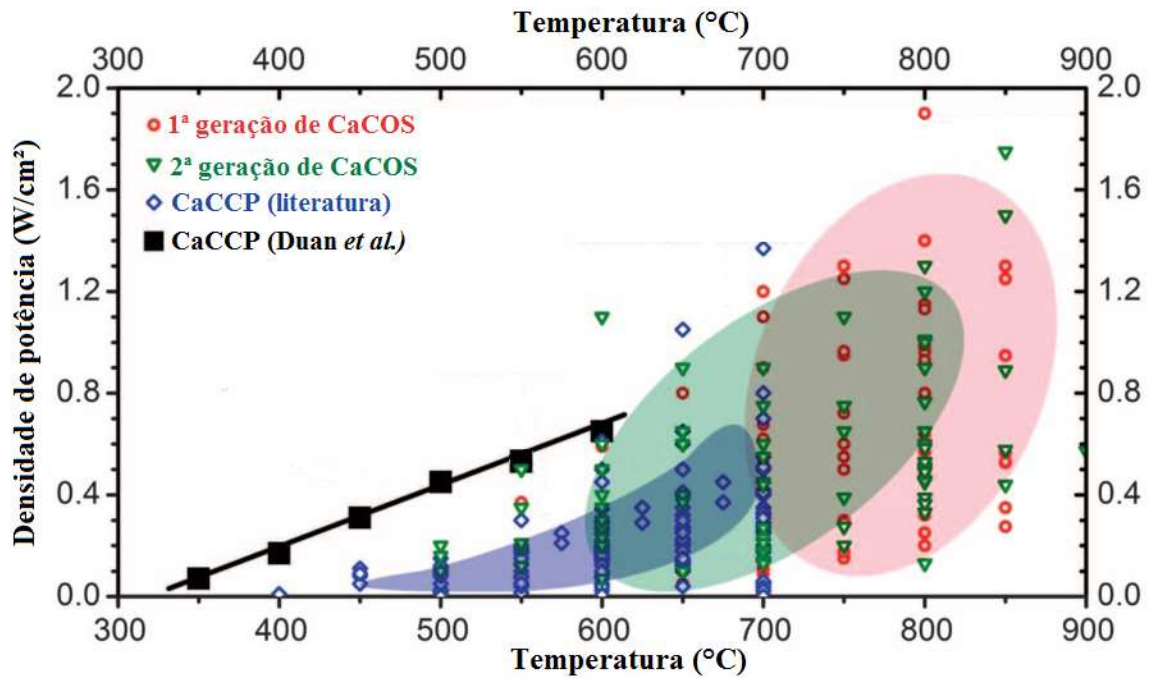
Uma nova abordagem para a redução da temperatura de operação das CaCOS consiste na utilização de eletrólitos condutores protônicos, ou seja, íons  $H^+$ . Isso é possível pois a condutividade por prótons apresenta menor energia de ativação que a condutividade por  $O^{2-}$  (41). Além da vantagem energética, o produto da reação das células protônicas é formado no cátodo o que evita a diluição do combustível da célula (50).

Essas células são denominadas na literatura de células a combustível de cerâmica protônica (CaCCP) e são tratadas tanto como um subtipo de CaCOS, quanto como um novo tipo de CaC, dependendo do autor. Neste trabalho elas serão tratadas como um subtipo, uma vez que com exceção do portador de carga, as demais características são equiparáveis entre as CaCOS e as CaCCP.

Dentre os materiais mais propícios para aplicação como eletrólitos nas CaCCP, destacam-se as perovskitas derivadas do cerato e do zirconato de bário. ( $BaCe_{1-x}Zr_xO_3$ , BCZ). Esses óxidos, na presença de vapor de água, apresentam elevada condutividade protônica a temperaturas intermediárias (51). O fenômeno de condução protônica será discutido profundamente posteriormente.

O desenvolvimento das CaCCP ainda está em estágios iniciais em comparação com as CaCOS convencionais, sendo necessária a otimização dos materiais funcionais para fabricação tanto do eletrólito quanto dos eletrodos. Ainda há grande dificuldade na obtenção de eletrólitos com condutividade e estabilidade química suficiente, e cátodos que apresentem tripla condutividade (eletrônica, iônica e protônica) satisfatória em temperaturas próximas de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  (41). A Figura 3.7 compara o desempenho e o desenvolvimento dos dois tipos de célula.

Figura 3.7 – Desempenho e o desenvolvimento das CaCOS e CaCCP



Fonte: adaptado de (41).

O potencial para serem operadas em temperaturas próximas de 500°C é a principal força motriz para o desenvolvimento das CaCCP, pois isso reduziria consideravelmente o custo e a complexidade dos materiais estruturais e interconexões para a fabricação desses dispositivos (52).

### 3.2.5 Termodinâmica das Células a Combustível

Para se compreender as vantagens que as CaC oferecem em relação aos demais dispositivos de conversão energética, bem como os desafios inerentes à otimização do desempenho, é fundamental a compreensão dos princípios termodinâmicos básicos que regem o seu funcionamento.

O total de energia que pode ser liberada por uma reação à pressão constante é dado pela entalpia de reação ( $\Delta h_r$ , em J/mol) (9,53). Fisicamente, essa energia é liberada instantaneamente na forma de calor ao decorrer da reação. A combustão do hidrogênio é representada pela reação (3.4) (24):



Uma célula a combustível funciona separando a reação de combustão em duas reações parciais que ocorrem separadamente em eletrodos distintos: a reação de oxidação ocorre no ânodo, enquanto a reação de redução ocorre no cátodo. O meio de separação das reações é o

eletrólito. Para um eletrólito condutor protônico, as reações parciais de oxidação do hidrogênio (3.5) e redução do oxigênio para formação de água (3.6), ficam da seguinte maneira (9,54):

No ânodo:



No cátodo:



Os elétrons liberados na oxidação são coletados por interconexões e são utilizados na realização de trabalho elétrico antes de alcançarem o cátodo e finalizar a reação (54).

### 3.2.5.1 Eficiência Termodinâmica

O máximo trabalho não expansivo que pode ser realizado por um processo é dado pela energia livre de Gibbs ( $\Delta g_r$ , em J/mol) (53)(24). Como o total de energia liberado por uma combustão é a entalpia e o máximo de trabalho que pode ser realizado pela combustão é a energia livre de Gibbs, a eficiência termodinâmica (3.7) de uma célula a combustível é a razão entre esses valores (9):

$$\eta_{CaC} = \frac{\text{energia utilizável}}{\text{total de energia}} = \frac{\Delta g_r}{\Delta h_r} \quad (3.7)$$

Se a reação ocorrer em condições de temperatura e pressão constantes, o que condiz com as condições de operação de uma CaC, é possível definir  $\Delta g_r$  em função de  $\Delta h_r$  conforme a equação (3.8) (24,53):

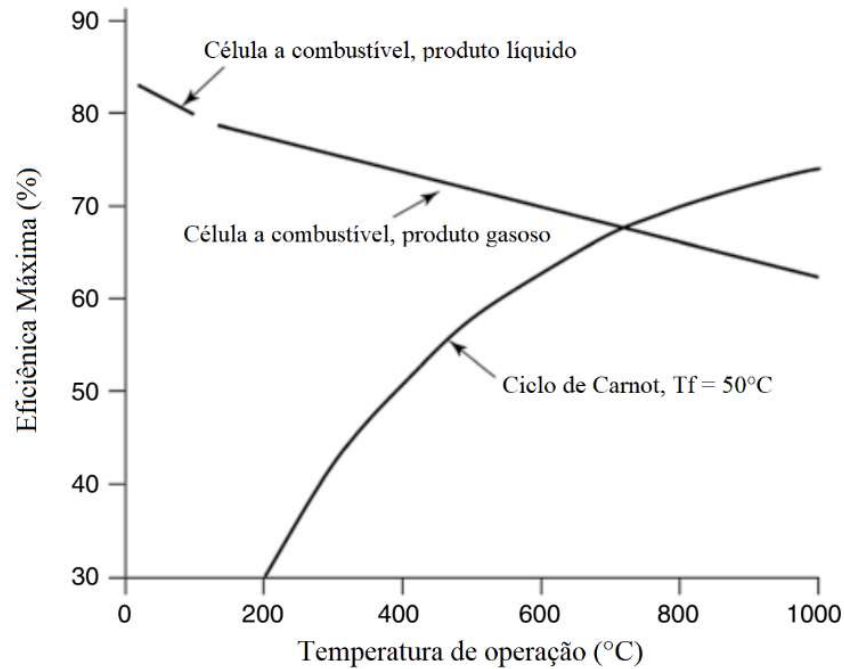
$$\Delta g_r = \Delta h_r - T\Delta s_r \quad (3.8)$$

Sendo T a temperatura absoluta (dada em K) em que o processo ocorre; e  $\Delta s_r$  é a variação na entropia por causa da reação, em J/mol.K. Aplicando a equação (3.8) na (3.7), a eficiência pode ser definida pela equação (3.9):

$$\eta_{CaC} = \frac{\Delta h_r - T\Delta s_r}{\Delta h_r} = 1 - \frac{T\Delta s_r}{\Delta h_r} \quad (3.9)$$

O termo  $T\Delta s$  representa a energia absorvida ou liberada pelo sistema na forma de calor. O comportamento da eficiência em função da temperatura varia de reação para reação. Para a combustão do hidrogênio, a eficiência termodinâmica decresce com o aumento na temperatura. É importante ressaltar que as perdas energéticas (tópico 3.2.5.3) em temperaturas elevadas tendem a serem menores, fazendo a eficiência real ser muito mais próxima do limite termodinâmico para células que operam a temperaturas elevadas (24). A Figura 3.8 compara a eficiência de uma CaC de hidrogênio com o ciclo de Carnot, que determina a eficiência máxima de uma máquina térmica.

Figura 3.8 – Comparação entre a eficiência termodinâmica de uma célula a combustível de hidrogênio e uma máquina de Carnot



Fonte: adaptado de (24).

### 3.2.5.2 Tensão Termodinâmica

Fisicamente, o trabalho elétrico,  $W$ , pode ser definido como o produto da diferença de potencial (tensão elétrica) entre dois pontos,  $V$  e a quantidade de carga deslocada entre esses pontos,  $Q$ , equação (3.10) (55):

$$W = QV \quad (3.10)$$

Considerando a oxidação do hidrogênio, cada mol de gás libera 2 mol de elétrons. A quantidade de carga em um mol de elétrons é dada pela constante de Faraday ( $F = 96,500 \text{ C/mol}$  (56), lembrando que a carga do elétron é negativa) e o trabalho é dado pela energia livre de Gibbs do processo. Com base nisso, é possível definir a tensão termodinâmica (3.11) da célula (24):

$$V = \frac{-\Delta g_r}{2F} \quad (3.11)$$

De maneira semelhante ao caso da eficiência, a tensão máxima que pode ser obtida em uma célula a combustível depende unicamente das condições de operação (temperatura e pressão) e da reação global ocorrendo. A Tabela 3.2 sumariza o efeito da temperatura na eficiência e na tensão máxima de uma célula a combustível de hidrogênio (24).

Tabela 3.2 – Efeito da temperatura na tensão e na eficiência termodinâmica de uma célula a hidrogênio

Temperatura (°C)	Tensão (V)	Eficiência (%)
25	1,23	83%
80	1,18	80%
100	1,17	79%
200	1,14	77%
400	1,09	74%
600	1,04	70%
800	0,98	66%
1000	0,92	62%

Fonte: adaptado de (24).

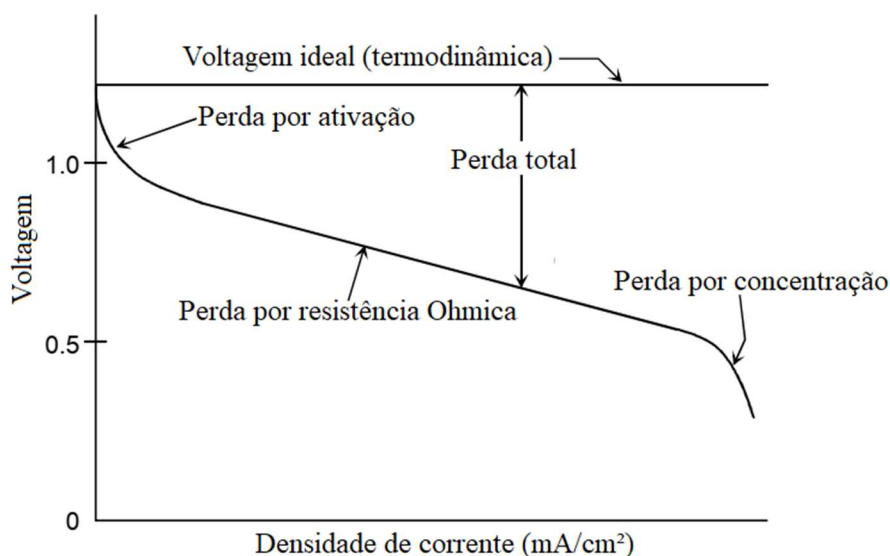
Esses valores termodinâmicos assumem que o processo ocorre de forma reversível. Na prática, diversos mecanismos de dissipação de energia atuam reduzindo a eficiência real da célula a combustível (23). Esses mecanismos se manifestam como uma queda na tensão operacional da célula, sendo que cada mecanismo afeta a tensão de uma maneira distinta.

Se a célula operasse de maneira reversível, não haveria queda de tensão independente da corrente sendo extraída da célula. O que ocorre na prática é que, quanto maior a corrente sendo extraída, maior será a queda de tensão observada.

### 3.2.5.3 Mecanismos de Irreversibilidade (Perda) Energética

Os principais mecanismos que reduzem a eficiência de uma célula a combustível são: perda por resistência Ôhmica, perda por ativação e perda por concentração (23). Dependendo das condições operacionais e características da CaC, esses mecanismos podem ser mais ou menos atuantes, embora sempre presentes. A Figura 3.9 mostra o efeito combinado das três irreversibilidades.

Figura 3.9 – Efeito combinado dos mecanismos de perda na queda de tensão em uma célula a combustível



Fonte: adaptado de (23).



Como o próprio nome já diz, o mecanismo de perda por resistência Ôhmica consiste na oposição à passagem da corrente elétrica e dos portadores de carga encontrada nos componentes da célula, sendo regido pela lei de Ohm (3.12) (24):

$$\Delta V = ri \quad (3.12)$$

Sendo  $\Delta V$  a queda de tensão observada na CaC, em V; r, resistência específica por área, em  $k\Omega \cdot \text{cm}^2$ ; e i, a densidade de corrente sendo extraída da célula a combustível, em  $\text{mA}/\text{cm}^2$ .

Pela equação da lei de Ohm, fica evidente que essa perda de tensão terá comportamento linear, sendo que a inclinação do gráfico de  $\Delta V \times i$  é a resistência total da célula. Por causa da não linearidade das demais perdas, o efeito da resistência destaca-se no gráfico da Figura 3.9 em densidades de corrente intermediárias.

Essa resistência total será a soma das contribuições individuais de cada componente. Normalmente, o maior contribuinte é o eletrólito, porém em alguns tipos de células a combustível, os eletrodos podem apresentar resistência considerável como, por exemplo, o cátodo de algumas células a combustível cerâmicas (41).

A resistência da CaC depende da geometria, temperatura de operação e dos materiais empregados em seus componentes. Portanto, é fundamental desenvolvimento de materiais com condutividade iônica elevada a fim de mitigar esse efeito (23).

A perda de tensão por ativação é o efeito dominante em baixas densidades de corrente. Esse efeito é uma consequência da cinética das reações que ocorrem na célula a combustível (23,24). As reações dos eletrodos ocorrem em etapas, sendo que cada etapa possui cinética distinta e requer uma interface específica para ocorrer (50). O número de etapas e as interfaces necessárias dependem do tipo de eletrodo e do combustível empregado.

A diferença na cinética entre etapas pode levar ao acúmulo de portadores de carga nas interfaces, formando uma dupla camada que efetivamente dificulta a movimentação dos portadores de carga nessa interface. A queda de tensão ocorre, pois, parte da tensão da célula é utilizada para compensar o efeito dessa dupla camada (24).

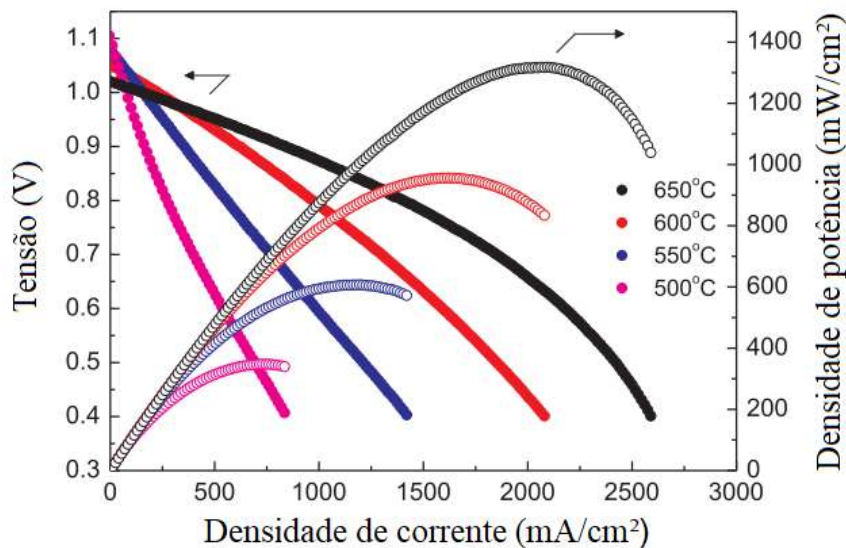
Mesmo se não houver a passagem de corrente pela célula, ocorrerá a formação dessa barreira, pois as reações parciais formam de um equilíbrio químico. Por esse motivo, é observado uma queda na tensão mesmo com o circuito da CaC aberto (24).

O número de fatores que afetam esse tipo de perda é considerável, porém é importante destacar o efeito da temperatura de operação: Em células a combustível de alta temperatura, esse efeito é muito menos pronunciado, sendo possível obter voltagens de circuito aberto iguais, ou muito próximas da tensão termodinâmica (Figura 3.10 e Tabela 3.2, a  $600^\circ\text{C}$ ), uma vez que

as reações são processos termicamente ativados, e haverá maior energia térmica, acelerando as reações.

A terceira forma de perda deve-se à queda de concentração de reagentes nas interfaces reativas quando a densidade de corrente sendo extraída da célula for maior do que os fenômenos de transferência de massa conseguirem repor (23). A perda por concentração é caracterizada por uma queda brusca e não linear na tensão da célula, bem como uma queda brusca na densidade de potência sendo extraída da célula, conforme observado na Figura 3.10. Por esse motivo, a CaC não deve operar nessas condições.

Figura 3.10 – Efeito da temperatura na queda de tensão e de potência em uma CaCCP



Fonte: adaptado de (50).

Formas de minimizar esse efeito consistem no aumento da superfície reativa (área superficial) nos eletrodos e melhorias na circulação dos gases, especialmente na região do eletrodo em que o produto da combustão é formado.

### 3.3 CONDUTIVIDADE PROTÔNICA EM ÓXIDOS

A condutividade por meio de um portador de carga em um material é proporcional ao número de portadores móveis disponíveis para ao transporte de carga,  $n$ ; a quantidade de carga transportada por cada portador,  $Q$ , e a mobilidade desse portador de carga no material em questão,  $u$  (57). Assim, a condutividade ( $\sigma$ ) é definida pela equação (3.13):

$$\sigma = nQ_e u \quad (3.13)$$

Para a maioria dos portadores de carga,  $Q_e$  é constante, com magnitude igual à carga elementar. Fica evidente que é a quantidade e a mobilidade dos portadores que vão definir a condutividade do material (58). Mais importante do que quantificar essas variáveis, é entender

os fatores químicos e estruturais que as afetam, para assim buscar meios de se obter melhores condutores.

### 3.3.1 Descoberta da Condução Protônica em Óxidos

O efeito do hidrogênio na condutividade dos óxidos começou a ser investigado na década de 50. Em 1954, Mollwo reportou que a condutividade do óxido de Zinco aumentava na presença de hidrogênio (59). Dois anos depois, Thomas e Lander, publicaram outro trabalho expandindo a investigação desse efeito (60). Na década seguinte o Stotz e Wagner ampliaram o entendimento teórico do fenômeno, além de reportarem o comportamento de mais três óxidos (CoO, Cu<sub>2</sub>O e NiO) (61).

A condutividade reportada nesses primeiros trabalhos era bastante baixa, o que limitava possíveis aplicações (62,63). Porém, a partir da década de 80, estudos verificando a condutividade protônica de certos óxidos com estrutura de perovskita, especialmente os desenvolvidos por Iwahara *et al.*, começavam a considerar possíveis aplicações para esses óxidos, nomeadamente, na eletrólise do vapor de água para formação de hidrogênio e em células a combustível (62).

Nas próximas décadas o estudo e desenvolvimento desses óxidos condutores protônicos acelerou consideravelmente, sendo que o mesmo grupo, em 1995, reportou o desenvolvimento de um sensor de hidrogênio para utilização na indústria de fundição de alumínio (64). Outro grande incentivo ao desenvolvimento de condutores protônicos é a busca por fontes mais limpas e eficientes de energia (52), devido a possibilidade de aplicação em células a combustível e na produção de hidrogênio.

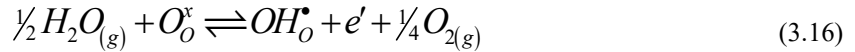
### 3.3.2 Formação do Defeito Protônico

Para que haja condutividade protônica, é necessário que esse íon seja incorporado na estrutura cristalina do óxido. Embora seja válido considerar essa incorporação na forma de um defeito intersticial ( $H_i^\circ$ ), na prática não é isso que ocorre. Como o próton é muito menor que os íons da rede, ele não é capaz de assumir uma posição intersticial, sendo atraído pela nuvem eletrônica dos oxigênios e, efetivamente formando uma ligação com o mesmo (65). Assim, o hidrogênio liga-se com um oxigênio da rede, formando um íon hidroxila,  $(OH)_O^\circ$ , conforme a reação (3.14):



$$K_{H_1} = \frac{n[OH_O^\bullet]}{[O_O^x]P_{H_2}^{1/2}} \quad (3.15)$$

Sendo  $K_{h1}$  (equação (3.15)) a constante de equilíbrio da protonação em relação a pressão de hidrogênio; na concentração de elétrons da banda de condução por causa da reação e  $P_{H_2}$  a pressão parcial de hidrogênio. Para fins de comparação, é conveniente expressar a reação acima em função da pressão parcial de água:



$$K_{h2} = \frac{n[OH_O^\bullet]P_{O_2}^{1/4}}{[O_O^x]P_{H_2O}^{1/2}} \quad (3.17)$$

Além de ser dependente das pressões parciais dos gases, as reações acima implicam na presença de um elétron na banda de condução. Por isso, em óxidos com elevado gap de energia entre as bandas de condução e valência, essa reação é desfavorecida, sendo relevante para poucos óxidos (51,66).

Em certos óxidos com estrutura de perovskita, outra reação predomina em temperaturas intermediárias: a incorporação da água na estrutura, reação (3.18) e equação (3.19) (51). Essa reação, porém, exige a presença de vacâncias de oxigênio na estrutura. Desta forma, perovskitas com alta concentração de vacâncias tendem a apresentar melhor condutividade.



$$K_a = \frac{[OH_O^\bullet]^2}{[V_O^{\bullet\bullet}][O_O^x]P_{H_2O}} \quad (3.19)$$

É comum a utilização de dopantes para aumentar a concentração de vacâncias e, conseqüentemente, aumentar a condutividade do material (67). Considerando a utilização de um dopante  $X^{3+}$  em uma estrutura  $A^{2+}B^{4+}O^{2-}_3$ , o efeito da concentração de  $X^{3+}$  na quantidade de defeitos é (58,68):

$$[X'_B] = [X^\bullet_A] + 2[V_O^{\bullet\bullet}] + [OH_O^\bullet] \quad (3.20)$$

Essa restrição precisa ser satisfeita para que seja mantida a neutralidade elétrica da rede. Fica evidente que, para ser efetivo no aumento da concentração de defeitos, o dopante  $X^{3+}$  precisa ocupar majoritariamente as posições do cátion B na rede.

Além do restrição de neutralidade elétrica, a concentração de defeitos deve satisfazer a restrição de posições de rede, uma vez que a estequiometria da estrutura cristalina não pode ser violada (69):

$$[O_O^x] + [V_O^{\bullet\bullet}] + [OH_O^\bullet] = 3 \quad (3.21)$$

Essa restrição significa que tanto os hidróxidos quanto as vacâncias de oxigênio compartilham as três posições do oxigênio da rede. A partir dessas restrições, é possível

reescrever a equação para a constante de reação de hidratação em função da concentração de dopante:

$$K_a = \frac{4[OH_o^\bullet]^2}{P_{H_2O} \left( S - [OH_o^\bullet] \right) \left( 6 - S - [OH_o^\bullet] \right)} \quad (3.22)$$

Sendo  $S$ , a concentração efetiva de dopante,  $[X_B] - [X_A]$ . Outro fator que afeta a concentração de defeitos é a temperatura. A constante de hidratação também pode ser definida pela termodinâmica do processo (66):

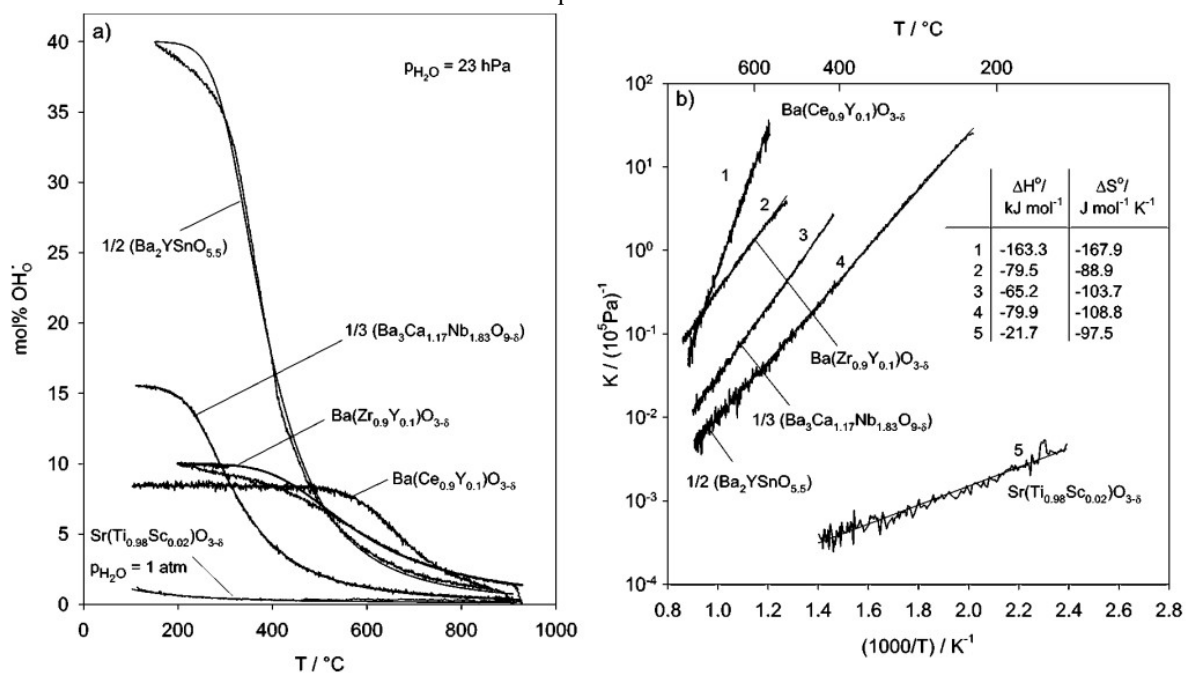
$$K_a = \exp \left[ \frac{\Delta S_a^\circ}{k} \right] \exp \left[ \frac{-\Delta H_a^\circ}{kT} \right] \quad (3.23)$$

Sendo  $T$  a temperatura absoluta, em K;  $\Delta S_a^\circ$ , a entropia padrão de hidratação, em J/K;  $\Delta H_a^\circ$  a entalpia padrão de hidratação em J; e  $k$  a constante de Boltzmann, em J/K.

A Figura 3.11a descreve as curvas isobáricas de hidratação para diversos óxidos, enquanto a Figura 3.11b evidencia o típico comportamento tipo Arrhenius da constante de hidratação em função da temperatura (69). Fica claro que acréscimos na temperatura reduzem drasticamente a hidratação desses óxidos.

Os gráficos da Figura 3.11 ainda demonstram o efeito de diferentes cátions na hidratação do óxido. Embora o efeito completo dos cátions na concentração de defeitos protônicos não seja totalmente compreendido, sabe-se que tanto características químicas quanto efeitos estruturais afetam a hidratação do óxido (51).

Figura 3.11 – (a) Curvas isobáricas de hidratação para diversos óxidos com estrutura de perovskita. (b) Gráfico de Arrhenius equivalente a cada curva



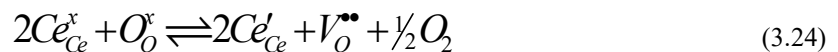
Fonte: (51)

Para que a concentração de defeitos protônicos seja maximizada, a estrutura cristalina deve ser idealmente cúbica. Quanto mais distorcida a estrutura, menor tende a ser o limite de saturação do processo de hidratação (69). Isso ocorre porque estruturas não simétricas possuem posições de oxigênio na rede energeticamente distintas, limitando a hidratação às posições favoráveis. As equações discutidas acima consideram todas as posições de oxigênio como equivalentes, desta forma, elas não podem ser aplicadas com precisão para estruturas não cúbicas (51).

Já em relação às características químicas, parece haver uma ligação entre a entalpia de hidratação e a eletronegatividade do cátion na posição B (posição central da célula cúbica de perovskita): quanto menor a eletronegatividade, mais exotérmico é o processo de hidratação (maior a inclinação da reta na Figura 3.11b), e maior a estabilidade do defeito a elevadas temperaturas (66). Essa tendência foi observada em perovskitas contendo Ba ou Sr como cátion da posição A (vértices da célula cúbica ideal). Não há investigação suficiente com outros cátions da posição A para generalizar esse efeito (51).

Além do efeito da entalpia, há também um efeito entrópico que contribui significativamente na hidratação do material, porém diferentemente da entalpia, não há uma tendência visível para os valores da entropia em relação ao cátion empregado.

Atmosferas altamente redutoras ou oxidantes podem acarretar a presença de outros defeitos portadores de carga. Em atmosferas redutoras, pode ocorrer a redução de um dos cátions da estrutura, o que leva a um aumento na condutividade eletrônica do material (70,71), como exemplificado pelo cério na reação (3.24) :



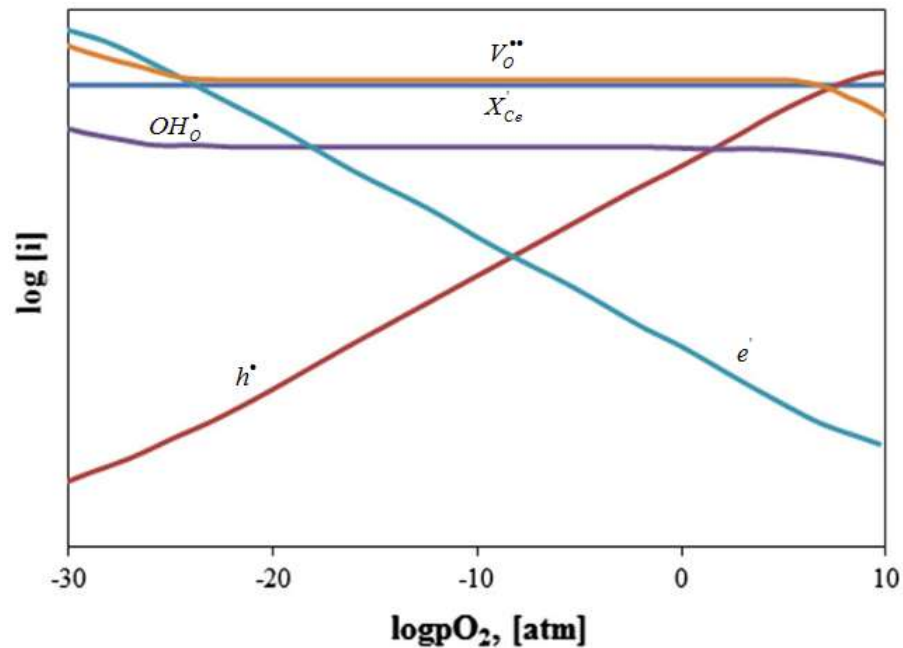
Outra forma de defeito que pode aparecer nesse tipo de estrutura, é a presença de buracos ( $h^\circ$ ) na banda de valência. Esse tipo de defeito é favorecido por elevadas concentrações de oxigênio (atmosfera oxidante), conforme reação (3.25) (68):



$$K_b = \frac{p^2 [O_O^x]}{[V_O^{\bullet\bullet}] pO_2^{1/2}} \quad (3.26)$$

Semelhantemente ao caso do defeito eletrônico, em temperaturas intermediárias (para o  $BaCeO_3$ ,  $T < 750^\circ C$ ), a concentração desse tipo de defeito é pequena em estruturas com gap entre bandas elevado (51). A Figura 3.12 demonstra o efeito da pressão de  $O_2$  na concentração de cada tipo de defeito.

Figura 3.12 – Efeito da pressão de O<sub>2</sub> na concentração de defeitos portadores de carga no BaCeO<sub>3</sub>



Fonte:(58).

Pelo gráfico fica evidente que, dependendo das condições, diversos mecanismos de condução operarão no material, e a condutividade total será a soma do efeito de cada mecanismo. Dependendo da aplicação e do mecanismo, esse efeito conjunto pode ser desejável ou prejudicial.

Por exemplo, em eletrólitos de células a combustível, condução eletrônica pode levar a perdas energéticas e, em casos extremos, causar curto-circuito (71,72). Já em eletrodos, essa condutividade mista é desejável, permitindo que reações que só ocorreriam nas interfaces entre diferentes condutores, ocorra em toda a área do eletrólito.

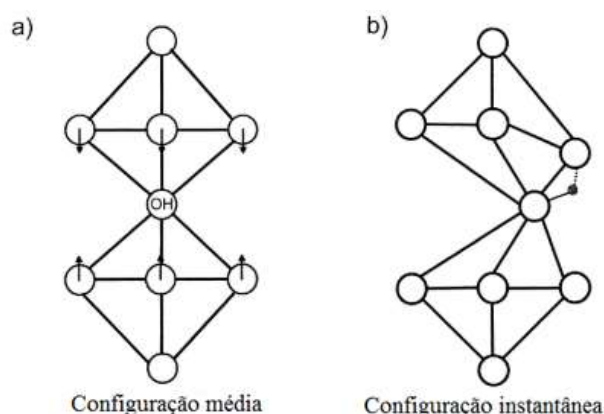
### 3.3.3 Mobilidade Protônica

A movimentação do próton ocorre independentemente do oxigênio ao qual ele se encontra ligado. Em outras palavras, a condução protônica não ocorre por vacâncias da rede, como é o caso de outras formas de condução iônica, mas sim através da transferência do próton entre oxigênios da rede (51). Para que essa ocorra, é necessária a formação de uma ligação de hidrogênio com o oxigênio adjacente e a quebra da ligação com o oxigênio original, além da reorientação do hidrogênio em torno do oxigênio, para que o mesmo possa se ligar com o próximo oxigênio (73,74). Esse processo recebe o nome de mecanismo de Grotthuss e é o responsável pela menor energia de ativação da condutividade protônica, em comparação com outros íons (51,75).

A eficiência desse mecanismo depende da distância entre os oxigênios na estrutura do óxido. Oxigênios adjacentes muito próximos geram ligações de hidrogênio muito fortes, travando o hidrogênio na posição, enquanto que distâncias muito grandes, favorecem a reorientação do hidrogênio, enquanto dificultam a transferência para o próximo oxigênio (51,73). No caso de grande parte das perovskitas, essa distância encontra-se entre 250 e 300 pm, que faz com que a energia liberada pela formação da ligação e a energia necessária para deformar a estrutura para que a ligação ocorra sejam semelhantes. Isso favorece a transferência do próton, pois ambos os processos tem probabilidade semelhante de ocorrer (69,73).

Dados experimentais e simulações sugerem que o próton encontra-se a cada instante ligado a um oxigênio adjacente distinto, de forma que nesse instante é possível observar o deslocamento nas posições dos oxigênios para a formação da ligação, enquanto que em um intervalo de tempo, o deslocamento observados será a média dos deslocamentos para que a ligação ocorra com cada um dos oxigênios adjacentes, Figura 3.13 (73).

Figura 3.13 – Ligação de hidrogênio com oxigênios adjacentes: (a) configuração média; (b) configuração instantânea



Fonte: adaptado de (73).

Além da distância entre oxigênios, a repulsão cátion-hidrogênio pode atrapalhar a mobilidade protônica. O cátion na posição B, por ter alta concentração de carga positiva (maior número de oxidação), repele o próton, deformando a ligação e dificultando a aproximação (76). Por esse motivo, perovskitas do tipo  $A^+B^{5+}O_3$  costumam apresentar maior energia de ativação para a movimentação do próton que as do tipo  $A^{2+}B^{4+}O_3$ . Uma forma de estimar esse efeito é pelo grau de covalência da ligação B-O: quanto maior a covalência, menor a repulsão (51).

Semelhantemente ao caso da concentração de defeitos, a mobilidade é prejudicada por desvios da estrutura cúbica ideal das perovskitas. Quanto maior a distorção, maior será a diferença energética entre as posições de oxigênio, o que gera posições preferenciais, prejudicando a mobilidade (77).



É possível estimar o grau de distorção em relação à estrutura cúbica ideal pelo fator de tolerância de Goldschmidt ( $t$ , equação (3.27)) (78,79). Esse fator avalia se a relação entre os raios iônicos dos cátions A e B ( $r_a$  e  $r_b$ ) e do ânion ( $r_o$ , no caso do oxigênio) é adequada para a formação de uma estrutura cúbica. Para que a estrutura esperada seja cúbica, é necessário que o fator seja próximo de 1.

$$t = \frac{r_a + r_o}{\sqrt{2}(r_b + r_o)} \quad (3.27)$$

Na Tabela 3.3, é possível observar o fator de tolerância para algumas das combinações mais comuns de cátions encontradas em perovskitas  $A^{2+}B^{4+}O^{2-}_3$ . Vale ressaltar que outros fatores podem influenciar a estrutura cristalina de um material, e que vários desses compostos apresentam polimorfismo, como é o caso do  $BaCeO_3$  (80,81). Esse fator de tolerância é apenas um indicativo da estabilidade da fase cúbica para uma certa composição. Caso o valor de  $t$  seja menor que 0,8, estruturas do tipo corundum são favorecidas, enquanto valores superiores a 1 favorecem estruturas do tipo calcita ou aragonita (78).

Tabela 3.3 – Fator de tolerância,  $t$ , para combinações comuns de cátions em óxidos com estrutura de perovskita.

	$Ca^{2+}$	$Sr^{2+}$	$Ba^{2+}$
$Ti^{4+}$	0,966	1,002	1,062
$Zr^{4+}$	0,914	0,947	1,004
$Ce^{4+}$	0,854	0,885	0,938

Fonte: O autor, calculado a partir de (82) pela equação (3.27).

