

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

RAFAELLA SIQUEIRA RODRIGUES BATISTA

PRODUÇÃO DE MATERIAIS COM GRADIENTE FUNCIONAL PARA CÉLULAS A  
COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

PONTA GROSSA  
2023

RAFAELLA SIQUEIRA RODRIGUES BATISTA

PRODUÇÃO DE MATERIAIS COM GRADIENTE FUNCIONAL PARA CÉLULAS A  
COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

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

Orientadora: Profa. Dra. Adriana Scoton Antonio Chinelatto.

PONTA GROSSA  
2023

B333 Batista, Rafaella Siqueira Rodrigues  
Produção de materiais com gradiente funcional para células a combustível  
de óxido sólido / Rafaella Siqueira Rodrigues Batista. Ponta Grossa, 2023.  
101 f.

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

Orientadora: Profa. Dra. Adriana Scoton Antonio Chinelatto.

1. CaCO<sub>3</sub>. 2. Condutividade mista. 3. BCZY-NiO. 4. Gradiente funcional. I.  
Chinelatto, Adriana Scoton Antonio. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa.  
Desenvolvimento e Caracterização de Materiais. III.T.

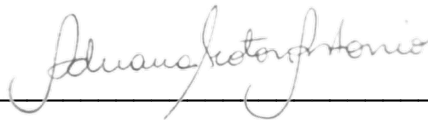
CDD: 620.11

RAFAELLA SIQUEIRA RODRIGUES BATISTA

PRODUÇÃO DE MATERIAIS COM GRADIENTE FUNCIONAL PARA CÉLULAS A  
COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

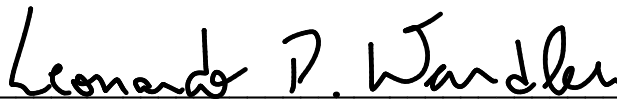
Dissertação apresentada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e  
Ciência de Materiais na Universidade Estadual de Ponta Grossa, Área de  
Concentração: Processamento de Materiais.

Ponta Grossa, 27 de fevereiro de 2023.



---

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



---

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



---

Dr. Raphael Euclides Prestes Salem  
Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná



## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, pelas conquistas e aprendizados.

À minha família, especialmente meus pais Patricia e Indio, meus avós Maria de Lourdes e Flávio, minha irmã Kenny e meus sobrinhos, pelo amor, pelos conselhos e pela motivação em todas as etapas da minha vida.

À Professora Dra. Adriana Scoton Antonio Chinelatto, pela orientação e por ser um exemplo que contribuiu para o meu crescimento profissional e pessoal.

À Dra. Kethlinn Ramos, por todo o suporte ao longo da pesquisa.

Aos amigos e aos colegas de pesquisa por toda troca de conhecimento e também pelos momentos de diversão.

À Universidade Estadual de Ponta Grossa e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Ciência de Materiais, especialmente professores, por incentivarem a busca por educação e conhecimento apesar das adversidades.

Aos técnicos de laboratório e demais colaboradores do Departamento de Engenharia de Materiais e do Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU) por todo auxílio prestado ao longo da pesquisa.

À todos que não citei diretamente mas que contribuíram para a conclusão desta pesquisa.

“Nada na vida deve ser temido, somente compreendido.”

– Marie Curie

## RESUMO

Células a combustível têm como princípio a conversão de energia química em elétrica. Essas células têm como vantagem ser uma fonte de energia limpa. Existem diversos tipos de células a combustível, sendo as principais diferenças entre elas o eletrólito utilizado e a temperatura de operação. Dentre essas células, tem-se a célula a combustível de óxido sólido (CaCOS), aonde o eletrólito é composto por óxidos sólidos. As células a combustível são formadas por dois eletrodos porosos, separados por um eletrólito denso. Para a produção dos eletrólitos das CaCOS, materiais com estrutura perovskita, como ceratos e zirconatos, vêm sendo estudados por apresentarem boas propriedades de condutividade protônica, especialmente quando dopados. No ânodo, a adição de níquel a outros óxidos é muito utilizada, visando a melhoria da condutividade elétrica. A fase metálica atua facilitando a redução do combustível e criando um caminho para o íon  $H^+$  até a fronteira eletrodo-eletrólito. Um dos problemas apresentados na produção das células a combustível é a interface entre o eletrólito e os eletrodos, pois, devido às diferentes propriedades entre os materiais, podem surgir tensões que provocam descolamento entre eles. Uma das possíveis maneiras de evitar esse problema é a utilização de materiais com gradiente de composição. A variação gradual permite uma melhor adesão entre eletrodo e eletrólito e pode evitar, ou ao menos amenizar, problemas de expansão térmica. Neste trabalho foi estudada a produção, pelo processo de co-presangem, de uma meia-célula a combustível composta por um eletrólito de BCZY ( $BaCe_{0.2}Zr_{0.7}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ ) e um eletrodo de BCZY-NiO, sendo o NiO adicionado na forma de gradiente funcional de composição. Foram feitas três camadas do eletrodo BCZY-Ni, com quantidade de níquel de 50, 30 e 10 % em peso (composições 50-50, 70-30 e 90-10, respectivamente). A composição inicial foi feita com NiO, e após sinterização, a amostra foi aquecida a 900°C por 6 horas, em atmosfera redutora de 96% Ar e 4%  $H_2$ , para a redução do NiO a níquel metálico. A temperatura de sinterização (1350°C) foi determinada após a caracterização física das composições individualmente. Por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva foi comprovada a formação do Ni metálico e o aumento de porosidade, nas composições 50-50 e 70-30. Por MEV, foi possível observar que a adesão entre as camadas do gradiente funcional se apresentou sem descolamentos ou trincas. Células feitas sem gradiente funcional, apenas com a camada 50-50 e BCZY apresentaram inúmeras trincas após sinterização, indicando a eficiência das camadas para manter a integridade da célula. Por espectroscopia de impedância, a condutividade para a composição 50-50 foi de 0,1 S/cm à 900°C e sua energia de ativação de 0,04 eV, indicando condutividade predominantemente eletrônica. A condutividade das composições 70-30 e 90-10 foram de  $7,22 \cdot 10^{-5}$  S/cm e  $5,05 \cdot 10^{-5}$  S/cm e suas energias de ativação de 0,52 eV e 0,51 eV, ambos resultados indicativos de condutividade predominantemente protônica. A célula apresentou condutividade de  $2,14 \cdot 10^{-3}$  S/cm a 800°C, valor comparável com trabalhos utilizando composições similares.

Palavras-chave: CaCOS, condutividade mista, BCZY-NiO, gradiente funcional.

## ABSTRACT

Fuel cells principle is the conversion of chemical energy into electrical energy. These cells have the advantage of being a clean energy source. There are various types of fuel cells, and the main differences between them are the electrolyte used and the operating temperature. Among these cells, there is the solid oxide fuel cell (SOFC), in which the electrolyte is produced by solid oxides. Fuel cells are composed by two porous electrodes, separated by a dense electrolyte. To produce electrolytes of SOFC, cerates and zirconates have been studied for their good protonic conductivity properties, especially when doped. For the electrode, the addition of nickel to other oxides is widely used to improve electrical conductivity. The metallic phase facilitates the reduction of fuel and creates a path for the  $H^+$  ion to the electrode-electrolyte boundary. One of the problems presented in the fuel cells production is the interface between the electrolyte and the electrodes, as due to different properties between the materials, tensions can cause detachment between them. One possible way to avoid this problem is to use of materials with a composition gradient. The gradual variation allows a better adhesion between the electrode and the electrolyte and can avoid, or at least mitigate, thermal expansion problems. In this work, the production, by the co-pressing process, of a half-fuel cell composed of a BCZY electrolyte ( $BaCe_{0.2}Zr_{0.7}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ ) and a BCZY-NiO electrode, with NiO added in the form of functional composition gradient was studied. Three layers of the BCZY-NiO electrode were made, with NiO amounts of 50, 30 and 10% by weight (compositions 50-50, 70-30 and 90-10, respectively). The initial composition was made with NiO, and after sintering, the sample was heated at  $900^{\circ}C$  for 6 hours, in a reducing atmosphere of 96% Ar and 4%  $H_2$ , to reduce of NiO to metallic nickel. The sintering temperature ( $1350^{\circ}C$ ) was determined after the physical characterization of the compositions individually. By X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy, the formation of metallic Ni and the increase in porosity were confirmed in the compositions 50-50 and 70-30. By SEM, it was possible to observe that the adhesion between the functional gradient layers was without detachment or cracks. Cells made without a functional gradient, with only the 50-50 layer and BCZY, showed numerous cracks after sintering, indicating the efficiency of the layers to maintain cell integrity. By impedance spectroscopy, the conductivity for the 50-50 composition was 0.1 S/cm and its activation energy 0.04 eV, indicating predominantly electronic conductivity. The conductivity of 70-30 and 90-10 compositions were  $7.22 \times 10^{-5}$  S/cm and  $5.05 \times 10^{-5}$  S/cm and their activation energies of 0.52 eV and 0.51 eV, both results indicating predominantly proton conductivity. The cell showed conductivity of  $2.14 \times 10^{-3}$  S/cm at  $800^{\circ}C$ , a value comparable to works using similar configurations of composition.

Key-words: SOFC, mixed conductivity, BCZY-NiO, functional gradient.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1	– Esquema genérico de célula a combustível.....	21
FIGURA 2	– Célula a combustível de óxido sólido.....	23
FIGURA 3	– Condutividade protônica na célula a combustível.....	28
FIGURA 4	– Fronteira de fase tripla (TPB).....	29
FIGURA 5	– Células tubular e planar .....	30
FIGURA 6	– Estrutura perovskita .....	31
FIGURA 7	– Mecanismo de Grotthuss .....	33
FIGURA 8	– Salto do próton na condução protônica .....	33
FIGURA 9	– Fluxograma de obtenção do BCZY .....	41
FIGURA 10	– Fluxograma das composições utilizadas na meia-célula .....	42
FIGURA 11	– Esquema das camadas na meia-célula .....	44
FIGURA 12	– Camadas do ânodo.....	53
FIGURA 13	– Interfaces entre as camadas do ânodo (a) composições 50-50 e 70-30 e (b) composições 70-30 e 90-10.....	54
FIGURA 14	– Camadas da meia-célula .....	55
FIGURA 15	– Interfaces entre as camadas da meia-célula (a) composição 50-50 e 70-30, (b) composição 70-30 e 90-10 e (c) composição 90-10 e BCZY.....	55
FIGURA 16	– Microestrutura composição 50-50.....	56
FIGURA 17	– Microestrutura composição 70-30.....	57
FIGURA 18	– Microestrutura composição 90-10.....	57
FIGURA 19	– Microestrutura composição BCZY .....	58
FIGURA 20	– Imagens de FEG da amostra 50-50 antes e depois da redução.....	63
FIGURA 21	– Imagens de FEG da composição 70-30 antes e depois da redução .....	64

FIGURA 22 – Imagens de FEG da composição 90-10 antes e depois da redução .....	64
FIGURA 23 – Região do EDS na meia-célula antes da redução .....	65
FIGURA 24 – Região do EDS na meia-célula depois da redução.....	66
FIGURA 25 – Imagens de FEG da meia-célula da camada 50-50 antes e depois da redução.....	67
FIGURA 26 – Imagens de FEG da meia-célula da camada 70-30 antes e depois da redução.....	68
FIGURA 27 – Imagens de FEG da meia-célula da camada 90-10 antes e depois da redução.....	68
FIGURA 28 – Imagens de FEG da meia-célula do eletrólito antes e depois da redução .....	69
FIGURA 29 – Regiões do EDS pontual das microestruturas das camadas 50-50 e 70-30 .....	69
FIGURA 30 – Camadas da meia-célula depois da redução .....	70
FIGURA 31 – Interfaces entre as camadas da meia-célula depois da redução .....	71
FIGURA 32 – Imagens de MEV da meia-célula 50-50 .....	72
FIGURA 33 – Imagens de MEV da interface na meia-célula 50-50 .....	72
FIGURA 34 – MEV das falhas na meia-célula 50-50 .....	73
FIGURA 35 – FEG comparativo da meia-célula 50-50 antes e depois da redução .....	74
FIGURA 36 – Circuito utilizado para ajuste das curvas de impedância .....	75

## LISTA DE EQUAÇÕES

EQUAÇÃO 1	– Notação de Kröger-Vink da decomposição do combustível hidrogênio.....	32
EQUAÇÃO 2	– Notação de Kröger-Vink da hidratação dos óxidos.....	32
EQUAÇÃO 3	– Outra notação de Kröger-Vink da hidratação dos óxidos .....	34
EQUAÇÃO 4	– Dopagem do cerato de bário com ítrio .....	35
EQUAÇÃO 5	– Cálculo de porosidade aparente.....	46
EQUAÇÃO 6	– Cálculo de densidade aparente .....	46
EQUAÇÃO 7	– Cálculo de retração linear.....	46
EQUAÇÃO 8	– Cálculo de resistividade elétrica .....	48
EQUAÇÃO 9	– Cálculo de condutividade elétrica .....	48

## LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1 – Difractogramas do BCZY após calcinação e após sinterização a 1350°C .....	49
GRÁFICO 2 – Difractogramas das composições de BCZY-NiO sinterizadas a 1350°C .....	50
GRÁFICO 3 – Difractogramas da composição 50-50 antes e depois da redução ....	59
GRÁFICO 4 – Difractogramas da composição 70-30 antes e depois da redução ....	60
GRÁFICO 5 – Difractogramas da composição 90-10 antes e depois da redução ....	61
GRÁFICO 6 – EDS em linha na meia-célula antes da redução .....	65
GRÁFICO 7 – EDS em linha na meia-célula depois da redução.....	66
GRÁFICO 8 – Condutividade durante a redução da composição 50-50 .....	76
GRÁFICO 9 – Condutividade durante a redução da composição 70-30 .....	76
GRÁFICO 10 – Condutividade durante a redução da composição 90-10 .....	77
GRÁFICO 11 – Nyquist da composição 50-50 durante a redução .....	78
GRÁFICO 12 – Nyquist da composição 50-50 de 900°C a 500°C .....	79
GRÁFICO 13 – Nyquist da composição 70-30 durante a redução .....	79
GRÁFICO 14 – Nyquist da composição 70-30 de 900°C a 500°C .....	80
GRÁFICO 15 – Nyquist da composição 90-10 durante a redução .....	81
GRÁFICO 16 – Nyquist da composição 90-10 de 900°C a 500°C .....	82
GRÁFICO 17 – Condutividade elétrica da composição 50-50.....	83
GRÁFICO 18 – Condutividade elétrica da composição 70-30.....	83
GRÁFICO 19 – Condutividade elétrica da composição 90-10.....	84
GRÁFICO 20 – Condutividade durante a redução da célula .....	85
GRÁFICO 21 – Comparativo da condutividade durante a redução das composições e da célula .....	86
GRÁFICO 22 – Nyquist da célula durante a redução.....	86



GRÁFICO 23 – Nyquist da célula de 900°C a 500°C.....	87
GRÁFICO 24 – Condutividade elétrica da célula .....	88
GRÁFICO 25 – Nyquist comparativo das composições e da célula a 900°C, depois da redução .....	89
GRÁFICO 26 – Comparativo da condutividade elétrica das composições e da célula .....	90

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1	– Tipos de células a combustível.....	22
TABELA 2	– Porosidade aparente (PA), densidade aparente (DA) e retração linear (RL) para as composições 50-50, 70-30, 90-10, BCZY-ZnO e BCZY em diferentes temperaturas de sinterização .....	51
TABELA 3	– Porosidade aparente (PA) e retração linear (RL) das amostras sinterizadas à 1350°C .....	52
TABELA 4	– EDS das composições 50-50, 70-30 e 90-10 antes e depois da redução .....	62
TABELA 5	– Variação da porosidade com a redução do NiO .....	63
TABELA 6	– EDS pontual das camadas 50-50 e 70-30 depois da redução.....	70

## LISTA DE ABREVIATURAS

CaCOS	célula a combustível de óxido sólido
CCMP	célula a combustível de membrana polimérica
CCA	célula a combustível alcalina
CCAF	célula a combustível de ácido fosfórico
CCCF	célula a combustível de carbonato fundido
Ni	níquel metálico
NiO	óxido de níquel
Ni-YSZ	matriz cerâmica de YSZ com partículas de Ni
YSZ	zircônia estabilizada com ítrio
GDC	céria dopada com gadolínia
BaCeO <sub>3</sub>	cerato de bário
BaZrO <sub>3</sub>	zirconato de bário
TPB	fronteira de fase tripla
BCZY	cerato e zirconato de bário dopado com ítrio
Ni-BCZY	matriz cerâmica de BCZY com segunda fase de Ni
MGF	Materiais com gradiente funcional
PVB	polivinil butiral
EIS	espectroscopia de impedância eletroquímica
DRX	difração de raios X
MEV/FEG	microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo
PA	porosidade aparente
RL	retração linear
EDS	espectroscopia de energia dispersiva de raios X
EIS	espectroscopia de impedância eletroquímica
E <sub>a</sub>	energia de ativação

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>19</b>
2.1	OBJETIVOS GERAIS .....	19
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	19
<b>3</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>20</b>
3.1	BREVE HISTÓRICO .....	20
3.2	CÉLULA A COMBUSTÍVEL .....	21
3.3	CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO .....	22
3.3.1	Eletrodos .....	24
3.3.1.1	Ânodo .....	24
3.3.1.2	Cátodo .....	26
3.3.2	Eletrólito .....	26
3.3.3	Funcionamento da CaCOS .....	28
3.3.4	Formato da Célula .....	29
3.4	PEROVSKITA .....	31
3.4.1	Condutividade Protônica nas Perovskitas .....	32
3.5	DOPAGEM .....	34
3.6	BCZY ( $\text{BaCe}_{(1-x-y)}\text{Zr}_{(x)}\text{Y}_{(y)}\text{O}_{(3-\delta)}$ ) .....	35
3.7	CERMETO BCZY-Ni .....	36
3.8	MATERIAIS COM GRADIENTE FUNCIONAL .....	37
3.9	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS) .....	39
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>41</b>
4.1	PREPARO DOS PÓS E AMOSTRAS .....	41
4.1.1	Obtenção de BCZY .....	41
4.1.2	Obtenção das Composições Utilizadas na Meia-célula .....	42
4.1.3	Conformação e Sinterização das Amostras .....	43
4.2	FABRICAÇÃO DA MEIA-CÉLULA .....	44
4.3	REDUÇÃO DO ÓXIDO DE NÍQUEL .....	45
4.4	CHARACTERIZAÇÕES .....	45
4.4.1	Caracterização das Composições .....	45

4.4.1.1	Difração de raios X (DRX).....	45
4.4.1.2	Porosidade aparente (PA) e densidade aparente (DA).....	45
4.4.1.3	Retração linear (RL).....	46
4.4.1.4	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV/FEG) com espectroscopia de energia dispersiva por raios X (EDS).....	47
4.4.2	Caracterizações da Meia-célula.....	47
4.4.2.1	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV/FEG) com espectroscopia de energia dispersiva por raios X (EDS).....	47
4.4.2.2	Espectroscopia de impedância (EIS).....	48
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>49</b>
5.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) DOS PÓS PRODUZIDOS E AMOSTRAS SINTERIZADAS.....	49
5.2	POROSIDADE APARENTE, DENSIDADE APARENTE E RETRAÇÃO LINEAR.....	51
5.3	MICROESTRUTURAS DA MEIA-CÉLULA.....	53
5.3.1	Camadas e Interfaces no Ânodo.....	53
5.3.2	Camadas e Interfaces da Meia-célula.....	54
5.3.3	Microestrutura das Composições na Meia-célula.....	56
5.4	REDUÇÃO DO NiO.....	58
5.4.1	DRX das Composições Reduzidas.....	59
5.4.2	Comparativo de EDS das Composições Antes e Depois da Redução.....	62
5.4.3	Variação da Porosidade e Microestrutura das Composições Antes e Depois da Redução.....	62
5.4.4	Comparativo de EDS da Meia-célula Antes e Depois da Redução.....	65
5.4.5	Variações na Meia-célula Após a Redução.....	66
5.5	COMPARATIVO COM MEIA-CÉLULA SEM GRADIENTE FUNCIONAL.....	71
5.5.1	Microestrutura da Meia-célula 50-50.....	71
5.5.2	Microestrutura da Meia-célula 50-50 Após Redução.....	73
5.6	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA.....	74
5.6.1	EIS das Composições Individuais.....	76
5.6.2	EIS da Célula.....	84
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>91</b>

<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>93</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>94</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Há algum tempo vem surgindo um movimento de conscientização ambiental, no qual uma parte da população, empresas e governos tem revisto suas práticas e buscado alternativas para viver e produzir de forma mais amigável com o meio ambiente.

Com isso, houve um aumento na procura de fontes de energias ditas “limpas”, que geram um menor impacto ambiental, desenvolvendo-se assim as energias solar e eólica, por exemplo, assim como as células a combustível.

A célula a combustível utiliza o princípio de conversão de energia química em energia elétrica, algo já conhecido em pilhas e baterias amplamente utilizadas no dia a dia. Porém, como se trata de um sistema aberto, os elementos para as reações químicas são alimentados na célula externamente. Logo, se seus componentes mantiverem a integridade e o bom funcionamento, e a alimentação fluir constantemente, a célula se torna uma fonte “infinita” de energia.

O apelo das células a combustível vem do tamanho reduzido de suas plantas (se comparadas com uma hidrelétrica) e da independência de fenômenos naturais inconstantes (como vento ou incidência solar). A célula a combustível pode apresentar diversos tamanhos e ser adaptada para diversas aplicações, devido ao seu princípio de funcionamento similar ao de pilhas e baterias.

Além dos benefícios citados anteriormente, uma característica que torna a célula a combustível uma fonte de energia tão ambientalmente favorável é que se obtêm água como produto de suas reações, ou seja, a célula a combustível não polui durante seu funcionamento e ainda libera água ao final de suas reações.

As células a combustível são formadas por dois eletrodos porosos (cátodo e ânodo), separados por um eletrólito denso. Existem diversos tipos de células a combustível, sendo que as principais diferenças entre elas são o eletrólito utilizado e a temperatura de operação. Dentre essas células, tem-se a célula a combustível de óxido sólido (CaCOS), na qual o eletrólito é composto por óxidos sólidos.

Para a produção dos eletrólitos das CaCOS, os ceratos (perovskitas à base de cério) e zirconatos (perovskitas à base de zircônio) vêm sendo estudados por apresentarem boas propriedades de condutividade protônica, especialmente quando dopados. O  $\text{BaCeO}_3$  apresenta boa condutividade, mas é instável em atmosferas úmidas ou com presença de  $\text{CO}_2$ , dificultando sua utilização em células a combustível.

Já o  $\text{BaZrO}_3$  é mais estável, porém sua alta resistividade de contorno de grão acaba diminuindo sua condutividade. Assim, visando obter um material com melhores propriedades, surgiram estudos sobre uma solução sólida entre  $\text{BaCeO}_3$  e  $\text{BaZrO}_3$ , dopada com ítrio (BCZY).

Para o ânodo, a adição de níquel a outros óxidos e perovskitas é muito utilizada, visando a melhoria da condutividade elétrica. A fase metálica atua facilitando a redução do combustível e trazendo condutividade mista eletrônica-protônica para a célula.

Um dos problemas apresentados na produção das células a combustível é a interface entre o eletrólito e os eletrodos, pois, devido às diferentes propriedades entre os materiais, podem surgir tensões que provocam o descolamento entre eles. Uma das formas de se evitar esses problemas é a utilização de materiais com gradiente de composição. A variação gradual permite uma melhor adesão entre o eletrodo e o eletrólito e pode evitar, ou ao menos amenizar, problemas de expansão térmica. Tanto adesão quanto expansão térmica são tópicos muito importantes para o bom desempenho da célula e o aumento de sua vida útil.

Assim, neste trabalho foi estudada a produção de uma meia-célula a combustível composta por um eletrólito de BCZY ( $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ), e um ânodo de BCZY-Ni, sendo o Ni adicionado na forma de gradiente funcional de composição.



## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVOS GERAIS

Esse projeto teve como objetivo produzir uma meia-célula a combustível composta por um eletrólito de BCZY ( $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ), e um ânodo de BCZY-Ni, sendo o Ni adicionado na forma de gradiente funcional. Analisar as propriedades eletroquímicas desta célula, sua estrutura, adesão e a eficiência da utilização de gradiente funcional na melhoria geral de suas propriedades.

### 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar os pós de BCZY por mistura de óxidos.
- Produzir as diferentes composições de BCZY-NiO, variando a quantidade de níquel entre 10 e 50% em peso.
- Caracterizar química, física e microestruturalmente todas as composições produzidas.
- Determinar a condutividade elétrica de cada composição.
- Construir a meia-célula a partir das composições produzidas, criando um gradiente de composição.
- Caracterizar a meia-célula microestruturalmente para verificar a adesão entre as camadas.
- Determinar a condutividade elétrica da meia-célula.

### 3 REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 BREVE HISTÓRICO

As primeiras pesquisas e ideias que levariam ao desenvolvimento da célula a combustível se iniciaram com o grupo de pesquisa de Nernst em 1897. Eles sugeriram que um eletrólito sólido poderia se tornar condutor elétrico em alta temperatura, estudando mistura de óxidos com alta condutividade em alta temperatura. Esse eletrólito sólido gerava luz, que poderia ser mantida pela passagem de uma corrente elétrica. Seguindo essa lógica foi criada a lâmpada de Nernst, uma célula a gás com eletrólito sólido.<sup>1-3</sup>

Em 1905 o grupo de pesquisa de Haber estudou uma célula a gás com eletrólito sólido galvânico. Em 1937 Baur e Preis utilizaram a zircônia em uma célula a combustível pela primeira vez e, a partir disso, expandiram-se as pesquisas para outras cerâmicas nesta aplicação.<sup>1</sup>

Em 1943, Wagner identificou que a geração de luz do eletrólito sólido da lâmpada de Nernst se dava pela existência de vacâncias de ânions formadas durante a mistura de óxidos. Isso acabou fortalecendo as pesquisas sobre células a combustível de óxido sólido (CaCO<sub>3</sub>). Em 1951 Hund comprovou, em laboratório, que Wagner estava certo sobre as vacâncias de íons oxigênio.<sup>1</sup>

A partir de 1950, diversos grupos desenvolveram pesquisas sobre combinações de óxidos e técnicas para fabricação de eletrólitos sólidos. Em 1958 já havia resultados promissores o suficiente para projetar aplicações para as células a combustível.<sup>1-3</sup>

Entre os anos de 1961 e 1962, algumas empresas deram entrada em patentes de “pilhas” contendo várias células a combustível interconectadas. Com o interesse em energia sustentável crescendo, aumentaram também as pesquisas visando entender os processos envolvidos na célula e encontrar novos materiais a serem empregados na sua fabricação, tudo com o intuito de melhorar cada vez mais a eficiência e diminuir o custo da célula a combustível.<sup>1-3</sup>

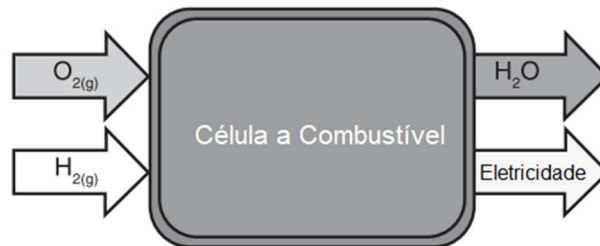
Em 1981, Iwahara descobriu a condutividade protônica em óxidos dopados submetidos a altas temperaturas (mais precisamente no SrCeO<sub>3</sub>). Essa descoberta levou a estudos que expandiram os óxidos com essa característica de condutividade, surgindo o interesse em condutividade protônica para eletrólitos de células a

combustível. Esses óxidos de condutividade protônica, especialmente os de estrutura perovskita, ainda são amplamente estudados na atualidade.<sup>2</sup>

### 3.2 CÉLULA A COMBUSTÍVEL

A célula a combustível tem como princípio básico a conversão de energia química em energia elétrica. A figura a seguir representa uma célula genérica.<sup>3</sup>

FIGURA 1 – Esquema genérico de célula a combustível



FONTE: Adaptada de O'HAYRE, R. *et. al.* **Fuel Cell Fundamentals**. 3ª ed. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2016.

