

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

GUSTAVO SOUZA ALVES

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CERMETOS Ni-BCZY PARA USO COMO
ÂNODO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

PONTA GROSSA
2022

GUSTAVO SOUZA ALVES

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CERMETOS Ni-BCZY PARA USO COMO
ÂNODO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto

Coorientadora: Dra. Kethlinn Ramos

PONTA GROSSA

2022

Alves, Gustavo Souza

A474 Obtenção e caracterização de cermetos Ni-BCZY para uso como ânodo de células a combustível / Gustavo Souza Alves. Ponta Grossa, 2022.
91 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. Cermeto. 2. Ni-BCZY. 3. Ânodo. 4. Células a combustível. I. Chinelatto, Adilson Luiz. II. Ramos, Kethlinn. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Desenvolvimento e Caracterização de Materiais. IV.T.

CDD: 620.11

GUSTAVO SOUZA ALVES

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CERMETOS Ni-BCZY PARA USO COMO
ÂNODO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre
em Engenharia e Ciência de Materiais no Programa de Pós-Graduação em
Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Ponta Grossa, 18 de fevereiro de 2022



Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto (Orientador)
Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG)



Dr. Leonardo Pacheco Wendler
Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG)



Prof. Dr. José Alberto Cerri
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

AGRADECIMENTOS

À Deus, por iluminar meu caminho e todas as minhas escolhas.

À toda a minha família, em especial aos meus pais, Regina e Cleto, a minha irmã, Ana Carolina, e aos meus avôs, por serem meu porto seguro, me apoiarem e me motivarem em todos os momentos da minha vida.

Ao Professor Dr. Adilson L. Chinelatto, pela orientação, suporte, confiança e pela oportunidade de aprendizado, contribuindo cada vez mais no meu crescimento profissional.

À Professora Dra. Adriana S. A. Chinelatto, por todo o suporte e contribuição durante o trabalho.

À Dra. Kethlenn Ramos, por todo o suporte, incentivo, pela amizade e contribuição durante cada etapa do trabalho, contribuindo cada vez mais durante o desenvolvimento.

Aos meus amigos e colegas de mestrado e laboratório, em especial a Lidyanne Hagy, pela amizade, auxílio e contribuição significativa durante toda essa etapa.

À Universidade Estadual de Ponta Grossa e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, em especial aos professores, por contribuírem no crescimento e desenvolvimento dos alunos e profissionais, além de fomentarem cada vez mais a busca pelo conhecimento.

Aos técnicos de laboratório e demais colaboradores do Departamento de Engenharia de Materiais e do Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU) pelo profissionalismo e auxílio apresentados.

À Fundação Araucária/CAPES pelo auxílio financeiro.

E a todos os amigos que estiveram sempre ao meu lado, me apoiando, incentivando, e me ajudando a crescer cada vez mais.

“Conhece-te a ti mesmo e conhecerás o universo e os deuses.”

Sócrates

RESUMO

As células a combustível são definidas como dispositivos com a capacidade de converter energia eletroquímica em energia elétrica e calor, tendo como principal subproduto a água. Diversos tipos e variações de células a combustível são estudadas e já apresentam aplicações práticas, entre estas pode-se encontrar as células a combustível de óxido sólido, caracterizadas pela utilização de material cerâmico como eletrólito. Um dos principais entraves para a utilização é a elevada temperatura de operação, na faixa entre 600°C e 1000°C, reduzindo a vida útil e a gama de aplicações. O avanço dos estudos levou à utilização de óxidos com condução do tipo protônica, abrindo caminho para redução da faixa de temperatura de utilização das células, atingindo temperaturas entre 400°C a 700°C. Estas células passaram a ser conhecidas como células a combustível de óxido sólido com condutividade protônica, e utilizam materiais com estruturas tipo perovskitas. Entre essas, encontram-se compostos como o Ba(Ce, Zr, Y)O₃ (BCZY), o qual apresenta características como boa condutividade protônica e boa estabilidade química. Na utilização como ânodos, cermetos baseados em níquel (Ni) são muito estudados, juntando assim este metal com o material utilizado no eletrólito, como o próprio BCZY. Desta forma, esse trabalho estudou a utilização do cermeto Ni-BCZY para a uso em ânodos de células a combustível de óxido sólido com condutividade protônica. O BCZY com composição Ba(Ce_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1})O_{3-δ} foi obtido por meio de síntese baseada no método Pechini. A formação do cermeto foi realizada a partir de mistura mecânica por moagem em moinho excêntrico, entre NiO e BCZY, em relações de massa de 60/40, 50/50 e 40/60, respectivamente. As propriedades elétricas foram avaliadas por espectroscopia de impedância, após tratamento térmico para redução do NiO em Ni. Constatou-se a formação do cermeto nas três proporções estudadas, tendo características como a porcentagem de porosidade e condutividade elétrica adequadas para cada proporção. Dentre as composições, as Ni-BCZY 60/40 e Ni-BCZY 50/50 apresentaram valores de condutividade acima de 0,1 S/cm e energias de ativação de 0,02 eV/átomo, demonstrando a viabilidade na utilização como ânodo. Com os resultados apresentados, a composição Ni-BCZY 50/50 foi utilizada para formação de uma célula simétrica, tendo o BCY como eletrólito, verificando assim a formação dessa configuração e o comportamento elétrico desse tipo de célula.

Palavras-Chave: Cermeto, Ni-BCZY, ânodo, células a combustível.

ABSTRACT

The fuel cells are defined as devices with the ability to convert electrochemical energy into electrical energy and heat, having water as the main by-product. Several types and variations of fuel cells are studied and already have practical applications, including solid oxide fuel cells, characterized by the use of ceramic material as electrolyte. One of the main obstacles for its use is the high temperature, remaining between 600°C and 1000°C, reducing its useful life and the range of applications. The progress of the studies led to the use of oxides with proton type conduction, opening the way to reduce the temperature range for cell use, reaching temperatures between 400°C and 700°C. These cells came to be known as protonic ceramic fuel cells, and it uses materials with perovskite-like structures. Therefore, there are compounds such as Ba(Ce, Zr, Y)O₃ (BCZY), which has characteristics such as good proton conductivity and good chemical stability. When used as anodes, nickel-based cermets (Ni) are widely studied, thus joining this metal with the material used in the electrolyte, such as BCZY. This work studied the use of Ni-BCZY cermet for use in protonic ceramic fuel cell anodes. The BCZY, with Ba(Ce_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1})O_{3-δ} composition, was obtained through synthesis based on the Pechini method. The formation of cermet was performed by a mechanical mixture in eccentric vibrating mill, between NiO and BCZY, in weight ratios of 40/60, 50/50 and 60/40 respectively. The electrical properties were evaluated by impedance spectroscopy, after heat treatment to reduce NiO to Ni. The cermets was observed in the three proportions studied, with characteristics such as the percentage of porosity and electrical conductivity suitable for each proportion. The compositions Ni-BCZY 60/40 and Ni-BCZY 50/50 showed conductivity values above 0.1 S/cm and activation energies of 0.02 eV/atom, demonstrating the feasibility of using as anode. With the results presented, the Ni-BCZY 50/50 composition was used to form a symmetric cell, it having BCY as an electrolyte, thus verifying the formation of this configuration and the electrical behavior of this type of cell.

Keywords: Cermet, Ni-BCZY, anode, fuel cell.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Esquema básico de uma célula a combustível.....	19
Figura 3.2	Resumo esquemático de funcionamentos das principais células a combustível.....	23
Figura 3.3	Funcionamento esquemático CCOS.....	27
Figura 3.4	Configurações Tubular e Planar de CCOS unitárias.....	28
Figura 3.5	Comparação entre CCOS e CCCP.....	35
Figura 5.1	Difratogramas de raios x do BCZY nas 3 calcinações.....	51
Figura 5.2	Difratograma de raios x do NiO-BCZY sinterizado a 1300°C e 1400°C.....	52
Figura 5.3	Difratogramas de raios X das três composições de NiO-BCZY sinterizadas a 1300°C.....	54
Figura 5.4	Microestrutura das composições a) 40/60, b) 50/50 e c) 60/40 de NiO-BCZY, respectivamente.....	56
Figura 5.5	Comparação entre os difratogramas de raios X do BCZY calcinado, NiO-BCZY 50/50 e Ni-BCZY50/50.....	59
Figura 5.6	Difratograma de raios x do cermeto Ni-BCZY 50/50 sinterizado a 1300°C e 1400°C.....	60
Figura 5.7	Microestrutura do Ni-BCZY 50/50 sinterizado a 1300°C e 1400°C.....	62
Figura 5.8	Difratograma de raios x das três composições do cermeto Ni-BCZY sinterizadas a 1300°C.....	64
Figura 5.9	Microestrutura das três composições do cermeto Ni-BCZY.....	65
Figura 5.10	Diagramas de Nyquist das 3 composições de Ni-BCZY medidas em 700°C.....	67

Figura 5.11	Diagrama de Arrhenius das 3 composições de Ni-BCZY.....	69
Figura 5.12	Amostra célula simétrica BCZY4%ZnO pintada com NiO-BCZY 50/50 sinterizada a 1300°C.....	70
Figura 5.13	Amostras célula simétrica NiO-BCZY 50/50 pintada com BCZY4%ZnO, sinterizadas em diferentes condições.....	71
Figura 5.14	a) Imagem de microscopia ótica e b) imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra célula simétrica NiO-BCZY 50/50 pintada com BCZY4%ZnO.....	72
Figura 5.15	Diagrama de Nyquist da célula simétrica Ni-BCZY/BCZY4%ZnO/Ni-BCZY medida a 700°C.....	74
Figura 5.16	Microestrutura da célula simétrica Ni-BCZY/BCZY4%ZnO/Ni-BCZY sinterizada a 1300°C.....	75
Figura 5.17	Amostras teste de célula simétrica coprensadas sinterizadas a 1200°C 2h, 1300°C 2h, 1400°C 2h e 1300°C 4h.....	76
Figura 5.18	Microestrutura das amostras teste de célula simétrica sinterizadas a 1200°C 2h, 1300°C 2h, 1400°C 2h e 1300°C 4h..	77
Figura 5.19	Mapeamento por EDS da amostra teste de célula simétrica sinterizada a 1300°C por 4 h.....	79
Figura 5.20	Amostra de célula simétrica com BCY sinterizada a 1300°C por 4h.....	80
Figura 5.21	Diagramas de Nyquist da célula simétrica com BCY, nas temperaturas de 300°C e 900°C respectivamente.....	80
Figura 5.22	Microestrutura da célula simétrica Ni-BCZY/BCY/Ni-BCZY, a) observada na fratura realizada no centro da amostra e b) observada na interface na lateral externa.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Comparativo entre principais tipos de células a combustível.....	22
Tabela 3.2	Valores de condutividade elétrica do cermeto Ni-ZEI em diferentes condições.....	38
Tabela 4.1	Matérias primas utilizadas para a obtenção do BCZY via método Pechini	44
Tabela 4.2	Composições formadas entre NiO e BCZY.....	45
Tabela 4.3	Parâmetros de teste das amostras de células simétricas co-prensadas.....	50
Tabela 5.1	Caracterizações físicas do NiO-BCZY 50/50 sinterizado a 1300°C e 1400°C.....	53
Tabela 5.2	Caracterizações físicas das três composições de NiO-BCZY.....	55
Tabela 5.3	Comparação dos valores de porosidade aparente do Ni-BCZY sinterizado a 1300°C e 1400°C sem e com tratamento.....	61
Tabela 5.4	Valores de condutividade das 3 composições de Ni-BCZY.....	68
Tabela 5.5	Valores de energia de ativação das 3 composições de Ni-BCZY	69
Tabela 5.6	Valores de condutividade da célula simétrica Ni-BCZY/BCZY4%ZnO/Ni-BCZY	74
Tabela 5.7	Parâmetros de teste das amostras de células simétricas co-prensadas.....	76

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
2 OBJETIVOS.....	15
2.1 OBJETIVO GERAL.....	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3 REVISÃO DE LITERATURA.....	16
3.1 CONTEXTO TECNOLÓGICO E AMBIENTAL.....	16
3.2 CÉLULA A COMBUSTÍVEL.....	17
3.2.1 Funcionamento.....	18
3.2.2 Vantagens e Desvantagens.....	20
3.2.3 Tipos de Célula a Combustível.....	22
3.2.4 Aplicações.....	24
3.3 CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO.....	25
3.3.1 Eletrólito.....	29
3.3.2 Cátodo.....	30
3.3.3 Ânodo.....	32
3.4 CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO COM CONDUTIVIDADE PROTÔNICA.....	34
3.5 CERMETOS PARA ÂNODO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL CERÂMICAS.....	36
3.5.1 Cermeto Ni-ZEI.....	36
3.5.2 Cermeto Ni- Baseados em Cerato de Bário (BCY/BZY/BCZY).....	39
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
4.1 OBTENÇÃO DO BCZY.....	44

4.2 OBTENÇÃO DO COMPÓSITO NiO-BCZY E DO CERMETO Ni-BCZY.....	45
4.2.1 Obtenção do Compósito NiO-BCZY.....	45
4.2.2 Redução do NiO para Ni no Compósito de NiO-BCZY.....	45
4.3 CARACTERIZAÇÃO OS PÓS E DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS.....	46
4.3.1 Difração de Raios X (DRX).....	46
4.3.2 Medidas de Porosidade Aparente, Absorção de Água, Densidade Aparente e Retração Linear.....	46
4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	47
4.3.4 Espectroscopia de Impedância.....	47
4.4 OBTENÇÃO DAS CÉLULAS SIMÉTRICAS Ni-BCZY/ELETRÓLITO/Ni-BCZY.....	48
4.4.1 Justificativa da Utilização de uma Célula Simétrica.....	48
4.4.2 Obtenção da Célula Simétrica via Deposição por Pintura.....	49
4.4.3 Obtenção da Célula Simétrica por Coprensagem Utilizando o Eletrólito de BCZY.....	49
4.4.4 Obtenção da Célula Simétrica por Coprensagem Utilizando o Eletrólito de BCY.....	50
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
5.1 OBTENÇÃO DO COMPOSTO BCZY.....	51
5.2 ESCOLHA DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO NiO-BCZY.....	52
5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES DO COMPÓSITO NiO-BCZY..	54
5.4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DO COMPÓSITO NiO-BCZY..	56
5.5 TRATAMENTO DE REDUÇÃO DO NiO PARA Ni METÁLICO.....	58
5.6 ANÁLISE E COMPARAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES PÓS TRATAMENTO...	63
5.7 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DOS CERMETOS.....	66

5.8 RESULTADOS DO PROCESSO DE OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UMA CÉLULA SIMÉTRICA.....	70
5.8.1 Processamento da Célula Simétrica pela Técnica de Deposição por Pintura.....	70
5.8.2 Processamento da Célula Simétrica pela Técnica de coprensagem.....	73
5.8.3 Processamento da Célula Simétrica utilizando o BCY como eletrólito.....	79
6 CONCLUSÕES.....	83
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	85
REFERÊNCIAS.....	86

1 INTRODUÇÃO

Com o grande desenvolvimento tecnológico desde a primeira revolução industrial, diversos avanços benéficos para o dia a dia do ser humano surgiram, contribuindo para a melhora da qualidade de vida, e assim auxiliando na tendência do aumento populacional. Uma consequência direta a esse aumento foi o incremento das fontes geradoras de energia. Como muitas destas fontes de energia são baseadas na queima de combustível fósseis, um efeito devastador foi gerado para o meio ambiente. Assim, muitos estudos passaram a buscar novas fontes geradoras de energia, que sejam mais eficientes, sustentáveis e ambientalmente amigáveis.

Neste cenário, as células a combustível vêm ganhando cada vez mais espaço, sendo uma das principais fontes de geração de energia sustentável. As células a combustível são dispositivos que convertem energia eletroquímica diretamente em energia elétrica e calor, tendo como subproduto principal a formação de água. Os estudos base sobre o funcionamento deste dispositivo já são apresentados desde o século passado, no entanto, devido à grande necessidade por novas fontes de energia, a partir da década de 90 houve uma elevação na carga de estudos envolvendo essa tecnologia.

As células a combustível apresentam entre suas vantagens: a alta eficiência em comparação direta a fontes atuais, a grande variedade de aplicações, serem sustentáveis e isentas de grandes emissões de poluentes. Com relação as aplicações, parte dessa grande variedade está relacionada aos diversos tipos de células existentes, cada um com sua devida característica. Estes tipos são principalmente classificados pelo material formador do eletrólito. Dentre estes, encontram-se as células a combustível que utilizam material cerâmico como eletrólito, sendo essas denominadas de célula a combustível de óxido sólido.

Uma célula a combustível de óxido sólido unitária é constituída basicamente por dois eletrólitos porosos e um eletrólito denso. Os eletrodos são um ânodo e um cátodo, ambos porosos permitindo assim uma grande área de contato para realização das reações. Já quando ao eletrólito, busca-se ser denso, favorecendo a condução dos íons e evitando contato entre as atmosferas presentes em cada eletrodo. Uma variação deste tipo de célula são as células a combustível de óxido sólido com condutividade protônica, as quais se diferenciam principalmente devido ao tipo de

condutividade do eletrólito. A condutividade protônica tem como consequência direta a redução da temperatura de operação, favorecendo a redução custos operacionais e aumentando as possibilidades de aplicações das células a combustível.

Os avanços recentes sobre as células a combustível com condutividade protônica estão diretamente relacionados aos materiais formadores de cada componente. Com relação ao ânodo, nas células a combustível de óxido sólido o principal material utilizado é o cermeto formado entre níquel e zircônia estabilizada com ítria (Ni-ZEI), material que já apresenta vários estudos e possui uma ampla base de fundamentação. No caso das células a combustível de óxido sólido com condutividade protônica, materiais que apresentam a estrutura cristalina tipo perovskita são utilizadas como eletrólito no lugar da ZEI. Materiais como o cerato de bário (BaCeO_3), dopados com elementos como o Ítrio e o Zircônio (BCZY) tomam a função que antes era da ZEI, sendo a condução protônica necessária para o funcionamento. Com isso, o cermeto Ni-BCZY torna-se um dos materiais mais promissores para as funções de ânodo nessas células. Contudo, mesmo que o cermeto de Ni-BCZY apresente boas propriedades para este fim, ainda apresenta muitas variáveis que necessitam ser melhor descritas e definidas, fazendo com que possa ser obtido e utilizado de forma eficiente.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Como objetivo geral do trabalho está a obtenção e caracterização de ânodos com condutividade mista protônica/eletrônica formados por $\text{Ba}(\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1})\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY) e Níquel metálico (Ni) em 3 composições: Ni-BCZY 40-60, Ni-BCZY 50-50 e Ni-BCZY 60-40.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

A fim de melhor compreensão do estudo, os objetivos específicos do trabalho são:

- Obtenção do composto $\text{Ba}(\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1})\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY) por rota química baseada no método Pechini, confirmado por meio de DRX;
- Obtenção de compósitos NiO-BCZY com três diferentes composições, sendo estas em proporção de BCZY e NiO de: 60% para 40%, 50% para 50% e 40% para 60%, todas as porcentagens em relação a massa, verificado por MEV e DRX;
- Formação do cermeto Ni-BCZY, a partir da redução do NiO em Ni metálico nos compósitos, comprovando a presença de cada fase por MEV com EDS e DRX;
- Análise microestrutural do cermeto Ni-BCZY, a fim de verificar integridade estrutural, avaliar distribuição e formato de partículas, além da porcentagem de porosidade presente, atentando-se as variações das proporções das fases;
- Análise do comportamento elétrico do cermeto Ni-BCZY, verificando se este apresenta os requisitos mínimos de condutividade elétrica para sua função;
- Formação de células simétricas estáveis tendo como base o composto BCZY e o cermeto Ni-BCZY;
- Realizar medidas elétricas a partir da célula simétrica obtida, analisando o comportamento elétrico do ânodo obtido.

3 REVISÃO DE LITERATURA

As células a combustível demonstram-se ser uma tecnologia muito promissora, tanto para o âmbito social quanto científico. A sua implementação, desde que seja de uma forma estável e igualitária, traria de uma forma direta uma revolução nas fontes de geração de energia, alterando desde o nosso cotidiano, e até mesmo as diversas áreas de pesquisa relacionadas a ela. Para poder melhor entender o contexto, busca-se nesse capítulo apresentar de forma mais detalhada características relacionadas as células a combustível, trazendo desde sua definição base até uma contextualização mais específica sob a caracterização de seus componentes.

3.1 CONTEXTO TÉCNOLÓGICO E AMBIENTAL

O grande desenvolvimento obtido pelo homem na metade do século 18 a partir da revolução industrial traz grandes impactos até hoje, alterando diretamente a forma com que vivemos. O desenvolvimento da eletricidade e demais tecnologias relacionadas ampliam mais durante os séculos seguintes, devido a demanda crescente de grande parte da população. No entanto, a maior parte da geração de energia elétrica é baseada na utilização de combustíveis fósseis, sendo uma forma mais direta e prática de obtenção, mesmo não tendo uma eficiência tão alta (1).

Os benefícios ligados ao desenvolvimento melhoraram a condição de vida de toda a população, fazendo com que esta aumentasse de forma muito rápida. O aumento abrupto da população levou também ao aumento das fontes de geração de energia e a busca por fontes mais eficientes, conseqüentemente aumentando a utilização dos combustíveis fósseis. Uma das conseqüências deste uso desenfreado foi o grande aumento de emissões de gases que geram o efeito estufa, além de demais subprodutos os quais levaram diretamente ao grande problema da poluição. A poluição cresceu desde o início da revolução industrial, e seus efeitos sob o planeta e a população geraram grandes problemas, alguns que não podem mais ser resolvidos, outros que podem ser reduzidos para que não tragam conseqüências ainda maiores (1,2,3).

Além da questão ambiental, as reservas dos combustíveis fósseis estão presentes apenas em alguns países, os quais por deterem esses insumos controlam

grande parte das relações políticas e econômicas, gerando ainda mais problemas em sua utilização. Como a divisão desses recursos acaba não sendo igualitária, nem sempre fontes de energia baseadas nestes podem ser utilizadas, fazendo com que novas formas de geração de energia sejam desenvolvidas. Aliado a isso, a defasagem das fontes atuais começa a ser cada vez mais evidente, não conseguindo suprir a demanda de forma eficiente. Desta forma, busca-se uma espécie de nova revolução industrial, a qual traga novas fontes de geração de energia que sejam mais eficientes, sustentáveis, renováveis e acessíveis. Uma destas tecnologias que apresentam esses conceitos desde a revolução industrial, mas seu impacto e visibilidade só aparecem hoje são as células a combustível (1,2).

3.2 CÉLULA A COMBUSTIVEL

A célula a combustível é uma das tecnologias mais promissoras e com maior potencial para geração de energia no futuro. Por ser uma fonte de geração de energia limpa, mais eficiente que as máquinas de combustão atuais e principalmente sustentável, as células a combustível apresentam grandes expectativas em relação ao desenvolvimento tecnológico (4-6).

Por definição, uma célula a combustível é um dispositivo de conversão de energia eletroquímica em energia elétrica e calor. A energia eletroquímica vem da reação de um combustível contendo hidrogênio e o gás oxigênio, cada um desses gases entrando por um dos eletrodos do dispositivo, sendo estes separados por um eletrólito. Além da geração da energia elétrica e do calor, quando é utilizado o hidrogênio como combustível, um dos principais subprodutos formados é a água, não contribuindo para a geração de gases poluentes ou de barulho excessivo como nas convencionais máquinas térmicas (2, 3, 7-12).

Ao se tratar dessa tecnologia, para melhor entendimento uma célula a combustível é muitas vezes comparada a uma bateria, devido a certa semelhança em seu funcionamento e no nome dos seus componentes. No entanto, baterias são sistemas fechados, nos quais os eletrodos estão no mesmo compartimento, e a transferência de cargas entre eles transforma e armazena a energia. Uma célula a combustível é um sistema aberto, no qual a troca de cargas entre eletrodos passa por um sistema externo, gerando assim a energia elétrica. O funcionamento da célula a

combustível está ligado a presença de combustível sendo aplicada em seus eletrodos, quando há a falta deste combustível, seu funcionamento para, podendo ser retomado posteriormente com a adição de mais combustível. As baterias, por serem um sistema fechado, após seu uso são descartadas, ou recarregadas a partir da realização de uma reação eletroquímica na direção reversa a de uso, processo feito a partir da presença de uma eletricidade externa sob a bateria. Em resumo, baterias tem seu eletrodo consumido, enquanto células a combustível consomem apenas o combustível adicionado ao sistema (6, 8, 11, 12).

Apesar de suas semelhanças e diferenças, os conceitos relacionados a células a combustível e a baterias foram descobertos por volta do século 18, junto aos princípios de eletricidade e da eletroquímica. Por volta de 1838 um dispositivo denominado “bateria a gás” foi inventado pelo químico Christian Friedrich Schönbein, sendo seu trabalho publicado como “O fenômeno da célula a combustível” em 1839. A partir desta data, iniciou-se a vertente de estudos ligados às células a combustível, sendo melhor compreendido inicialmente seu funcionamento, no início do século 20, e ao seu decorrer o desenvolvimento de diferentes tipos de células, como a célula a combustível de óxido sólido na década de 40. Contudo, grande parte das pesquisas relacionadas ao assunto iniciaram na década de 60, sendo feitas as primeiras aplicações, e servindo de guia para os parâmetros desenvolvidos nos dias de hoje (2, 4, 6).

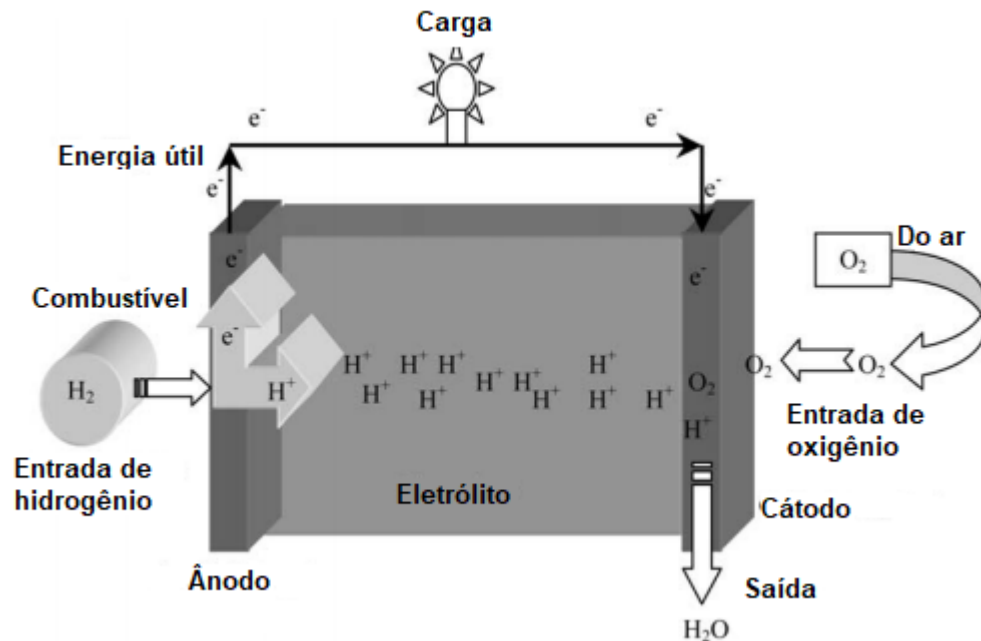
3.2.1 Funcionamento

O funcionamento das células a combustível pode variar a partir do seu tipo e do combustível utilizado, porém, seguem os princípios da eletroquímica. Em um esquema base, apresentado na Figura 3.1, a célula a combustível é formada por dois eletrodos, um ânodo e um cátodo, separados por um eletrólito, e como combustível é utilizado o gás hidrogênio para melhor entendimento. O funcionamento pode ser observado a partir do esquema na Figura 3.1.