Além da fase cúbica, diversas outras estruturas cristalinas são possíveis para as perovskitas, dependendo do grau de distorção. Por exemplo o titanato de bário ( $BaTiO_3$ ) apresenta estrutura tetragonal nas condições ambientais de temperatura e pressão. Grande parte dessas estruturas apresentam apenas pequenas distorções, podendo ser representadas por células “pseudocúbicas”, porém, conforme a distorção aumenta, estruturas menos simétricas, como a monoclínica ou mesmo a triclínica são esperadas (83).

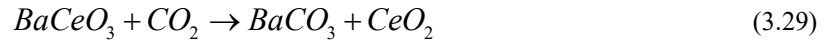
### 3.3.4 Cerato-Zirconato de Bário: Características e Desafios

Dentre os melhores condutores protônicos, destacam-se as perovskitas derivadas do cerato de bário,  $BaCeO_3$  (BC). A condutividade excepcional desses materiais é documentada desde a década de 80 (84), porém um fator limita sua aplicação direta: baixa estabilidade química na presença de água e  $CO_2$  (85–87).

Na presença de água, o BC sofre decomposição conforme a reação (3.28):



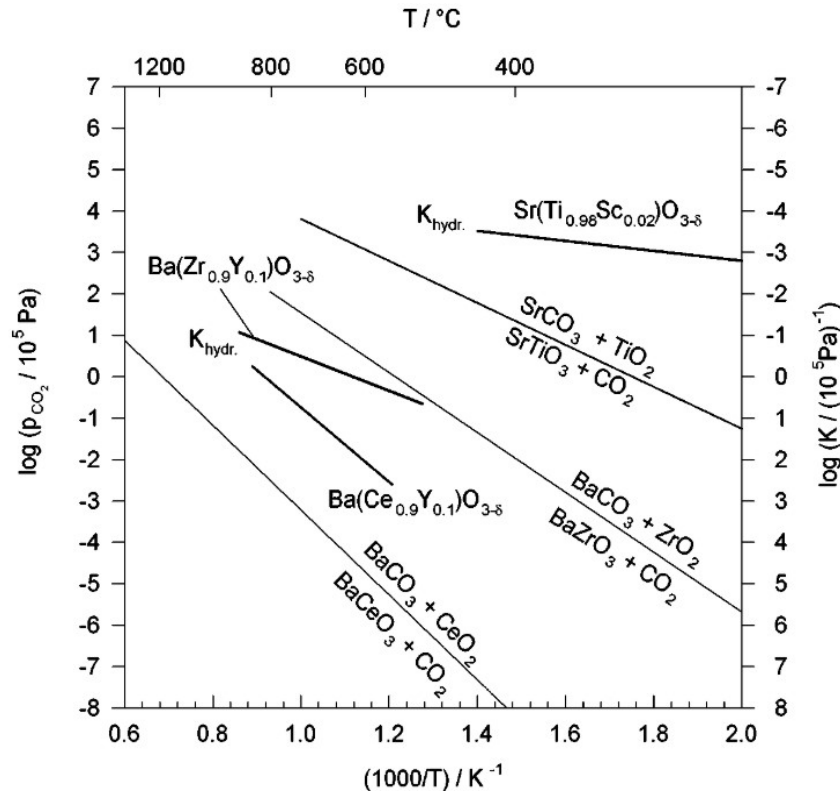
Como demonstrado no t3.3.2, a principal rea33o para forma33o do defeito prot33nico nesses 33xidos 33 a hidrata33o, al33m do fato que um dos produtos de combust33o 33 33 33gua. De forma semelhante, os ceratos reagem com o CO<sub>2</sub> (3.29), outro dos produtos de combust33o.



Esse fator reduz a viabilidade de aplica33o do BC tanto em c33lulas a combust33vel quanto em c33lulas eletrol33ticas de hidrog33nio, pois em ambos os casos a exposi33o a esses compostos seria inevit33vel, acarretando r33pida degrada33o das propriedades da c33lula.

Estudos comparativos entre estabilidade e condutividade prot33nica de diversas perovskitas demonstram que h33 certo antagonismo entre essas propriedades. A primeira abordagem para melhorar a estabilidade do BC estudada consistia na substitui33o parcial do c33rio por outros elementos, em especial o zirc33nio. Foi observado que, de fato a estabilidade melhorava com o aumento no teor de zirc33nio (Figura 3.14), por33m a queda na condutividade era mais pronunciada que essa melhoria (51).

Figura 3.14 – Estabilidade de diversos 33xidos com estrutura tipo perovskita em atmosfera de CO<sub>2</sub>



Fonte: (69).

Conforme as t33cnicas de caracteriza33o foram melhorando, descobriu-se que o zirconato de b33rio (BZ) ao ser dopado com 33tria (BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-delta</sub>, BZY) pode apresentar melhor condutividade pelo interior do gr33o que os ceratos, e que sua resistividade consideravelmente

maior devia-se ao efeito do contorno de grão (CG) (51). Dependendo do teor de dopantes, essa resistividade pode ser até três vezes maior para os zirconatos (88).

Ao se investigar as causas desse comportamento, foi observado que não são fatores microestruturais como a geometria, o tamanho médio de grão e a desorientação entre grãos os responsáveis pela resistividade elevada, sendo essa atribuída a fatores químicos (segregação, concentração de defeitos, entre outros) (88,89). Naturalmente, ao se promover o crescimento de grão, a área total de CG diminui, reduzindo assim seu efeito na condutividade total, porém, o crescimento exagerado (anormal) dos grãos pode ser mais prejudicial para a condutividade do que o ganho pela redução da área (88,90).

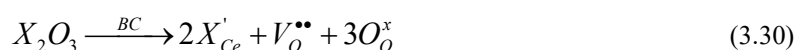
Enquanto o cerato tem a baixa estabilidade como principal limitador da aplicabilidade, o BZ apresenta uma característica distinta, embora igualmente prejudicial, que dificulta sua aplicação: Assim como diversos compostos de zircônio, o BZ apresenta elevada refratariedade, o que compromete a sinterabilidade e a densificação desse material (91). Essa característica faz com que seja necessária a aplicação de temperaturas na faixa de 1700 °C, por períodos de tempo superiores a 12 horas, para que o material densifique satisfatoriamente (92). Além do custo energético de tal processo, a utilização de temperaturas tão elevadas por longos períodos de tempo pode acarretar em considerável evaporação de bário, causando desvios na estequiometria, e até a formação de segunda fase na superfície (93).

Com a descoberta da elevada condutividade volumétrica no BZY, o sistema BC-BZ ganhou novo fôlego para o desenvolvimento de composições combinando elevada condutividade com estabilidade química (51). Diversas abordagens envolvendo técnicas de síntese, rotas de processamento, utilização de diferentes dopantes e aditivos, vêm sendo estudadas com a finalidade de alcançar esse objetivo.

No espectro de composições do sistema BC-BZ, o  $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  (BCZY27) é considerado por muitos como a composição ideal, por apresentar considerável condutividade protônica mesmo com o reduzido teor de cério, o que garante estabilidade química suficiente para a aplicação comercial em membranas condutoras protônicas (71,94–97).

#### 3.3.4.1 *Efeito de Dopantes no Sistema BC-BZ*

Para maximizar a condutividade desses compostos, faz-se necessária a dopagem com cátions de menor número de oxidação, promovendo assim a formação de vacâncias para que seja mantida a neutralidade elétrica da estrutura. Considerando um metal  $X^{3+}$ , capaz de entrar na posição B do cerato de bário, a reação da dopagem, (3.30), seria (58):

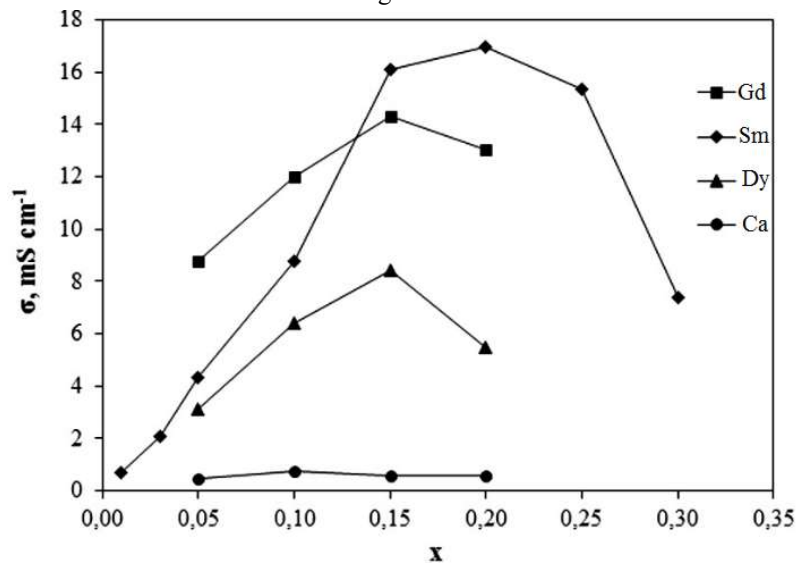


Além do número de oxidação, é necessário considerar a distorção na rede e as mudanças químicas que esse elemento causará na rede cristalina, uma vez que esses fatores afetam diretamente a hidratação (quantidade de defeitos) e a mobilidade protônica.

Para avaliar a distorção causada pelo dopante, pode-se empregar o fator de tolerância (Equação (3.27)) da mesma forma que para os cátions formadores da rede. Em relação ao efeito químico, os dopantes tendem a afetar a densidade eletrônica dos oxigênios proporcionalmente à concentração, conseqüentemente aumentando a barreira energética para a movimentação dos prótons (51,98).

Dentre os dopantes utilizados no sistema BC-BZ, o gadolínio (Gd) destaca-se como melhor dopante em sistemas ricos em cério (99), enquanto o ítrio (Y) gera os melhores resultados para o zirconato (100). A Figura 3.15 ilustra o efeito de alguns dopantes em composições ricas em cério.

Figura 3.15 – Efeito de diferentes dopantes “Ln” na condutividade do  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{3-\delta}$  em atmosfera de hidrogênio úmido



Fonte: (58).

É importante destacar que o ítrio pode ser considerado um dopante perfeito para o zirconato de bário. Isto significa que a presença desse elemento na estrutura do BZ tem impacto insignificante na entalpia de formação e mobilidade do defeito protônico (100). Aparentemente, esse é o único sistema que apresenta essa característica (51).

Nos últimos anos o uso de dopantes alternativos e co-dopantes vem sendo amplamente investigado, em especial as terras raras. Neste contexto, o disprósio vem apresentando resultados excepcionais de condutividade, além do mesmo também agir como auxiliar de sinterização, promovendo densificação e crescimento de grão (101–105). Além do disprósio,

outras terras raras vêm apresentando bons resultados, como é o caso do érbio, do hólmio e do itérbio (106,107).

### 3.3.4.2 Aditivos de Sinterização para o Sistema BC-BZ

Conforme discutido anteriormente, a obtenção de microestruturas densas pode ser um desafio, especialmente em composições ricas em zircônio. Uma forma de se melhorar a sinterabilidade dessas composições é com a utilização de aditivos para sinterização (108).

Um aditivo deve promover a densificação, causando o menor impacto possível nas demais propriedades do sistema. Esse aditivo pode entrar estequiometricamente, de maneira semelhante a um dopante na composição (co-dopagem), ou pode ser adicionado em excesso, sem entrar no cálculo estequiométrico (58).

Diversos óxidos de metais de transição foram cogitados como aditivos de sinterização, porém os melhores resultados foram encontrados com CuO e ZnO (Tabela 3.4). É possível que esses óxidos ajudem na sinterização pela formação de eutéticos de baixo ponto de fusão com o BaO (58,109).

Tabela 3.4 – Efeito da adição de ZnO e CuO na sinterização do zirconato de bário dopado com ítrio

Composição	Aditivo	x	T <sub>sint</sub> (°C)	Densidade Relativa
<b>BaZr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub></b>	x %p ZnO	0	1325	68%
	x %p ZnO	4	1325	93%
<b>BaZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub></b>	x %p CuO	0	1400	55%
	x %p CuO	4	1400	96%

Fonte: adaptado de (87,110).

Gao e Guo, observaram que a adição de 1%p de CuO em BaZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> melhorou drasticamente a densidade de amostras sinterizadas a 1325 °C, sem afetar consideravelmente a condutividade (110). Park *et al.* observaram que a adição de CuO proporcionou melhor condutividade em amostras de BZ dopadas com Yb (itérbio) do que ZnO, além de acarretar na mudança da estrutura cristalina de Ortorrômbica para cúbica (92).

Peng *et al.* reportaram a presença de uma fase vítrea dispersa no volume ao adicionar 1%p de ZnO em BaZr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>. Essa fase teve efeito prejudicial na condutividade (109). Já Tao e Irwine reportaram que adição de 4% de ZnO estequiometricamente ao BZ não só melhorou a sinterabilidade como também melhorou consideravelmente a condutividade do contorno de grão (87).

## 3.4 CONCEITOS FUNDAMENTAIS

### 3.4.1 Refinamento de Rietveld

#### 3.4.1.1 *Histórico de Desenvolvimento*

A técnica de Refinamento de Rietveld foi desenvolvida a partir da década de 60 por Hugo Rietveld, com o objetivo de permitir o refinamento estrutural de compostos com estruturas complexas e assimétricas utilizando dados de difração de nêutrons de pós, considerados inferiores em qualidade quando comparados com dados de difração de monocristal. Para estruturas mais simples, as técnicas de refinamento para monocristais podiam ser aplicadas com moderado sucesso à difração de pós, porém a sobreposição de picos, seria a principal barreira na aplicação dessas em materiais de alta complexidade (111).

Ao observar que os picos tinham forma semelhante a uma função gaussiana, Rietveld propôs que os picos sobrepostos seriam a soma das contribuições dos picos gaussianos individuais, desta forma, seria possível distinguir as reflexões que as geram. Esse método obteve sucesso na resolução de estruturas relativamente simples, porém picos com elevada sobreposição ainda representavam um problema (112).

A disponibilidade de computadores mais poderosos permitiu que uma nova abordagem fosse considerada: ao invés de se analisar cada conjunto de picos individualmente, todo o difratograma seria refinado, com a intensidade de cada passo da varredura comparada com o valor calculado a partir de um modelo utilizando o método dos quadrados mínimos. Essa abordagem viria a ser batizada de Refinamento de Rietveld, com o método sendo publicado como um todo em 1969 (111,113).

O método viria a ganhar ampla aplicação no final da década de 70 com a aceitação de seu uso para o refinamento de difrações de raios x, além das difrações de nêutrons. Eventualmente, o método aceitaria o ajuste dos picos utilizando outras funções além da gaussiana, com destaque para a pseudo-Voigt, que melhor descreve os picos de difração de raios x.

#### 3.4.1.2 *Visão Geral do Processo*

A completa descrição matemática do processo de refinamento de Rietveld é complexa e foge do escopo deste trabalho, mas é apropriado a descrição dos princípios básicos. Como mencionado anteriormente, o método compara a intensidade de cada passo da varredura com o valor calculado a partir de um modelo, conforme a equação (3.31):

$$S_y = \sum_i w_i (y_{o,i} - y_{c,i})^2 \quad (3.31)$$

Sendo  $S_y$ , o resíduo das intensidades a ser minimizado;  $w_i$ , o peso estatístico do ponto  $i$ , definido como o inverso da variância do ponto em questão;  $y_{o,i}$  a intensidade observada experimentalmente no ponto  $i$ , e  $y_{c,i}$  a intensidade calculada no ponto  $i$ , equação (3.32):

$$y_{c,i} = s \sum_k L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{b,i} \quad (3.32)$$

Na qual  $s$  é o fator de escala;  $K$ , representa os índices de Miller para uma reflexão de Bragg;  $L$ , contém fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade;  $F$ , é o fator estrutural para a reflexão em questão;  $\phi$ , é a função analítica para o ajuste do pico (gaussiana, pseudo-Voigt, etc.);  $P$  é o fator de orientação preferencial;  $A$ , o fator de reflexão, e  $y_{b,i}$  é o background para o ponto  $i$  (114).

Todos os parâmetros refináveis estão de alguma forma embutidos nos termos da equação (3.32), sendo que os parâmetros envolvendo a composição e a estrutura cristalina do material aparecem no fator de estrutural  $F$ , que é definido pela equação (3.33):

$$F_k = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp[-M_j] \quad (3.33)$$

Nesta equação,  $j$  representa cada átomo presente na célula unitária do material;  $N$ , é a ocupação da posição para o átomo em questão;  $f$  é o fator de espalhamento e depende do elemento químico e do tipo de radiação utilizado;  $x$ ,  $y$  e  $z$  descrevem a posição do átomo na célula unitária e  $M$  é o fator térmico (114).

Essas são as expressões mais importantes para se compreender o que está sendo refinado pelo método de Rietveld. Fica evidente que o número de operações matemáticas realizadas a cada iteração é muito além da capacidade de resolução humana. Para isso diversos softwares de refinamento estão disponíveis. Dentre as principais opções destacam-se: Fullprof Suite e GSAS-2 (gratuitos); TOPAS e Highscore Plus (comerciais), entre outros.

#### 3.4.1.3 Parâmetros Refináveis e Requisitos para o Refinamento

Em sua publicação do método, Rietveld separa os parâmetros refináveis em dois grupos: parâmetros de perfil, que vão definir a posição e a forma dos picos de difração; e estruturais, que estão relacionados ao conteúdo da célula unitária (Tabela 3.5).

Tabela 3.5 – Principais parâmetros refináveis pelo método de Rietveld

<b>Parâmetros de perfil</b>	<b>Parâmetros estruturais</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• largura à meia altura</li> <li>• ponto zero</li> <li>• célula unitária</li> <li>• assimetria</li> <li>• orientação preferencial</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• fator de escala</li> <li>• fator térmico geral e individual</li> <li>• coordenadas dos átomos na célula</li> <li>• número de ocupação atômica</li> <li>• vetores magnéticos</li> </ul>

Fonte: adaptado de (113).

Por se tratar de uma técnica de refinamento e não de identificação, é necessário iniciar o processo com parâmetros razoavelmente próximos dos valores reais. Isso pode ser obtido através de um difratograma previamente ajustado de um material semelhante ou entrando os valores manualmente. Se os valores iniciais apresentarem muita discrepância em relação ao espectro observado, o programa terá dificuldades no refinamento, podendo entrar em uma divergência irrecuperável. Além dos valores iniciais, é necessário fornecer o grupo espacial ao qual a célula unitária pertence, informações referentes ao processo de varredura, e ao background do difratograma (114,115).

Dado o grande número de variáveis, é necessário fazer o refinamento em etapas, refinando alguns parâmetros de cada vez, para evitar divergências. Muitos parâmetros são correlacionados, e deve haver cautela ao refiná-los. Outros parâmetros, como é o caso do número de ocupação e o fator térmico são extremamente difíceis de serem refinados, exigindo dados de qualidade excepcional. Young sugere esta sequência para refinamento com base na estabilidade e linearidade da função de cada parâmetro (114):

Tabela 3.6 – Sequência de parâmetros sugerida

<b>Parâmetros</b>	<b>Linear?</b>	<b>Estável?</b>	<b>Sequência</b>
Escala	sim	sim	1
Deslocamento da amostra	não	sim	1
Background plano	sim	sim	2
Parâmetros de rede	não	sim	2
Background (mais)	não	sim (?)	2 ou 3
W	não	pouco	3 ou 4
x, y, z	não	razoável	3
N e B (ocupação e térmico)	não	(?)	4
U, V, etc.	não	não	último
B anisotrópico	não	não(?)	último
Ponto zero	não	sim	1, 4 ou não

Fonte: adaptado de (114).

Alguns parâmetros U, V e W (relacionados a largura à meia altura) são fortemente correlacionados de forma que diversas combinações diferentes podem gerar o mesmo resultado. De forma semelhante os parâmetros de ocupação N e B correlacionados e deve-se evitar o



refinamento de ambos ao mesmo tempo, o que pode levar a valores fisicamente absurdos (112,114).

#### 3.4.1.4 Qualidade de Ajuste

Para se medir a qualidade de ajuste, ou seja, o quão bem o modelo calculado representa difratograma experimental, são utilizados os chamados fatores-R. De todos os índices,  $R_{wp}$  (equação (3.34)) é tido como o mais significativo, pois compara o residual diretamente com o difratograma (considerando o peso estatístico  $w_i$ ). Esse índice deve ser minimizado pelo processo de refinamento, sendo que o valor mínimo possível para  $R_{wp}$  é dado pelo  $R_{exp}$ , ou R esperado, equação (3.35), na qual N é o número de pontos e P é o número de parâmetros refinados (112,116).

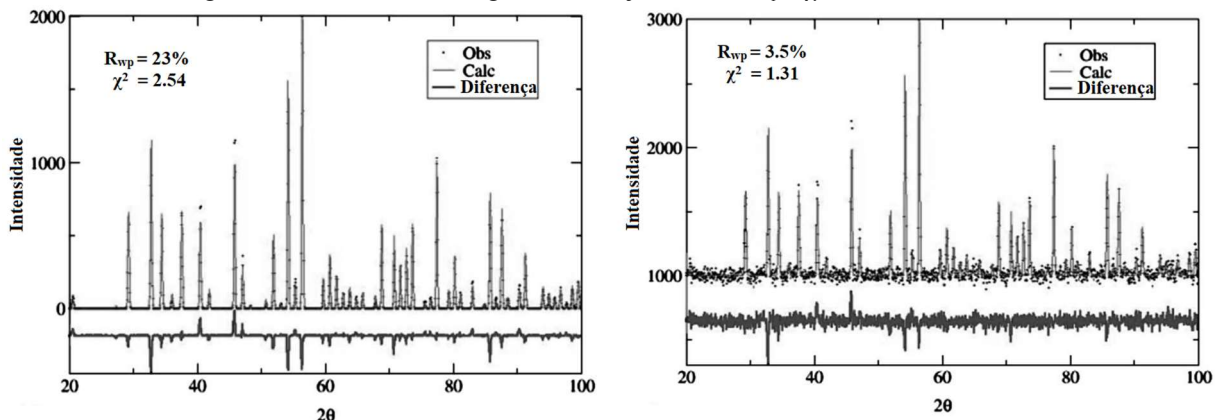
$$R_{wp} = \frac{\sum_i w_i (y_{o,i} - y_{c,i})^2}{\sum_i w_i (y_{o,i})^2} \quad (3.34)$$

$$R_{exp} = \frac{(N - P)}{\sum_i w_i (y_{o,i})^2} \quad (3.35)$$

Outro parâmetro importante é o chi quadrado ( $\chi^2$ ), definido como a razão entre  $R_{wp}^2$  e  $R_{exp}^2$ . Esse parâmetro se aproxima de 1, conforme a qualidade de ajuste aumenta. Se por algum motivo  $\chi^2 < 1$  é obtido, algo de errado aconteceu no refinamento (113,116).

É necessário cautela ao se julgar a qualidade de ajuste por esses parâmetros. Se o background estiver contribuindo significativamente para a intensidade total, é possível obter valores baixos, mesmo que o ajuste seja péssimo, a figura ilustra um exemplo desse fenômeno. Outro ponto a se considerar é que  $R_{exp}$  tende a diminuir conforme o número de pontos no difratograma aumenta, sendo mais difícil  $R_{wp}$  se aproximar desse valor, mesmo que a qualidade dos dados tenha melhorado (116).

Figura 3.16 – Efeito do background mal ajustado no  $R_{wp}$  e  $\chi^2$  de um refinamento



Fonte: adaptado de (116).

Além de se analisar esses parâmetros, é fundamental ponderar se os valores refinados são quimicamente e fisicamente verossímeis, e, se possível, realizar o refinamento mais de uma vez, com valores iniciais ligeiramente diferentes, para ver se é possível alcançar os mesmos valores. Isso ajuda a eliminar a possibilidade de um “falso mínimo” (113,116).

### 3.4.2 Espectroscopia de Impedância

#### 3.4.2.1 *Justificativa de Aplicação*

A aplicação da técnica de espectroscopia de impedância para a caracterização de eletrólitos sólidos foi sugerida por Bauerle em 1969. Até este ponto, havia grande dificuldade na análise das propriedades elétricas por causa dos efeitos de polarização presentes. Esta técnica não só permite discernir os efeitos de polarização, como também associar comportamentos observados no ensaio à distintas características microestruturais do material analisado (117).

Isso é possível através do ajuste dos dados experimentais à um circuito equivalente, ou seja, um circuito de componentes elétricos básicos que descrevem o comportamento observado. Os elementos desse circuito, por sua vez, podem ser então atribuídos aos aspectos microestruturais do material (118). Essa atribuição é feita através de um modelo que explique fisicamente este comportamento, que para o caso dos sólidos policristalinos é o chamado modelo “Brick Layer”, a ser discutido posteriormente.

#### 3.4.2.2 *Resumo da Técnica*

A forma mais comum de se realizar a espectroscopia de impedância consiste na utilização de um potenciostato para realizar uma “varredura” medindo a resposta do corpo de prova a uma tensão alternada aplicada a uma determinada frequência, com essa variando a cada medida. A faixa de frequência, o intervalo entre medidas e o número de medidas variam de acordo com o experimento.

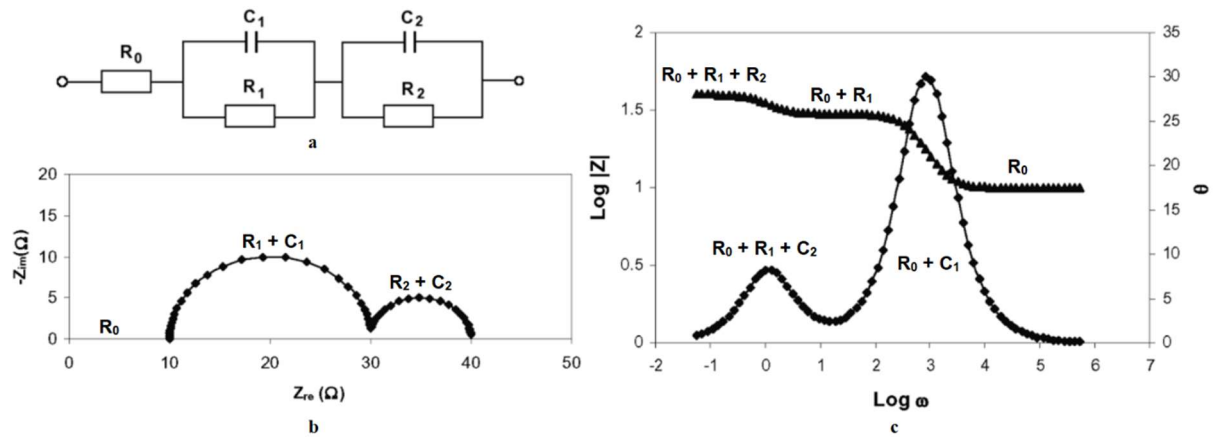
Como resposta, surge um fluxo de corrente no material, e, pela relação entre corrente e tensão (lei de Ohm), a impedância do corpo de prova é calculada. Os dados obtidos pelo ensaio são normalmente apresentados na forma de impedância complexa (ou seja, uma componente real, oriunda da resistência e uma componente imaginária que representa a reatância, equação (3.36), em função da frequência.

$$Z^* = Z' + jZ'' \quad (3.36)$$

Esses dados são então utilizados para a plotagem do espectro de impedância, que normalmente é apresentado de duas formas: o gráfico de Nyquist e os gráficos de Bode. No

gráfico de Nyquist, cada componente da impedância é representado em um eixo, com a frequência implícita. Já os gráficos de Bode, representam a magnitude da impedância em função da frequência, junto da defasagem em função da frequência. A Figura 3.17 representa os dois gráficos para um circuito simples.

Figura 3.17 – Comparação entre os gráficos de Nyquist e Bode para um circuito. (a) Circuito exemplo, (b) Gráfico de Nyquist e (c) Gráfico de Bode



Fonte: adaptado de (119).

No gráfico de Nyquist, é possível identificar os componentes presentes no circuito equivalente. O comportamento de semicírculo observado pode ser descrito na forma de circuito equivalente por um resistor e um capacitor em paralelo. A matemática que descreve essa relação é facilmente encontrada na literatura. Como o gráfico traçado pelos semicírculos não intercepta a origem, um terceiro resistor, com valor referente ao ponto inicial do gráfico, é considerado.

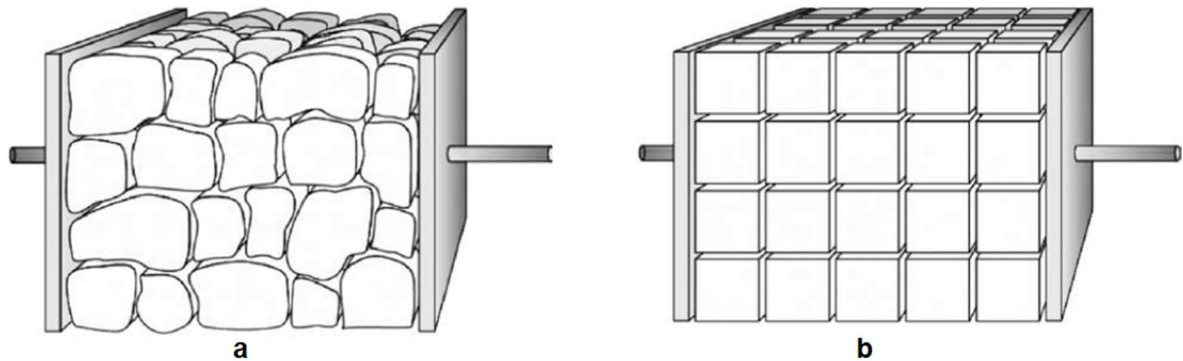
Já o gráfico de Bode descreve o caminho do fluxo de corrente pelo circuito considerado. Em baixas frequências, os capacitores não permitem o fluxo de corrente, de maneira que a corrente passa obrigatoriamente pelos três resistores, já em elevadas frequências, os capacitores não fornecem nenhuma oposição à passagem de corrente, de maneira que apenas a resistência  $R_0$  se opõe ao fluxo de corrente. Nas regiões de transição o efeito das capacitâncias é proeminente, evidenciado pelo pico no gráfico de defasagem e o fluxo de corrente é dividido entre o resistor e seu capacitor paralelo.

### 3.4.2.3 Circuito Equivalente e Modelo Brick Layer

A partir dos gráficos de Bode e Nyquist, um circuito equivalente é proposto, ou seja, um circuito que descreve o comportamento observado. Este circuito permite distinguir as contribuições da resistência e da reatância nas propriedades elétricas do corpo de prova, mas não a origem dessas contribuições. Para isso é necessário a utilização de um modelo que associe o comportamento do circuito equivalente com as características físico-químicas e estruturais dos materiais ou fases que compõe o corpo de prova.

Para a análise das propriedades elétricas de cerâmicas policristalinas, o modelo *Brick Layer* (empilhamento de tijolos, em tradução livre) é comumente empregado. Esse modelo começou a ser desenvolvido a partir do trabalho pioneiro de Bauerle, sendo que o modelo completo é descrito por Van Dijk e Burggraaf em 1981 e faz uma analogia entre a microestrutura do material com uma parede de tijolos, comparando os grãos aos tijolos e os contornos de grãos com argamassa que os une, conforme ilustrado pela Figura 3.18 (117,120).

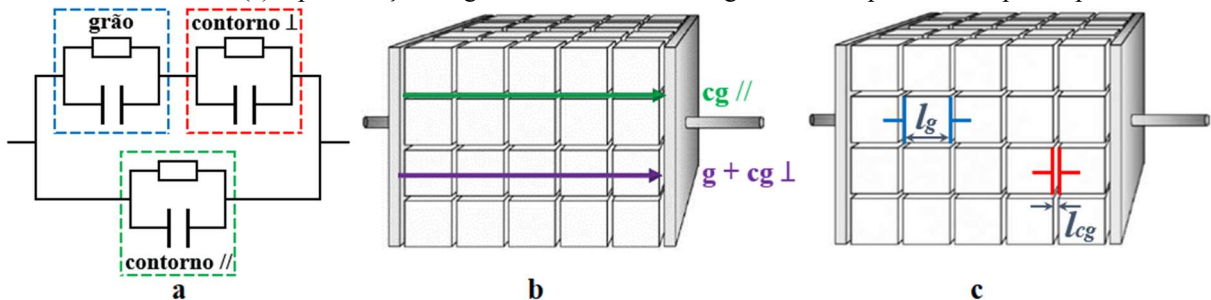
Figura 3.18 – Representação esquemática de uma microestrutura cerâmica entre dois eletrodos (a) em comparação com o modelo *Brick Layer*, (b)



Fonte: adaptado de (121).

Ao se aplicar uma diferença de potencial entre os eletrodos, o fluxo de corrente poderá seguir dois caminhos: pelo interior dos grãos, atravessando os contornos perpendicularmente, ou paralelo aos contornos de grão, sendo o caminho de menor resistência favorecido. As Figura 3.19a e b esquematizam os possíveis caminhos (122,123).

Figura 3.19 – (a) Circuito equivalente para um material cerâmico policristalino; (b) possíveis caminhos para o fluxo de corrente; (c) representação do grão e dos contornos de grão como capacitores de placas paralelas



Fonte: o autor, a partir de (121–124).

O que permite distinguir diferentes elementos microestruturais é a capacitância: para um capacitor de placas paralelas, a capacitância é diretamente proporcional a área  $A$  das placas, e inversamente proporcional à distância  $d$  entre as placas, conforme a equação (3.37), sendo  $k$  a constante dielétrica do material e  $\epsilon_0$  a permissividade do vácuo (55).

$$C = k \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (3.37)$$

O modelo trata o grão como um capacitor de placas paralelas, em que as placas são as superfícies do grão e o interior é o meio dielétrico. Já no caso do contorno de grão, as placas são as superfícies de dois grãos adjacentes, enquanto o meio dielétrico é o próprio contorno de grão, conforme ilustrado na Figura 3.19c. Assim, a área superficial tanto para o grão quanto para o contorno de grão é a mesma enquanto distância de separação das placas é muito menor para o contorno de grão e, por consequência, a capacitância do contorno de grão é cerca de três ordens de grandeza maior que a do grão (124).

Evidentemente, o modelo considera os grãos como perfeitamente cúbicos, enquanto na realidade a estrutura apresenta irregularidades, que acarretam um desvio do comportamento de capacitor ideal, evidenciado por um achatamento nos semicírculos do gráfico de Nyquist. Para compensar esse desvio, é comum a aplicação de elementos de fase constante ao invés de capacitores ideais no ajuste do circuito equivalente. Esse elemento apresenta um comportamento de defasagem intermediário entre um resistor puro e um capacitor ideal (118,119).

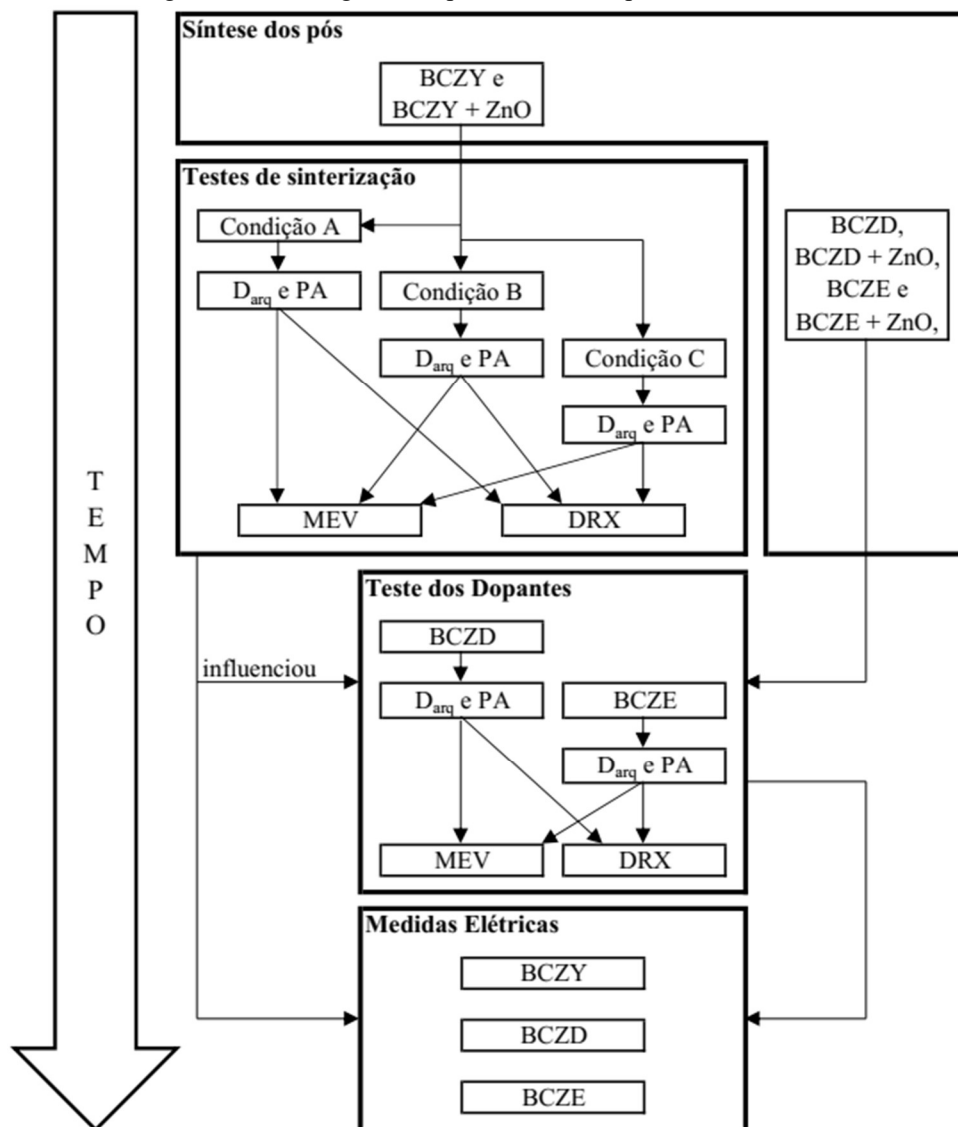
Em vista da forte influência da microestrutura nas propriedades elétricas de um material, é imprescindível a caracterização microestrutural em conjunto com a espectroscopia de impedância para garantir que o modelo de circuito equivalente ajustado seja fisicamente verossímil (118).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O experimento deste trabalho foi realizado em uma etapa de síntese das composições e três etapas de caracterização: testes de sinterização, teste dos dopantes e, por fim, medidas elétricas. Os testes de sinterização foram realizados com o BCZY, devido à maior disponibilidade dos reagentes para produção de mais pó, caso necessário, e por esse ser o dopante comumente utilizado na literatura. A síntese dos demais pós foi realizada em paralelo com os testes de sinterização, e com base nos resultados desses uma condição de sinterização foi selecionada para utilização nos testes dos dopantes. Essa condição também foi utilizada para as medidas elétricas, facilitando a comparação entre os resultados. O fluxograma da Figura 4.1 ilustra a ordem cronológica dos experimentos.

Figura 4.1 – Fluxograma do procedimento experimental realizado



Fonte: O autor.