Na figura 1 há uma representação de uma célula sendo alimentada por oxigênio (gás oxidante) e hidrogênio (combustível). A energia química é gerada através da reação entre o combustível e o oxidante, onde ambos alimentam a célula e reagem no seu interior, gerando produto (nesse caso água) e energia elétrica.<sup>1,3-6</sup>

A célula a combustível tem as vantagens de ser uma fonte de energia com rendimento alto, não necessita de um espaço amplo para seu funcionamento e, seu ponto mais forte, é uma fonte de energia mais limpa (considerando que seu produto é água). Porém seu combustível mais utilizado, o hidrogênio, é obtido majoritariamente através do método de reforma a vapor. De maneira resumida, utiliza-se hidrocarbonetos com o metano e, por um processo de aquecimento e adição de vapor d'água, desencadeia uma série de reações químicas, tendo como produto final dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e hidrogênio (H<sub>2</sub>). Esse é um processo barato e eficiente, mas muito poluente.<sup>7,8</sup>

Atualmente estão em andamento diversas pesquisas voltadas para o desenvolvimento de métodos mais "limpos" de obtenção de hidrogênio, tornando a célula a combustível um gerador de energia ainda mais atraente do ponto de vista ambiental.<sup>7,8</sup>

As aplicações da célula variam desde abastecimento de indústrias e residências até fonte de energia para carros e dispositivos eletrônicos portáteis

(notebooks e celulares). Recentemente, com o surgimento da pandemia de COVID-19, hospitais provisórios na Califórnia fizeram uso de células a combustível como fonte de energia. Isso demonstra a versatilidade e a importância das células como fontes de energia para o futuro.<sup>9,10</sup>

Existem diversos tipos de células a combustível, entre as principais: célula a combustível de eletrólito polimérico ou de membrana polimérica (CCMP), célula a combustível alcalina (CCA), célula a combustível de ácido fosfórico (CCAF), célula a combustível de carbonato fundido (CCCF), célula a combustível de óxido sólido (CaCOS). Além dessas, têm surgido cada vez mais tipos de células, visando aprimorar modelos anteriores ou permitir novas aplicações. A seguir se apresenta a tabela 1 com esses principais tipos de células e algumas de suas diferenças.<sup>3,5</sup>

TABELA 1 – Tipos de células a combustível

	<b>CCMP</b>	<b>CCA</b>	<b>CCAF</b>	<b>CCCF</b>	<b>CaCOS</b>
<b>Eletrólito</b>	Membrana polimérica hidratada para troca iônica	Hidróxido de potássio (KOH) móvel ou imóvel em matriz de amianto	Ácido fosfórico (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) líquido imóvel em carbeto de silício (SiC)	Carbonato fundido imóvel em aluminato de lítio (LiAlO <sub>2</sub> )	Óxidos (muitas vezes perovskitas)
<b>Portador de Carga</b>	H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup> /H <sup>+</sup>
<b>Temperatura de Operação</b>	40 – 80°C	60 – 220°C	200°C	650°C	600 – 1000°C

FONTE: LARMINIE, J.; DICKS, A. **Fuel Cell Systems Explained**. 2ª ed. UK: John Wiley & Sons, 2003.

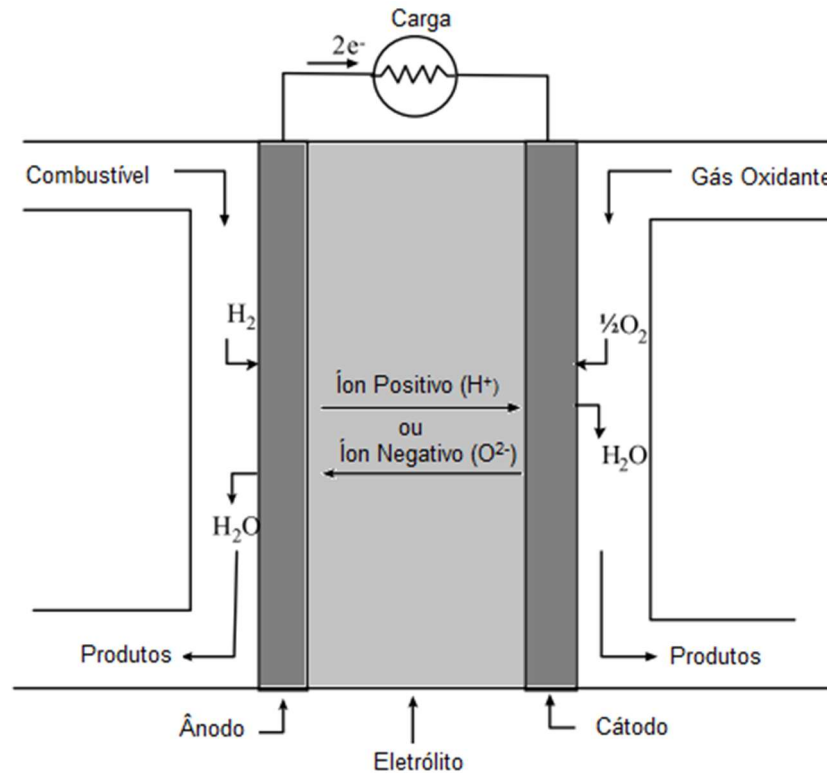
Na tabela 1, nota-se que as principais diferenças entre as células são o eletrólito utilizado e a temperatura de operação. Essas são características que direcionam ou restringem a aplicação da célula.<sup>4,6</sup>

### 3.3 CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

A CaCOS, como o nome sugere, tem como matéria-prima principal óxidos sólidos. Sua estrutura é formada por dois eletrodos porosos, separados por um eletrólito denso. Para passagem dos elétrons, os eletrodos são conectados por um circuito elétrico. A alimentação do gás oxidante e do combustível leva a reações químicas e geração de energia elétrica.<sup>3-5</sup>

A figura 2 representa uma CaCOS e as reações que ocorrem na mesma.

FIGURA 2 – Célula a combustível de óxido sólido



FONTE: Adaptada de LARMINIE, J.; DICKS, A. **Fuel Cell Systems Explained**. 2ª ed. UK: John Wiley & Sons, 2003.

Como visto na figura 2, no interior do eletrólito há a passagem de íons positivos ou negativos, dependendo da forma de condutividade da célula. A célula pode apresentar sua condutividade de forma iônica ou protônica. De maneira geral, os produtos finais serão os mesmos, mudando apenas o caminho da reação. Para a condutividade iônica, ocorrerá dissociação do gás oxidante, sendo seus íons (carga negativa) a percorrerem o eletrólito para reagir com o combustível na interface eletrólito/ânodo e o produto final fica na superfície do ânodo. Para a condutividade protônica ocorrerá a dissociação do combustível e seus íons (carga positiva) irão percorrer o eletrólito para reagir com o gás oxidante na interface eletrólito/cátodo e o produto final fica na superfície do cátodo. A forma de condutividade é determinada pelo material do eletrólito e a temperatura de operação.<sup>11,12</sup>

Tendo uma representação da célula na figura 2, os tópicos a seguir irão descrever os dois eletrodos (ânodo e cátodo) e o eletrólito, suas características, funções, diferenças e principais materiais utilizados na fabricação.<sup>11-13</sup>

### 3.3.1 Eletrodos

O eletrodo é a parte da célula que fica em contato direto com o gás alimentado. Sua função é permitir a absorção, dissociação e reações da célula. Tendo em vista essa função, uma característica fundamental do eletrodo é a porosidade, que permite a absorção e transporte do gás pelo eletrodo. Outras características são a compatibilidade e boa adesão tanto com os outros componentes da célula quanto com possíveis segundas fases, alta atividade catalítica (para as reações eletroquímicas) e alta condutividade elétrica e iônica.<sup>12,13</sup>

Na célula existem dois eletrodos diferentes, ânodo e cátodo. Ambos devem apresentar porosidade e condutividade elétrica, porém existem algumas diferenças entre eles. O ânodo é alimentado com combustível e cátodo é alimentado com gás oxidante. Como sua função é absorver e dissociar as moléculas de gás oxidante ou combustível, é muito importante que o composto dos eletrodos apresente vacâncias de oxigênio, ou seja, “espaços” para que as moléculas se dissociem e caminhem pela estrutura.<sup>14,15</sup>

No ânodo ocorrerá a oxidação do combustível e no cátodo ocorrerá a redução do gás oxidante. No contato entre eletrodo e eletrólito também há a reação para formação dos produtos, que caminham pelo eletrodo até ficarem adsorvidos em sua superfície. Dependendo do tipo de condutividade da célula isso ocorrerá no ânodo ou no cátodo.<sup>14-15</sup>

Como já dito, os componentes da CaCOS são fabricados com óxidos sólidos. Considerando que ânodo e cátodo apresentam funções diferentes na célula, é justo presumir que os materiais utilizados para cada um sejam diferentes. Também é relevante destacar a importância da temperatura de operação de célula na escolha do material, já que alguns materiais têm seus desempenhos atrelados a temperatura, seja ela alta ou intermediária.<sup>14,16-19</sup>

#### 3.3.1.1 Ânodo

Um dos primeiros materiais a ser utilizado como ânodo foi o cermeto de níquel–zircônia estabilizada com ítria (Ni-YSZ). O níquel foi reconhecido por aumentar a atividade eletroquímica em reações de oxidação do hidrogênio (elemento muito

utilizado como combustível das CaCO<sub>3</sub> e tem um coeficiente de expansão térmica similar ao da YSZ). Para a fabricação desse ânodo, normalmente se utiliza óxido de níquel (NiO), que deve ser reduzido para níquel metálico (Ni). Porém, durante a operação há uma tendência de coalescência entre as partículas de Ni que, quando a célula estiver fora de operação terá a tendência a oxidar para NiO. Se o Ni estiver aglomerado, quando ocorrer a volta para NiO a matriz de YSZ não suportará a variação de volume e haverá formação de trincas e descolamento.<sup>14,16,17,19,20</sup>

Em busca de soluções para o problema do Ni-YSZ, surgiram estudos sobre outros materiais para esta aplicação, entre eles as perovskitas, cuja estrutura e propriedades específicas serão descritas no tópico 3.4 do presente trabalho.<sup>14</sup>

Com o estudo das perovskitas observou-se que havia uma melhora em seu desempenho após o processo de dopagem, já que os defeitos formados no material dopado são importantes para o processo de condutividade. Uma perovskita que chamou a atenção foi a cromita de lantânio (LaCrO<sub>3</sub>) e uma de suas variações, a manganita-cromita de lantânio dopada com estrôncio (LSCM), apresentou performance similar ao Ni-YSZ e é muito utilizada como ânodo para CaCO<sub>3</sub>, apesar de sua instabilidade a algumas impurezas presentes nos combustíveis.<sup>14,20</sup>

Os materiais a base de cério também se mostraram excelentes para uma boa condutividade em ânodos, especialmente na forma de ceratos. A dopagem com ítrio (Y<sup>3+</sup>) ou gadolínio (Gd<sup>3+</sup>), por exemplo, ajuda a controlar a instabilidade volumétrica causada pela redução de Ce<sup>4+</sup> para Ce<sup>3+</sup> quando o ânodo é exposto ao combustível (atmosfera oxidante).<sup>14,16-18,20</sup>

Os materiais à base de titanato de estrôncio (SrTiO<sub>3</sub>) têm se mostrado promissores, especialmente pela distorção que o titânio causa na estrutura ao reduzir de Ti<sup>4+</sup> para Ti<sup>3+</sup>, de maneira similar à que ocorre com o cério.<sup>14,16,19</sup>

Recentemente A. U. Chavan e colaboradores<sup>21</sup> estudaram as propriedades de níquel com céria dopada com gadolínia (Ni-GDC). Esse composto é ideal para o ânodo já que a GDC apresenta uma condutividade iônica mais alta que YSZ, por exemplo, além de apresentar condutividade eletrônica em atmosfera redutora (combustível).<sup>21</sup>

A adição de níquel a outros óxidos e perovskitas é muito utilizada, visando melhoria na condutividade para aplicação como ânodo.<sup>14,16,20</sup> O. Korjus e colaboradores,<sup>22</sup> por exemplo, estudaram a dopagem de Ni em La<sub>0,25</sub>Sr<sub>0,25</sub>Ca<sub>0,4</sub>TiO<sub>3-δ</sub> para aplicação em ânodos.

### 3.3.1.2 Cátodo

No cátodo foram inicialmente utilizados metais nobres como platina (Pt) ou paládio (Pd). Apesar de apresentarem bons resultados em altas temperaturas, havia perda de potência em temperaturas mais baixas e degradação ao longo do tempo de uso. Considerando isso e o alto custo dos metais nobres, buscaram-se materiais com menor custo e que apresentassem boas propriedades em temperaturas mais baixas já que temperaturas altas, apesar de muitas vezes representarem maior produtividade, também resultam em maior custo e menor vida útil dos componentes.<sup>23</sup>

Assim como nos ânodos, surgiram estudos sobre aplicação de perovskitas nos cátodos. Por terem condução mista (iônica e eletrônica) materiais como a cobaltita de lantânio ( $\text{LaCoO}_3$ ) e a ferrita de lantânio ( $\text{LaFeO}_3$ ) são muito utilizados como cátodos. Já as perovskitas à base de manganês, como a manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM), são muito utilizadas como cátodo para células com alta temperatura de operação.<sup>20,24</sup>

Porém, as perovskitas mais presentes nos cátodos são aquelas com lantânio (La) e estrôncio (Sr). A cromita de lantânio dopada com estrôncio (LSC) é muito utilizada para célula com temperatura de operação intermediária. Também pode-se dopar a LSC com ferro (LSCF) para minimizar problemas de expansão térmica, efeito extremamente prejudicial em cerâmicas, já que pode levar a formação de trincas e até mesmo fratura do material.<sup>23</sup>

Recentemente, Xianglin Liu e colaboradores<sup>25</sup> desenvolveram estudos sobre a aplicação de perovskitas duplas, como  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  dopada com Ca, como um bom cátodo para células com temperatura de operação intermediária. Já Hongxia Gu e colaboradores<sup>26</sup> apresentaram  $\text{SrCo}_{0,8}\text{Ti}_{0,1}\text{Ta}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  como um cátodo com bom desempenho em células iônicas e protônicas em temperaturas intermediárias, além de boa vida útil.

### 3.3.2 Eletrólito

O eletrólito é a parte da célula que fica entre os eletrodos. É por ele que passarão os íons positivos ou negativos provenientes das reações de oxidação e redução, além de funcionar como um isolante elétrico entre os eletrodos, forçando o



elétron gerado na oxidação do combustível a passar pelo circuito elétrico externo, gerando assim energia elétrica.<sup>11,12,27</sup>

O eletrólito deve ser denso e estável tanto à oxidação quanto à redução. Também deve ter alta condutividade iônica e baixa condutividade eletrônica na temperatura de operação da célula, permitindo somente a passagem de íons. Como demonstrado na figura 2, esses íons podem ser positivos, vindo do combustível, ou negativos, vindo do gás oxidante e representam condutividade protônica e iônica, respectivamente.<sup>11,12,27</sup>

Alguns dos principais materiais para os eletrólitos são a YSZ e a GDC ou céria dopada com estrôncio (SDC). Como já citado, os compostos à base de cério apresentam condutividade eletrônica em atmosfera redutora, o que não é desejado no eletrólito, já que uma de suas funções é isolar os eletrodos, fazendo com que os elétrons passem do ânodo para o cátodo através do circuito externo.<sup>6,20</sup>

Outros materiais muito utilizados são as perovskitas dopadas pois a dopagem cria defeitos mantendo a estabilidade geométrica, o que favorece a condutividade dos íons. Os materiais são diferentes para condutividade iônica e protônica.<sup>20</sup>

Para a condutividade iônica, alguns dos materiais mais utilizados são o galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio (LSGM) e o titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ).<sup>28</sup>

Para a condutividade protônica são usados o cerato de estrôncio ( $\text{SrCeO}_3$ ), o cerato de bário ( $\text{BaCeO}_3$ ) e o zirconato de bário ( $\text{BaZrO}_3$ ), dopados com cátions trivalentes como ítrio ( $\text{Y}^{3+}$ ), gadolínio ( $\text{Gd}^{3+}$ ) ou nióbio ( $\text{Nb}^{3+}$ ). Devido à instabilidade desses ceratos em atmosferas contendo  $\text{CO}_2$ , iniciaram-se pesquisas com o zirconato de bário dopado com ítrio (BZY).<sup>6,28,29</sup>

Dentre o  $\text{BaCeO}_3$  e o  $\text{BaZrO}_3$ , há estudos substituindo tanto Ce quanto Zr por outros elementos e também variando os dopantes utilizados (o dopante mais comum para ambos é o  $\text{Y}^{3+}$ ).<sup>6,28</sup>

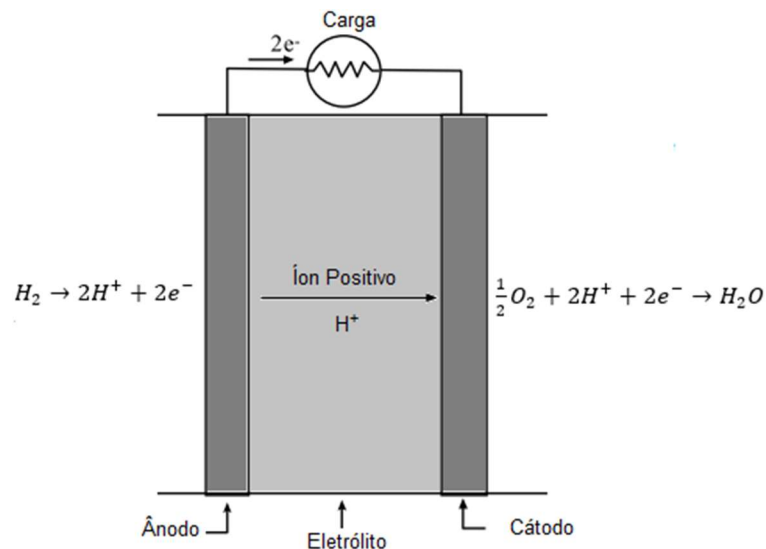
Além do estudo de novos materiais para aplicação em CaCOS, também se estudam diferentes técnicas de fabricação com materiais já conhecidos. Recentemente A. Magrasó e colaboradores,<sup>30</sup> por exemplo, apresentaram resultados promissores desenvolvendo um eletrólito de  $\text{BaZrO}_3$  dopado com ítrio na forma de filme fino.

### 3.3.3 Funcionamento da CaCOS

Como apresentado em tópicos anteriores, a CaCOS pode apresentar tanto condutividade iônica quanto protônica. A CaCOS de condutividade protônica apresenta uma vantagem em relação à iônica, que é o local do produto final: na iônica o produto fica na superfície do ânodo e na protônica fica na superfície do cátodo. Considerando que o produto seja água, um acúmulo desse vapor na superfície do ânodo pode diminuir a voltagem da célula, atrapalhar a alimentação de combustível (normalmente hidrogênio) e ainda diluí-lo. Na superfície do cátodo há uma facilidade de esse vapor d'água ser absorvido pela atmosfera de gás oxidante (normalmente o próprio ar), mantendo assim a produtividade normal da célula.<sup>12</sup>

O funcionamento da CaCOS por condutividade protônica, utilizando como combustível o hidrogênio e como gás oxidante o próprio ar, ocorre segundo o esquema da figura 3.<sup>4,12</sup>

FIGURA 3 – Condutividade protônica na célula a combustível



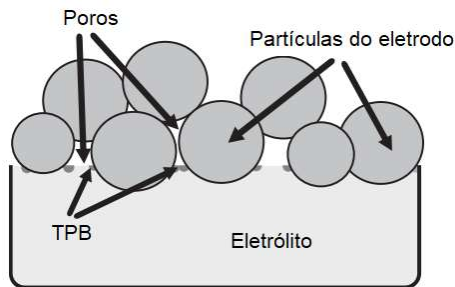
FONTE: Adaptada de LARMINIE, J.; DICKS, A. **Fuel Cell Systems Explained**. 2ª ed. UK: John Wiley & Sons, 2003.

Na figura 3 há a representação das reações que ocorrem nos eletrodos. No ânodo ocorre a dissociação do hidrogênio, gerando íons  $H^+$  e elétrons. Esses íons de hidrogênio passam através do eletrólito, chegando na interface eletrólito/cátodo. Já no cátodo, o oxigênio se dissocia em sua superfície e metade dele caminha até atingir a interface com o eletrólito, onde se liga aos íons de hidrogênio, tendo como produto final a água. O fato de o produto desta reação ser água é um ponto ambiental muito forte da célula a combustível.<sup>3,4</sup>

A função do eletrólito é evitar qualquer contato entre ânodo e cátodo, para que os elétrons gerados no ânodo tenham que passar para o cátodo através do circuito externo, gerando assim uma corrente elétrica.<sup>3,4</sup>

Para a condutividade da CaCOS, a fronteira de fase tripla (TPB) é muito importante e está representada na figura 4.<sup>6,9</sup>

FIGURA 4 – Fronteira de fase tripla (TPB)



FONTE: Adaptada de BEHLING, N. H. **Fuel Cells: Current Technology Challenges and Future Research Needs**. 1ª ed. UK: Elsevier, 2013.

Na figura 4, a TPB é a região de contato entre o eletrodo, o eletrólito e o gás (transportado através dos poros). Essa região é importante pois as reações da CaCOS, tanto do ânodo quanto do cátodo, ocorrem na região de união entre eletrodo e eletrólito, mais precisamente na região de TPB.<sup>6,9,31</sup>

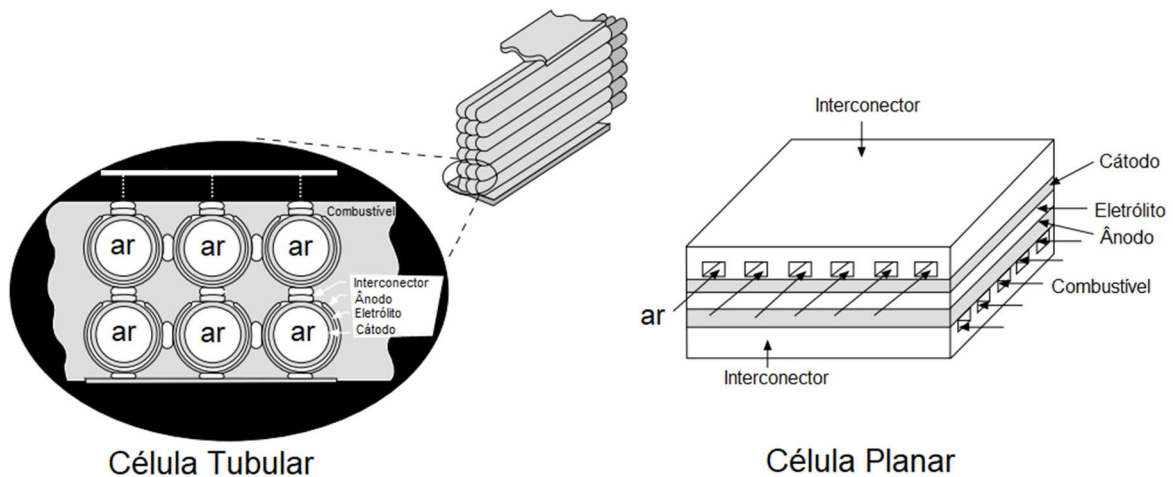
Por esse fator, e pela necessidade de difusão dos gases, é essencial que haja uma rede de porosidade nos eletrodos.<sup>6,9</sup>

Quando se fala na condutividade da célula, também existem as CaCOS de condutividade mista, aonde o ânodo apresenta condutividade protônica e eletrônica. Normalmente para se obter a condutividade mista é adicionada uma outra fase no material principal, que será responsável pela parte eletrônica da condutividade, além de auxiliar a condutividade protônica do material. Essa adição de fase será abordada no tópico 3.7 do trabalho.<sup>17,28</sup>

### 3.3.4 Formato da Célula

Para as CaCOS, a célula pode ser planar ou tubular, sendo a tubular um formato incomum em outras células. Em ambos os casos a estrutura é em camadas, com eletrodos porosos no exterior e um eletrólito denso entre eles. As condições de aplicação da célula são importantes para decidir seu formato. Na figura 5 há um esquema simples das duas células.<sup>4,5,9</sup>

FIGURA 5 – Células tubular e planar



FONTE: Adaptada de HUANG, K.; GOODENOUGH, J. B. **Solid Oxide Fuel Cell Technology: Principles, Performance and Operations**. 1ª ed. UK: Woodhead Publishing, 2009.

Na figura 5 observa-se as diferenças de formato entre as células tubular e planar. Quando se considera a união de várias células para geração de energia, a célula tubular apresenta facilidade de vedação em relação à planar, sendo essa uma de suas grandes vantagens. As principais desvantagens desse formato são a potência volumétrica mais baixa e o caminho de corrente maior.<sup>4,5,9</sup>

A célula planar apresenta algumas subdivisões de acordo com o seu processo de construção: suportada por eletrólito, cátodo ou ânodo.<sup>4,9</sup>

As células suportadas por eletrólito foram as primeiras células, já que o eletrólito foi o primeiro componente de célula a ser amplamente estudado. Nessas células o eletrólito era mais espesso que os eletrodos, causando um aumento na resistência e, conseqüentemente, na temperatura de operação.<sup>4</sup>

As células suportadas por cátodo tinham eletrólitos mais finos, mas durante sua fabricação era necessário atingir um equilíbrio na sinterização para que o cátodo mantivesse a porosidade necessária enquanto o eletrólito era densificado.<sup>4</sup>

As células suportadas por ânodo foram um avanço em relação às suportadas por cátodo, já que seu eletrólito era mais fino e, conseqüentemente, seu potencial era maior.<sup>4</sup>

Uma única célula gera uma quantidade muito baixa de energia, então para gerar energia significativa são unidas diversas células, formando uma “pilha”. Voltando à figura 5, há outros componentes necessários para o funcionamento da célula. Nesse sistema há os interconectores, o selante (caso necessário) e as camadas onde os gases serão inseridos para alimentar a célula. É importante, por exemplo, que os

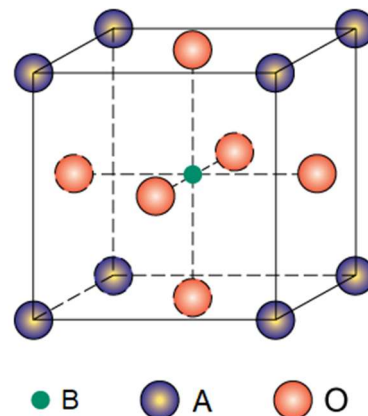
eletrodos estejam conectados entre si externamente, mas que os gases que alimentam cada um sejam totalmente isolados.<sup>4,5,9</sup>

### 3.4 PEROVSKITA

Os óxidos podem apresentar diversas estruturas cristalinas de acordo com sua fórmula química e diferença de tamanho entre cátion e ânion, já que a estrutura é definida pelas forças atrativas e repulsivas presentes no cristal. Os óxidos podem ser simples (compostos por apenas um tipo de cátion) ou complexos (compostos por dois ou mais cátions diferentes).<sup>32,33</sup>

Um exemplo de estrutura de óxido complexo são as perovskitas. A perovskita do tipo  $ABO_3$  apresenta metais diferentes para os cátions A (raio maior, normalmente uma terra rara) e B (raio menor, normalmente um metal de transição). A figura 6 apresenta a estrutura da perovskita.<sup>32-35</sup>

FIGURA 6 – Estrutura perovskita



FONTE: Adaptada de CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 8ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

A estrutura formada, como demonstrado na figura 6, é derivada da estrutura cúbica de face centrada (CFC), onde: A ocupa os vértices do cubo, O ocupa o centro das faces e B ocupa o centro do cubo (interstício octaedral da CFC). Os cátions A e B estão isolados entre si por íons oxigênio.<sup>32-35</sup>

Na área de células a combustível, as perovskitas de ceratos e zirconatos são muito estudadas para aplicação em eletrólitos, devido a sua boa condutividade protônica.<sup>34,36-38</sup> Ceratos e zirconatos de metais alcalinos terrosos, como  $BaCeO_3$  e  $BaZrO_3$ , são ótimos exemplos de óxidos tipo perovskita que apresentam

condutividade protônica quando dopados, processo que será explicado em um tópico específico.<sup>31,34</sup>

### 3.4.1 Condutividade Protônica nas Perovskitas

As perovskitas são estruturas que podem ser tanto isolantes quanto condutoras protônicas, dependendo de sua composição, defeitos presentes e condições de utilização (como alta temperatura, por exemplo).<sup>12,34</sup>

Os prótons conduzidos não são parte do material, eles provêm da redução do combustível hidrogênio e na decomposição de vapor d'água pelo processo de hidratação dos óxidos. Ambos os casos podem ser descritos pelas seguintes notações Kröger-Vink e reações de defeitos:<sup>12,34</sup>



A equação 1 acontece com o combustível hidrogênio, aonde ele se decompõe em dois prótons  $H^+$ , que se ligam aos oxigênios da estrutura e formam duas hidroxilas.<sup>12,34</sup>

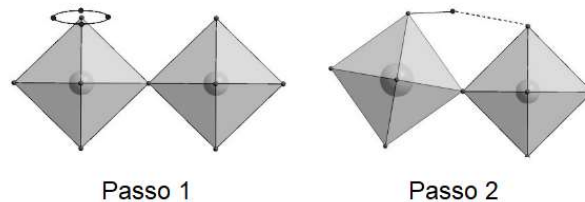
A equação 2 acontece com o vapor d'água. O oxigênio presente na água ocupa uma vacância de oxigênio da estrutura e se mantém ligado a um de seus hidrogênios, enquanto o outro irá se ligar a um oxigênio já presente na estrutura, gerando assim duas hidroxilas.<sup>12,31,34</sup>

A hidratação dos óxidos necessita de defeitos pontuais, como as vacâncias de oxigênio, formadas pela adição de dopantes. Outro fator importante para a hidratação dos óxidos é que os oxigênios restantes na estrutura devem apresentar pH básico para formação de ligações mais fortes com hidrogênio. Se o pH for mais ácido, podem ocorrer formações de outros compostos, atrapalhando a condução protônica. Os processos de dopagem e formação das vacâncias de oxigênio serão detalhados no tópico 3.5.<sup>12,34</sup>

Em ambos os casos serão formados íons de hidrogênio, que podem caminhar sozinhos pelo material de forma a ocorrer a condução protônica. Esse transporte de prótons pelo material pode seguir alguns processos diferentes, sendo mais comum para sólidos, em temperaturas acima de  $300^\circ\text{C}$ , o mecanismo de Grotthuss.<sup>31,34-36</sup>

Também conhecido como mecanismo do próton livre, no mecanismo de Grotthuss, o próton caminha através de formação e quebra de ligações com os oxigênios da estrutura. Esse mecanismo consiste em dois passos principais, descritos na figura 7.<sup>12,34</sup>

FIGURA 7 – Mecanismo de Grotthuss



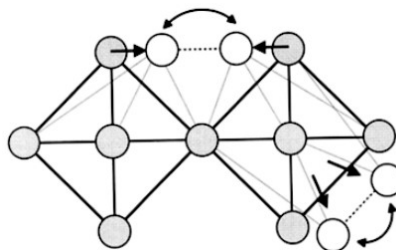
FONTE: Adaptada de MARRONY, M. **Proton-Conducting Ceramics: From Fundamentals to Applied Research**. 1ª ed. USA: Taylor & Francis Group, 2016.