A partir da figura 3.1, no lado esquerdo do esquema há a adição do combustível H_2 no ânodo. Nesta primeira etapa, o ânodo reage com o combustível formando íons H^+ e elétrons, sendo este processo representado na equação 1:



Figura 3.1 – Esquema básico de uma célula a combustível condutora protônica



Fonte: Adaptado de STAMBOULI, A. B.. Fuel cells, an alternative to standard sources of energy. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, Roma, v. 6, n. 3, p.297-306, set. 2002. Acesso em: 5 jan. 2020.

Em seguida, os elétrons formados passam pelo circuito externo, gerando a energia a ser utilizada, finalizando seu percurso no cátodo. Já os íons são transportados pelo eletrólito, até também chegarem ao cátodo. No cátodo, há presença de uma atmosfera rica em gás oxigênio (O_2), o qual reage com o cátodo e os elétrons ali presentes, sendo a reação descrita na equação na equação 2:



O por fim, a presença dos íons H^+ e O_2^{2-} favorecem a reação final, sendo está descrita na equação 3:



A reação final, descrita na equação 3, tem como produto a água e o calor, subprodutos gerados no funcionamento de uma célula a combustível.

As reações e processos apresentados nesta ordem são utilizados apenas para exemplificar o funcionamento geral das células a combustível, no entanto, existem diversos tipos de células a combustível, sendo alguns processos e reações modificados em cada caso, tendo suas aplicações, vantagens e desvantagens também alteradas (5, 7, 12).

3.2.2 Vantagens e Desvantagens

Apesar das diferenças de funcionamento entre as células, o que chama atenção em todos os casos são seus benefícios em comum. Para uma tecnologia se tornar tão promissora, as vantagens iniciais apresentadas são levadas em consideração, sendo esta a porta de entrada para a sua utilização. Com isso, são apresentados e mais bem detalhadas algumas das principais vantagens gerais das células a combustível:

- **Alta eficiência:** uma vez que a energia eletroquímica é diretamente transformada em energia elétrica, sua eficiência chega a valores próximos de 40% a 60%, sendo sua principal perda na conversão de calor. No entanto, com a recuperação do calor, estes valores de eficiência podem ser aumentados, já que o calor gerado pode ser aproveitado em processos de co-geração de energia, e até de formas mais simples, como o aquecimento de certo ambiente ou processo paralelo ao uso principal. Em comparação, a eficiência de máquinas térmicas chega apenas a próximo de 30%, enquanto com reaproveitamento, as células podem até passar de 80% em alguns casos (2,6,9,12).
- **Compatibilidade com vários combustíveis:** Devido sua grande variedade de tipos, e conseqüentemente, formas de funcionamento, diversos tipos de combustível também podem ser utilizados. O principal combustível utilizado é o hidrogênio, já em células a combustível de altas temperaturas, combustíveis convencionais como os derivados de hidrocarbonetos podem ser utilizados, tais como o metanol, etanol e o gás natural. No caso da utilização do hidrogênio puro, aumenta-se a eficiência da célula e leva a produção direta da água como subproduto, reduzindo a emissão de poluentes, além de ser um dos elementos mais abundantes no universo (2,6,9,13).
- **Redução da poluição:** Durante o processo o principal subproduto é a água, porém em alguns casos pode ser formado outros subprodutos como o CO₂, mesmo assim sua emissão chega a ser mil vezes menor do que máquinas térmicas tradicionais, além de não emitir subprodutos como NO_x e SO₂, emitidos por máquinas térmicas. Outro aspecto é seu funcionamento silencioso, sendo o barulho gerado apenas por sistemas auxiliares de funcionamento, reduzindo assim também a poluição sonora, como muito evidenciada em grandes cidades e grandes centros industriais. Com isso, a

utilização de células a combustível pode ser feita próximas a grandes cidades e até mesmo em hospitais por exemplo (2, 6, 9).

- Segurança energética: Além de apresentar algumas etapas de sua produção mais seguras e controladas em comparação com o processo de produção de outras tecnologias, a não utilização de combustíveis fósseis no processo leva a redução da extração e transporte dos mesmos, e até mesmo da sua dependência na produção de energia, gerando mais estabilidade para quem busca utilizar esta fonte de energia (2,6).
- Flexibilidade de localização: Sendo apresentadas nas mais diversas escalas de tamanho, silenciosas e com baixa poluição, estas células podem ser instaladas próximas ao local de utilização, facilitando a distribuição da energia gerada e podendo ser implantada nos mais diversos lugares (2, 6, 9).
- Modularidade: A possibilidade de produção de cada componente de forma modular é importante uma vez que pode aumentar ou diminuir o tamanho da célula, mexendo em parâmetros de seu funcionamento, e levando a uma melhora na manutenção caso haja necessidade em determinado componente, mesmo sabendo que em geral a durabilidade das células a combustível também é uma vantagem (6,9).

Ademais, vantagens como a durabilidade em comparação as demais fontes de energia, funcionamento contínuo enquanto houver combustível, diferentes temperaturas de utilização levando a diferentes escalas de aplicação e funcionamento simples, prático e confiável (2,6,9,12).

Mesmo com uma grande lista de vantagens, algumas desvantagens ainda são presentes e são trabalhadas para serem melhoradas. Inicialmente, o custo-benefício é um dos maiores agravantes, principalmente associados a questão dos materiais utilizados. Materiais de baixo custo não apresentam as propriedades necessárias para o uso como materiais mais nobres. Em alguns casos, a alta temperatura de operação de alguns tipos de célula não permite certas aplicações que em teoria seriam mais simples. O manuseio do eletrólito em células nas quais ele é líquido também é um problema, em virtude de características como a corrosão (2, 8).

Embora estas desvantagens possam ser prejudiciais, as pesquisas e avanços tecnológicos obtidos fazem com que estas barreiras estejam sendo superadas, deixando a ampla utilização das células a combustível cada vez mais próximas.

3.2.3 Tipos de Célula a Combustível

As células a combustível foram evoluindo e se desenvolvendo com o passar dos anos, e o mesmo ocorreu com sua classificação. Dentre as principais formas estão o tipo de combustível, temperatura de operação, aplicação, e pôr fim a mais usada, o material utilizado como eletrólito.

Tomando o material utilizado como eletrólito como meio de classificação, encontram-se 5 tipos de células a combustível, sendo estas apresentadas na Tabela 3.1:

Tabela 3.1 – Comparativo entre principais tipos de células a combustível

Célula a combustível	Eletrólito	Carga transportada	Temperatura de operação (°C)	Principal combustível	Principais aplicações
Alcalina	KOH	OH ⁺	50 - 200	Hidrogênio Puro	Militar e Espacial
De Ácido Fosfórico	Ácido Fosfórico	H ⁺	160 - 210	Hidrogênio Puro	Geração e Armazenamento estacionário de energia
De Membrana Trocadora de Prótons	Polímero Sólido (Ex: Teflon)	H ⁺	50 - 80	Hidrogênio de menor pureza	Automotiva
De Carbonato Fundido	Sal fundido (Carbonato de Lítio ou de Potássio)	CO ₃ ²⁻	630 - 650	Derivados de hidrocarbonetos (Ex: Gás natural e Propano)	Geração e Armazenamento estacionário de energia
De Óxido Sólido	Material Cerâmico / Óxidos (Ex: Zircônia Estabilizada ZEI)	O ²⁻	600 - 1000	Hidrogênio Puro e derivados de hidrocarbonetos (Ex: Gás natural e Propano)	Geração e Armazenamento estacionário de energia

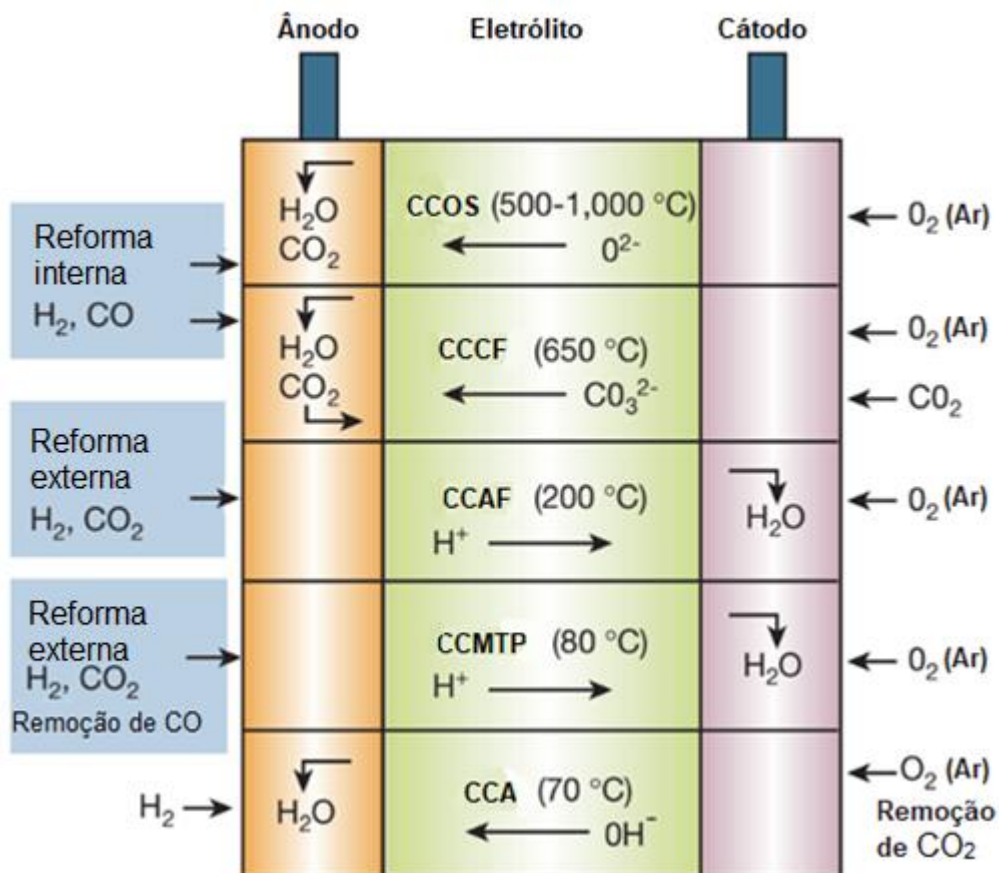
Fonte: Adaptado de STAMBOULI, A. B.. Fuel cells, an alternative to standard sources of energy. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, Roma, v. 6, n. 3, p.297-306, set. 2002. Acesso em: 5 jan. 2020.

A partir da Tabela 3.1, além do tipo de eletrólito utilizado nas células a combustível, outro ponto de grande importância é a temperatura de utilização. Tanto a célula a combustível alcalina como a de membrana trocadora de prótons podem apresentar temperatura de utilização próxima a 50°C, podendo baixar ainda mais e

trabalhar em temperaturas próximas a ambiente, enquanto no outro extremo as células a combustível de óxido sólido podem chegar a 1000°C. Isso leva uma relação direta com suas aplicações, as CCMTF apesar de apresentarem seus principais usos na área automotiva, algumas de suas variações apresentam utilizações portáteis. Já as CCOS, suas utilizações levam muito em consideração a restrição apresentada pela sua alta temperatura, mas apresentam-se muito bem nesta em que são aplicadas, portanto suas funções como em estações de geração de energia acabam sendo muito bem efetivas (8,15).

Outro ponto de importância nesta comparação é a carga transportada pelo eletrólito. Resumidamente, o eletrólito numa célula a combustível separa os eletrodos e transporta as cargas iônicas necessárias para continuidade das reações. A diferença de cargas transportadas está ligada diretamente ao funcionamento de cada uma. A Figura 3.2 apresenta um resumo esquemático do funcionamento de cada uma das 5 principais células.

Figura 3.2 – Resumo esquemático de funcionamentos das principais células a combustível



Fonte: Adaptado de STEELE, B. C. H.; HEINZEL, A.. Materials for fuel-cell technologies. *Nature*, [s.l.], v. 414, n. 6861, p.345-352, nov. 2001.

Observa-se na Figura 3.2 que a condução iônica em células como as CCAF e CCMTMP podem ser definidas como conduções protônicas. Nestas células a carga iônica transportada é o H^+ , e conseqüentemente apresentam o funcionamento mais próximo do apresentado anteriormente no item 3.2.1, tendo o transporte de carga do ânodo para o cátodo e a formação de água neste último. Já a CCA, CCCF e CCOS, apresentam conduções dos íons OH^- , CO_3^{2-} e O^{2-} , respectivamente. Nestas, a condução iônica ocorre do cátodo para o ânodo, e o produto final é formado no ânodo. Esta comparação demonstra porquê a preferência do hidrogênio puro nas CCAF e CCMTMP, enquanto as CCOS e CCCF aceitam derivados de hidrocarbonetos, os quais necessitam de condições com a alta temperatura para realizarem a reação inicial e obter os íons necessários para o funcionamento (16-18).

Dentre as células a combustível apresentadas aqui, estas representam apenas uma pequena gama de células e suas diferenças, para que possa ser demonstrada a grande diversidade presente neste tipo de tecnologia (14).

3.2.4 Aplicações

Ao falar de aplicações, células a combustível ainda parecem algo muito longe de ser utilizado, no entanto, muitos casos já são encontrados nos dias de hoje. Desde a década de 60 são relatados casos de utilização mais precisa, desde testes espaciais na NASA, até no funcionamento de tratores. Dois campos recebem maior enfoque neste caso, a geração de energia estacionária e a de transporte. Porém, casos portáteis têm sido cada vez mais comuns de serem encontrados e desenvolvidos (4).

Na questão de geração de energia estacionária, busca-se muito aproveitar os benefícios como a maior eficiência, baixa poluição, pouco barulho e geração de calor. Com isso, já é possível encontrar células a combustível funcionando como sistemas auxiliares a rede elétrica tradicional, servindo a locais como hospitais, escolas, centros de cuidado a idosos e até em casas, nas quais podem fornecer energia extra e auxiliar como sistema de aquecimento. Locais de difícil acesso ou remotos, onde a presença da rede elétrica tradicional não é presente, apresentam células a combustível como sistema primário de geração de energia. Outros exemplos são centros de tratamento de esgoto e aterros sanitários, os quais aproveitam o metano produzido ali para geração extra de energia. Muitas empresas e indústrias de grande porte também tem

adotado células a combustível, seja como fonte primária ou auxiliar, uma vez que a falta de energia é quase inaceitável (4, 6, 17).

Já no transporte, desde 2007 em alguns mercados já é possível encontrar alguns carros tendo o sistema de célula a combustível implementados no seu funcionamento, tendo como influência direta um aumento na autonomia destes. Dois exemplos são o Hyundai Nexu e o Toyota Mirai, encontrados apenas em alguns mercados mais específicos, como da Europa. Além de carro, motos, ônibus e caminhões já apresentam alguns modelos sendo comercializados. Algumas aplicações já foram testadas, mas ainda não apresentam grande aceitação como em barcos, trens e drones. Dentre as aplicações de transporte, os carros são os que buscam maior engajamento com a tecnologia, sendo produzidos e desenvolvidos novos modelos a cada dia, pois apresentam cada vez mais autonomia com menor poluição comparados aos carros com motores a combustão tradicionais (4,6,17,19).

Por fim, exemplos de usos portáteis não são tão comuns como os demais, mesmo podendo apresentar grande impacto. Alguns equipamentos portáteis militares já apresentaram certa funcionalidade, pois podem ser utilizados muito tempo longe da rede energética tradicional. Procura-se muito a utilização das células a combustível em equipamentos eletrônicos como notebooks, câmeras, celulares, alarmes, geradores, entre outros. No caso dos celulares, algumas empresas já realizaram testes e demonstraram que a autonomia de um celular com esta tecnologia pode ser muito maior e levar um tempo muito mais curto de recarregamento do que as tradicionais baterias de lítio (2, 4, 6).

3.3 CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

As células a combustível de óxido sólido (CCOS) são aquelas que apresentam um eletrólito formado por óxidos sólidos (materiais cerâmicos). Devido a esta característica, este tipo de célula pode apresentar uma maior durabilidade e eficiência comparada com as demais. Em contrapartida, para que seu funcionamento ocorra, uma elevada temperatura é requerida, fazendo com que este tipo de célula a combustível trabalhe entre temperaturas de 600°C e 1000°C.

A utilização de um eletrólito sólido elimina problemas como difícil manuseio do eletrólito e até mesmo a corrosão deste e de demais componentes, fato observado

em outros tipos de células que apresentam eletrólitos líquidos. No entanto, para que a condutividade elétrica requerida no eletrólito ocorra, a elevada temperatura é fator fundamental. Esta elevada temperatura acaba sendo favorável para a melhora na cinética das reações de funcionamento básico, permitindo até mesmo a utilização de combustíveis derivados de hidrocarbonetos (9, 20).

A melhora da cinética das reações e da condutividade elétrica devido à alta temperatura são levadas em consideração na questão da eficiência. A alta eficiência, até mesmo comparada a outras células a combustível, é uma das vantagens deste tipo de célula. Em boas condições a eficiência das CCOS chegam em valores entre 40% a 60%. Utilizando sistemas auxiliares, em casos de aplicações híbridas e de cogeração, tomando o auxílio da temperatura gerada, esta eficiência pode chegar a valores superiores a 80%, demonstrando assim valores de eficiência muito maiores aos habitualmente utilizados (20-24).

Outras vantagens específicas das CCOS, além das já apresentadas, são: a reutilização do calor gerado para outros processos paralelos; a utilização flexível de combustíveis renováveis, como o hidrogênio, e de combustíveis fósseis; e a baixa emissão de gases poluentes em comparação as máquinas térmicas, mesmo utilizando combustíveis fósseis (25-27).

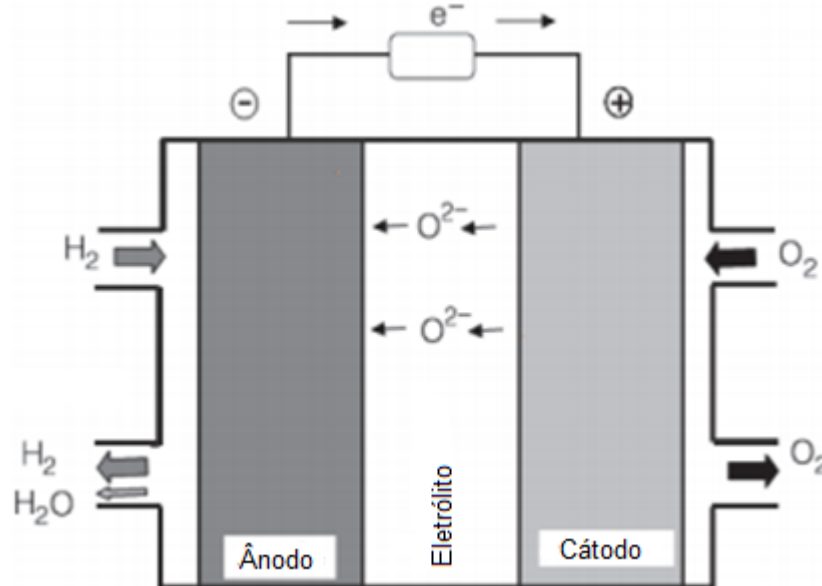
O funcionamento e aspectos dos componentes das CCOS se difere em alguns pontos do que se toma como para células a combustível em geral. Para melhor análise, a figura 3.3 demonstra o funcionamento esquemático padrão de uma CCOS.

A partir da figura 3.3, observa-se a entrada de combustível pelo ânodo e de gás oxigênio pelo cátodo, ocorrendo assim as mesmas reações iniciais já apresentadas anteriormente no item 3.2.1. Contudo, a condução do eletrólito é uma condutividade iônica, transportando os íons O^{2-} do cátodo para o ânodo, tendo a reação final, a de formação da água, sendo realizada no ânodo. Além dos componentes apresentados, estas células geralmente são ligadas a outras, necessitando de interconectores e selantes, componentes de extrema importância para este fim (20-22, 26, 28).

A utilização de interconectores é melhor observada ao entender a forma com que cada CCOS unitária é fabricada. Tendo como base seu funcionamento, a

fabricação de cada célula geralmente é encontrada em duas configurações: tubular e planar.

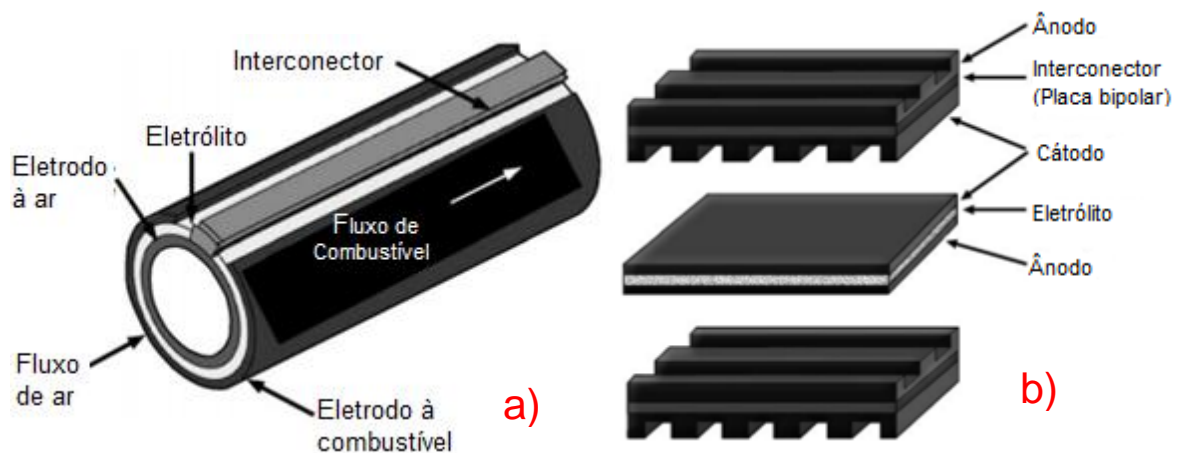
Figura 3.3 – Funcionamento esquemático CCOS



Fonte: Adaptado de WACHSMAN, E. D.; LEE, K. T.. Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells (24).

No tubular, demonstrado na figura 3.4.a), os componentes principais são apresentados na forma de camadas tubulares, desde um maior diâmetro para um menor, um dos eletrodos apresenta-se na camada mais externa, enquanto o outro apresenta-se na mais interna, tendo assim contato com atmosfera oxidante e a redutora. Neste caso os interconectores estarão ligando os respectivos eletrodos sem a necessidade de separar os gases. A aplicação deste tipo está mais ligada a utilizações industriais e de maior escala. Já a configuração planar, demonstrado na Figura 3.4.b), é relativamente mais simples, cada placa está ligada na ordem de funcionamento, tendo uma camada entre células de interconector, o qual apresenta também determinada geometria para que possibilite a passagem dos gases reagentes. Mesmo sendo mais simples, ainda há algumas variações de formas, não tendo apenas uma como padrão. A aplicação das planares está ligada a menores escalas, como a utilização em residências por exemplo (20- 22, 27, 29).

Figura 3.4 - Configurações a) Tubular e b) Planar de CCOS unitárias



Fonte: Adaptado de SINGHAL, S. C.; KENDALL, Kevin (ed.). **High Temperature and Solid Oxide Fuel Cells: fundamentals, design and applications**. Oxford: Elsevier, 2003. Acesso em: 07 jan. 2020.

Todo este desenvolvimento apresentado sobre as CCOS pode acabar demonstrando que os estudos para aplicação desta tecnologia estejam muito avançados. E realmente, muitas aplicações já são disponíveis e até mesmo comercializadas. Porém a comercialização desta tecnologia não é tão ampla devido algumas restrições, como o elevado custo dos materiais e a elevada temperatura de utilização, que apesar de benéfica ainda gera problemas de aplicações e de degradação e durabilidade dos materiais utilizados (25, 26).

Uma das soluções acaba sendo óbvia, a redução da temperatura de utilização do sistema, sem que afete diretamente o funcionamento, e tendo assim a mesma eficiência esperada. Isto levaria diretamente a redução de custos envolvidos no funcionamento, além da possibilidade de utilização de novos materiais, como de algumas ligas metálicas na utilização como interconectores, algo que não é possível nas condições iniciais. Alguns estudos também demonstram que a redução de temperatura, dentro das melhores condições de trabalho, levaria um aumento na eficiência teórica destas células, mesmo sem a utilização de sistemas auxiliares, aproveitando melhor os benefícios dessa tecnologia (23,24).

Diante da problemática da temperatura de operação, os estudos envolvendo esta tecnologia tiveram um crescimento exponencial nas últimas 4 décadas. Estes estudos podem ser apresentados em 3 principais áreas de pesquisa (27), sendo estas:

- Redução de custos: muito baseado na descoberta de novos materiais para os componentes, trazendo assim novas opções que consigam corresponder aos

requisitos necessários, e na utilização de diferentes técnicas de processamento destes materiais, viabilizando ainda mais a produção, além de deixar mais prática para aplicação;

- Busca por alta performance, densidade de potência e eficiência, buscando simultaneamente reduzir processos de degradação e de custo. Atingindo estes pontos, a busca por outras alternativas de materiais acaba sendo ampliada;
- Redução dos processos de degradação, tendo aumento da durabilidade e confiabilidade (durante operação e fabricação).

Para melhor entender estes estudos, necessita-se entender anteriormente o funcionamento de cada um dos componentes básicos, e os principais materiais utilizados, com isso pode-se ter uma base do que realmente já foi atingido.

3.3.1 Eletrólito

O eletrólito é o componente responsável pela condução das cargas iônicas de um eletrodo para o outro, sendo essa sua principal função para o funcionamento da célula. No caso de células a combustível de óxido sólido, como essa condução é iônica, há assim o transporte de íons O^{2-} pelo seu eletrólito. Conseqüentemente, esse é o componente responsável por definir a temperatura de operação da célula, já que está ligada diretamente a sua condução. Esta condução iônica deve ser a mais alta possível, reduzindo assim as possíveis resistências presentes no sistema. Além de sua função principal, o eletrólito também tem a função de separação das atmosferas oxidantes e redutores dos reagentes presentes nos eletrodos (16, 20, 25, 26, 30).

A condutividade iônica, ou seja, o transporte de íons O^{2-} ocorre via vacâncias de oxigênio. Com isso, o material tendo um número ideal destes defeitos em sua estrutura, vai apresentar uma diferença de concentração de vacâncias durante as reações, sendo este o princípio da mobilidade destas cargas. A concentração de defeitos e a mobilidade das cargas são os responsáveis pelos valores apresentados de condução iônica do material (25, 26).