## 4.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

### 4.2.1 Síntese dos Pós

As composições  $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Dy}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  e  $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Er}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ , foram preparadas por reação em estado sólido a partir da mistura estequiométrica dos compostos precursores (carbonato para o bário, óxido para os demais). Foi utilizada uma balança analítica para mensurar as massas necessárias para obtenção de 20 g de cada composição. Todos os reagentes utilizados nas etapas da síntese dos pós estão expostos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Reagentes utilizados na síntese dos pós

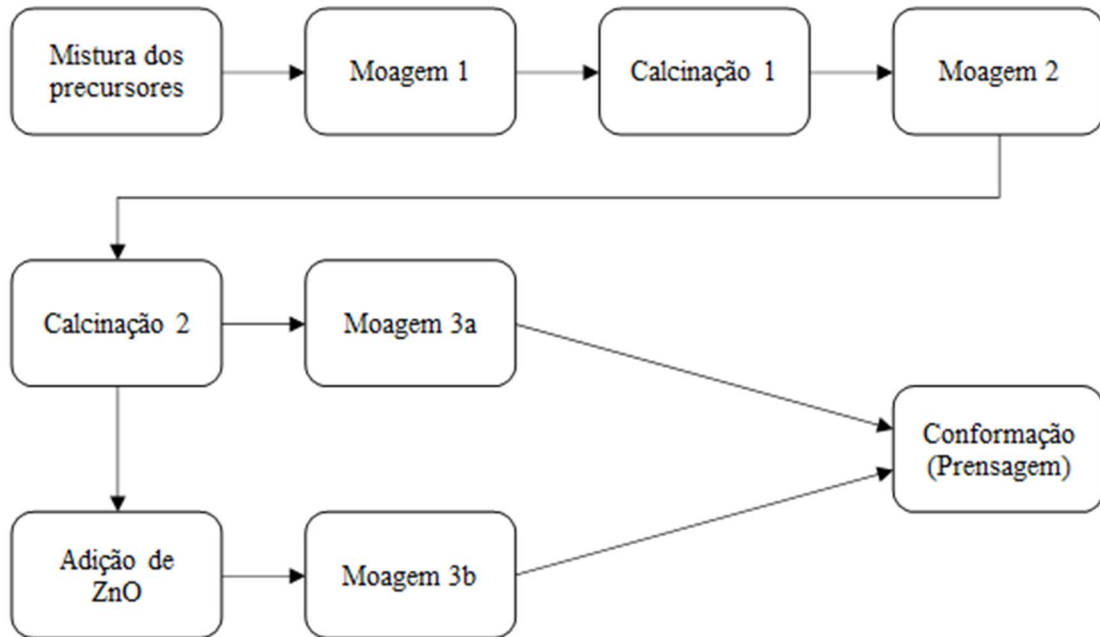
Reagente	Função	Fabricante	Pureza
<b>BaCO<sub>3</sub></b>	precursor	Sigma-Aldrich	≥99%
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	precursor	Sigma-Aldrich	não especificado
<b>CeO<sub>2</sub></b>	precursor	Sigma-Aldrich	99,90%
<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	precursor	Sigma-Aldrich	99,99%
<b>Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	precursor	Sigma-Aldrich	99,90%
<b>Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	precursor	Sigma-Aldrich	99,90%
<b>ZnO</b>	aditivo de sinterização	Sigma-Aldrich	99,90%
<b>Isopropanol</b>	meio de moagem	LabSynth	99,50%
<b>Triton X-100</b>	dispersante	Sigma-Aldrich	grau laboratorial
<b>Butvar B98 (PVB)</b>	dispersante/plastificante	Solutia Inc	não especificado

Fonte: o autor.

A mistura de óxidos foi submetida a etapas de moagem e de calcinação alternadas, conforme esquematizado pela Figura 4.2. A descrição detalhada de cada etapa será discutida posteriormente. A primeira moagem tem como objetivo homogeneizar a mistura antes do processo de calcinação que, por sua vez, foi realizado em duas etapas, com uma etapa de moagem intermediária.

Como a reação em estado sólido depende do processo de difusão, é comum que sobre material não reagido no interior das partículas de pó (125). A etapa de moagem intermediária tem como objetivo expor esse material não reagido para facilitar a consumação da reação durante a segunda etapa de calcinação. A terceira etapa de moagem, tem como objetivo reduzir e uniformizar o tamanho das partículas e dispersar o plastificante, preparando assim o pó para a conformação e posterior sinterização.

Figura 4.2 – Fluxograma das etapas de processamento para obtenção dos pós



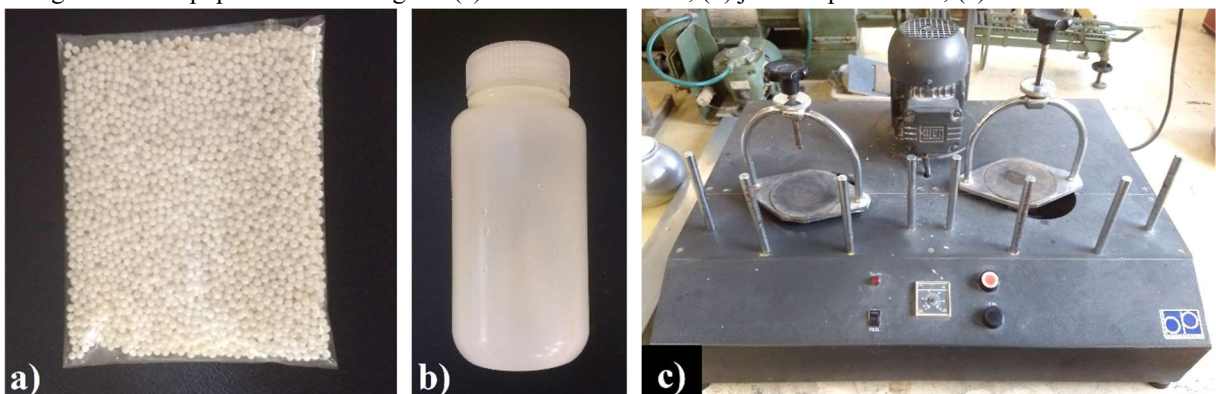
Fonte: o autor.

Para avaliação do efeito de aditivos de sinterização na densificação e no crescimento de grãos, foi adicionado 4% em mol de óxido de zinco à metade do pó obtido antes da última etapa de moagem. O óxido de Zinco foi escolhido como aditivo de sinterização devido aos excelentes resultados reportados na literatura, em combinação com o mínimo impacto nas propriedades elétricas do BCZY (58).

#### 4.2.1.1 Moagem dos Pós

Todas as etapas de moagem foram realizadas em moinho excêntrico (modelo CB2-T, fabricante BP Engenharia), por via úmida de isopropanol, em jarros de polietileno de alta densidade (Nalgene™, série 2104) e esferas de zircônia com 3,5 mm de diâmetro como meio de moagem (Figura 4.3). Cada etapa teve duração de 6 h, e foi utilizada uma proporção de 10 g de esferas por grama de material a ser moído.

Figura 4.3 – Equipamento de moagem: (a) esferas de zircônia; (b) jarro de polietileno; (c) moinho excêntrico



Fonte: o autor.



As etapas de moagem 1 e 2 utilizaram 0.5% em massa de Triton X-100 (éter de octilfenol de polietilenoglicol, surfactante não iônico) como dispersante. Já na moagem 3, foi utilizado 1% em massa de polivinil butiral (PVB), que possui função dupla de dispersante e plastificante. Após cada etapa de moagem, os pós foram secos com o auxílio de um soprador de ar quente e granulados por peneiramento com peneira mesh 80.

#### 4.2.1.2 Calcinação dos Pós

Os pós foram calcinados a uma temperatura de 1250 °C, com taxa de aquecimento de 5°C por minuto e patamar de duas horas, em cadinho de alumina. A taxa de resfriamento não foi controlada, pois o forno utilizado não possuía sistema de resfriamento. Assim o resfriamento ocorreu pela própria inercia térmica do equipamento. O gráfico da Figura 4.4 descreve o processo de calcinação. Essa temperatura foi escolhida para promover eficientemente a decomposição do carbonato de bário (126), conforme reação (4.1) :

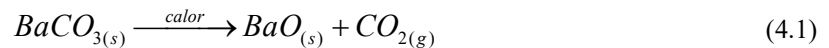
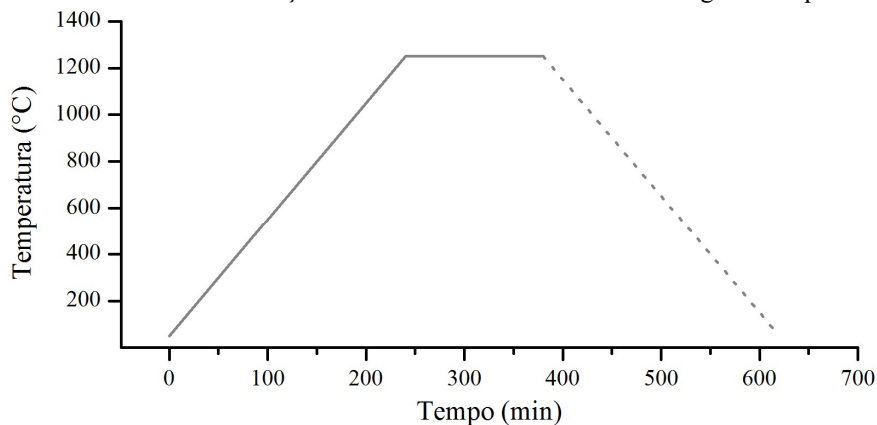


Figura 4.4 – Curva de Calcinação. Resfriamento estimado com taxa igual ao aquecimento



Fonte: o autor.

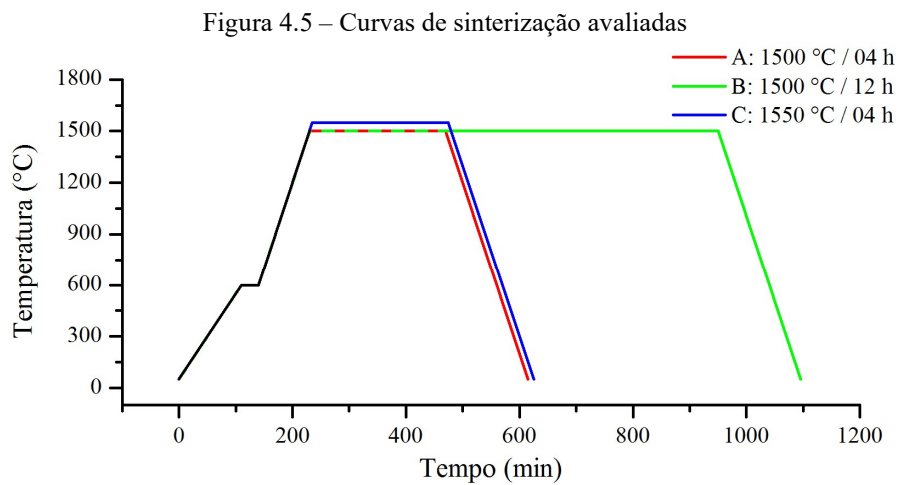
#### 4.2.2 Prensagem e Sinterização

As amostras foram conformadas por prensagem uniaxial, em um molde cilíndrico com 8 mm de diâmetro, na forma de pastilhas. A pressão utilizada foi de 200 MPa por 45 s e pré-carga de 180 MPa por 20 s. Para cada pastilha, foi utilizado cerca de 0,2 g de pó, o que resultou em pastilhas de, aproximadamente, 1 mm de espessura após a prensagem. Foram prensadas, em média, cinco pastilhas para cada condição estudada.

Foram avaliadas três condições de sinterização para se verificar o efeito do tempo e da temperatura na densificação e, especialmente, no crescimento dos grãos do BCZY27. Em todos os casos houve um patamar intermediário a 600°C com duração de 30 minutos para remoção

do PVB. Esse patamar foi alcançado a uma taxa de aquecimento de 5 °C por minuto a partir da temperatura ambiente.

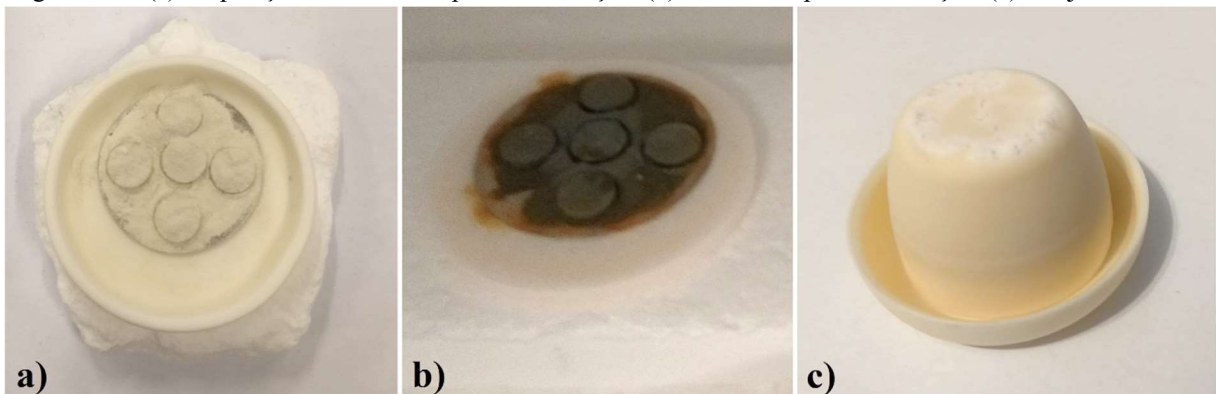
A primeira condição de sinterização que foi avaliada consistia em um patamar 4 horas a 1500°C (A), com taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C por minuto. A segunda condição (B) foi semelhante a primeira, porém o patamar a 1500°C teve duração de 12 horas. Já na terceira condição (C), o que mudou em relação a primeira foi a temperatura: foi utilizada uma temperatura de 1550°C por 4 horas. A Figura 4.5 ilustra as diferentes curvas de sinterização testadas.



Fonte: o autor.

As amostras foram dispostas em uma pequena base refratária, sobre uma folha de platina com objetivo de minimizar processos difusivos entre amostra e anteparo, com pó de sacrifício suficiente para forrar e cobrir as amostras, conforme ilustrado pela Figura 4.6. Todo o conjunto foi coberto com um cadinho refratário com o objetivo de conter a atmosfera e minimizar a evaporação de bário (Figura 4.6c).

Figura 4.6 – (a) Disposição das amostras para sinterização. (b) Amostras após sinterização. (c) Conjunto coberto



Fonte: o autor.

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

#### 4.3.1 Retração, Porosidade Aparente e Densidade

O parâmetro mais simples para se mensurar a eficácia do processo de sinterização é a retração. Neste caso, foi empregada a retração volumétrica, devido à geometria dos corpos de prova, conforme a equação (4.2):

$$R_{vol} = \frac{V_v - V_s}{V_v} \times 100 \quad (4.2)$$

Sendo:  $R_{vol}$ , o percentual de retração volumétrica;  $V_v$ , o volume verde (antes da sinterização), e  $V_s$  o volume após o processo de sinterização.

A porosidade aparente e a densidade das amostras foram medidas usando o método de imersão pelo princípio de Arquimedes, conforme norma ASTM C373 – 18, utilizado água destilada como fluido. As amostras foram saturadas por submersão em água destilada por 24 horas. Já a secagem das amostras foi realizada em estufa com temperatura constante de 95°C, pelo mesmo período.

As medidas foram realizadas em balança analítica com kit hidrostático acoplado e, com base nas medidas de massa úmida, seca e imersa, foi possível calcular a porosidade aparente e a densidade a partir das equações (4.3) e (4.4), respectivamente:

$$PA = \frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} \times 100 \quad (4.3)$$

$$D_{arq} = \frac{m_s}{m_u - m_i} \times \rho_{H_2O} \quad (4.4)$$

Nas quais  $PA$  é a porosidade aparente;  $m_u$ , a massa úmida (saturada);  $m_s$ , a massa seca;  $m_i$ , a massa imersa;  $D_{arq}$ , a densidade medida pelo princípio de Arquimedes e  $\rho_{H_2O}$ , a massa específica da água. Durante as medições, a temperatura do fluido foi monitorada com o auxílio de um termômetro, permitindo assim o emprego do valor correto para a massa específica da água, uma vez que essa é uma função da temperatura.

A partir de  $D_{arq}$  e da densidade obtida a partir do refinamento de Rietveld, foi possível calcular a densidade relativa,  $D_{rel}$ , das amostras a partir da equação (4.5). Vale ressaltar, que foi utilizada a densidade obtida pelo refinamento estrutural com melhor ajuste.

$$D_{rel} = \frac{D_{arq}}{D_{riet}} \times 100 \quad (4.5)$$

#### 4.3.2 Caracterização Microestrutural

A morfologia microestrutural das amostras foi identificada por meio de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) por emissão de campo capturadas em um microscópio modelo Mira 3, da fabricante Tescan, com sistema de microanálise por espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS – *energy dispersive x-ray spectroscopy*) acoplado. Foram o capturadas imagens das amostras em duas condições: superfície de fratura e superfície polida. Em todas as análises, utilizou-se a tensão de aceleração de 10 kV e detector de elétrons secundários para formação da imagem.

As amostras polidas foram preparadas por procedimento ceramográfico padrão, que consiste em etapas de lixamento com lixas sucessivamente mais finas e polimento com pasta diamantada em politriz rotativa. Em ordem decrescente de rugosidade, foram utilizadas as lixas d'água Mesh 120, 240, 320, 440, 600 e 1200. O polimento foi realizado em duas etapas, com pasta diamantada 1  $\mu\text{m}$  e  $\frac{1}{4}$   $\mu\text{m}$ , respectivamente. A duração de cada etapa de polimento não foi monitorada, sendo realizada por tempo suficiente para eliminação dos defeitos superficiais, com andamento do processo monitorado com auxílio de um microscópio ótico.

Após o polimento, as primeiras amostras foram submetidas a um ataque térmico com temperatura 50 °C inferior à temperatura de sinterização utilizada, com duração de 10 min, com o intuito de melhor revelar as características microestruturais. Após ser observado que esse ataque térmico foi excessivo em algumas amostras, a temperatura de ataque foi fixada em 100°C abaixo da temperatura de sinterização para as amostras posteriores. As amostras de superfície de fratura não receberão nenhuma preparação. Para evitar carregamento, as amostras foram submetidas a uma etapa de recobrimento com ouro.

Além das análises microestruturais, a morfologia dos pós após moagem também foi analisada por MEV. Para isso, uma pequena quantidade de pó foi despejada sobre um pedaço de fita condutiva de carbono. Ar comprimido foi utilizado para se remover o excesso de pó e partículas fracamente aderidas, que poderiam contaminar o sistema de vácuo do equipamento. De maneira semelhante, às demais amostras, os pós foram recobertos com uma fina camada de ouro, evitando assim o acúmulo de cargas elétricas durante a observação em MEV.

#### 4.3.3 Determinação das Fases e Estruturas

As fases formadas e suas respectivas estruturas cristalinas foram determinadas por difração de raios X (DRX) com o emprego da técnica de refinamento de Rietveld. As varreduras foram realizadas com dois difratômetros distintos: as primeiras medidas em um difratômetro Rigaku Ultima IV, pertencente ao Complexo de Laboratórios Multiusuários da UEPG (C-

Labmu – UEPG), enquanto medidas posteriores foram realizadas em um difratômetro Shimadzu XRD 6000, do Departamento de Engenharia de Materiais da mesma instituição (DEMA - UEPG). A mudança de equipamento foi necessária por causa da longa lista de espera para realização de ensaios no primeiro equipamento, sendo que o segundo equipamento estava em manutenção durante o período em que as primeiras varreduras foram feitas. Ambos os equipamentos utilizam radiação do tipo  $\text{Cu } \alpha$  ( $\lambda = 0,154059 \text{ nm}$  (127)).

Durante a síntese dos pós, uma amostra de aproximadamente 0,2 g de material foi separada após cada etapa de calcinação para análise por DRX, com o objetivo de se verificar o progresso na formação da fase desejada. Nessas amostras, foi utilizado o método de varredura contínua para coleta de dados, uma vez que essas não foram submetidas ao processo de refinamento de Rietveld. Neste caso, a análise dos difratogramas foram realizadas com auxílio do software Crystallographica Search-Match<sup>®</sup>, indexando os picos e comparando-os com os espectros dos precursores e produtos, permitindo assim a avaliação qualitativa do progresso e conclusão da reação de síntese.

Já para as amostras sinterizadas (uma por composição/condição de sinterização), foi necessária a moagem das pastilhas para a realização da difração dos pós, uma vez que o difratograma dessas foram submetidos ao processo de refinamento de Rietveld. A moagem foi realizada manualmente, com pistilo e almofariz de ágata, até a obtenção de um pó fino o suficiente para passar por uma peneira mesh 200. A varredura para essas amostras foi realizada por passos (*step scan*) com duração de 3 ou 4 segundos e distância entre passos de  $0,02^\circ$ . O refinamento de Rietveld dos difratogramas obtidos foi realizado com o auxílio do software Fullprof Suite. Os parâmetros de cada refinamento serão especificados na sessão de resultados e discussão.

#### 4.3.4 Propriedades Elétricas

A caracterização elétrica das amostras foi realizada por espectroscopia de impedância em três diferentes atmosferas:  $\text{N}_2$  seco,  $\text{N}_2$  úmido ( $\text{H}_2\text{O}$ ) e  $\text{N}_2$  umedecido com água pesada ( $\text{D}_2\text{O}$ ). A realização das medidas com água pesada, além de água comum, é uma das formas mais diretas de se identificar o fenômeno de condução protônica. Isso é possível pois a diferença de massa entre o deutério e o prótio (hidrogênio leve) tem efeito significativo na cinética das reações, inclusive nos processos da condução por íons  $\text{H}^+$ . Já o  $\text{N}_2$  foi escolhido por ser um gás inerte e o principal constituinte do ar atmosférico, utilizado como oxidante em células a combustível.

Em cada atmosfera, foram realizadas medidas a cada 50°C, variando a temperatura de 50°C até 500°C. Esse intervalo foi escolhido levando em consideração as curvas de hidratação dos ceratos e zirconatos de bário (Figura 3.11). A limitação da temperatura máxima a 500°C também reduz a contribuição da condutividade por íons O<sup>2-</sup>. A partir das medidas em diferentes temperaturas, foi possível determinar a energia de ativação do processo de condução, uma vez que a condutividade apresenta comportamento do tipo Arrhenius em função da temperatura, equação (4.6):

$$\sigma_T = \sigma_0 \exp\left[\frac{-E_a}{kT}\right] \quad (4.6)$$

Sendo  $\sigma_T$  a condutividade para a temperatura absoluta  $T$ ;  $\sigma_0$  uma constante característica do material;  $E_a$  a energia de ativação;  $k$  a constante de Boltzmann.

Para se evitar a condutividade mista por prótons e dêuterons, a ordem empregada para as medições em diferentes atmosferas foi: N<sub>2</sub> com H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> seco e N<sub>2</sub> com D<sub>2</sub>O, respectivamente. As medidas úmidas foram realizadas com um fluxo de gás de 1 ml/min, enquanto as medidas secas foram realizadas com fluxo gasoso de 50 ml/min. Antes do início das medidas úmidas, o sistema foi mantido à temperatura constante de 500°C por duas horas, com o objetivo de promover a hidratação uniforme das amostras. De forma semelhante, antes do início das medidas secas, o sistema foi mantido a uma temperatura constante de 700°C pelo mesmo período, para promover a desidratação das mesmas.

Em cada varredura de espectroscopia foram realizadas 65 medições, com frequência variando de 1 MHz até 10 Hz, sendo essas medições distribuídas de forma logarítmica pela faixa de frequência. Como estímulo, foi utilizado uma tensão alternada constante de 30 mV. Com base nisso, o sistema determinou a impedância complexa em função da frequência para cada medição.

#### 4.3.4.1 *Aparato Experimental e Preparação das Amostras*

O sistema de medidas elétricas consiste em três “módulos”: um forno com atmosfera controlada e interconexões elétricas para realização das medidas; um sistema para controle do fluxo de gás enviado para o forno, e um potenciostato operando como impedancímetro (AUTOLAB, modelo PGSTAT30), para realização das medidas. Um sensor de O<sub>2</sub> permitiu o monitoramento da atmosfera interna do forno e a vazão de gás foi controlada e monitorada por um controlador digital de fluxo. A Figura 4.7 ilustra o sistema completo.

Figura 4.7 – Sistema utilizado nas medidas elétricas



- |   |   |
|---|---|
| 1: forno                                      | 5: controlador do fluxos de gás           |
| 2: potenciostato                              | 6: controlador do forno                   |
| 3: cilindros de gás (N <sub>2</sub> )         | 7: multímetro do sensor de O <sub>2</sub> |
| 4: kitasatos p/ secagem e umidificação do gás |   |

Fonte: o autor.

A secagem do gás foi realizada em um kitasato com sílica gel, antes do gás ser enviado para o forno. De maneira semelhante, a umidificação do gás foi realizada passando-o por um kitasato com água destilada ou água pesada. Para aumentar a pressão de vapor de água no interior do kitasato, esse foi mantido a uma temperatura próxima de 80°C. O aquecimento do aparato foi realizado com uma chapa aquecedora com agitador magnético.

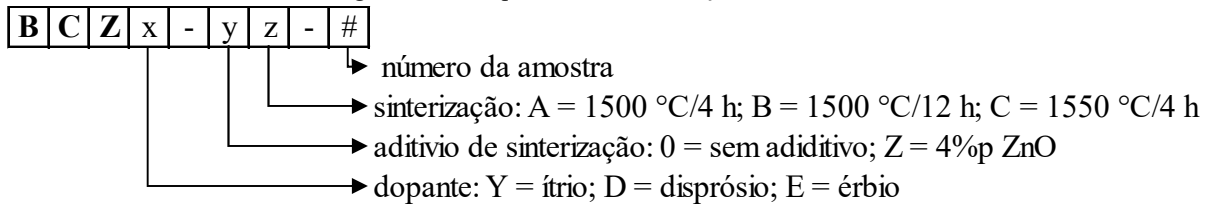
Para se certificar que a hidratação/desidratação ocorreu de maneira completa, foram realizadas diversas medições consecutivas, com intervalo de 10 minutos entre cada medição, na temperatura inicial da análise, até que não fosse observado variações significativas entre as medições.

As amostras foram preparadas com o lixamento das superfícies com lixa mesh 120, com o objetivo de se aplainar a superfície, remover contaminantes e introduzir certo nível de rugosidade para que o eletrodo aderisse a superfície. Após o lixamento, a amostra foi limpa com álcool isopropílico e o eletrodo de platina porosa foi pintado nas duas superfícies da amostra. Para promover a aderência do eletrodo, a amostra foi tratada termicamente em forno com temperatura de 1100°C por 30 minutos, com taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C por minuto.

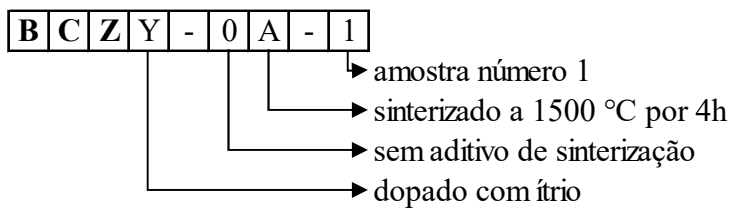
#### 4.4 IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para facilitar a identificação e organização de amostras em diferentes condições, elas foram codificadas conforme esquematização ilustrada na Figura 4.8:

Figura 4.8 – Esquema de identificação das amostras



Ex:



Fonte: o autor.

Desta forma, é possível identificar todas as características determinantes de uma amostra apenas pelo rótulo de identificação.

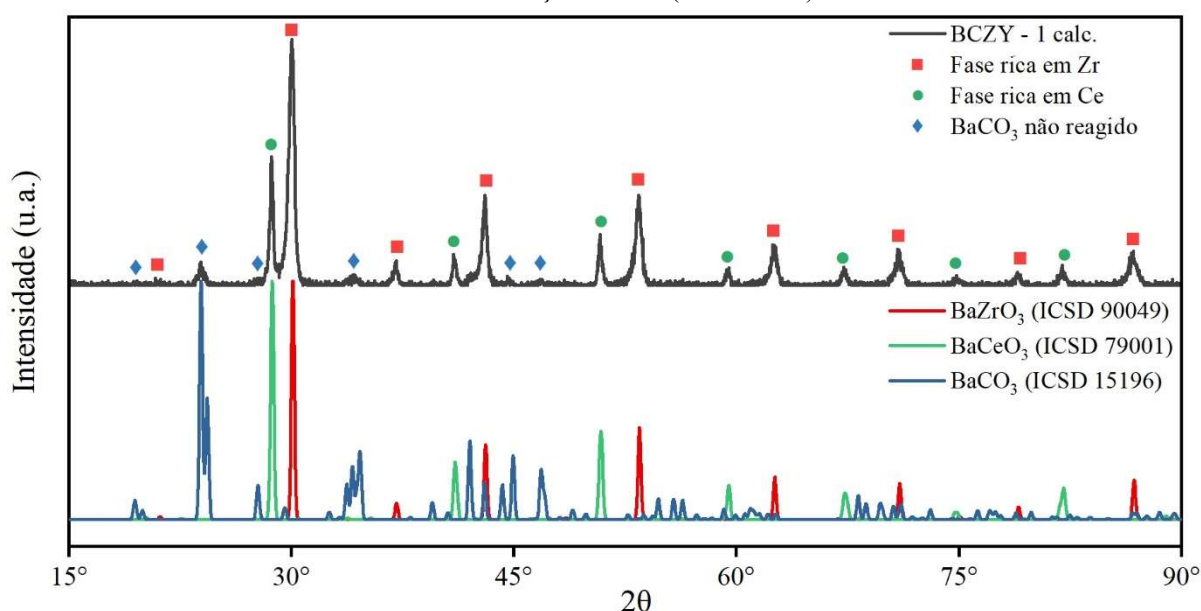


## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 SÍNTESE DOS PÓS

Analisando o espectro de difração para o BCZY após uma etapa de calcinação, é possível observar dois picos bem distintos para valores de  $2\theta$  próximos a  $30^\circ$ , sendo o primeiro com correspondente ao ângulo de, aproximadamente,  $28,6^\circ$  e o segundo correspondente a  $30^\circ$ , conforme pode ser observado na Figura 5.1, sendo esses os maiores picos do difratograma. A presença do maior pico nessa região é uma característica de estruturas do tipo perovskita, sendo esse correspondente com os planos da família  $\{110\}$  (considerando a estrutura ideal cúbica,  $Pm\bar{3}m$ ) (128,129).

Figura 5.1 – Difratograma do BCZY obtido após uma calcinação em comparação com difratogramas referenciais teóricos. Radiação: Cu  $K\alpha$  ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ )

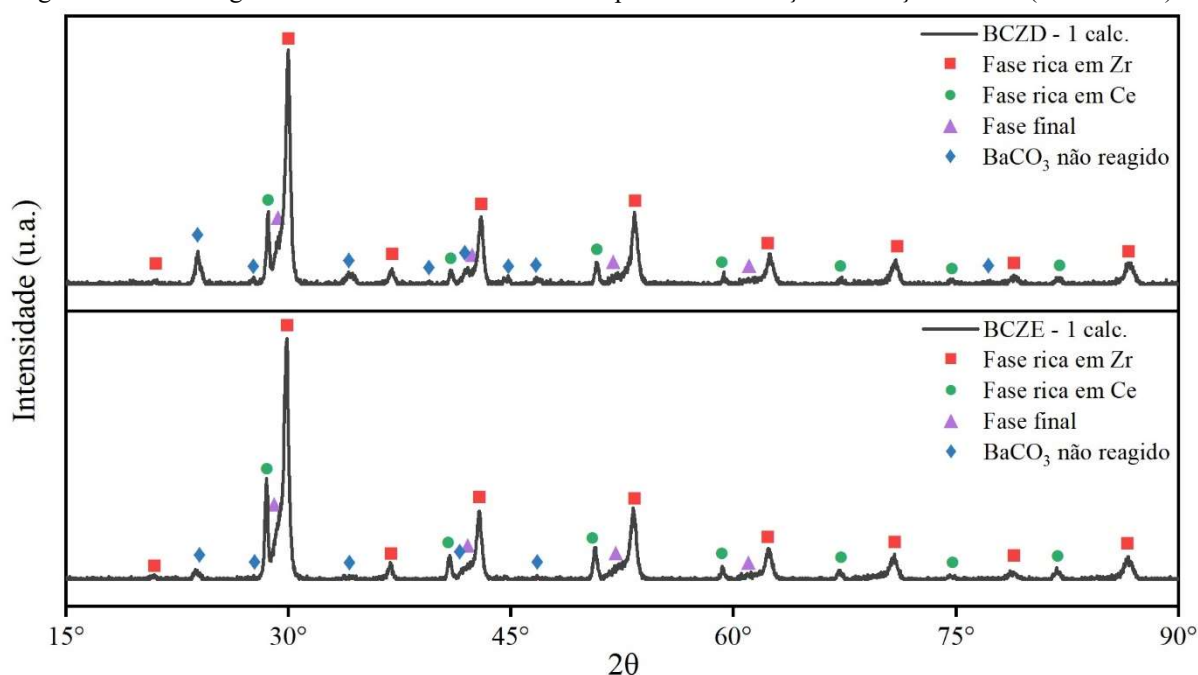


Fonte: O autor.

A separação entre os picos observada é muito grande para ser justificada por distorções em relação a estrutura ideal, sugerindo a presença de duas fases com parâmetros de rede distintos. Comparando o espectro experimental com os espectros do zirconato e cerato de bário encontrados na literatura, é inegável a correspondência dos picos, sugerindo que a reação de formação do BCZY ocorre em etapas, com a formação inicial das perovskitas simples (128,130). Não é possível determinar a distribuição do ítrio nas estruturas, ou se esse não reagiu significativamente, uma vez que a quantidade estequiométrica é pequena demais para causar distorções significativas na estrutura. O mais significativo pico para a estrutura cristalina do óxido de ítrio apresenta ângulo de, aproximadamente  $29,1^\circ$ , região encoberta pelas bases dos picos das fases predominantes (131).

Para as demais composições o resultado foi semelhante, com a presença distinta de dois picos, porém com um possível terceiro pico entre os dois, evidenciado pela elevada assimetria na base do pico maior, visível na Figura 5.2. Esse pico pode ser referente aos óxidos binários  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  (ICSD 66736) e  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (ICSD 39185) ou a um óxido composto intermediário, possivelmente precursor da fase final. Fica evidente que a duração dessa etapa de calcinação não foi suficiente para promover a formação das composições desejadas. Em todos os casos, a presença de material não reagido é demonstrada pela presença dos picos característicos do carbonato de bário ( $\text{BaCO}_3$ ) nos difratogramas.

Figura 5.2 – Difratogramas do BCZD e BCZE obtidos após uma calcinação. Radiação:  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ )

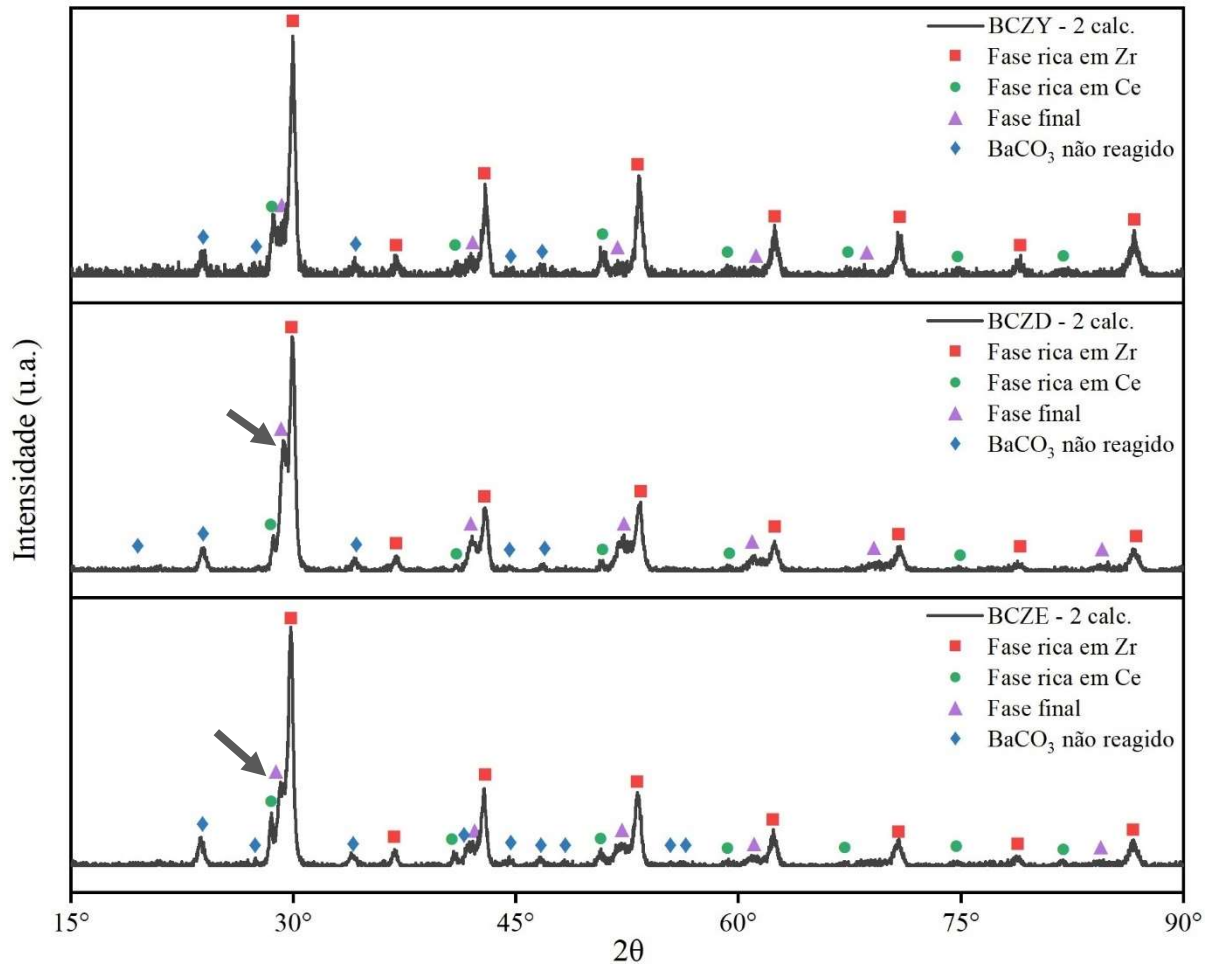


Fonte: O autor.

Após a segunda calcinação, é possível observar um progresso na reação para os três casos, mas o processo de reação ainda está longe de estar concluído. Sawant et al. observaram em seu trabalho que, mesmo após um processo de calcinação por 24 horas as  $1200^\circ\text{C}$ , não foi possível a obtenção de um pó monofásico para composições com zircônio e cério (98).

A Figura 5.3 compara as três composições, sendo que o BCZY apresentou menor progresso aparente enquanto o BCZD apresenta o maior. No difratograma do BCZD o pico referente à composição rica em Ce ( $2\theta \approx 28,6^\circ$ ) é muito menos proeminente que nos outros dois casos. Um pico intermediário é claramente visível para o BCZD e para o BCZE ( $2\theta \approx 29,3^\circ$  e  $29,12^\circ$ , respectivamente, indicados por uma seta). Esse pico também se faz presente no espectro do BCZY, embora que de forma menos definida.