No passo 1, de acordo com a figura 7, o próton irá se reorientar no oxigênio, orbitando até que esteja próximo a outro oxigênio. Quando a aproximação é suficiente para superar a energia de ativação necessária, o próton pula para o oxigênio vizinho, onde irá repetir o mecanismo de reorientação e pulo. O pulo do próton é observado no passo 2.<sup>12,34</sup>

Para que o mecanismo de Grotthuss ocorra é fundamental que a ligação hidrogênio-oxigênio seja fraca o suficiente para ser rompida, mas também é necessário que a distância entre os oxigênios seja próxima o suficiente para permitir o salto do próton.<sup>31,34</sup>

Para aproximar os oxigênios e proporcionar as condições ideais para o salto podem ocorrer distorções na estrutura do octaedro de oxigênio. Essas possíveis distorções estão descritas na figura 8.<sup>34</sup>

FIGURA 8 – Salto do próton na condução protônica



FONTE: MARRONY, M. **Proton-Conducting Ceramics: From Fundamentals to Applied Research**. 1ª ed. USA: Taylor & Francis Group, 2016.

Na figura 8 está destacado em preto o octaedro de oxigênios e ao fundo, em cinza claro, estão as possíveis distorções do octaedro. Além disso, o salto do próton pode ser entre octaedros (acima) ou dentro do mesmo octaedro (abaixo, na direita).<sup>34</sup>

As distorções estão relacionadas com os possíveis saltos que o próton pode executar. Se o próton saltar de um oxigênio para o outro dentro do mesmo octaedro, a distorção ocorre alongando a ligação entre o cátion dentro do octaedro (B) e os oxigênios. Já quando o próton salta do oxigênio de um octaedro para o oxigênio de outro, a distorção ocorre de forma angular. Em ambos os casos, o objetivo final é aproximar o oxigênio ao qual o próton está ligado e o oxigênio ao qual ele deseja se ligar. Essa aproximação diminui a energia necessária para que o salto ocorra, facilitando que o próton caminhe pela estrutura do material.<sup>34</sup>

Considerando que o hidrogênio irá se mover pela estrutura através dos interstícios entre oxigênios, outra maneira de representar a equação 2 é pela reação dada pela equação 3:<sup>31</sup>



A equação 3 pode ser considerada uma forma mais clara de representar o processo de hidratação dos óxidos, pois nela a água interage com a vacância de oxigênio, resultando no preenchimento da vacância pelo oxigênio e em dois íons hidrogênio carregados positivamente.<sup>31</sup>

### 3.5 DOPAGEM

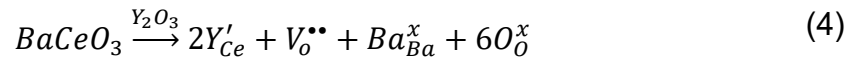
A dopagem é um processo em que se substitui um íon por outro, dentro de uma estrutura. Para que essa substituição ocorra existem algumas regras. O íon pode ser substituído por outro de menor, maior ou igual valência, desde que os raios iônicos não tenham diferença de tamanho maior que 15%, que a neutralidade elétrica seja preservada, que haja afinidade química e que as estruturas sejam parecidas.<sup>32-39</sup>

Se a substituição for por um íon de valência diferente, surgem defeitos na estrutura (vacâncias de íon, vacâncias de oxigênio ou até mesmo adição de outros íons) de acordo com o necessário para restaurar a neutralidade.<sup>32-39</sup>

Na dopagem do BaCeO<sub>3</sub> e BaZrO<sub>3</sub>, os cátions de cério e zircônio (Ce<sup>4+</sup> e Zr<sup>4+</sup>, respectivamente) são substituídos por outros de menor valência. Uma terra rara muito utilizada como dopante é o ítrio [Y<sup>3+</sup>]. Como o material final tem que apresentar estabilidade eletrônica, a dopagem com íons de menor valência gera vacâncias de oxigênio para equilíbrio de cargas. A quantidade de vacâncias geradas será



proporcional a quantidade de dopante adicionada. Uma forma de representar esse processo é através da reação de defeitos demonstrada na seguinte equação.<sup>31,36,40</sup>



A reação da equação 4 é válida tanto para o  $\text{BaCeO}_3$  quanto para o  $\text{BaZrO}_3$ , sendo que serão substituídos o Ce e Zr, respectivamente.<sup>31,34,40</sup>

A dopagem é importante pois a formação de vacâncias de oxigênio permite o processo de hidratação dos óxidos, que anteriormente foi descrito como um processo fornecedor de prótons, contribuindo assim para o aumento da condutividade protônica.<sup>31,34,40</sup>

Mas para que a dopagem seja realmente benéfica para a condutividade protônica é preciso pensar tanto na formação de vacâncias de oxigênio quanto no caminho do próton ao longo da estrutura. Para que o próton possa saltar entre os oxigênios sem acabar “preso” a algum deles, é importante que o dopante apresente características semelhantes ao metal que substituiu. Se forem similares, a modificação na estrutura será pouca, e os oxigênios do metal e do dopante terão ligações parecidas e, portanto, interações parecidas com os prótons.<sup>31,41</sup>

### 3.6 BCZY ( $\text{BaCe}_{(1-x-y)}\text{Zr}_{(x)}\text{Y}_{(y)}\text{O}_{(3-\delta)}$ )

Dentro dos materiais cerâmicos existem diversos óxidos com estruturas e propriedades diferentes. Com objetivo de melhoria de propriedades, surgiram diversos estudos sobre unir dois óxidos diferentes para formar um material contendo esses óxidos em sua estrutura e gerando uma combinação de suas melhores propriedades. Um exemplo disso é o BCZY ( $\text{BaCe}_{(1-x-y)}\text{Zr}_{(x)}\text{Y}_{(y)}\text{O}_{(3-\delta)}$ ), material utilizado no presente trabalho.<sup>40,42</sup>

Os ceratos (perovskitas a base de cério) e zirconatos (perovskitas à base de zircônio) já vêm sendo estudados por apresentar boas propriedades de condutividade iônica e protônica, especialmente quando dopados.<sup>31</sup>

Visando obter um material com melhores propriedades, surgiram estudos sobre uma solução sólida entre  $\text{BaCeO}_3$  e  $\text{BaZrO}_3$ , formando BCZ. O  $\text{BaCeO}_3$  apresenta boa condutividade, mas é instável em atmosferas úmidas ou com presença de  $\text{CO}_2$ , dificultando sua utilização em células a combustível. Já o  $\text{BaZrO}_3$  é mais

estável, porém sua alta resistividade de contorno de grão acaba diminuindo sua condutividade.<sup>37,38,40-43</sup>

Como tanto o  $\text{BaCeO}_3$  quanto o  $\text{BaZrO}_3$  apresentam a mesma estrutura, o BCZY também mantém a estrutura onde o Ba ocupa os vértices do cubo, os íons Ce/Zr/Y se dividem ocupando o centro do cubo (a quantidade de cada um varia de acordo com as proporções escolhidas no momento da fabricação) e o O ocupa o centro das faces, formando um octaedro.<sup>31,40</sup>

O BCZY é um material que apresenta a combinação de propriedades de seus óxidos predecessores. Demonstra alta condutividade protônica em atmosfera de  $\text{CO}_2$  e alta temperatura, baixa resistência de contorno de grão e boa estabilidade química. Todas essas boas características são fundamentais para um material aplicado como eletrólito de condutividade protônica em uma CaCOS. Outra vantagem do BCZY é que ele pode ser utilizado em temperaturas intermediárias, algo que vem sendo buscado atualmente para diminuir custo e melhorar vida útil da célula.<sup>37,38,43,44</sup>

Dentro das pesquisas atuais de BCZY desenvolvem-se estudos sobre efeito do método de obtenção do material,<sup>45</sup> união com cerato de bário dopado com praseodímio (BCP) em um eletrólito de duas camadas<sup>43</sup> e relação entre a alta concentração de Ce e a melhoria na performance da CaCOS.<sup>46</sup> Também existem pesquisas sobre adição de níquel para melhoria de condutividade em ânodos, assunto que será melhor abordado do tópico 3.7 a seguir.

### 3.7 CERMETO BCZY-Ni

Visando melhorar as propriedades dos cermetos utilizados nas CaCOS estão sendo desenvolvidas pesquisas sobre adição de metais na estrutura, em quantidade suficiente para formar uma segunda fase na matriz cerâmica. Essa segunda fase, aplicada no eletrodo, visa aumentar porosidade, controlar variação de expansão térmica entre os diferentes componentes da célula e aprimorar a condutividade dos eletrodos. Mas é importante que esta fase seja compatível, tenha boa adesão e também esteja bem distribuída ao longo da matriz.<sup>13,47-51</sup>

Especificamente no ânodo, a fase metálica atua facilitando a redução do combustível e criando um caminho para o íon  $\text{H}^+$  até a fronteira ânodo-eletrólito, além

de formar uma rede de condutividade eletrônica, transformando a condutividade em mista, o que acaba por melhorar a condutividade geral da célula.<sup>13,47-49</sup>

O Ni se provou um bom metal de transição para a função de segunda fase. É possível obter bons resultados de condutividade eletrônica, formação de caminhos para o íon e alta atividade catalítica, por um custo menor que utilizando outros metais de transição com efeitos similares na temperatura da operação da célula.<sup>13,44,48-50</sup>

O Ni pode ser adicionado na forma de óxido durante o processo de mistura de óxidos. Porém é importante que o óxido de níquel (NiO) seja reduzido a níquel metálico, pois é o Ni metálico que, formando uma rede conectada como segunda fase na matriz, melhorará as propriedades já citadas. Uma pequena parte dele também pode entrar em solução sólida, substituindo os íons que ocupam as posições A e B na estrutura perovskita (no caso do BCZY, são o íon  $Ba^{2+}$  para posição A e os íons  $Zr^{4+}$  e  $Ce^{4+}$  para posição B).<sup>40,49,50</sup>

É importante controlar a quantidade de Ni adicionada. Se for uma quantidade muito pequena, a melhoria de propriedades não será atingida pois não será formada uma rede. Porém, se a quantidade for acima do necessário, o excesso de Ni pode acabar afetando negativamente as propriedades que se deseja melhorar, atrapalhando a condutividade protônica da matriz. Sendo assim, é preciso estudar a quantidade de Ni exata para que as propriedades sejam melhoradas com o menor efeito negativo possível.<sup>51</sup>

Em pesquisas atuais sobre adição de níquel, K. R. Lee e colaboradores<sup>37</sup> fabricaram um eletrólito de BCZY na forma de filme fino, com adição de NiO para melhorar a sinterabilidade. L. A. Malik e colaboradores<sup>50</sup> também utilizaram NiO e BCZY, porém para fabricação de um ânodo e de uma camada funcional entre ânodo e eletrólito. J. Hou e colaboradores<sup>51</sup> estudaram o efeito da porcentagem de NiO adicionado e da porosidade em um ânodo de BCZY, enquanto Z. Liu e colaboradores<sup>49</sup> estudaram um ânodo de BCZY dopado com Ni e que também apresentava Ni na forma de nanopartículas.

### 3.8 MATERIAIS COM GRADIENTE FUNCIONAL

Materiais com gradiente funcional (MGF) surgiram para desempenhar funções em que materiais comuns ou compósitos não obtinham bons resultados. Eles são

basicamente uma variação contínua de características físicas do material ao longo de seu volume, com objetivo de melhorar propriedades térmicas, mecânicas e elétricas, por exemplo. Essa variação contínua é exatamente o que os diferencia dos compósitos, aonde um segundo material é adicionado de forma homogênea ao longo da peça ou como reforço (fibras ou camadas). As pesquisas envolvendo a aplicação de MGF surgiram no início dos anos 1980 e seguem sendo relevantes especialmente na área de melhoria de propriedades térmicas e mecânicas.<sup>52,53</sup>

Dentro dos MGF, existem três tipos diferentes de gradiente que são normalmente utilizados: composição, microestrutura e porosidade. Esses gradientes podem ser formados em diferentes etapas do processo de fabricação, desde a escolha da granulometria da matéria-prima (para pós), até temperatura de sinterização ou tratamentos posteriores na peça pronta. A técnica de MGF não se aplica apenas a cerâmicas, sendo muito utilizada na área de metais.<sup>52,53</sup>

No MGF de composição, a composição pode variar em uma única fase ou em várias fases. Em uma fase, um composto é adicionado a outro dentro do seu limite de solubilidade, então apresentará uma única fase com variação de composição de acordo com a porcentagem adicionada do segundo composto. Em várias fases, como o nome sugere, o composto (ou compostos) adicionado forma uma segunda fase no material principal, variando sua composição dependendo da quantidade de segunda fase e dos parâmetros de processamento.<sup>52</sup>

Para pós (tanto cerâmicos quanto metálicos), o processamento do MGF de composição normalmente é feito em camadas, onde cada camada representa uma composição diferente e elas são pré-prensadas e, após a adição de todas as camadas, a peça passa por prensagem e sinterização. Esses materiais são muito utilizados na indústria aeroespacial, visando isolamento térmico e acústico, além de resistência mecânica a altas variações de temperatura.<sup>52,53</sup>

No MGF de porosidade, o tamanho, formato e quantidade dos poros sofre variação ao longo do volume da peça. Essa variação é obtida alterando tamanho e formato das partículas do pó inicial. Pode-se alterar para que apresente aumento gradual no tamanho dos poros, por exemplo, ou diminuição gradual na quantidade de poros.<sup>52</sup>

No processamento do MGF de porosidade pode-se variar a granulometria no pó inicial, como já citado, ou variar parâmetros de sinterização ou outras técnicas envolvidas no processamento, visando essa variação de porosidade. Esses materiais

são muito utilizados na área de biomedicina, para fabricação de implantes de ossos e dentes, já que os ossos e dentes naturalmente são MGF, sendo assim há uma melhor adaptação e integração do material ao corpo.<sup>52,53</sup>

No MGF de microestrutura há uma variação da microestrutura do material, normalmente relacionada ao aumento ou diminuição de tamanho de grão. Esse MGF é muito aplicado em metais, e ocorre através de tratamento térmico efetuado após a produção da peça, como a têmpera. Esses materiais são muito utilizados para aplicação em carros, sistemas à prova de balas e para defesa em geral, além de máquinas de corte.<sup>52,53</sup>

Como pode ser visto, o tipo de MGF que será utilizado normalmente é escolhido baseado na aplicação da peça final, analisando assim quais propriedades precisam ser melhoradas. Especialmente quando se fala em aplicação de MGF em CaCO<sub>3</sub>, uma grande vantagem da variação gradual é que permite uma melhor adesão entre as partes da célula e pode evitar, ou ao menos amenizar, problemas de expansão térmica. Tanto adesão quanto expansão térmica são tópicos muito importantes para o bom desempenho da célula e o aumento de sua vida útil.<sup>53-57</sup>

Os avanços nas pesquisas de MGF também têm trazido métodos melhores de fabricação, tornando sua fabricação mais precisa e melhorando o controle das propriedades finais obtidas. Com isso, a utilização de MGF vem ganhando ainda mais destaque e crescendo junto com a procura da utilização desses materiais em diversos ramos industriais, diversos desses exemplos já citados ao longo do trabalho.<sup>53</sup>

### 3.9 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) é uma técnica de medida que tem por objetivo medir as propriedades elétricas de materiais quando eles são submetidos a um estímulo elétrico.<sup>34,58,59</sup>

Na célula a combustível, por exemplo, aplica-se uma corrente elétrica e mede-se o potencial resultante, ou aplica-se o potencial e mede-se a corrente resultante. É um ensaio relativamente simples, mas através dele podem-se obter informações elétricas importantes em relação à célula em funcionamento.<sup>34,58,59</sup>

O estímulo elétrico para realização do ensaio pode ser realizado de três formas diferentes. Em uma delas a corrente aplicada varia de acordo com o tempo,

obtendo-se um valor de impedância dependente do tempo. Normalmente este valor é convertido para uma impedância dependente da frequência, utilizando a transformada de Fourier. A conversão pode causar distorção nos resultados, sendo necessária uma correção, por isso esse estímulo não é muito utilizado.<sup>59</sup>

Outro estímulo é aplicação de um sinal (ruído branco) e medição da corrente resultante. Também há a necessidade da transformada de Fourier para obtenção da impedância dependente da frequência.<sup>59</sup>

O último estímulo é o mais comum, onde utiliza-se uma corrente de frequência única e mede-se a amplitude da corrente resultante. Para essa técnica existem equipamentos que medem a impedância em função da frequência, sendo esse um método que obtém valores mais precisos de impedância, já que não há necessidade de conversões e correções.<sup>59</sup>

Com os valores de impedância e a área específica da célula analisada é possível montar o gráfico de Nyquist, da impedância real ( $Z'$ ) versus impedância imaginária ( $-Z''$ ). No gráfico,  $Z'$  representa a resistência da célula e  $Z''$  representa a reatância, que pode ser indutiva (valores positivos) ou capacitiva (valores negativos). Esses valores de impedância variam de acordo com a frequência aplicada ao sistema.<sup>9,34,58,59</sup>

Utilizando-se a EIS podem-se obter informações intrínsecas do material do eletrodo e sobre a sua interação com o eletrólito. Do eletrodo pode-se estudar a condutividade, resistência e mobilidade de cargas. Já da sua interação com o eletrólito pode-se estudar contato na interface eletrodo-eletrólito e coeficiente de difusão do eletrodo.<sup>9,58,59</sup>

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para um melhor entendimento, o texto foi dividido em tópicos que abordam desde o preparo do pó e das amostras, caracterizações, escolha de composição do gradiente funcional, fabricação e caracterização da meia-célula.

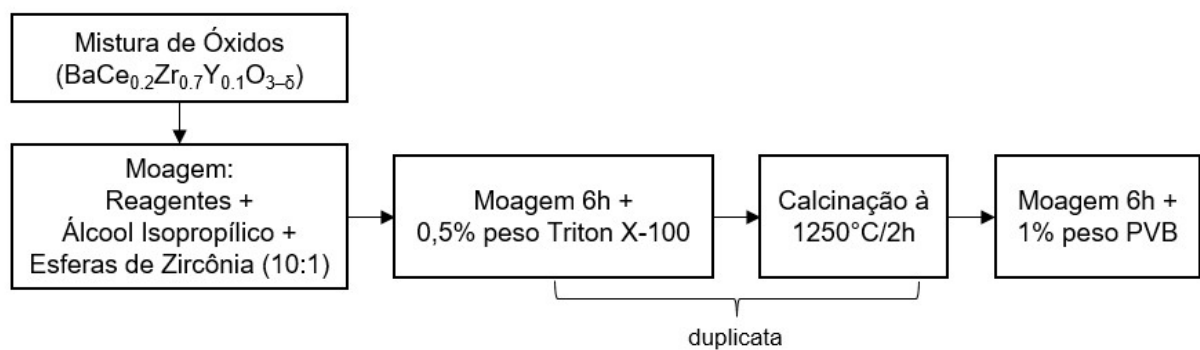
### 4.1 PREPARO DOS PÓS E AMOSTRAS

Para a confecção da meia-célula foram preparados pós de BCZY para o eletrólito e de BCZY com diferentes porcentagens de NiO para montagem do ânodo de BCZY-NiO com gradiente funcional de composição.

#### 4.1.1 Obtenção de BCZY

Para uma melhor visualização da obtenção do BCZY foi montado o fluxograma apresentado na figura 9, juntamente com toda a descrição do processo.

FIGURA 9 – Fluxograma de obtenção do BCZY



FONTE: A autora.

Como apresentado na figura 9, para obtenção de BCZY utilizaram-se como reagentes o carbonato de bário (BaCO<sub>3</sub>) da marca Sigma-Aldrich com 99% de pureza, óxido de cério (CeO<sub>2</sub>) da marca Aldrich com 99,9% de pureza, óxido de zircônio (ZrO<sub>2</sub>) da marca Aldrich com 99% de pureza e óxido de ítrio (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) da marca Aldrich com 99,99% de pureza. Através de cálculo estequiométrico definiu-se a quantidade de cada reagente para fabricação inicial de 20g da composição BaCe<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.7</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> e iniciou-se o processo de obtenção da composição de BCZY.

De acordo com o fluxograma da figura 9, os reagentes foram misturados em moinho excêntrico, em um jarro de moagem de PEAD, com esferas de zircônia de 2,4mm de diâmetro, em uma relação esfera/material de 10:1. A mistura foi feita em meio alcoólico, utilizando álcool isopropílico, com dispersante Triton X-100 da marca Sigma-Aldrich em uma quantidade de 0,5% em peso em relação a massa dos reagentes. O tempo de moagem foi de 6 horas. Após a moagem secou-se o pó com fluxo de ar quente, passou-se em peneira de nylon 80 mesh e calcinou-se a 1250°C por 2 horas, com taxa de aquecimento de 5°C/min.

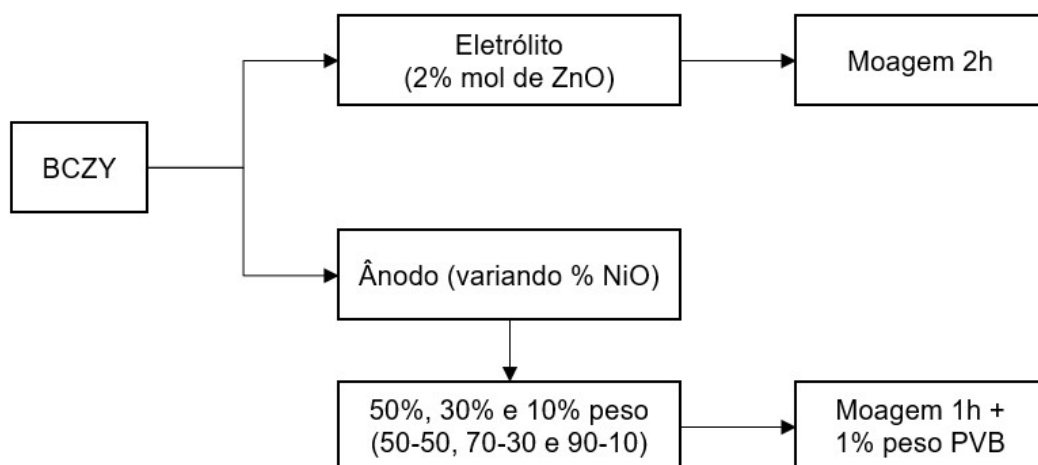
O pó calcinado foi colocado novamente no moinho com álcool isopropílico, a mesma relação de esferas e Triton X-100, por 6 horas. Depois foi seco, foi peneirado e calcinado novamente nas mesmas condições da calcinação anterior.

Seguindo o fluxograma da figura 9, após a duplicata da calcinação, realizou-se uma última moagem de 6 horas em álcool isopropílico, com a adição 1% em peso em relação a massa dos reagentes de polivinil butiral (PVB) e a mesma relação de esferas/material. Após, o pó final foi seco com fluxo de ar quente e peneirado. O PVB foi adicionado para auxiliar o processo de conformação.

#### 4.1.2 Obtenção das Composições Utilizadas na Meia-célula

Para a montagem da meia-célula, utilizou-se o BCZY como base, fazendo diferentes adições para ânodo e eletrólito, de acordo com o fluxograma da figura 10.

FIGURA 10 – Fluxograma das composições utilizadas na meia-célula



FONTE: A autora.



Para o ânodo, de acordo com a figura 10, adicionou-se NiO para obtenção de BCZY-NiO. Prepararam-se composições com 50%, 30% e 10% em peso de óxido de níquel II (NiO) da marca Sigma-Aldrich, com 99% de pureza. As composições foram denominadas 50-50, 70-30 e 90-10 para as composições com 50%, 30% e 10% em peso de óxido de níquel, respectivamente.

Para cada composição preparou-se 5g de pó, calculando a porcentagem em peso a ser adicionada de BCZY e de NiO. Essas composições foram misturas em moinho excêntrico por 1 hora, com adição de 1% em peso de PVB, esferas de zircônia com 5mm de diâmetro em relação 10:1 e álcool isopropílico. O pó foi seco com fluxo de ar quente e peneirado em peneira de nylon 80 mesh.

Para o eletrólito, de acordo com a figura 10, visando uma maior densificação do BCZY, adicionou-se óxido de zinco (ZnO) (marca Sigma-Aldrich com pureza de 99%). Para isso, uma parte do BCZY preparado previamente passou por nova moagem de 2 horas, com adição de 2% mol de ZnO, esferas de zircônia de 5mm em relação 10:1 e álcool isopropílico. O pó foi seco em fluxo de ar quente e peneirado em peneira de nylon 80 mesh. A escolha do composto (ZnO) e da quantidade a ser adicionada (2% mol) basearam-se em trabalhos realizados pelo grupo de pesquisa.<sup>60</sup>

#### 4.1.3 Conformação e Sinterização das Amostras

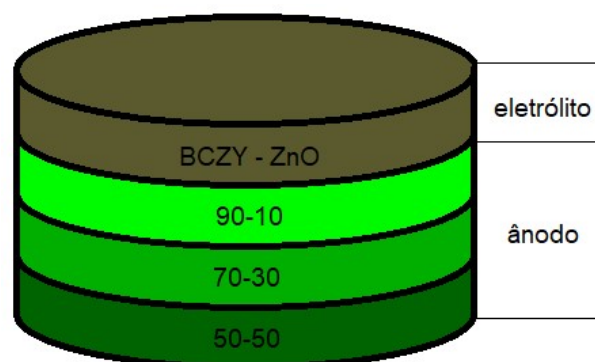
Com os pós preparados, prensou-se uniaxialmente amostras de BCZY e de BCZY-NiO com as diferentes quantidades de NiO. Prensaram-se 9 amostras de cada composição com 0,25 g de pó com pressão de 200 MPa, durante 1 minuto, em um molde metálico cilíndrico de 8mm de diâmetro, com uma pré-prensagem de alguns segundos com metade da pressão. A sinterização de todas as amostras foi realizada em três temperaturas diferentes, com três amostras para cada temperatura.

As temperaturas de sinterização foram de 1300°C, 1350°C e 1400°C. Em todas as sinterizações a curva utilizada foi: taxa de aquecimento de 5°C/min e patamar de 600°C por 30 minutos (para eliminação do PVB utilizado no preparo dos pós); taxa de aquecimento de 10°C/min e patamar de 4 horas na temperatura escolhida; taxa de resfriamento de 10°C/min. Após a sinterização, as amostras foram caracterizadas física, química e microestruturalmente para a escolha da melhor temperatura de sinterização para a produção da meia-célula.