Tendo em vista suas funções, uma série de requisitos são apresentados e devem ser correspondidos da melhor forma possível para o perfeito funcionamento deste componente. Entre estes requisitos estão: estabilidade química com as atmosferas presentes nos eletrodos e a alta temperatura; condutividade eletrônica

negligenciável para forçar a passagem dos elétrons pelo sistema externo; possibilidade de formar um filme fino, homogêneo e denso evitando assim qualquer possível contato entre os reagentes dos eletrodos; resistência mecânica suficiente para suas aplicações; e compatibilidade química com os eletrodos e expansão térmica semelhante à dos demais componentes. Junto a tudo isso, o material escolhido deve conter o menor custo envolvido em sua escolha e em seu processamento, para que assim seja ainda mais viável de ser aplicado (16, 20, 25, 26).

Sendo apresentados os requisitos, uma série de materiais já foram estudados e são apresentados como possibilidades de utilização neste componente. Entre estes materiais encontramos: os compostos com estrutura semelhante a fluorita formados com base nos óxidos de Zircônio, Bismuto e Cério; os compostos com estruturas semelhantes a perovskitas (ABO_3) tais como o $LaGaO_3$ dopado com Ca, Sr e Mg, ou o $CaTiO_3$ dopado com Al; os compostos com estruturas relacionadas a fluorita como os óxidos pirocloro $A_2B_2O_7$, no qual o cátion A o elemento é um metal de terra rara, como no composto $Ln_2Zr_2O_7$; além de materiais que acabam compondo novas classes e variações destes apresentados (25, 26).

Dentre todos estes materiais, o mais comumente aplicado e estudado é a zircônia estabilizada com ítria (ZEI). A zircônia é amplamente estudada pelo seu polimorfismo, apresentando diferentes estruturas a diferentes temperaturas. Neste caso, o óxido de ítria é adicionado a estrutura com a função de estabilizar a fase cúbica, que apresenta estrutura semelhante a fluorita, e gerar vacâncias de oxigênio, as quais são baixas no óxido de zircônio puro. O composto formado apresenta bons valores de condutividade iônica a altas temperaturas e é inerte a maioria dos tipos de eletrodo utilizados, sendo assim o material mais indicado para utilização em CCOS.

3.3.2 Cátodo

O cátodo é o eletrodo de uma CCOS que fica em contato com o ar, fornecendo assim o gás oxigênio necessário para seu funcionamento. A partir disso, este eletrodo tem duas principais funções: fornece sítios reativos para o gás oxigênio, gerando o íon O^{2-} , e conduzir os elétrons vindos do circuito externo até os sítios de reação do cátodo. Esta região, na qual as moléculas de O_2 se encontram com os elétrons e geram os íons O^{2-} , é conhecida como contorno de fase tripla (CFT), e é definida como

a região de encontro do gás oxigênio presente nos poros do eletrodo, com o eletrodo e com o eletrólito. A quantidade desta CTF é fundamental para o bom funcionamento de toda a célula (16, 31).

Para que possa realizar todas as funções e reações requeridas neste eletrodo, uma série de requisitos são definidos durante a escolha do material adequado. Alguns destes são específicos deste componente, outros acabam sendo iguais a dos demais, no entanto necessários para o bom funcionamento da célula em geral. Entre estas premissas, pode-se encontrar: ser quimicamente estável, evitando com que qualquer reação com a atmosfera em que se apresente gere ao material algum desgaste químico, mudança de fase ou modificação da microestrutura, podendo assim alterar seu funcionamento; alta condutividade eletrônica (e preferencialmente possuir também condutividade iônica); deve ser compatível quimicamente com os demais componentes; apresentar valores de expansão térmica semelhantes aos demais componentes; ser poroso, e esta porosidade deve ser suficiente para que o gás oxigênio chegue até os sítios reativos e mantenha um bom fluxo até lá; e boa atividade catalítica, podendo assim realizar a redução do gás oxigênio. Ressaltando que os requerimentos apresentados devem cumpridos na temperatura de funcionamento da célula (20, 25, 31).

A partir dos requisitos acima, logo no início dos estudos metais nobres eram usados para essa função, tal como a Platina. Porém, a utilização da Platina hoje em dia acaba sendo barrada em uma das maiores restrições quando trata-se de células a combustível, o alto custo. Sendo descartada a utilização da platina devido a questão de custo benefício, buscou-se entre diversos óxidos dopados algum material que atendesse todas as características necessárias, mas sempre esbarrava em algum dos requisitos, sendo por muitas vezes a falta de compatibilidade ou diferença de expansão térmica (20, 32).

O problema foi contornado com a utilização de perovskitas, como o LaCoO_3 e a LaMnO_3 . Estes materiais são amplamente utilizados até hoje, uma vez que materiais a base de manganita de lantânio (LaMnO_3) conseguem satisfazer grande parte dos requisitos. Contudo, para atingir todos as condições necessárias da função, substituições parciais do lantânio pelo estrôncio são necessárias, formando compostos $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_{3-\delta}$. A função da dopagem do estrôncio está relacionada com o aumento da condutividade eletrônica, sendo assim este quesito também atingido. A

fim de atingir todas as exigências, diversas dopagens sobre estes materiais são feitas em ambos os sítios A e B, tentando sempre suprir os requisitos mínimos (31-33).

Diversas variações de perovskitas, alterando tanto o sítio A como o B, são estudadas a fim de obter a ideal, tendo como alguns exemplos compostos baseados em LaFeO_3 e LaCoO_3 , materiais baseados no óxido In_2O_3 , e chegando em compostos como a PrMnO_3 dopada com estrôncio, sendo esta última mais promissora na busca por uma redução da temperatura das células (16, 33).

3.3.3 Ânodo

O ânodo é o eletrodo que terá contato com o combustível a ser oxidado, fornecendo os íons H^+ e os elétrons para o funcionamento geral da célula. Para isso, este eletrodo deve fornecer os sítios reativos para que o combustível ali presente possa ser oxidado. Estes sítios formados são semelhantes aos presentes no cátodo, sendo definida a região onde se encontram também como contorno de fase tripla. E da mesma forma que no cátodo, o ânodo deve fornecer condições favoráveis para que o combustível chegue até o contorno de fase tripla, assim como condições de retirar demais gases ali formados, e por fim, tenha a condução eletrônica (e preferencialmente possuir também condutividade iônica) necessária para o funcionamento (16, 20).

Assim como os demais componentes, o ânodo também apresenta uma série de requisitos a serem seguidos. Primeiro, o material deve fornecer os sítios necessários para que a reação ocorra. Ligado a isto, está a escolha de materiais que realizem tanto a condução iônica quanto a eletrônica (nos valores adequados para bom funcionamento), e uma porosidade suficiente para que haja fluxo dos combustíveis que entram e dos resíduos e subprodutos que serão retirados de lá. Toda a estrutura do ânodo deve estar muito bem conectada, permitindo que as conduções ocorram bem e no fluxo necessário. Em seguida, a atmosfera redutora em que o ânodo será exposto pode ser muito mais prejudicial do que a do cátodo, uma vez que além do combustível, há partículas e outros compostos provenientes do próprio combustível ou formados ali. Com isso, o ânodo deve apresentar uma boa estabilidade química, evitando ao máximo que reaja com os demais elementos ali presentes (16, 34).

Além dos requisitos apresentados acima, demais condições devem ser respeitadas para o bom funcionamento deste componente e da célula em específico, sendo estes: compatibilidade química e expansão térmica próxima a dos demais componentes, apresentar atividade catalítica ao combustível a ser utilizado, resistência mecânica adequada para sua aplicação, microestrutura homogênea e favorável para o funcionamento, além de, conseqüentemente, um baixo custo (9, 16, 20, 25).

Após todos os requisitos apresentados, apenas alguns materiais cerâmicos e metálicos se apresentariam como bons resultados. Contudo, as boas características de um, acabam não sendo presentes em outro. Um exemplo seria as condutividades, tendo os metais uma condutividade eletrônica muito boa, enquanto a condutividade iônica nas condições apresentadas ocorreria apenas em alguns compostos cerâmicos. A resolução para este conflito seria a formação de compósitos porosos, trazendo assim o melhor de cada um dos compostos formadores em apenas um material formador do ânodo (20, 34).

Na escolha dos materiais, inicialmente houve a tentativa de utilizar metais nobres, como a platina e ouro, assim como ocorreu para o cátodo. Porém, em virtude dos requisitos e da própria questão de redução de custos, iniciou-se a utilização dos compósitos cerâmica-metal, chamados de cermetos. O níquel foi o metal escolhido, uma vez que apresenta um baixo custo, além da boa condutividade eletrônica e da boa atividade catalítica. O níquel apresenta uma boa junção com a zircônia estabilizada (ZEI), a qual possui a condutividade iônica necessária, e tendo compatibilidade química e expansão térmica adequadas entre ambos, este logo se tornou o cermeto adequado para CCOS, isto ainda na década de 70 e sendo dominante até hoje. O cermeto Ni-ZEI apresenta uma boa percolação, ligação estável entre as fases, apresenta os valores elétricos desejáveis para ânodo, além de satisfazer os requisitos mínimos para este eletrodo. A maior desvantagem para o funcionamento do ânodo é a presença de certas partículas presentes no combustível ou a utilização de certos combustíveis que geram o envenenamento do ânodo, sendo assim estes combustíveis devem ser evitados (34).

Alguns outros cermetos utilizados, levam em consideração variações do que se toma como base para utilização neste ânodo. A troca do níquel por cobre, ou apenas a adição do cobre seria um exemplo disso. Estudos sobre diferentes materiais

como fluoritas, perovskitas e até mesmo pirocloros são realizadas a fim de competir com este material, no entanto apenas compostos como $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ (LSCM) e $\text{Ce}_{0,6}\text{Gd}_{0,4}\text{O}_{1,8}$ conseguiram apresentar resultados competitivos, mas sempre apresentam desvantagens em relação a Ni-ZEI (26, 34).

3.4 CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO COM CONDUTIVIDADE PROTÔNICA

Na busca de novos materiais, Iwahara et al. (35) apresenta um estudo sobre a condutividade protônica sob altas temperaturas em perovskitas baseadas no composto SrCeO_3 . Materiais cerâmicos conduzindo prótons ao invés de íons O^{2-} podem trazer uma série de vantagens para as células a combustível cerâmicas. Materiais como estes abriram a possibilidade de descoberta de novos materiais, os quais são responsáveis pela geração de uma nova variação, a das células a combustível de óxido sólido com condutividade protônica (36).

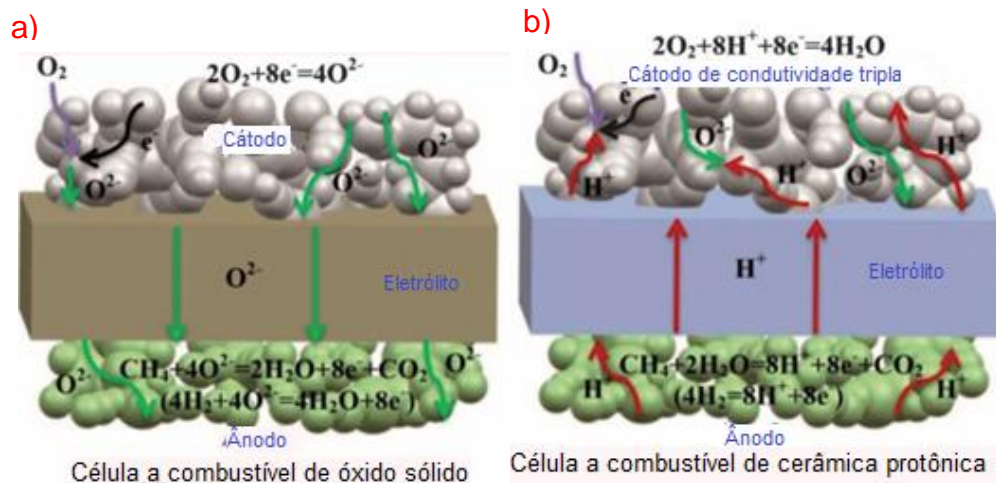
Células a combustível de óxido sólido com condutividade protônica (CCCP) são células as quais possuem o eletrólito formado por um material cerâmico, porém a condução do eletrólito passa a ser protônica. Como a temperatura de operação destas células é baseada na sua condutividade, apenas a alteração nesta questão leva a reduções desta temperatura, podendo chegar em temperaturas de trabalho entre 400°C e 700°C . A redução desta temperatura está muito ligada as menores energias de ativação necessárias para essa condução, levando, também, a um aumento considerável de sua eficiência (37-39).

A redução de temperatura já era um dos alvos de pesquisa em CCOS, muito devido as diversas vantagens que estas possam trazer. As CCCPs se tornaram grandes candidatas não só devido a drástica redução de temperatura, mas também a muitos benefícios relacionados a isto, tais como: a alta eficiência da condutividade protônica, aumento de possíveis materiais que possam ser utilizados em cada um dos componentes, simplificando os requisitos do sistema, menores custos devido a degradação dos materiais utilizados, conseqüentemente aumentando a durabilidade, inicialização e desligamentos do sistema mais rápidos, além da redução de muitos custos envolvidos no funcionamento destas células. Estes benefícios levariam

diretamente a uma maior gama de aplicações as quais estas células também poderiam se apresentar (37-40).

A Figura 3.5 compara o funcionamento de um CCOS com uma CCCP. A figura 3.5.a) mostra o funcionamento de uma CCOS, tendo os íons O^{2-} sendo formados no cátodo, transportados dele para o ânodo pelo eletrólito, e completando a reação geral no ânodo. Já na figura 3.5.b) apresenta-se o funcionamento de uma CCCP, a qual inicia com a oxidação do combustível, gerando o íon H^+ , sendo este transportado do ânodo para o cátodo pelo eletrólito, obtendo-se a reação final no cátodo. Um outro benefício direto em relação ao funcionamento é a geração de água no cátodo, o que evita a mistura deste com o combustível, evitando assim dissolução do combustível (39, 41).

Figura 3.5 – Comparação entre a) CCOS e b) CCCP



Fonte: Adaptado de DUAN, C. et al. Readily processed protonic ceramic fuel cells with high performance at low temperatures (39).

A partir dos estudos iniciais de Iwahara em 1981 (35), outros materiais começaram a demonstrar grande importância para esta utilização. Logo na década de 90, estudos sobre perovskitas trouxeram o cerato de bário ($BaCeO_3$) apresentando uma alta condutividade protônica. Mais tarde foi estudado a dopagem com ítrio, formando o composto BCY, um candidato muito forte e com grande possibilidade de utilização. Em 1999 (42, 43), buscando uma estabilidade maior que a do BCY, estudos demonstraram a utilização do BZY como outro forte candidato, apresentando a estabilidade química superior à do BCY, por outro lado apresentando uma condutividade menor. A união das duas características seria o ideal, gerando assim compostos como o BCZY, no qual há a troca de alguns cátions de cério do sítio B da

perovskita por cátions de zircônio, trazendo a alta condutividade e a boa estabilidade em um composto só (36, 39, 42 – 45).

A ZEI, ainda que apresente condutividade iônica e seja utilizada principalmente em CCOS, apresentou diversos estudos base para a utilização de cermetos na aplicação em ânodos. Com isso, além de servir como base teórica para outros cermetos formados para CCCPs, o cermeto Ni-ZEI pode ser utilizado como suporte anódico para formação de célula de temperatura intermediária, tendo assim grande importância nos estudos até hoje.

3.5 CERMETOS PARA ÂNODO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL CERÂMICAS

3.5.1 Cermeto Ni-ZEI

O cermeto formado por níquel metálico e zircônia estabilizada com ítria (ZEI) é o material mais utilizado como ânodo em CCOS. Neste cermeto, a ZEI tem o papel de formar uma matriz de suporte, a qual irá sustentar as partículas de níquel, contribuindo assim na boa dispersão e evitando a coalescência em altas temperaturas, além de ajudar no ajuste da expansão térmica a fim de que seja semelhante os demais componentes da célula. O níquel por sua vez irá fornecer a atividade catalítica necessária e a condutividade eletrônica. Junto a condutividade iônica apresentada pela ZEI, o cermeto Ni-ZEI funciona como uma extensão do eletrólito da fase de contorno tripla, aumentando assim o seu tamanho, e sendo fundamental para as reações eletroquímicas que ali ocorrem (46-49).

Além de cumprir muito bem cada uma de suas funções, quando formado o cermeto, este apresenta uma excelente estabilidade química e mecânica para o uso, tem o coeficiente de expansão próximo dos demais componentes, uma boa adesão ao eletrólito, e principalmente, um baixo custo envolvido. Muitas destas características que tornam o cermeto Ni-ZEI o material mais utilizado, estão relacionadas a sua microestrutura. Não só uma alta porosidade deve ser atingida para que o bom funcionamento ocorra, mas também a boa aderência entre as fases (46).

Dentre os diversos estudos envolvendo este cermeto, muitos deles envolvem diretamente a microestrutura apresentada, já que esta corresponde diretamente as propriedades elétricas que o material irá apresentar. Entre os principais parâmetros

microestruturais, estão: porosidade, distribuição das fases e o tamanho das partículas de cada uma. O contorno de fase tripla por exemplo, região no ânodo no qual encontra-se os sítios reativos para oxidação do combustível formando os íons H^+ , necessita de uma boa distribuição das fases, uma vez que ambas necessitam estar presentes. A porosidade deve ser adequada permitindo a chegada do combustível até ali, e o tamanho das partículas deve ser o suficiente para gerar o contato entre as fases. Quanto maior o contorno de fase tripla, maior a área reativa e melhor a eficiência. Outro fator muito ligado a isto é a percolação, a qual está diretamente ligada as propriedades elétricas do componente. Com formato e tamanho adequados, as partículas tendem a terem um melhor contato, formando a continuidade da fase necessária para a reação. Poros, por sua vez, tendem a ser uma fase isolante, desta forma, um grande volume destes leva a redução das propriedades elétricas (50-54).

A partir disto, o grande número de estudos envolvendo microestrutura estão relacionados ou a formação e análise dos poros na microestrutura, ou a análise completa da microestrutura. Os estudos abordam, também, a distribuição de partículas, formatos destas partículas e variações de proporções das fases, verificando diretamente como estas influenciam nas propriedades deste cermeto. No entanto, o controle microestrutural é determinado por um conjunto de variáveis de fabricação deste material, tendo assim mais um conjunto de diversos estudos relacionados ao processamento (47, 55).

As formas de preparação do cermeto seguem desde a mistura mecânica tradicional, até processos mais complexos como co-precipitação e síntese por reação de combustão. Todos os controles do processo são direcionados para obtenção de uma microestrutura mais adequada. Contudo, um dos passos fundamentais acaba sendo a redução do óxido de níquel (NiO) em níquel metálico, para que as propriedades desejadas sejam realmente adquiridas (51).

Após a grande exploração sobre análise microestrutural e definição de formas de processamento, o material deve por fim apresentar as propriedades tão exigidas para a função. Dentre as propriedades, a condutividade elétrica é uma das principais, uma vez que a boa formação de continuidade da fase metálica leva aos valores necessários.

Na tabela 3.2 estão presentes valores de condutividade do cermeto em diversas formas de obtenção e de análise. Em termos quantitativos, a condutividade varia de acordo com o material utilizado como eletrólito e a proporção deste em relação ao níquel. Em geral o valor de 0,1 S/cm é tido como valor mínimo para o ânodo com eletrodo formado pelo cermeto de ZEI com Ni (25). Uma vez que os valores de condutividade elétrica da ZEI são baixos (entre 0,1 e 0,2 S/cm a 1000°C), todos os valores apresentados na tabela são suficientes para a utilização como ânodo. Os valores apresentados são muito maiores ao da ZEI, indicando que esta condutividade vem de uma fase contínua do níquel (16, 54). É importante ressaltar mais uma vez que propriedades trabalhadas diretamente no processamento, como a porcentagem de níquel na formação do cermeto, leva uma influência direta aos valores de condutividade elétrica, neste caso, o aumento da porcentagem de níquel leva ao também aumento da condutividade elétrica (46, 50).

Tabela 3.2 – Valores de condutividade elétrica do cermeto Ni-ZEI em diferentes condições

Proporção entre ZEI/Ni	Gás	Condutividade elétrica (S/cm)	Temperatura	Referência
50/50	4% vol. H ₂ /ar	1600	700°C	(50)
-	10% vol. H ₂ /ar	10 ² a 10 ³	1000	(54)
50/50	Mistura H ₂ /H ₂ O	524	1000	(56)
60/40	Mistura H ₂ /H ₂ O	1100	1000	(56)
35/65	6% vol. H ₂ /ar	1850	950°	(57)
60/40	Atm. H ₂	>1400	800°C	(58)

Fonte: O Autor

Mesmo com a grande quantidade de estudos sobre este material, as formas de redução de temperatura em materiais envolvendo ZEI ainda estão sendo estudadas. Com isso, novos materiais são pesquisados, e os materiais com condutividade protônica ganharam espaço. O cermeto Ni-ZEI ainda pode ser encontrado em células suportadas pelo ânodo com condutividade protônica, as quais podem apresentar diversas camadas funcionais sendo uma delas o próprio cermeto Ni-ZEI.

3.5.2 Cermeto Ni- Baseados em Cerato e Zirconatos de Bário (BCY/BZY/BCZY)

Desde os estudos apresentados por Iwahara et al. (35), diversos outros estudos em materiais com condutividade protônica sob altas temperaturas começaram a ser desenvolvidos. Um destes materiais foi o cerato de bário (BaCeO_3), que por apresentar valores de condutividade protônica muito altos sob altas temperaturas, começou a ser estudado para aplicação em eletrólitos de células a combustível (59).

O BaCeO_3 possui a estrutura característica de uma perovskita ABO_3 , na qual, tendo uma célula unitária com estrutura cúbica, o cátion A se encontra nas arestas do cubo, os átomos de oxigênio se encontram nas faces, e na região do centro se encontra o cátion B. Perovskitas são muito conhecidas pelas suas boas características relacionadas a propriedades elétricas e o mesmo ocorre com o BaCeO_3 . Porém, muitas das características elétricas apresentadas por este composto são melhor aproveitadas apenas com a mudança de sua estequiometria, a partir da adição de dopantes. Estas dopagens podem ocorrer em cada um dos cátions, mudando assim diversas propriedades do material. Alguns destes dopantes geram no material vacâncias de oxigênio, as quais são responsáveis pelo aumento da condutividade iônica. Ainda sob altas temperaturas, e com atmosferas apropriadas, o fenômeno de condução protônica pode ser encontrado a partir da formação de hidroxilas no sistema. Dentre os principais dopantes, um dos que mais apresentou benefícios foi o ítrio, sendo com que apenas uma pequena adição deste ao composto contribuiria muito para o aumento da condutividade (60, 61).

O composto formado com a adição do ítrio apresenta uma estequiometria semelhante a $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$, sendo representado por BCY. O BCY é um material amplamente estudado para utilização como eletrólito em CCCPs, apresentando elevada condutividade protônica, uma vez que uma pequena alteração de estequiometria, aumentando o percentual de ítrio, contribui para os mecanismos de transporte presentes, aumentando assim a condutividade (60, 62).

Mesmo com a alta condutividade protônica apresentada pelo BCY, deixando o material como um dos mais promissores para sua utilização, o avanço dos estudos sobre este demonstrou sua baixa estabilidade química em atmosferas de CO_2 e H_2O . Esta baixa estabilidade limita sua utilização em células que utilizam os combustíveis

fósseis em seu funcionamento, uma vez que as atmosferas ali presentes apresentariam CO_2 e H_2O como subprodutos. Mesmo em células que utilizem apenas H_2 como combustível, a atmosfera vai acabar apresentando um alto teor de H_2O formado durante a reação, podendo esse ser prejudicial para a vida útil da célula (63-65).

Contudo, assim como ocorreu para a ZEI em CCOS, algum material também teria de ser utilizado como ânodo durante estes estudos. E o problema foi resolvido da mesma forma, a formação do cermeto Ni-BCY ocorreu, e certos estudos são apresentados sobre ele até hoje. A obtenção deste cermeto seguiu como base os parâmetros apresentados anteriormente: distribuição homogênea das fases, parâmetros de fabricação controlados, porosidade requerida, tamanho e forma dos grãos, entre outros pontos, tudo visando compreender se durante a formação do cermeto propriedades mecânicas e elétricas finais poderiam ser obtidas. Com relação à condutividade eletrônica por exemplo, estudos apresentaram valores acima de 10^2 S/cm em temperaturas próximas à 700°C , valor muito próximos aos valores apresentados no cermeto Ni-ZEI em temperaturas entre 800°C e 1000°C , sendo este o cermeto base para comparação (66-68).

Se por um lado o BCY não apresenta a estabilidade requerida para a aplicação, outro material muito semelhante logo apareceu como sendo a resolução deste problema, o zirconato de bário dopado com ítrio ($\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ ou BZY). O BZY teve como principal fator a sua excelente estabilidade química, não reagindo nas atmosferas de CO_2 e H_2O assim como o BCY. Apesar de resolver o problema com a estabilidade, a sua performance elétrica é muito inferior a exigida, o que é facilmente obtido no BCY. Além disso, a sua sinterização só ocorre em temperaturas muito altas (próximas a 1700°C), para que as condições microestruturais necessárias sejam obtidas (69-72).

Com isso, há estudos envolvendo a fabricação de BZY com auxiliares de sinterização, como óxidos de níquel, cobre e de zinco, a fim de obter porcentagens ideais a serem adicionadas para redução da temperatura de sinterização (73). O cermeto entre Ni-BZY também não deixou de ser estudado. Alguns estudos como o de Onishi et al. (74) apresentaram a utilização do cermeto ainda tendo como eletrólito o próprio BZY.

Já Nasani et al. (75-77) apresentaram três grandes trabalhos sobre estes materiais, trabalhos os quais conseguem compreender até mesmo o funcionamento e propriedades de compostos semelhantes. O primeiro trata sobre a importância de obtenção de uma fase pura de BZY no cermeto Ni-BZY, permitindo uma boa distribuição de partículas de níquel pela matriz de BZY, trazendo melhoras diretas a microestrutura. O segundo buscou analisar a importância da atmosfera em que se apresenta o cermeto BZY e da formação de poros, ambas para a influência na performance elétrica do material. Por fim, o último trata de ciclo de redução e oxidação do compósito NiO-BZY para Ni-BZY, e as modificações microestruturas provenientes destes ciclos, obtendo resultados desde formação de micro trincas e delaminações no material até possíveis alterações de fase do cermeto.

Tendo em vista as melhores propriedades apresentadas pelo BCY e pelo BZY, e devido a estudos passados sobre o sistema BCO-BZO já terem sido fornecidos, o próximo passo foi a formação do composto $BaCe_{1-x}Zr_xY_{0,1}O_{3-\delta}$ (BCZY). O composto BCZY corresponde a solução sólida entre o $BaCeO_3$ e o $BaZrO_3$, na qual no $BaCeO_3$ uma relativa fração de cátions Ce são substituídos por átomos de Zr e Y, formando o composto BCZY que apresenta uma boa condutividade protônica, estabilidade química e térmica, além de ser mais facilmente obtido do que em relação ao BZY por exemplo. Com isso, o melhor dos compostos BCY e BZY puderam ser aproveitados, sem terem grande perdas de performance (60, 78, 79).

Tendo este novo composto em vista, os estudos se voltaram inicialmente na obtenção do que viria a ser o eletrólito. Katahira et al. (78) apresentam em seu estudo a obtenção e análise das possíveis propriedades deste novo composto, além da confirmação da possível condutividade protônica do mesmo. Mais tarde Zuo et al. (79) já apresentam um trabalho mais profundo sobre o material, no entanto com a estequiometria de $Ba(Zr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,2})O_{3-\delta}$, ainda sim estudando microestrutura e propriedades elétricas do mesmo. Ainda neste trabalho é possível comparar a elevada condutividade que o BCZY apresenta em comparação com compostos como a ZEI, LSGM, e GDC, outros compostos concorrentes ou de semelhante aplicação.