Figura 5.3 – Difratogramas para as três composições após a segunda calcinação. Setas indicando pico característico da fase final. Radiação: Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ )

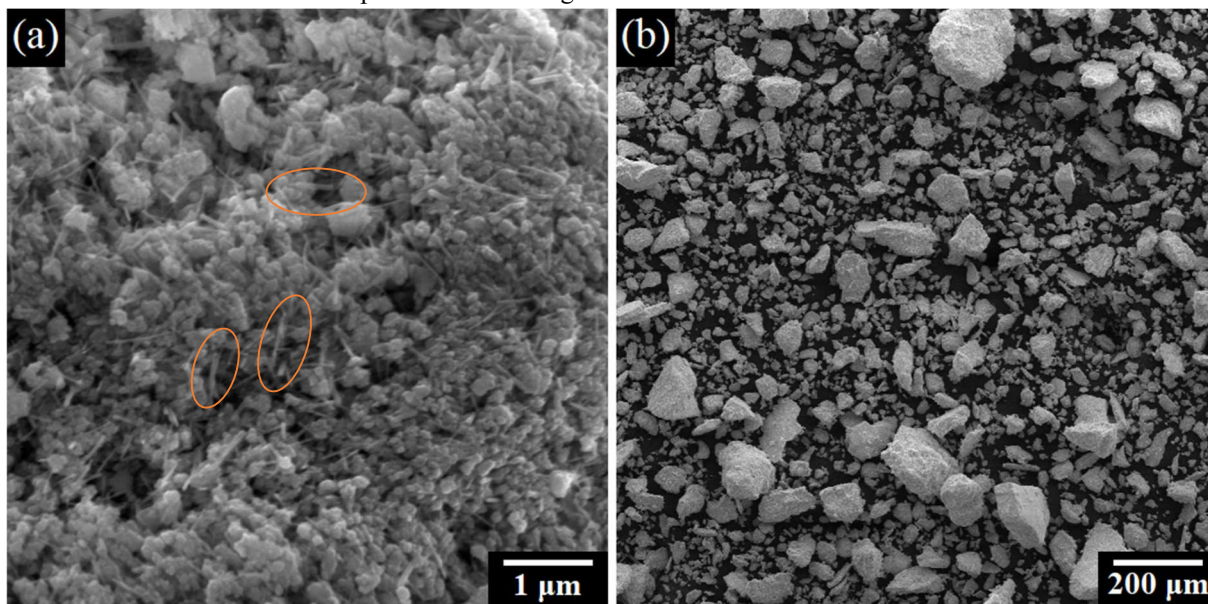


Fonte: o autor.

Com base nesses resultados, pode-se concluir que as duas etapas de calcinação empregadas não são o suficiente para a formação de um pó monofásico. Isso não é necessariamente ruim. Diversos trabalhos apontam que o processo de sinterização reativa, que combina a formação da fase desejada e a sinterização em si em uma etapa, reduz custos e pode promover a densificação com temperaturas menores do que as utilizadas no processo de sinterização convencional (132–134).

Em relação as características microestruturais, os pós obtidos após a moagem final apresentaram partículas submicrométricas homogêneas, conforme pode ser observado na Figura 5.4a. É essencial a obtenção de pós finos, uma vez que a elevada energia superficial das partículas finas maximiza a força motriz do processo de sinterização, já que é notória a refratariedade dos compostos de zircônio, dificultando consideravelmente a obtenção de corpos de prova com baixa porosidade (132). Também é possível observar que o plastificante PVB (partículas de morfologia acicular) foi disperso de forma homogênea com sucesso no processo de moagem.

Figura 5.4 – Microscopia eletrônica de varredura do pó de BCZY obtido após terceira moagem: (a) morfologia das partículas de pó, com destaque para as partículas aciculares de PVB; (b) morfologia dos grânulos após peneiramento. Imagens de elétrons secundários



Fonte: O autor.

Já na Figura 5.4b, é possível observar os grânulos formados pelo processo de peneiramento após a moagem. A ampla distribuição de tamanho de partícula observada é ideal para a compactação do pó durante a prensagem, pois permite que os grânulos menores preencham os espaços entre os grânulos maiores (125). Como se trata de grânulos (aglomerados fracos propositalmente formados para facilitar o manuseio e processamento) e não de partículas primárias, essa ampla distribuição não acarreta uma microestrutura heterogênea, o que seria extremamente indesejável, já que os grânulos são, idealmente, destruídos durante o processo de prensagem.

## 5.2 TESTES DE SINTERIZAÇÃO

A primeira informação obtida após os processos de sinterização é a retração, sendo que esse parâmetro, é a primeira evidência de sinterização foi eficaz na consolidação de todos os corpos de prova de BCZY, para todas as condições. O menor valor observado foi 33% de retração para o corpo de prova BCZY-A0-3, enquanto o BCZY-CZ-3 apresentou maior retração, de 48%. Os valores individuais para a retração, bem como a média e o desvio padrão, estão expostos nas tabelas individuais de cada condição de sinterização.

Considerando partículas primárias esféricas, o maior valor de empacotamento fisicamente esperado é de, aproximadamente 64%, porém, ao se considerar a variação geométrica, presença de agregados, a técnica de conformação utilizada, e outros fatores experimentais, esse valor tende a ser consideravelmente menor (125). Outros fatores como

transformações de fases, eliminação do ligante e de CO<sub>2</sub> pela decomposição do carbonato de bário podem afetar consideravelmente a retração, assim, embora este parâmetro seja um indicador da eficácia do processo de sinterização, há muitas variáveis para além da ocorrência de densificação que afetam a retração para se considerar uma correlação direta entre esses parâmetros.

Como parâmetro geral, pode-se considerar um corpo de prova como denso se sua densidade relativa alcançar pelo menos 95% do valor teórico, embora Tong *et al.* consideram valores superiores a 93% como o mínimo necessário para a maioria das aplicações (135,136). A porosidade aparente é outro importante indicador, pois essa mede a porosidade aberta da amostra, de forma que elevados valores de PA podem indicar descontinuidade na amostra, comprometendo a impermeabilidade.

Para a primeira condição de sinterização (A: T = 1500°C, t = 4 h), a Tabela 5.1 sumariza os valores de retração, porosidade aparente e a densidade obtida pelo princípio de Arquimedes. As amostras sinterizadas sem adição de ZnO não alcançaram densificação suficiente para a aplicação como eletrólitos, porém, quando comparado com resultados encontrados na literatura, é visível que a rota de processamento melhorou consideravelmente a sinterabilidade, especialmente considerando a baixa temperatura e o curto tempo de sinterização (para zirconatos) empregado.

Já as amostras com ZnO apresentaram significativa melhora na densificação, comprovando a eficácia desse óxido como aditivo de sinterização.

Tabela 5.1 – Retração volumétrica, densidade e porosidade aparente dos corpos de prova de BCZY sinterizados a 1500°C por 4 horas

	<b>R<sub>vol</sub></b>	<b>D<sub>arq</sub> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>D<sub>rel</sub></b>	<b>PA</b>
<b>BCZY-A0</b>	35 ± 2%	5,37 ± 0,02	87,6 ± 0,3%	8,9 ± 0,9%
<b>BCZY-AZ</b>	45 ± 1%	6,15 ± 0,07	100 ± 1%	0,6 ± 0,5%

Fonte: o autor.

As amostras sem adição de ZnO sinterizadas por 12 horas apresentaram um pequeno aumento (embora insuficiente) na densidade relativa, alcançando um valor médio de 91,8%, conforme observado na Tabela 5.2. Esse longo período de sinterização além de elevar o custo de processamento, pode acarretar significativa evaporação de bário da rede, afetando a estequiometria da fase e, se a perda de Ba for suficientemente alta, causar a segregação de óxido de ítrio para os contornos de grão, consequentemente reduzindo a condutividade protônica (137,138). Desta forma, não é possível justificar o aumento no tempo de sinterização.

Tabela 5.2 – Retração volumétrica, densidade e porosidade aparente dos corpos de prova de BCZY sinterizados a 1500°C por 12 horas

	<b>R<sub>vol</sub></b>	<b>D<sub>arq</sub> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>D<sub>rel</sub></b>	<b>PA</b>
<b>BCZY-B0</b>	36 ± 1%	5,6 ± 0,1	92 ± 2%	3,8 ± 0,8%
<b>BCZY-BZ</b>	44%	5,96 ± 0,08	97 ± 1%	0,3 ± 0,7%

Fonte: o autor.

Finalmente, para as amostras sinterizadas a uma temperatura de 1550°C por 4 horas, a densidade relativa alcançou um valor médio de 92%, conforme exposto na Tabela 5.3. Assim, as condições B e C apresentaram efeito equivalente na densidade relativa das amostras, embora a dispersão de valores seja ligeiramente maior nas amostras submetidas a condição C de sinterização. Como a amostragem é pequena, não é possível afirmar que essa diferença na dispersão de valores sempre ocorrerá.

Tabela 5.3 – Retração volumétrica, densidade e porosidade aparente dos corpos de prova de BCZY sinterizados a 1550°C por 4 horas

	<b>R<sub>vol</sub></b>	<b>D<sub>arq</sub> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>D<sub>rel</sub></b>	<b>PA</b>
<b>BCZY-C0</b>	39 ± 2%	5,6 ± 0,2	92 ± 3%	7 ± 2%
<b>BCZY-CZ</b>	45 ± 2%	6,1 ± 0,1	99 ± 2%	0,3 ± 0,3%

Fonte: O autor.

Considerando a porosidade aparente, o valor médio encontrado nas amostras C é de 6,7%, ou seja, um valor intermediário entre as amostras A e B, demonstrando que, embora os conceitos de porosidade aparente e densidade relativa sejam correlacionados, esses não são equivalentes. De forma semelhante à condição B, os benefícios do acréscimo na temperatura são insuficientes para justificar o aumento no custo energético dessa etapa de processamento.

Ao se comparar as amostras com ZnO, todas as três condições alcançaram com êxito a densidade relativa necessária para aplicação como eletrólitos. O menor valor foi encontrado nas amostras sinterizadas por 12 horas, porém, ao se considerar os desvios padrões e o número reduzido de amostras, pode-se considerar os três resultados como equivalentes. Assim, novamente não é possível justificar o aumento de custo associado às condições B e C de sinterização apenas considerando porosidade aparente e densidade relativa.

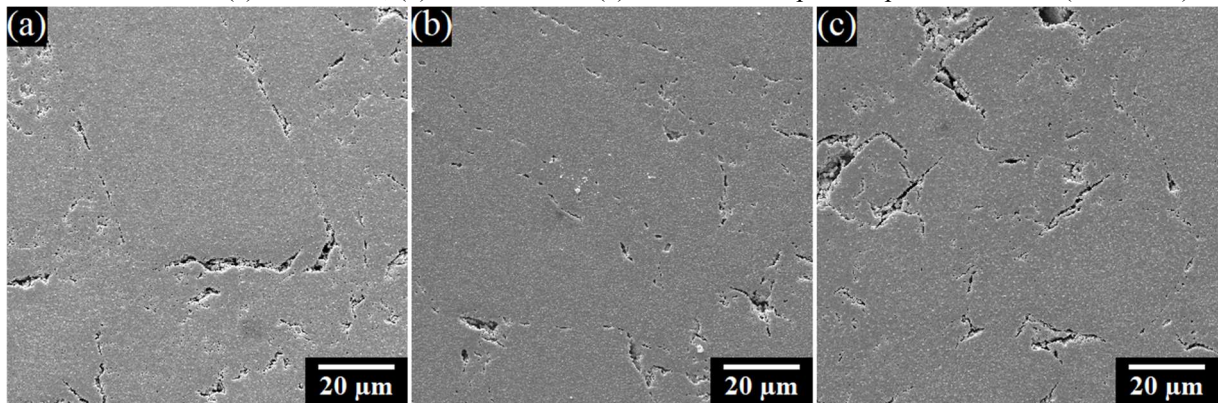
### 5.2.1 Análise Microestrutural

Além do efeito na densidade e porosidade, é imprescindível avaliar o efeito das diferentes condições de sinterização na microestrutura das amostras, uma vez que as propriedades elétricas são fortemente influenciadas por aspectos microestruturais. No caso dos zirconatos de bário, é conhecimento comum que a condutividade dos contornos de grão é significativamente menor que a condutividade volumétrica (51,133). Assim, é possível

justificar a utilização das condições B e C de sinterização se essas promoverem o crescimento dos grãos e, por consequência, a redução na área total de contorno de grão das amostras.

Observando as microestruturas das amostras sem ZnO com baixa magnificação, Figura 5.5, é possível verificar a presença de porosidade originada por falhas no processo de conformação (125,139). Esse poros parece estar concentrados nos contornos dos maiores grânulos, o que aponta para uma dificuldade no preenchimento desses espaços durante a etapa de prensagem, provavelmente a ocorrência de *bridging* entre os grânulos (139).

Figura 5.5 – Microestrutura de baixa magnificação, apresentando defeitos de compactação nas amostras de BCZY sem ZnO: (a) 1500°C/4 h, (b) 1500°C/12 h e (c) 1550°C/4 h. Superfície polida e atacada ( $T_{\text{sint}} -50^{\circ}\text{C}$ )

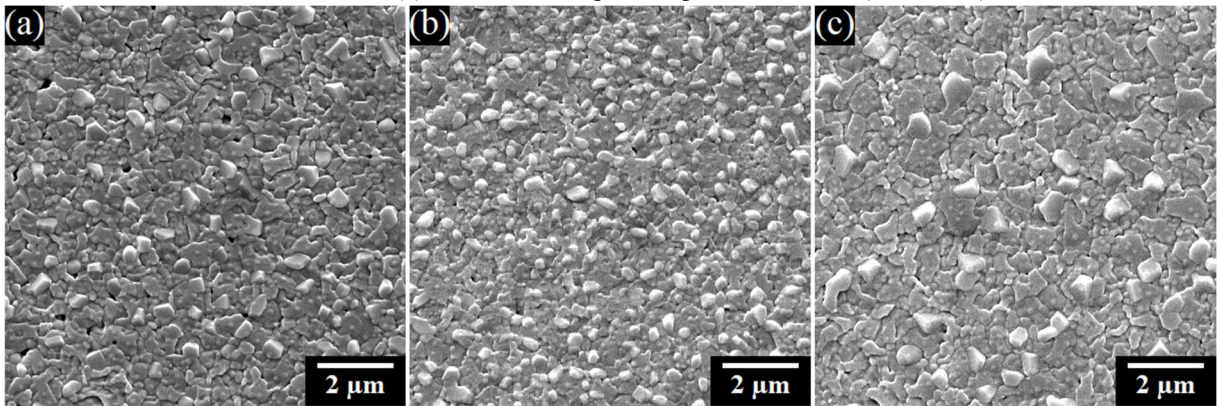


Fonte: o autor.

Esse fenômeno ocorre quando agregados fortes (ou seja, que não podem ser destruídos mecanicamente) bloqueiam fisicamente o acesso a essas áreas, impedindo o preenchimento. Isso significa que a etapa de prensagem uniaxial não foi capaz de destruir os grânulos. Outros fatores que podem ter contribuído para a presença dessas porosidades seriam uma distribuição de tamanho de grânulos inadequada ou a presença de deformações no molde.

Comparando as regiões entre esses defeitos, a presença de porosidade cai drasticamente para as três condições de sinterização (Figura 5.6). Assim, é provável que se for possível reduzir esses defeitos, todas as amostras alcançarão valores dentro do aceitável tanto para a densidade relativa, quanto para a porosidade aparente. Nota-se também que houve pequeno crescimento de grão na condição C, em comparação com as outras.

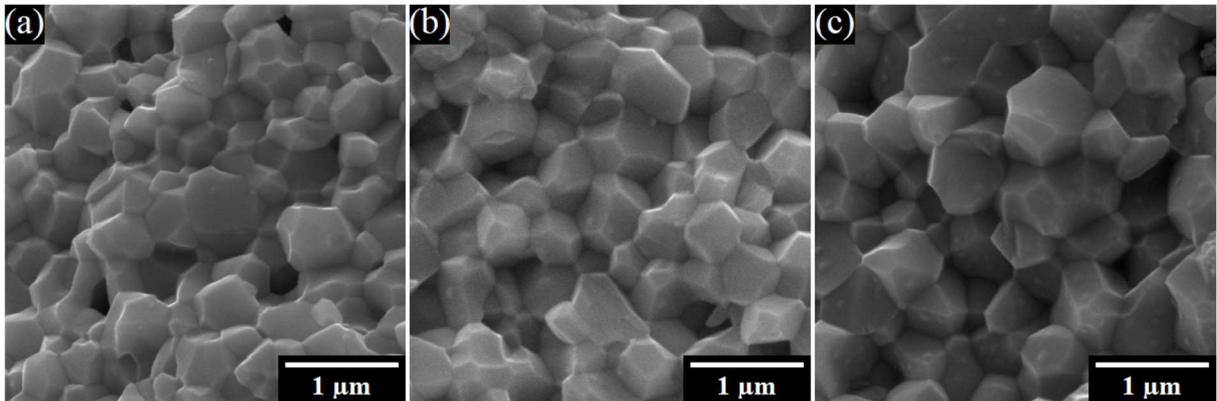
Figura 5.6 – Microestrutura densificada das amostras sinterizadas sem adição de ZnO: (a) 1500°C/4 h, (b) 1500°C/12 h e (c) 1550°C/4 h. Superfície polida e atacada ( $T_{\text{sint}} - 50^{\circ}\text{C}$ )



Fonte: o autor.

As imagens de superfície de fratura da Figura 5.7 revelam uma morfologia de grãos equiaxiais com geometria típica de tetracaidecaedro, indicativa de estágios finais do processo de sinterização (139). Assim, a força motriz para que os grãos continuem crescendo é baixa, o que é sustentado pela semelhança entre as microestruturas das condições A e B.

Figura 5.7 – Microestrutura da superfície de fratura das amostras sinterizadas sem adição de ZnO demonstrando a morfologia equiaxial dos grãos. Condições de sinterização A, B e C, respectivamente

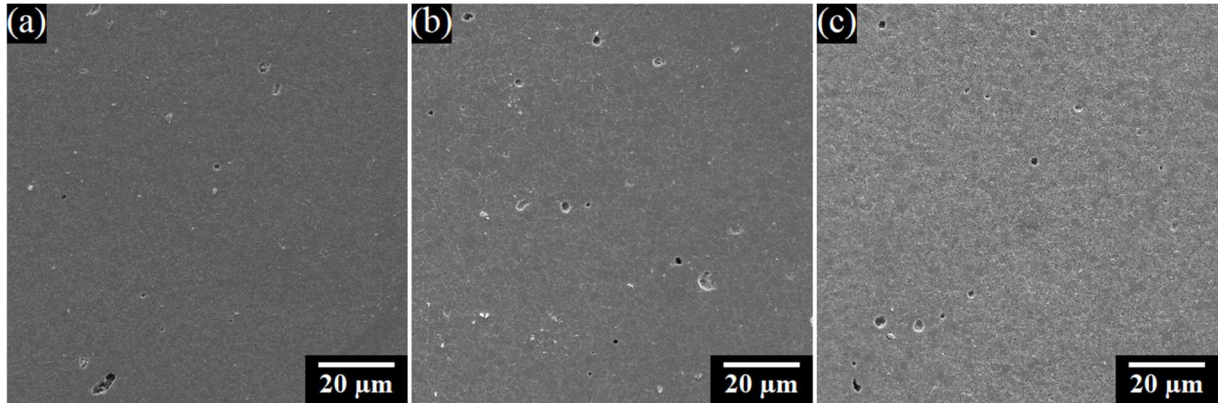


Fonte: o autor.

Já para as amostras com ZnO, os defeitos de compactação foram majoritariamente eliminados durante o processo de sinterização, conforme pode ser constatado na Figura 5.8. O processo de síntese e conformação foi idêntico para todas as amostras, inclusive com a utilização do mesmo molde para compactação. Desta forma, as diferenças morfológicas podem ser associadas com a presença de ZnO, cujo efeito como aditivo de sinterização foi suficiente para promover a eliminação das porosidades irregulares, restando apenas uma pequena quantidade de poros esféricos, os quais são geometricamente estáveis e difíceis de serem eliminados completamente (139).



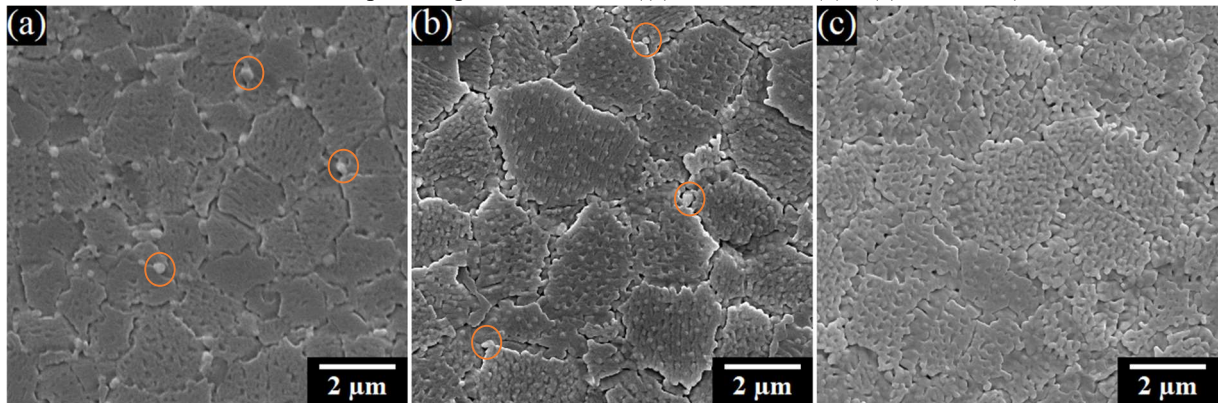
Figura 5.8 – Microestrutura de baixa magnificação da Superfície polida e atacada ( $T_{\text{sint.}} - 50^{\circ}\text{C}$ ) revelando a ausência de defeitos de compactação nas amostras sinterizadas com adição de ZnO: (a)  $1500^{\circ}\text{C}/4\text{ h}$ , (b)  $1500^{\circ}\text{C}/12\text{ h}$  e (c)  $1550^{\circ}\text{C}/4\text{ h}$



Fonte: o autor.

As imagens da Figura 5.9 revelam considerável crescimento de grão em comparação com Figura 5.6. É possível notar um aumento em, aproximadamente, uma ordem de grandeza no tamanho dos grãos para as amostras com adição de ZnO. Também é possível observar a presença grãos menores nas regiões de contorno de grão das Figura 5.9a e b, em destaque. Não é possível distinguir esses grãos na Figura 5.9c, pois o ataque térmico nessa amostra foi muito severo, mas é possível que esses também estejam presentes.

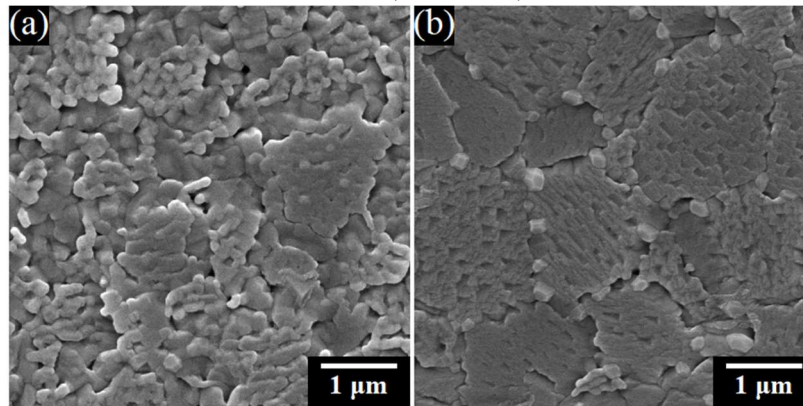
Figura 5.9 – Microestrutura de amostras de BCZY revelando o crescimento dos grãos proporcionado pela adição de ZnO, com destaque para grãos menores presentes nos contornos: (a)  $1500^{\circ}\text{C}/4\text{ h}$ , (b)  $1500^{\circ}\text{C}/12\text{ h}$  e (c)  $1550^{\circ}\text{C}/4\text{ h}$ . Superfície polida e atacada ((a)  $T_{\text{sint.}} - 100^{\circ}\text{C}$ ; (b) e (c)  $T_{\text{sint.}} - 50^{\circ}\text{C}$ )



Fonte: o autor.

Inicialmente, a amostra da condição A de sinterização também tinha apresentado morfologia semelhante a Figura 5.9c. Para verificar se tal morfologia era consequência de um ataque térmico excessivo, uma nova amostra da condição A foi submetida a um ataque térmico com temperatura menor ( $T_{\text{sint.}} - 100^{\circ}\text{C}$  ao invés de  $T_{\text{sint.}} - 50^{\circ}\text{C}$ ), originando a Figura 5.9a. A Figura 5.10 permite comparar o efeito dos 2 ataques térmicos.

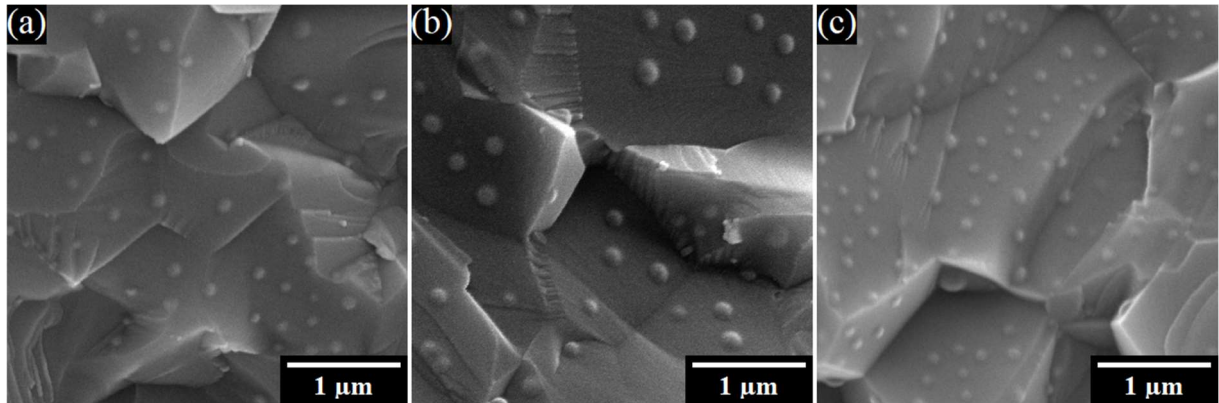
Figura 5.10 – Microestruturas do BCZY AZ comparando os ataques térmicos a (a) 1450°C ( $T_{\text{sint.}}-50^{\circ}\text{C}$ ) e (b) 1400°C ( $T_{\text{sint.}}-100^{\circ}\text{C}$ )



Fonte: o autor.

Pelas imagens de superfície de fratura da Figura 5.11 é ainda mais evidente o efeito positivo do ZnO no crescimento dos grãos. Outro fator a se considerar é a presença de fratura transgranular nas amostras com zinco, em contraste com as amostras sem o aditivo, que fraturam de forma intergranular. Além de ser um efeito próprio do crescimento dos grãos, essa mudança pode indicar uma melhoria na interface entre os grãos (140) e, possivelmente, uma melhoria nas propriedades elétricas em relação as amostras sem ZnO.

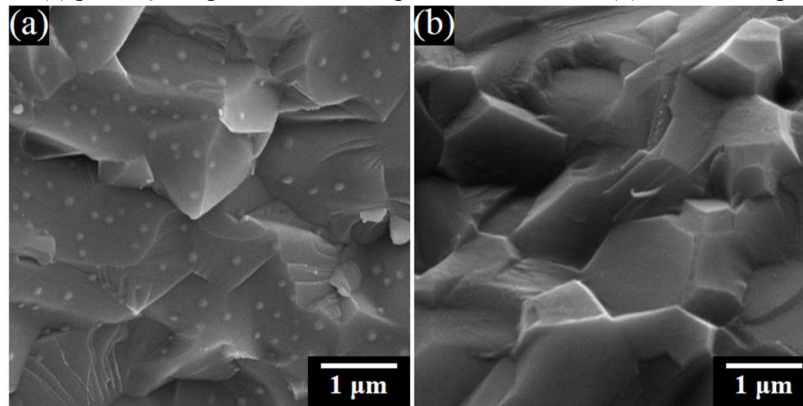
Figura 5.11 – Microestrutura da superfície de fratura das amostras com adição de ZnO: (a) 1500°C/4 h, (b) 1500°C/12 h e (c) 1550°C/4 h



Fonte: o autor

É possível observar pequenas protuberâncias esféricas nas imagens de microscopia eletrônica, especialmente nas superfícies de fratura com ZnO. Inicialmente suspeitou-se que fosse alguma fase dispersa no material, o que foi rapidamente descartado com a realização de uma segunda análise microestrutural. Nesta segunda análise não houve sequer vestígio das protuberâncias, conforme pode ser visualizado na Figura 5.12. Por esse motivo, esse fenômeno foi atribuído a etapa de preparo das amostras para realização das microscopias.

Figura 5.12 – Microestruturas da mesma amostra de BCZY AZ capturadas em diferentes análises de microscopia de varredura: (a) presença de protuberâncias superficiais esféricas; (b) ausência de protuberâncias

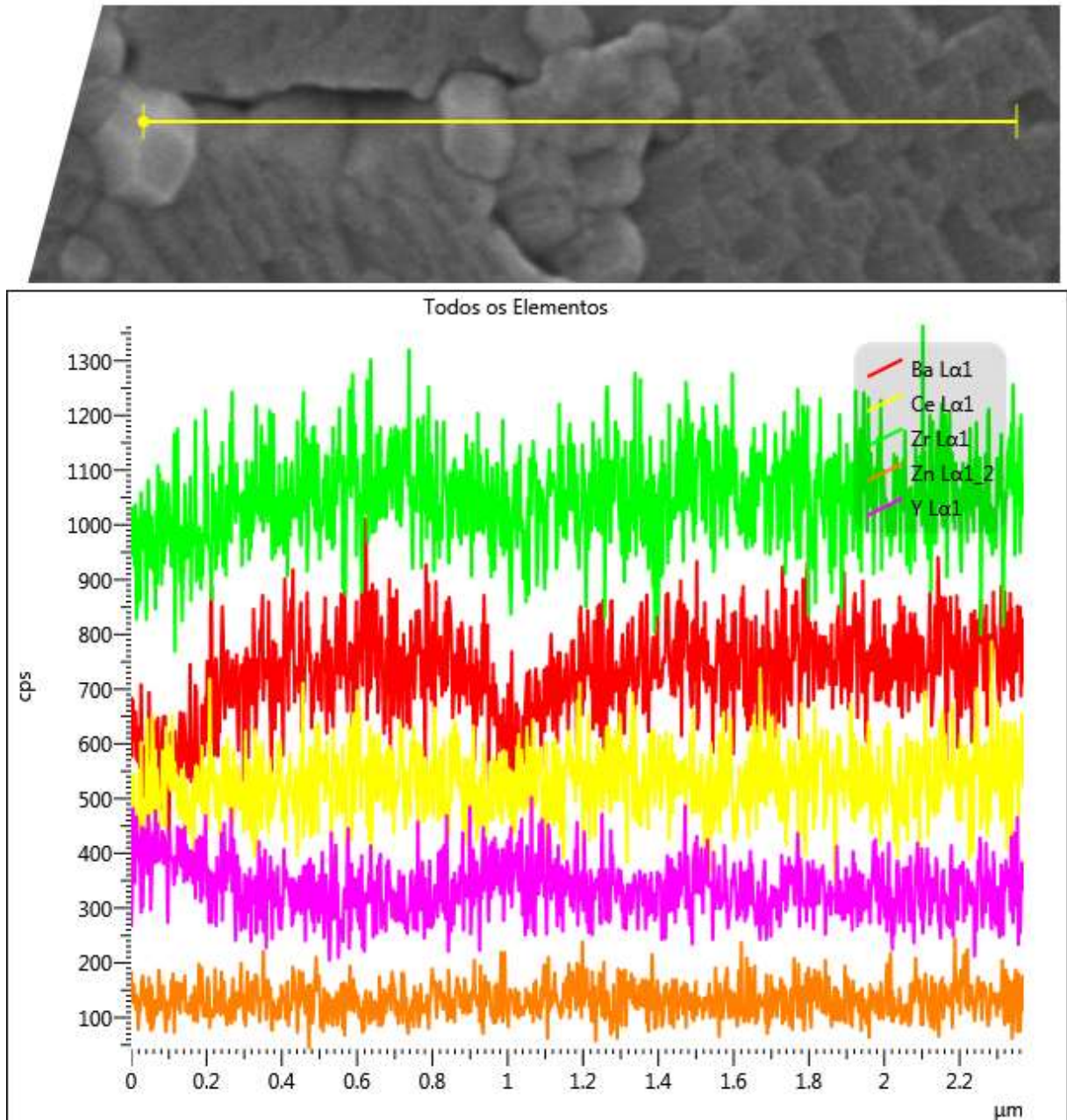


Fonte: o autor.

As imagens de microscopia eletrônica revelam a eficácia do ZnO como auxiliar de sinterização, melhorando a densificação e ainda promovendo o crescimento dos grãos, enquanto os acréscimos na temperatura e tempo de sinterização se mostraram pouco efetivos. Também é possível observar que mesmo para as amostras sem adição de ZnO, pode ser possível a obtenção de corpos de prova densos, se ajustes nas etapas de granulação e compactação forem realizadas, de maneira a promover melhor compactação dos pós durante a etapa de conformação.

Além da análise microestrutural, foi realizada microanálise por EDS na amostra sem ZnO da condição A de sinterização (Figura 5.9a) com o objetivo de verificar a composição dos grãos menores presentes nos contornos da fase principal. Para isso, foi realizado uma varredura em linha com origem em um desses grãos, conforme pode ser observado na Figura 5.13. A partir da análise é possível verificar que nesses grãos, a concentração de bário cai drasticamente, com queda considerável também na concentração de zircônio, enquanto a concentração de ítrio aumenta. Essas variações de concentração podem indicar a presença de óxido de ítrio dopado com cério  $Y_{1-x}Ce_xO_{1,5}$  ( $1a\bar{3}$ ), consequência da perda de bário por evaporação (133,141). Apenas por EDS, não é possível determinar se esse processo ocorreu durante a sinterização, ou durante o ataque térmico. Se for o primeiro caso, a presença de picos característicos da fase poderá ser observada nos difratogramas das análises de raios-X, caso contrário, esses grãos provavelmente precipitaram na superfície durante o ataque térmico.

Figura 5.13 – Microanálise por EDS com varredura em linha na amostra sinterizada com adição de ZnO, sinterizada a 1500°C por 4 horas

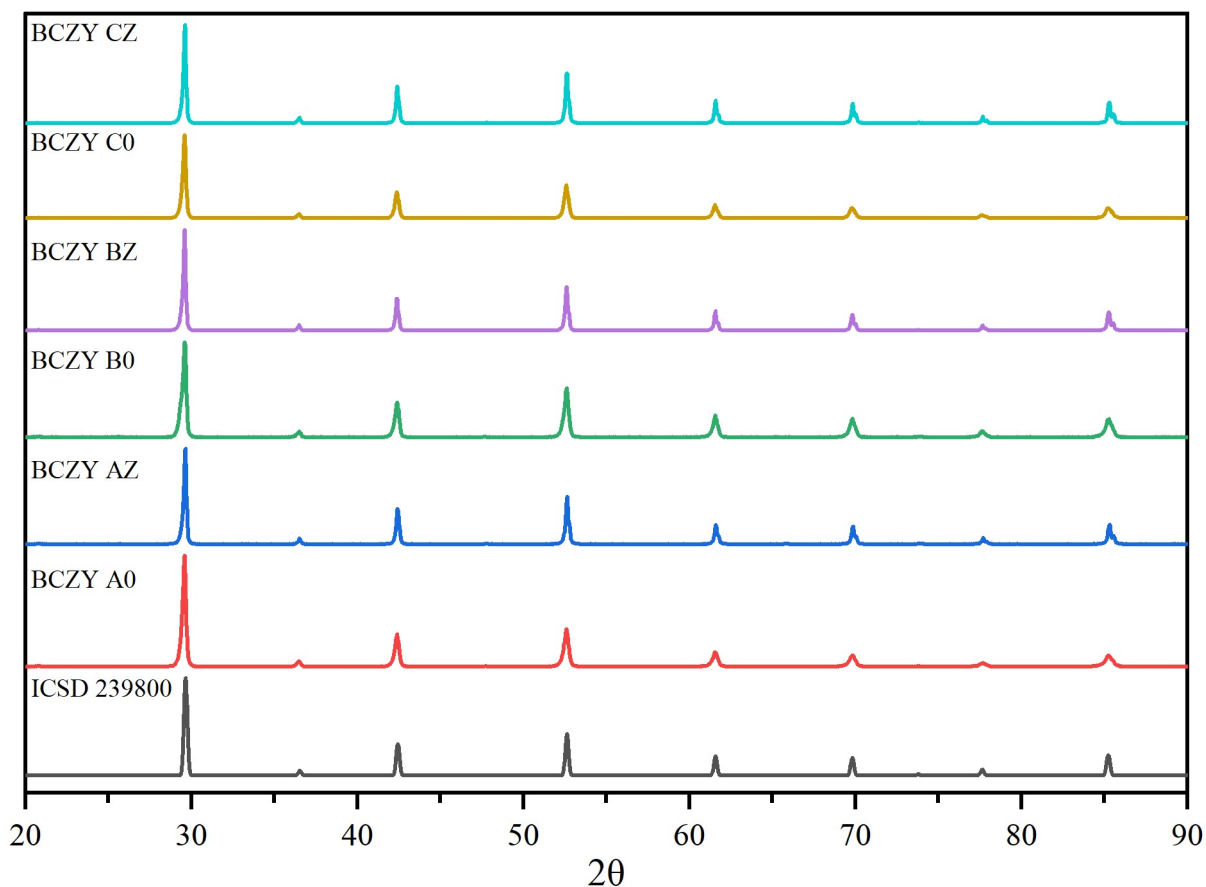


Fonte: o autor.

### 5.2.2 Determinação e Refinamento Estrutural

Para verificar a formação da fase desejada, os difratogramas de cada uma das condições acima foram comparados com o difratograma teórico da fase estável do BCZY27 à temperatura ambiente (romboédrica,  $R\bar{3}c$ , ICSD 239800) (142). A Figura 5.14 permite a comparação direta entre os difratogramas e revela que para todas as condições promoveram a formação da fase desejada, uma vez que não há nenhuma discrepância entre espectros experimentais e o teórico.

Figura 5.14 – Comparação entre difratogramas obtidos para as amostras de BCZY



Fonte: o autor.

Nenhum dos espectros apresenta evidências da presença de fases secundárias, como, por exemplo, precursores não reagidos ou óxido de ítrio oriundo do processo de evaporação de bário. Isso sugere que as partículas ricas em ítrio observadas na análise de EDS são, provavelmente, originárias do ataque térmico e não da sinterização, o que faz sentido ao se considerar que a sinterização foi realizada com utilização de pó de sacrifício e com a atmosfera contida (Figura 4.6), enquanto o ataque térmico foi realizado, propositalmente, com a amostra exposta a atmosfera do forno.

Também não foi possível encontrar vestígios de fases incorporando o ZnO. De acordo com o trabalho Wang *et al.*, picos de difração característicos de fases contendo ZnO começam a ser observados com adições de, pelo menos 14% em mol desse óxido, muito maior do que a proporção utilizada nesse trabalho (143). De acordo com Wang *et al.*, isso ocorre devido a formação de um eutético de baixa temperatura de fusão (1098,7°C) entre os óxidos de Zinco e Bário, facilitando a eliminação desses elementos por evaporação durante a sinterização. Esse eutético também seria o responsável pelo efeito do ZnO na densificação e crescimento dos grãos

(58,108,143). Qualquer remanescente de ZnO pode ser incorporado na estrutura de perovskita, tornando ainda mais difícil sua detecção por meios cristalográficos (87,108).