## 4.2 FABRICAÇÃO DA MEIA-CÉLULA

Com todas as composições caracterizadas, foi produzida a meia-célula a combustível de óxido sólido, composta pelo ânodo de BCZY-NiO com gradiente funcional e pelo eletrólito de BCZY. Também foram produzidos apenas o ânodo de BCZY-NiO com gradiente funcional. Tanto para o ânodo quanto para a meia-célula, foram produzidas amostras com camadas de 0,10 g pelo processo de co-prensagem. Um esquema das camadas da meia-célula está representado na figura 11.

FIGURA 11 – Esquema das camadas na meia-célula



FONTE: A autora.

Seguindo a ordem da figura 11, em um molde de 8mm, foram colocadas sucessivamente cada composição. A cada composição colocada, o pó era assentado e sua superfície levemente perfurada, utilizando-se um dispositivo fabricado pelo grupo de pesquisa, visando uma melhor adesão entre as camadas. A ordem das camadas foi: o eletrólito de BCZY, seguido das composições 90-10, 70-30 e 50-50 de BCZY-NiO. Após o empilhamento das camadas, realizou-se uma única prensagem de 200 MPa por 1 minuto, com uma pré-prensagem de alguns segundos com metade da carga, de acordo com as prensagens realizadas anteriormente. Nas mesmas condições, também foram preparadas meia-células com 0,30 g da composição 50-50 e 0,10 g de BCZY. Essas amostras foram feitas com o objetivo de comparar a eficácia do gradiente funcional.

A sinterização dessas amostras foi realizada na temperatura de 1350°C por 4 horas, seguindo a curva utilizada para as composições individuais. A temperatura de 1350°C foi escolhida após a caracterização das composições individualmente.

### 4.3 REDUÇÃO DO ÓXIDO DE NÍQUEL

Para a redução do NiO, as amostras 50-50, 70-30, 90-10 e as meia-células foram levadas ao forno em atmosfera de argônio (Ar) 96% com 4% de hidrogênio (H<sub>2</sub>), em um fluxo de 50mL/min, à 900°C durante 6 horas. Esses parâmetros foram escolhidos de acordo com estudos já desenvolvidos pelo grupo de pesquisa.<sup>61</sup>

### 4.4 CARACTERIZAÇÕES

#### 4.4.1 Caracterização das Composições

As amostras das diferentes composições foram caracterizadas para analisar sua compatibilidade para aplicação no gradiente funcional do ânodo.

##### 4.4.1.1 Difração de raios X (DRX)

O pó calcinado e amostras sinterizadas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) para observar as fases formadas, utilizando um difratômetro modelo MiniFlex 600 / Rigaku da FZEA/USP, utilizando radiação K $\alpha$ (Cu), variando 2 $\theta$  de 5° a 90° e velocidade de varredura de 2°/minuto. Os dados foram analisados utilizando o software X'Pert HighScore Plus, da Malvern PANalytical.

##### 4.4.1.2 Porosidade aparente (PA) e densidade aparente (DA)

Utilizando a técnica de imersão em líquido, baseada no Princípio de Arquimedes, foram determinadas a porosidade aparente e a densidade aparente das amostras sinterizadas. Para isso, submergiu-se as amostras em álcool isopropílico durante 24 horas, para medida de peso imerso e o peso úmido em balança de precisão. Após secagem em estufa durante 1 hora, mediu-se o peso seco.

A porosidade aparente foi calculada pela equação 5:

$$PA = \left[ \frac{(P_u - P_s)}{(P_u - P_i)} \right] \cdot 100 \quad (5)$$

onde:

PA – porosidade aparente (%);

$P_s$  – peso seco da amostra (g);

$P_u$  – peso da amostra úmida após ter permanecido imersa em álcool isopropílico por 24 horas (g);

$P_i$  – peso da amostra imersa em álcool isopropílico (g).

A densidade aparente foi calculada utilizando a equação 6:

$$DA = \frac{P_s}{P_u - P_i} \cdot \rho \quad (6)$$

onde:

DA – densidade aparente ( $\text{g}/\text{cm}^3$ );

$\rho$  – densidade do álcool isopropílico ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

#### 4.4.1.3 Retração Linear (RL)

A retração linear foi determinada a partir das medidas de diâmetro das amostras antes e depois da sinterização, utilizando a equação 7:

$$RL = \frac{d_i - d_f}{d_i} \cdot 100 \quad (7)$$

onde:

RL – retração linear (%);

$d_i$  – diâmetro antes da sinterização (mm);

$d_f$  – diâmetro após sinterização (mm).

As medidas de retração linear foram feitas para determinar retração das amostras das diferentes composições após o processo de sinterização e, dessa forma, auxiliar na escolha da temperatura de sinterização.

#### 4.4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV/FEG) com espectroscopia de energia dispersiva por raios X (EDS)

As amostras das diferentes composições sinterizadas foram fraturadas, recobertas com ouro e analisadas por MEV/FEG antes e depois da redução do níquel, para comparar diferenças em microestrutura e porosidade. O EDS também foi realizado antes e depois da redução para obter a variação de quantidade de oxigênio na amostra e avaliar a eficiência da redução. As análises foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo, modelo Mira 3 / Tescan (FEG).

#### 4.4.2 Caracterizações da Meia-célula

Caracterizou-se a meia-célula para observar a adesão entre as camadas do ânodo e entre ânodo e eletrólito, para verificar a condutividade elétrica e a eficácia do processo de redução em aumentar a porosidade.

##### 4.4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV/FEG) com espectroscopia de energia dispersiva por raios X (EDS)

As meia-células e o ânodo foram caracterizados por MEV/FEG para analisar as camadas do gradiente funcional, microestrutura, porosidade, e verificar se houve uma boa adesão entre as camadas e entre eletrodo-eletrólito. A análise foi feita também antes e depois da redução do níquel, para comparar as diferenças presentes na microestrutura e porosidade, além da variação de oxigênio. As análises de MEV foram realizadas nos microscópios modelo Mira 3 / Tescan (FEG) e modelo Vega 3 / Tescan (MEV).

Para as imagens de microestrutura, as amostras foram fraturadas, embutidas em resina e sua superfície foi lixada em lixas de 320, 400, 600, e 1200 de granulometria. Em seguida, foram polidas em pasta de diamante de 6, 3 e 0,5  $\mu\text{m}$  e desembutidas. O ataque térmico para revelar a microestrutura foi a 1300°C por 10 minutos, com taxa de aquecimento de 10°C/min. As amostras também foram recobertas com ouro.

#### 4.4.2.2 Espectroscopia de impedância (EIS)

A EIS foi realizada num potenciostato AUTOLAB, modelo PGSTAT 30, resfriando a partir de 900°C (temperatura utilizada na redução) e efetuando as medidas a cada 50°C, até a temperatura de 500°C. Observaram-se as propriedades elétricas das meia-células e das composições, e também como a aplicação de gradiente funcional na composição do ânodo afetou a condutividade da célula.

Para as medidas da meia-célula, visando estudar sua condutividade como uma célula completa, pintou-se uma fina camada de platina na face do eletrólito, para cumprir o papel de cátodo da célula. Após a pintura a amostra foi levada ao forno à 1100°C por 30 minutos, para fixação da platina.

Durante o processo de redução das amostras, foram feitas medidas de impedância a 900°C a cada 30 minutos e calcularam-se os valores de resistividade e condutividade através das equações 8 e 9, respectivamente.

$$\rho = R \cdot \left(\frac{A}{e}\right) \quad (8)$$

onde:

$\rho$  – resistividade elétrica ( $\Omega \cdot \text{cm}$ );

$R$  – resistência elétrica ( $\Omega$ );

$A$  – área da amostra ( $\text{cm}^2$ );

$e$  – espessura da amostra (cm).

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (9)$$

onde:

$\sigma$  – condutividade elétrica (S/cm);

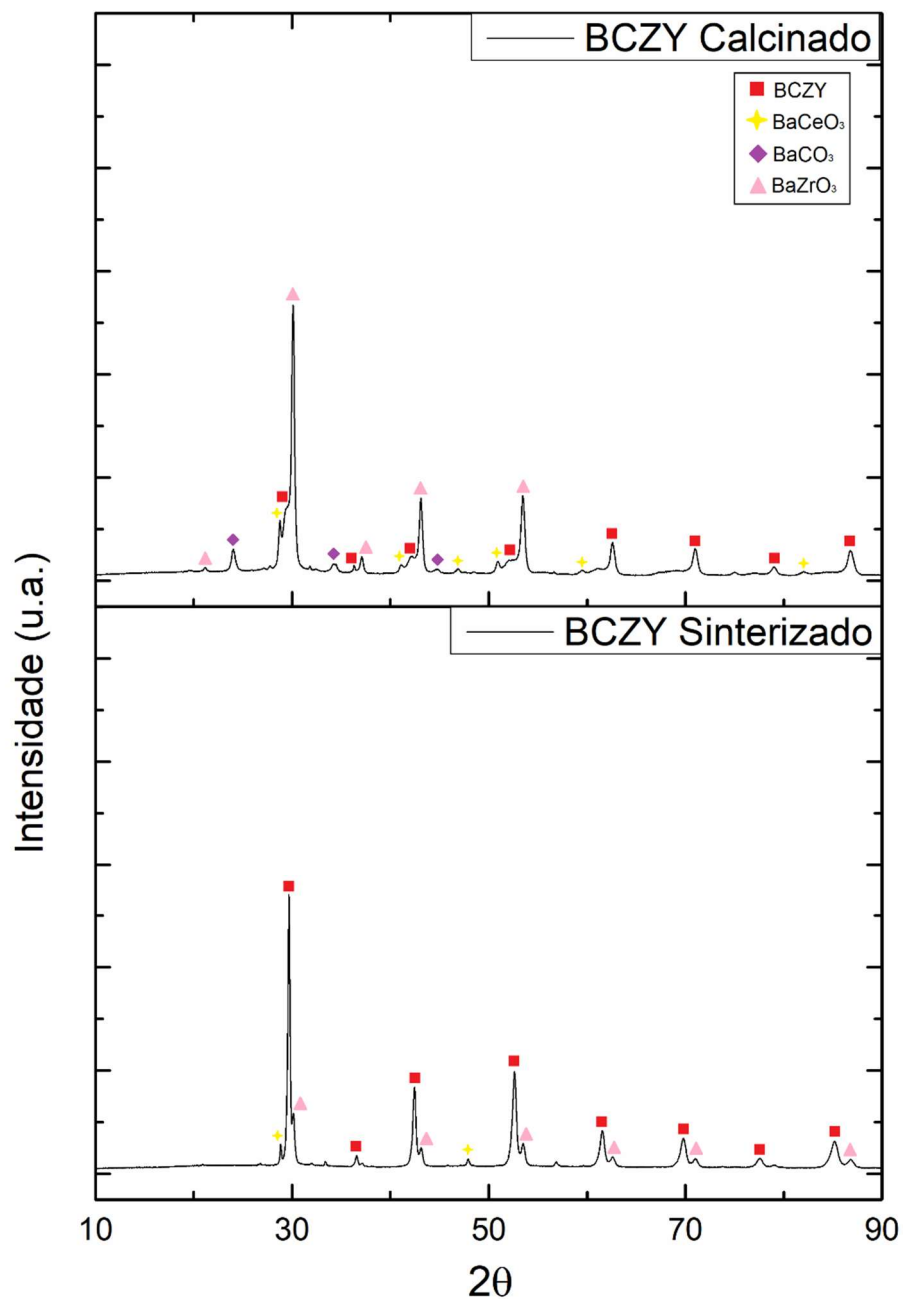
$\rho$  – resistividade elétrica ( $\Omega \cdot \text{cm}$ );

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) DOS PÓS PRODUZIDOS E AMOSTRAS SINTERIZADAS

A DRX foi realizada para comprovar a formação da fase BCZY e comparar as diferentes composições de BCZY-NiO. O gráfico 1 apresenta os difratogramas do BCZY após as calcinações e após sinterização a 1350°C.

GRÁFICO 1 – Difratogramas do BCZY após calcinação e após sinterização a 1350°C

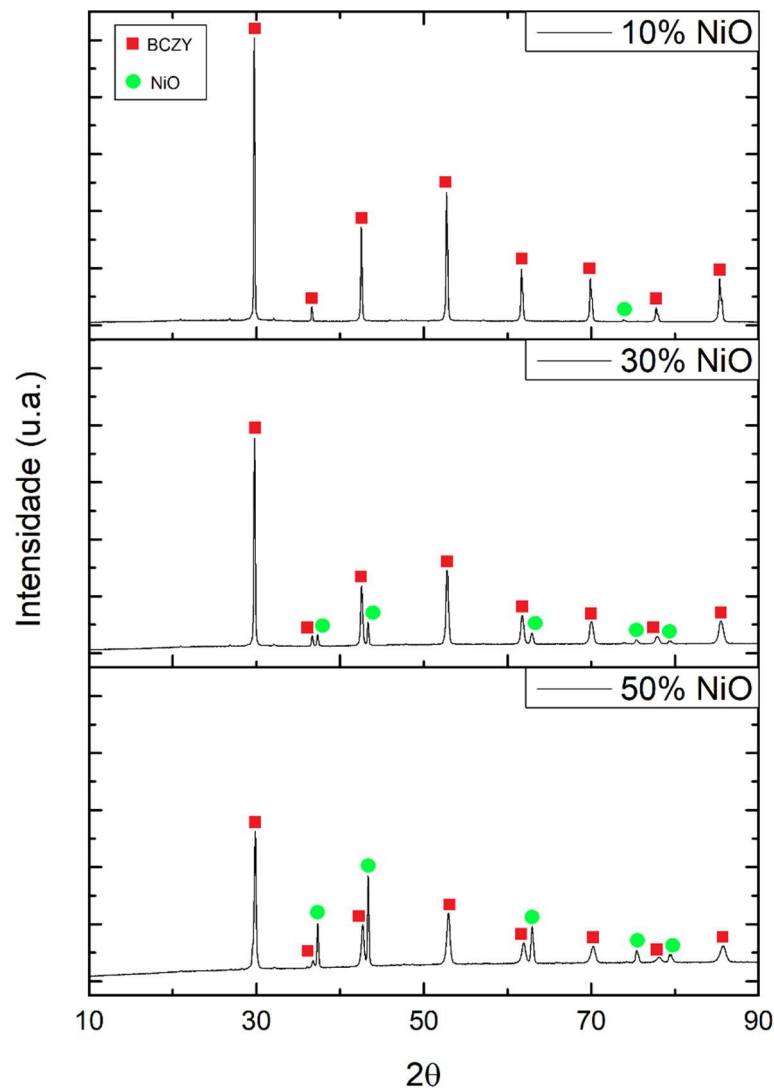


FONTE: A autora.

No difratograma do gráfico 1, observa-se a formação da fase BCZY (ficha 239800 ICSD) após a calcinação dupla, mas ainda há subprodutos na forma das fases:  $\text{BaCeO}_3$  (ficha 22-0074 ICDD),  $\text{BaCO}_3$  (ficha 5-0378 ICDD) e  $\text{BaZrO}_3$  (ficha 9049 ICSD). Os picos de  $\text{BaZrO}_3$  são bem pronunciados, já que está presente em maior quantidade na composição do BCZY. Mesmo a fase não sendo totalmente formada na calcinação, após a sinterização houve apenas um pouco de subproduto restante, sendo o BCZY praticamente totalmente formado. A presença do  $\text{BaCO}_3$ , que é um dos precursores utilizados, após a etapa de calcinação do BCZY, é comumente relatada na literatura, pois a decomposição do  $\text{BaCO}_3$  ocorre entre  $1100^\circ\text{C}$  e  $1300^\circ\text{C}$ , dependendo do patamar de calcinação utilizado.<sup>62-64</sup>

No gráfico 2 são apresentados os difratogramas das composições de BCZY com 50%, 30% e 10% de NiO, todas sinterizadas a  $1350^\circ\text{C}$ .

GRÁFICO 2 – Difratogramas das composições de BCZY-NiO sinterizadas a  $1350^\circ\text{C}$



FONTE: A autora.



Observa-se no gráfico 2 as fases esperadas do BCZY e do NiO (ficha 22-1189 ICDD). Com a diminuição da quantidade de NiO, os picos de BCZY se intensificam e os picos de NiO diminuem, como esperado. Observa-se também que, com a adição de NiO, não houve formação de outras fases, e as fases presentes no BCZY calcinado foram eliminadas.

## 5.2 POROSIDADE APARENTE, DENSIDADE APARENTE E RETRAÇÃO LINEAR

Os resultados de porosidade aparente (PA), densidade aparente (DA) e retração linear (RL) obtidos para as composições 50-50, 70-30, 90-10, BCZY-ZnO, BCZY, sinterizadas nas temperaturas de 1300°C, 1350°C e 1400°C são apresentados na tabela 2. As médias foram obtidas de três amostras de cada composição em cada temperatura de sinterização.

TABELA 2 – Porosidade aparente (PA), densidade aparente (DA) e retração linear (RL) para as composições 50-50, 70-30, 90-10, BCZY-ZnO e BCZY em diferentes temperaturas de sinterização

	T (°C)	50-50	70-30	90-10	BCZY-ZnO	BCZY
<b>PA</b> (%)	1300	12,6 ± 1,4	6,1 ± 0,6	3,0 ± 0,7	5,0 ± 1,5	30,9 ± 0,6
	1350	3,6 ± 0,7	2,6 ± 0,6	2,8 ± 0,7	3,2 ± 0,5	29,4 ± 0,4
	1400	3,7 ± 1,5	2,9 ± 0,2	3,1 ± 0,3	1,8 ± 0,8	27,2 ± 0,6
<b>DA</b> (g/cm <sup>3</sup> )	1300	5,6 ± 0,1	5,7 ± 0,03	6,0 ± 0,02	5,9 ± 0,1	4,2 ± 0,02
	1350	6,0 ± 0,2	6,1 ± 0,05	6,1 ± 0,05	5,9 ± 0,06	4,3 ± 0
	1400	6,2 ± 0,1	6,1 ± 0,06	6,0 ± 0,07	6,0 ± 0,1	4,5 ± 0,02
<b>RL</b> (%)	1300	12,3 ± 0	12,8 ± 0	16,9 ± 0,7	17,3 ± 0	6,2 ± 0
	1350	14,4 ± 0,7	16,1 ± 0	17,3 ± 0	17,3 ± 0	6,2 ± 0
	1400	14,8 ± 0	16,5 ± 0	16,5 ± 0,7	17,3 ± 0	7,4 ± 0

FONTE: A autora.

Nas composições apresentadas na tabela 2, aquelas com NiO (50-50, 70-30 e 90-10) são as utilizadas no ânodo e que devem apresentar alta porosidade.<sup>12,13</sup> Já a composição de BCZY-ZnO utilizada no eletrólito deve apresentar baixa porosidade.<sup>11,12</sup> Os valores que apresentam desvio zero é porque o desvio calculado foi muito baixo (na casa de 10<sup>-15</sup>).

Comparando-se os resultados de porosidade aparente e retração linear das amostras de BCZY e BCZY-ZnO justifica-se a adição de ZnO, como aditivo de sinterização. As amostras de BCZY puro apresentaram valores altos de porosidade (de 27 a 31%), o que inviabiliza sua utilização como eletrólito. Com a adição de ZnO é possível perceber a melhora na densificação, com a porosidade ficando abaixo de

5% para todas as temperaturas de sinterização, qualificando assim, o BCZY-ZnO como eletrólito.

Quando se fala em porosidade do ânodo, os artigos citam a porosidade ideal entre 25 e 40%.<sup>65-67</sup> Alguns artigos até citam porosidade de 24 a 25% quando há presença de Ni metálico, que como já citado auxilia na condutividade.<sup>68,69</sup>

Como observado na tabela 2, a 1300°C, a porosidade das amostras com NiO é relativamente alta, principalmente a de composição 50-50 e seriam adequadas para os eletrodos, considerando que ainda haveria a redução do NiO, o que causaria também o aumento dessa porosidade. Já a 1400°C, a porosidade do BCZY-ZnO é bem baixa (como esperado para aplicação em eletrólito), porém as porosidades das composições com NiO também são mais baixas (o que não é adequado para o eletrodo).

Analisando a retração linear, a 1300°C observa-se que os resultados de retração linear das composições 50-50 e 70-30 estão mais baixos em relação a composição 90-10, o que poderia levar a descolamentos das camadas quando se fabricasse a meia-célula. A 1400°C as retrações já apresentam valores mais próximos, porém quase não há diferença entre as retrações das composições 70-30 e 90-10. Já à 1350°C há um aumento gradativo da retração entre as composições, até que a 90-10 e o BCZY-ZnO apresentam valores similares de retração. Um aumento gradativo de retração pode auxiliar para que as diferenças de retração entre as composições não levem ao descolamento das camadas da célula.

Como já estabelecido que será utilizado o BCZY-ZnO durante o trabalho, o mesmo será chamado apenas de BCZY. A nomenclatura BCZY-ZnO só será utilizada quando houver alguma comparação com o BCZY puro, para diferenciação.

Assim, a partir da análise dos resultados de PA e RL, a temperatura escolhida de sinterização foi a de 1350°C, por apresentar valores de porosidade e retração que devem levar à fabricação da meia-célula sem descolamentos. Para melhor visualização dos resultados obtidos nessa temperatura, eles estão reunidos na tabela 3.

TABELA 3 – Porosidade aparente (PA) e retração linear (RL) das amostras sinterizadas a 1350°C

	<b>50-50</b>	<b>70-30</b>	<b>90-10</b>	<b>BCZY-ZnO</b>
<b>PA</b>	3,6 ± 0,7	2,6 ± 0,6	2,8 ± 0,7	3,2 ± 0,5
<b>RL</b>	14,4 ± 0,7	16,1 ± 0	17,3 ± 0	17,3 ± 0

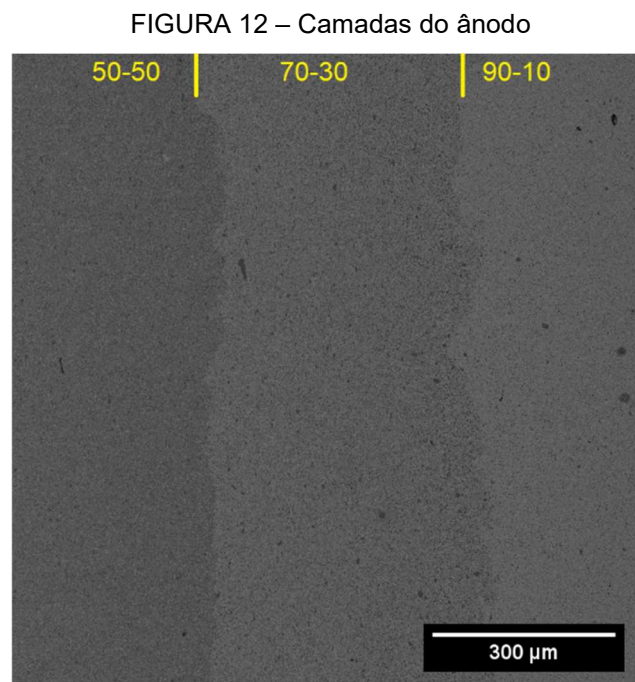
FONTE: A autora.

Na tabela 3 os valores de porosidade do BCZY são baixos, como esperado, e os valores de porosidade das composições do ânodo (especialmente a camada inicial) são um pouco mais altas, porém bem abaixo da porosidade esperada para aplicação como ânodo. Entretanto, após o processo de redução do NiO, espera-se um aumento na porosidade.<sup>65,69</sup>

### 5.3 MICROESTRUTURAS DA MEIA-CÉLULA

#### 5.3.1 Camadas e Interfaces no Ânodo

Inicialmente foram feitas imagens do gradiente funcional apenas do ânodo, para observar a adesão das camadas sem a presença do eletrólito e se sua adição afetaria de alguma forma essa adesão. Essas imagens estão apresentadas nas figuras 12 e 13.

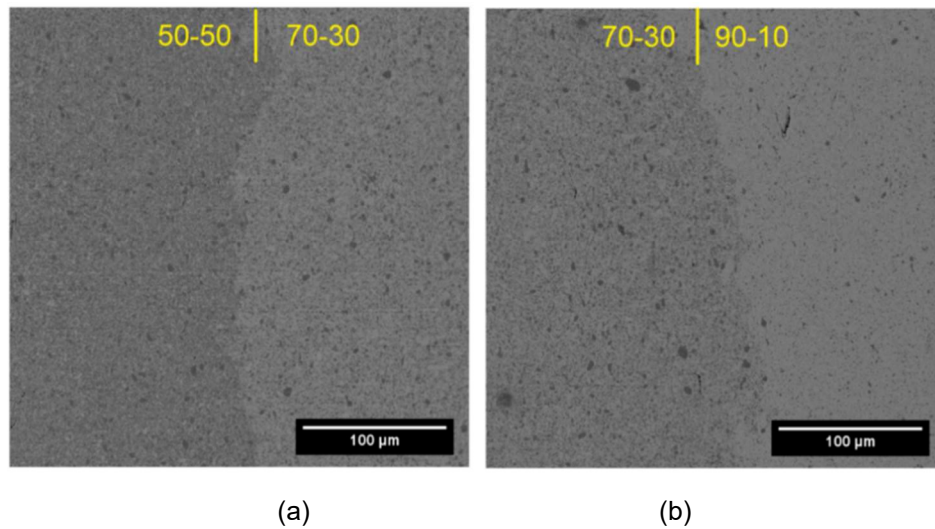


FONTE: A autora.

Na figura 12 nota-se como a adesão foi boa em todas as interfaces e que a interface se mantém bem alinhada, sem invasão de uma camada na outra. Na figura 13, observa-se a interface entre as camadas das composições 50-50 e 70-30 e das interfaces das composições 70-30 e 90-10 individualmente. Pela figura 13 torna-se ainda mais perceptível a boa adesão entre as interfaces, sem presença de trincas, descolamentos ou outras falhas nas interfaces entre as camadas. Também não houve

invasão de uma camada na outra, e as camadas apresentam espessuras similares e fronteiras relativamente retas.

FIGURA 13 – Interfaces entre as camadas do ânodo: (a) composições 50-50 e 70-30 e (b) composições 70-30 e 90-10



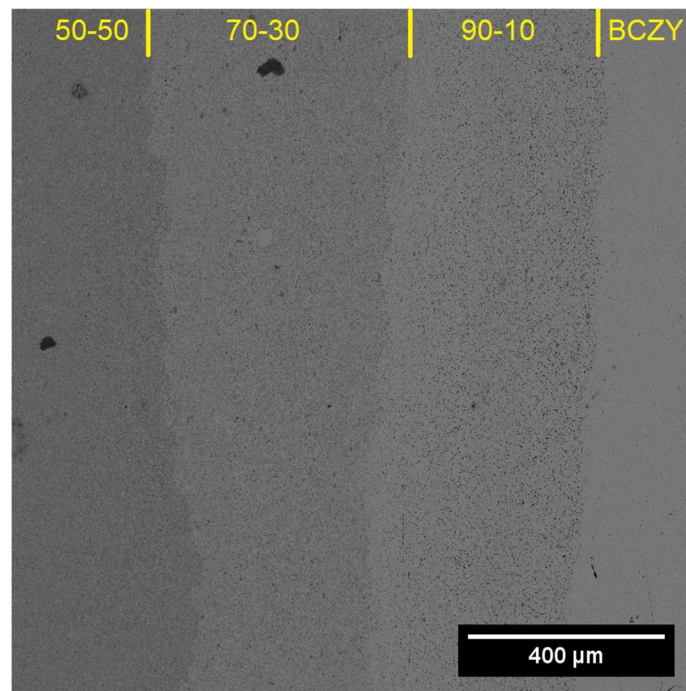
FONTE: A autora.

### 5.3.2 Camadas e Interfaces da Meia-célula

Para que a meia-célula conduza corretamente, é necessário que a interface entre os seus componentes (ânodo, eletrólito e cátodo) apresente boa adesão e ausência de falhas. Para o gradiente funcional, há uma quantidade maior de interfaces, e todas elas devem apresentar boa adesão.

A figura 14 apresenta uma imagem de todas as interfaces presentes na meia-célula. Devido à diferença de composição e porosidade, há uma variação de coloração das camadas. Para facilitar o entendimento, as interfaces foram demarcadas e as composições indicadas em todas as figuras.