Fabrizi et al. (80) realizaram um estudo voltado no BCZY com estequiometria $Ba(Ce_{0,8-x}Zr_x)Y_{0,2}O_{3-\delta}$, estudando a forma de obtenção do material e quais resultados a possível variação na estequiometria geraria sob as propriedades. Ainda pensando

em variação da estequiometria, Tu et al. (81) apresentam um trabalho estudando a dependência da temperatura em diversas variações estequiométricas, tendo assim bons resultados sobre as possíveis alterações de microestruturas pelo qual o material passa. Até este ponto poderia ser inicialmente comprovado que o aumento ou redução de Ce e Zr na microestrutura leva a alteração nas propriedades como na condutividade e na estabilidade química do material.

Com os bons resultados apresentados pelo eletrólito, logo apareceram os estudos voltados na utilização do BCZY na formação de um cermeto com o níquel, para a aplicação em ânodos de CCCPs. Desta forma, Coors et al. (82) apresenta um estudo do BCZY com alta proporção em massa de NiO para formação do compósito, estudando a forma de obtenção desse, se atingiria os requisitos exigidos e se poderia assim tornar um candidato como material para ânodo, chegando à conclusão que este apresentaria todas as características desejadas. Entre estudos mais recentes, é fácil encontrar estudos visando a formação do cermeto por técnicas mais avançadas, como para formação de filmes finos. Lee et al (83) apresentam a formação do cermeto visando criar um gradiente de camada funcional de ânodo a partir da técnica de deposição por spray eletrostático de suspensão. Além de avaliar os valores elétricos de uma célula unitária, ele pode verificar a melhora no funcionamento do ânodo a partir da formação do gradiente.

Ainda voltado a filmes finos, Bae et al. (84) demonstra formação de um CCCP tendo como ânodo o Ni-BCZY, porém suportado sob uma camada de Ni-YSZ, gerando assim maior estabilidade estrutural. Foi obtida uma boa formação de uma fina camada de eletrólito sobre o ânodo, com boa ligação entre camadas e boa estabilidade estrutural. Shen et al. (85) apresenta um trabalho mais voltado a mudanças estruturais e seus possíveis efeitos sobre a atividade catalítica e propriedades mecânicas comparando os cermetos Ni-BCY e Ni-BCZY. Apesar do trabalho corresponder às expectativas já anteriormente apresentadas, a resposta do material e a variação de suas propriedades foram assim mais uma vez validadas.

Com isso, e todos os estudos apresentados até aqui, pode-se verificar que uma grande atenção sob materiais formadores de CCCPs vem sendo recebido, muito pelos resultados já apresentados mostrarem que estes podem ser promissores em um futuro muito próximo. No entanto, comparando aos anos de estudo e a quantidade de trabalhos voltados ao Ni-ZEI, que fizeram ele chegar a ser este material tomado

com padrão para sua utilização, e sendo assim o mais utilizado, o cermeto Ni-BCZY e o próprio BCZY ainda apresentam um grande caminho de pesquisas e possibilidades, para que a manipulação do material e as propriedades obtidas sob eles possam ser tão padronizadas e melhor aplicadas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 OBTENÇÃO DO BCZY

O BCZY $Ba(Ce_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1})O_{3-\delta}$ foi obtido a partir do método Pechini, no qual as massas dos precursores utilizados foram calculadas baseadas na estequiometria buscada do composto. A Tabela 4.1 mostra as matérias primas utilizadas.

Inicialmente os precursores foram dissolvidos em aproximadamente 100 ml de água destilada, em seguida foi adicionado etilenoglicol e ácido cítrico em uma razão molar 1:2, respectivamente. A temperatura foi mantida entre 80°C e 100°C até a solução secar e uma resina ser formada.

Tabela 4.1 – Matérias primas utilizadas para a obtenção do BCZY via método Pechini

Reagente	Fórmula química	Marca e grau de pureza
Nitrato de Bário	$Ba(NO_3)_2$	VETEC (99,0%)
Oxicloreto de Zircônio	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	VETEC (99,5%)
Nitrato de Cério hexahidratado	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	VETEC (99,5%)
Nitrato de ítrio hexahidratado	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	ALDRICH (99,9%)
Etilenoglicol	$C_2H_4(OH)_2$	VETEC (99,5%)
Ácido Cítrico P.A	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	Dinâmica Química Contemporânea (99,9%)

Fonte: O Autor

A resina foi seca em uma estufa por 48 horas em uma temperatura de 105°C, para a retirada do excesso de água presente. Após as 48 horas, foi obtido uma resina quebradiça, a qual foi moída com auxílio de um almofariz e pistilo. Esta resina moída foi calcinada a 350°C por 4 horas em um forno mufla EDG 3P-S, para eliminar parte dos compostos orgânicos.

Na sequência, a resina se assemelha a um pó, o qual foi calcinado a 900°C, em um tempo total de 12 horas. Contudo, essa calcinação foi separada em 3 etapas, sendo todas iguais, a 900°C por 4 horas. Entre cada uma das calcinações, o pó foi moído com auxílio de um almofariz e pistilo. A realização de 3 etapas de calcinação visou homogeneizar o material e evitar a formação de aglomerados que pudessem dificultar os processos de densificação durante a sinterização, uma vez que foi

executado uma moagem entre cada calcinação. A escolha da temperatura e dos tempos de calcinações vieram a partir de estudos prévios realizados pelo grupo de pesquisa.

O pó obtido destas calcinações foi moído por 6 horas em moinho excêntrico, utilizando bolas de zircônia em um jarro de PEAD (Nalgene). O meio de moagem foi álcool isopropílico ao qual foi adicionado 1% de PVB em relação a massa do pó.

A suspensão, após a moagem, foi seca utilizando jato de ar quente. O pó obtido foi desaglomerado em malha 80 mesh, dando origem ao pó de BCZY.

4.2 OBTENÇÃO DO COMPÓSITO NiO-BCZY E DO CERMETO Ni-BCZY

4.2.1 Obtenção do Compósito NiO-BCZY

O pó de BCZY foi misturado mecanicamente ao óxido de níquel (Aldrich, 99,0%) nas proporções apresentadas na tabela 4.2. A mistura foi realizada em álcool isopropílico em um moinho excêntrico, utilizando o jarro de PEAD e elementos de moagem de zircônia. O tempo de mistura foi de 2 horas. Após a mistura, o material foi seco utilizando jato de ar quente, obtendo o pó de cada composição do compósito.

Tabela 4.2 – Composições formadas entre NiO e BCZY

Composições	Porcentagem em massa		Porcentagem em volume	
	NiO	BCZY	NiO	BCZY
NiO-BCZY 50/50	50%	50%	48,20%	51,80%
NiO-BCZY 40/60	40%	60%	38,29%	61,71%
NiO-BCZY 60/40	60%	40%	58,26%	41,74%

Fonte: O Autor

A partir dos pós das composições formadas, pastilhas de 8mm de diâmetro foram prensadas com auxílio de um molde cilíndrico em uma prensa hidráulica. As amostras prensadas foram sinterizadas em temperaturas de 1300°C e de 1400°C por 2 horas utilizando uma taxa de aquecimento e de resfriamento de 10°C por minuto.

4.2.2 Redução do NiO para Ni no Compósito de NiO-BCZY

As amostras sinterizadas do compósito NiO-BCZY foram tratadas termicamente em atmosfera redutora, para reduzir o NiO em níquel metálico (Ni). Para

isso, as amostras passam por um tratamento em forno com uma atmosfera redutora de argônio com 4% de hidrogênio. Para garantir a atmosfera redutora o argônio com 4% de hidrogênio foi injetado no forno com fluxo de gás a 50 ml por minuto. O tratamento foi feito a uma temperatura de 900°C por 6 horas, sendo estes parâmetros já estudados previamente pelo grupo.

O controle da redução foi feito por medida da pressão parcial de oxigênio no interior do forno e por medidas de condutividade elétrica da amostra realizado por espectroscopia de impedância.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS E DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

4.3.1 Difração de Raios X

A difração de raios X foi utilizada para comprovar a formação do composto BCZY e validar as 3 calcinações realizada do pó, assim como as fases formadas nas amostras do compósito NiO-BCZY e do cermeto Ni-BCZY. Para as análises de difração de raios X as amostras foram moídas com auxílio de um almofariz e pistilo.

O difratômetro utilizado foi o difratômetro da marca Rigaku, modelo Ultima IV, com radiação $K_{\alpha}(\text{Cu}) = 1,54060\text{Å}$, tendo como parâmetros para a análise um intervalo de variação angular de 2θ de 5° a 90° com velocidade de 2°/min e passo de 0,02°. Já para a análise dos dados, utilizou-se o programa Crystallographica Search-Match (versão 2, 1, 1, 1 Copyright © 1996-2004 Oxford Cryosystems).

4.3.2 Medidas de Porosidade Aparente, Absorção de Água, Densidade Aparente e Retração Linear

Para as amostras do compósito NiO-BCZY e do cermeto Ni-BCZY, antes e após sinterização e após tratamento de redução do NiO, foram realizadas medidas do Peso seco (Ps) e medidas as suas dimensões (diâmetro inicial – \varnothing_i e diâmetro final – \varnothing_f). As amostras foram então imersas em água destilada por 24h, após este tempo foram determinados os valores de Peso úmido (Pu) e Peso imerso (Pi).

A partir da obtenção destes dados e utilizando o princípio de Arquimedes foram obtidos os valores de porosidade aparente (PA), absorção de água (AA),

densidade aparente (DA) e retração linear (RL). Estes valores foram obtidos a partir das equações 4, 5, 6 e 7:

$$PA = \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \times 100 \quad (4)$$

$$AA = \frac{P_u - P_s}{P_s} \times 100 \quad (5)$$

$$DA = \frac{P_s}{P_u - P_i} \times \rho_{H_2O} \quad (6)$$

$$RL = \frac{\phi_i - \phi_f}{\phi_f} \times 100 \quad (7)$$

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A análise por MEV teve como objetivo avaliar a microestrutura das amostras das diversas composições, sinterizadas e tratadas. Com esta análise foi possível observar o tamanho, formato e disposição dos grãos, percolação e homogeneidade entre fases, quantidade e tamanho dos poros, além dos defeitos presentes nas amostras, como trincas ou deformações microestruturais. O equipamento utilizado foi o Microscópio Eletrônico de Varredura por efeito de campo (FEG) da marca TESCAN, modelo MIRA 3. As imagens foram obtidas partir de elétrons secundários e retroespalhados, conseguindo visualizar de forma mais abrangente toda a microestrutura, auxiliando a identificação e caracterização das fases presentes.

Acoplado ao MEV foi utilizado o acessório de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). Esse acessório permitiu detectar a composição química elementar, auxiliando a identificação de cada fase presente.

Para estas análises as amostras foram fraturadas, em seguida coladas no porta amostras com auxílio de uma fita dupla face de carbono e recobertas ouro, evitando assim possíveis efeitos de carregamento da amostra.

4.3.4 Espectroscopia de Impedância

A caracterização elétrica das amostras foi realizada por medidas de espectroscopia de impedância.

Para a realização destas medidas, utilizou-se o potenciostato-galvanostato AUTOLAB, modelo PGSTAT30, com o programa Frequency Response Analysis (FRA) versão 4.9.004 para coleta dos dados. As medidas foram realizadas em uma célula de medidas com atmosfera controlada, a qual foi colocada no interior de um forno. As medidas foram realizadas de 100°C em 100°C, variando-se a temperatura entre 900°C e 100°C. Para as medidas, as amostras foram colocadas a 900°C, onde permaneciam por 30 minutos para a estabilização e uniformização da temperatura da amostra, e em seguida ocorria a variação de temperatura de forma decrescente até atingir 100°C.

Para as medidas utilizou-se uma tensão de 0,3mV, em frequências entre 1MHz e 1Hz, com 50 pontos de coleta. Manteve-se o mesmo fluxo de gás a 50ml/min, em atmosfera seca de argônio com 4% em volume de hidrogênio.

Os espectros de impedância obtidos foram representados em um plano complexo, sendo obtido os resultados em Diagramas de Nyquist (Z' x Z''). Estes resultados foram analisados com auxílio do programa ZView® Versão 3.0 (1990-2007, Derek Johnson, Scribner Associates, Inc.). Por meio deste programa foram obtidos os circuitos equivalentes que permitiram calcular os valores de resistência e condutividade elétrica das amostras.

4.4 OBTENÇÃO DAS CÉLULAS SIMÉTRICAS Ni-BCZY/ELETRÓLITO/Ni-BCZY

4.4.1 Justificativa da Utilização de uma Célula Simétrica

A configuração de célula escolhida para a análise de eficiência do material como ânodo foi por meio de uma célula simétrica. Parte de sua escolha passa pela forma com que é construída, na qual o eletrólito tem contato com os dois eletrodos, porém, os eletrodos constituem-se apenas de um material, que nesse caso seria o estudado nesse trabalho. Com isso, no lugar da célula apresentar um ânodo, um eletrólito e um cátodo, a célula simétrica apresenta um ânodo, o eletrólito e outro ânodo, dando assim uma ênfase ao comportamento elétrico do material utilizado como ânodo (86).

Assim, para determinar a performance eletroquímica do eletrodo (ânodo) foi construída uma célula simétrica Ni-BCZY/eletrólito/Ni-BCZY.

Na literatura, foram encontrados muitos métodos de formação de células simétricas, sendo muitas vezes métodos mais avançados que necessitam de equipamentos mais específicos para a conformação. Entre estes, pode-se ser citada como exemplo o tape casting (69), spin coating (74), entre outras técnicas de formação de filmes finos. Em outros casos, técnicas mais complexas ou que necessitam de equipamento específico são utilizadas, como uma prensagem isostática complementando uma prensagem uniaxial (75). Contudo, encontram-se na literatura métodos mais práticos, os quais apresentam um processamento mais simples comparados com os demais, como a prensagem uniaxial e a deposição do eletrodo por pintura. Devido a viabilidade foram escolhidas as técnicas de coprensagem e deposição por pintura a formação da célula simétrica (87).

4.4.2 Obtenção da Célula Simétrica via Deposição por Pintura

A deposição por pintura do ânodo foi realizada utilizando a composição NiO-BCZY 50/50, sobre uma amostra de BCZY dopada com 4% em mol ZnO já sinterizada a 1300°C por 2h. O pó do ânodo foi misturado a terpineol e álcool isopropílico, formando a suspensão, a qual foi pintada nas duas faces da amostra de BCZY, sendo sinterizadas mais uma vez a 1300°C por 2 horas. Também foram realizadas deposições do eletrólito sobre uma amostra de NiO-BCZY 50/50 sinterizada por 1300°C por 2h (88).

4.4.3 Obtenção da Célula Simétrica por Coprensagem Utilizando o Eletrólito de BCZY

Após os diversos testes realizados para obtenção da célula simétrica, foi definido o uso de um molde metálico de 14mm de diâmetro interno. Para a utilização desse molde, foi definida uma massa de 0,4 gramas em cada camada de eletrodo, e 0,2 gramas na camada de eletrólito.

Os eletrodos utilizados foram formados por NiO-BCZY 50/50. Quanto ao eletrólito, foram testados o BCZY puro, BCZY com 4% em mol de ZnO e com 4% em mol de NiO.

Adicionou-se no molde as 3 camadas aplicando uma pequena pressão entre cada camada. Após a formação das 3 camadas prensou-se as com uma pressão de

50MPa por 20 segundos e finalmente prensou-se novamente com uma pressão de 200MPa por 60 segundos.

Foram realizadas sinterizações com temperaturas, tempo de patamar e taxa de aquecimento e resfriamento descritos na tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Parâmetros de teste das amostras de células simétricas coprensadas

Temperatura de sinterização	Tempo de sinterização	Taxa de aquecimento	Taxa de resfriamento
1200 °C	2h	10°C	10°C
1300 °C	2h	5°C	10°C
1400 °C	2h	10°C	10°C
1300 °C	4h	5°C	5°C

Fonte: O Autor

Após a sinterização, as amostras passaram pelo tratamento de redução descrito no item 4.2.2.

As amostras foram caracterizadas por Espectroscopia de Impedância ao final do tratamento de redução, como descrito no item 4.3.4.

4.4.4 Obtenção da Célula Simétrica por Coprensagem Utilizando o Eletrólito de BCY

O molde, a quantidade de massa de cada fase e as pressões utilizadas na obtenção destas células foram as mesmas utilizadas no item 4.4.3. Os eletrodos utilizados foram formados por NiO-BCZY 50/50. Quanto ao eletrólito, foi testado o BCY, com a composição de um BCY10, pó produzido e já utilizado pelo grupo de pesquisa.

A sinterização foi realizada com uma temperatura de 1300°C por 4 horas, com uma taxa de aquecimento de 5°C por minuto. Após a sinterização, a amostra também passou pelo tratamento de redução descrito no item 4.2.2. As amostras foram caracterizadas por Espectroscopia de Impedância ao final do tratamento de redução, como descrito no item 4.3.4.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

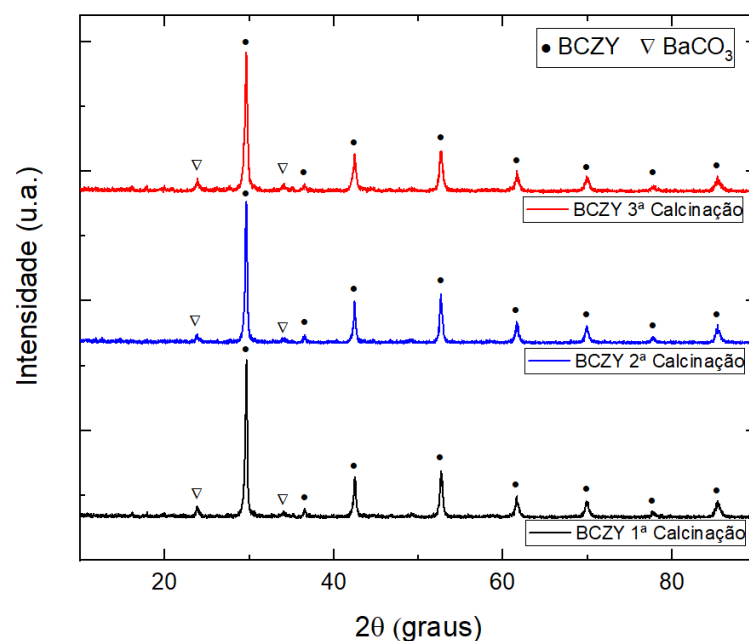
Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos durante o desenvolvimento deste trabalho, discutindo detalhadamente cada resultado obtido e decisão tomada a partir disso. Desta forma, este capítulo aborda cada etapa relevante em tópicos, passando desde a formação do composto base, até a obtenção e análise de uma célula simétrica.

5.1 OBTENÇÃO DO COMPOSTO BCZY

A síntese do composto $\text{Ba}(\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1})\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY) foi realizada a partir da rota química baseada no método Pechini. Esta rota foi escolhida para que fosse obtida uma fase com alto grau de pureza.

Dentre as etapas do processo, pode-se verificar a formação da fase com estrutura perovskita desejada logo na primeira calcinação. Por outro lado, verifica-se também a presença da fase carbonato de bário (BaCO_3). A presença desta fase após a calcinação para temperaturas menores que 1250°C é comumente relatada na literatura (75).

Figura 5.1 – Difratogramas de raios x do BCZY nas 3 calcinações



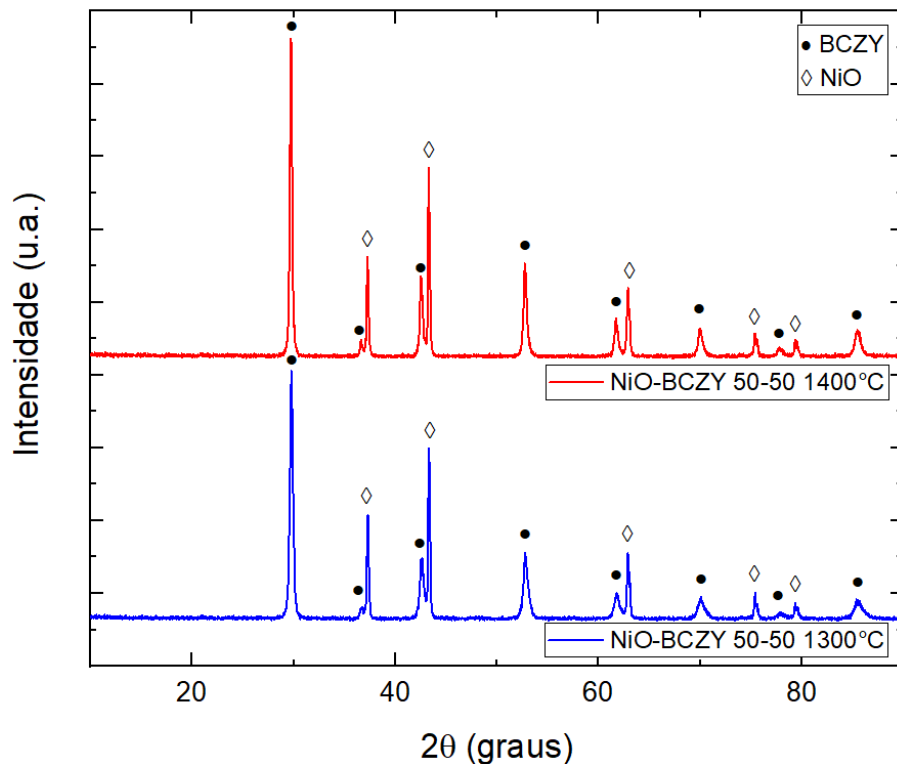
Fonte: O Autor

A identificação das fases por difração de raios X após as calcinações são mostradas na Figura 5.1. Observa-se picos bem evidentes próximos a 29° , 42° , 53° , 62° , 70° e 85° , desde a primeira até a terceira calcinação, confirmando a formação do composto BCZY. Mesmo após a terceira calcinação observou-se que a presença dos picos referentes a BaCO_3 mantiveram praticamente inalteradas as suas intensidades. Este resultado mostra que mesmo aumentando o tempo de calcinação não ocorre a alteração na quantidade da fase BaCO_3 , corroborando os resultados encontrados na literatura em que a fase é eliminada apenas com a elevação da temperatura (89, 90).

5.2 ESCOLHA DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO NiO-BCZY

A primeira composição escolhida para dar início ao trabalho com o ânodo foi a composição de NiO-BCZY 50/50. As amostras dessa composição foram sinterizadas em temperaturas de 1300°C e 1400°C , podendo assim verificar parâmetros da queima e características físicas das amostras. A figura 5.2 apresenta o difratograma de raios X das amostras de NiO-BCZY 50-50 sinterizadas a 1300°C e a 1400°C :

Figura 5.2 – Difratograma de raios x do NiO-BCZY sinterizado a 1300°C e 1400°C



Fonte: O Autor

A partir dos dados apresentados da figura 5.2, a primeira informação de maior importância é a sucedida obtenção do composto, uma vez que são encontrados apenas picos referentes e bem característicos das fases NiO e BCZY. Nesta figura pode ser observado que não há a presença do BaCO₃, corroborando os dados da literatura que mostram que a fase BaCO₃ desaparece para temperaturas acima de 1250°C (75, 80). Não é observada diferença significativa entre as duas temperaturas de sinterização, mostrando que do ponto de vista das fases presentes não há nenhum fator que possa justificar a escolha de uma ou outra temperatura de sinterização.

Como não houveram diferenças relacionada às fases, o próximo passo foi verificar as caracterizações físicas do material, a partir dos pesos e medidas de dimensões das amostras antes e após sinterização. Dentre estas caracterizações, a tabela 5.1 apresenta os valores de porosidade aparente, absorção de água, densidade aparente e retração linear:

Tabela 5.1 – Caracterizações físicas do NiO-BCZY 50/50 sinterizado a 1300°C e 1400°C

Composições	Porosidade Aparente (PA)	Absorção de Água (AA)	Densidade Aparente (DA)	Retração Linear (RL)
Sinterização 1300°C 2h	32,24%	7,35%	4,381 g/cm ³	9,71%
Sinterização 1400°C 2h	17,09%	3,13%	5,453 g/cm ³	15,76%

Fonte: O Autor

Inicialmente, tendo como base a porosidade aparente e a absorção de água, fatores diretamente ligados a presença de poros na amostra, verifica-se que a amostra sinterizada a 1300°C possui uma porosidade que é quase o dobro que a apresentada pela amostra sinterizada a 1400°C. Já em relação a absorção de água foi verificada uma diferença de 4,22% entre a temperatura de sinterização de 1300°C e a temperatura de 1400°C.

Com relação aos valores de densidade aparente e retração linear, verifica-se um aumento da densidade aparente com o aumento da temperatura de sinterização, sugerindo uma maior densificação da amostra durante o processo. Quanto a retração linear, a diferença de quase 6% entre as duas temperaturas de sinterização.

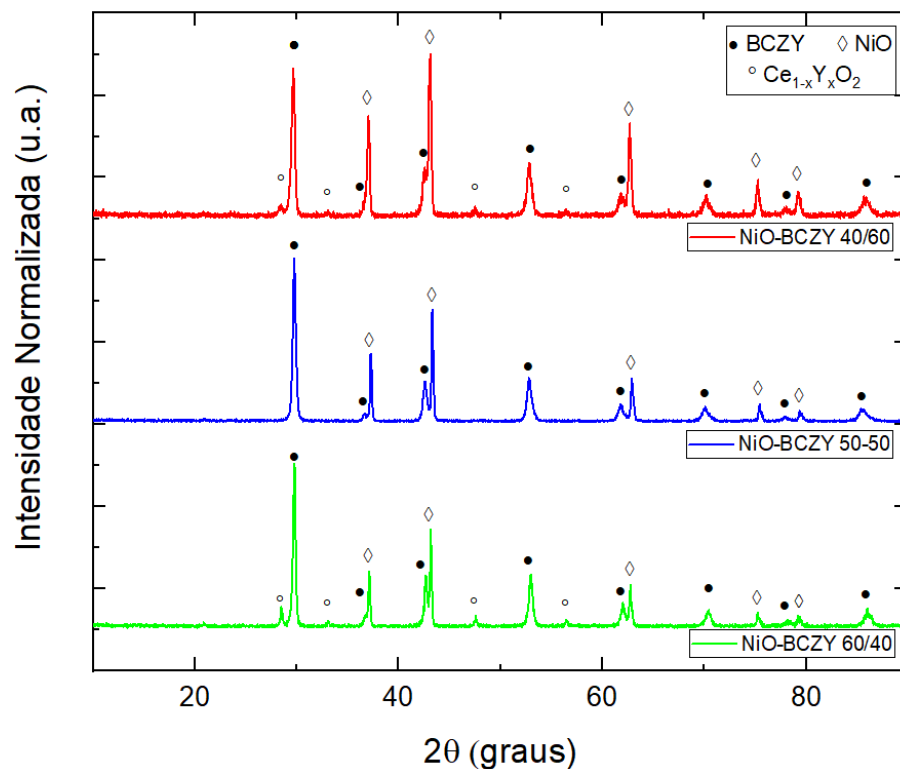
Os valores de porosidade aparente para um cermeto com matriz formada entre Ni-eletrólito deve estar entre 25% e 40% (60, 75, 82). Desta forma, optou-se pela

utilização da temperatura de sinterização de 1300°C para a produção do compósito NiO-BCZY.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES DO COMPÓSITO NiO-BCZY

Definidos os parâmetros iniciais para obtenção da composição NiO-BCZY 50/50, estes parâmetros foram utilizados para a obtenção das demais composições, NiO-BCZY 60/40 e NiO-BCZY 40/60. A figura 5.3 apresenta os difratogramas de raios x das amostras de NiO-BCZY das 3 composições estudadas e sinterizadas a 1300°C por 2 horas.