Embora os espectros de difração experimentais sejam muito próximos ao teórico, não se pode concluir que as estruturas cristalinas obtidas experimentalmente sejam as mesmas. É consenso que a estrutura à temperatura ambiente para o BCZY27 é a romboédrica  $R\bar{3}c$ , porém variações na composição e na rota de processamento podem introduzir distorções na rede, alterando a estrutura (95,142). Em geral, essas distorções são pequenas a ponto de tornar-se indistinguível uma estrutura da outra pelo espectro de raios-X, e em muitos trabalhos a estrutura dos óxidos do sistema BC-BZ é descrita simplesmente como pseudocúbica (58,95).

Utilizando o método de refinamento de Rietveld, foram refinadas estruturas do tipo  $R\bar{3}c$  (estável a temperatura ambiente) e  $Pm\bar{3}m$  (cúbica, estrutura ideal de perovskita) para todas as condições sinterizadas. De uma forma geral, a qualidade de ajuste alcançada para ambas as estruturas ficou muito próxima em todos os casos. Apenas o BCZY AZ apresentou uma diferença superior a 10% entre os ajustes. Os resultados dos refinamentos estão expostos na Tabela 5.4.

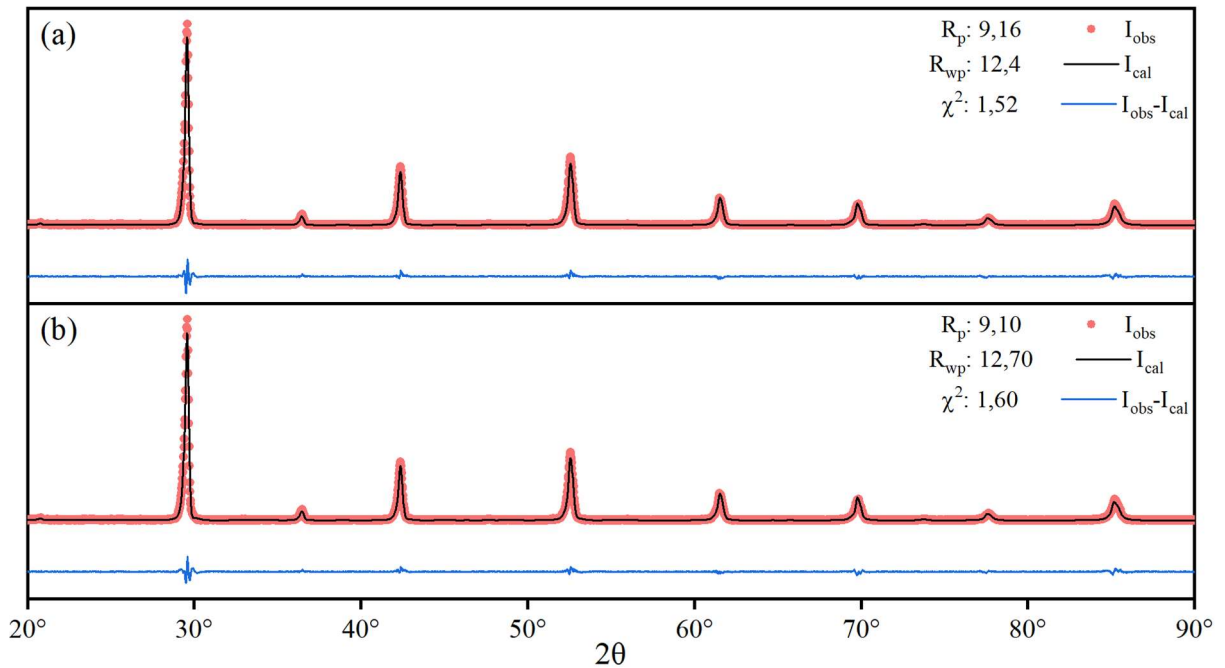
Tabela 5.4 – Parâmetros de rede obtidos, densidade teórica e fatores de confiabilidade para os refinamentos de Rietveld das amostras de BCZY

Estrutura	a, b (Å)	c (Å)	$D_{riet}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$R_p$ (%)	$R_{wp}$ (%)	$R_{exp}$ (%)	$\chi^2$	
<b>BCZY A0</b>		4,2595	6,130	9,16	12,40	10,07	1,52	
<b>BCZY B0</b>		4,2574	6,336	10,60	14,30	11,08	1,67	
<b>BCZY C0</b>	$Pm\bar{3}m$	4,2577	6,138	9,87	13,50	10,93	1,54	
<b>BCZY AZ</b>		4,2540	6,351	11,30	15,10	10,77	1,96	
<b>BCZY BZ</b>		4,2567	6,143	11,20	15,00	11,33	1,74	
<b>BCZY CZ</b>		4,2551	6,150	11,30	14,60	10,62	1,90	
<b>BCZY A0</b>	$R\bar{3}c$	6,0254	14,7326	6,081	9,10	12,70	10,06	1,60
<b>BCZY B0</b>		6,0162	14,7685	6,141	10,40	13,90	11,08	1,58
<b>BCZY C0</b>		6,0246	14,7331	6,138	10,00	13,70	10,93	1,57
<b>BCZY AZ</b>		6,0116	14,7433	6,161	10,90	14,30	10,78	1,75
<b>BCZY BZ</b>		6,0190	14,7374	6,148	10,70	15,10	11,32	1,78
<b>BCZY CZ</b>		6,0118	14,7411	6,117	11,20	15,10	10,61	2,04

Fonte: o autor.

Os gráficos da Figura 5.15 ilustram esse comportamento para a amostra de BCZY A0: ambos os ajustes são muito próximos, sem grandes discrepâncias entre os dois modelos. Essa dificuldade na determinação da estrutura cristalina era esperada, mesmo com a utilização da técnica de refinamento de Rietveld, uma vez que as distorções que impedem a formação da estrutura cúbica ideal são mínimas, sendo necessária uma varredura de altíssima resolução para detectá-las de forma significativa.

Figura 5.15 – Curvas ajustadas por refinamento de Rietveld para o BCZY A0: (a) ajuste da estrutura cúbica, (b) ajuste da estrutura romboédrica

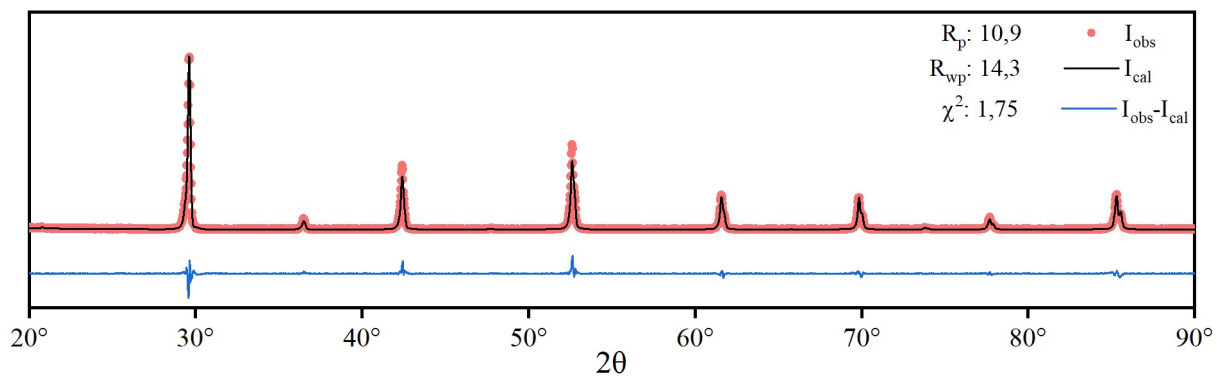


Fonte: o autor.

Um fator que suporta essa possibilidade é o elevado  $R_{exp}$  obtido nesses ajustes. Esse parâmetro é uma medida direta da qualidade dos dados. Esse parâmetro tende a aumentar quando há muito ruído na varredura, o que visivelmente não é o caso, ou quando a intensidade dos picos é muito baixa, o que é provável que seja o maior contribuinte para o elevado  $R_{exp}$  observado.

Em geral, as estruturas das composições sem ZnO apresentaram melhores ajustes que suas equivalentes com adição de ZnO. Ao se comparar o gráfico da Figura 5.16 com os gráficos acima e notável o pior ajuste dos picos, especialmente os com ângulos de, aproximadamente  $42,5^\circ$  e  $52^\circ$ , que apresentam intensidade maior do que o esperado.

Figura 5.16 – Refinamento de Rietveld da amostra BCZY AZ. Ajuste da estrutura romboédrica

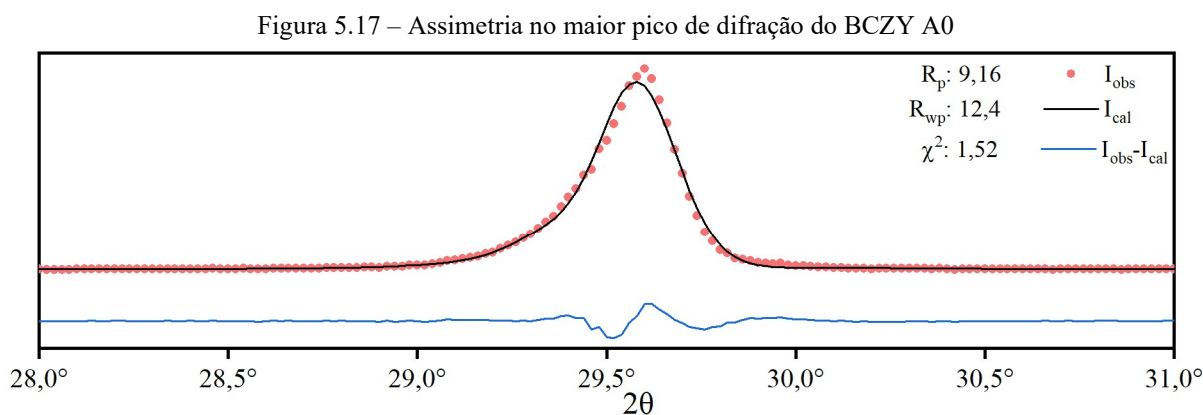


Fonte: o autor.

Diversos fatores podem contribuir para essa dificuldade maior de ajuste como, por exemplo a incorporação de Zn pela estrutura de perovskita ou efeitos microestruturais proporcionados pelo efeito do ZnO durante a sinterização que, por consequência podem ocasionar a ocorrência de microabsorção de raios-X ou alguma forma de orientação preferencial. É notável também o estreitamento dos picos, que pode ser atribuído ao crescimento dos grãos, sendo especialmente visível nos picos de alto ângulo, nos quais os picos referentes a radiação  $\alpha_2$  aparecem de forma distinta, o que não ocorre nos difratogramas das amostras sem adição de ZnO.

Foi também realizado o refinamento considerando a presença de fases secundárias, especificamente, óxido de ítrio, possivelmente segregado pela evaporação de Bário; e óxido composto de bário e zinco, (Ba,Zn)O, nas amostras com adição de ZnO. Essas tentativas se mostraram infrutíferas, não sendo detectado quantidades significativas desses durante os refinamentos, em concordância com o que já havia sido discutido anteriormente a respeito da presença dessas fases.

Outra hipótese explorada, foi a possibilidade da presença de duas fases com estrutura de perovskita semelhantes porém distintas, com variação de composição e dos parâmetros de rede. Essa fase poderia ser remanescente da composição rica em cério observada nos difratogramas após as etapas de calcinações. Essa possibilidade foi considerada devido a elevada assimetria visível no maior pico de difração ( $\sim 29,6^\circ$ ), o que pode sugerir a presença de um pico menor, com ângulo ligeiramente inferior ao pico principal. A Figura 5.17 ilustra essa assimetria, e a dificuldade de ajuste de um pico, mesmo considerando os parâmetros de assimetria durante o refinamento.



Fonte: o autor.

Azad *et al.* observaram um fenômeno semelhante para suas amostras de composição  $BaZr_{0,9}Y_{0,1}O_{2,95}$  preparadas tanto por sol gel quanto por reação em estado sólido. Porém, nesse

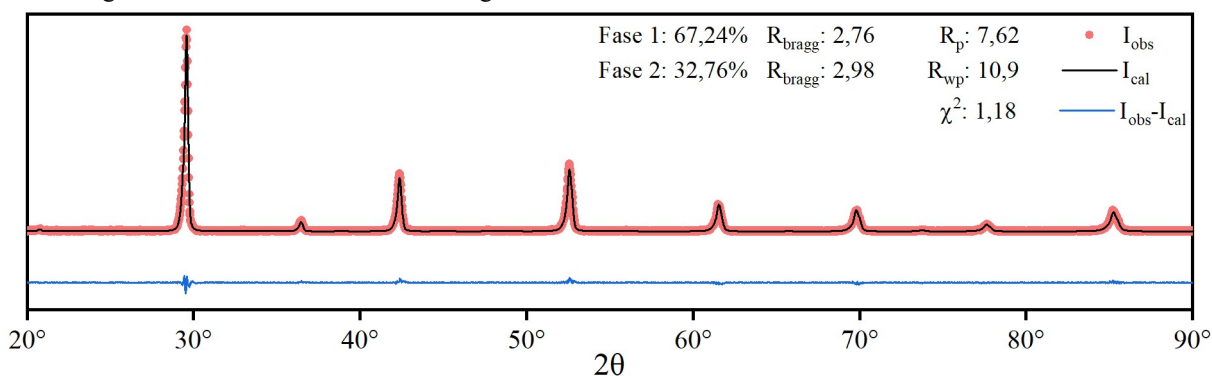


trabalho, os autores atribuíram a diferença nos parâmetros de rede das duas fases pela incorporação de uma pequena quantidade de ítrio às posições “A” de uma das fases (144).

Essa hipótese foi testada utilizando duas fases, sendo uma enriquecida em cério ( $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ), como fase secundária e outra ligeiramente enriquecida em zircônio ( $\text{BaCe}_{0,1}\text{Zr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ), como fase principal. Como a técnica de caracterização química (EDS) disponível não apresenta resolução suficiente para verificar essa possível variação de composição, a segunda fase foi escolhida simplesmente para promover a presença de um pico deslocado para a esquerda (menor ângulo) que a fase principal. As duas fases foram refinadas considerando a estrutura cúbica, por ser a mais simples, embora seja provável que nenhuma das fases, em especial a fase secundária, apresente essa simetria.

A segunda fase melhorou consideravelmente o ajuste, conforme pode ser observado no gráfico da Figura 5.18. O valor de  $\chi^2$  obtido é extremamente baixo, o que garante uma qualidade excepcional de ajustes, porém não significa que o modelo empregado seja fisicamente verossímil. Embora seja possível a presença de uma segunda fase, não é possível afirmar que esse é o caso. É totalmente possível que a segunda fase adicionada ao sistema, esteja simplesmente compensando matematicamente as falhas no ajuste da fase real.

Figura 5.18 – Refinamento do difratograma da amostra BCZY A0 considerando duas fases cúbicas



Fonte: o autor.

Desta forma, não é possível concluir com base nos dados disponíveis que há a presença de uma segunda fase em menor quantidade, mas essa é uma possibilidade que poderia ser explorada com o auxílio de técnicas mais sofisticadas de determinação da composição química das fases, como, por exemplo, a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).

### 5.3 EFEITO DOS DOPANTES NA MICROESTRUTURA E ESTRUTURA

De maneira semelhante aos testes de sinterização, a porosidade aparente e a densidade relativa dos corpos de prova de BCZD e BCZE foram determinadas pelo método de imersão pelo princípio de Arquimedes, utilizando a densidade teórica obtida nos refinamentos de Rietveld para o cálculo da densidade relativa.

### 5.3.1 Dopagem por Disprósio

De todas as condições sem adição de ZnO, os corpos de prova de BCZD apresentaram o menor valor médio para a porosidade aparente, conforme pode ser observado na Tabela 5.5, apontando para efeito positivo da dopagem com esse elemento na densificação, sendo que os resultados de densidade relativa, embora com menor proeminência, também sustentam esse efeito positivo. Para as amostras com adição de ZnO, os resultados são semelhantes aos anteriores: densidades próximas ao valor teórico e porosidade aparente mínima.

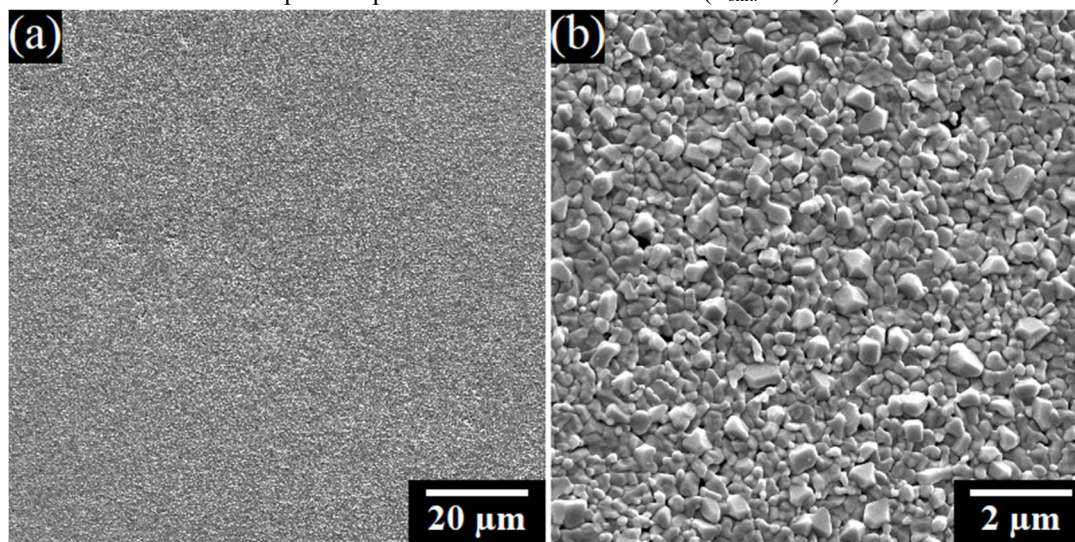
Tabela 5.5 – Retração volumétrica, densidade e porosidade aparente dos corpos de prova de BCZD

	$R_{vol}$	$D_{arq}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$D_{rel}$	PA
<b>BCZD-A0</b>	34 ± 1%	5,96 ± 0,07	94 ± 1%	2 ± 2%
<b>BCZD-AZ</b>	41 ± 4%	6,22 ± 0,04	100,2 ± 0,6%	0,4 ± 0,3%

Fonte: o autor.

Na Figura 5.19a, é possível verificar a ausência dos defeitos de compactação encontrados na amostra de BCZY análoga, o que explica a baixa porosidade aparente dessas amostras. Já na Figura 5.19b (mesma região com magnificação 10x maior), a presença de pequenos poros uniformemente distribuídos pela superfície da amostra pode ser notada. É provável que esses sejam os responsáveis pela porosidade aparente não nula das amostras.

Figura 5.19 – Microestruturas indicando a elevada densificação da amostra de BCZD sem adição de ZnO. Superfície polida e atacada termicamente ( $T_{sint.}=100^{\circ}C$ )



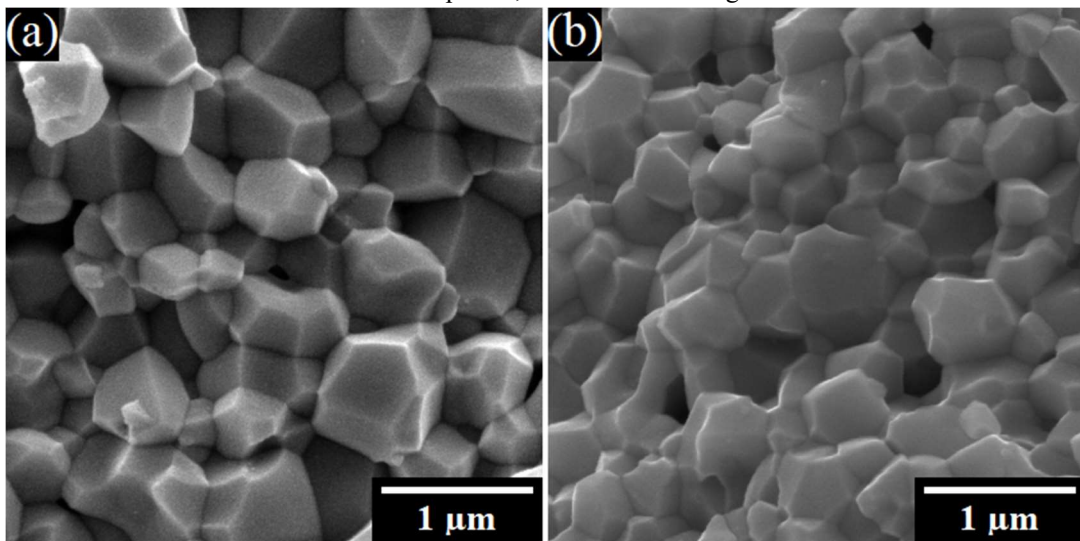
Fonte: o autor.

Bu *et al.* constataram considerável crescimento dos grãos em corpos de prova de BCZD ( $BaCe_{0,3}Zr_{0,5}Dy_{0,2}O_{3-\delta}$ ) em comparação com outros dopantes em mesma concentração, o que, conseqüentemente, fez com que essas amostras apresentassem os maiores valores de condutividade dentre as composições estudadas (103). Em contraste com esses resultados, a microestrutura obtida para o BCZD neste trabalho não apresenta variação grande no tamanho

dos grãos em relação a amostra de BCZY. A variação na proporção dos elementos ocupantes da posição B entre os dois trabalhos pode ser responsável pelo comportamento diferente.

Pela superfície de fratura, é possível observar que, de fato, houve crescimento dos grãos em comparação com o BCZY, embora não tão acentuado quanto o observado por Bu *et al.* Para ilustrar melhor esse crescimento, a Figura 5.20 compara ambas as microestruturas lado a lado. Com exceção da diferença no tamanho dos grãos, as demais características microestruturais são muito semelhantes entre ambas as amostras: grãos equiaxiais e superfície típica de fratura do tipo intergranular.

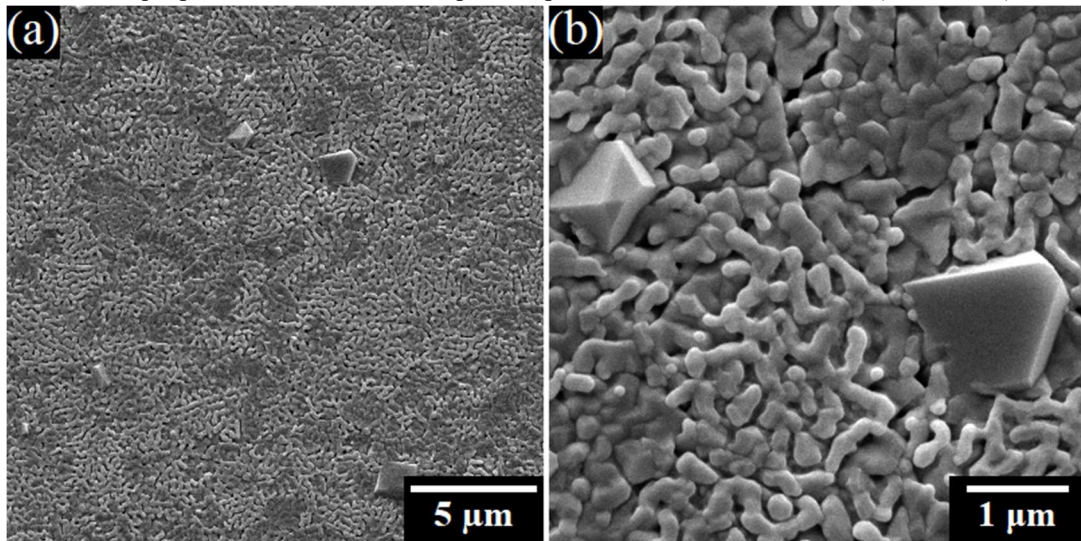
Figura 5.20 – Comparação das microestruturas das superfícies de fratura das amostras de (a) BCZD e (b) BCZY sinterizadas a 1500°C por 4h, indicando morfologia semelhante



Fonte: o autor.

A adição de ZnO nas amostras de BCZD proporcionou algumas mudanças microestruturais significativas. Diferentemente das amostras de BCZY, não foi possível revelar os contornos de grão utilizado ataque térmico ( $T_{\text{sint.}}=100^{\circ}\text{C}$ ), embora esse tenha degradado consideravelmente a superfície da amostra (Figura 5.21). Também é possível observar a presença de cristais facetados espalhados pela microestrutura. É pouco provável que esses cristais seja alguma forma de contaminação, pois nesse caso seria possível detectar esses contaminantes nos espectros de raios-X. Também é pouco provável que seja uma segunda fase formada durante a sinterização, seja por segregação ou por qualquer outro processo, por causa da distribuição não uniforme e do tamanho dessas partículas. Se esse fosse o caso seria de se esperar algo semelhante ao encontrado nas microestruturas do BCZY. Por esse motivo é provável que esses cristais sejam da própria fase, que, por algum motivo não foram severamente atacados, como seus vizinhos.

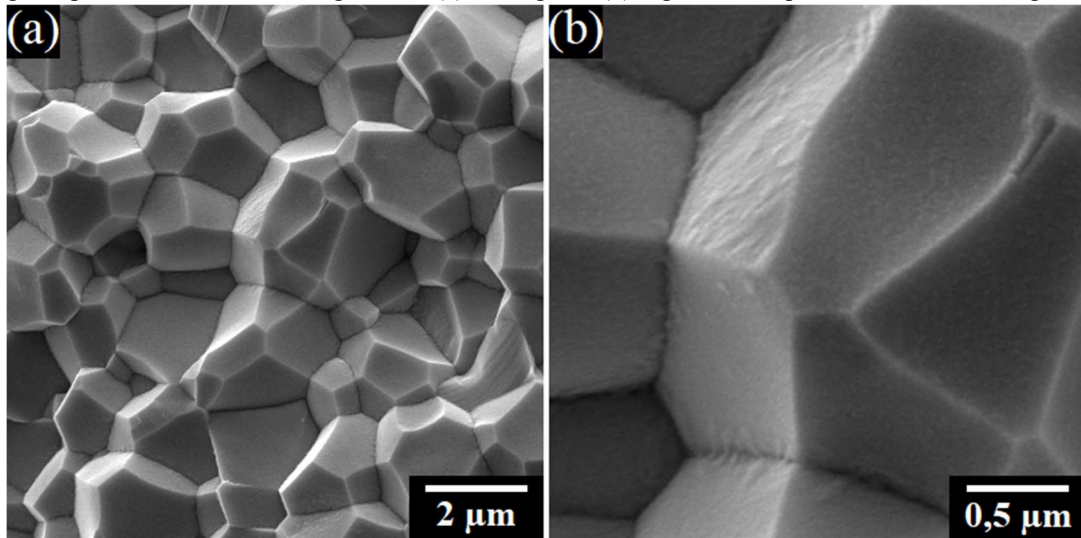
Figura 5.21 – Microestrutura da Superfície polida para as amostra de BCZD com ZnO. (a) visão geral, (b) destaque para cristais facetados. Superfície polida e atacada termicamente ( $T_{\text{ sint.}}=100^{\circ}\text{C}$ )



Fonte: o autor.

As imagens de superfície de fratura da amostra de BCZD com ZnO (Figura 5.22) revela a maior diferença em relação as amostras de BCZY: a ocorrência de fratura intergranular, mesmo com adição de ZnO, o que não foi observado nas amostras dopadas com ítrio. Neste caso, a morfologia de grãos poliédricos é bem visível, semelhantemente às amostras sem ZnO, porém com grãos significativamente maiores.

Figura 5.22 – Microestrutura da superfície de fratura das amostras de BCZD com adição de ZnO, revelando grãos poliédricos e fatura intergranular. (a) visão geral, (b) rugosidade superficial nas faces dos grãos



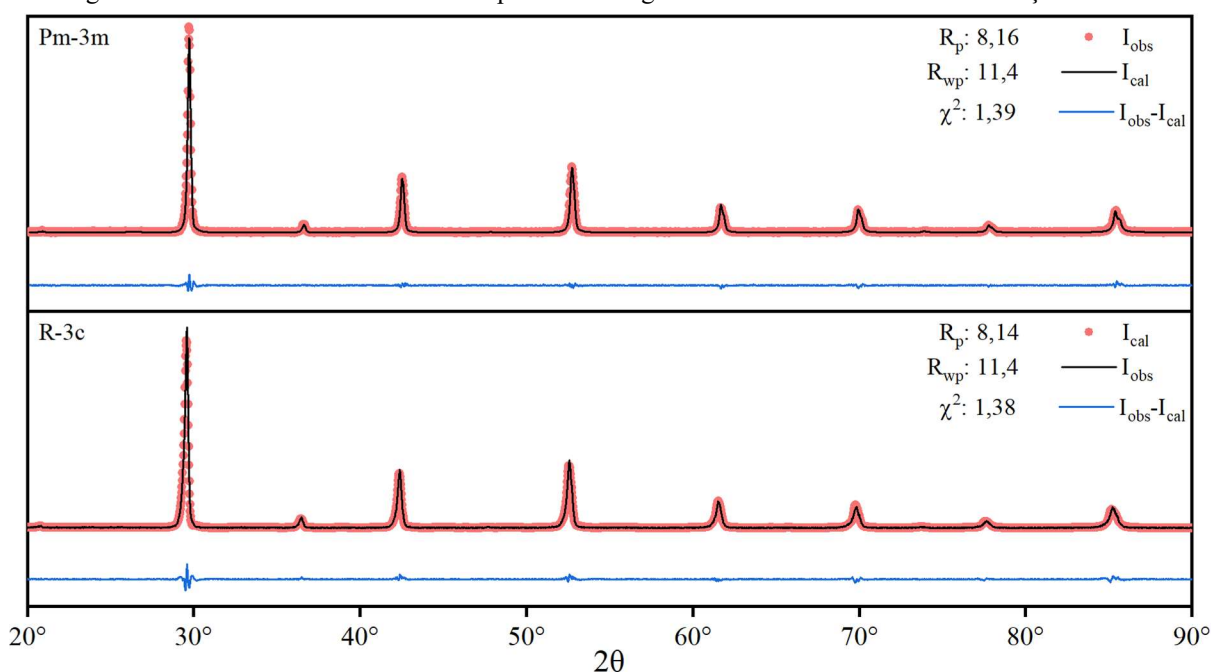
Fonte: o autor.

A Figura 5.22b permite observar uma forma de rugosidade na superfície do grão que aparenta ser uma fase segregada nos contornos de grão. Essa fase pode ser a responsável pelo enfraquecimento interfacial que, conseqüentemente, fez com que essa composição fraturasse de forma majoritariamente intergranular. Essa fase pode ser também a responsável pela

dificuldade de se revelar os contornos durante o ataque térmico, bem como pela presença dos grãos facetados: esses teriam de sido protegidos durante o ataque térmico pela presença dessa fase. Isso seria possível se, por algum motivo essa fase não fosse removida desses grãos durante preparação das amostras. Obviamente isso é apenas uma conjectura, sendo necessário mais testes para se atribuir esses efeitos à presença dessa fase.

Em relação a estrutura cristalina, o BCZD sem adição de ZnO apresentou a melhor qualidade de ajuste de todas as amostras, como pode ser observado nos gráficos da Figura 5.23. Os refinamentos das estruturas cúbica e romboédrica alcançaram valores de qualidade de ajuste praticamente idênticos. Os picos observados são típicos da estrutura de perovskita, sem nenhuma evidência da presença de outras fases.

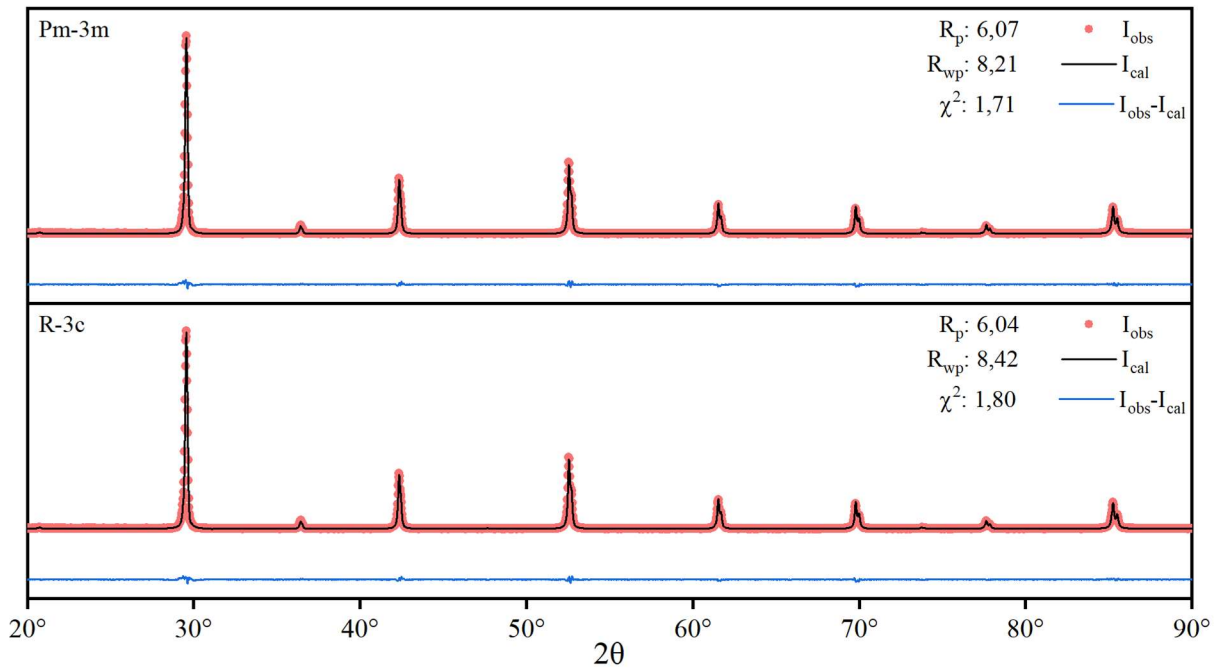
Figura 5.23 – Refinamentos de Rietveld para o difratograma da amostra de BCZD sem adição de ZnO



Fonte: o autor.

À primeira vista, parece que a qualidade do ajuste do difratograma do BCZD AZ é inferior ao obtido para a amostra A0, uma vez que o valor de  $\chi^2$  é maior (Figura 5.24). Porém, ao se considerar os demais parâmetros de qualidade, em especial  $R_{wp}$ , fica claro que o ajuste para essa amostra é melhor. O que faz o valor de  $\chi^2$  aumentar é a excepcional qualidade dos dados, que por sua vez, faz com que o valor de  $R_{exp}$  seja muito menor e, por consequência, mais difícil de ser alcançado por  $R_{wp}$  (116). Essa diferença se deve a duração de cada passo utilizado nas varreduras: para a amostra sem adição de ZnO foi utilizado um passo de 3 s enquanto na amostra com ZnO utilizou-se um passo de 4 s.

Figura 5.24 – Refinamentos de Rietveld para o difratograma da amostra de BCZD com adição de ZnO



Fonte: o autor.

O ajuste para a estrutura cúbica mostrou-se ligeiramente superior ao para a estrutura romboédrica, mas não o suficiente para se afirmar que essa é a estrutura. Novamente, não há evidência da presença de uma segunda fase, o que condiz com a possibilidade de os cristais facetados observados nas microestruturas serem da própria composição. A fase observada nos contornos de grão da Figura 5.22b dificilmente seria detectada nesse tipo de ensaio, considerando a quantidade mínima presente e a espessura nanométrica dos filmes dessa fase recobrendo os contornos de grão. Também é possível que essa fase seja de natureza amorfa, oriunda do eutético de baixa temperatura formado pela adição de ZnO.

De uma forma geral, pode-se dizer que a utilização do disprósio teve um impacto positivo nas características físicas e microestruturais das amostras, promovendo a densificação e o crescimento dos grãos. Vale notar, porém, que a mudança no tipo de fratura observada nas amostras com adição de ZnO pode ser um indicador da incompatibilidade desse dopante com o aditivo em questão, uma vez que a condutividade dos contornos de grão é um ponto crucial na aplicabilidade desses materiais como eletrólitos em células a combustível. O impacto do dopante poderá ser observado nos testes de impedância realizados posteriormente.

### 5.3.2 Dopagem por Érbio

Em contraste com as amostras dopadas com disprósio, as amostras com érbio apresentaram os piores valores médios de densidade relativa e porosidade aparente. Com exceção de uma amostra, todas apresentaram porosidade aparente acima de 12%, o que pode

ser extremamente prejudicial para a aplicação em eletrólitos. A Tabela 5.6 exibe os valores obtidos nas medidas de imersão. Novamente, o ZnO mostrou-se eficiente na promoção da densificação, em vista dos valores obtidos para a densidade relativa e porosidade aparente.

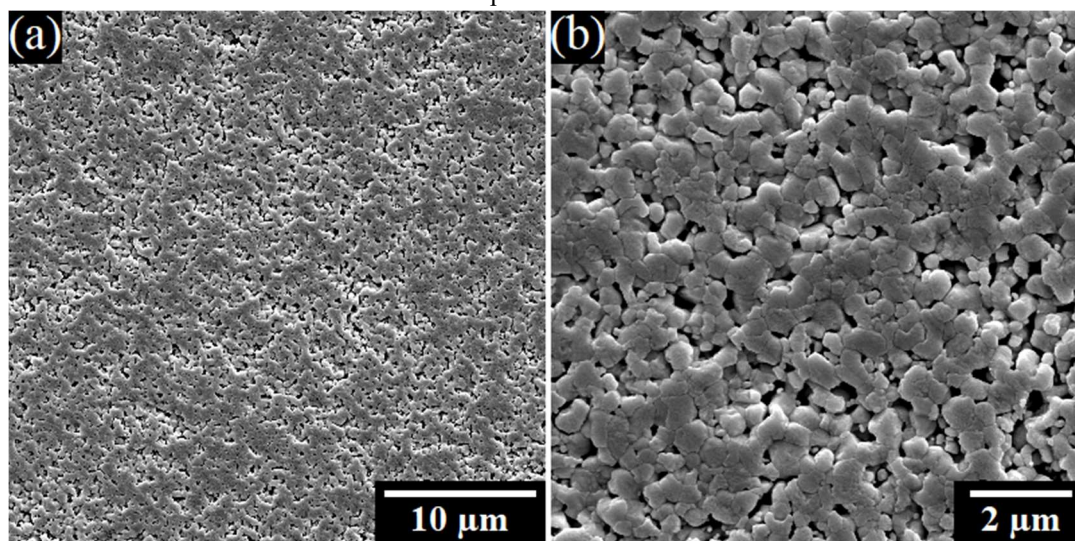
Tabela 5.6 – Retração à queima, densidade relativa e porosidade aparente das amostras de BCZE

	$R_{vol}$	$D_{arq}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$D_{rel}$	PA
<b>BCZE-A0</b>	33 ± 2%	5,5 ± 0,4	88 ± 6%	10 ± 6%
<b>BCZE-AZ</b>	45 ± 3%	6,28 ± 0,03	100,0 ± 0,5%	0,5 ± 0,2%

Fonte: o autor.

As microestruturas (Figura 5.25) da superfície polida do BCZE A0 deixam evidente a origem da elevada porosidade aparente: diferentemente das demais composições, o processo de densificação dessas amostras foi bastante inefetivo. As imagens mostram que essa porosidade está dispersa por toda a microestrutura, diferentemente da encontrada nas amostras de BCZY, de forma que, neste caso, não é possível atribuir a elevada porosidade a falhas na compactação.