FIGURA 14 – Camadas da meia-célula

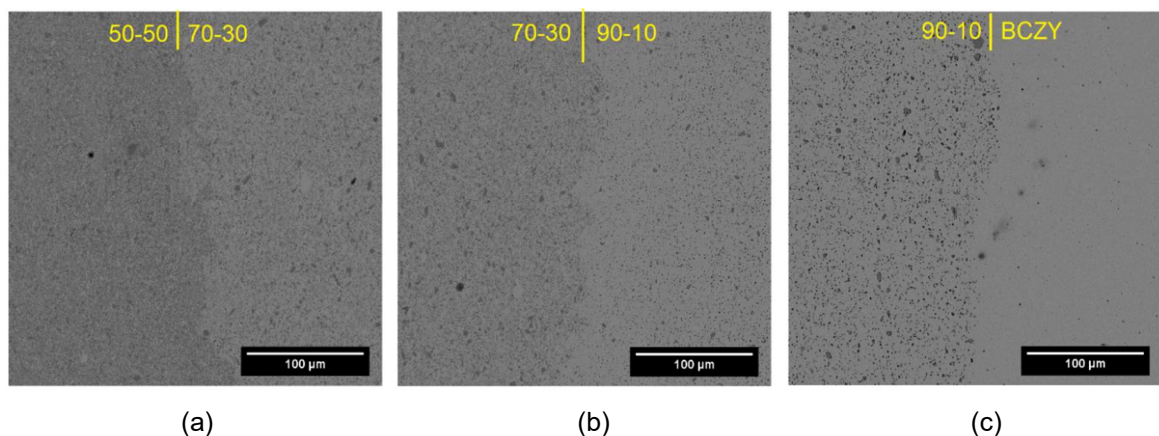


FONTE: A autora.

Pela figura 14 pode-se comprovar que a adesão entre as camadas foi excelente. As camadas ficaram com espessura similar e não houve invasão de uma composição na outra. Também não há presença de trincas ou outros defeitos. Mesmo com a adição do eletrólito (que tem uma retração similar à camada 90-10 e acaba adicionando mais tensão nas camadas com retração menor) não houve descolamento das camadas do ânodo, e a adesão entre ânodo e eletrólito foi adequada.

Para melhor visualização das interfaces, a figura 15 apresenta imagens das interfaces individualmente.

FIGURA 15 – Interfaces entre as camadas da meia-célula: (a) composição 50-50 e 70-30, (b) composição 70-30 e 90-10 e (c) composição 90-10 e BCZY



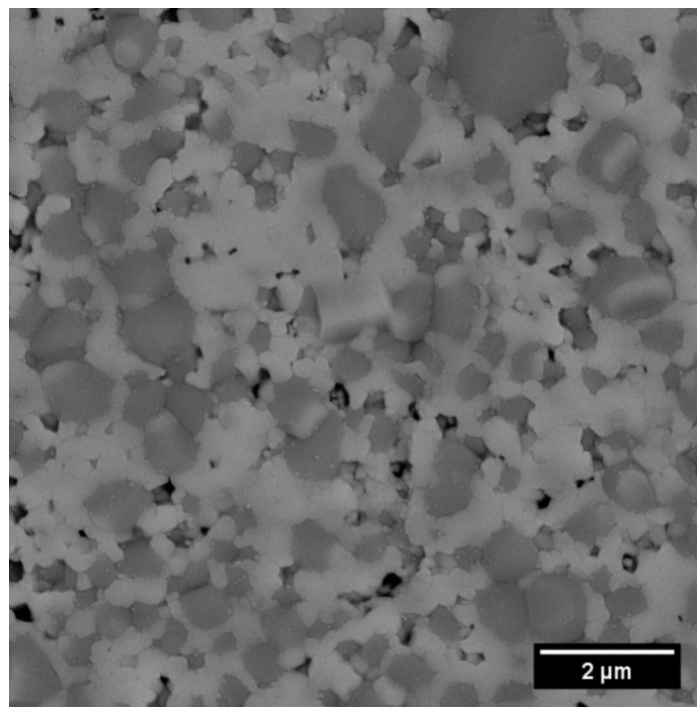
FONTE: A autora.

Apesar da diferença de retração entre as composições, sendo apenas o ânodo ou a meia-célula, todas as interfaces se mostraram bem aderidas, sem descolamentos ou trincas. Também não houve “invasão” de uma composição na outra, mesmo não havendo uma pré-prensagem entre as deposições de camadas. Possivelmente a ausência de pré-prensagem e a utilização do dispositivo citado no tópico 4.2 auxiliaram na melhor adesão, já que todas as camadas foram prensadas igualmente e a superfície de cada uma foi preparada para a adição da camada seguinte.

### 5.3.3 Microestrutura das Composições na Meia-célula

As imagens da microestrutura de cada composição foram obtidas após fratura, lixamento, polimento e ataque da meia-célula. Nas figuras 16 a 19 estão apresentadas as microestruturas das composições 50-50, 70-30, 90-10 e BCZY, respectivamente.

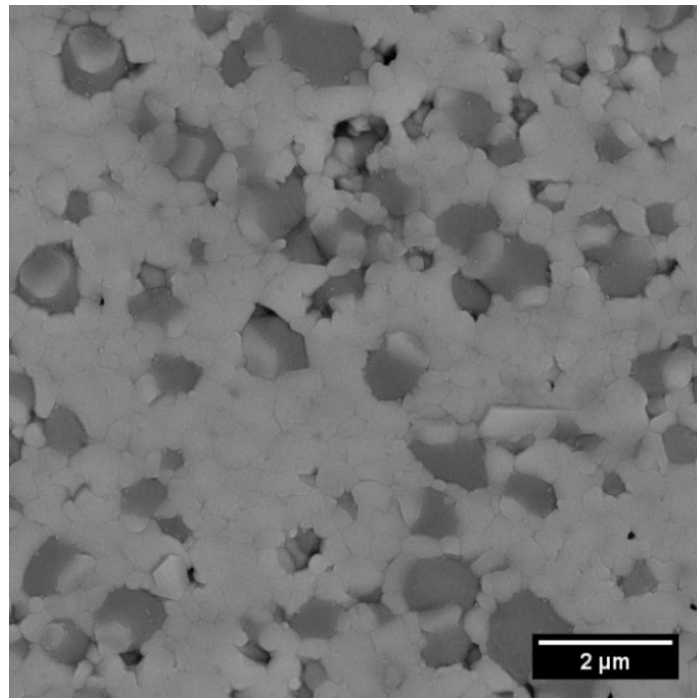
FIGURA 16 – Microestrutura composição 50-50



FONTE: A autora.

Na microestrutura da figura 16, os grãos claros são de BCZY e os escuros são de NiO. Os grãos de NiO estão bem dispersos ao longo de toda a amostra, em diversos tamanhos. É possível observar também a porosidade presente na amostra, algo positivo para sua aplicação como primeira camada do ânodo.

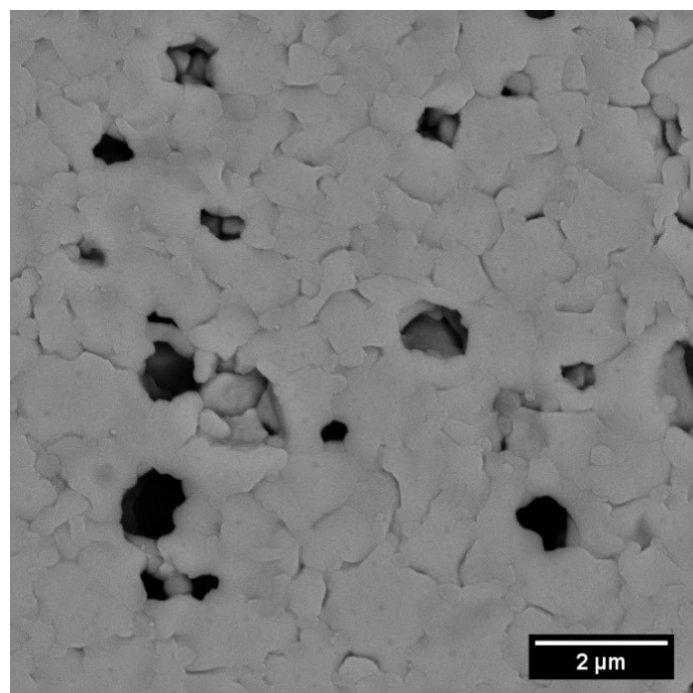
FIGURA 17 – Microestrutura composição 70-30



FONTE: A autora.

Na figura 17 é apresentada a microestrutura da composição 70-30. Na microestrutura há uma quantidade menor de grãos de NiO, o que já era esperado considerando a diminuição de porcentagem adicionada do mesmo. Mesmo assim, os grãos de NiO continuam relativamente bem dispersos. Ainda há poros, mas em menor quantidade também.

FIGURA 18 – Microestrutura composição 90-10

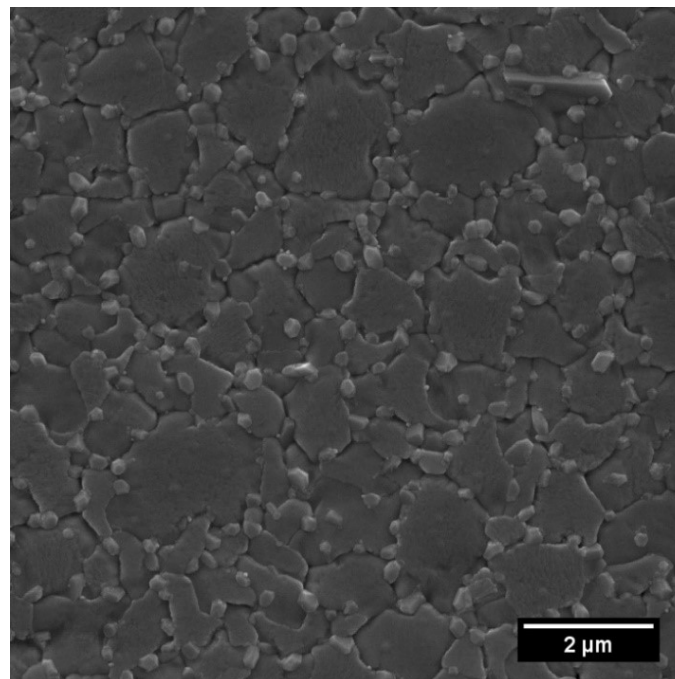


FONTE: A autora.

Na figura 18, que apresenta a microestrutura da composição 90-10, quase não é possível visualizar claramente os grãos de NiO, sendo as regiões em que se apresentam apenas levemente escurecidas em relação aos grãos de BCZY. Porém, há a presença de poros grandes dispersos ao longo da estrutura. O fato de não haver grãos visíveis de NiO pode ter ocorrido pois o NiO pode ser utilizado como dopante do BCZY para auxiliar na densificação durante a sinterização.<sup>60</sup> Sendo assim, é possível que parte desse NiO tenha entrado nessa função, e o restante não foi suficiente para formar grãos aparentes.

A figura 19 apresenta a microestrutura do eletrólito de BCZY. Na microestrutura de BCZY não há poros visíveis. A microestrutura é composta por grãos grandes, com grãos pequenos e ovais/circulares reunidos em seus contornos. Esses grãos pequenos podem ser pela formação de uma fase  $BaZnO_2$ , proveniente de uma fase líquida formada pelo eutético BaO.ZnO a  $1100^\circ\text{C}$ .<sup>70-72</sup> A alta densidade atingida é adequada para sua aplicação como eletrólito.

FIGURA 19 – Microestrutura composição BCZY



FONTE: A autora.

#### 5.4 REDUÇÃO DO NiO

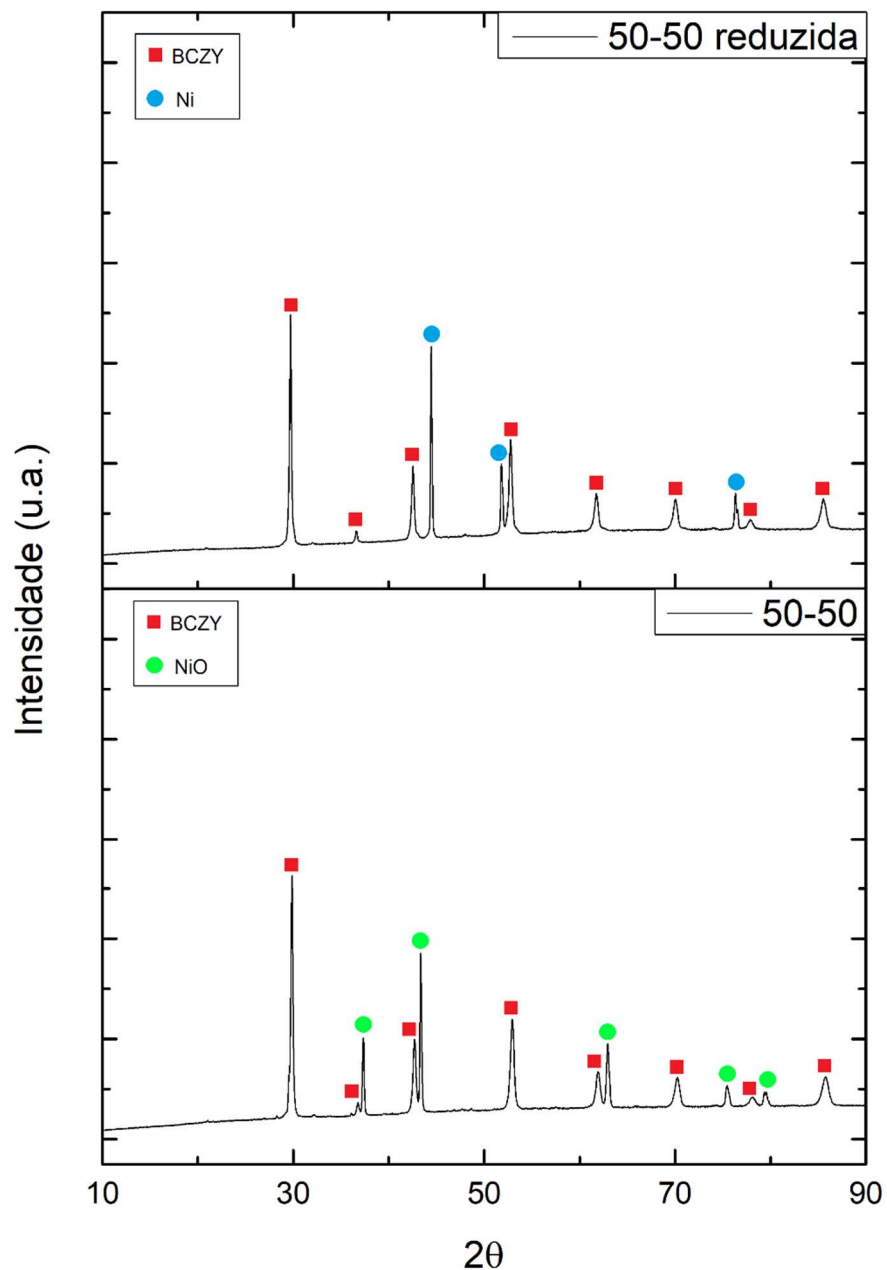
Dentro deste tópico serão abordadas as modificações que esse processo ocasionou nas amostras, tanto de composição quanto de microestrutura.



### 5.4.1 DRX das Composições Reduzidas

Para comprovar se a redução ocorreu e analisar possíveis mudanças que a mesma pode ter realizado na matriz de BCZY, novos DRX foram feitos para todas as composições reduzidas, e os mesmos estão apresentados nos gráfico 3 a 5, para as composições 50-50, 70-30 e 90-10, respectivamente. Estão demarcados em vermelho os picos de BCZY (ficha 239800 ICSD), em verde os picos de NiO (ficha 22-1189 ICDD) e em azul os picos de Ni metálico (ficha 4320490 COD).

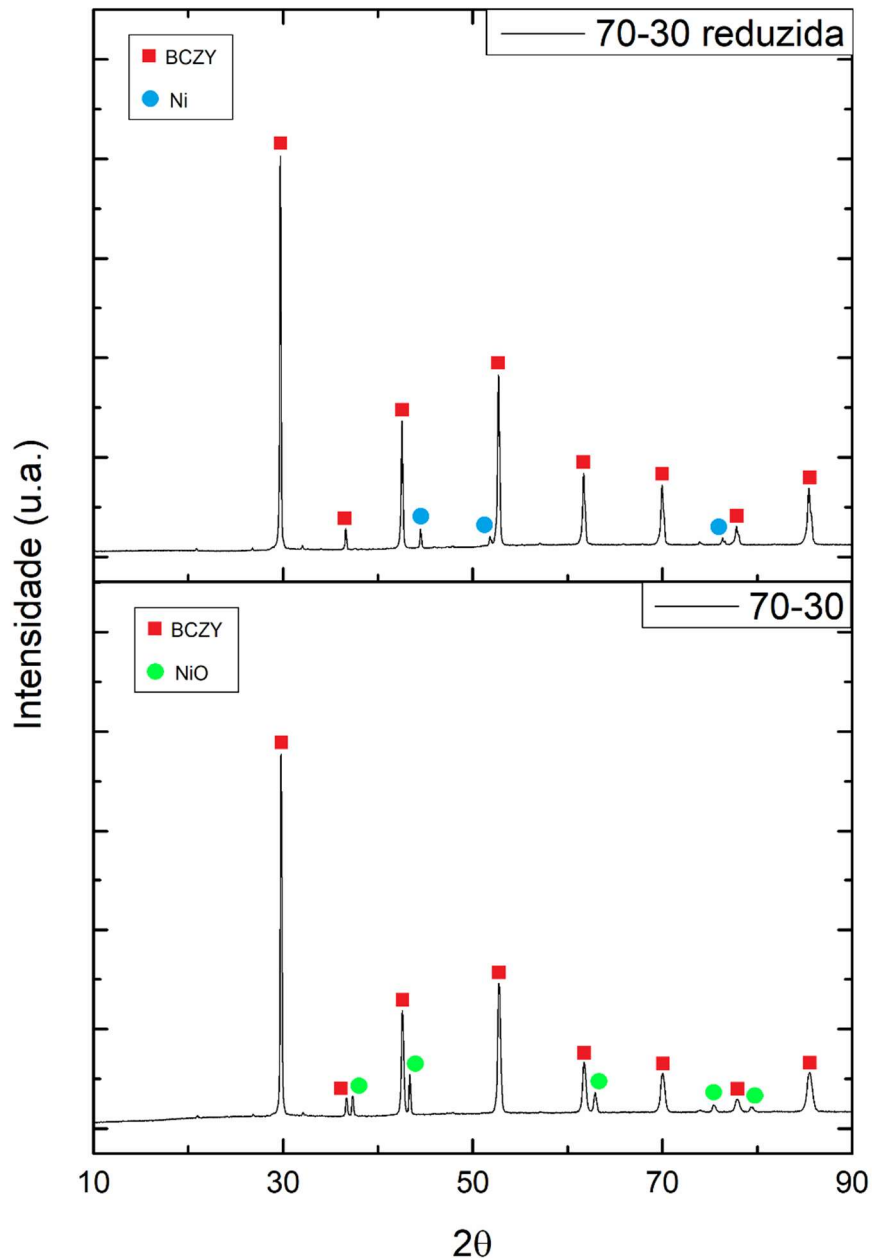
GRÁFICO 3 – Difratomogramas da composição 50-50 antes e depois da redução



FONTE: A autora.

Para a composição 50-50 reduzida, os picos de Ni metálico estão intensos e claramente distinguíveis, confirmando que ocorreu a redução do NiO para Ni metálico. Também não houve alteração nos picos de BCZY, demonstrando que a redução afetou somente o NiO, como esperado.

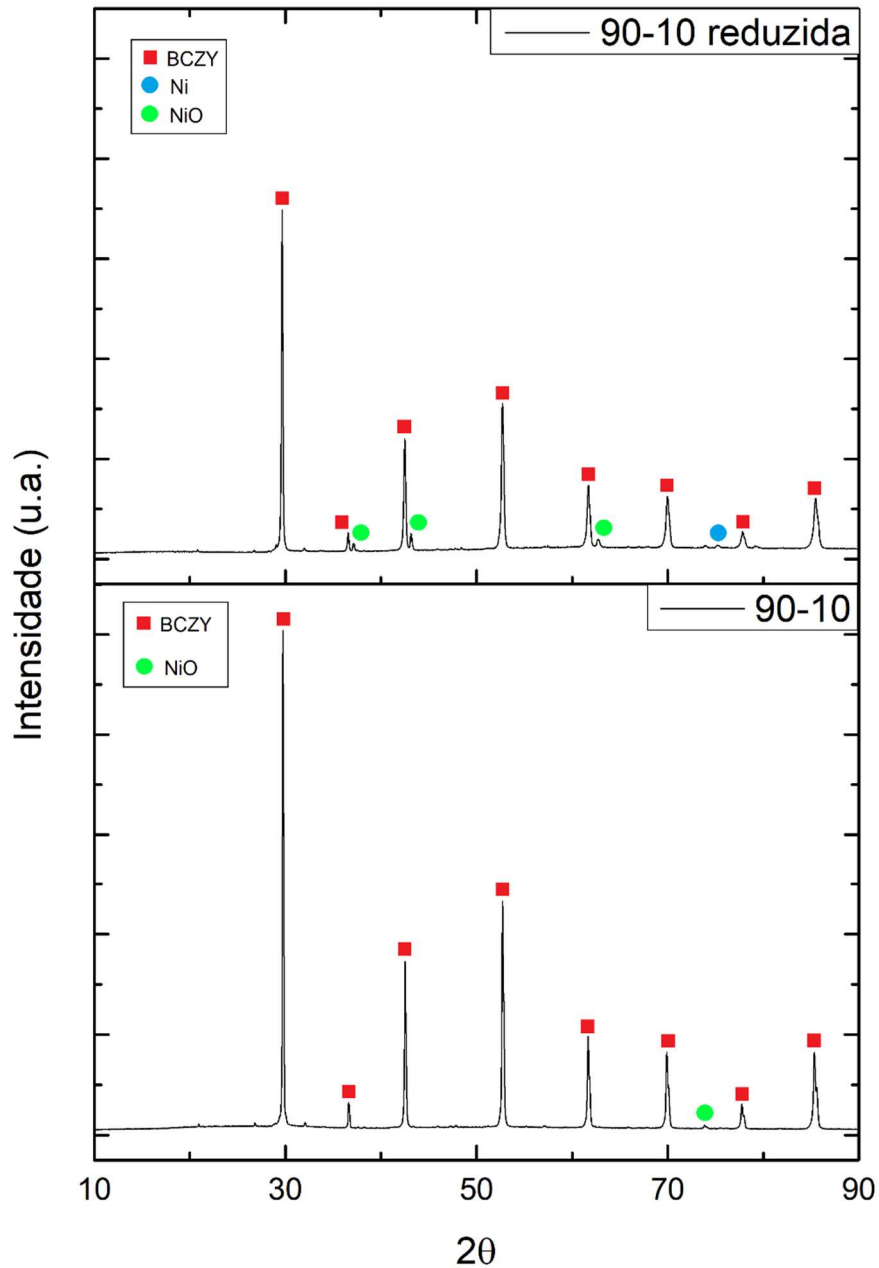
GRÁFICO 4 – Difratomogramas da composição 70-30 antes e depois da redução



FONTE: A autora.

Na composição 70-30 os picos de Ni são bem menos intensos, quando comparados à amostra anterior, mas é algo que já se observa nos picos de NiO. Também não se observa picos de difração de NiO na amostra reduzida.

GRÁFICO 5 – Difratogramas da composição 90-10 antes e depois da redução



FONTE: A autora.

Na composição 90-10, se observa apenas um pico de NiO antes da redução e um pico de Ni depois da redução, devido à pequena quantidade de NiO adicionado na composição. Porém, depois da redução ainda havia alguns pequenos picos de NiO na amostra. Isso pode ter ocorrido devido à junção da baixa porosidade da amostra e baixa porcentagem de NiO inicial, fazendo com que parte do NiO presente não sofresse redução.

#### 5.4.2 Comparativo de EDS das Composições Antes e Depois da Redução

Para comprovar a redução do NiO, foi feito EDS de cada composição antes e depois da redução. Para facilitar a visualização, consideraram-se apenas os elementos Ba, Ni e O. Neste caso, o Ba representa o composto BCZY. Os valores obtidos com essas análises foram compilados na tabela 4.

TABELA 4 – EDS das composições 50-50, 70-30 e 90-10 antes e depois da redução

		50-50		70-30		90-10	
		Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois
% em peso	Ba	36,6	45,2	54,0	61,9	75,1	81,9
	Ni	40,9	50,5	26,5	30,2	9,7	11,0
	O	22,5	4,3	19,6	7,9	15,2	7,0

FONTE: A autora.

Nos resultados da tabela 4 há uma diminuição significativa na quantidade de O presente na amostra. Ainda há presença de O na contagem, proveniente do composto BCZY. Retirando-se o O do NiO, os valores de Ni restantes são correspondentes à porcentagem adicionada em cada composição, servindo como reforço de que a redução foi bem sucedida.

As pequenas variações de valores (nesses casos tendo mais Ni do que o adicionado) podem ser explicados pela diferença de distribuição dos grãos de NiO/Ni e BCZY ao longo da porção de microestrutura analisada. Porém, por apresentarem uma variação tão pequena, também confirmam o que foi observado nas microestruturas, ou seja, de que os grãos de NiO estão bem distribuídos ao longo da amostra, sem formação de aglomerados.

#### 5.4.3 Variação da Porosidade e Microestrutura das Composições Antes e Depois da Redução

Como já citado, com a redução do NiO esperava-se haver aumento da porosidade. Para comprovação, foi medida a porosidade aparente das amostras reduzidas e os resultados foram comparados com os valores de porosidade das mesmas amostras antes da redução. Os resultados estão apresentados na tabela 5.

TABELA 5 – Variação da porosidade com a redução do NiO

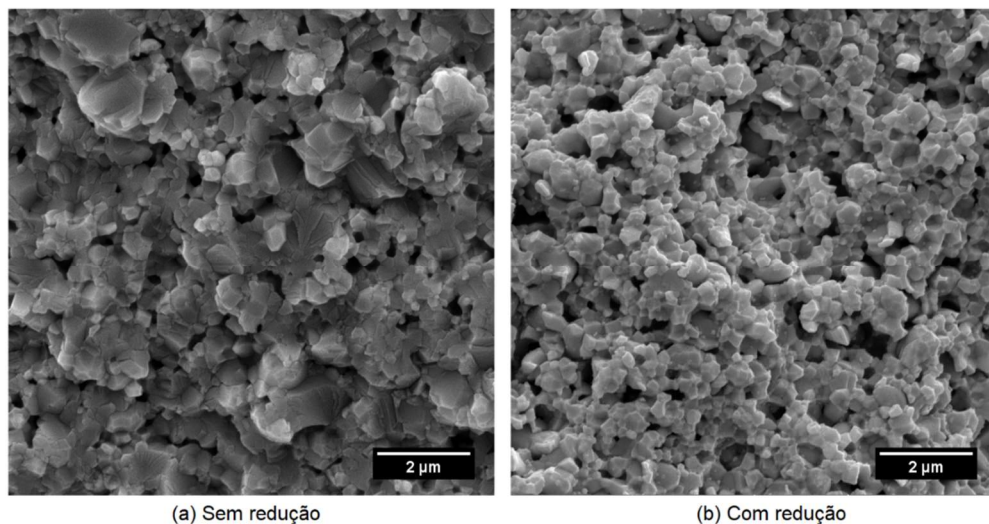
	50-50		70-30		90-10	
	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois
<b>PA (%)</b>	4,4	21,8	2,0	11,8	3,6	3,3

FONTE: A autora.

Observando-se os resultados de porosidade na tabela 5, para as composições 50-50 e 70-30 houve um aumento significativo da porosidade. Já para a amostra 90-10 não houve uma variação significativa na porosidade.

Além da porosidade calculada, é possível observar a diferença de porosidade nas imagens de MEV/FEG antes e depois da redução para as amostras fraturadas. Essas imagens comparativas estão apresentadas nas figuras 20 a 22, para as composições 50-50, 70-30 e 90-10, respectivamente. Apesar de serem amostras diferentes, é importante destacar que as amostras (desde o pó até a pastilha) foram preparadas no mesmo lote, por isso a comparação.