Figura 5.3 – Difratogramas de raios X das três composições de NiO-BCZY sinterizadas a 1300°C



Fonte: O Autor

O mesmo padrão é observado na figura 5.3 para as fases de NiO e BCZY, com picos bem definidos e com maior intensidade para a fase do BCZY, e picos definidos e característicos da fase de NiO. Para as composições NiO-BCZY 60/40 e 40/60 foi identificada a presença da fase $Ce_{1-x}Y_xO_2$, apresentando picos em 29°, 32°, 48° e 58°. Esta fase pode ter sido gerada a partir de uma certa quantidade de Ce e Y segregada da fase principal, a qual permaneceu rica em Ba e Zr.

A formação de uma fase de $Ce_{1-x}Y_xO_2$ conseqüentemente demonstra uma alteração na estequiometria, mesmo que pequena. Com isso, a fase de BCZY se tornaria ainda mais rica em Ba e Zr, tendendo a composição se aproximar de um composto como o BZY. E assim como se sabe pela literatura, o BZY apresenta uma maior estabilidade química, porém uma maior dificuldade de sinterização, necessitando de temperaturas mais altas para conseguir atingir densificação esperada (69-72, 91).

A tabela 5.2 apresenta os valores de porosidade aparente, absorção de água, densidade aparente e retração linear das 3 composições estudadas de NiO-BCZY.

Tabela 5.2 – Caracterizações físicas das três composições de NiO-BCZY

Composições	Porosidade Aparente (PA)	Absorção de Água (AA)	Densidade aparente (DA)	Retração Linear (RL)
NiO-BCZY 40/60	39,17%	9,97%	3,921 g/cm ³	6,56%
NiO-BCZY 50/50	32,24%	7,35%	4,381 g/cm ³	9,71%
NiO-BCZY 60/40	35,85%	8,59%	4,167 g/cm ³	6,98%

Fonte: O Autor

Analisando a porosidade aparente, a amostra que apresentou a maior porosidade foi a NiO-BCZY 40/60, e a que apresentou o menor valor de porosidade foi a NiO-BCZY 50/50. O mesmo é observado referente a absorção de água, característica que também leva em consideração os poros abertos da amostra.

Comparando apenas as composições NiO-BCZY 40/60 e NiO-BCZY 60/40, a redução de NiO, e o aumento de BCZY na composição inicial, deveria gerar um aumento de porosidade, com isso, os valores de porosidade aparente e absorção de água tenderiam a aumentar, enquanto os valores de densidade aparente e retração linear reduziriam. Esta tendência acaba não sendo observada para a amostra de composição NiO-BCZY 50/50.

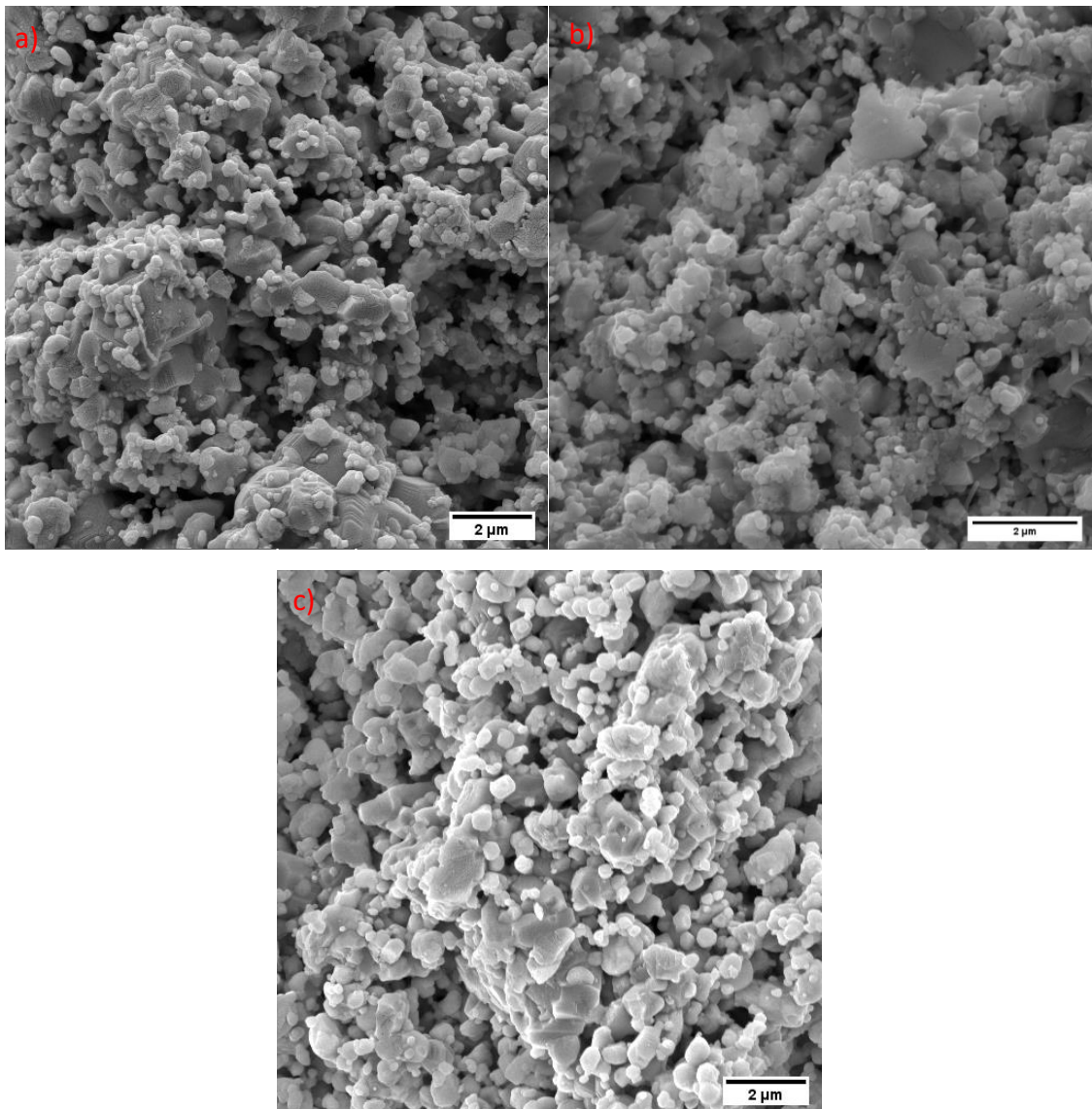
O que pode explicar a diferença observada no comportamento das composições é a presença da fase de $Ce_{1-x}Y_xO_2$, presente apenas nas composições de NiO-BCZY 40/60 e NiO-BCZY 60/40. Como já apresentado na discussão dos difratogramas, a presença da segunda fase $Ce_{1-x}Y_xO_2$, leva o BCZY a uma fase mais próxima ao BZY. Isto faz com que o composto necessite de uma maior temperatura de sinterização para alcançar a densificação. Durante a sinterização a 1300°C, a presença destas fases dificultou uma maior densificação das composições NiO-BCZY

40/60 e NiO-BCZY 60/40, apresentando maiores valores de porosidade aparente e absorção de água em comparação com a composição NiO-BCZY 50/50.

5.4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DO COMPÓSITO NiO-BCZY

A última etapa de análise e comparação entre as composições de NiO-BCZY foi a verificação dos aspectos morfológicos e microestruturais via microscopia eletrônica de varredura. A figura 5.4 apresenta a microestrutura encontrada nas amostras dos compósitos NiO-BCZY, realizada a partir de MEV, utilizando elétrons secundários:

Figura 5.4 – Microestrutura das composições a) 40/60, b) 50/50 e c) 60/40 de NiO-BCZY, respectivamente



Fonte: O Autor

As imagens apresentadas na figura 5.4 foram feitas com elétrons secundários, contribuindo para a melhor visualização da topografia, e com isso, podendo melhor visualizar a morfologia da microestrutura. Em todas as imagens pode-se visualizar grãos entre 0,2 e 0,6 μm , com morfologia arredondada, ligeiramente mais claros formando uma matriz por toda a microestrutura, sendo estes os grãos do BCZY. É possível, também, observar grãos maiores com tamanhos aproximadamente 0,6 e 1,6 μm , apresentando arestas pouco mais definidas e ligeiramente mais acinzentados, formados pela fase NiO. Além disso, pode-se verificar a grande porosidade apresentada nas caracterizações anteriores. Estes poros apresentam canais entre as fases, demonstrando ser eficientes para total passagem de gases durante o funcionamento das células.

Outra característica importante de ser ressaltada é que em todas as composições grãos de BCZY e NiO encontram-se bem ligados uns aos outros, entre a própria fase e entre fases distintas. É possível visualizar uma percolação de cada uma das fases, característica muito importante em aspectos de obtenção e funcionamento de um ânodo de células a combustível.

A composição NiO-BCZY 60/40 apresenta a maior quantidade da fase NiO, apresentando também grãos maiores que as demais. Nesta composição os grãos de NiO apresentam-se sendo a matriz de suporte, uma vez que os grãos de BCZY muitas vezes parecem não se ligarem entre si. Este fato pode levar a perda da condutividade protônica por parte do ânodo, uma vez que a fase BCZY não apresentar um caminho contínuo (percolação).

Já a composição NiO-BCZY 50/50 é a mais equilibrada, apresentando uma boa distribuição de grão de BCZY e NiO. Ambas as fases parecem estar bem ligadas e formando caminhos entre elas, os quais permitem a o aparecimento tanto da condutividade eletrônica quanto da condutividade protônica. Além disso, o tamanho dos grãos parece ser também mais homogêneo, não apresentando grandes discrepâncias como na composição NiO-BCZY 60/40. A menor quantidade de poros, como apresentado nas caracterizações físicas, pode ser também visualizada, apresentando poros de menores tamanhos e pouco menos dispersos do que as demais composições.

Por fim, a composição NiO-BCZY 60/40 apresenta grãos de BCZY bem mais claros e, em geral, maiores do que os apresentados nas demais. Grãos de BCZY apresentam-se formando uma matriz de suporte para os grãos de NiO, estes em menor quantidade e em menor tamanho se comparados com os grãos apresentados na composição NiO-BCZY 60/40. Ao contrário da fase de BCZY, o NiO não se apresenta de forma contínua, sendo em sua maior parte interrompida por grãos de BCZY, algo que poderá ser prejudicial para a condutividade eletrônica.

Tendo em vista a questão de funcionamento do compósito, a composição NiO-BCZY 50/50 apresentou características mais próximas das esperadas em relação a aspectos morfológicos de um ânodo com condutividade mista protônica/eletrônica. Contudo, toda as características apresentadas até então levam em consideração apenas o material como um compósito, e não como um cermeto, uma vez que o níquel presente na amostra ainda não está na forma metálica.

5.5 TRATAMENTO DE REDUÇÃO DO NiO PARA Ni METÁLICO

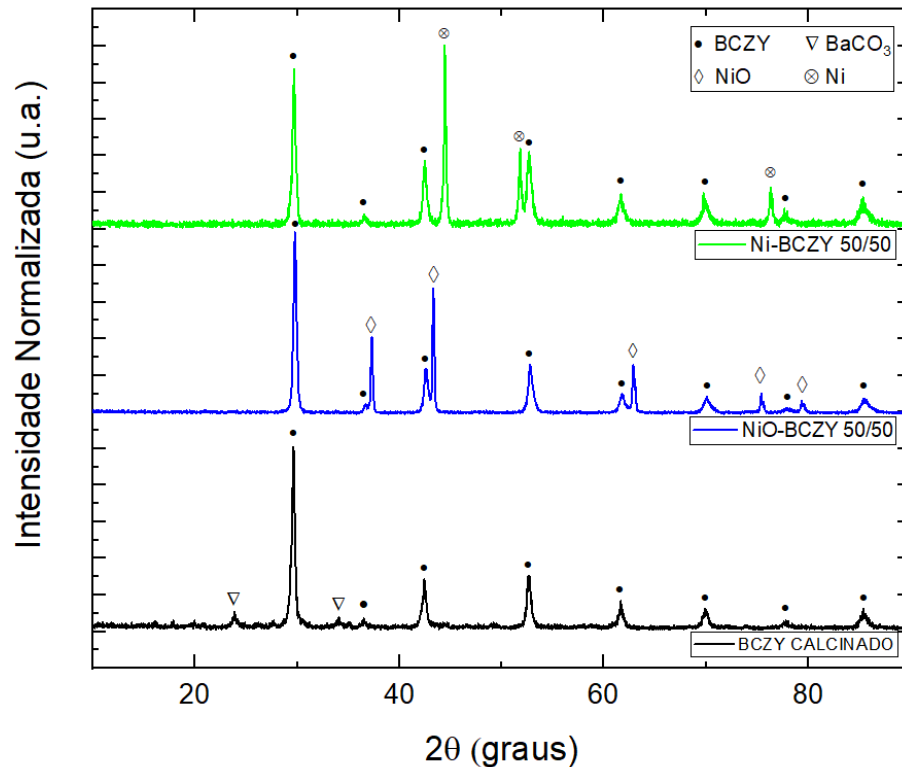
Os dados já apresentados levam em consideração a formação de um compósito entre NiO e BCZY. Nesta seção será analisado o tratamento para a redução do NiO em Ni metálico.

Os parâmetros de tratamento, como tempo e temperatura, além de um fluxo contínuo de gás, para a obtenção de uma atmosfera redutora para o tratamento da amostra, são pontos importantes a fim de apresentar um tratamento completo e uniforme por toda a amostra.

A redução do NiO em Ni metálico representa uma alteração de 40% de volume dessa fase, levando assim uma grande alteração em aspectos morfológicos e físicos da amostra. Além disso, uma possível re-oxidação da amostra pode representar uma alteração ainda mais significativa, gerando defeitos como delaminações e trincas pelo material (77,82).

A figura 5.5 apresenta o difratograma de raios x comparando o BCZY calcinado, o compósito NiO-BCZY 50/50 sinterizado a 1300°C por 2h, e o cermeto Ni-BCZY 50/50 tratado a 900°C por 6h, em atmosfera redutora de argônio com de 4%vol de hidrogênio.

Figura 5.5 – Comparação entre os difratogramas de raios X do BCZY calcinado, NiO-BCZY 50/50 e Ni-BCZY 50/50

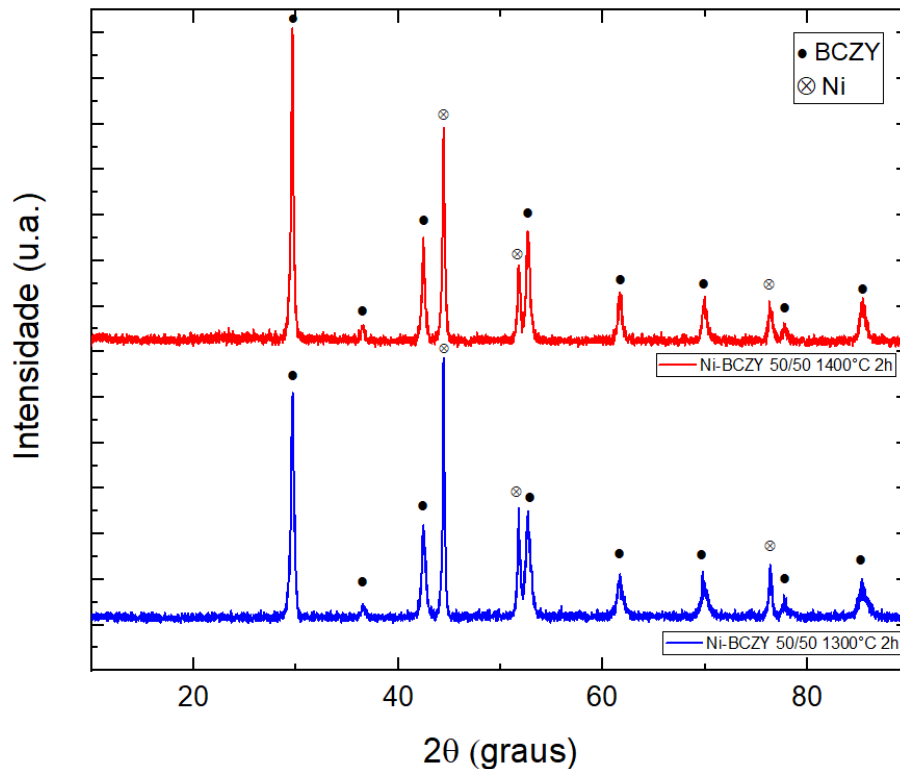


Fonte: O Autor

A partir do difratograma apresentado na figura 5.5, pode-se visualizar os picos referentes ao BCZY calcinado, comprovando a formação desta fase, e permanecendo inalterados após sinterização e tratamento. Entre BCZY calcinado e o compósito NiO-BCZY 50/50, primeiramente observa-se a presença de cinco picos bem definidos da fase de NiO, demonstrando a presença das duas fases necessárias para formação do compósito, e retirada do BaCO₃ presente no BCZY calcinado. Já após o tratamento, os picos de NiO acabam dando lugar a picos Ni metálico. Estes picos de Ni metálico são representados por três picos bem definidos e com intensidades chegando até mesmo próximas as do BCZY. Após o tratamento de redução, não foi encontrado nenhum resquício da fase NiO no material. Estes resultados mostram a total transformação do NiO em Ni metálico. Após o tratamento de redução a composição NiO-BCZY 50/50 passou a ser chamada de Ni-BCZY 50/50.

A figura 5.6 apresenta o difratograma das amostras do compósito NiO-BCZY 50/50 sinterizadas a 1300°C e 1400°C após passarem pelo tratamento térmico em atmosfera redutora de argônio com 4% em balanço de oxigênio a 900°C por 6h.

Figura 5.6 – Difratoograma de raios x do cermeto Ni-BCZY 50/50 sinterizado a 1300°C e 1400°C



Fonte: O Autor

Comparando os picos apresentados por ambas as amostras na figura 5.6, os picos de BCZY parecem inalterados, e os picos de NiO deixam de aparecer mais uma vez, não apresentando nenhum resquício ainda da presença dessa fase, dando lugar a picos do agora Ni metálico. O que se observa é que na amostra sinterizada a 1300°C os picos de Ni metálico são mais intensos, comparados aos picos de BCZY, que os da amostra sinterizada a 1400°C. Este resultado pode ter ocorrido pela maior porosidade da amostra sinterizada a 1300°C, o que permitiu uma maior permeabilidade da atmosfera redutora.

Com isso, pode verificar que para essa composição, a temperatura de 900°C e o tempo de 6h são suficientes para a redução completa do NiO em Ni, com porosidade aparente entre 17,09% e 32,24%. Outros trabalhos acabam apresentando tratamentos térmicos para a redução do NiO e Ni em composições com proporções semelhantes as utilizadas nesse trabalho, no entanto muitas vezes utilizando formadores de poros para chegar a uma porosidade adequada, além de temperaturas e tempos de tratamento mais baixos.

A tabela 5.3 apresenta os valores referentes a porosidade aparente das amostras NiO-BCZY 50/50 sinterizada a 1300°C e 1400°C, antes e após o tratamento térmico.

Tabela 5.3 – Comparação dos valores de porosidade aparente do NiO-BCZY sinterizado a 1300°C e 1400°C sem e com tratamento

Amostra	Porosidade Aparente (PA)	
	1300°C	1400°C
Sem tratamento	32,24%	17,09%
Com tratamento	45,30%	33,13%

Fonte: O Autor

Uma grande diferença de porosidade pode ser observada a partir dos valores de porosidade aparente demonstrados na tabela 5.3, antes e pós tratamento térmico. O tratamento térmico acaba levando a um aumento de 17,09% da porosidade aparente na amostra da composição NiO-BCZY 50/50 sinterizada a 1300°C, levando a um aumento relativo de 40,5% na porosidade da amostra. A amostra de NiO-BCZY 50/50 sinterizada a 1400°C após tratamento teve um aumento de 16,04% de porosidade, gerando um aumento relativo de 94%, diferenciando muito do valor apresentado pela amostra sinterizada 1300°C.

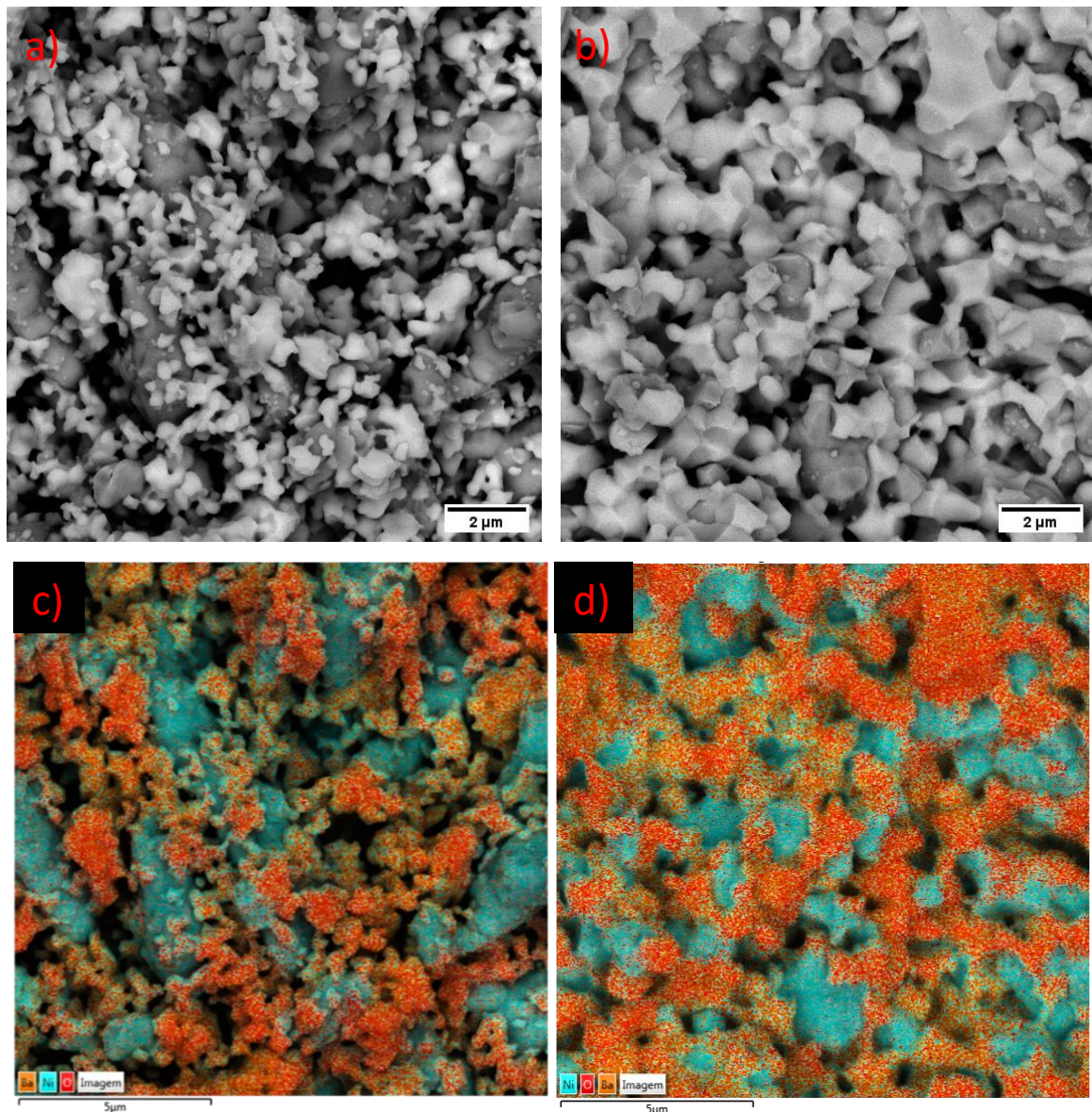
Na literatura foi encontrado o valor de 40% de aumento do volume de porosidade durante a redução volumétrica do NiO em Ni metálico, como já apresentado anteriormente (77,82). Desta forma a amostra sinterizada a 1300°C apresentou um comportamento muito próximo ao da literatura, entretanto, a amostra sinterizada a 1400°C apresenta um aumento de porosidade muito superior aos 40%. Este resultado leva a crer que amostras mais densas podem apresentar uma maior formação de poros após o tratamento térmico. Por outro lado, a amostra sinterizada a 1300°C apresentou após tratamento uma porosidade aparente de 45,3%, valor que pode levar a uma diminuição significativa da resistência mecânica.

Estes resultados demonstram, também, que não há a necessidade da utilização de formadores de poros dentro dos parâmetros utilizados, sendo a variação de temperatura de sinterização e o tratamento de redução do NiO suficientes para atingir valores necessários de porosidade para o bom funcionamento do ânodo.

A figura 5.7 apresenta imagens de MEV a partir de elétrons retroespalhados das amostras do cermeto Ni-BCZY 50/50 sinterizadas a 1300°C e 1400°C e tratadas

a 900°C por 6h, além de um mapeamento realizado a partir do EDS de ambas as amostras. Nas figuras 5.7.a) e 5.7.b) a primeira característica que consegue ser melhor visualizada é a disposição de cada fase, particularidade das imagens realizadas com elétrons retroespalhados. Em ambas pode-se visualizar grãos mais claros, caracterizado por EDS como sendo do BCZY.

Figura 5.7 – Microestrutura do Ni-BCZY 50/50 sinterizado a 1300°C e 1400°C



Fonte: O Autor

Na amostra sinterizada a 1300°C, os grãos são menores e mais arredondados com tamanho de até 0,1 μm, enquanto a amostra sinterizada a 1400°C apresenta grãos bem maiores e com arestas mais definidas, podendo chegar a valores de até aproximadamente 2 μm. Essa é uma característica direta da sinterização, uma vez que o aumento da temperatura leva a um aumento do tamanho de grão da fase BCZY.

Ainda nas figuras 5.7.a) e 5.7.b), observa-se o Ni metálico, com grãos mais acinzentados, apresentam grãos dispersos e semelhantes em ambas as temperaturas de sinterização. É possível também observar a diferença de porosidade entre as amostras sinterizadas a 1300°C e a 1400°C. Na amostra a 1300°C o aumento do tamanho e quantidade de poros é bem claro, apresentando poros interconectados. Já na amostra a 1400°C, os poros ainda são bem evidentes e também conseguem formar caminhos pela amostra, no entanto, estes caminhos são menores que na amostra sinterizada a 1300°C.

Em todas as amostras é possível verificar que o tratamento térmico de redução da fase NiO em Ni metálico, acaba gerando mais poros por toda a amostra.