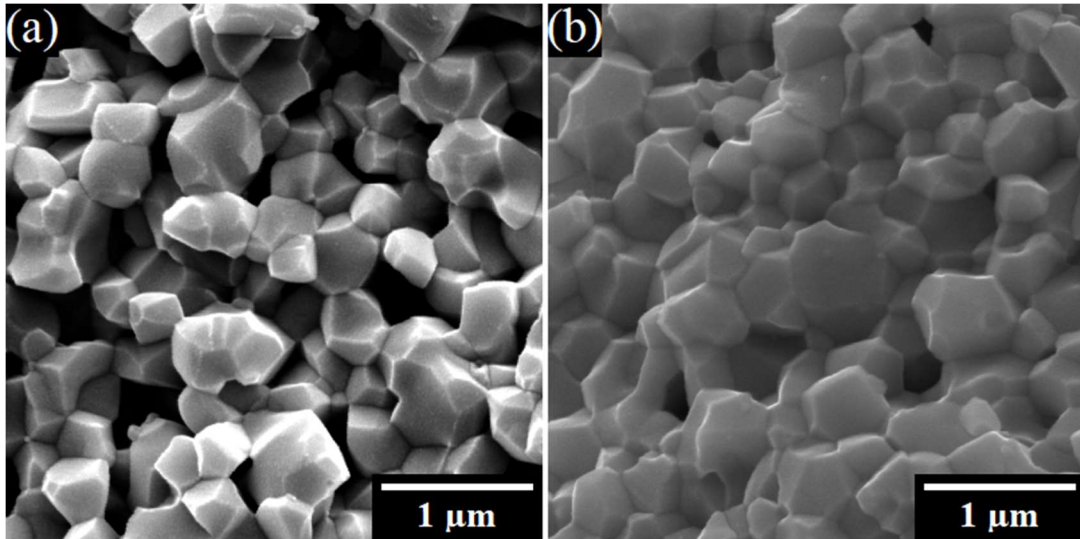
Figura 5.25 – Microestrutura da superfície polida da amostra de BCZE A0. (a) visão geral, (b) destaque para a porosidade



Fonte: o autor.

Em relação ao tamanho desses poros, é possível observar na Figura 5.25b que alguns alcançam tamanhos equiparáveis aos próprios grãos da estrutura. A imagem de superfície de fratura (Figura 5.26a) confirma essa situação, sendo possível observar diversos vazios entre os grãos, especialmente ao se comparar com a microestrutura do BCZY, Figura 5.26b. As demais características microestruturais são muito semelhantes entre as duas composições, tanto no tamanho, quanto na morfologia dos grãos.

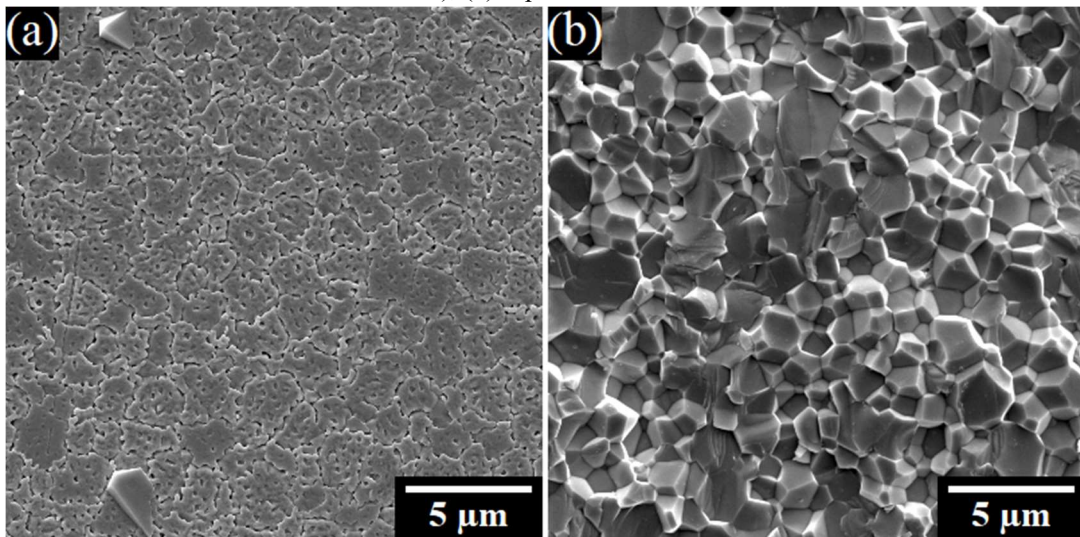
Figura 5.26 – Comparação entre as microestruturas das superfícies de fratura do (a) BCZE A0 e (b) BCZY A0



Fonte: o autor.

A amostra com adição de ZnO apresentou comportamento intermediário entre as amostras de BCZY e BCZD. Na imagem de superfície polida (Figura 5.27a), é possível distinguir os grãos semelhantemente às amostras de BCZY, com alguns (em menor quantidade) cristais facetados, semelhantes aos encontrados na microestrutura do BCZD.

Figura 5.27 – Microestrutura das amostras de BCZE com adição de ZnO: (a) superfície polida e atacada ( $T_{\text{sint.}} = 100^{\circ}\text{C}$ ), (b) superfície de fratura



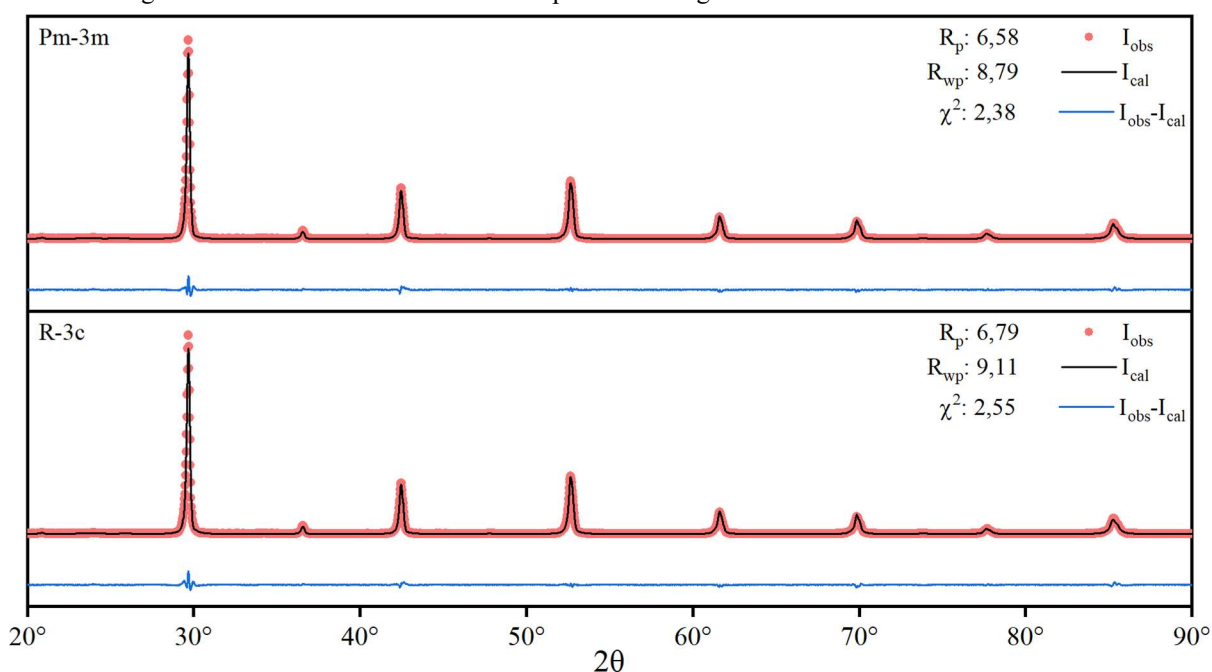
Fonte: o autor.

Já a superfície de fratura revela um processo predominantemente intergranular, porém com uma quantidade significativa de grãos fraturando de forma transgranular, conforme pode ser notado na Figura 5.27b. Novamente o comportamento do BCZE apresenta características intermediárias entre o BCZY e o BCZD, desta forma é provável que isso reflita também nas propriedades elétricas.



Em relação a estrutura cristalina, o padrão de perovskita foi novamente observado tanto para o BCZE A0 quanto para o AZ. De todas as amostras, o BCZE A0 apresentou os maiores valores de  $\chi^2$ , como pode ser observado na Figura 5.28. Se apenas esse parâmetro for considerado, pode-se dizer que o refinamento foi malsucedido, porém uma rápida inspeção visual no difratograma ajustado revela que o ajuste dessa composição é tão bom quanto os demais. Ambas as estruturas proporcionaram um valor de  $R_{wp}$  menor do que 10%. Desta forma, o que está causando o elevado valor de  $\chi^2$  é a excepcional qualidade dos dados, que por consequência reduz o valor de  $R_{exp}$ . Para reduzir o valor de  $\chi^2$ , outros parâmetros de refinamento, como microdeformação, orientações preferenciais e tamanho de partículas, precisariam ser considerados, sendo que esses fogem do escopo inicial deste trabalho.

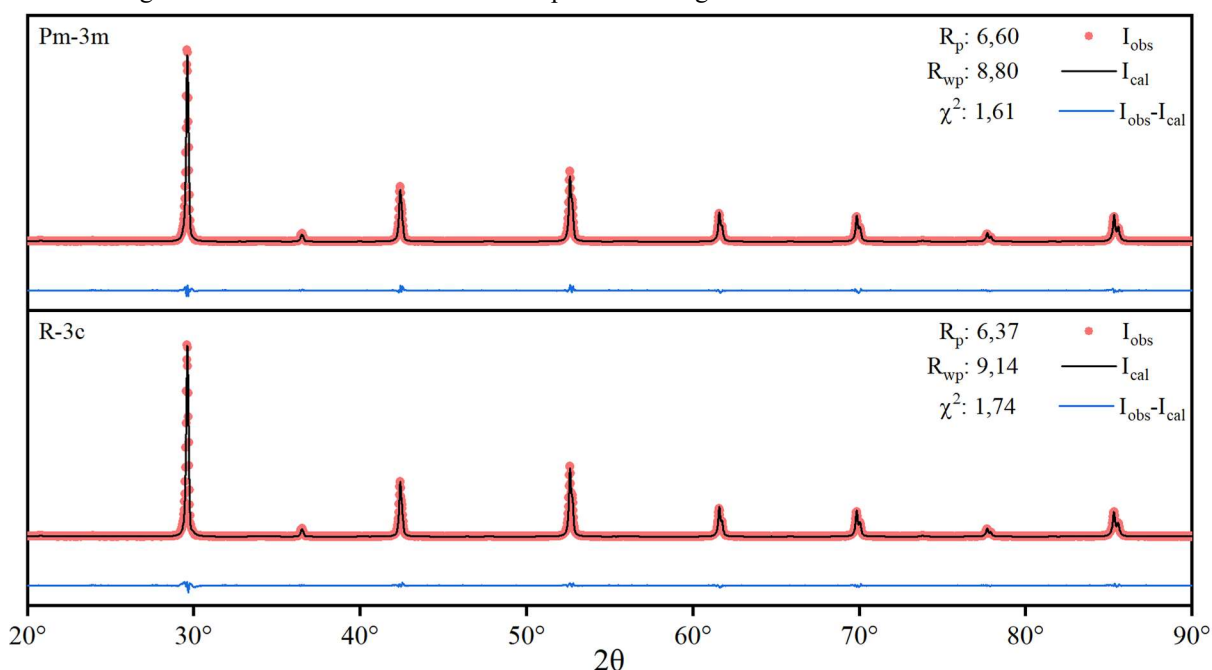
Figura 5.28 – Refinamentos de Rietveld para o difratograma da amostra de BCZE sem ZnO



Fonte: o autor.

Na amostra com ZnO os valores de  $R_{wp}$  são praticamente idênticos aos obtidos na amostra sem ZnO, sendo a principal diferença no parâmetro  $\chi^2$ , que é menor na amostra com ZnO. Novamente essa diferença é atribuída ao parâmetro  $R_{exp}$  que, nesse caso é maior. Ao se considerar os gráficos na Figura 5.29, em especial a linha de  $I_{obs} - I_{cal}$ , é possível que estes sejam os melhores ajustes obtidos em todo o trabalho porém, mesmo assim, a diferença entre os ajustes das estruturas cúbica e romboédrica é muito pequena para se afirmar uma dessas estruturas como a correta.

Figura 5.29 – Refinamentos de Rietveld para o difratograma da amostra de BCZE com ZnO



Fonte: o autor.

Os demais parâmetros obtidos durante os refinamentos, tanto para as amostras de BCZD quanto as de BCZE estão resumidos na Tabela 5.7. Com exceção do BCZD A0, por motivos já discutidos, todos os refinamentos alcançaram um valor de  $R_{wp}$  inferior à 10%, sendo este parâmetro a principal medida da qualidade do ajuste obtido (112,114,116).

Tabela 5.7 – Resumo dos parâmetros obtidos pelos refinamentos de Rietveld para o BCZD e BCZE

	Estrutura	a, b (Å)	c (Å)	$D_{riet}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$R_p$ (%)	$R_{wp}$ (%)	$R_{exp}$ (%)	$\chi^2$	
	$Pm\bar{3}m$		4,2515	6,330	8,16	11,40	9,67	1,39	
			4,2574	6,262	6,58	8,79	5,70	2,38	
			4,2555	6,205	6,07	8,21	6,28	1,71	
			4,2541	6,279	6,60	8,80	6,93	1,61	
	$R\bar{3}c$		6,0141	14,7076	6,330	8,14	11,40	9,66	1,38
			6,0207	14,7315	6,295	6,79	9,11	5,70	2,55
			6,0195	14,7365	6,256	6,04	8,42	6,28	1,80
			6,0146	14,7245	6,299	6,37	9,14	6,93	1,74

Fonte: o autor.

Em geral os resultados obtidos para os refinamentos as amostras de BCZD e BCZE foram superiores aos obtidos para as amostras de BCZY. As amostras de BCZY foram analisadas no equipamento do C-LABMU enquanto as demais foram realizadas no DEMA. Como os parâmetros utilizados em ambos os equipamentos e a preparação dos pós foram iguais, é possível que as diferenças na qualidade dos espectros possam ser atribuídas as características de cada equipamentos.

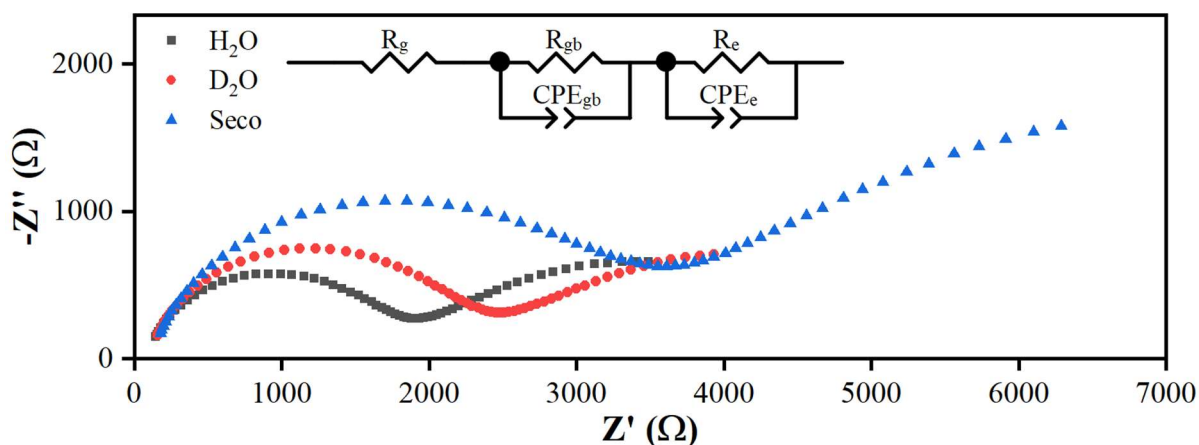
## 5.4 PROPRIEDADES ELÉTRICAS

As medidas elétricas foram realizadas apenas nas amostras da condição A de sinterização, uma vez que melhoria nos aspectos microestruturais proporcionada pelas condições de sinterização B e C foram insuficientes para justificar o aumento no custo energético e no tempo de processamento.

### 5.4.1 BCZY A0

As primeiras amostras submetidas ao ensaio de espectroscopia de impedância foram as com ítrio como elemento dopante. A Figura 5.30 ilustra os gráficos obtidos para o BCZY A0 a 550°C. É possível notar imediatamente que, para as três atmosferas de medição, o semicírculo referente ao comportamento do grão está ausente. Isso ocorre, pois nessa temperatura seriam necessárias medições à maiores frequências (além da capacidade do equipamento) para que o comportamento não ôhmico do grão fosse observado. Por esse motivo, o comportamento do grão teve de ser aproximado utilizando um resistor. Vale ressaltar que os elementos  $R_e$  e  $CPE_e$  representam o comportamento dos eletrodos de platina depositados para a realização das medições e serão desconsiderados nas análises.

Figura 5.30 – Gráfico de Nyquist para a amostra de BCZY A0 a 550°C em diferentes atmosferas e circuito equivalente que descreve o comportamento observado

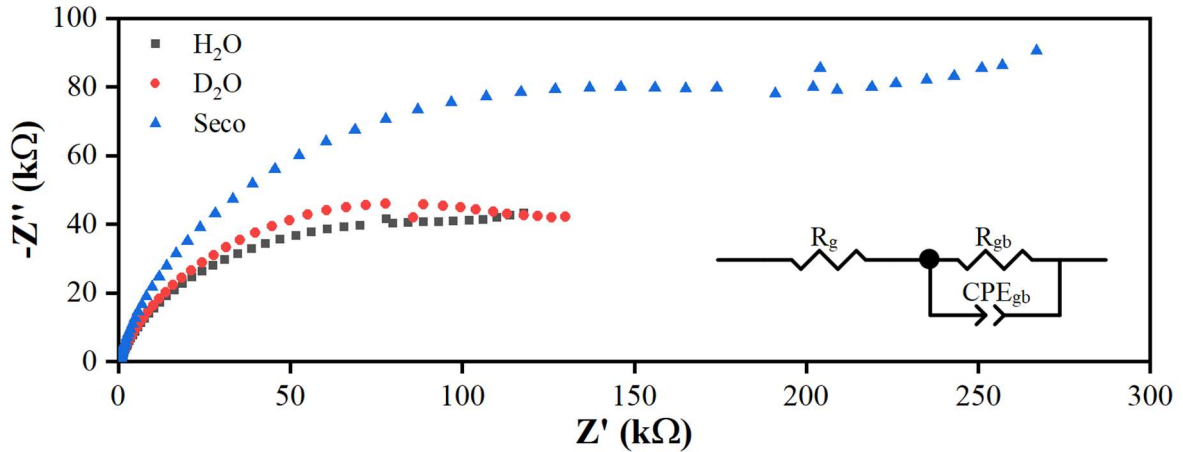


Fonte: o autor.

O comportamento observado para os gráficos de Nyquist é consistente com o fenômeno de condução protônica: a condutividade em atmosfera seca é significativamente menor à observada nas atmosferas úmidas, sendo o valor para a atmosfera com D<sub>2</sub>O ligeiramente inferior ao observado para a atmosfera com H<sub>2</sub>O. Essa diferença pode ser atribuída ao efeito de isótopo (74,145). Se for esse o caso, o efeito se manifestará em todas as temperaturas, bem como no gráfico de Arrhenius.

Em temperaturas mais baixas (a partir de 350°C), apenas o semicírculo referente ao comportamento dos contornos de grão é distinguível nos gráficos de Nyquist, como pode ser observado na Figura 5.31. Por esse motivo, foi necessário modificar o circuito equivalente utilizado no ajuste dos gráficos. As medidas realizadas em temperaturas inferiores a 250°C não permitiram ajuste de um circuito equivalente e não puderam ser utilizadas.

Figura 5.31 – Gráfico de Nyquist para a amostra de BCZY A0 a 350°C e circuito equivalente utilizado



Fonte: o autor.

Em todas as temperaturas, a condutividade total é limitada pelos contornos de grão, conforme evidenciado pela Tabela 5.8, sendo que a diferença entre  $\sigma_g$  e  $\sigma_{cg}$  aumenta consideravelmente em temperaturas mais baixas, o que indica significativa diferença entre as energias de ativação dos processos de condução.

Tabela 5.8 – Efeito da atmosfera e temperatura na condutividade do BCZY A0. Valores expressos em mS/cm

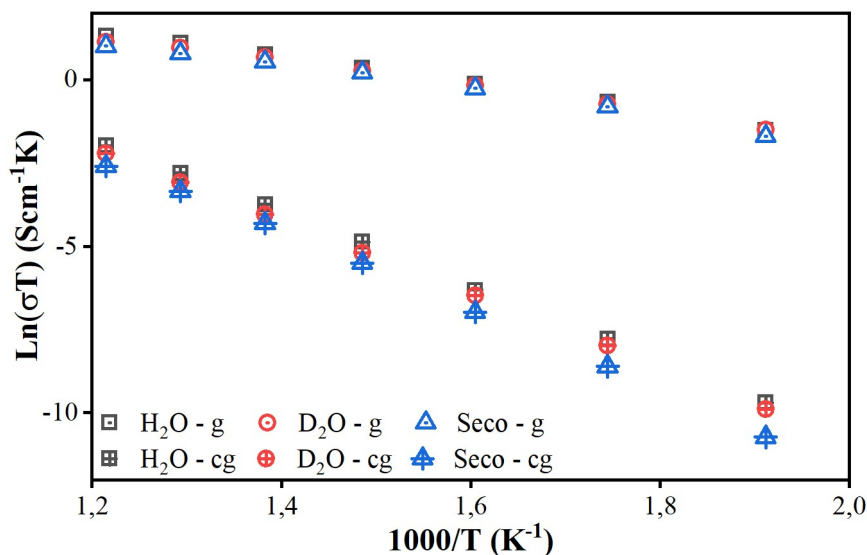
	H <sub>2</sub> O			D <sub>2</sub> O			Seco		
	$\sigma_g$	$\sigma_{cg}$	$\sigma_{tot}$	$\sigma_g$	$\sigma_{cg}$	$\sigma_{tot}$	$\sigma_g$	$\sigma_{cg}$	$\sigma_{tot}$
550°C	3.93	0.15	0.14	3.28	0.11	0.11	2.89	0.08	0.08
500°C	3.40	0.07	0.07	2.92	0.05	0.05	2.48	0.04	0.04
450°C	2.56	0.03	0.03	2.32	0.02	0.02	2.05	0.02	0.02
400°C	1.84	0.01	0.01	1.69	0.01	0.01	1.60	0.01	0.01
350°C	1.21	2.54E-03	2.53E-03	1.17	2.12E-03	2.12E-03	1.08	1.29E-03	1.29E-03
300°C	0.77	6.32E-04	6.31E-04	0.73	5.11E-04	5.10E-04	0.68	2.76E-04	2.76E-04
250°C	0.37	1.02E-04	1.02E-04	0.37	8.43E-05	8.43E-05	0.31	3.67E-05	3.67E-05

Fonte: o autor.

Kreuer observou que, em condições ideais, é possível observar a mesma energia de ativação para grãos e contornos, mesmo que a condutividade dos contornos seja menor. Para isso é necessário que haja pontos de contato entre os grãos, o que faz com que a diferença de condutividade ocorra pela constrição da corrente nesses pontos. Nos casos em que há significativa diferença na energia de ativação, as regiões de alta condutividades (interior dos grãos) estão completamente isoladas por superfícies (contornos) com baixa condutividade (51).

Esse segundo comportamento é consistente com o observado para as amostras de BCZY: pelos gráficos de Arrhenius (Figura 5.32), fica clara a diferença na energia de ativação, demonstrada pela inclinação das retas obtidas pela disposição dos valores. Os valores obtidos para as energias estão expostos na Tabela 5.9.

Figura 5.32 – Gráfico de Arrhenius para a condutividade dos grãos (g) e contornos de grão (cg) do BCZY A0



Fonte: o autor.

Para as três atmosferas, os valores de energia de ativação obtidos para a condução pelo interior dos grãos é compatível com o encontrado na literatura para a condução protônica, que normalmente se situam entre 0,3 eV e 0,6 eV (146). Já os valores para os contornos de grão se situam mais próximos ao esperado para condução iônica (~1,1 eV, (147)), em especial para as medições em atmosfera seca.

Tabela 5.9 – Energia de ativação dos processos de condução observados na amostra de BCZY A0 e coeficiente de determinação ( $R^2$ ) referente à regressão linear dos gráficos de Arrhenius

	Grão		Contorno de Grão		Total	
	$E_a$ (eV)	$R^2$	$E_a$ (eV)	$R^2$	$E_a$ (eV)	$R^2$
<b>H<sub>2</sub>O</b>	0,349	99,57%	0,959	99,96%	0,955	99,96%
<b>D<sub>2</sub>O</b>	0,328	99,39%	0,947	99,99%	0,944	99,99%
<b>Seco</b>	0,329	98,62%	1,013	99,87%	1,010	99,85%

Fonte: o autor.

Comparando os valores de energia de ativação encontrados para os grãos, o maior valor é encontrado para a atmosfera de H<sub>2</sub>O, o que é extremamente atípico. De acordo com a literatura, a diferença entre a energia de a ativação da condução por dêuterons e prótons varia entre 0,02 e 0,06 eV (145,148). É possível que essa discrepância seja resultado da aproximação utilizada para descrever os valores da condutividade do grão, ou pode ser consequência da

incompleta hidratação e/ou desidratação durante as mudanças de atmosfera. Essa possibilidade é suportada pela relativamente elevada condutividade observada em atmosfera seca.

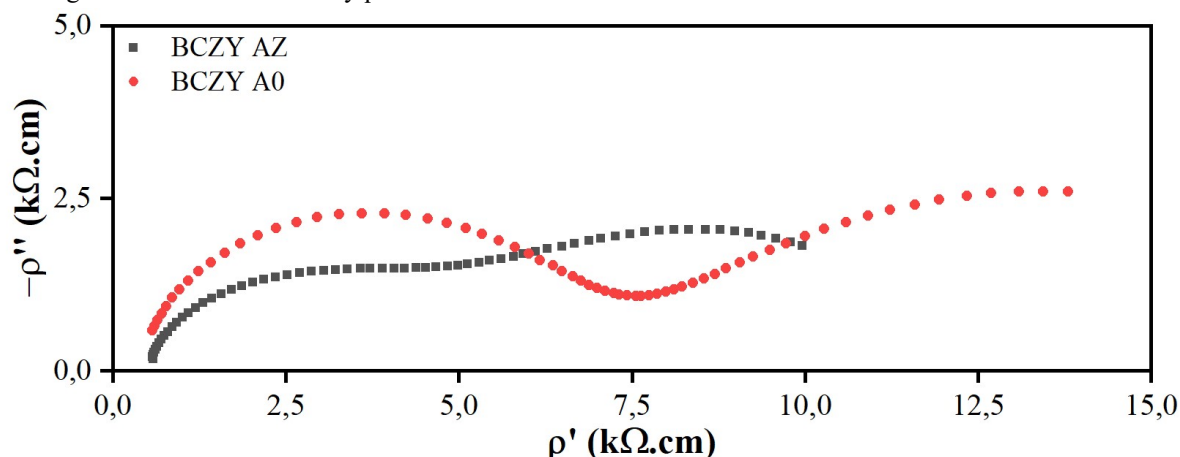
Já as energias de ativação para os contornos de grão nas atmosferas úmidas divergem significativamente dos valores encontrados na literatura: vários trabalhos reportam valores próximos a 0,7 eV para composições ricas em Zr (88,98,147). É possível que a condutividade nos contornos de grão seja majoritariamente iônica ( $O^{-2}$ ), o que explicaria os valores de condutividade inesperadamente baixos encontrados, já que as temperaturas utilizadas nas medições são insuficientes para que esse tipo de condução ocorra satisfatoriamente. Para confirmar essa hipótese seriam necessárias medições em diferentes condições atmosféricas, variando a pressão de  $O_2$ , além da umidade ( $pH_2O$ ).

A diferença considerável entre as energias de ativação dos grãos e dos contornos é indicativo de que fatores responsáveis pela elevada condutividade protônica no interior dos grãos estão ausentes ou, no mínimo, prejudicados nas regiões de contorno. Kreuer aponta a presença de distorções na rede cristalina, reduzindo a concentração efetiva de defeitos protônicos, como causas dessa perda na condutividade nos contornos (51). Outros fatores como o efeito de carga espacial ou a segregação de dopante podem contribuir para a redução da condutividade nas regiões de contorno de grão (121,133).

Embora não tenha sido possível detectar a ocorrência da evaporação de bário e, conseqüentemente, de segregação de ítria através dos ensaios de difração de raios X e MEV, não significa que esse fenômeno não tenha ocorrido em menor escala, indetectável pelos métodos de caracterização aplicados, porém suficiente para impactar as propriedades de transporte de carga nos contornos de grão.

#### 5.4.2 BCZY AZ

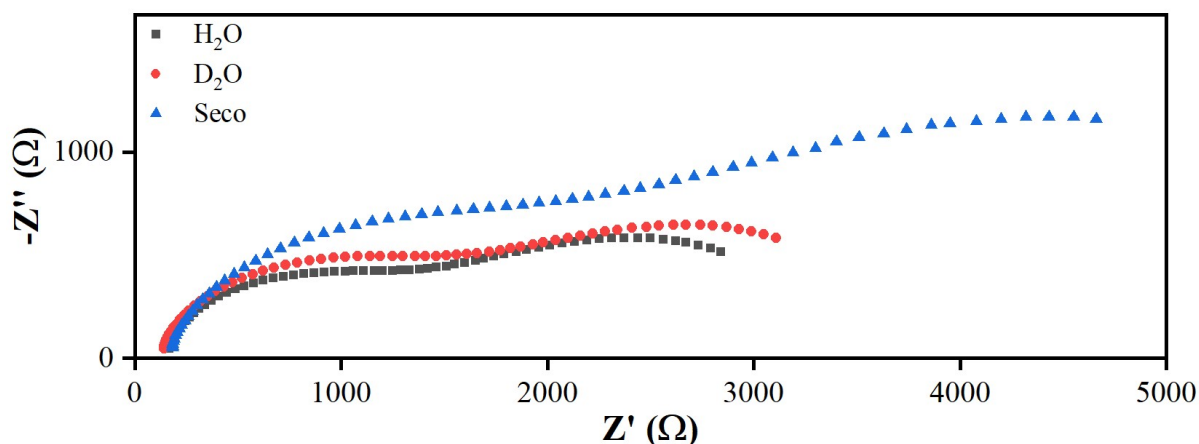
A adição de ZnO proporcionou o crescimento dos grãos na amostra BCZY AZ o que, conseqüentemente, reduz a resistência total devido aos contornos de grão. Essa redução é visível ao se comparar os gráficos de Nyquist da amostra com adição do auxiliar de sinterização com o gráfico do BCZY A0. A Figura 5.33 faz essa comparação: a uma temperatura de 550°C, a condutividade dos contornos de grão dobrou, enquanto a condutividade volumétrica dos grãos apresentou queda de 32%. Embora seja uma melhora considerável, a condutividade total ainda está longe do necessário para a aplicação em células a combustível ( $\sigma_{tot.} > 10$  mS/cm) (88). Por se tratar de duas amostras diferentes, o foram utilizadas as resistividades complexas ( $\rho'$  e  $\rho''$ ) na elaboração do gráfico, eliminando assim o fator geométrico da comparação.

Figura 5.33 – Gráficos de Nyquist das amostras de BCZY A0 e AZ a 550°C em atmosfera de N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O

Fonte: O autor.

Comparando os gráficos de Nyquist para diferentes atmosferas de medição, o comportamento já observado para o BCZY A0 se repete, com a condutividade total em N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O ligeiramente maior do que em N<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>O, ambas consideravelmente superiores à condutividade em atmosfera seca (Figura 5.34). Para cálculo dos valores de condutividade, os mesmos circuitos equivalentes utilizados para BCZY A0 foram aplicados.

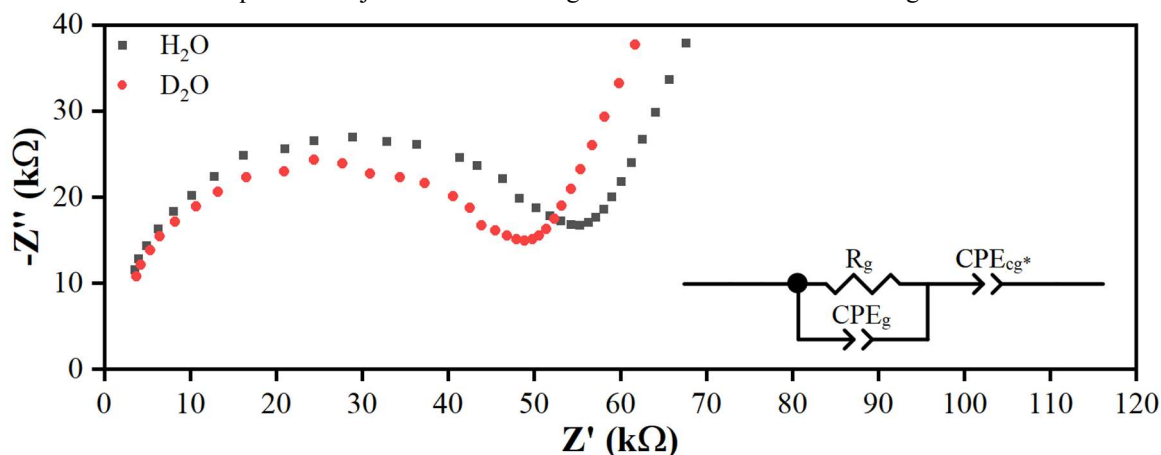
Figura 5.34 – Gráfico de Nyquist para a amostra de BCZY AZ a 550°C em diferentes atmosferas



Fonte: o autor.

Diferentemente do caso anterior, foi possível ajustar um circuito equivalente verossímil para a temperatura de 150°C, permitindo o cálculo preciso do valor da condutividade volumétrica dos grãos nessa temperatura. Isso foi possível pois, mesmo com uma quantidade limitada de pontos, o semicírculo apresentou-se bem definido, Figura 5.35. O circuito equivalente ajustado está ilustrado junto aos gráficos, sendo que não foi possível ajustar o semicírculo referente aos contornos nessa temperatura, uma vez que a curvatura presente no intervalo medido é insuficiente. Também não foi possível o ajuste em atmosfera seca, pois a análise em 150°C foi omitida para essa condição.

Figura 5.35 – Gráfico de Nyquist para a amostra de BCZY AZ a 150°C exibindo semicírculo referente aos grãos e circuito equivalente ajustado. Parte da região referente aos contornos de grão omitida



Fonte: o autor.

Ao contrário do esperado, os valores de  $\sigma_g$  observados para as medidas em atmosfera de  $N_2/D_2O$  são maiores do que os em atmosfera com  $H_2O$ , esse resultado sugere que a hidratação durante as medições com  $H_2O$  foi menor, limitando o número de portadores de carga e, conseqüentemente, a condutividade medida. Também é possível que a desidratação tenha sido incompleta durante as medidas em atmosfera seca, de maneira que ainda há prótons contribuindo para a condutividade nas mediadas em atmosfera com  $D_2O$ . Os valores de condutividade obtidos estão expostos na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 – Condutividades obtidas pelo ajuste do circuito equivalente para o BCZY AZ. Valores em mS/cm

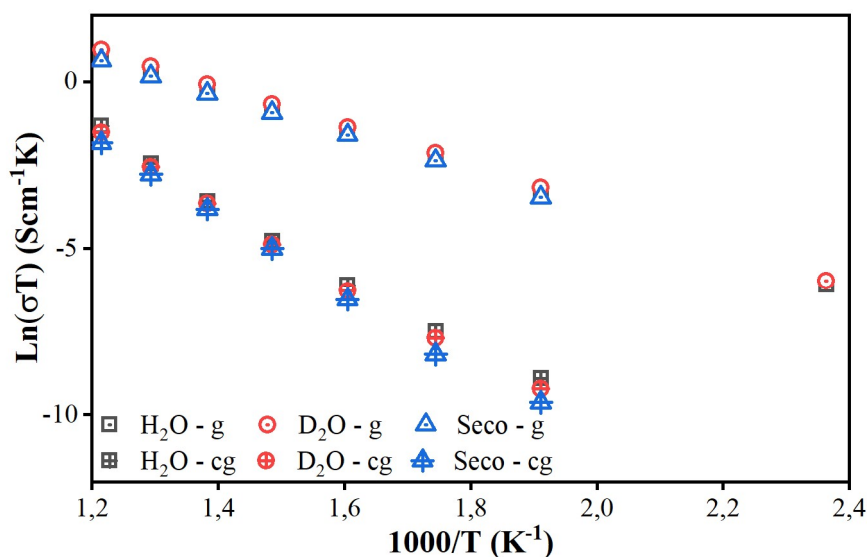
	$H_2O$			$D_2O$			Seco		
	$\sigma_g$	$\sigma_{cg}$	$\sigma_{tot}$	$\sigma_g$	$\sigma_{cg}$	$\sigma_{tot}$	$\sigma_g$	$\sigma_{cg}$	$\sigma_{tot}$
<b>550°C</b>	2,68	0,32	0,29	3,13	0,27	0,24	2,28	0,19	0,18
<b>500°C</b>	1,78	0,11	0,11	2,03	0,10	0,10	1,52	0,08	0,08
<b>450°C</b>	1,12	0,04	0,04	1,28	0,04	0,03	0,97	0,03	0,03
<b>400°C</b>	0,66	0,01	0,01	0,75	0,01	0,01	0,58	0,01	0,01
<b>350°C</b>	0,37	3,60E-03	3,56E-03	0,41	3,01E-03	2,99E-03	0,32	2,32E-03	2,30E-03
<b>300°C</b>	0,19	9,63E-04	9,58E-04	0,20	7,88E-04	7,85E-04	0,16	4,81E-04	4,80E-04
<b>250°C</b>	0,07	2,58E-04	2,57E-04	0,08	1,89E-04	1,88E-04	0,06	1,26E-04	1,26E-04
<b>150°C</b>	5,31E-03			5,96E-03					

Fonte: o autor.

Já pela análise comparativa dos gráficos de Arrhenius (Figura 5.36), é possível observar que a diferença de inclinação entre as medidas dos contornos e dos grãos é menor que a observada para a condição sem ZnO, indicando uma menor diferença na energia de ativação. Foi possível incorporar a medição realizada a 150°C ao gráfico sem que houvesse grande divergência com os valores obtidos ao se aproximar o comportamento dos grãos com um resistor. Isso é fundamental, pois demonstra que esse tipo de aproximação, embora limitado, permite obter valores de próximos dos reais.