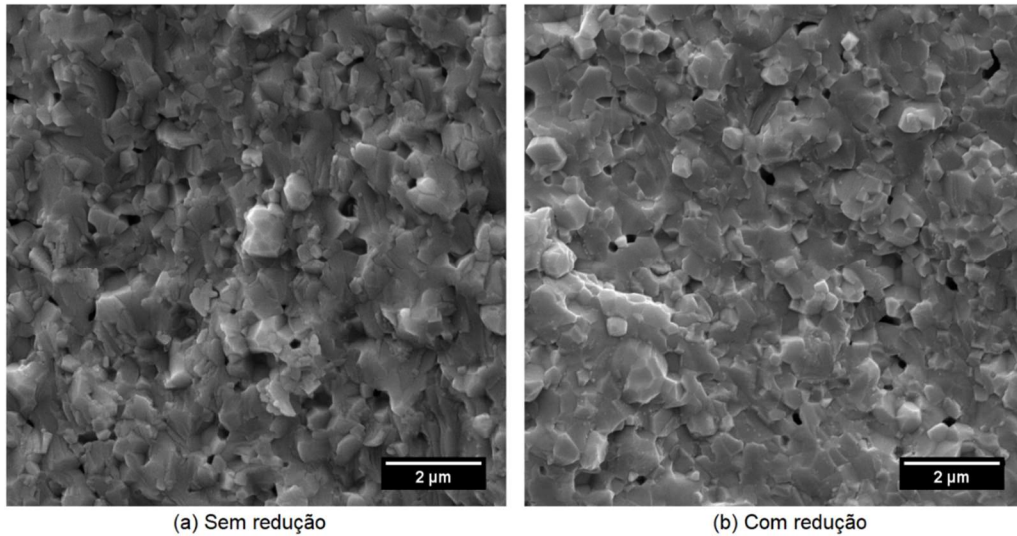
FIGURA 20 – Imagens de FEG da amostra 50-50 antes e depois da redução



FONTE: A autora.

Na figura 20 (b) observa-se o aumento na porosidade, demonstrando que a redução ocorreu de forma satisfatória.

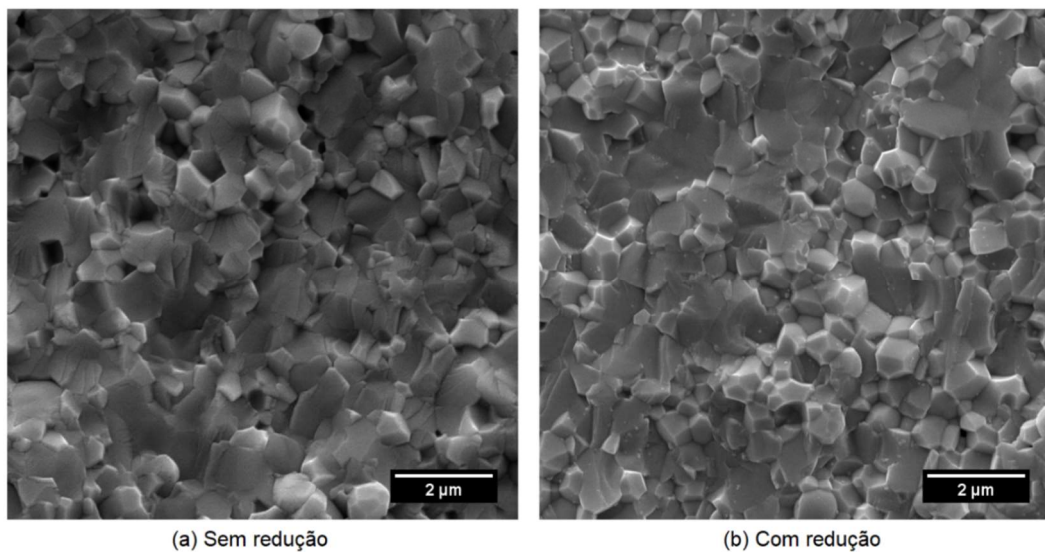
FIGURA 21 – Imagens de FEG da composição 70-30 antes e depois da redução



FONTE: A autora.

Na figura 21 (b) a variação de porosidade não é clara. Parece haver aumento da porosidade, mas a formação de caminhos de poros não fica tão visível.

FIGURA 22 – Imagens de FEG da composição 90-10 antes e depois da redução



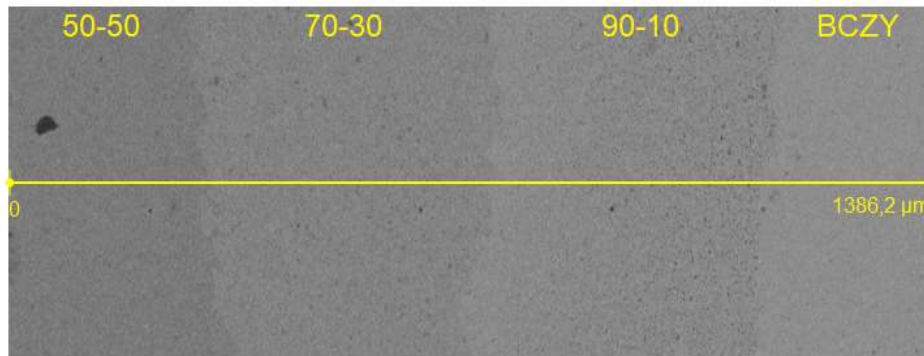
FONTE: A autora.

A figura 22 é a que apresenta menor diferença entre todas as composições. Não parece haver aumento significativo de porosidade ou formação de caminhos entre os poros. Como esta é a composição com a menor quantidade de NiO, esse comportamento era esperado. É importante destacar que não houve fragilização de nenhuma das amostras após a redução.

#### 5.4.4 Comparativo de EDS da Meia-célula Antes e Depois da Redução

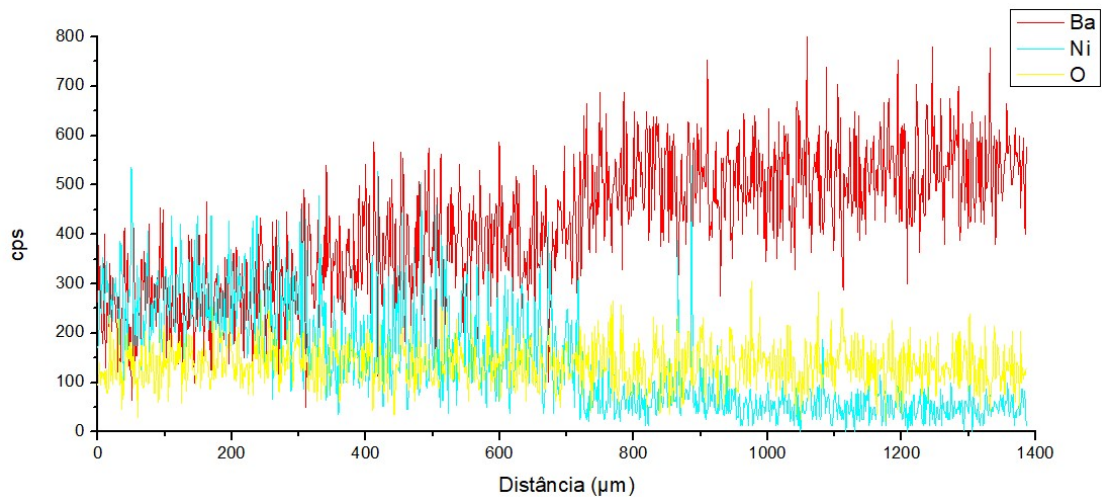
Para a meia-célula, antes da redução foi feito o EDS em linha, apresentado nas figuras 23 e 24, e os resultados estão descritos nos gráficos 6 e 7.

FIGURA 23 – Região do EDS na meia-célula antes da redução



FONTE: A autora.

GRÁFICO 6 – EDS em linha na meia-célula antes da redução



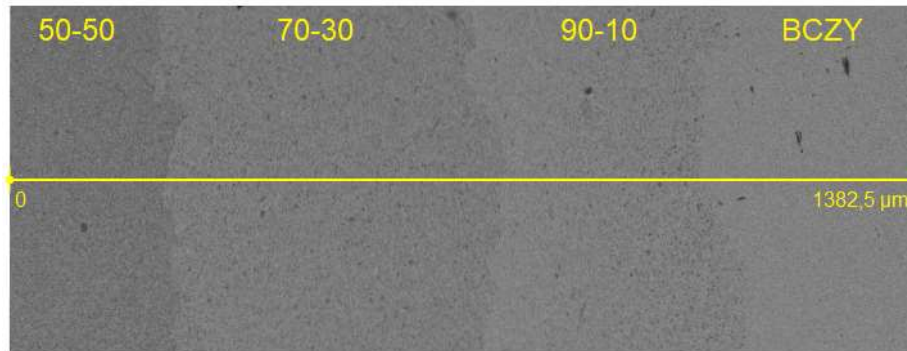
FONTE: A autora.

No gráfico 6 nota-se o aumento do Ba (presente no BCZY) e a diminuição do Ni (NiO) à medida que se caminha pelas composições. Essas duas curvas parecem formar degraus à medida que passam pelas composições. O oxigênio se mantém relativamente estável ao longo da medida.

Na figura 24 está a marcada a linha na qual foi feito o EDS na amostra depois da redução, assim como a indicação das composições das camadas. No gráfico 7 estão apresentados os resultados das quantidades de Ba, Ni e O da medida.

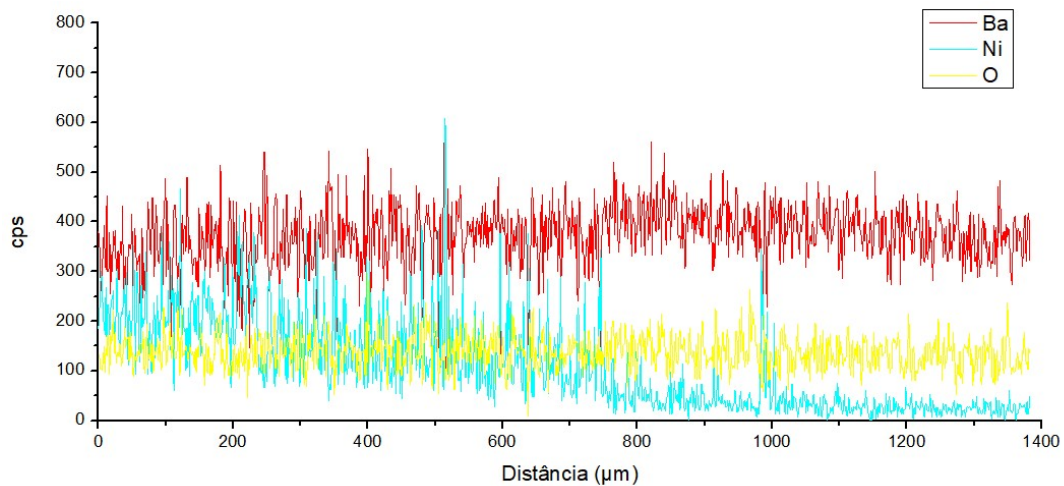


FIGURA 24 – Região do EDS na meia-célula depois da redução



FONTE: A autora.

GRÁFICO 7 – EDS em linha na meia-célula depois da redução



FONTE: A autora.

No gráfico 7, em comparação com o anterior, a curva de Ba aumentou sua intensidade, enquanto a de Ni diminuiu. A curva de oxigênio se mantém constante, mas parece ser menos intensa que a curva do gráfico 6. Os degraus de Ba e Ni também não estão mais tão definidos como no gráfico anterior, apesar de estarem mais explícitos no Ni.

Mesmo não sendo possível notar grande diferença do oxigênio na meia-célula, essa diferença foi observada nas composições independentes e também nos outros elementos da composição.

#### 5.4.5 Variações na Meia-célula Após a Redução

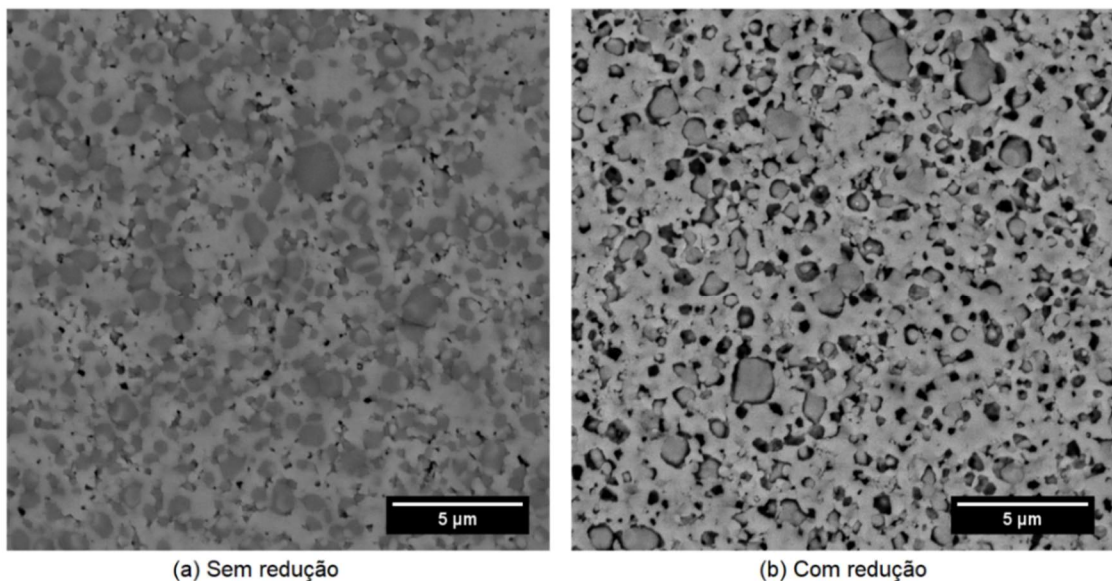
Além do comparativo das composições isoladas, é importante comparar a variação das composições aplicadas na meia-célula.



Para esse comparativo, a amostra foi fraturada, sua superfície foi preparada, atacada e as imagens foram obtidas. Depois disso a superfície foi novamente preparada, atacada e essa amostra (com a superfície preparada) foi reduzida nas condições estabelecidas e novas imagens foram feitas. As figuras de 25 a 28 apresentam as imagens comparativas para cada camada.

Com a superfície preparada, como na figura 25, as variações apresentadas na porosidade ficam mais visíveis. Na figura 25 (a) há pequenos poros distribuídos ao longo da microestrutura. Os grãos claros são de BCZY e os grãos escuros são de NiO. Os grãos de NiO estão bem dispersos ao longo da microestrutura. Na figura 25 (b) os grãos de Ni estão “contornados” por porosidade, formada devido a perda de oxigênio do NiO durante o processo de redução. Esses diversos poros formam uma rede ao longo da microestrutura, o que facilita o caminho do gás durante o processo de funcionamento da CaCOS. Também houve formação de uma rede de grãos de Ni bem distribuídos ao longo da matriz.

FIGURA 25 – Imagens de FEG da meia-célula da camada 50-50 antes e depois da redução

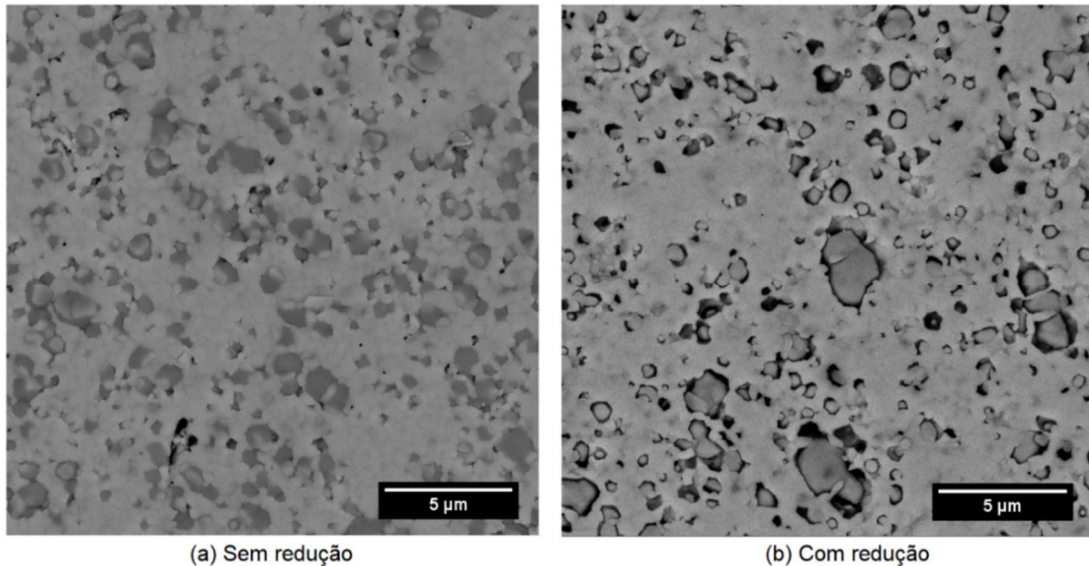


FONTE: A autora.

Na figura 26 é possível observar a variação de porosidade. Na figura 26 (a), os grãos claros de BCZY estão em maior quantidade que os grãos escuros de NiO, devido a composição. Os grãos de NiO estão dispersos na microestrutura. Há poros, mas em menor quantidade se comparados à composição anterior. Na figura 26 (b), há formação de um “contorno” de poros ao redor dos grãos de Ni. Como a quantidade inicial de NiO era menor, a quantidade de poros formadas é menor, e a rede de poros não é interconectada. Além disso, os pequenos agrupamentos de grãos NiO parecem

ter se fundido em grãos grandes de Ni após a redução, não havendo formação da rede de grãos de Ni como na composição 50-50.

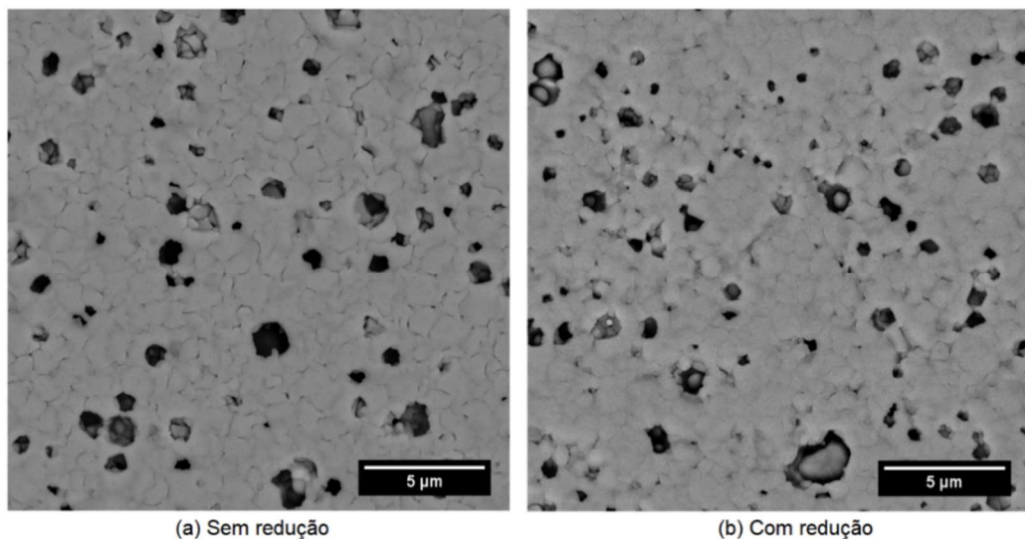
FIGURA 26 – Imagens de FEG da meia-célula da camada 70-30 antes e depois da redução



FONTE: A autora.

A composição 90-10, na figura 27, é a que apresenta a variação menos notável. Na figura 27 (a) não é possível notar a presença de NiO na microestrutura, já que o mesmo parece não formar grãos como nas composições anteriores. E há a presença de poros ao longo de toda a microestrutura. Já na figura 27 (b) parece haver uma quantidade similar de poros, sem grandes variações. Essas microestruturas comprovam os resultados de variação de porosidade apresentados na tabela 5, que mostram que não houve uma variação significativa na porosidade após o processo de redução.

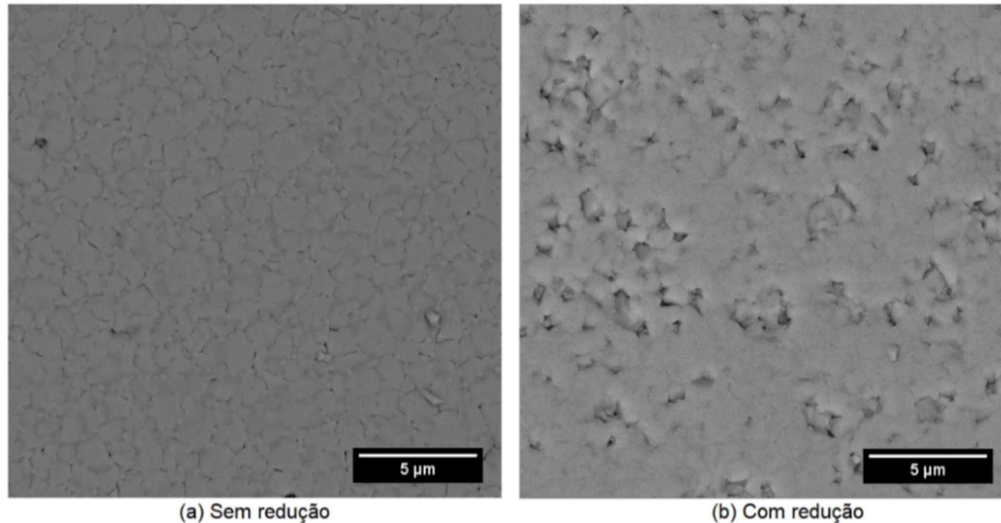
FIGURA 27 – Imagens de FEG da meia-célula da camada 90-10 antes e depois da redução



FONTE: A autora.

Apesar da camada de eletrólito não conter NiO, parece haver mais poros na figura 28 (b), após o processo de redução, se comparada com a figura 28 (a). É claro que isso também pode ter ocorrido por se tratar de regiões diferentes da amostra.

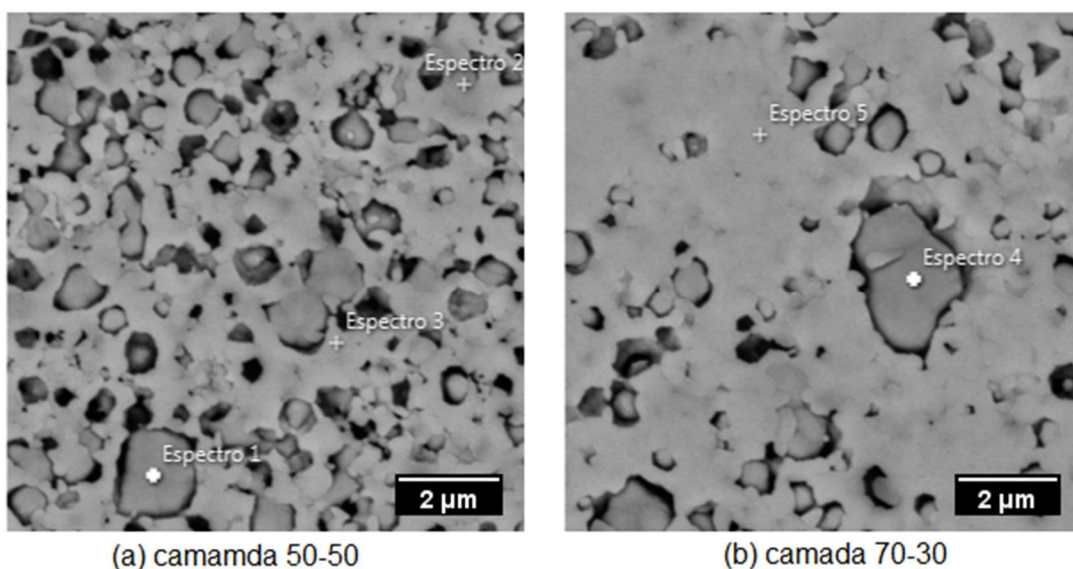
FIGURA 28 – Imagens de FEG da meia-célula do eletrólito antes e depois da redução



FONTE: A autora.

Como as camadas 50-50 e 70-30 foram as que apresentaram os melhores resultados visíveis de redução, foi feito um EDS pontual de algumas regiões dessas microestruturas para analisar a composição dos grãos. As regiões analisadas estão demarcadas na figura 29, sendo: três espectros na camada 50-50 (figura 29 (a)) e dois espectros na camada 70-30 (figura 29 (b)). Os resultados da % em peso de Ba e Ni obtidos estão descritos na tabela 6. Como essas medidas foram feitas depois da redução do NiO, o oxigênio foi desconsiderado.

FIGURA 29 – Regiões do EDS pontual das microestruturas das camadas 50-50 e 70-30



FONTE: A autora.



TABELA 6 – EDS pontual das camadas 50-50 e 70-30 depois da redução

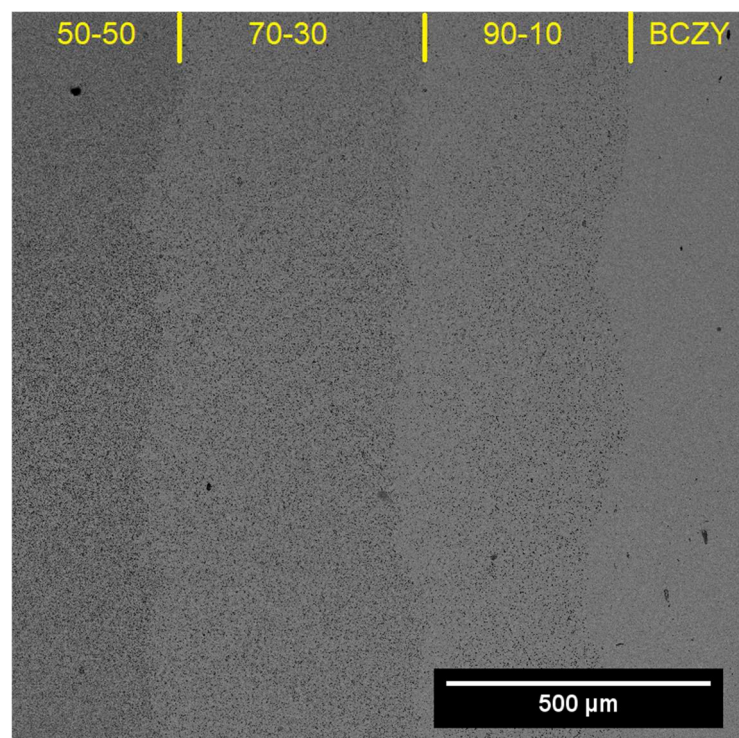
% em peso	50-50			70-30	
	Espectro 1	Espectro 2	Espectro 3	Espectro 4	Espectro 5
<b>Ba</b>	19,9	25,2	41,4	3,1	92,2
<b>Ni</b>	80,1	74,8	58,6	96,9	7,8

FONTE: A autora.

Nos resultados da camada 50-50 é difícil observar alguma região sem a presença de Ni, já que ele está bem disperso no BCZY. Porém o grão do espectro 1, que é mais escuro e está rodeado por um poro, apresenta uma quantidade muito grande de Ni. Na camada 70-30, como há menos Ni e parece ter havido a aglomeração dos grãos de Ni após a redução, é possível distinguir o grão de Ni (espectro 4) e a região da matriz de BCZY (espectro 5). Devido às limitações da técnica de EDS com relação ao tamanho e profundidade do feixe, as porcentagens não são precisas, servindo apenas como uma visão geral da composição.

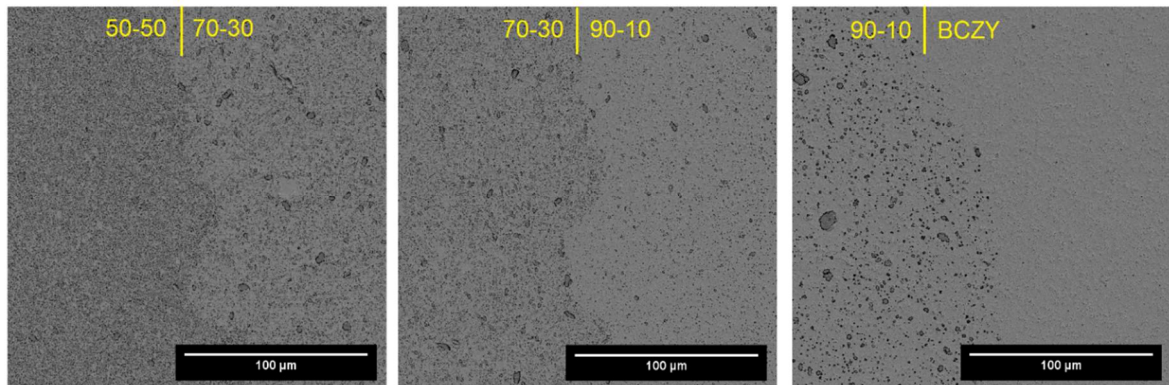
Para verificar se o processo de redução da meia-célula afetaria a adesão entre as camadas, foram feitas novas imagens de MEV das camadas gerais e das interfaces individuais, apresentadas nas figuras 30 e 31. Na figura 30, as camadas da meia-célula continuam sem a presença de falhas. Se comparada com a figura 14 de antes da redução há apenas uma diferença de coloração devido à variação de porosidade.

FIGURA 30 – Camadas da meia-célula depois da redução



FONTE: A autora.

FIGURA 31 – Interfaces entre as camadas da meia-célula depois da redução



FONTE: A autora.