Nas figuras 5.7.c) e 5.7.d), as imagens geradas por MEV passam por um mapeamento dos elementos presentes no material via EDS, sendo identificado o níquel em azul claro, o Bário (Ba) em laranja e o Oxigênio (O) em vermelho. A observação das fases de Ni e BCZY acabam sendo identificadas. A fase BCZY mostrou a presença tanto do Ba, quanto do O. Já a fase de Ni metálico apresentou apenas o Ni, não mostrando a presença de O. Além disso, a falta de O na região do Ni demonstra mais uma vez a efetividade do tratamento térmico para ambas as amostras sinterizadas em temperaturas diferentes.

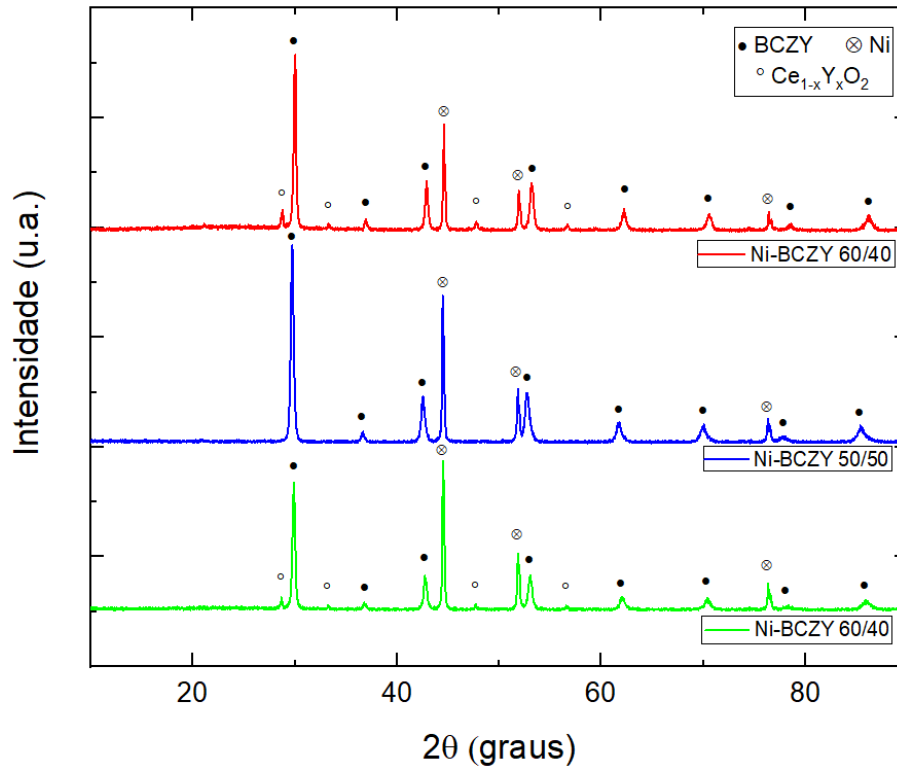
Nas figuras 5.7.c) e 5.7.d) pode-se observar caminhos bem definidos por ambas as fases e com isso, uma das principais propriedades para o funcionamento de um ânodo, a possibilidade da condutividade eletrônica e iônica por todo o material. Vale ser ressaltado que a amostra sinterizada a 1400°C, por apresentar grãos maiores de BCZY, algumas vezes parece interromper a fase de Ni, podendo assim dificultar a condutividade dessa fase.

5.6 ANÁLISE E COMPARAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES APÓS TRATAMENTO

A partir dos resultados apresentados no item anterior, pode-se visualizar melhor a forma com que o tratamento de redução alterou aspectos da microestrutura dos compósitos transformando-os em cermetos. Neste item serão apresentados os resultados dos tratamentos de redução para as demais composições do compósito NiO-BCZY.

A figura 5.8 apresenta os difratogramas de raio x após tratamento de redução para as composições de Ni-BCZY 60/40, 50/50 e 40/60.

Figura 5.8 – Difratograma de raios x das três composições do cermeto Ni-BCZY sinterizadas a 1300°C



Fonte: O Autor

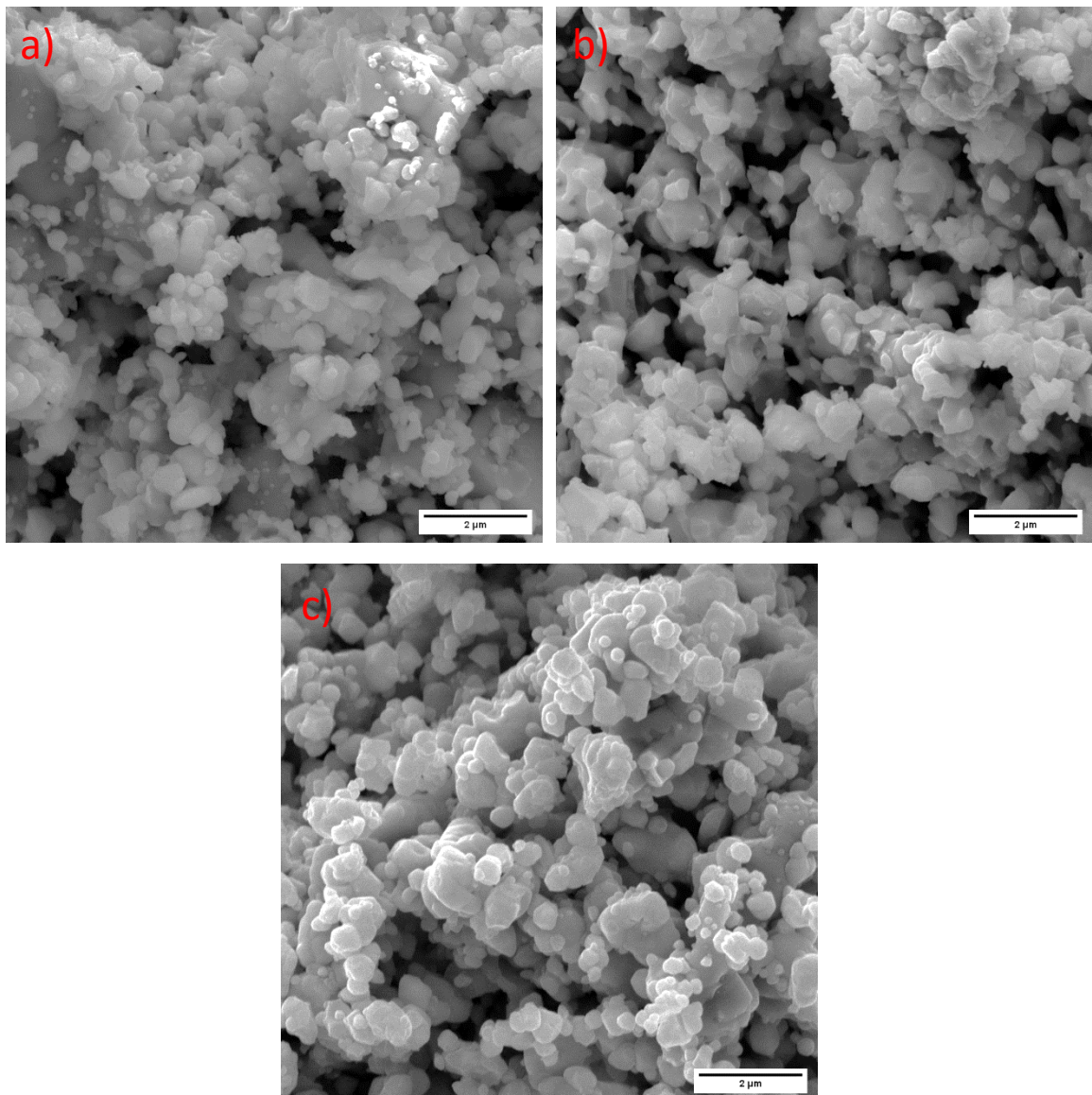
Os resultados apresentados na figura 5.8 mostram que as composições NiO-BCZY 60/40 e NiO-BCZY 40/60 formaram, respectivamente, os cermetos Ni-BCZY 60/40 e Ni-BCZY 40/60.

Em todas as composições os picos de NiO desaparecem, dando lugar a picos de Ni metálico, representando a redução bem sucedida do NiO em Ni metálico. Na figura 5.8 é possível verificar que as composições de Ni-BCZY 60/40 e Ni-BCZY 40/60 ainda apresentam a fase de $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_2$.

A figura 5.9 apresenta as imagens de MEV feitas com elétrons secundários das microestruturas das composições Ni-BCZY 60/40, Ni-BCZY 50/50 e Ni-BCZY 40/60.

É possível observar um aumento de porosidade em todas as composições, e um leve aumento da quantidade da fase de BCZY em relação a fase Ni, quando se compara com as amostras não tratadas.

Figura 5.9 – Microestrutura das três composições do cermeto Ni-BCZY



Fonte: O Autor

Na figura 5.9.a) a mais equilibrada em relação as três. Pode-se verificar os grãos de BCZY formando uma matriz por toda a estrutura, e ligados aos grãos de Ni, porém mantendo visualmente uma proporção volumétrica ligeiramente maior de BCZY. Nas amostras desta composição sem o tratamento de redução era possível observar uma quantidade ligeiramente maior de NiO que de BCZY. Esta composição apresentou a maior porosidade, com valores próximos a 49% de porosidade aparente após o tratamento térmico.

Já na figura 5.9.b), a composição Ni-BCZY 50/50 com 45,3% de porosidade, apresenta poros interconectados muito bem definidos por toda a estrutura. Os grãos

da fase BCZY parecem se apresentar em uma proporção volumétrica maior a fase de Ni, mesmo assim, pode-se observar uma boa distribuição das fases.

A figura 5.9.c) apresenta o cermeto Ni-BCZY 40/60, mesmo para esta composição que apresentava uma microestrutura mais densificada antes do tratamento, o aumento de porosidade é uma característica bem fácil de ser notada. Nesta composição a porosidade aparente obtida fica próximo a 48%.

Durante o tratamento térmico, com a redução do NiO para Ni metálico, ocorre uma redução volumétrica desta fase, que acaba gerando um aumento tanto na quantidade como no tamanho dos poros.

5.7 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DOS CERMETOS

Sendo caracterizadas as fases presentes nos cermetos, comparadas as diferenças microestruturais entre composições, e avaliada toda a parte de processamento, a última etapa de caracterização dos cermetos foi a Espectroscopia de Impedância das amostras. Foram avaliadas apenas as amostras sinterizadas a 1300°C, uma vez que foram encontrados bons valores de porosidade das amostras nesta temperatura de sinterização.

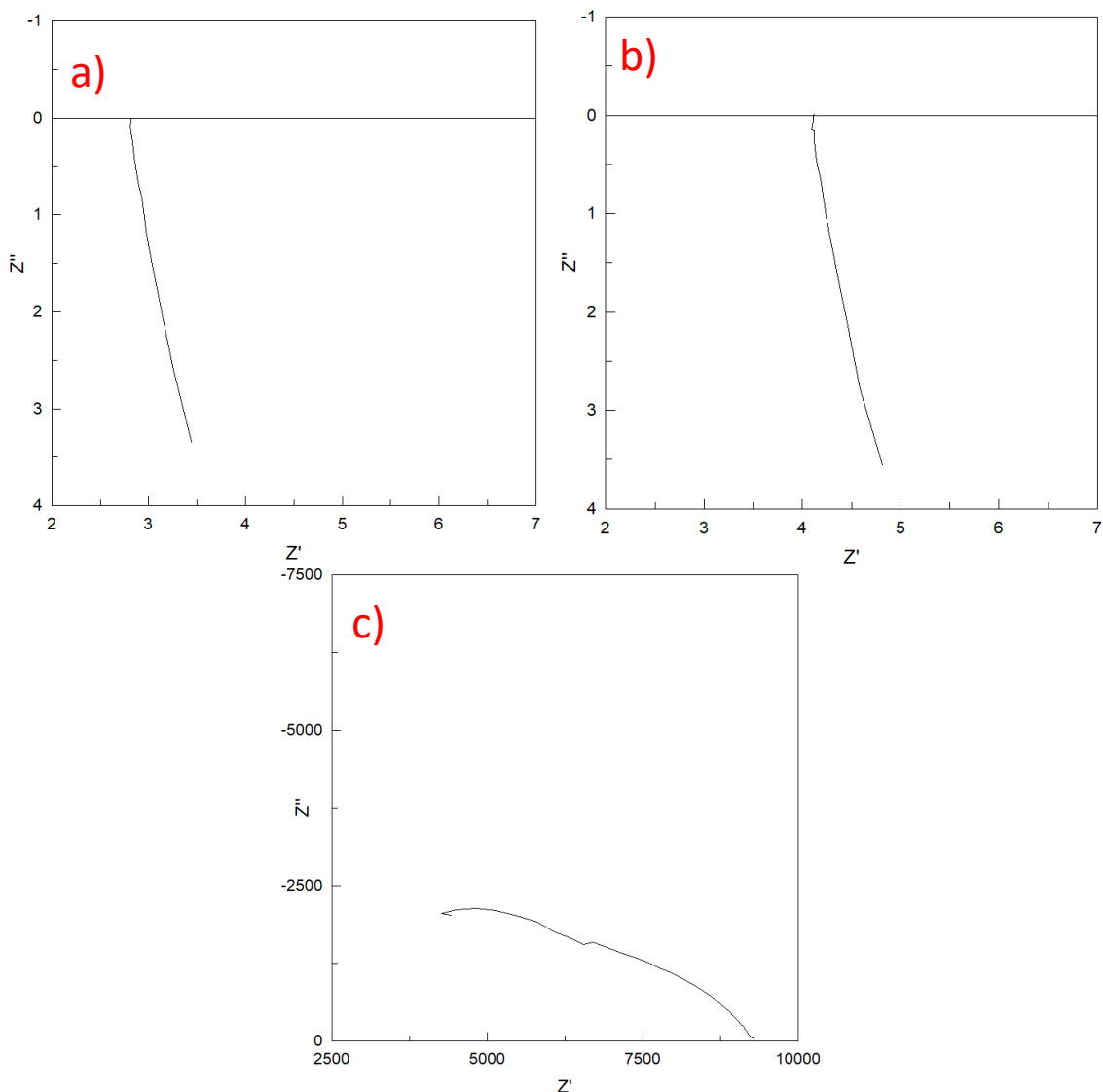
As medidas elétricas foram realizadas logo ao fim do processo de tratamento térmico de redução a 900°C por 6 horas, utilizando o mesmo fluxo de gás argônio com 4% vol de hidrogênio. Desta forma, as medidas foram feitas, em intervalos de 100°C, em temperaturas entre 500°C e 900°C, de forma decrescente, ao final do tratamento. Além de aproveitar a alta temperatura, a presença do fluxo de gás contínuo durante todo o tempo de tratamento garantiu a baixa pressão de O₂, evitando assim que as amostras pudessem oxidar durante as medidas.

Durante as medidas, os resultados foram obtidos pelo programa Frequency Response Analysis (FRA), sendo posteriormente as curvas analisadas pelo programa ZView. Os resultados são apresentados a partir de um diagrama do plano complexo ($Z' \times -Z''$), denominado Diagrama de Nyquist, sendo estes apresentados para os cermetos Ni-BCZY 60/40, Ni-BCZY 50/50 e Ni-BCZY 40/60 na figura 5.10.

As respostas apresentadas na figura 5.10 para as três composições são na temperatura de 700°C, mas o comportamento acabou sendo representativo para

todas as temperaturas. As composições de Ni-BCZY 60/40 e Ni-BCZY 50/50 apresentaram sua resposta em forma de reta, indicando um comportamento indutivo, típico de uma condutividade eletrônica. Esta resposta confirma mais uma vez que o tratamento térmico sob as amostras foi efetivo. A partir disso, pode-se afirmar que nas composições Ni-BCZY 60/40 e Ni-BCZY 50/50 o níquel conseguiu formar um caminho condutivo pela estrutura do cermeto de um lado ao outro da amostra, demonstrando a resposta esperada para o tipo de condução dessa fase.

Figura 5.10 – Diagramas de Nyquist das 3 composições de Ni-BCZY medidas em 700°C



Fonte: O Autor

Já a composição Ni-BCZY 40/60 apresentou sua curva na forma de semicírculos, indicando uma predominância de um comportamento resistivo, típico da condutividade iônica e protônica. Nesta composição a fase Ni não conseguiu formar caminhos contínuos por onde pudesse ocorrer a passagem dos elétrons pela

microestrutura. O mecanismo de condução mostrou ser apenas por meio de condutividade protônica apresentada pelo BCZY.

Para as respostas apresentadas nas composições Ni-BCZY 60/40 e Ni-BCZY 50/50, a posição em que a reta corta o eixo Z' representa o valor da resistência total, com os valores das dimensões dessas amostras é calculada a resistividade, e com esse valor pode-se então obter o inverso dela, sendo esse o valor de condutividade dos cermetos em cada uma das temperaturas analisadas. Já para a composição Ni-BCZY 40/60, o cálculo da resistência é feito a partir da análise de cada um dos semicírculos apresentados, podendo apresentar resposta sobre a resistência do grão, contorno de grão, segunda fase e eletrodo, e a soma dessas resistências resultam na resistência total. Com o valor da dimensão da amostra e da resistência total, é obtido o valor da resistividade, e inverso dela é o valor de condutividade.

Os valores de condutividade apresentados por cada cermeto em cada uma das temperaturas é apresentado na tabela 5.4. A partir dos dados desta tabela foram elaborados os Diagramas de Arrhenius das composições, os quais são apresentados na figura 5.11.

Tabela 5.4 – Valores de condutividade das 3 composições de Ni-BCZY

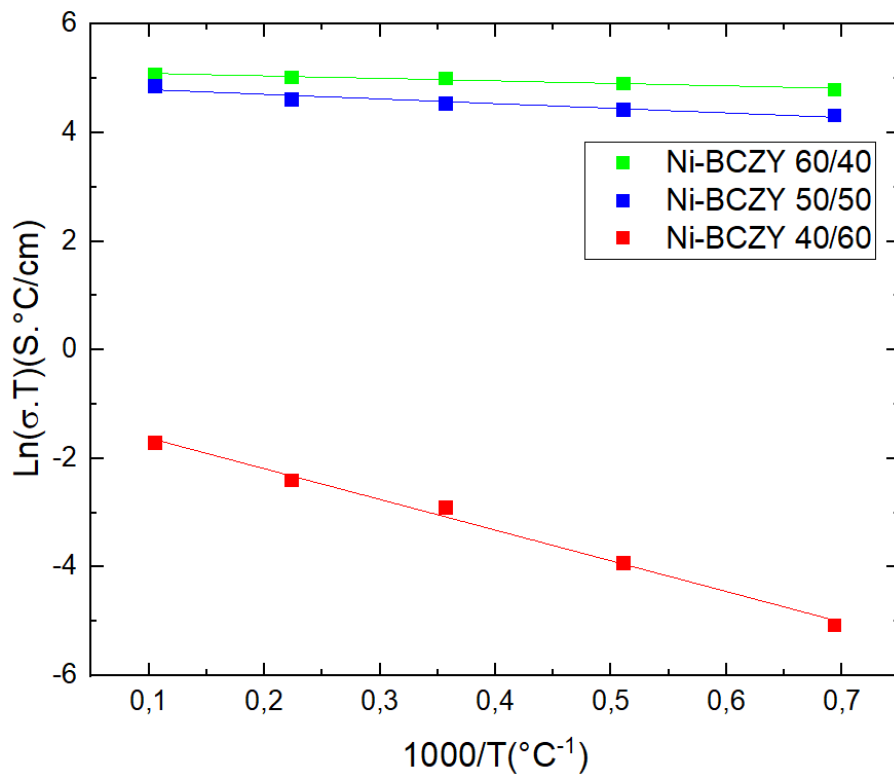
Ni-BCZY 40/60		Ni-BCZY 50/50		Ni-BCZY 60/40	
Temperatura (°C)	Condutividade (S/cm)	Temperatura (°C)	Condutividade (S/cm)	Temperatura (°C)	Condutividade (S/cm)
900	2,01E-04	900	0,15	900	0,18
800	1,14E-04	800	0,13	800	0,19
700	7,90E-05	700	0,13	700	0,21
600	3,33E-05	600	0,14	600	0,23
500	1,26E-05	500	0,15	500	0,24

Fonte: O Autor

Observando os valores da tabela 5.4, e o comportamento das retas apresentados na figura 5.11, duas diferenças de condutividade acabam sendo apresentadas. Os cermetos Ni-BCZY 60/40 e Ni-BCZY 50/50 apresentam altos valores de condutividade, referentes a condutividade eletrônica apresentada pela fase Ni metálico. Todos os valores obtidos nas medidas entre 500°C e 900°C, apresentam valores acima de $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$, valor considerado mínimo de condutividade para a utilização do material como ânodo (25).

A composição Ni-BCZY 40/60, apresentou valores de condutividade muito baixos, mostrando um aumento da condutividade com o aumento da temperatura. Este é um comportamento apresentado por materiais que possuem condutividade iônica e protônica. Como este cermeto é formado pela fase BCZY, material com boa condutividade protônica, o comportamento observado por esta composição foi atribuído apenas a fase BCZY.

Figura 5.11 – Diagrama de Arrhenius das 3 composições de Ni-BCZY



Fonte: O Autor

Os valores de energia de ativação são apresentados na tabela 8.

Tabela 5.5 – Valores de energia de ativação das 3 composições de Ni-BCZY

Composição	Ni-BCZY 60/40	Ni-BCZY 50/50	Ni-BCZY 40/60
Ea	0,02 ± 0,01 eV/átomo	0,02 ± 0,01 eV/átomo	0,6 ± 0,08 eV/átomo

Fonte: O Autor

Com os valores de energia de ativação apresentados na tabela 5.5, mais uma vez o mesmo comportamento já visto anteriormente é confirmado. Energias de ativação com valores na faixa de 0,02 eV/átomo correspondem ao mecanismo de condução eletrônica. Dessa forma, as composições Ni-BCZY 60/40 e Ni-BCZY 50/50 apresentaram uma condutividade eletrônica a qual é essencial para a função de um ânodo de células a combustível.

O cermeto Ni-BCZY 40/60 apresentou uma energia de ativação de 0,6 eV/átomo. Desta forma, o cermeto Ni-BCZY 40/60 não apresentou um comportamento elétrico necessário para uso como ânodo.

5.8 RESULTADOS DO PROCESSO DE OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UMA CÉLULA SIMÉTRICA

5.8.1 Processamento da Célula Simétrica pela Técnica de Deposição por Pintura

Técnicas que envolvem a deposição por pintura do eletrodo sobre o eletrólito, ou vice-versa, são reportadas desde os estudos iniciais com células a combustível cerâmicas, apresentando desde técnicas mais simples, como o simples processo de pintura com pincéis ou espátulas, até a aplicação de soluções cerâmicas por métodos mais avançados, conhecidos como métodos para formação de filmes finos, e tendo como exemplos o dip coating e o spin coating (92, 93).

Ao iniciar os testes, devido as dificuldades encontradas para obter as propriedades necessárias no eletrólito, optou-se pela pintura do eletrodo sob o eletrólito já sinterizado. A amostra obtida é apresentada da na figura 5.12:

Figura 5.12 – Amostra célula simétrica BCZY4%ZnO pintada com NiO-BCZY 50/50 sinterizada a 1300°C



Fonte: O Autor

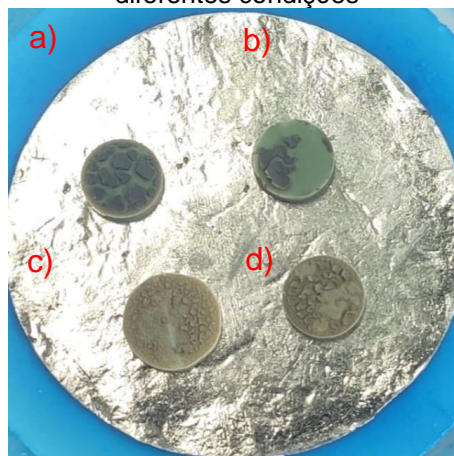
Ao observar a figura 5.12, pode-se verificar que o ânodo (verde) acabou não aderindo completamente ao eletrólito (cinza), além de acabar trincando por toda a extensão. O mesmo teste foi realizado com a amostra de eletrólito apenas prensada, sendo assim co-sinterizados eletrólito e eletrodo, no entanto em todos os testes e parâmetros realizados, o resultado acabou sendo o mesmo do apresentado na figura

5.12, o eletrodo não aderiu ao eletrólito. Parte desse resultado poderia ser responsável pela alta taxa de retração do eletrólito envolvendo BCZY dopado com 4% em mol de ZnO, não sendo compatível com a do eletrodo, além da grande densificação apresentada no eletrólito, dificultando a molhabilidade da suspensão sob o substrato, e assim a aderência entre as duas fases.

A partir das dificuldades encontradas, optou-se pela inversão do material formador de substrato e o da suspensão. Assim, amostras de NiO-BCZY 50/50 foram prensadas e sinterizadas, servindo como substrato, e a suspensão formada pelo BCZY dopado com 4% em mol de ZnO. A suspensão dessa vez foi feita apenas com o pó formador e álcool isopropílico, e com o pó formador, terpineol e álcool isopropílico.

Mais uma vez, foram realizados diversos testes, alterando diversos parâmetros de processamento e sinterização. As amostras em que a suspensão apresentava apenas álcool isopropílico foram descartadas logo no início, o álcool acabava evaporando muito rápido da suspensão, impossibilitando a aderência do pó da suspensão sob o substrato. Os demais testes seguiram com a suspensão apresentando terpineol e álcool isopropílico, e a figura 5.13 apresenta exemplos dos resultados obtidos na utilização dessa técnica.

Figura 5.13 – Amostras célula simétrica NiO-BCZY 50/50 pintada com BCZY4%ZnO, sinterizadas em diferentes condições



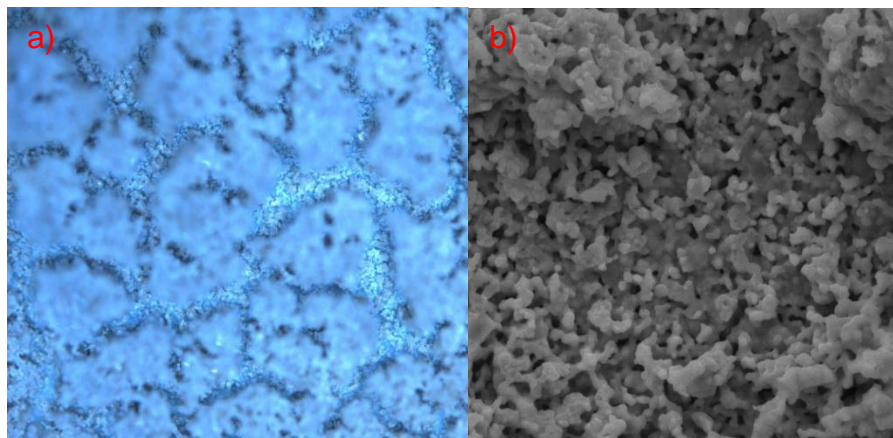
Fonte: O Autor

Como apresentado na figura 5.13, a aderência entre as camadas acabou não sendo adequada logo após a sinterização. Na figura 5.13 a) e b), o substrato apresentava-se apenas prensado, sendo assim realizado a co-sinterização de ambas as camadas. A diferença de retração pode ter sido a responsável pela falha

apresentada, já que mais uma vez nenhuma região do eletrólito acabou aderindo, sendo facilmente removido da superfície do substrato. Já as amostras da figura 5.13 c) e d), apresentavam o eletrodo pré sinterizado a 1300°C, e passando por mais uma sinterização a 1300°C após a aplicação da suspensão. Como observado na figura 5.13 c), a aderência também não foi a desejada, porém algumas regiões apresentavam uma fina camada no eletrodo, a qual ainda não se apresentava completa. A amostra da figura 5.13 d) recebeu uma segunda aplicação da suspensão e foi sinterizada uma segunda vez, mas agora a uma temperatura de 1350°C. Contudo, o resultado apresentado foi muito semelhante aos observado na primeira sinterização.