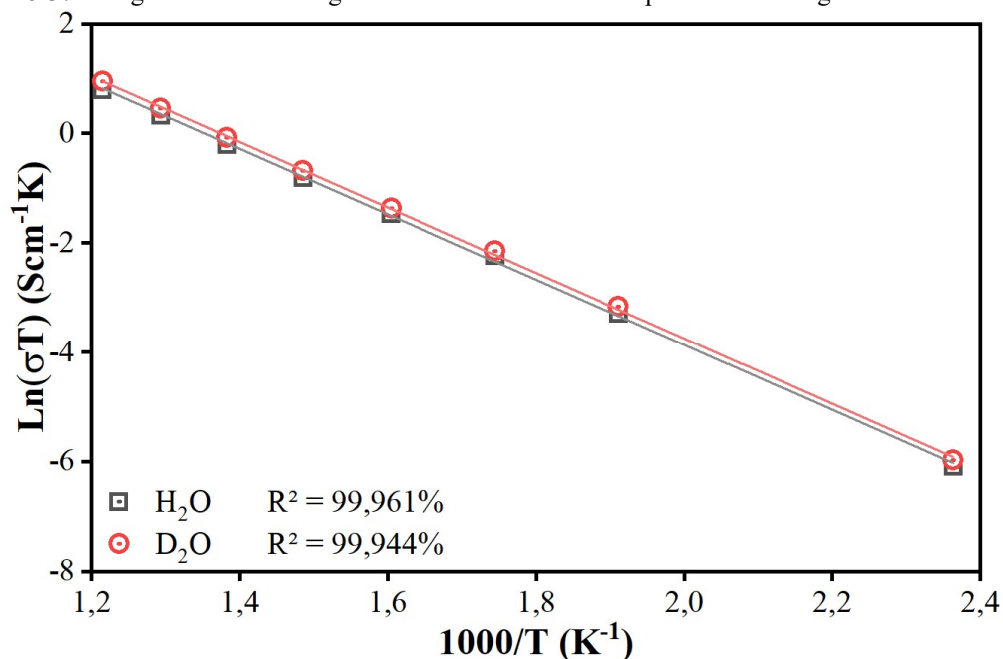
Figura 5.36 – Gráfico de Arrhenius para o BCZY AZ



Fonte: o autor.

Ao se realizar a regressão linear dos gráficos de Arrhenius individuais, percebeu-se que os pontos a 150°C são deslocados ligeiramente para baixo em relação aos demais, como pode ser observado no gráfico da Figura 5.37. É possível que a aproximação por resistor do comportamento do grão subestime ligeiramente o valor da resistividade ajustada, resultando em um valor de condutividade maior do que o real. Para se comprovar essa hipótese, seriam necessárias mais medições em temperaturas que permitam o ajuste completo do comportamento interno do grão. Desta forma, para facilitar a comparação com as demais condições, os pontos referentes a temperatura de 150°C não foram utilizados no cálculo das energias de ativação.

Figura 5.37 – Regressão linear dos gráficos de Arrhenius do comportamento dos grãos do BCZY AZ



Fonte: o autor.

Conforme previsto, a energia de ativação dos grãos para a composição com zinco é maior do que a encontrada no BCZY A0. Os valores obtidos ainda estão dentro do esperado para a condutividade protônica, porém muito mais próximos do limite superior. Na Tabela 5.11, é possível observar que houve pouca variação entre as energias de ativação em diferentes atmosferas. Isso é uma forte evidência de que não ocorreu a desidratação completa das amostras durante as medições em atmosfera seca, sendo necessário um maior tempo para desidratação e estabilização das amostras. Como o defeito protônico não é nativo da estrutura dos óxidos, esse mecanismo de condução deveria estar completamente ausente em uma amostra desidratada, o que refletiria na energia de ativação (o tipo de condutividade predominante mudaria) e nos valores de condutividade, já que a presença e/ou mobilidade dos outros portadores de carga (íons  $O^{2-}$ , elétrons e buracos eletrônicos) é bastante limitada.

Tabela 5.11 – Energias de ativação para a amostra de BCZY AZ em diferentes atmosferas

	Grão		Contorno de Grão		Total	
	$E_a$ (eV)	$R^2$	$E_a$ (eV)	$R^2$	$E_a$ (eV)	$R^2$
<b>H<sub>2</sub>O</b>	0,500	99,97%	0,939	99,32%	0,927	99,42%
<b>D<sub>2</sub>O</b>	0,504	99,98%	0,958	99,60%	0,949	99,65%
<b>Seco</b>	0,499	99,91%	0,985	99,70%	0,976	99,72%

Fonte: o autor.

O valor de  $E_a$  na atmosfera com água pesada é outra evidência dessa hipótese: o aumento na energia de ativação em relação à atmosfera com água comum é pequeno para justificar os dêuterons como portador de carga majoritário, sendo provável que ambas as formas de hidrogênio contribuíram para a condutividade nesse caso. Isso pode justificar os maiores valores de condutividade para as medidas em D<sub>2</sub>O: o número de portadores de carga disponíveis era maior do que nas medidas em H<sub>2</sub>O.

No caso dos contornos, os valores de  $E_a$  obtidos são muito próximos dos já observados na composição sem zinco. Em atmosfera seca, o valor observado é ligeiramente menor para a condição AZ, o que está de acordo com a hipótese da desidratação incompleta, que nesse caso é ainda mais acentuada do que na amostra de BCZY A0.

De uma forma geral, o efeito do óxido de zinco nas propriedades elétricas foi insuficiente para viabilizar a utilização dessa composição em eletrólitos. Pela extrapolação dos gráficos de Arrhenius, seria necessária uma temperatura de 975°C e 940°C para o BCZY A0 e AZ, respectivamente, alcançarem a condutividade mínima de 10 mS/cm para a utilização em células a combustível. É possível encontrar na literatura resultados consideravelmente melhores para composições semelhantes. Sawant *et al.* reportaram um valor de 0,179 mS/cm para a composição BaCe<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.6</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> a uma temperatura de 300°C e atmosfera de N<sub>2</sub> úmido (98). Já

Goulart *et al.*, em um trabalho mais recente, obtiveram condutividades de até 24 mS/cm (600°C, atmosfera de Ar úmido) para a composição  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  produzida por sinterização reativa (133).

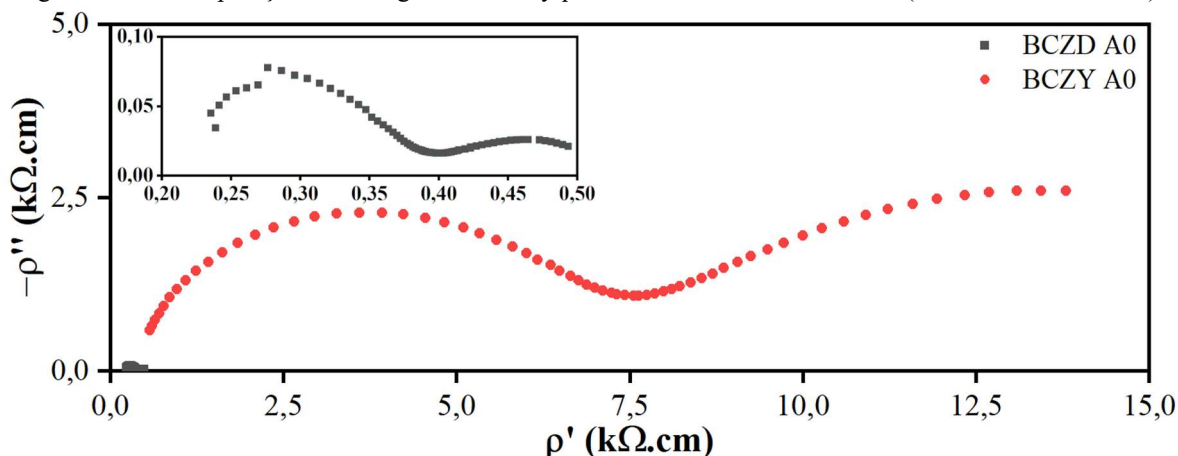
Fica claro que a rota de processamento aplicada obteve pouco sucesso na obtenção de um material apropriado para aplicação como eletrólitos em células a combustível. Embora seja possível obter zirconatos com condutividade apropriada, como demonstrado por diversos resultados na literatura, é necessário um controle preciso das etapas de processamento para garantir que o material alcance as propriedades desejadas de maneira consistente. A adição do óxido de zinco, embora tenha impacto significativo na microestrutura, teve limitado sucesso na melhoria das propriedades elétricas. Isso ocorre, pois o efeito positivo na microestrutura é, em parte, contrabalanceado por um impacto negativo nas propriedades elétricas (91).

#### 5.4.3 BCZD

A primeira diferença entre o comportamento do BCZD em comparação com o BCZY é notada na escala dos gráficos de Nyquist (Figura 5.38): o gráfico do BCZD A0 se reduz a um ponto quando comparado ao gráfico do BCZY A0 para as mesmas condições. Essa diferença aponta para uma promissora melhoria nos valores de condutividade.

Também é possível observar uma descontinuidade no gráfico do BCZD, fazendo com que um intervalo de pontos apresente valores de  $-Z''$  maior do que esperado, distorcendo o semicírculo. Essa descontinuidade esteve presente em todas as medidas do BCZD A0, sendo menos proeminente conforme o tamanho do arco de semicírculo aumenta. Por esse motivo, os ensaios a 550°C em atmosferas úmidas não puderam ser utilizados na análise das propriedades elétricas dessa composição, já que essa descontinuidade impediu o ajuste do circuito equivalente.

Figura 5.38 – Comparação entre os gráficos de Nyquist do BCZY A0 e BCZD A0 (T: 550°C, em  $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$ )

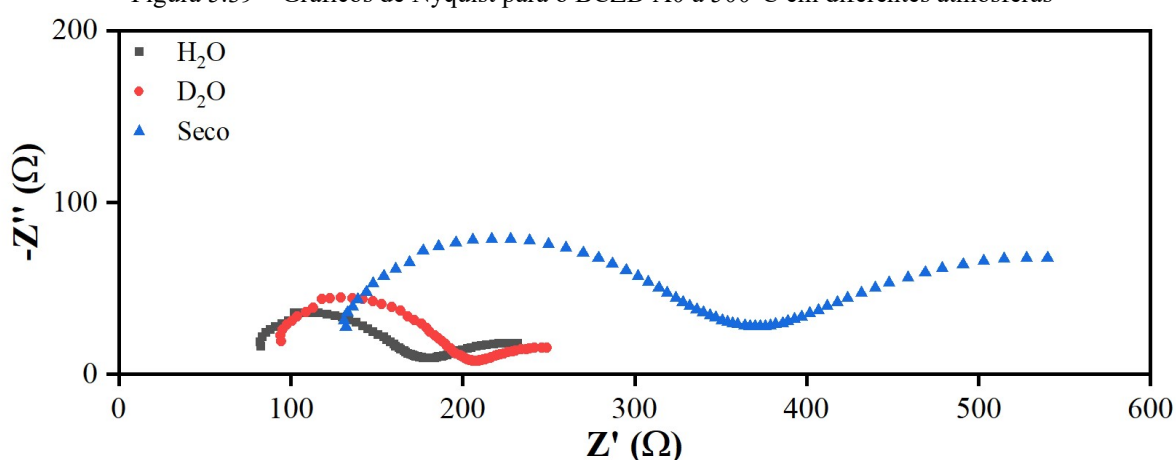


Fonte: o autor.

Após uma ampla busca por informações na literatura de referência para a técnica de espectroscopia de impedância, não foi possível encontrar nenhum tipo de registro atribuindo esse comportamento às propriedades do material em si. Desta forma, a mais provável causa desse comportamento foi associada ao sistema de medição utilizado.

Comparando medidas em diferentes atmosferas através da Figura 5.39, o comportamento observado para o BCZD A0 condiz com o esperado para um condutor prótonico, com uma pequena diferença nas impedâncias nas atmosferas úmidas, enquanto a atmosfera seca proporciona um comportamento consideravelmente mais resistivo.

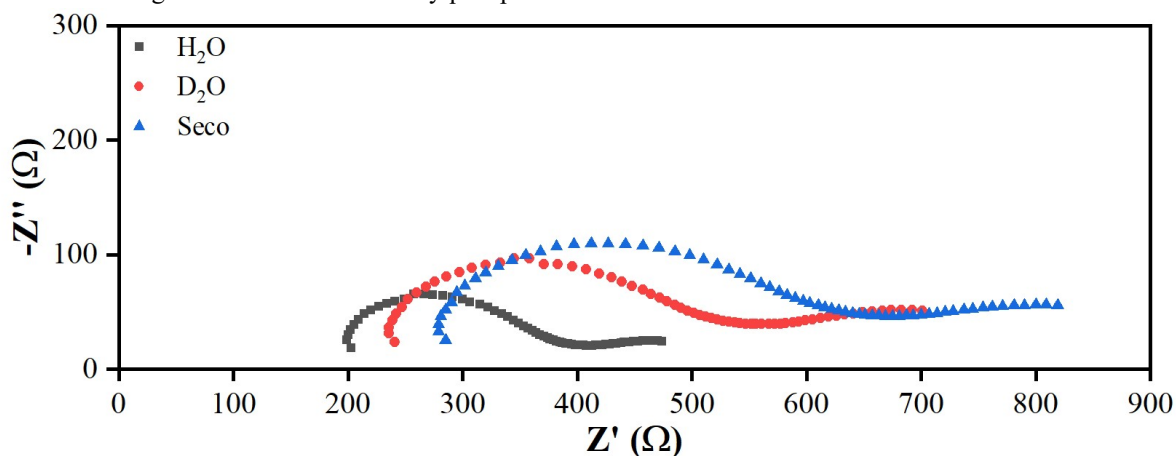
Figura 5.39 – Gráficos de Nyquist para o BCZD A0 a 500°C em diferentes atmosferas



Fonte: o autor.

O comportamento da amostra com adição de ZnO não diverge muito do já observado. A principal diferença é o gráfico para a atmosfera de  $N_2/D_2O$ , que aparece mais resistivo do que o esperado. Isso é provavelmente resultado do processo incompleto de hidratação, já discutido anteriormente. É importante ressaltar que essa amostra fraturou antes da realização das medidas, então os maiores valores de impedância podem ser atribuídos, em parte, à redução na área de secção transversal da amostra.

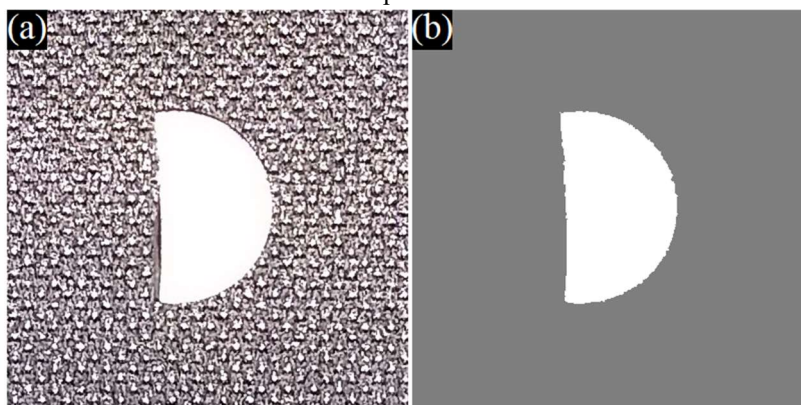
Figura 5.40 – Gráficos de Nyquist para o BCZD AZ a 500°C em diferentes atmosferas



Fonte: o autor.

A área da amostra fraturada foi calculada com auxílio do software ImageJ, a partir de uma fotografia de elevada exposição. Para que isso fosse possível, a imagem foi convertida para uma escala de cinza de 8 bits, e teve o limiar das cores ajustado para isolar completamente o corpo de prova do fundo da imagem, conforme observado na Figura 5.41. Uma dimensão de referência foi fornecida ao software, que calculou a área automaticamente.

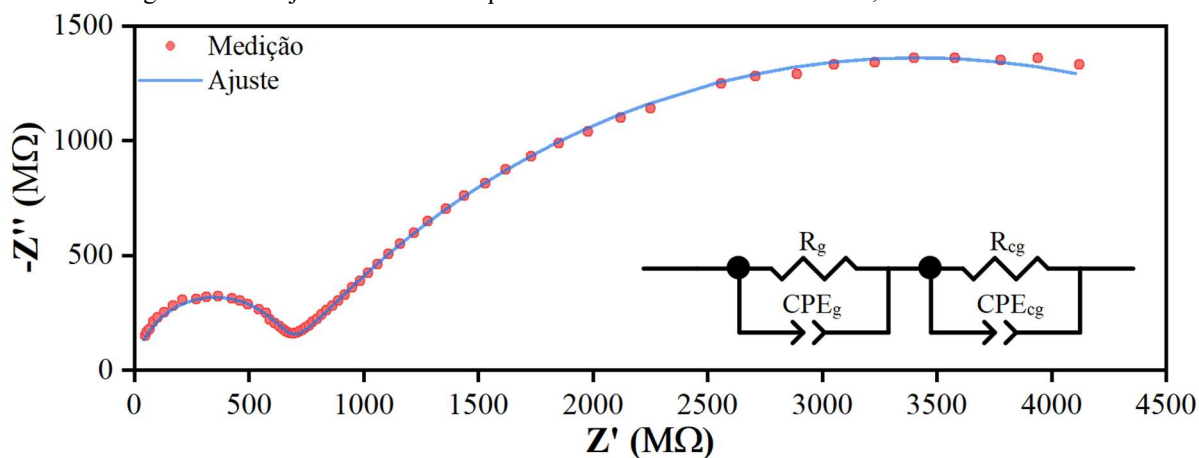
Figura 5.41 – (a) Imagem original da amostra de BCZD AZ fraturada e (b) Imagem após tratamento. Cor de fundo modificada para reduzir o contraste



Fonte: o autor.

A amostra de BCZD AZ permitiu o ajuste de um circuito equivalente para todas as temperaturas em que foram realizadas medições, com exceção de 550°C, para ambas as atmosferas úmidas, enquanto a atmosfera de N<sub>2</sub> seco não permitiu o ajuste satisfatório de um circuito equivalente para a temperatura de 200°C. A 150°C, foi possível ajustar ambos os semicírculos (interior dos grãos e contornos) pois, diferentemente da amostra de BCZY AZ, a região referente aos contornos apresentou curvatura suficiente. O ajuste para atmosfera de N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O pode ser observado na Figura 5.42.

Figura 5.42 – Ajuste do circuito equivalente do BCZD AZ. T = 150°C, Atmosfera: N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O



Fonte: o autor.

Os valores de condutividade volumétrica dos grãos de BCZD não são muito diferentes dos já observados para o BCZY, sendo que a troca do elemento dopante para o disprósio

proporcionou um aumento de 13% na condutividade da composição sem ZnO e de 30% na composição com o aditivo, para a temperatura de 500°C. Naturalmente, seriam necessários mais testes para verificar se essa tendência se mantém estatisticamente. A principal, e mais expressiva diferença entre as duas composições está nos contornos de grão: para as amostras de BCZD, a diferença entre a condutividade dos grãos e dos contornos é muito menor do que o observado para o BCZY. As condutividades obtidas estão expressas nas tabelas Tabela 5.12 e Tabela 5.13, para o BCZD A0 e AZ, respectivamente.

Tabela 5.12 – Condutividades obtidas pelo ajuste do circuito equivalente para o BCZD A0. Valores em mS/cm

	H <sub>2</sub> O			D <sub>2</sub> O			Seco		
	$\sigma_g$	$\sigma_{cg}$	$\sigma_{tot}$	$\sigma_g$	$\sigma_{cg}$	$\sigma_{tot}$	$\sigma_g$	$\sigma_{cg}$	$\sigma_{tot}$
<b>550°C</b>							2,99	1,95	1,18
<b>500°C</b>	3,84	2,17	1,39	3,24	1,90	1,20	2,31	0,95	0,67
<b>450°C</b>	2,75	0,92	0,69	2,23	0,81	0,59	1,81	0,42	0,34
<b>400°C</b>	2,06	0,35	0,30	1,50	0,32	0,26	1,24	0,18	0,16
<b>350°C</b>	1,60	0,13	0,12	0,93	0,12	0,10	0,80	0,07	0,06
<b>300°C</b>	1,01	0,04	0,04	0,70	0,04	0,03	0,38	0,02	0,02
<b>250°C</b>	0,39	0,01	0,01	0,32	0,01	0,01			
<b>200°C</b>	0,13	3,14E-03	3,06E-03	0,11	2,73E-03	2,66E-03			

Fonte: o autor.

Para a temperatura de 500°C a condutividade dos contornos do BCZD A0 representa 56% do valor observado para os grãos, enquanto para o BCZD AZ esse valor chega a 80%. Em comparação, para as amostras de BCZY esses valores são de 2% e 6%, respectivamente. Essa menor diferença proporciona valores de condutividade total com a mesma ordem de grandeza das contribuições individuais.

Tabela 5.13 – Condutividades obtidas pelo ajuste do circuito equivalente para o BCZD AZ. Valores em mS/cm

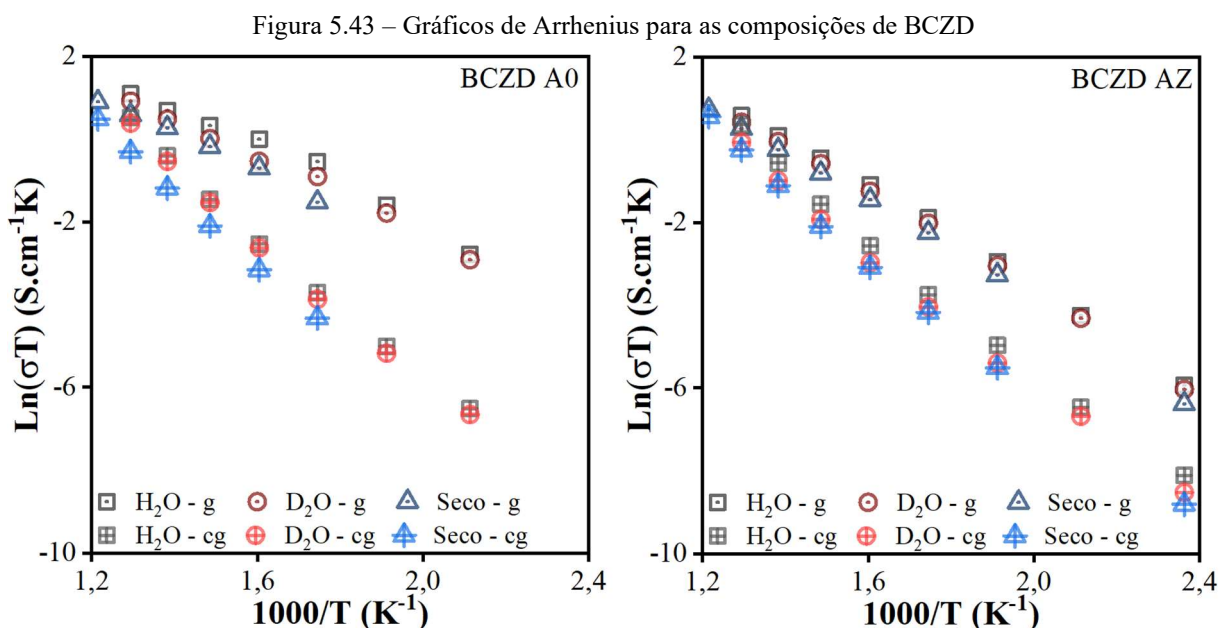
	H <sub>2</sub> O			D <sub>2</sub> O			Seco		
	$\sigma_g$	$\sigma_{cg}$	$\sigma_{tot}$	$\sigma_g$	$\sigma_{cg}$	$\sigma_{tot}$	$\sigma_g$	$\sigma_{cg}$	$\sigma_{tot}$
<b>550°C</b>							2,51	2,12	1,15
<b>500°C</b>	2,31	1,85	1,03	1,98	1,21	0,75	1,68	1,01	0,63
<b>450°C</b>	1,52	0,79	0,52	1,32	0,51	0,37	1,09	0,45	0,32
<b>400°C</b>	0,95	0,31	0,24	0,83	0,22	0,17	0,66	0,18	0,14
<b>350°C</b>	0,54	0,12	0,10	0,46	0,08	0,07	0,37	0,07	0,06
<b>300°C</b>	0,27	0,04	0,04	0,23	0,03	0,03	0,18	0,03	0,02
<b>250°C</b>	0,10	0,01	0,01	0,09	8,68E-03	7,93E-03	0,07	7,69E-03	6,96E-03
<b>200°C</b>	0,03	3,29E-03	2,97E-03	0,03	2,65E-03	2,43E-03			
<b>150°C</b>	6,29E-03	7,12E-04	6,39E-04	5,69E-03	4,72E-04	4,36E-04	4,00E-03	3,54E-04	3,26E-04

Fonte: o autor.

Diferentemente do ocorrido para a composição com ítrio, a adição de ZnO prejudicou a condutividade total para o BCZD, ou seja, a queda na condutividade pela presença do ZnO é

maior do que o ganho pela redução na quantidade de contornos de grão. É possível que esse efeito esteja ligado com o enfraquecimento dos contornos de grão e com a presença de uma segunda fase nas interfaces do grão, como sugerido durante a análise microestrutural.

De forma geral, os valores de condutividade observados, em especial para amostra sem adição de ZnO são muito parecidos com os reportados por Bu *et al.* (103). Nesse trabalho, os autores obtiveram um valor de 3,2 mS/cm para a composição  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  a 600°C em atmosfera de Ar úmido. Extrapolando os gráficos de Arrhenius (Figura 5.43), as condutividades obtidas para essa temperatura e atmosfera de  $\text{N}_2$  úmido seriam de 3,71 e 2,39 mS/cm para as amostras de BCZD A0 e BCZD AZ, respectivamente. É necessário certo cuidado nessa comparação, pois diversos trabalhos reportam uma mudança na inclinação do gráfico de Arrhenius com início em temperaturas entre 550 e 600°C para composições com disprósio (101,103,104).



Outros autores reportam condutividades consideravelmente superiores às observadas neste trabalho. A composição  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , preparada por Lyagaeva *et al.*, alcançou 19,2 mS/cm a uma temperatura de 600°C em atmosfera de ar úmido, sendo nesse trabalho, a composição foi aplicada como eletrólito de um CaC experimental com sucesso (101). Em outro trabalho, essa mesma composição apresenta um valor excepcional de condutividade nos contornos de grão (entre 20 e 30 mS/cm) (105). Esse mesmo trabalho, comenta que a origem das propriedades excepcionais do disprósio como dopante para cerâmicas do sistema BC-BZ ainda é pouco compreendida.

Em relação às energias de ativação, os valores encontrados para o comportamento dos grãos não divergem muito do já observado para o BCZY, com zinco aumentando consideravelmente a energia de ativação, Tabela 5.14. O valor de  $R^2$  obtido para o ajuste das medidas em atmosfera com  $H_2O$ , é consideravelmente menor dos que os demais. É provável que isso seja consequência da distorção nos semicírculos, que podem ter afetado os valores de impedância de modo a transparecer na dispersão dos pontos no gráfico de Arrhenius.

Tabela 5.14 – Energias de ativação para os processos de condução no BCZD

		Grão		Contorno de Grão		Total	
		$E_a$ (eV)	$R^2$	$E_a$ (eV)	$R^2$	$E_a$ (eV)	$R^2$
<b>BCZD</b> <b>A0</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	0.397	98.02%	0.736	99.58%	0.696	99.88%
	<b>D<sub>2</sub>O</b>	0.389	99.32%	0.740	99.63%	0.698	99.88%
	<b>Seco</b>	0.387	99.19%	0.781	99.89%	0.712	100.00%
<b>BCZD</b> <b>AZ</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	0.523	99.77%	0.679	99.52%	0.645	99.84%
	<b>D<sub>2</sub>O</b>	0.517	99.76%	0.673	99.59%	0.645	99.84%
	<b>Seco</b>	0.527	99.68%	0.699	99.60%	0.663	99.90%

Fonte: o autor.

A principal diferença está na energia da condução nos contornos, que é consideravelmente menor que as obtidas para o BCZY, com a amostra com ZnO apresentando os menores valores. Esses valores ainda apontam para uma camada de maior resistência recobrando os grãos, porém são muito mais consistentes com o observado na literatura para os zirconatos (98,104).

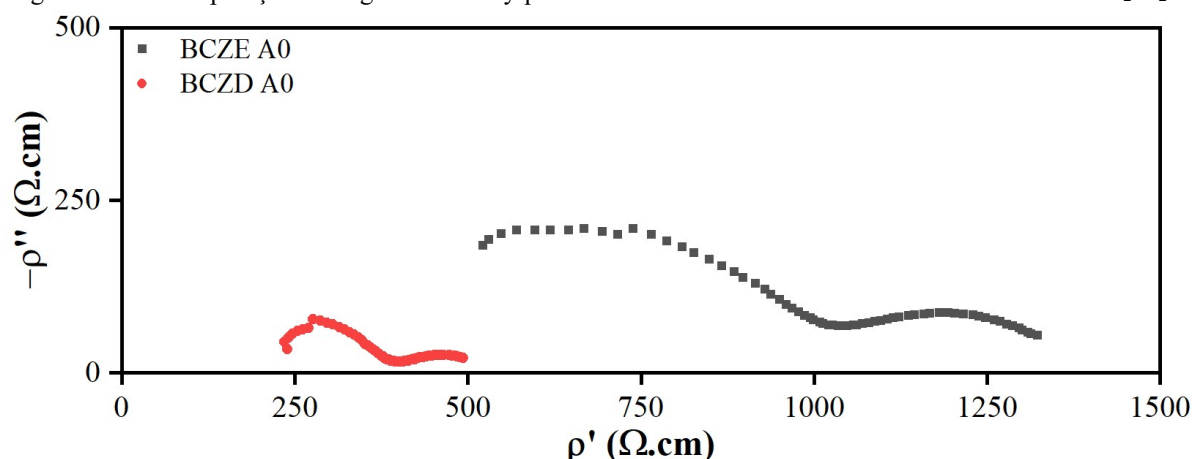
#### 5.4.4 BCZE

Infelizmente não foi possível o ajuste de circuitos equivalentes para a amostra de BCZE sem ZnO. Em temperaturas elevadas (550°C a 400°C) o primeiro semicírculo observado no gráfico de Nyquist aparece incompleto na faixa de frequências da análise, impossibilitando o ajuste dos componentes do circuito equivalente. É possível, porém, a análise qualitativa por comparação com os resultados anteriores.

Pelo gráfico da Figura 5.44, é possível verificar que o BCZE apresentou maiores valores de impedância que a amostra análoga de BCZD. Essa diferença é muito menos significativa do que a encontrada entre as amostras de BCZD e BCZY (Figura 5.38). É importante ressaltar que a amostra de BCZE é muito mais porosa que as demais condições, e diferentemente da amostra de BCZY, a porosidade encontrada na amostra com érbio é homoganeamente distribuída pela amostra, enquanto no BCZY a porosidade é concentrada em defeitos de compactação na amostra.



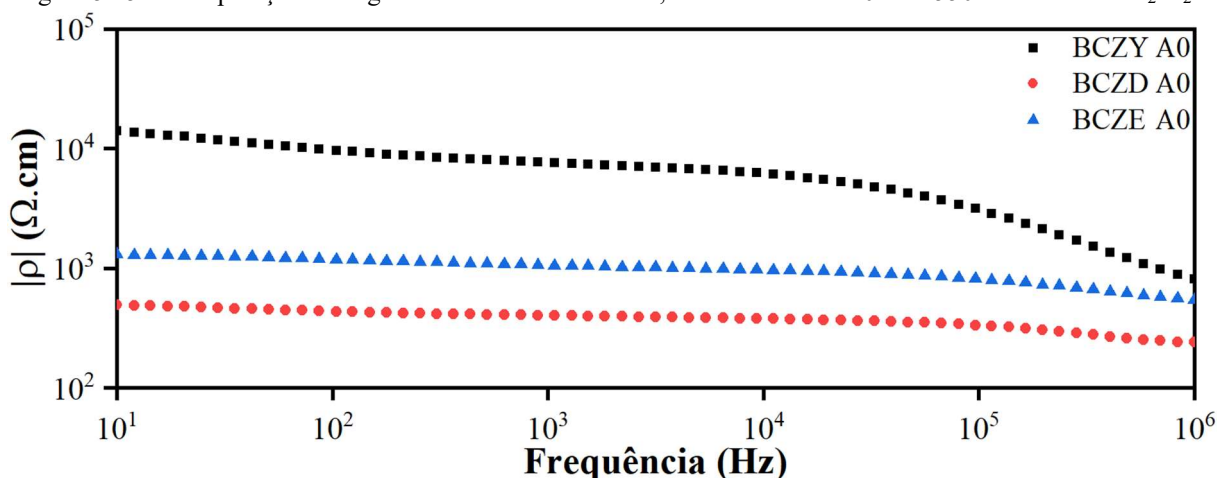
Figura 5.44 – Comparação entre gráficos de Nyquist do BCZE A0 e BCZD A0. T = 550°C atmosfera: N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O



Fonte: o autor.

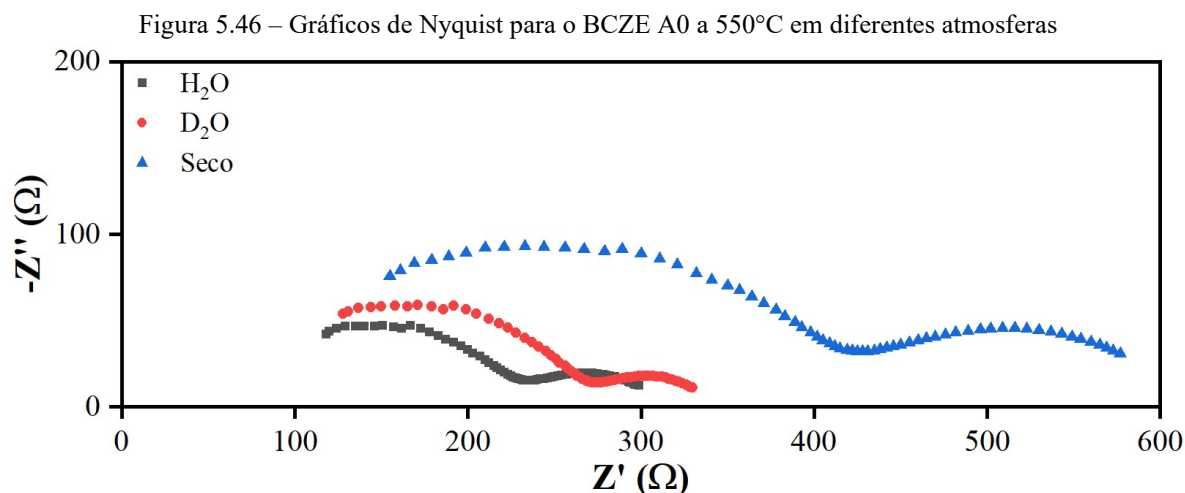
É muito provável que a porosidade tenha um efeito negativo nas propriedades elétricas da amostra, contribuindo para a diferença de comportamento entre as amostras de BCZD e BCZE. Outra forma de se comparar os comportamentos é através do gráfico de Bode (gráfico de magnitude), Figura 5.45, através do qual fica ainda mais clara a semelhança entre os comportamentos do BCZD e BCZE a 550°C.

Figura 5.45 – Comparação entre gráficos de Bode do BCZY, BCZD e BCZE A0. T = 550°C atmosfera: N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O



Fonte: o autor.

Comparando o comportamento do BCZE A0 em diferentes atmosferas, o resultado obtido está de acordo com o esperado para um condutor protônico, com os espectros de impedância para as atmosferas úmidas consideravelmente menores do que para atmosfera seca, enquanto os valores em atmosfera com água pesada são ligeiramente maiores do que em água comum. Os três gráficos podem ser observados na Figura 5.46, sendo esses consistentes com o comportamento já observado para as amostras de BCZY e BCZD A0.

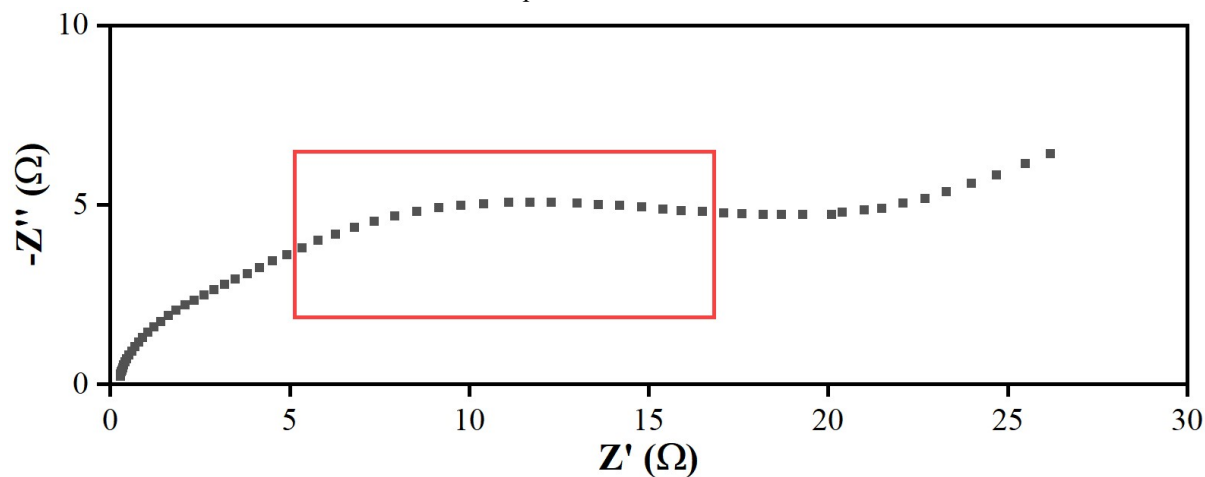


Fonte: o autor.

Em temperaturas mais baixas, o que impede o ajuste de um circuito equivalente fisicamente plausível é a aparente presença de um segundo semicírculo no gráfico de Nyquist. Os valores de capacitância obtidos em qualquer tentativa de ajuste nessas condições são incompatíveis com o comportamento dos grãos (da ordem de  $10^{-7}$ , sendo que o esperado para os grãos seria de  $10^{-11}$  Farad) ou dos contornos (esperado:  $10^{-8}$  a  $10^{-9}$ ) (105). É possível que esse comportamento seja resultante da elevada porosidade, mas as análises realizadas nesse trabalho são insuficientes para comprovar essa hipótese.

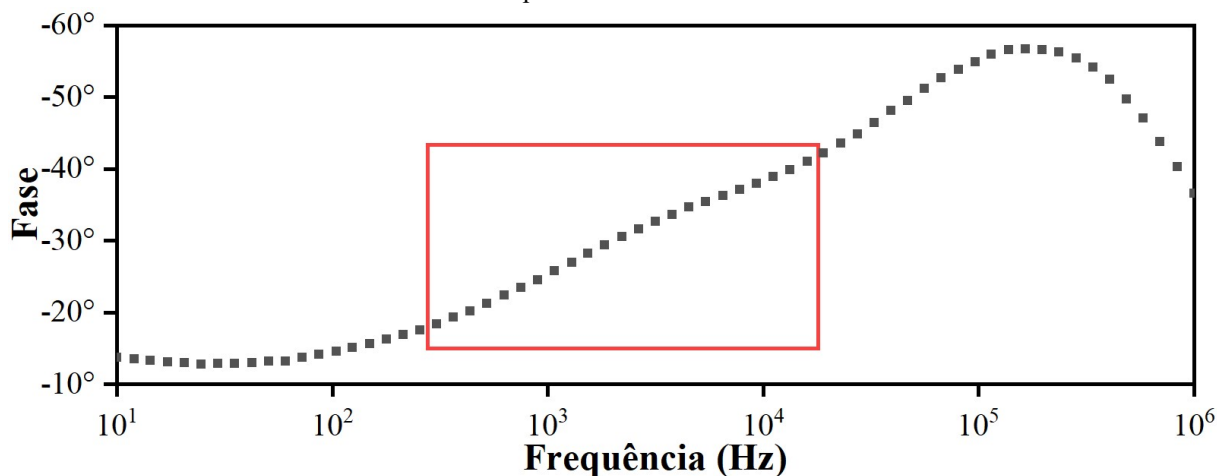
Para facilitar a observação desse comportamento, essa região está destacada no gráfico de Nyquist do BCZE A0 a 350°C (Figura 5.47), como também no gráfico de fase de Bode (Figura 5.48). Também não foi possível o ajuste do interior dos grãos, nem mesmo com um resistor, pois, aparentemente, esses semicírculos se sobrepõem em parte ao comportamento do grão.