Analisando as interfaces individualmente e de maneira aproximada na figura 31 fica ainda mais evidente que as interfaces se mantiveram unidas, sem formação de trincas ou descolamentos. Também é importante destacar que não houve grande fragilização da amostra após o processo de redução.

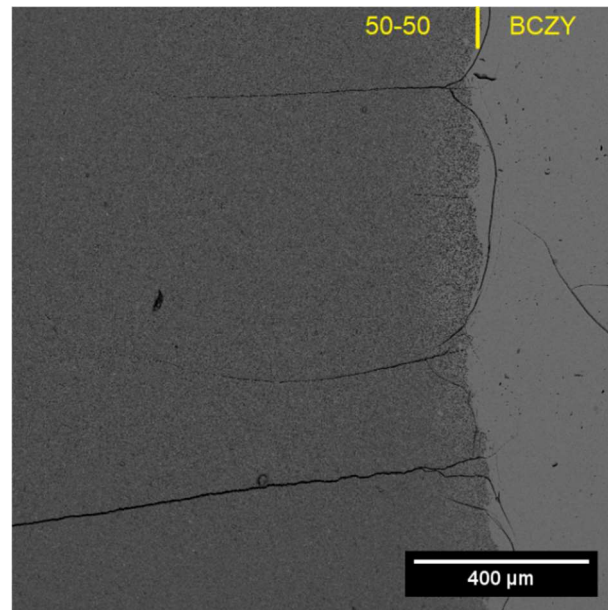
## 5.5 COMPARATIVO COM MEIA-CÉLULA SEM GRADIENTE FUNCIONAL

Como já descrito em tópicos anteriores, a título de comparação, fabricou-se uma meia-célula com dimensões similares à utilizada no trabalho, porém seu ânodo não apresentava gradiente funcional (apenas composição 50-50). O intuito era comparar a condutividade das duas células e a efetividade do gradiente funcional do ponto de vista elétrico (já sendo observada sua eficácia do ponto de vista mecânico).

### 5.5.1 Microestrutura da Meia-célula 50-50

Quando se iniciou o preparo da superfície fraturada da amostra para as imagens já foi possível notar a presença de trincas, visíveis a olho nu. A figura 32 apresenta as imagens de MEV mostrando algumas dessas trincas.

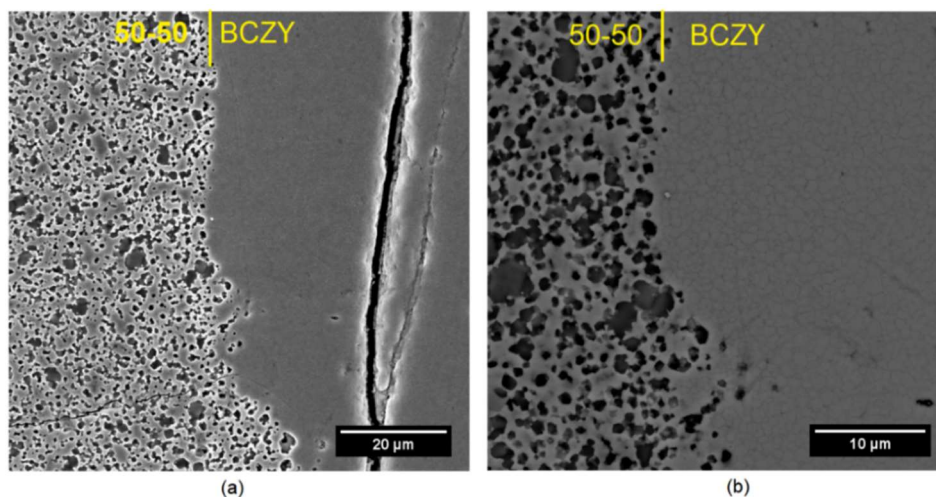
FIGURA 32 – Imagens de MEV da meia-célula 50-50



FONTE: A autora.

Apesar das trincas, claramente visíveis na figura 32, não há descolamento na interface entre as camadas. Porém, há trincas tanto vertical quanto horizontalmente, no ânodo e no eletrólito, contidas em uma camada ou atravessando entre as duas. Há trincas que seguem paralelas a interface e trincas que cortam as duas composições. Na figura 33 são apresentadas imagens com maiores aumentos da interface entre ânodo e eletrólito.

FIGURA 33 – Imagens de MEV da interface na meia-célula 50-50



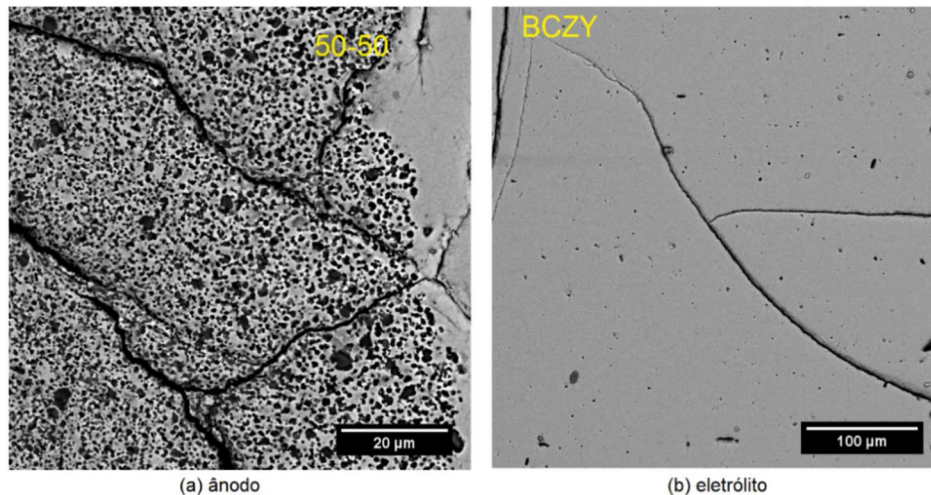
FONTE: A autora.

Observa-se a porosidade na região do ânodo, e a região densa do eletrólito, porém não há descolamento visível em nenhuma das imagens.

Na figura 34 estão apresentadas mais algumas imagens de MEV de trincas ao longo da amostra. Complementando as figuras anteriores, evidencia que a amostra

estava com trincas grandes e pequenas ao longo de toda a sua estrutura. Nessa região mais porosa do ânodo havia uma teia de trincas (figura 34 (a)), mas na região do eletrólito (figura 34 (b)), próximo a borda da amostra, também havia trincas, que seguiam para a face do eletrólito.

FIGURA 34 – MEV das falhas na meia-célula 50-50



FONTE: A autora.

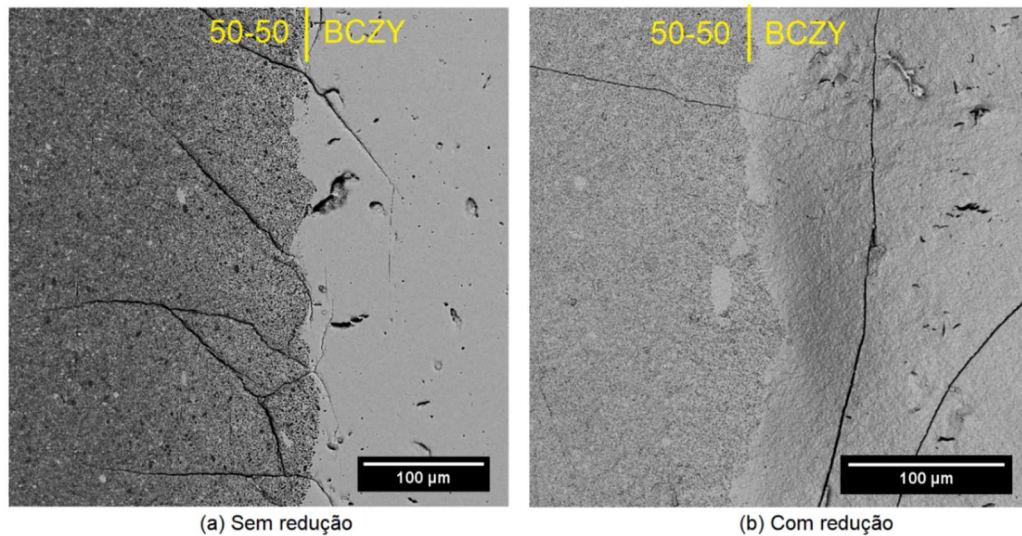
Com isso comprova-se a eficácia do gradiente funcional em comportar as variações de retração e manter a integridade da meia-célula.

### 5.5.2 Microestrutura da Meia-célula 50-50 Após Redução

Realizou-se o procedimento de redução da meia-célula 50-50. Devido à presença das trincas mostradas nas figuras 32 a 34, não foi possível considerar qualquer valor de medida elétrica realizada, especialmente porque, quando a amostra foi retirada do forno de redução, ela já estava fraturada ao meio transversalmente. O objetivo da redução foi apenas observar se, após o procedimento, a interface apresentaria algum defeito ou se ela resistiria sem aparição de novas falhas. Na figura 35 há uma comparação entre a meia-célula 50-50 antes e depois da redução.



FIGURA 35 – FEG comparativo da meia-célula 50-50 antes e depois da redução



FONTE: A autora.

Apesar de as imagens contidas na figura 35 apresentarem a amostra polida e atacada antes da redução (figura 35 (a)) e apenas fraturada depois da redução (figura 35 (b)), ainda é possível compará-las com o objetivo de identificar a integridade da interface após o processo de redução. As imagens comparadas são de amostras diferentes, mas ambas apresentam trincas nas duas composições. Também se nota que a sua interface permanece bem aderida, mesmo após a redução.

Mesmo a amostra comparativa não tendo servido para comparar a condutividade da meia-célula com gradiente funcional, foi possível aprovar o método de co-prensagem para obtenção das amostras. As camadas ficaram tão bem aderidas que, apesar das diferenças de retração terem gerado diversas trincas ao longo de toda a amostra, não houve descolamento das camadas. E essa adesão se manteve mesmo após o processo de redução, onde houve fragilização da amostra.

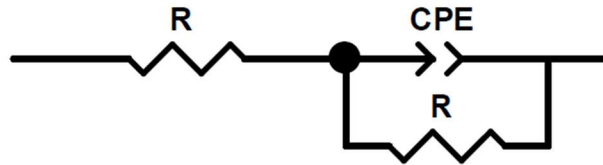
## 5.6 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

As medidas de impedância foram feitas durante a redução e com resfriamento. Para a redução, foram iniciadas as medidas quando a temperatura de 900°C foi estabilizada e depois disso a cada 30 minutos, até atingir 6 horas de tratamento. Depois do tratamento iniciou-se o resfriamento. Foram feitas medidas iniciando em 900°C e resfriando 50°C a cada medida, até atingir 500°C.



Depois de obter as curvas de impedância foi feito um ajuste da curva para garantir valores mais precisos de condutividade e resistência, através do software ZView, da Ametek. Para fazer o ajuste é montado um circuito considerando os efeitos esperados na amostra, e o circuito utilizado para essas medidas está apresentado na figura 36.

FIGURA 36 – Circuito utilizado para ajuste das curvas de impedância



FONTE: A autora.

Dentro do circuito representado na figura 36, R são resistores e CPE são elementos de fase constante (nesse caso um capacitor). Os CPE são utilizados pois, em uma medida de impedância, os comportamentos não são ideais, então com esses elementos é possível levar em conta defeitos presentes no material. Os conjuntos de R–CPE estão com seus componentes em paralelo entre si e cada conjunto está em série dentro do circuito e com a resistência inicial.<sup>9,58,59,74</sup>

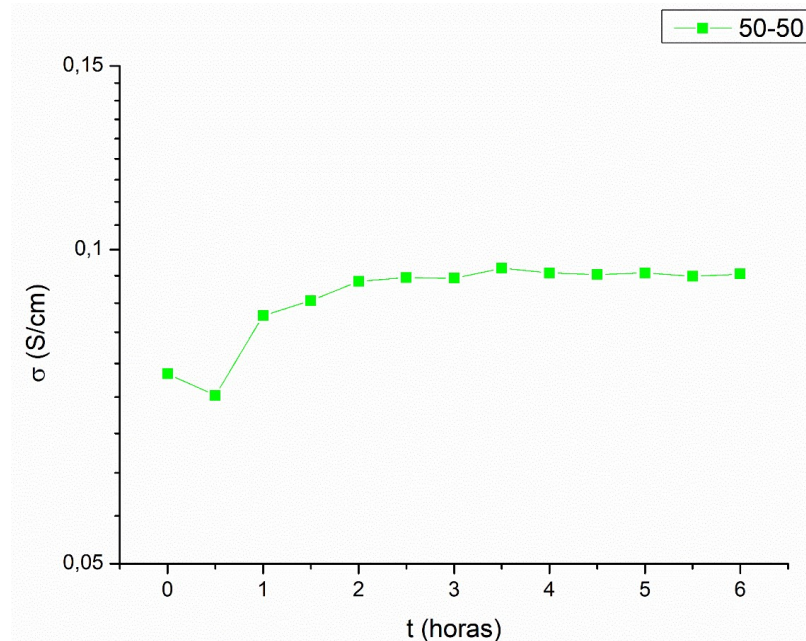
Nesse circuito, R representa a resistência inicial e o conjunto R–CPE representa o semicírculo, sendo feitas as adaptações necessárias de acordo com as curvas de cada composição. Para a composição 50-50 foi considerado apenas R devido ao formato de suas curvas (praticamente retas). Para as composições 70-30 e célula considerou-se o circuito com R e um conjunto R–CPE, montados em série. Já para a composição 90-10 considerou-se o circuito com R e dois conjuntos R–CPE, montados em série.

Com essas considerações foi feito o ajuste de todas as curvas apresentadas e obtiveram-se as resistências das curvas. Com esses valores calcularam-se a resistividade e a condutividade das curvas, utilizando as equações 8 e 9, já apresentadas anteriormente.

### 5.6.1 EIS das Composições Individuais

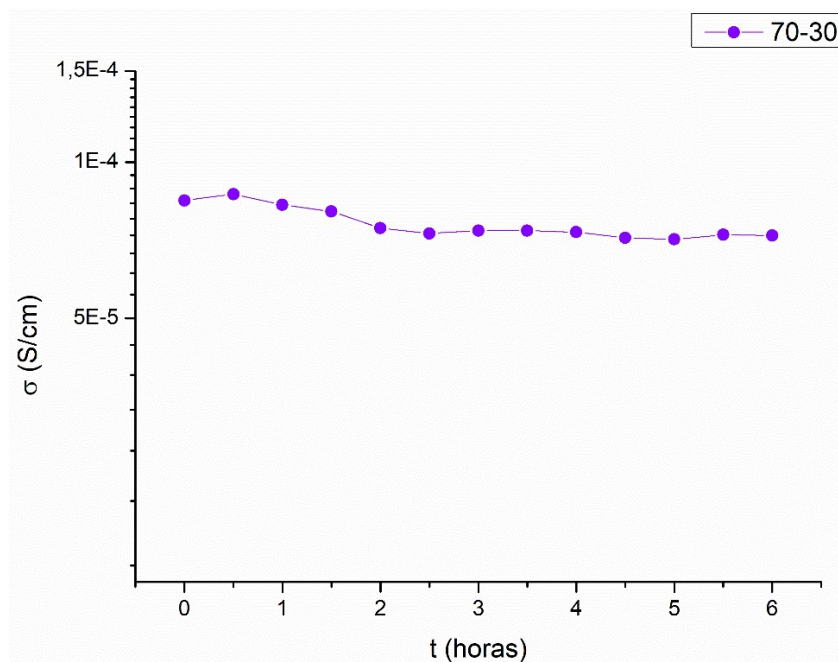
Pelas medidas de impedância feitas durante a redução, calculou-se a variação da condutividade elétrica ao longo do processo e foram construídos os gráficos de 8 a 10, que correspondem as composições 50-50, 70-30 e 90-10, respectivamente.

GRÁFICO 8 – Condutividade durante a redução da composição 50-50



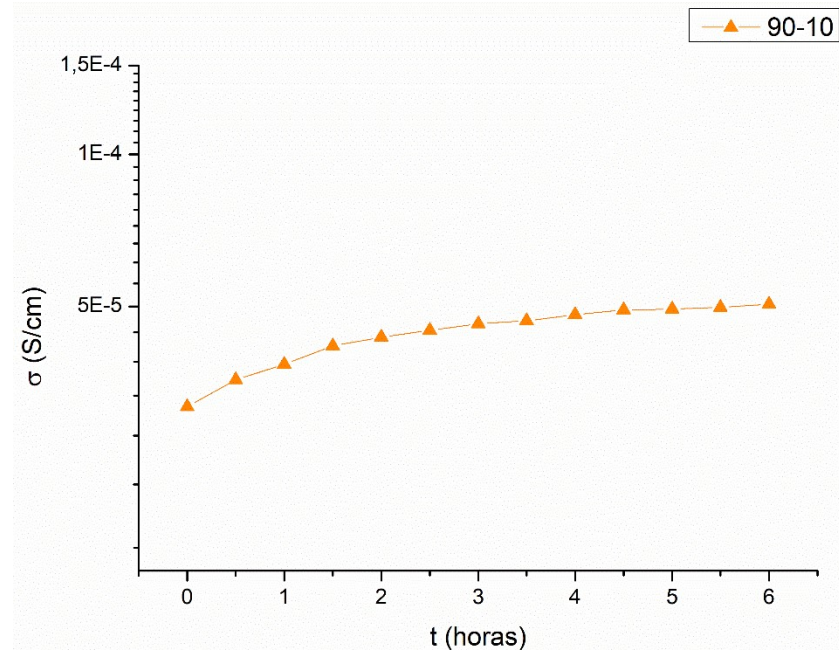
FONTE: A autora.

GRÁFICO 9 – Condutividade durante a redução da composição 70-30



FONTE: A autora.

GRÁFICO 10 – Condutividade durante a redução da composição 90-10



FONTE: A autora.

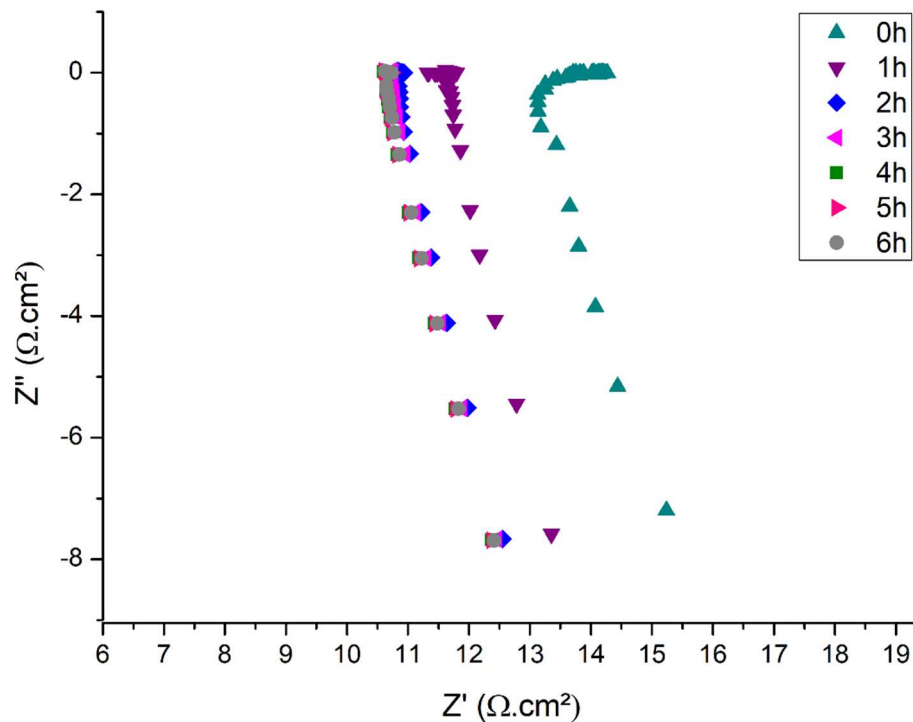
No gráfico 8 há um aumento da condutividade desta composição, variando de 0,07 S/cm até próximo 0,1 S/cm. Esse aumento é devido ao processo de redução, que cria caminhos para que aconteça a condutividade eletrônica no ânodo, além de auxiliar na condutividade protônica.<sup>13,70</sup>

Nos gráficos 9 e 10 nota-se que a diminuição da quantidade de NiO afeta a condutividade, diminuindo-a consideravelmente. Apesar de parecer haver uma leve diminuição da condutividade no gráfico 9 e aumento da condutividade no gráfico 10, se considerarmos a ordem de grandeza dos gráficos (entre  $10^{-4}$  e  $10^{-5}$ ), pode-se afirmar que as curvas se mantêm em relativa estabilidade durante o processo de redução, sendo a condutividade da 70-30 um pouco mais alta que a da 90-10.<sup>13,70</sup>

As condutividades das composições 70-30 e 90-10, por estarem abaixo da condutividade da composição 50-50, podem gerar uma diminuição da condutividade da meia-célula.

Nas medidas de impedância durante a redução, para não haver acúmulo de dados que acabariam dificultando a visualização das curvas nos gráficos, foram colocadas somente as curvas a cada hora da redução, diminuindo assim o empilhamento de curvas. No gráfico 11 estão as curvas para a composição 50-50 durante a redução e no gráfico 12 depois da redução, de 900°C a 500°C.

GRÁFICO 11 – Nyquist da composição 50-50 durante a redução

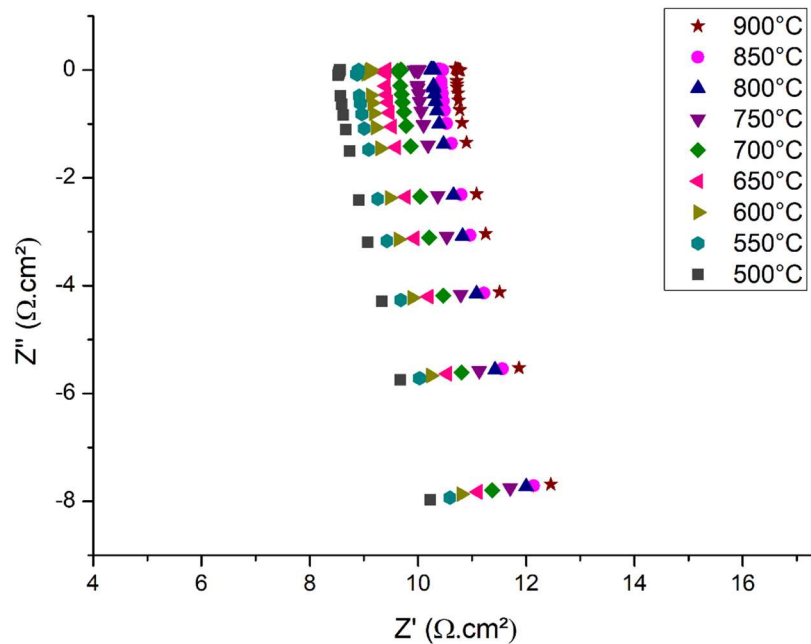


FONTE: A autora.

No gráfico 11, a curva no início da redução (0h) apresenta uma resistência maior que a curva no final do processo (6h). Isso confirma o efeito de aumento da condutividade observado em dados anteriores dessa composição. O efeito de diminuição da resistência é mais forte nas primeiras duas horas da redução. Depois disso, parece haver uma estabilização, e as curvas apresentam quase nenhuma diferença entre si, algo que também ocorreu nos valores de condutividade.

Também houve uma variação no formato da curva. Nas primeiras duas curvas (0h e 1h) há um trecho de estabilidade no final da curva, que é eliminado à medida que a redução ocorre.

GRÁFICO 12 – Nyquist da composição 50-50 de 900°C a 500°C

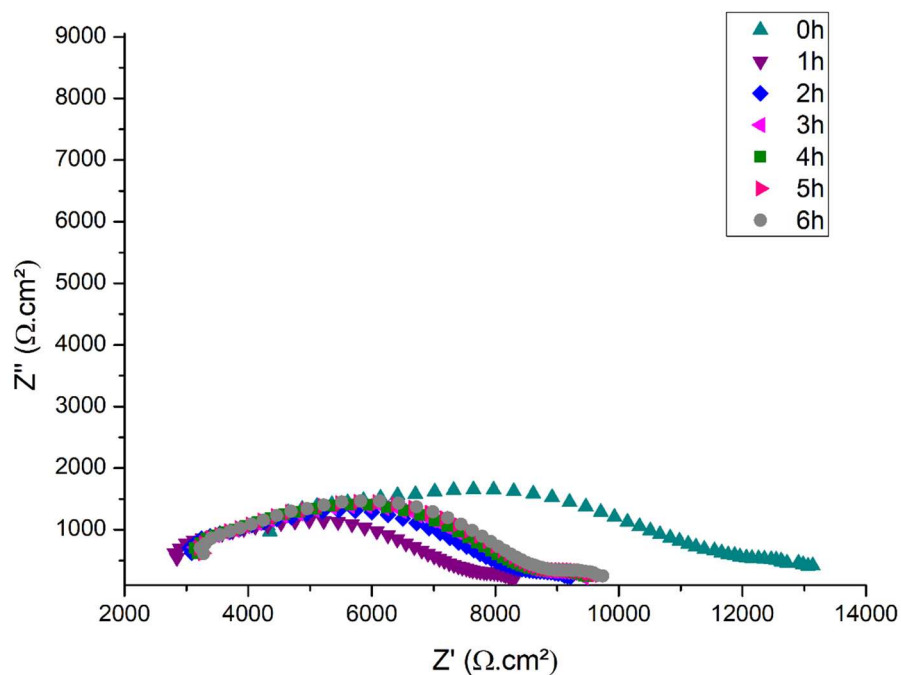


FONTE: A autora.

Na composição 50-50 do gráfico 12, apesar da diminuição da temperatura, a resistência continua diminuindo, mas de maneira mais controlada, sem variações muito grandes. Os valores das curvas são baixos, o que corrobora a alta condutividade observada anteriormente.

No gráfico 13 estão as curvas de Nyquist da composição 70-30 durante a redução e no gráfico 14 depois da redução, de 900°C a 500°C.

GRÁFICO 13 – Nyquist da composição 70-30 durante a redução

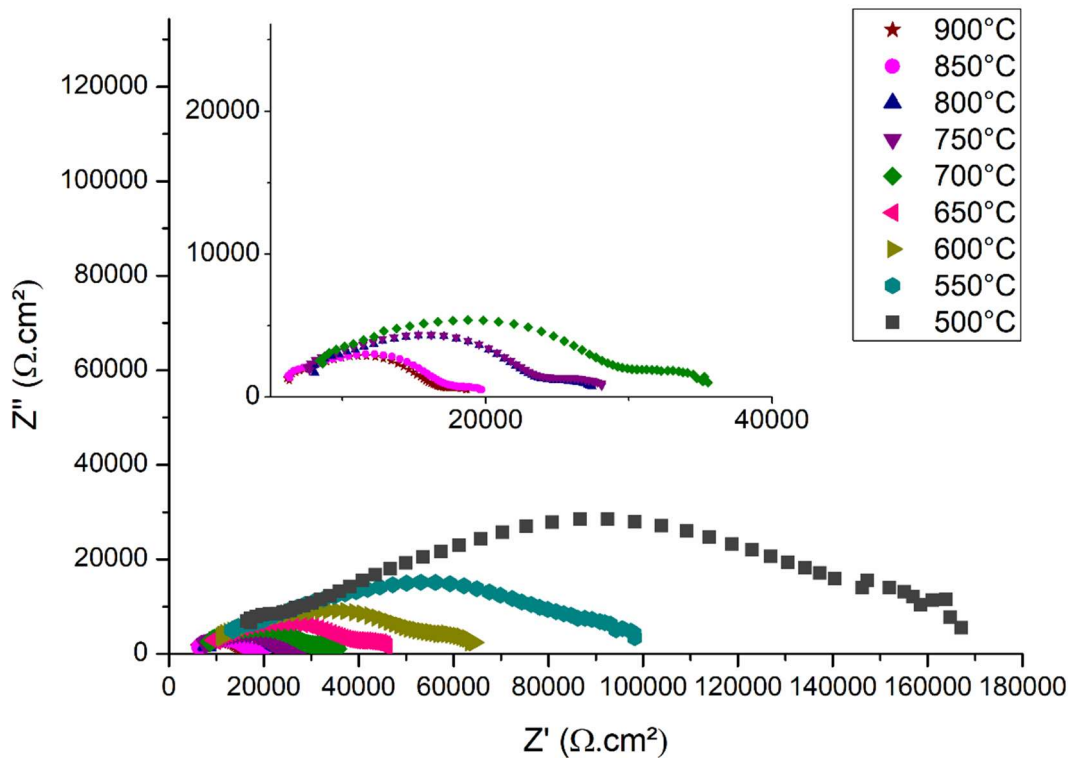


FONTE: A autora.