A fim de melhor investigar essa possível camada de eletrólito que poderia ter aderido sob o eletrodo, foram realizadas imagens de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura, sendo estas apresentadas nas figuras 5.14 a) e b).

Figura 5.14 - a) Imagem de microscopia ótica e b) imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra célula simétrica NiO-BCZY 50/50 pintada com BCZY4%ZnO



Fonte: O Autor

Na figura 5.14 a), a microscopia ótica permitiu verificar bem a diferença dos grãos formados, a camada superior apresentava o que seria grãos maiores, que apresentavam maior dificuldade de se aderirem ao eletrodo, enquanto por baixo apresentava-se uma camada mais fina, melhor aderida, porém também incompleta.

Essa camada mais fina é melhor visualizada na figura 5.14 b) realizada por microscopia eletrônica de varredura. Nesta figura os grãos de eletrólito apresentam tamanhos semelhantes aos grãos de BCZY presentes no eletrólito, apresentando assim uma certa aderência com estes. Entretanto, a parte superficial parece ser

formada por aglomerados, os quais não se ligam entre si e não dando a continuidade necessária ao eletrodo.

Com os resultados obtidos até então, verificou-se que a realização dessa técnica, por mais que seja presente-se mais simples, requer um cuidado rigoroso no preparo da suspensão para sua realização. A formulação da suspensão, por mais que possa ser reproduzida entre diferentes técnicas de pintura e com diferentes materiais, requer ajustes que necessitam um estudo reológico por trás da formação da suspensão, seguida de uma análise do comportamento dessa na utilização da técnica.

Parâmetros do pó formador, solvente utilizado e propriedades reológicas da suspensão precisam ser atendidos, permitindo assim que os resultados finais apresentados pela técnica sejam os desejados. Devido a necessidade de um estudo diferente do proposto para esse trabalho, os testes a partir dessa técnica foram suspensos, voltando todos os demais testes para a técnica de coprensagem (94).

5.8.2 Processamento da Célula Simétrica pela Técnica de coprensagem

Para estas células foram utilizados eletrólitos de BCZY puro, BCZY com 4% mol de ZnO e BCZY com 4%mol de NiO. Os óxidos de Zn e Ni adicionados ao BCZY tinham a função de auxiliares de sinterização.

Destas amostras, a célula simétrica utilizando BCZY puro ficou muito frágil, trincando facilmente logo após a sinterização. As amostras contendo BCZY com 4% em mol de ZnO e com 4% em mol de NiO apresentaram algumas trincas ao redor da camada de eletrólito.

A fim de verificar se estes defeitos eram apenas superficiais, as bordas foram levemente lixadas com lixas de 600 mesh. A amostra de BCZY com 4% em mol de NiO acabaram trincando durante o processo. Já a amostra de BCZY com 4% em mol de ZnO apresentou uma resistência mecânica um pouco maior. As trincas que apareceram eram superficiais, e puderam assim serem removidas durante o lixamento.

Desta forma apenas a amostra com ZnO mostrou-se adequada para passar pelo tratamento de redução.

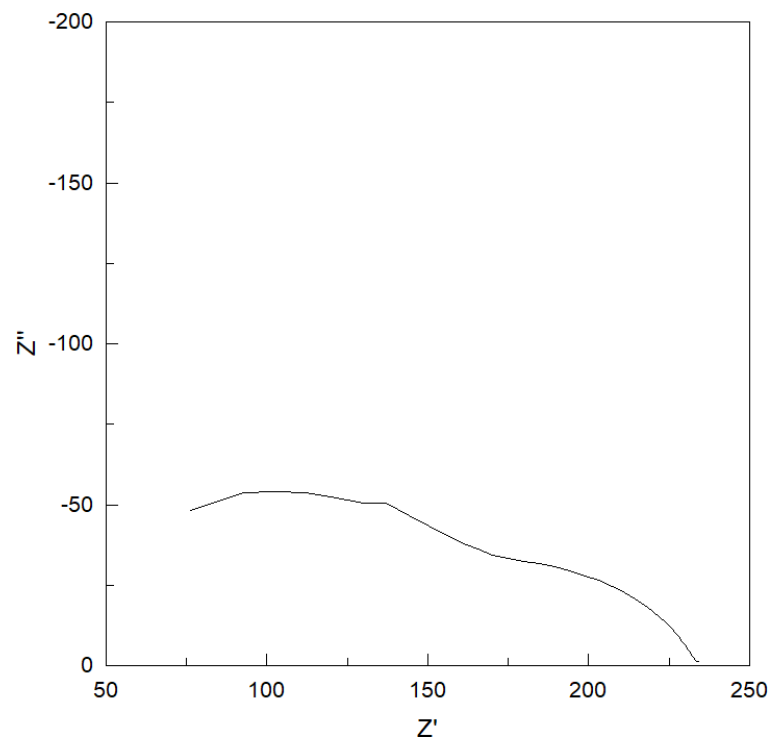
Logo ao fim do tratamento de redução foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância nessa célula simétrica avaliando assim o comportamento elétrico da amostra. A figura 5.15 apresenta uma representação dos resultados obtidos durante as medidas, e a tabela 5.6 os valores de condutividade obtidos.

Tabela 5.6 – Valores de condutividade da célula simétrica Ni-BCZY/BCZY4%ZnO/Ni-BCZY

Temperatura (°C)	Condutividade (S/cm)
900	1,01E-02
800	9,30E-03
700	7,74E-03
600	2,58E-03
500	1,07E-03

Fonte: O Autor

Figura 5.15 – Diagrama de Nyquist da célula simétrica Ni-BCZY/BCZY4%ZnO/Ni-BCZY medida a 700°C



Fonte: O Autor

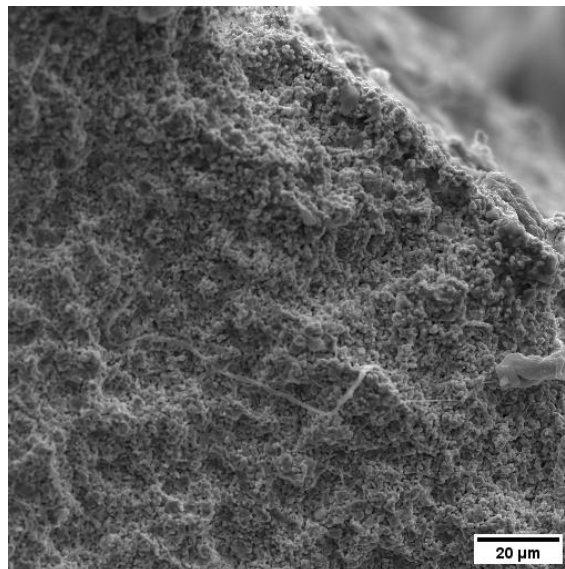
A partir do comportamento apresentado na figura 5.15 e os valores de condutividade apresentados na tabela 5.6, a resposta obtida foi principalmente da fase condutora protônica, apresentando a resposta resistiva demonstrada na figura 5.15 e os baixos valores de condutividade. Além disso, ao calcular a energia de ativação, ela ficou em torno de 0,55 eV/átomo, valor que representa uma resposta diretamente de condutividade protônica (75).

O comportamento elétrico apresentado pela célula simétrica mostrou que o comportamento foi determinado pelo eletrólito. Este resultado indica que os cermetos depositados nas superfícies do eletrólito atuaram de maneira eficiente como eletrodo, pois conseguiram realizar as reações eletroquímicas necessárias para gerar a condutividade protônica do eletrólito.

Ao fim do processo de redução seguido pela medida elétrica, a amostra com o eletrólito formado por BCZY com 4% de ZnO acabou também trincando facilmente, demonstrando que o processo de tratamento de redução pode ter gerado uma grande alteração na microestrutura fragilizando a amostra.

Para investigar melhor a baixa resistência das amostras, um pedaço da amostra de célula simétrica contendo o ânodo e uma pequena camada do eletrólito, não apresentando a segunda camada de ânodo, foi levada ao MEV. A imagem da microestrutura apresentada por essa parte fraturada da célula simétrica é apresentada na figura 5.16.

Figura 5.16 – Microestrutura da célula simétrica Ni-BCZY/BCZY4%ZnO/Ni-BCZY sinterizada a 1300°C



Fonte: O Autor

Visualizando a microestrutura apresentada na figura 5.16, encontra-se uma microestrutura porosa para toda a amostra, semelhante à encontrada para o ânodo. Não foi possível observar nenhuma separação entre ânodo e eletrólito.

Com isso, pode-se verificar que o eletrólito acabou não densificando, prejudicando tanto o comportamento elétrico apresentado, como a resistência mecânica da amostra.

Foram testados vários parâmetros de sinterização na tentativa de densificar o eletrólito entre as camadas de NiO-BCZY 50/50.

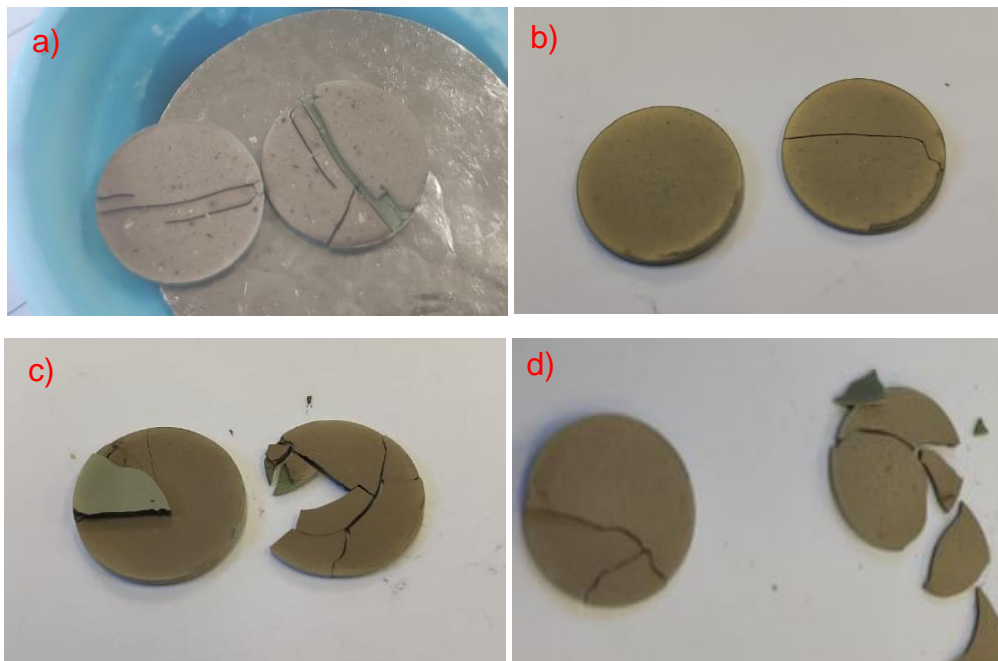
A tabela 5.7 mostra os parâmetros utilizados nestes testes. A figura 5.17 apresenta foto das amostras obtidas após a sinterização destes testes.

Tabela 5.7 – Parâmetros de teste das amostras de células simétricas coprensadas

Temperatura de sinterização	Tempo de sinterização	Taxa de aquecimento	Taxa de resfriamento
1200 °C	2h	10°C	10°C
1300 °C	2h	5°C	10°C
1400 °C	2h	10°C	10°C
1300 °C	4h	5°C	5°C

Fonte: O Autor

Figura 5.17 – Amostras teste de célula simétrica coprensadas sinterizadas a 1200°C 2h, 1300°C 2h, 1400°C 2h e 1300°C 4h

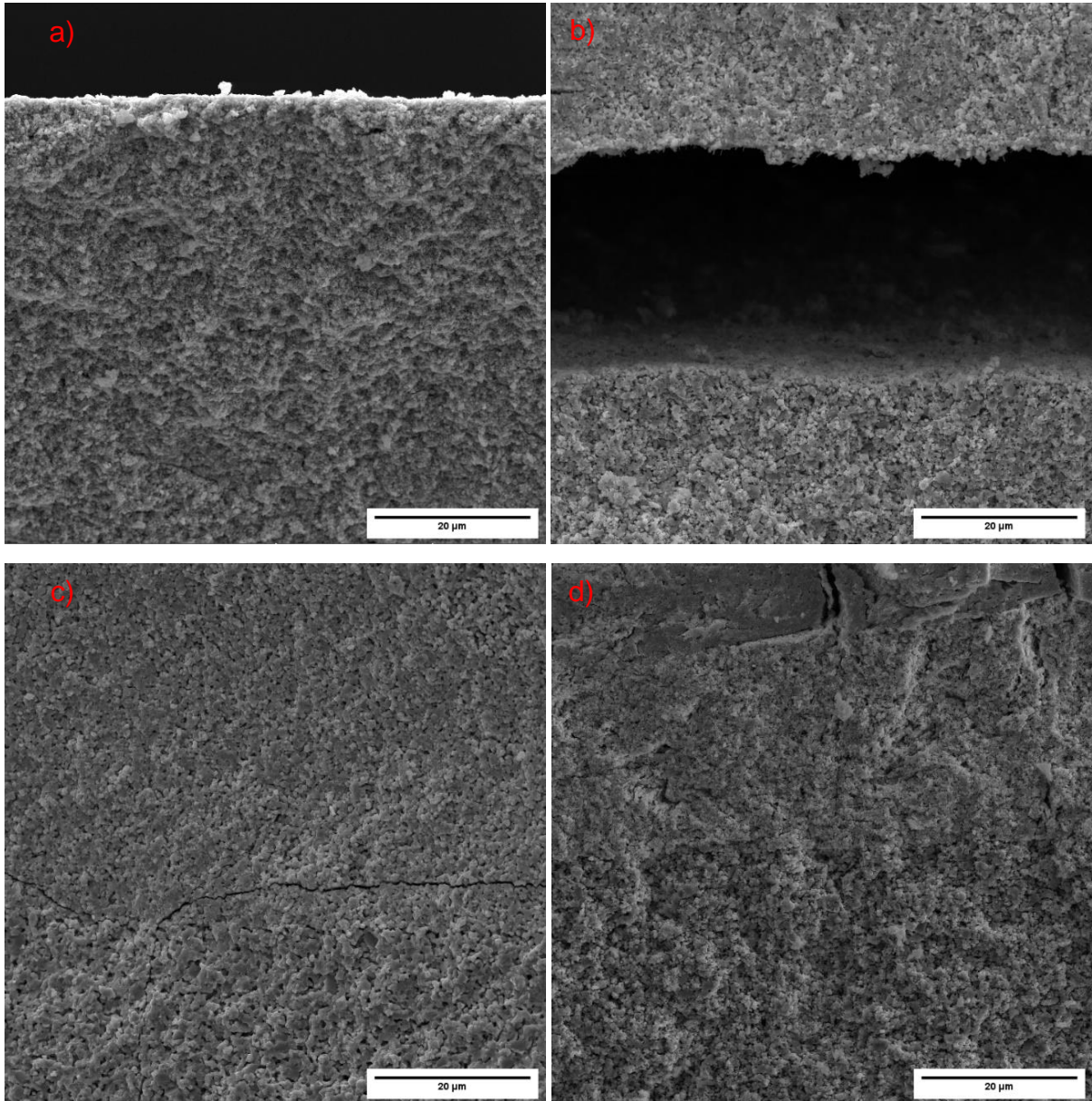


Fonte: O Autor

Estas amostras descritas na tabela 5.7 e apresentadas na figura 5.17, acabaram delaminando exatamente na camada de eletrólito. Além de delaminarem na extensão da camada do eletrólito, ainda apresentaram uma baixa resistência mecânica.

Tentando verificar o que ocorreu de diferente nestas amostras, foram obtidas imagens de MEV da interface de fratura, apresentando assim parte do eletrólito e parte do ânodo. Estas imagens de MEV são apresentadas na figura 5.18.

Figura 5.18 – Microestrutura das amostras teste de célula simétrica sinterizadas a 1200°C 2h, 1300°C 2h, 1400°C 2h e 1300°C 4h



Fonte: O Autor

A figura 5.18 a) demonstra a sinterizada a 1200°C. Nesta observa-se uma microestrutura toda porosa, sem conseguir distinguir a diferença entre eletrólito e ânodo. Na figura 5.18 b), a amostra sinterizada a 1300°C por 2h, a qual a olho nu (figura 5.17 b)) aparentava ter uma boa junção na interface. A figura de MEV mostrou uma separação entre o eletrodo e o eletrólito. Uma amostra somente de BCZY dopado

com 4% de ZnO foi prensada e sinterizada nos mesmos parâmetros de sinterização. A retração linear dessa amostra foi de 16,98%, enquanto o NiO-BCZY 50/50 apresenta 9,71% como apresentado na tabela 5.1, podendo assim esse defeito apresentado na interface ser resultado dessa diferença de retração linear.

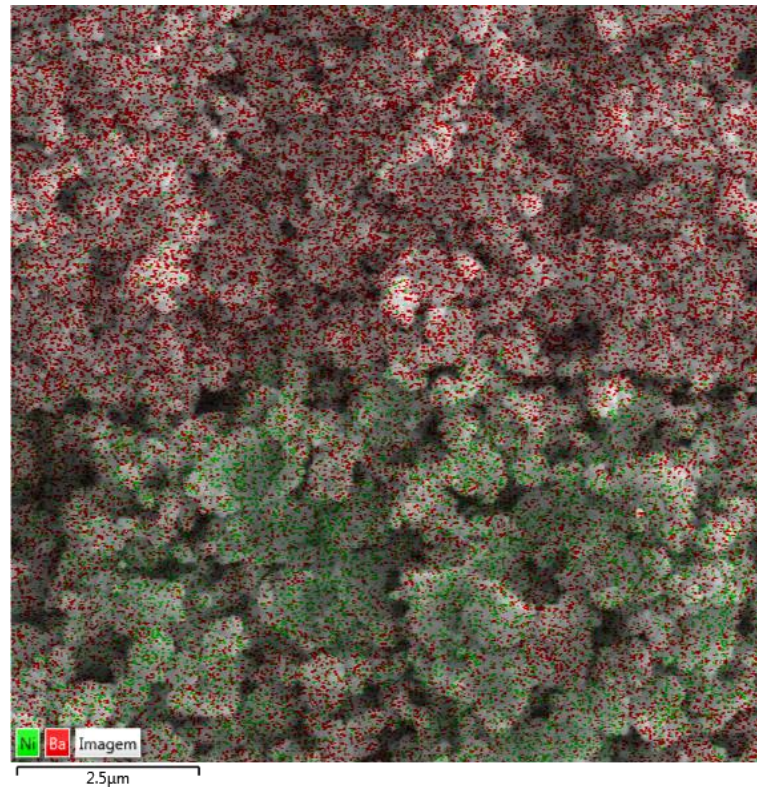
A figura 5.18 c), exibe a amostra sinterizada a 1400°C. Esta amostra apresentou uma melhora em relação as demais, podendo ser verificada a diferença de densificação entre eletrólito e ânodo. O eletrólito apesar de ainda poroso, apresenta-se com grãos e poros menores, tendendo a uma estrutura mais densa, enquanto o ânodo apresenta-se ainda bem poroso. Próximo a região de interface há a presença de uma trinca. Parte do problema apresentado nesta amostra pode ter ocorrido devido a taxa de aquecimento e de resfriamento da sinterização.

Na figura 5.18 d) está representada sinterizada a 1300°C por 4h com taxas de aquecimento e de resfriamento de 5°C por minuto. Apesar da célula continuar delaminando, a região da interface não apresentou nenhum defeito, entretanto o eletrólito não densificou. Com o auxílio do EDS foi realizado um mapeamento dos elementos presentes nesta amostra. O mapeamento por EDS é apresentado na figura 5.19.

A figura 5.19 apresenta a separação bem definida entre eletrólito e ânodo. A partir do EDS, o Ni acaba sendo representado pela cor verde, enquanto o Ba é representado pela cor vermelha. A parte inferior da figura apresenta uma microestrutura mais porosa contendo o Ni, mostrando que o Ni não difundiu para o eletrólito. Já da parte superior da figura, a microestrutura mais densa apresenta apenas Ba caracterizando assim o BCZY formador do eletrólito.

Contudo, mesmo com uma menor taxa de aquecimento e de resfriamento, além de mais tempo de sinterização, as alterações desses parâmetros foram benéficas para uma melhor acomodação estrutural entre os materiais e chegaram a densificar melhor o eletrólito, por outro lado não foram suficientes para densificar o eletrólito em porcentagens adequadas.

Figura 5.19 – Mapeamento por EDS da amostra teste de célula simétrica sinterizada a 1300°C por 4 h



Fonte: O Autor

5.8.3 Processamento da Célula Simétrica utilizando o BCY como eletrólito

A composição de BCZY utilizada no trabalho, $\text{Ba}(\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1})\text{O}_{3-\delta}$, baseia-se num BZO (BaZrO_3) em que parte dos sítios do Zircônio são substituídos por Ítrio e Cério, porém a maior proporção ainda fica com o Zircônio, tendo assim predominância de algumas propriedades apresentadas ainda pelo BZO. Uma das características do BZO é a dificuldade de densificação.

Como a maior dificuldade apresentada na produção da célula simétrica ocorreu devido ao comportamento do eletrólito durante a sinterização. Optou-se pela utilização do BCY ($\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-d}$) como eletrólito.

Com isso foi produzida uma célula simétrica a partir do método de coprensagem utilizada até então. A amostra obtida é apresentada na figura 5.20:

Figura 5.20 – Amostra de célula simétrica com BCY sinterizada a 1300°C por 4h

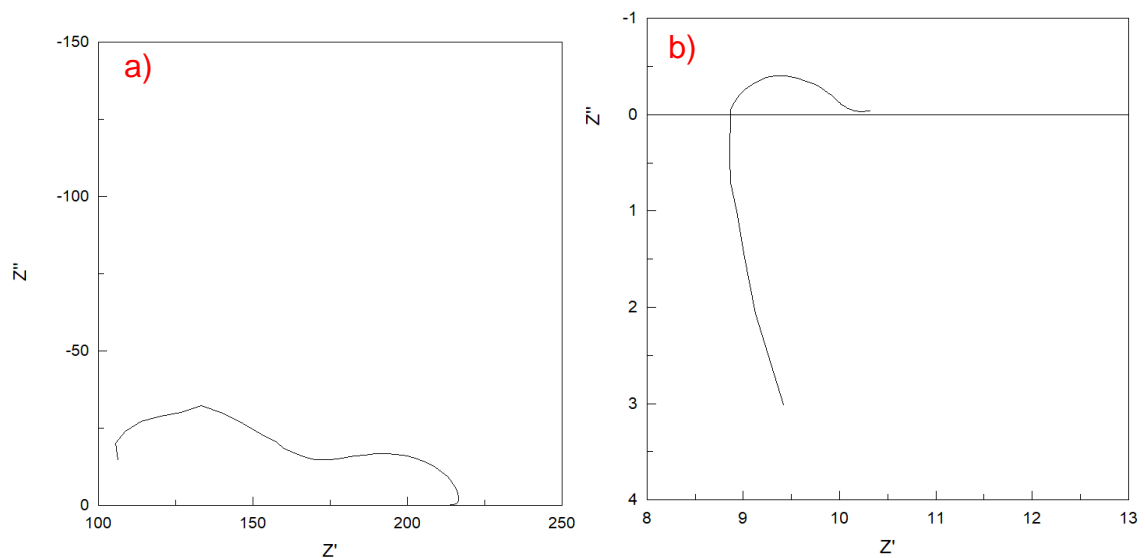


Fonte: O Autor

Na figura 5.20 observa-se que a amostra obtida não apresentou nenhuma falha aparente, sendo até então o melhor resultado observado logo após a sinterização. Observando a amostra com o auxílio de um microscópio ótico, pode-se verificar a presença de pequenas trincas superficiais e em pequena quantidade na camada do eletrólito, sendo essas facilmente removidas com a utilização de uma lixa 600 mesh.

Após a sinterização foi realizado o tratamento de redução, seguido da análise elétrica por espectroscopia de impedância. Os resultados obtidos na espectroscopia de impedância são apresentados pelos diagramas de Nyquist na figura 5.21.

Figura 5.21 – Diagramas de Nyquist da célula simétrica com BCY, nas temperaturas de 300°C e 900°C respectivamente



Fonte: O Autor

Na figura 5.21.a), observa-se apenas duas respostas resistivas, uma em altas frequências e uma a baixas frequências. Utilizando circuitos equivalentes (neste caso dois circuitos RC em paralelo) foram determinados os valores de capacitância de cada

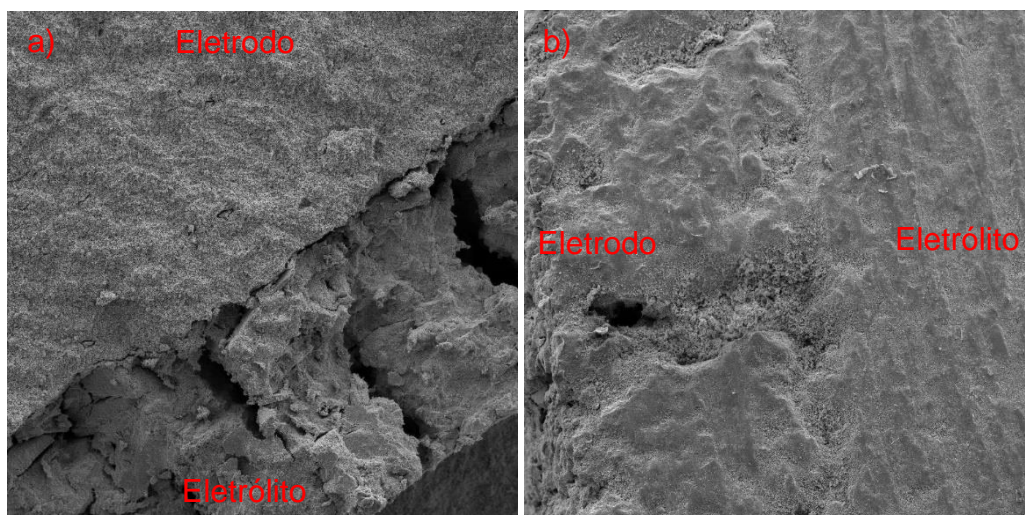
um dos semicírculos. Os valores encontrados forma na ordem $10^{-11}F$ e $10^{-7}F$, respostas associadas que são associadas ao grão e ao eletrodo, respectivamente. Estes valores são os relativos ao comportamento do eletrólito. Este comportamento de dois semicírculos foi encontrado nas medidas de 25°C até 300°C.

Para temperaturas acima de 300°C começou a aparecer uma resposta indutiva como mostrada na figura 5.21 b). A figura 5.21.b) mostra o resultado da medida a 900°C. Este comportamento indutivo está associado a resposta de condutividade eletrônica do eletrodo, enquanto o semicírculo representado por um circuito RC está associado a limitação da transferência das cargas na superfície do eletrodo. Resultados semelhantes são encontrados na literatura (75).