Figura 5.47 – Gráfico de Nyquist do BCZE A0 a 350°C (atmosfera  $N_2/H_2O$ ), com destaque para região de capacitância anômala



Fonte: o autor.

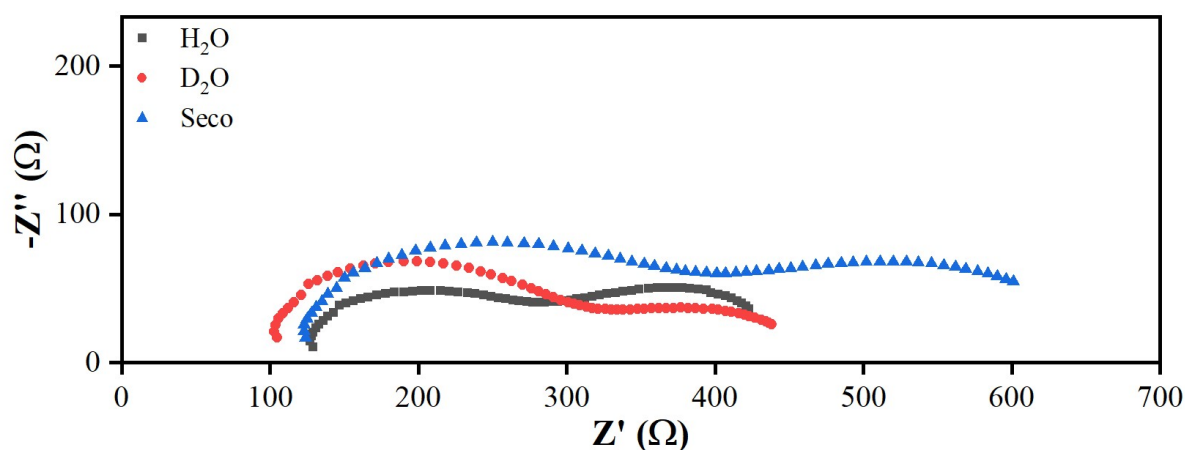
Figura 5.48 – Gráfico de fase de Bode do BCZE A0 a 350°C (atmosfera N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O). Destaque para região de capacitância anômala



Fonte: o autor.

Em contraste com a amostra sem ZnO, não houve dificuldades nos ajustes para o BCZE AZ, o que suporta a hipótese de que a anomalia no comportamento do BCZE A0 ser resultante da elevada porosidade na microestrutura. Considerando a condutividade total, o comportamento observado está de acordo com os demais, porém, considerando os valores de condutividade extrapolado para representar os grãos, os valores obtidos para a condutividade na presença de H<sub>2</sub>O são mais baixos do que para as demais condições. Isso pode ser observado pelo deslocamento do semicírculo referente a atmosfera com água comum na Figura 5.49, em relação aos outros.

Figura 5.49 – Gráfico de Nyquist para o BCZE AZ a 550°C em diferentes atmosferas



Fonte: o autor.

Esse comportamento pode ser observado em todas as temperaturas utilizadas para as medições, como pode ser observado na Tabela 5.15. É possível atribuir esse comportamento ao processo de hidratação, que foi ocorrendo ao longo das medidas em atmosfera hidratada e maximizado logo antes do início do processo de desidratação, com essa etapa sendo incapaz de desidratar o interior dos grãos. Isso explicaria também o fato de a condutividade ser

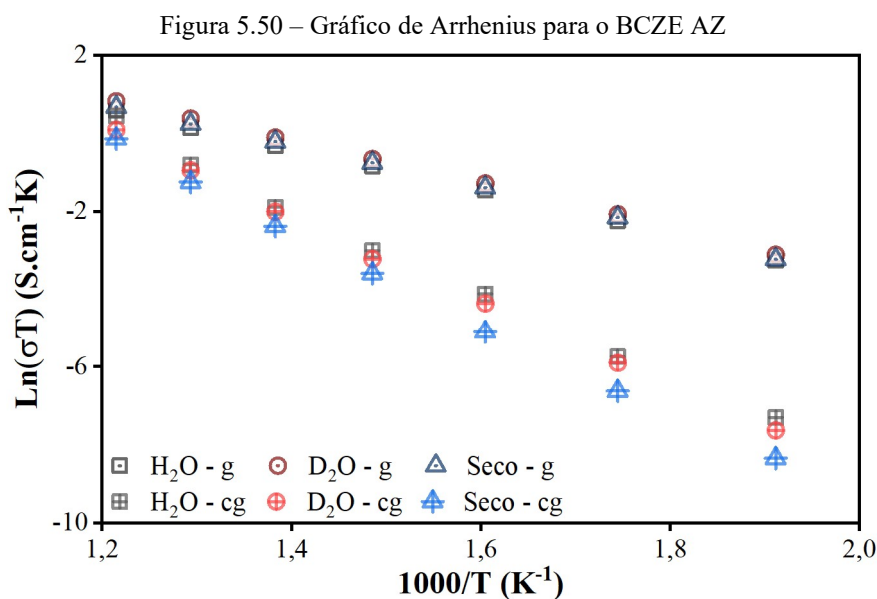
consideravelmente maior para a atmosfera com água pesada, já que essa promoveria uma segunda etapa de hidratação. Nesse caso, as propriedades do BCZE em D<sub>2</sub>O seriam resultado da participação tanto de prótons quanto dêuterons na condutividade. Obviamente, isso só poderia ser comprovado realizando mais medidas ou, idealmente, pelo estudo do processo de hidratação dessa composição.

Tabela 5.15 – Condutividade do BCZE AZ em diferentes temperaturas e atmosferas. Valores em mS/cm

	H <sub>2</sub> O			D <sub>2</sub> O			Seco		
	$\sigma_g$	$\sigma_{cg}$	$\sigma_{tot}$	$\sigma_g$	$\sigma_{cg}$	$\sigma_{tot}$	$\sigma_g$	$\sigma_{cg}$	$\sigma_{tot}$
550°C	2,17	1,87	1,00	2,75	1,33	0,90	2,36	1,05	0,73
500°C	1,49	0,58	0,41	1,88	0,50	0,40	1,63	0,37	0,30
450°C	1,01	0,21	0,17	1,24	0,19	0,16	1,11	0,13	0,11
400°C	0,64	0,07	0,07	0,76	0,06	0,06	0,69	0,04	0,04
350°C	0,37	0,03	0,02	0,44	0,02	0,02	0,40	9,76E-03	9,53E-03
300°C	0,18	5,59E-03	5,43E-03	0,22	4,79E-03	4,68E-03	0,20	2,33E-03	2,30E-03
250°C	0,07	1,28E-03	1,26E-03	0,08	9,23E-04	9,13E-04	0,08	4,51E-04	4,49E-04
150°C	5,24E-03			6,42E-03					

Fonte: o autor.

Para as energias de ativação, os valores obtidos são próximos dos já observados para o BCZY AZ, embora ligeiramente menores. Ou seja, os processos de transferência de carga nos contornos de grão são mais próximos do comportamento do BCZY do que do BCZD, o que, considerando o comportamento intermediário observado na análise microestrutural não é fora do esperado. A figura ilustra os gráficos de Arrhenius obtidos, enquanto a tabela expõe os valores calculados para as energias de ativação.



Fonte: o autor.

Tabela 5.16 – Energias de ativação para o processo de condução no BCZE AZ

	Grão		Contorno de Grão		Total	
	E <sub>a</sub> (eV)	R <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> (eV)	R <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> (eV)	R <sup>2</sup>
<b>H<sub>2</sub>O</b>	0,47	99,90%	0,94	99,54%	0,88	99,90%
<b>D<sub>2</sub>O</b>	0,48	99,92%	0,95	99,84%	0,90	99,97%
<b>Seco</b>	0,47	99,85%	1,01	99,78%	0,98	99,92%

Fonte: o autor.

Há pouca literatura publicada reportando a utilização de érbio como dopante nas perovskitas do sistema BC-BZ, dificultando a comparação com trabalhos da literatura. Han *et al.* reportaram condutividades acima dos 10 mS/cm necessários para aplicação como eletrólitos, para a composição BaZr<sub>0,8</sub>Er<sub>0,2</sub>O<sub>3-δ</sub> produzida por reação em estado sólido (149). O principal diferencial desse trabalho está no processo de sinterização, que foi realizado por 24 horas a 1600°C com atmosfera de oxigênio.

#### 5.4.5 Discussão Geral

Dos três dopantes estudados, o disprósio apresenta o maior potencial para aplicação em eletrólitos, já que esse proporcionou os melhores valores de condutividade total. O óxido de zinco teve impacto negativo na condutividade do BCZD, mesmo considerando a redução na área total de contornos proporcionada pelo aumento do tamanho médio de grão. É possível que com a utilização de outros auxiliares de sinterização (NiO, CuO, entre outros), seja possível promover o crescimento dos grãos sem comprometer a condutividade.

Já o BCZE apresenta a menor condutividade pelo interior dos grãos, porém sua boa condutividade nos contornos pode justificar a utilização desse óxido como dopante; enquanto o BCZY apresenta boa condutividade nos grãos com contornos altamente resistivos, o que pode dificultar sua aplicação.

Há trabalhos reportando condutividade excepcionais para as três composições testadas, o que permitiria a aplicação de qualquer um dos três em eletrólitos para CaCCPs, sendo que a rota de processamento aplicada parece ser o fator principal afetando as propriedades elétricas observadas. Dessa forma, é necessário o desenvolvimento de uma rota de processamento que seja não só economicamente viável, como também proporcione consistentemente as propriedades desejadas. O disprósio aparenta ser o dopante que melhor atende esses dois critérios, porém uma investigação mais profunda é necessária para confirmar essa hipótese.

## 6 CONCLUSÃO

O processo de síntese utilizado, com duas etapas de calcinação, não foi suficiente para a obtenção de pós com a composição final desejada, mas um pó bifásico, com uma pequena quantidade de precursores não reagidos. Desta forma, a reação de formação da fase desejada foi concluída na etapa de sinterização, caracterizando um processo de sinterização reativa. Esse tipo de sinterização tem apresentado excelentes resultados na obtenção de corpos de eletrólitos densos na literatura e pode ter contribuído para as elevadas densidades relativas observadas nesse trabalho.

As três condições de sinterização testadas permitiram a obtenção de corpos de prova de BCZY com elevada densidade, sendo que a porosidade observada nessas amostras pode ser atribuída à defeitos introduzidos na etapa de conformação dos corpos de prova. Assim, caso esses defeitos sejam evitados, é muito provável que a densidade necessária para aplicação como eletrólitos para CaCCP seja alcançada mesmo utilizando a condição mais branda de sinterização.

O impacto do aumento da temperatura e do tempo de sinterização nas microestruturas obtidas do foi pequeno demais para justificar essas mudanças. Das duas variáveis, a temperatura teve o maior impacto observável na microestrutura. Já adição de óxido de zinco permitiu a obtenção de corpos de prova densos e ainda promoveu considerável crescimento dos grãos.

O BCZD apresentou a melhor densificação das amostras sem ZnO, enquanto o BCZE apresentou a pior porém, diferentemente do BCZY, a porosidade do BCZE está uniformemente distribuída por toda a estrutura. O efeito do ZnO no crescimento dos grãos foi semelhante em todas as composições, porém o tipo de fratura observada varia de transgranular no BCZY, para intergranular no BCZD, com o BCZE com comportamento misto.

Todas as amostras sinterizadas alcançaram a estrutura de perovskita desejada para esses compostos, e pela análise dos difratogramas, não foi constatada a presença significativa de fases indesejadas em nenhuma das amostras. Mesmo com o refinamento de Rietveld, não foi possível determinar a estrutura cristalina exata das composições estudadas, pois o ajuste de ambas as estruturas mais prováveis (romboédrica e cúbica) alcançaram resultados semelhantes.

Das três composições avaliadas, o BCZD sem ZnO apresentou os melhores resultados de condutividade protônica, com o BCZY apresentando os piores valores. Isso ocorreu devido à elevadíssima condutividade dos contornos no BCZY, enquanto para as demais composições, a condutividade dos contornos foi comparável à dos grãos. Embora não tenha sido possível a observação do efeito de isótopo nas energias de ativação, as diferenças na condutividade das

amostras em diferentes atmosferas é uma forte evidência do fenômeno de condução protônica para todas as amostras. Assim, das três composições avaliadas, o BCZD sem adição de ZnO apresentou o maior potencial para a utilização em eletrólitos de células a combustível.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A utilização do disprósio como dopante para óxidos do sistema BC-BZ é bastante promissora, porém é necessário investigar melhor o processo de condução das composições contendo esse elemento, com medidas de espectroscopia de impedância em diferentes atmosferas (oxidante, redutora etc.) permitindo assim isolar-se as contribuições iônicas, protônicas e eletrônica (se presente).

A obtenção de uma rota de processamento que seja economicamente viável e consistente é fundamental para que esse tipo de eletrólito se torne uma alternativa equiparável aos eletrólitos condutores iônicos convencionais. Para esse fim, a aplicação de uma rota de produção de filmes é ideal, sendo necessário avaliar quais são as mais adequadas para esse tipo de material.

Infelizmente não foi possível a realização de estudos do processo de hidratação por análise termogravimétrica neste trabalho, porém esses são fundamentais para se determinar a temperatura ideal, bem como a pressão de vapor de água necessária para que células contendo eletrólitos condutores protônicos operem com seu máximo potencial.



## REFERÊNCIAS

- 1 GUY, K. W. A. The hydrogen economy. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 78, n. 4, p. 324–327, 2000.
- 2 RITCHIE, H.; ROSER, M. **Energy Production & Changing Energy Sources**. Disponível em: <<https://ourworldindata.org/energy-production-and-changing-energy-sources>>. Acesso em: 26 ago. 2019.
- 3 WEISZ, P. B. Basic choices and constraints on long-term energy supplies. **Renewable Resources Journal**, v. 24, n. 2, p. 12–18, 2006.
- 4 LEHMANN, J.; GAUNT, J.; RONDON, M. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems - A review. **Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change**, v. 11, n. 2, p. 403–427, 2006.
- 5 LAL, R. Soil carbon sequestration to mitigate climate change. **Geoderma**, v. 123, n. 1–2, p. 1–22, 2004.
- 6 GLOBAL FOOTPRINT NETWORK. **World ecological footprint by land type**. Disponível em: <<https://www.footprintnetwork.org/resources/data/>>. Acesso em: 26 ago. 2019.
- 7 DUSASTRE, V. **Materials for Sustainable Energy**. 1. ed. London: Macmillan Publishers, 2011.
- 8 PERRY, M. L.; FULLER, T. F. A historical perspective of fuel cell technology in the 20th century. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 149, n. 7, p. 59–67, 2002.
- 9 O'HAYRE, R. et al. **Full Cell Fundamentals**. 3rd. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2016.
- 10 ABE, J. O. et al. Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 29, p. 15072–15086, 2019.
- 11 NAZIR, H. et al. Is the H<sub>2</sub> economy realizable in the foreseeable future? Part I: H<sub>2</sub> production methods. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 27, p. 13777–13788, 2020.
- 12 DEMIRBAS, A. Future hydrogen economy and policy. **Energy Sources, Part B: Economics, Planning and Policy**, v. 12, n. 2, p. 172–181, 2017.
- 13 FERRARIO, A. M. et al. A Comparative Between Energy Management Strategies for Hybrid Renewable Microgrids. **Electronics**, v. 9, n. 4, 2020.
- 14 COPPITTERS, D.; DE PAEPE, W.; CONTINO, F. Robust design optimization and stochastic performance analysis of a grid-connected photovoltaic system with battery storage and hydrogen storage. **Energy**, v. 213, p. 118798, 2020.

- 15 FLO BØDAL, E.; KORPAS, M. Production of Hydrogen from Wind and Hydro Power in Constrained Transmission grids, Considering the Stochasticity of Wind Power. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1104, n. 1, 2018.
- 16 MARTÍNEZ-RODRÍGUEZ, A.; ABÁNADES, A. Comparative analysis of energy and exergy performance of hydrogen production methods. **Entropy**, v. 22, n. 11, p. 1–17, 2020.
- 17 NAZIR, H. et al. Is the H2 economy realizable in the foreseeable future? Part II: H2 storage, transportation, and distribution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 41, p. 20693–20708, 2020.
- 18 DAWOOD, F.; ANDA, M.; SHAFIULLAH, G. M. Hydrogen production for energy: An overview. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 7, p. 3847–3869, 2020.
- 19 KONG, L. et al. Techno-economic analysis of hydrogen energy for renewable energy power smoothing. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 3, p. 2847–2861, 2021.
- 20 BACON, F. T. Fuel Cells, Present and Future. **Electrochimica Acta**, v. 14, n. April 1968, p. 569–585, 1969.
- 21 SAKTHIVEL, A. **Hot Topic: Fuel Cell Model**. Disponível em: <<https://www.rtds.com/hot-topic-fuel-cell-model/>>. Acesso em: 6 ago. 2019.
- 22 BADWAL, S. P. S.; FOGER, K. Solid Oxide Electrolyte Fuel Cell Review. **Ceramics International**, v. 8842, n. 95, p. 257–265, 1996.
- 23 EG&G TECHNICAL SERVICES INC. **Fuel Cell Handbook**. 7th. ed. Morgantown: U.S. Department of Energy, 2004.
- 24 DICKS, A. L.; RAND, D. A. J. **Fuel Cell Systems Explained**. 3rd. ed. Glasgow: John Wiley & Sons Ltd, 2018.
- 25 SCHÖNBEIN, C. F. X. On the Voltaic Polarization of certain Solid and Fluid Substances. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, v. 14, n. 85, p. 43–45, 1839.
- 26 GROVE, W. R. XXIV. On voltaic series and the combination of gases by platinum . **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, v. 14, n. 86–87, p. 127–130, 1839.
- 27 ANDÚJAR, J. M.; SEGURA, F. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 9, p. 2309–2322, 2009.
- 28 WARSHAY, M.; PROKOPIUS, P. R. The fuel cell in space: yesterday, today and tomorrow. **Journal of Power Sources**, v. 29, p. 193–200, 1990.
- 29 BROERS, G. H. J.; KETELAAR, J. A. A. High Temperature Fuel Cells. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 52, n. 4, p. 303–306, 1960.
- 30 ELMORE, G. V.; TANNER, H. A. Intermediate Temperature Fuel Cells. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 108, n. 7, p. 669, 1961.

- 31 PEIGHAMBARDOUST, S. J.; ROWSHANZAMIR, S.; AMJADI, M. **Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications**. s.l. Elsevier Ltd, 2010. v. 35
- 32 STEELE, B. C. H.; HEINZEL, A. Materials for fuel-cell technologies. **Nature**, v. 414, n. November, p. 345–352, 2001.
- 33 LITSTER, S.; MCLEAN, G. PEM fuel cell electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 130, n. 1–2, p. 61–76, 2004.
- 34 LIN, B. Y. S.; KIRK, D. W.; THORPE, S. J. Performance of alkaline fuel cells: A possible future energy system? **Journal of Power Sources**, v. 161, n. 1, p. 474–483, 2006.
- 35 MAHATO, N. et al. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review. **Progress in Materials Science**, v. 72, p. 141–337, 2015.
- 36 TSIPIIS, E. V.; KHARTON, V. V. Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells : a brief review. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 12, n. 11, p. 1367–1391, 2008.
- 37 SINGH, B. et al. Low temperature solid oxide electrolytes (LT-SOE): A review. **Journal of Power Sources**, v. 339, p. 103–135, 2017.
- 38 NIE, J. et al. Efficient strategy to boost the electrochemical performance of yttrium stabilized zirconia electrolyte solid oxide fuel cell for low-temperature applications. **Ceramics International**, v. 47, n. 3, p. 3462–3472, 2021.
- 39 SINGHAL, S. C. Advances in solid oxide fuel cell technology. **Solid State Ionics**, v. 135, p. 305–313, 2000.
- 40 FERGUS, J. W. Electrolytes for solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 162, n. 1, p. 30–40, 2006.
- 41 DUAN, C. et al. Readily processed protonic ceramic fuel cells with high performance at low temperatures. **Science**, v. 349, n. 6254, p. 1321–1326, 2015.
- 42 ZHANG, J. et al. Comparison of solid oxide fuel cell (SOFC) electrolyte materials for operation at 500 °C. **Solid State Ionics**, v. 344, n. November 2019, p. 115138, 2020.
- 43 MOGENSEN, M.; SAMMES, N. M.; TOMPSETT, G. A. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. **Solid State Ionics**, v. 129, n. 1, p. 63–94, 2000.
- 44 KHARTON, V. V. et al. Ceria-based materials for solid oxide fuel cells. **Journal of Materials Science**, v. 36, n. 5, p. 1105–1117, 2001.
- 45 VOHS, B. J. M.; GORTE, R. J. High-Performance SOFC Cathodes Prepared by Infiltration. p. 943–956, 2009.
- 46 SUN, C.; HUI, R.; ROLLER, J. Cathode materials for solid oxide fuel cells: A review. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 14, n. 7, p. 1125–1144, 2010.

- 47 GLISENTI, A. et al. Reversible, all-perovskite SOFCs based on La, Sr gallates. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 53, p. 29155–29165, 2020.
- 48 RUIZ-MORALES, J. C. et al. Symmetric and reversible solid oxide fuel cells. **RSC Advances**, v. 1, n. 8, p. 1403–1414, 2011.
- 49 CAI, H. et al. A novel cobalt-free  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{0.95}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  electrode for symmetric solid oxide fuel cell. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 40, n. 12, p. 4361–4365, 2020.
- 50 CHOI, S. M. et al. Electrochemical analysis of high-performance protonic ceramic fuel cells based on a columnar-structured thin electrolyte. **Applied Energy**, v. 233–234, n. October 2018, p. 29–36, 2019.
- 51 KREUER, K. D. Proton-Conducting Oxides. **Annual Review of Materials Research**, v. 33, n. 1, p. 333–359, 2003.
- 52 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. September 2016, p. 750–764, 2017.
- 53 ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Physical Chemistry**. 10th. ed. New York: W. H. Freeman and Company, 2010.
- 54 WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia De Células a Combustível Princípio De Funcionamento E Tipos De Células a Combustível. **Quim. Nova**, v. 23, n. 4, p. 538–546, 2000.
- 55 HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentals of physics, extended edition**. 8. ed. New York: John Wiley & Sons, 2007.
- 56 CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering: an Introduction**. 7th. ed. New York: John Wiley & Sons, 2007.
- 57 MOULSON, A. J.; HERBERT, J. M. **Electroceramics: Materials, Properties, Applications**. 2. ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2003.
- 58 MEDVEDEV, D. et al. BaCeO<sub>3</sub>: Materials development, properties and application. **Progress in Materials Science**, v. 60, n. 1, p. 72–129, 2014.
- 59 MOLLWO, E. Die Wirkung von Wasserstoff auf die Leitfähigkeit und Lumineszenz von Zinkoxydkristallen. **Zeitschrift für Physik**, v. 138, n. 3–4, p. 478–488, 1954.
- 60 THOMAS, D. G.; LANDER, J. J. Hydrogen as a donor in zinc oxide. **The Journal of Chemical Physics**, v. 25, n. 6, p. 1136–1142, 1956.
- 61 STOTZ, S.; WAGNER, C. Die Löslichkeit von Wasserdampf und Wasserstoff in festen Oxiden. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, v. 70, n. 8, p. 781–788, 1966.
- 62 IWAHARA, H. et al. Proton Conduction in Sintered Oxides and its Application for Hydrogen Production. **Solid State Ionics**, v. 3/4, p. 359–363, 1981.

- 63 PANWAR, N. L.; KAUSHIK, S. C.; KOTHARI, S. Role of renewable energy sources in environmental protection: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 3, p. 1513–1524, 2011.
- 64 YAJIMA, T. et al. Application of hydrogen sensor using proton conductive ceramics as a solid electrolyte to aluminum casting industries. **Solid State Ionics**, v. 79, n. C, p. 333–337, 1995.
- 65 NORBY, T. Proton conduction in oxides. **Solid State Ionics**, v. 40–41, n. PART 2, p. 857–862, 1990.
- 66 MARRONY, M. **Proton- Conducting Ceramics**. 1st. ed. Boca Raton: CRC Press, 2016.
- 67 OISHI, M. et al. Oxygen nonstoichiometry of the perovskite-type oxides  $\text{BaCe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (M: Y, Yb, Sm, Tb, and Nd). **Solid State Ionics**, v. 179, n. 15–16, p. 529–535, 2008.
- 68 SONG, S. J. et al. Defect chemistry modeling of high-temperature proton-conducting cerates. **Solid State Ionics**, v. 149, n. 1–2, p. 1–10, 2002.
- 69 KREUER, K. D. Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite-type oxides. **Solid State Ionics**, v. 125, n. 1, p. 285–302, 1999.
- 70 YAN, R. et al. A stable  $\text{BaCeO}_3$ -based proton conductor for solid oxide fuel cells. **Ionics**, v. 15, n. 6, p. 749–752, 2009.
- 71 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.
- 72 PASIERB, P.; DROZDZ-CIEŚLA, E.; REKAS, M. Properties of  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  materials for hydrogen electrochemical separators. **Journal of Power Sources**, v. 181, n. 1, p. 17–23, 2008.
- 73 KREUER, K. D. On the complexity of proton conduction phenomena. **Solid State Ionics**, v. 137, p. 149–160, 2000.
- 74 KREUER, K.; FUCHS, A.; MAIER, J. H/D isotope effect of proton conductivity and proton conduction mechanism in oxides. **Solid State Ionics**, v. 77, p. 157–162, 1995.
- 75 HEMPELMANN, R. Hydrogen diffusion mechanism in proton conducting oxides. **Physica B: Condensed Matter**, v. 226, n. 1–3, p. 72–77, 1996.
- 76 MUNCH, W. et al. Proton diffusion in perovskites : comparison between  $\text{BaCeO}_3$  and  $\text{BaCeO}_3$ . **Solid State Ionics**, v. 136–137, p. 183–189, 2000.
- 77 MÜNCH, W. et al. Relation between crystal structure and the formation and mobility of protonic charge carriers in perovskite-type oxides: A case study of Y-doped  $\text{BaCeO}_3$  and  $\text{SrCeO}_3$ . **Phase Transitions**, v. 68, n. 3, p. 567–586, 1999.
- 78 GOLDSCHMIDT, V. M. Die Gesetze der Krystallochemie. **Die Naturwissenschaften**, v. 14, n. 21, p. 477–485, 1927.

- 79 JARRY, A. et al. Rare earth effect on conductivity and stability properties of doped barium indates as potential proton-conducting fuel cell electrolytes. **Solid State Ionics**, v. 216, p. 11–14, 2012.
- 80 MELEKH, B. T. et al. Structure, phase transitions and optical properties of pure and rare earth doped BaCeO<sub>3</sub>, SrCeO<sub>3</sub> prepared by inductive melting. **Solid State Ionics**, v. 97, n. 1–4, p. 465–470, 1997.
- 81 OHZEKI, T. et al. Analysis of phase transition behavior of BaCeO<sub>3</sub> with thermal analyses and high temperature X-ray diffraction. **Solid State Ionics**, v. 180, n. 17–19, p. 1034–1039, 2009.
- 82 SHANNON, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. **Acta Crystallographica**, v. A32, p. 751, 1976.
- 83 MOURE, C.; PEÑA, O. Recent advances in perovskites: Processing and properties. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 43, n. 4, p. 123–148, 2015.
- 84 IWAHARA, H. et al. Proton Conduction in Sintered Oxides Based on BaCeO<sub>3</sub>. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 135, n. 2, p. 529–533, 1988.
- 85 KATAHIRA, K. et al. Protonic conduction in Zr-substituted BaCeO<sub>3</sub>. **Solid State Ionics**, v. 138, n. 1–2, p. 91–98, 2000.
- 86 TANNER, C. W.; VIRKAR, A. V. Instability of BaCeO<sub>3</sub> in H<sub>2</sub>O-Containing Atmospheres. **Journal of Electrochemical Society**, v. 143, n. 4, p. 1386–1389, 1996.
- 87 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.
- 88 IGUCHI, F. et al. Microstructures and grain boundary conductivity of BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x = 0.05, 0.10, 0.15) ceramics. **Solid State Ionics**, v. 178, n. 7–10, p. 691–695, 2007.
- 89 IGUCHI, F. et al. The influence of grain structures on the electrical conductivity of a BaZr<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> proton conductor. **Solid State Ionics**, v. 177, n. 26–32 SPEC. ISS., p. 2381–2384, 2006.
- 90 YAMAZAKI, Y.; HERNANDEZ-SANCHEZ, R.; HAILE, S. M. High total proton conductivity in large-grained yttrium-doped barium zirconate. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 13, p. 2755–2762, 2009.
- 91 YAMAZAKI, Y.; YANG, C. K.; HAILE, S. M. Unraveling the defect chemistry and proton uptake of yttrium-doped barium zirconate. **Scripta Materialia**, v. 65, n. 2, p. 102–107, 2011.
- 92 PARK, J. S. et al. Low temperature sintering of BaZrO<sub>3</sub>-based proton conductors for intermediate temperature solid oxide fuel cells. **Solid State Ionics**, v. 181, n. 3–4, p. 163–167, 2010.
- 93 AN, H. et al. A 5 × 5 cm<sup>2</sup> protonic ceramic fuel cell with a power density of 1.3 W cm<sup>-2</sup> at 600 °C. **Nature Energy**, v. 3, n. 10, p. 870–875, 2018.

- 94 BABINIEC, S. M.; RICOTE, S.; SULLIVAN, N. P. Characterization of ionic transport through  $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  membranes in galvanic and electrolytic operation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 30, p. 9278–9286, 2015.
- 95 RICOTE, S. et al. Structural and conductivity study of the proton conductor  $\text{BaCe}_{(0.9-x)}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{(3-\delta)}$  at intermediate temperatures. **Journal of Power Sources**, v. 193, n. 1, p. 189–193, 2009.
- 96 RICOTE, S.; BONANOS, N.; CABOCHE, G. Water vapour solubility and conductivity study of the proton conductor  $\text{BaCe}_{(0.9-x)}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{(3-\delta)}$ . **Solid State Ionics**, v. 180, n. 14–16, p. 990–997, 2009.
- 97 VASILEIOU, E. et al. Ammonia synthesis at atmospheric pressure in a  $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.9}$  solid electrolyte cell. **Solid State Ionics**, v. 275, p. 110–116, 2015.
- 98 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.
- 99 KIKUCHI, J. et al. Ionic conductivity in lanthanoid ion-doped  $\text{BaCeLnO}_3$  electrolytes. **Solid State Ionics**, v. 179, p. 1413–1416, 2008.
- 100 KREUER, K. D. et al. Proton conducting alkaline earth zirconates and titanates for high drain electrochemical applications. **Solid State Ionics**, v. 145, n. 1–4, p. 295–306, 2001.
- 101 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.
- 102 BU, J.; JÖNSSON, P. G.; ZHAO, Z. Sintering behaviour of the protonic conductors  $\text{BaZr}_x\text{Ce}_{0.8-x}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0.8, 0.5, 0.1$ ;  $\text{Ln}=\text{Y, Sm, Gd, Dy}$ ) during the solid-state reactive-sintering process. **Ceramics International**, v. 41, n. 2, p. 2558–2564, 2015.
- 103 BU, J.; JÖNSSON, P. G.; ZHAO, Z. Ionic conductivity of dense  $\text{BaZr}_{0.5}\text{Ce}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Y, Sm, Gd, Dy}$ ) electrolytes. **Journal of Power Sources**, v. 272, p. 786–793, 2014.
- 104 DANILOV, N. A. et al. Transport properties of highly dense proton-conducting  $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  materials in low- and high-temperature ranges. **Electrochimica Acta**, v. 284, p. 551–559, 2018.
- 105 DANILOV, N. et al. Grain and grain boundary transport in  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\Delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Y}$  or lanthanide) electrolytes attractive for protonic ceramic fuel cells application. **Journal of Power Sources**, v. 366, p. 161–168, 2017.
- 106 HAN, D. et al. Transport properties of acceptor-doped barium zirconate by electromotive force measurements. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 33, p. 14897–14908, 2016.
- 107 YIN, J. et al. Ionic conduction in  $\text{BaCe}_{0.85-x}\text{Zr}_x\text{Er}_{0.15}\text{O}_{3-\alpha}$  and its application to ammonia synthesis at atmospheric pressure. **Solid State Ionics**, v. 185, n. 1, p. 6–10, 2011.

- 108 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.
- 109 PENG, C. et al. BaZr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> electrolyte with and without ZnO sintering aid: Preparation and characterization. **Solid State Ionics**, v. 181, n. 29–30, p. 1372–1377, 2010.
- 110 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.
- 111 RIETVELD, H. M. The Rietveld method. **Physica Scripta**, v. 89, n. 9, 2014.
- 112 WILL, G. **Powder Diffraction**. Berlin: Springer, 2006.
- 113 RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65–71, 1969.
- 114 INTERNATIONAL UNION OF CRYSTALLOGRAPHY. **The Rietveld Method**. Young, R. ed. New York: Oxford University Press, 1993.
- 115 MCCUSKER, L. B. et al. Rietveld refinement guidelines. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, n. 1, p. 36–50, 1999.
- 116 TOBY, B. H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? . **Powder Diffraction**, v. 21, n. 1, p. 67–70, 2006.
- 117 BAUERLE, J. E. Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method. **Solid State Communications**, v. 7, n. 15, p. ii, 1969.
- 118 BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy**. 2. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005.
- 119 YUAN, X.-Z. et al. **Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells - Fundamentals and Applications**. London: Springer-Verlag, 2010.
- 120 VAN DIJK, T.; BURGGRAAF, A. J. Grain Boundary Effects on Ionic Conductivity in Ceramic Gd<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2-(x/2)</sub> Solid Solutions. **Phys. Stat. Sol.**, v. 63, p. 229–240, 1981.
- 121 GUO, X.; WASER, R. Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: Acceptor-doped zirconia and ceria. **Progress in Materials Science**, v. 51, n. 2, p. 151–210, 2006.
- 122 KIDNER, N. J. et al. Impedance/dielectric spectroscopy of electroceramics-part 1: Evaluation of composite models for polycrystalline ceramics. **Journal of Electroceramics**, v. 14, n. 3, p. 283–291, 2005.
- 123 GRAMMY INSTRUMENTS INC. **Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy Impedance Values**. Disponível em: <<https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>>. Acesso em: 11 fev. 2021.



- 124 HWANG, J. H.; MCLACHLAN, D. S.; MASON, T. O. Brick layer model analysis of nanoscale-to-microscale cerium dioxide. **Journal of Electroceramics**, v. 3, n. 1, p. 7–16, 1999.
- 125 RAHAMAN, M. N. **Ceramic Processing and Sintering**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2003.
- 126 ARVANITIDIS, I.; SICHEN, D.; SEETHARAMAN, S. A study of the thermal decomposition of BaCO<sub>3</sub>. **Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science**, v. 27, n. 3, p. 409–416, 1996.
- 127 MENDENHALL, M. H. et al. High-precision measurement of the x-ray Cu K $\alpha$  spectrum. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 50, n. 11, 2017.
- 128 PAGNIER, T. et al. A neutron diffraction study of BaCe<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>. **The European Physical Journal Applied Physics**, v. 9, n. 1, p. 1–9, 2000.
- 129 BUTTNER, R. H.; MASLEN, E. N. Structural parameters and electron difference density in BaTiO<sub>3</sub>. **Acta Crystallographica Section B**, v. 48, n. 6, p. 764–769, 1992.
- 130 KNIGHT, K. S.; BONANOS, N. The crystal structures of some doped and undoped alkaline earth cerate perovskites. **Materials Research Bulletin**, v. 30, n. 3, p. 347–356, 1995.
- 131 SMRČOK, L. Rietveld refinement of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> using the Pearson VII profile shape function. **Crystal Research and Technology**, v. 24, n. 6, p. 607–611, 1989.
- 132 LOUREIRO, F. J. A. et al. A review on sintering technology of proton conducting BaCeO<sub>3</sub>-BaZrO<sub>3</sub> perovskite oxide materials for Protonic Ceramic Fuel Cells. **Journal of Power Sources**, v. 438, n. June, p. 226991, 2019.
- 133 GOULART, C. A. et al. Reactive sintering of yttrium-doped barium zirconate (BaZr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3- $\delta$</sub> ) without sintering aids. **Ceramics International**, v. 47, n. 2, p. 2565–2571, 2021.
- 134 MA, Y. et al. Porous/dense bilayer BaZr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3- $\delta$</sub>  electrolyte matrix fabricated by tape casting combined with solid-state reactive sintering for protonic ceramic fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 6, p. 0–8, 2020.
- 135 SIN, A. et al. Synthesis and sintering of large batches of barium zirconate nanopowders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 85, n. 8, p. 1928–1932, 2002.
- 136 TONG, J. et al. Cost-effective solid-state reactive sintering method for high conductivity proton conducting yttrium-doped barium zirconium ceramics. **Solid State Ionics**, v. 181, n. 11–12, p. 496–503, 2010.
- 137 LYAGAEVA, Y. G. et al. Specific features of preparation of dense ceramic based on barium zirconate. **Semiconductors**, v. 48, n. 10, p. 1353–1358, 2014.
- 138 TONG, J. et al. Solid-state reactive sintering mechanism for large-grained yttrium-doped barium zirconate proton conducting ceramics. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 30, p. 6333–6341, 2010.

- 139 CHIANG, Y.; BIRNIE, D. P.; KINGERY, W. D. **Physical ceramics: principles for ceramic science and engineering**. 1. ed. Ne: John Wiley & Sons, 1997.
- 140 CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic Materials Science and Engineering**. 2. ed. New York: Springer, 2013.
- 141 YAMAZAKI, Y.; HERNANDEZ-SANCHEZ, R.; HAILE, S. M. Cation non-stoichiometry in yttrium-doped barium zirconate: Phase behavior, microstructure, and proton conductivity. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 37, p. 8158–8166, 2010.
- 142 MATHER, G. C. et al. Phase Transitions, Chemical Expansion, and Deuteron Sites in the BaZr<sub>0.7</sub>Ce<sub>0.2</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> Proton Conductor. **Chemistry of Materials**, v. 28, n. 12, p. 4292–4299, 2016.
- 143 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. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 11, p. 2623–2629, 2009.
- 144 AZAD, A. K. et al. Structural origins of the differing grain conductivity values in BaZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub> and indication of novel approach to counter defect association. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, n. 29, p. 3414–3418, 2008.
- 145 NOWICK, A. S.; VAYSLEYB, A. V. Isotope effect and proton hopping in high-temperature protonic conductors. **Solid State Ionics**, v. 97, n. 1–4, p. 17–26, 1997.
- 146 PERGOLESI, D. et al. High proton conduction in grain-boundary-free yttrium-doped barium zirconate films grown by pulsed laser deposition. **Nature Materials**, v. 9, n. 10, p. 846–852, 2010.
- 147 BOHN, H. G.; SCHOBER, T. Electrical Conductivity of the High-Temperature Proton Conductor BaZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub>. **Journal of Geophysical Research**, v. 83, n. 4, p. 768–772, 2000.
- 148 HAILE, S. M.; WEST, D. L.; CAMPBELL, J. The role of microstructure and processing on the proton conducting properties of gadolinium-doped barium cerate. **Journal of Materials Research**, v. 13, n. 6, p. 1576–1595, 1998.
- 149 HAN, D.; HATADA, N.; UDA, T. Microstructure, proton concentration and proton conductivity of barium zirconate doped with Ho, Er, Tm and Yb. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 163, n. 6, p. F470–F476, 2016.