Este resultado indica que os cermetos depositados nas superfícies do eletrólito BCY atuaram de maneira eficiente como eletrodo, pois conseguiram realizar as reações eletroquímicas necessárias para gerar a condutividade protônica do eletrólito.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura são apresentadas nas figuras 5.22 a) e b).

Figuras 5.22 – Microestrutura da célula simétrica Ni-BCZY/BCY/Ni-BCZY, a) observada na fratura realizada no centro da amostra e b) observada na interface na lateral externa.



Fonte: O Autor

Na figura 5.22 a), é possível observar a região relacionada ao eletrodo ainda intacta, enquanto a região relacionada ao eletrólito apresenta algumas trincas. O eletrólito apesar de apresentar algumas trincas, mostra-se denso.

Já na figura 5.22 b) é possível observar a camada a esquerda formada pelo eletrodo unida a camada a direita formada pelo eletrólito. A camada de eletrólito apresenta-se densa, assim como no interior, enquanto a camada de eletrodo, apresenta a sua porosidade característica.

O BCY mostrou o melhor comportamento em relação a densificação e a formação de uma boa interface com o cermeto obtido neste trabalho.

6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados e discussões apresentados ao decorrer do trabalho, pode-se concluir:

- A obtenção do composto $\text{Ba}(\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1})\text{O}_{3-\delta}$ a partir do método Pechini apresentando uma boa pureza e precisão estequiométrica, confirmando a partir dos dados apresentados por difração de raios X. Durante a calcinação ainda pode ser encontrada uma baixa parcela de BaCO_3 , a qual permaneceu bem semelhante durante as três calcinações realizadas. Após a sinterização, o BaCO_3 foi eliminado obtendo a fase BCZY com alta pureza.
- Foi possível formar compósitos entre NiO e BCZY com as composições NiO-BCZY 60/40, NiO-BCZY 50/50 e NiO-BCZY 40/60. Para estas composições após a sinterização foram identificadas apenas a presença do NiO e do BCZY.
- Tendo a composição NiO-BCZY 50/50 como parâmetro, a alteração da temperatura de sinterização de 1300°C para 1400°C reduziu consideravelmente os valores de porosidade aparente, além de aumentar muito a retração linear, alterando assim a microestrutura apresentada.
- Foi comprovada a eficiência do tratamento de redução do NiO para Ni metálico utilizando uma temperatura de 900°C por 6 horas em atmosfera redutora com fluxo de 50ml/min de gás argônio com 4% vol de hidrogênio.
- Verificou-se que o tratamento de redução do NiO em Ni metálico promoveu um aumento expressivo da porosidade em todas as composições estudadas, além de demonstrar que não houve necessidade da utilização de formação de poros nos cermetos formados.
- Avaliando as respostas elétricas dos cermetos Ni-BCZY por espectroscopia de impedância, os cermetos Ni-BCZY 60/40 e Ni-BCZY 50/50 apresentaram condutividades 0,1 e 0,2 S/cm e energias de ativação de 0,02 eV/átomo em ambos os casos, caracterizando uma condutividade eletrônica. Estes resultados mostraram que o Ni metálico apresenta um caminho condutivo por toda a amostra.
- A amostra Ni-BCZY 40/60, apresentou condutividades de $3,33 \times 10^{-05}$ S/cm e energia de ativação igual a 0,55 eV/átomo, caracterizando assim a presença da condutividade protônica na amostra. Esta amostra não apresentou

condutividade eletrônica pois o Ni não formou caminhos condutivos que pudessem atravessar de um eletrodo ao outro. Entretanto mostrou que a fase BCZY presente no eletrodo consegue gerar a condutividade protônica. Este resultado mostrou que o cermeto Ni-BCZY apresenta condutividade mista protônica/eletrônica, desde que a fase Ni consiga gerar um caminho condutivo através da amostra.

- Analisando as medidas de parâmetros de conformação por prensagem e parâmetros de sinterização de uma amostra de célula simétrica contendo como eletrodo o cermeto Ni-BCZY 50/50 e o eletrólito de BCZY. Foi verificado uma dificuldade de densificação do eletrólito, mesmo utilizando aditivos de sinterização como óxido de zinco e óxido de níquel.
- As medidas de espectroscopia de impedância das células simétricas mostraram que os cermets depositados nas superfícies do eletrólito BCY atuaram de maneira eficiente como eletrodo, pois conseguiram realizar as reações eletroquímicas necessárias para gerar a condutividade protônica do eletrólito, além de não interferirem no comportamento do próprio eletrólito.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a formação e influência da porosidade durante a formação dos cermetos entre Ni-BCZY, além da diferença das respostas apresentadas pelo material;
- Utilizar outros materiais com estrutura semelhante ao BCZY para formação de células simétricas com o cermeto Ni-BCZY;
- Compreender melhor as características e parâmetros necessários para a formação de uma suspensão cerâmica contendo BCZY ou NiO-BCZY, para a formação de células pelo processo de pintura;
- Estudar de forma mais aprofundada a conformação e sinterização de células simétricas com o cermeto Ni-BCZY, buscando novas alternativas para complementar esse processamento além de aperfeiçoar a conformação por coprensagem e cosinterização.

REFERÊNCIAS

- (1) CHU, S; MAJUMDAR, A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future. **Nature**, [s.l.], v. 488, n. 7411, p.294-303, ago. 2012.
- (2) STAMBOULI, A. B.. Fuel cells, an alternative to standard sources of energy. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, Roma, v. 6, n. 3, p.297-306, set. 2002. Acesso em: 5 jan. 2020.
- (3) MERT, S. O.; OZCELIK, .; DINCER, I.. Comparative assessment and optimization of fuel cells. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [s.l.], v. 40, n. 24, p.7835-7845, jun. 2015.
- (4) ANDÚJAR, J.M.; SEGURA, F.. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 13, n. 9, p.2309-2322, dez. 2009.
- (5) LI, X.. Thermodynamic Performance of Fuel Cells and Comparison with Heat Engines. **Advances In Fuel Cells**, [s.l.], p.1-46, 2007.
- (6) ATTHEY, J.. **Fuel Cells Today**: The leading authority on fuel cells. Disponível em: <<http://www.fuelcelltoday.com/>>. Acesso em: 03 jan. 2020.
- (7) GUAITOLINI, S. V. M.; YAHYAOU, I.; FARDIN, J. F.; ENCARNACAO, L. F. TADEO, F. A review of fuel cell and energy cogeneration technologies. **2018 9th International Renewable Energy Congress, IREC 2018**, [s.l.], p.1-6, mar. 2018. Trabalho apresentado no 9th International Renewable Energy Congress (IREC 2018), 2018, Hammamet, Tunísia.
- (8) WINTER, M.; BRODD, R. J.. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 104, n. 10, p.4245-4270, out. 2004.
- (9) NGUYEN, Q. M. et al. **Science and Technology of Ceramic Fuel Cells**. [s.l.]: Elsevier Science Ltd, 1995. 366 p. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/periodicos/capes.gov.br/book/9780444895684/science-and-technology-of-ceramic-fuel-cells>. Acesso em: 06 jan. 2020.
- (10) WANG, Caisheng; NEHRIR, M.. Distributed Generation Applications of Fuel Cells. **2006 Power Systems Conference: Advanced Metering, Protection, Control, Communication, and Distributed Resources**, [s.l.], p.244-248, 2006. Trabalho apresentado em Power Systems Conference 2006: Advanced Metering, Protection, Control, Communication and Distributed Resources, PSC, 2007.
- (11) CHEN, H. et al. Progress in electrical energy storage system: A critical review. **Progress In Natural Science**, [s.l.], v. 19, n. 3, p.291-312, mar. 2009.
- (12) BREITER, M. W.. **Electrochemical Processes In Fuel Cells**. 9. ed. Berlin: Springer, 1969. 287 p. Disponível em: <https://link.springer.com/periodicos/capes.gov.br/book/10.1007%2F978-3-642-46155-2#about>. Acesso em: 06 jan. 2020.
- (13) HYDROGEN EUROPE (comp.). **Fuel Cells**. 2017. Disponível em: <https://hydrogeneurope.eu/fuel-cells>. Acesso em: 07 jan. 2020.
- (14) COMYNS, A.. Fuel Cells: An Overview Of Technology, Markets And Key Players. **Materials Technology**, [s.l.], v. 19, n. 3, p.178-182, jan. 2004.
- (15) ALVARADO-FLORES, J.. Estudio comparativo de las diferentes tecnologías de celdas de combustible. **Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, [s.l.], v. 52, n. 3, p.105-117, 30 jun. 2013.
- (16) FLORIO, D. Z. de et al. Materiais cerâmicos para células a combustível. **Cerâmica**, [s.l.], v. 50, n. 316, p.275-290, dez. 2004.
- (17) FUEL CELL & HYDROGEN ENERGY ASSOCIATION (Washington) (comp.). **Fuel Cell Basics**. Disponível em: <http://www.fchea.org/fuelcells>. Acesso em: 07 jan. 2020.

- (18) STEELE, B. C. H.; HEINZEL, A.. Materials for fuel-cell technologies. **Nature**, [s.l.], v. 414, n. 6861, p.345-352, nov. 2001.
- (19) HART, D.; HÖRMANDINGER, G.. Environmental benefits of transport and stationary fuel cells. **Journal Of Power Sources**, [s.l.], v. 71, n. 1-2, p.348-353, mar. 1998.
- (20) SINGHAL, S. C.; KENDALL, Kevin (ed.). **High Temperature and Solid Oxide Fuel Cells: fundamentals, design and applications**. Oxford: Elsevier, 2003. Disponível em: https://www-scopus.ez82.periodicos.capes.gov.br/record/display.uri?eid=2-s2.0-33645161449&origin=resultslist&sort=r-f&src=s&st1=High-temperature+Solid+Oxide+Fuel+Cells%3a+Fundamentals%2c+Design+and+Applications&nlo=&nlr=&nls=&sid=821e712043261b51bd45b124a0ac887a&sot=b&sdt=b&sl=93&s=TITLE-ABS-KEY%28High-temperature+Solid+Oxide+Fuel+Cells%3a+Fundamentals%2c+Design+and+Applications%29&relpos=0&citeCnt=830&searchTerm=&featureToggles=FEATURE_NEW_DOC_DETAILS_EXPORT:1. Acesso em: 07 jan. 2020.
- (21) YAMAMOTO, O.. Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 45, n. 15-16, p.2423-2435, maio 2000.
- (22) BADWAL, S.P.S.; FOGER, K.. Solid oxide electrolyte fuel cell review. **Ceramics International**, [s.l.], v. 22, n. 3, p.257-265, jan. 1996.
- (23) DOKIYA, M. SOFC system and technology. **Solid State Ionics**, [s.l.], v. 152-153, p.383-392, dez. 2002.
- (24) WACHSMAN, E. D.; LEE, K. T.. Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells. **Science**, [s.l.], v. 334, n. 6058, p.935-939, 17 nov. 2011. A
- (25) TAROCO H. A., et al. Ceramic Materials for Solid Oxide Fuel Cells. **Research Gate**, [s.l.], p.423-446, 9 ago. 2011.
- (26) HOLTAPPELS, P.; VOGT, U.; GRAULE, T.. Ceramic Materials for Advanced Solid Oxide Fuel Cells. **Advanced Engineering Materials**, [s.l.], v. 7, n. 5, p.292-302, maio 2005.
- (27) MENZLER, N. H. et al. Materials and manufacturing technologies for solid oxide fuel cells. **Journal Of Materials Science**, [s.l.], v. 45, n. 12, p.3109-3135, 17 fev. 2010.
- (28) JOUTTIJÄRVI, S.; ASGHAR, M. I.; LUND, Peter D.. Microscopic techniques for analysis of ceramic fuel cells. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment**, [s.l.], v. 7, n. 5, p.1-14, 22 maio 2018.
- (29) SINGHAL, S. Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications. **Solid State Ionics**, [s.l.], v. 152-153, p.405-410, dez. 2002.
- (30) FERGUS, J. W.. Electrolytes for solid oxide fuel cells. **Journal Of Power Sources**, [s.l.], v. 162, n. 1, p.30-40, nov. 2006.
- (31) KAUR, P.; SINGH, K.. Review of perovskite-structure related cathode materials for solid oxide fuel cells. **Ceramics International**, [s.l.], v. 46, n. 5, p.5521-5535, abr. 2020.
- (32) SUNDE, S.. Simulations of composite electrodes in fuel cells. **Journal Of Electroceramics**, [s.l.], v. 5, n. 2, p.153-182, 2000.
- (33) TAKEDA, Y.. Perovskite oxides for the cathode in solid oxide fuel cells. **Electrochemistry**. [s.l.], p. 764-770. out. 2000.
- (34) ATKINSON, A et al.. Advanced anodes for high-temperature fuel cells. **Nature Materials**, [s.l.], v. 3, n. 1, p.17-27, jan. 2004.
- (35) IWAHARA, H; ESAKA, T; UCHIDA, H; MAEDA, N. Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production. **Solid State Ionics**, [S.L.], v. 3-4, p. 359-363, ago. 1981.
- (36) TAO, Z. et al. A review of advanced proton-conducting materials for hydrogen separation. **Progress In Materials Science**, [s.l.], v. 74, p.1-50, out. 2015.

- (37) 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**, [s.l.], v. 79, p.750-764, nov. 2017.
- (38) FABBRI, E. et al. Towards the Next Generation of Solid Oxide Fuel Cells Operating Below 600 °C with Chemically Stable Proton-Conducting Electrolytes. **Advanced Materials**, [s.l.], v. 24, n. 2, p.195-208, 27 set. 2011.
- (39) DUAN, C. et al. Readily processed protonic ceramic fuel cells with high performance at low temperatures. **Science**, [s.l.], v. 349, n. 6254, p.1321-1326, 23 jul. 2015.
- (40) BRETT, D. J. L. et al. Intermediate temperature solid oxide fuel cells. **Chemical Society Reviews**, [s.l.], v. 37, n. 8, p.1568-1578, 2008.
- (41) KILNER, J. A.; BURRIEL, M.. Materials for Intermediate-Temperature Solid-Oxide Fuel Cells. **Annual Review Of Materials Research**, [s.l.], v. 44, n. 1, p.365-393, jul. 2014.
- (42) BONANOS, N. Perovskite solid electrolytes: Structure, transport properties and fuel cell applications. **Solid State Ionics**, [s.l.], v. 79, p.161-170, jul. 1995.
- (43) KREUER, K.D.. Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite-type oxides. **Solid State Ionics**, [s.l.], v. 125, n. 1-4, p.285-302, out. 1999.
- (44) KREUER, K.D.. Proton-Conducting Oxides. **Annual Review Of Materials Research**, [s.l.], v. 33, n. 1, p.333-359, ago. 2003.
- (45) LI, J. et al. Chemical stability of Y-doped Ba(Ce,Zr)O₃ perovskites in H₂S-containing H₂. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 53, n. 10, p.3701-3707, abr. 2008.
- (46) ZHU, W.; DEEVI, S.C. A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells. **Materials Science And Engineering: A**, [s.l.], v. 362, n. 1-2, p.228-239, dez. 2003.
- (47) LEE, C.-H.. Microstructure and anodic properties of Ni/YSZ cermets in solid oxide fuel cells. **Solid State Ionics**, Seoul, v. 98, n. 1-2, p.39-48, jun. 1997.
- (48) CHEN, K. et al. Characteristics of NiO-YSZ anode based on NiO particles synthesized by the precipitation method. **Journal Of Alloys And Compounds**, [s.l.], v. 454, n. 1-2, p.447-453, abr. 2008.
- (49) HUA, B.; ZHANG et al.. Improved microstructure and performance of Ni-based anode for intermediate temperature solid oxide fuel cells. **Journal Of Power Sources**, Wuhan, v. 247, p.170-177, fev. 2014.
- (50) TALEBI, T. et al. Investigation on microstructures of NiO-YSZ composite and Ni-YSZ cermet for SOFCs. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [s.l.], v. 35, n. 17, p.9440-9447, set. 2010.
- (51) GRGICAK, C. M et al.. Synthesis and Characterization of NiO-YSZ Anode Materials: Precipitation, Calcination, and the Effects on Sintering. **Journal Of The American Ceramic Society**, [s.l.], v. 88, n. 11, p.3081-3087, nov. 2005.
- (52) FUKUI, Takehisa et al. Morphology control of Ni-YSZ cermet anode for lower temperature operation of SOFCs. **Journal Of Power Sources**, [s.l.], v. 125, n. 1, p.17-21, jan. 2004.
- (53) MOHANTA, V.; OTTA, S.; ROUL, B.K.. Studies on cermet behavior of Ni doped YSZ. **Ceramics International**, [s.l.], v. 44, n. 15, p.18243-18249, out. 2018.
- (54) YU, Ji H. et al.. Microstructural effects on the electrical and mechanical properties of Ni-YSZ cermet for SOFC anode. **Journal Of Power Sources**, [s.l.], v. 163, n. 2, p.926-932, jan. 2007.
- (55) MARINŁEK, M.; ZUPAN, K.; MAČEK, J.. Preparation of Ni-YSZ composite materials for solid oxide fuel cell anodes by the gel-precipitation method. **Journal Of Power Sources**, [s.l.], v. 86, n. 1-2, p.383-389, mar. 2000. Elsevier BV.

- (56) CHO, H. J.; CHOI, G. M.. Fabrication and characterization of Ni-supported solid oxide fuel cell. **Solid State Ionics**, [s.l.], v. 180, n. 11-13, p.792-795, 22 jun. 2009.
- (57) VAFAEENEZHAD, S. et al.. Ni-YSZ a New Support for Proton Conducting Fuel Cells. **Ecs Transactions**, [s.l.], v. 91, n. 1, p.1085-1094, 10 jul. 2019.
- (58) KIM, S et al. Performance and durability of Ni-coated YSZ anodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. **Solid State Ionics**, [s.l.], v. 177, n. 9-10, p.931-938, 31 mar. 2006.
- (59) IWAHARA, H. Technological challenges in the application of proton conducting ceramics. **Solid State Ionics**, [s.l.], v. 77, p.289-298, abr. 1995.
- (60) MEDVEDEV, D. et al. BaCeO₃: Materials development, properties and application. **Progress In Materials Science**, [s.l.], v. 60, p.72-129, mar. 2014.
- (61) SONG, S.-j. et al. Fast proton conduction path in BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{2.9}. **Ionics**, [s.l.], v. 14, n. 1, p.37-42, 2 ago. 2007.
- (62) ZHANG, G. Interfacial resistances of Ni-BCY mixed-conducting membranes for hydrogen separation. **Solid State Ionics**, [s.l.], v. 159, n. 1-2, p.121-134, mar. 2003.
- (63) BAE, K. et al. Micro ceramic fuel cells with multilayered yttrium-doped barium cerate and zirconate thin film electrolytes. **Journal Of Power Sources**, [s.l.], v. 248, p.1163-1169, fev. 2014.
- (64) SHEN, C.-t. et al. Correlation between microstructure and catalytic and mechanical properties during redox cycling for Ni-BCY and Ni-BCZY composites. **Ceramics International**, [s.l.], v. 73, n. 272, p.671-674, ago. 2017.
- (65) PARK, M. Y. et al. Durability tests of BCY-BZY electrolyte fuel cells under severe operating conditions. **Journal Of Alloys And Compounds**, [s.l.], v. 735, p.2341-2347, fev. 2018.
- (66) ZUNIC, M. et al. Influence of the ratio between Ni and BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} on microstructural and electrical properties of proton conducting Ni-BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} anodes. **Journal Of Alloys And Compounds**, [s.l.], v. 509, n. 4, p.1157-1162, jan. 2011.
- (67) KIM, H. et al. Microstructural adjustment of Ni-BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} cermet membrane for improved hydrogen permeation. **Ceramics International**, [s.l.], v. 40, n. 3, p.4117-4126, abr. 2014.
- (68) TAILLADES, G. et al. Engineering of porosity, microstructure and electrical properties of Ni-BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95} cermet fuel cell electrodes by gelled starch porogen processing. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 145, n. 1-3, p.26-31, nov. 2011.
- (69) BAE, K. et al. Demonstrating the potential of yttrium-doped barium zirconate electrolyte for high-performance fuel cells. **Nature Communications**, [s.l.], v. 8, n. 1, p.1-9, 23 fev. 2017.
- (70) NASANI, N. et al. Electrochemical behaviour of Ni-BZO and Ni-BZY cermet anodes for Protonic Ceramic Fuel Cells (PCFCs) – A comparative study. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 154, p.387-396, fev. 2015.
- (71) D'EPIFANIO, A. et al. Design of BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} Protonic Conductor to Improve the Electrochemical Performance in Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFCs). **Fuel Cells**, [s.l.], v. 8, n. 1, p.69-76, fev. 2008.
- (72) DAI, H. et al. Electrochemical performance of protonic ceramic fuel cells with stable BaZrO₃-based electrolyte: A mini-review. **Electrochemistry Communications**, [s.l.], v. 96, p.11-15, nov. 2018.
- (73) BAE, H.; CHOI, G. Man. Novel modification of anode microstructure for proton-conducting solid oxide fuel cells with BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} electrolytes. **Journal Of Power Sources**, [s.l.], v. 285, p.431-438, jul. 2015.

- (74) ONISHI, Takayuki et al.. Evaluation of performance and durability of Ni-BZY cermet electrodes with BZY electrolyte. **Solid State Ionics**, [s.l.], v. 317, p.127-135, abr. 2018.
- (75) NASANI, N. et al.. The importance of phase purity in Ni–BaZr_{0.85}Y_{0.15}O_{3-δ} cermet anodes – novel nitrate-free combustion route and electrochemical study. **RSC Advances**, [s.l.], v. 3, n. 3, p.859-869, 2013.
- (76) NASANI, N. et al.. The impact of porosity, pH 2 and pH 2 O on the polarisation resistance of Ni–BaZr_{0.85}Y_{0.15}O_{3-δ} cermet anodes for Protonic Ceramic Fuel Cells (PCFCs). **International Journal Of Hydrogen Energy**, [s.l.], v. 39, n. 36, p.21231-21241, dez. 2014.
- (77) NASANI, N. et al.. In-situ redox cycling behaviour of Ni–BaZr_{0.85}Y_{0.15}O_{3-δ} cermet anodes for Protonic Ceramic Fuel Cells. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [s.l.], v. 39, n. 34, p.19780-19788, nov. 2014.
- (78) KATAHIRA, K. et al.. Protonic conduction in Zr-substituted BaCeO₃. **Solid State Ionics**, [s.l.], v. 138, n. 1-2, p.91-98, 1 dez. 2000.
- (79) ZUO, C. et al.. Ba(Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2})O_{3-δ} as an Electrolyte for Low-Temperature Solid-Oxide Fuel Cells. **Advanced Materials**, [s.l.], v. 18, n. 24, p.3318-3320, 18 dez. 2006.
- (80) FABBRI, E. et al.. Tailoring the chemical stability of Ba(Ce_{0.8-x}Zr_x)Y_{0.2}O_{3-δ} protonic conductors for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFCs). **Solid State Ionics**, [s.l.], v. 179, n. 15-16, p.558-564, 30 jun. 2008.
- (81) TU, C-s. et al.. Temperature-dependent structures of proton-conducting Ba(Zr_{0.8-x}Ce_xY_{0.2})O_{2.9}ceramics by Raman scattering and x-ray diffraction. **Journal Of Physics: Condensed Matter**, [s.l.], v. 24, n. 154403, p.1-6, 22 mar. 2012.
- (82) COORS, W. G.; MANERBINO, A.. Characterization of composite cermet with 68wt.% NiO and BaCe_{0.2}Zr_{0.6}Y_{0.2}O_{3-δ}. **Journal Of Membrane Science**, [s.l.], v. 376, n. 1-2, p.50-55, jul. 2011.
- (83) LEE, S.; PARK, I.; LEE, H.; SHIN, D.. Continuously gradient anode functional layer for BCZY based proton-conducting fuel cells. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [s.l.], v. 39, n. 26, p.14342-14348, set. 2014.
- (84) BAE, Kihoo; NOH, Ho-sung; JANG, Dong Young; HONG, Jongsup; KIM, Hyoungchul; YOON, Kyung Joong; LEE, Jong-ho; KIM, Byung-kook; SHIM, Joon Hyung; SON, Ji-won. High-performance thin-film protonic ceramic fuel cells fabricated on anode supports with a non-proton-conducting ceramic matrix. **Journal Of Materials Chemistry A**, [s.l.], v. 4, n. 17, p.6395-6403, 2016.
- (85) SHEN, C-t. et al.. Correlation between microstructure and catalytic and mechanical properties during redox cycling for Ni-BCY and Ni-BCZY composites. **Ceramics International**, [s.l.], v. 43, p.671-674, ago. 2017.
- (86) RUIZ-MORALES, Juan Carlos; CANALES-VÁZQUEZ, Jesús; PEÑA-MARTÍNEZ, Juan; LÓPEZ, David Marrero; NÓÑEZ, Pedro. On the simultaneous use of La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ} as both anode and cathode material with improved microstructure in solid oxide fuel cells. **Electrochimica Acta**, [S.L.], v. 52, n. 1, p. 278-284, out. 2006.
- (87) YOO, Yeong; TUCK, Mark; LIM, Nguon; MCFARLAN, Andrew; MAFFEI, Nicola. Fabrication of Anode Supported Direct Ammonia Solid Oxide Fuel Cells Based on Proton Conducting Y-doped BaCeO₃ Electrolyte. **Ecs Transactions**, [S.L.], v. 7, n. 1, p. 2305-2312, 19 dez. 2019.
- (88) SOMALU, Mahendra R.; BRANDON, Nigel P. Rheological Studies of Nickel/Scandia-Stabilized-Zirconia Screen Printing Inks for Solid Oxide Fuel Cell Anode Fabrication. **Journal American Ceramic Society**, [s. l.], ano 2012, v. 95, n. 4, p. 1220-1228, 20 jun. 2011.
- (89) MA, Xinqing; DAI, Jinxiang; ZHANG, Heng; REISNER, David E.. Protonic conductivity nanostructured ceramic film with improved resistance to carbon dioxide at elevated

temperatures. **Surface And Coatings Technology**, [S.L.], v. 200, n. 5-6, p. 1252-1258, nov. 2005.

(90) KREUER, K.D. On the development of proton conducting materials for technological applications. **Solid State Ionics**, [S.L.], v. 97, n. 1-4, p. 1-15, 1 maio 1997.

(91) HUANG, Jianbing; ZHANG, Li; WANG, Cheng; ZHANG, Ping. CYO–BZCYO composites with enhanced proton conductivity: candidate electrolytes for low-temperature solid oxide fuel cells. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 37, n. 17, p. 13044-13052, set. 2012.

(92) SURESH, Raghav Raghavender; LAKSHMANAKUMAR, Muthaiyan; J. B. B., Arockia Jayalatha; RAJAN, K. S.; SETHURAMAN, Swaminathan; KRISHNAN, Uma Maheswari; RAYAPPAN, John Bosco Balaguru. Fabrication of screen-printed electrodes: opportunities and challenges. **Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 56, p. 8961-9006, 12 fev. 2021.

(93) W.F., Chu. Thin- and thick-film solid ionic devices. **Solid State Ionics**, [s. l.], ano 1992, v. 52, ed. 1-3, p. 243-248, maio 1992.