Diferente da composição anterior, no gráfico 13 há uma grande diminuição da resistência durante a primeira hora da redução. Depois disso há um aumento na segunda hora, seguido por uma certa estabilização no restante do processo, sendo até difícil diferenciar as curvas entre 3h e 6h de tratamento. O formato da curva se mantém igual durante toda a redução e o valor de início das curvas é praticamente o mesmo a partir de 1h de tratamento, sendo que é um valor menor do que em 0h.

Esse processo de aumento da resistência durante o tratamento de redução provavelmente é devido ao fato de não ter havido formação da rede de Ni nem da rede de poros, como já visto nas imagens de FEG dessa composição depois da redução.

GRÁFICO 14 – Nyquist da composição 70-30 de 900°C a 500°C



FONTE: A autora.

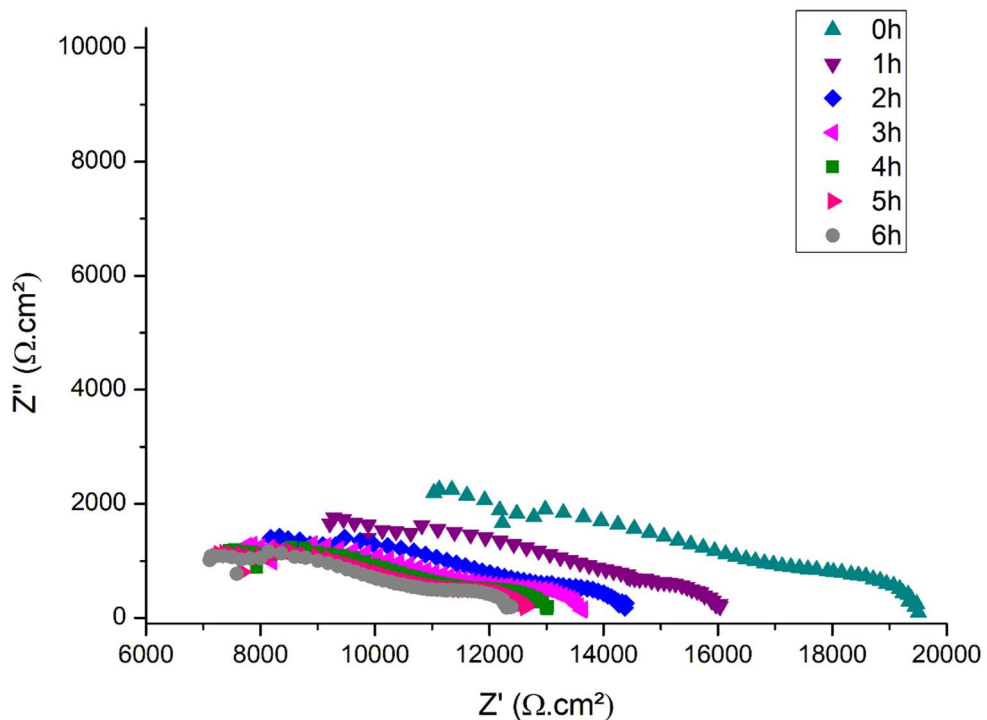
No gráfico 14 a resistência aumenta com a diminuição da temperatura, que de certa forma é o esperado dentro dessa composição, especialmente considerando que esse aumento já estava ocorrendo mesmo com a temperatura constante. Depois de 700°C ocorre um aumento considerável da resistência à medida que a temperatura diminui.

Para observar melhor o comportamento das temperaturas acima de 700°C, as temperaturas de 900°C a 700°C foram ampliadas dentro do gráfico 14. Na ampliação, o aumento da resistência entre as curvas não é tão grande. Inclusive as

curvas de 900°C e 850°C e as curvas de 800°C e 750°C são praticamente iguais. A curva de 700°C, apesar de terminar em valores maiores, se inicia praticamente no mesmo ponto que as duas curvas anteriores. Após essa temperatura, como já foi apresentado no gráfico anterior, a resistência aumenta de maneira mais significativa com o resfriamento.

No gráfico 15 estão as curvas de impedância da composição 90-10 durante a redução e no gráfico 16 depois da redução, de 900°C a 500°C.

GRÁFICO 15 – Nyquist da composição 90-10 durante a redução



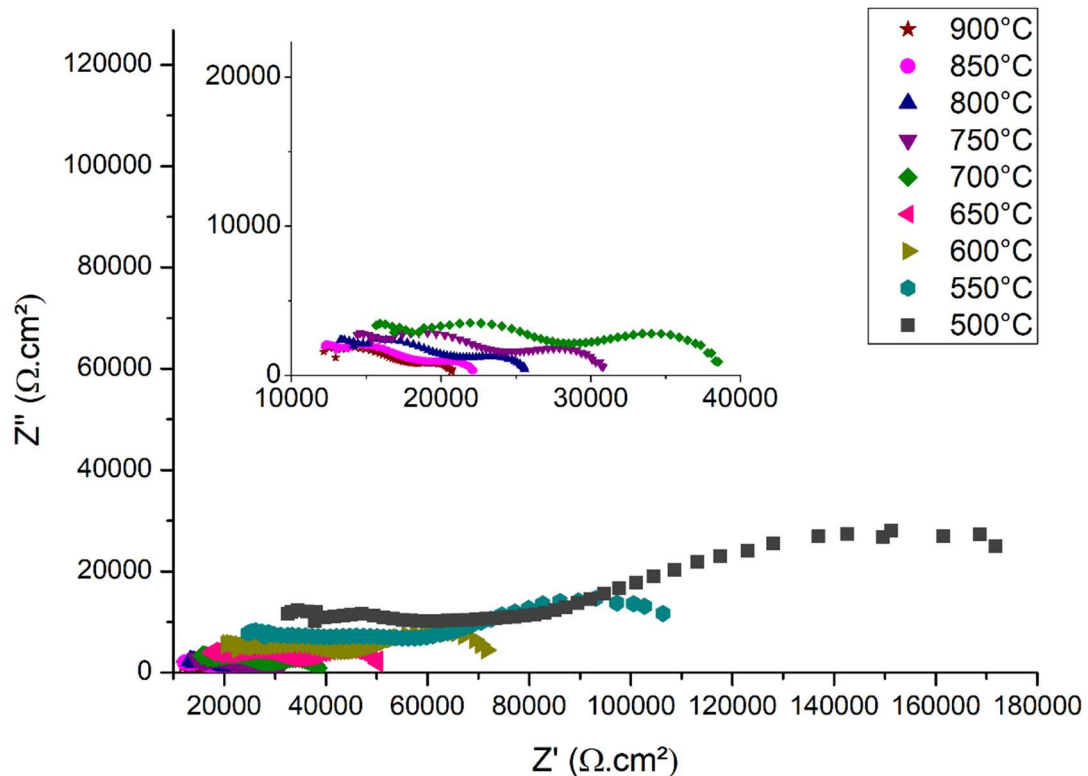
FONTE: A autora.

No gráfico 15 a composição 90-10 apresenta um comportamento similar a composição 50-50, onde há diminuição da resistência com a progressão da redução. As maiores variações são até a segunda hora do processo (0h, 1h e 2h). Depois disso há uma certa estabilização, com pouca diferença entre as curvas seguintes.

O formato da curva também se mantém sem grandes alterações durante todo o processo de redução.



GRÁFICO 16 – Nyquist da composição 90-10 de 900°C a 500°C



FONTE: A autora.

A composição 90-10, no gráfico 16, foi a que apresentou maior variação com a diminuição da temperatura. Até 650°C foi uma variação similar as outras composições, mas as últimas curvas (entre 600°C e 500°C) apresentaram aumento da resistência.

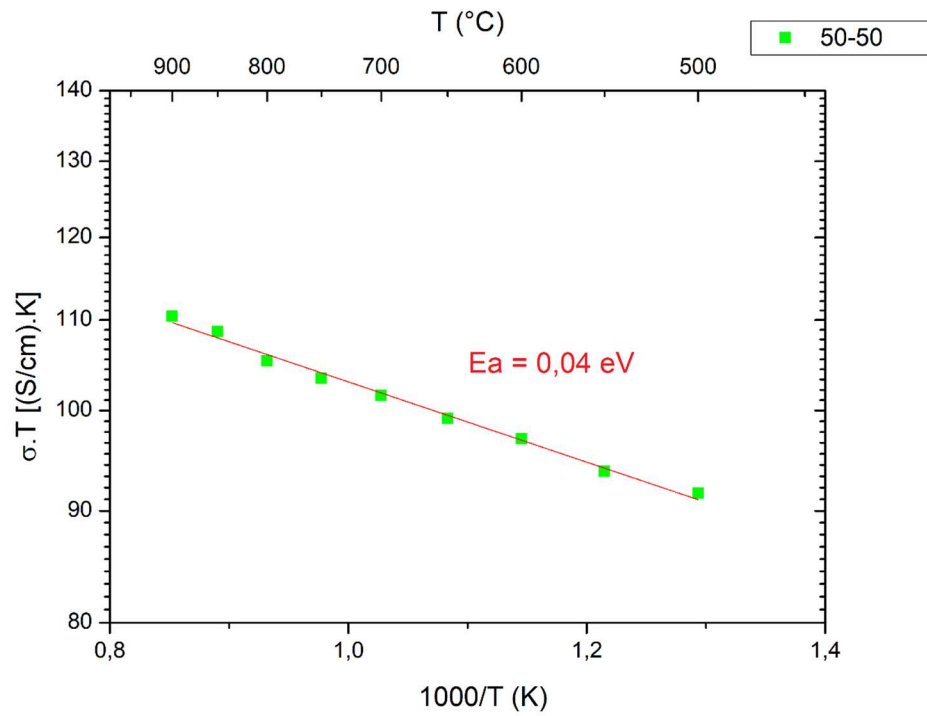
Para visualizar melhor o comportamento das curvas nas temperaturas mais altas, foi feita uma ampliação das curvas de 900°C a 700°C dentro do gráfico 16. Na ampliação é possível perceber melhor a forma da curva nas temperaturas mais altas, e que com a diminuição da temperatura houve um aumento do último semi-círculo das curvas. Nas temperaturas de 900°C e 850°C as curvas são praticamente iguais, sendo que o aumento de resistência se inicia de forma mais pronunciada depois dessas temperaturas.

Também é interessante de se comentar que as composições 70-30 e 90-10, apesar de apresentarem formatos de curvas bem diferentes, apresentam valores numéricos de impedância próximos entre si e totalmente diferentes (muito mais elevados) que os valores da composição 50-50.

Nos gráficos 17 a 19 estão as curvas de Arrhenius da condutividade total para as composições 50-50, 70-30 e 90-10, respectivamente.

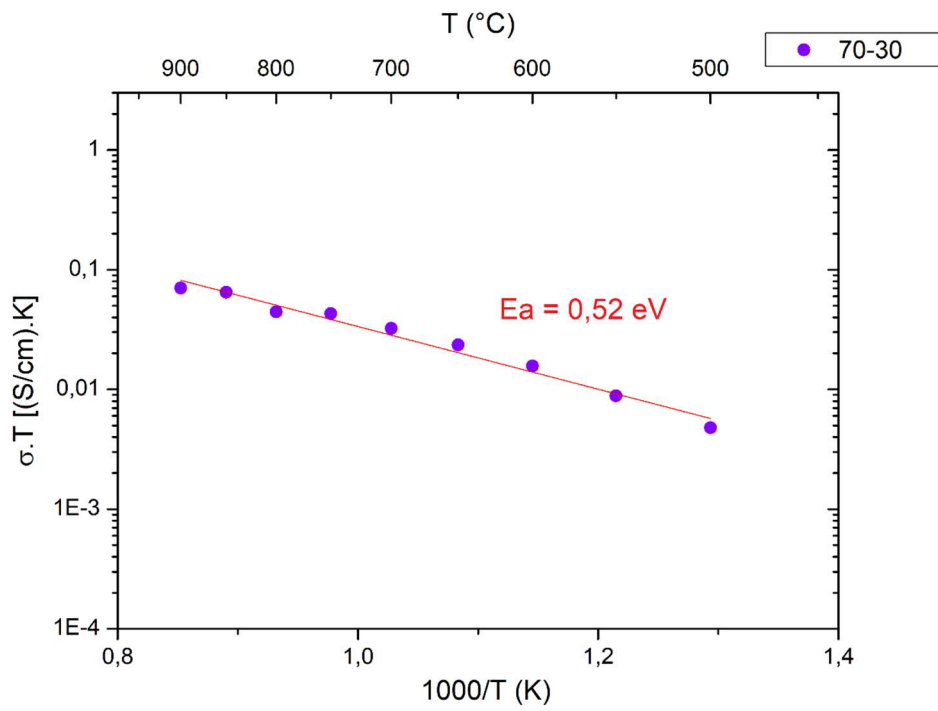


GRÁFICO 17 – Condutividade elétrica da composição 50-50

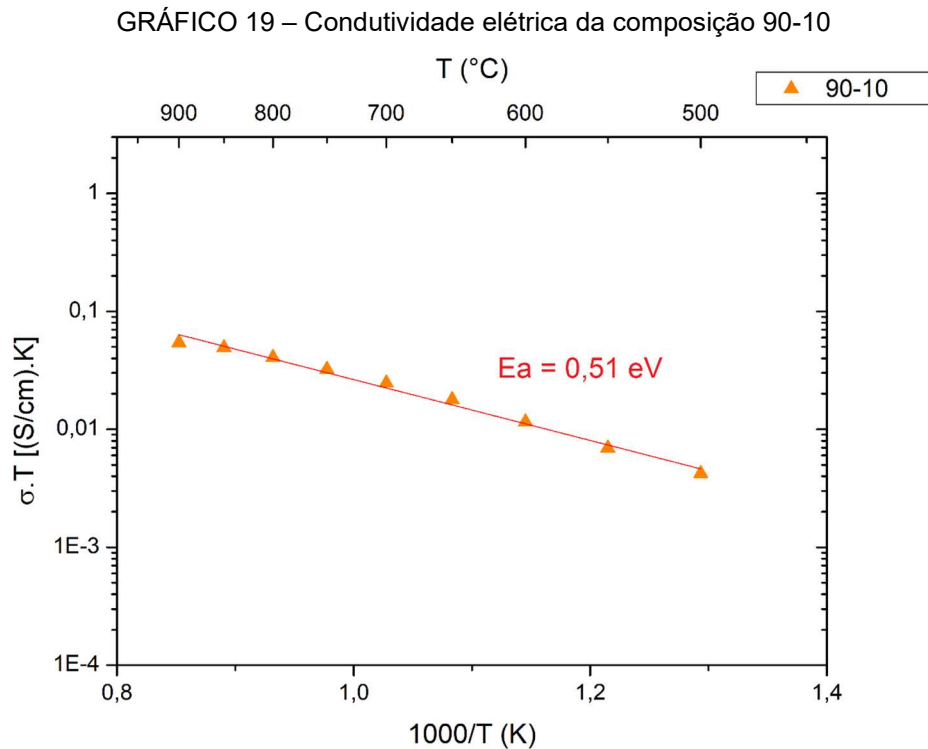


FONTE: A autora.

GRÁFICO 18 – Condutividade elétrica da composição 70-30



FONTE: A autora.



FONTE: A autora.

Nos gráficos 17 a 19, todos os pontos se mantiveram próximos ou dentro da linha de ajuste, sem desvios significativos. De acordo com o decaimento da condutividade com a diminuição da temperatura, pode-se afirmar que a condutividade é termicamente ativada.

No gráfico 17, os valores mais altos de condutividade e sua energia de ativação de 0,04 eV indicam condutividade eletrônica, o que confirma a formação da rede de Ni e a presença da condutividade mista.<sup>13,70</sup>

Nos gráficos 18 e 19, os valores de condutividade são baixos, especialmente se comparada com os observados na composição 50-50, o que condiz com a falta de formação de rede de grãos de Ni vista nas imagens de microestrutura após o tratamento de redução. Suas energias de ativação de 0,52 eV e 0,51 eV, respectivamente, indicam condutividade protônica.<sup>12,13,70</sup>

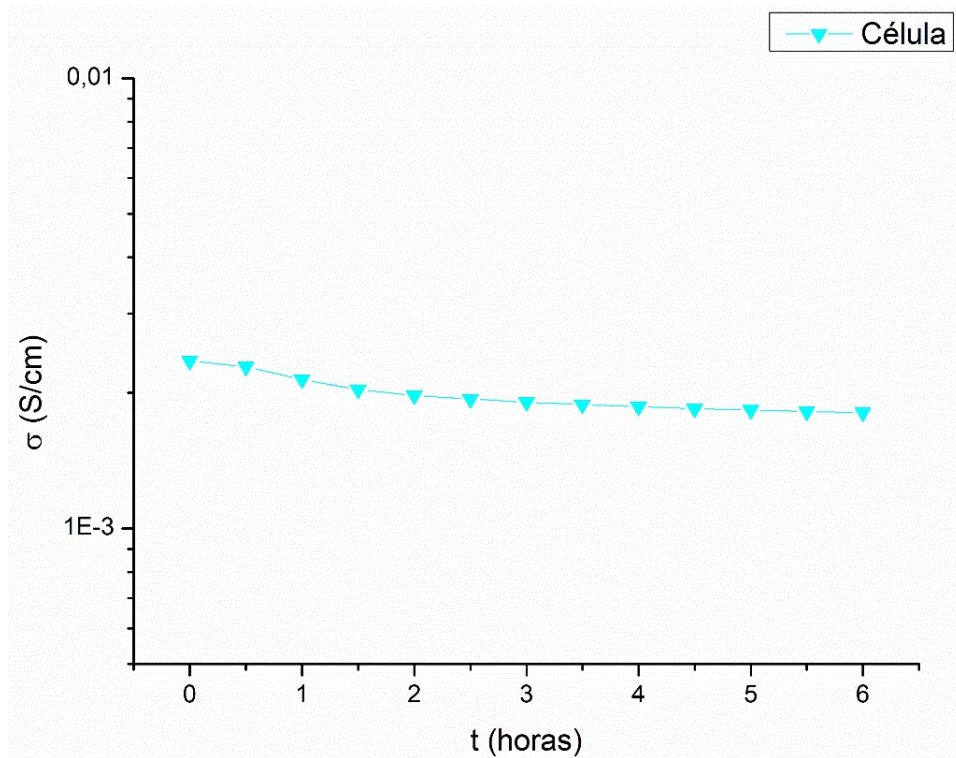
### 5.6.2 EIS da Célula

Depois de analisar as composições separadas, agora será observado como seus comportamentos independentes afetaram o funcionamento da célula. Para a realização das medidas elétricas e tratamento de redução foi adicionada uma camada de platina ao eletrólito para servir como cátodo, transformando a meia-célula em uma

célula completa. Sendo assim, para todas as caracterizações elétricas a meia-célula será nomeada de célula.

Como já citado, durante a redução foram realizadas medidas de impedância a cada 30 minutos e calculou-se a condutividade da célula durante a redução. Esses valores calculados estão apresentados no gráfico 20.

GRÁFICO 20 – Condutividade durante a redução da célula

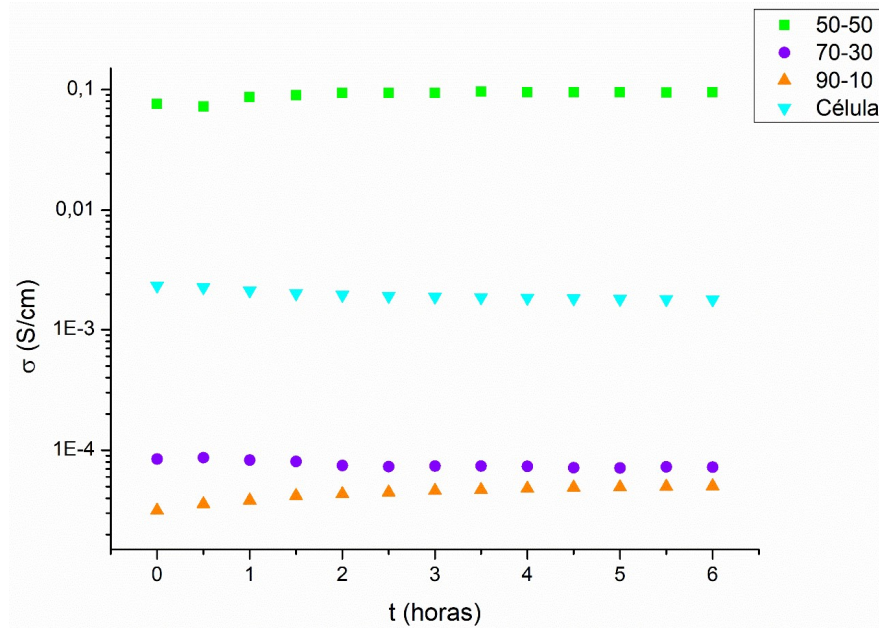


FONTE: A autora.

No gráfico 20 há um leve decaimento na condutividade da célula na primeira hora de redução, mas depois disso atinge-se uma estabilidade. Como os valores variam de  $2 \cdot 10^{-3}$  S/cm a  $1,8 \cdot 10^{-3}$  S/cm, pode-se considerar que a condutividade é protônica e se mantém praticamente estável durante a redução.<sup>13,70</sup>

Para comparação, o gráfico 21 contém as curvas de condutividade durante a redução das composições e da meia-célula.

GRÁFICO 21 – Comparativo da condutividade durante a redução das composições e da célula

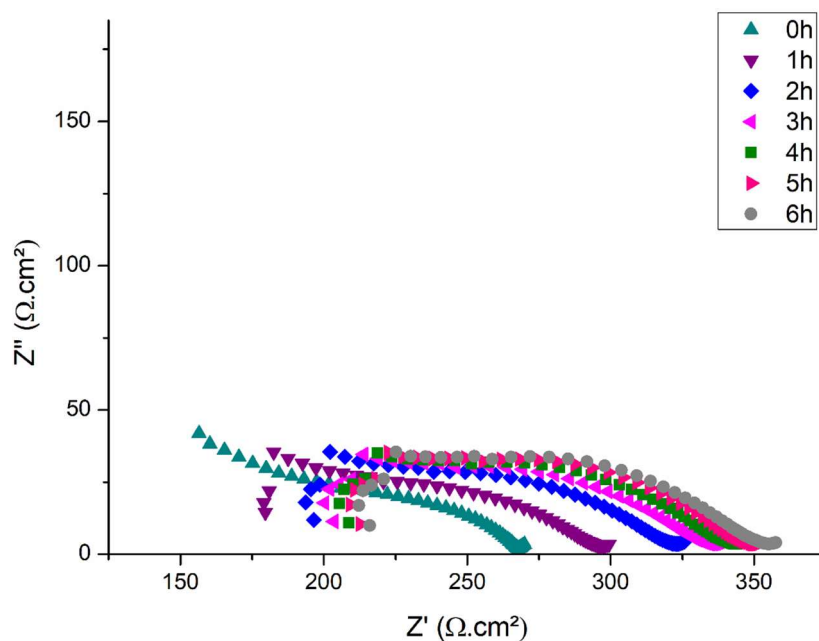


FONTE: A autora.

Pelo gráfico 21 fica evidente a diferença de condutividade entre a composição 50-50 e as composições 70-30 e 90-10, deixando a condutividade da célula entre elas. Sendo assim, é possível supor que as camadas 70-30 e 90-10, apesar de auxiliarem na adesão das partes e na manutenção da integridade física da célula, acabam por diminuir sua condutividade.

No gráfico 22 estão as curvas de impedância da célula durante a redução e no gráfico 23 depois da redução, de 900°C a 500°C.

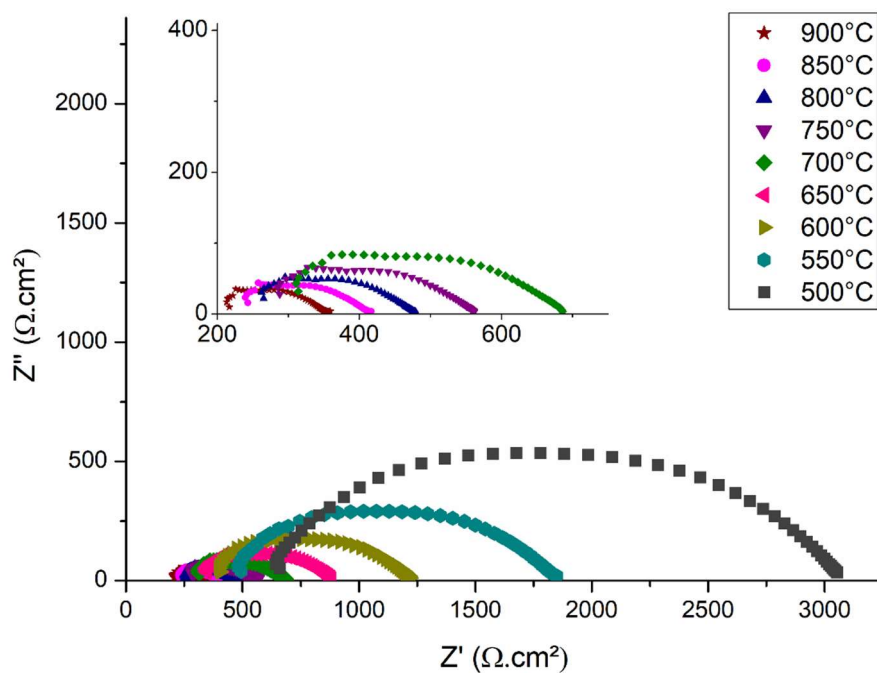
GRÁFICO 22 – Nyquist da célula durante a redução



FONTE: A autora.

O gráfico 22 demonstra o aumento da resistência com a redução, algo que não era o esperado, mas já havia ocorrido na composição 70-30. Porém, o início das curvas, que antes era reto e para cima, a partir de 1 hora de tratamento começa a formar um semicírculo inicial. Esse semicírculo inicial representa a condutividade eletrônica formada pela rede de Ni metálico, que é formada durante o tratamento de redução.

GRÁFICO 23 – Nyquist da célula de 900°C a 500°C



FONTE: A autora.

No gráfico 23, assim como nas composições individuais, houve aumento da resistência com o resfriamento. Até 700°C e 650°C o aumento não foi tão grande, mas a partir daí houve um aumento significativo a cada diminuição de temperatura. Apesar disso, é interessante destacar que o formato da curva se manteve relativamente similar, mesmo os valores se alterando.

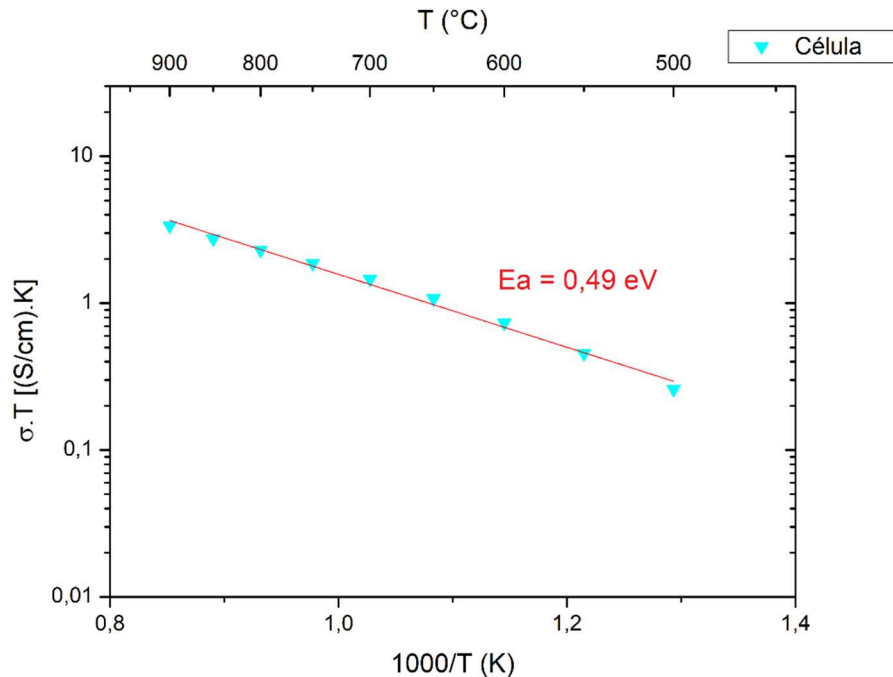
Para melhor visualização ampliou-se as curvas de 900°C a 700°C dentro do gráfico 23. A ampliação facilita a percepção do formato da curva de impedância da célula e como esse formato se mantém nas temperaturas mais altas. Também é possível notar mais claramente como o aumento da resistência vai crescendo progressivamente com a diminuição da temperatura.

Apesar de não haver diminuição da resistência com a redução e haver aumento da mesma com a diminuição da temperatura, os valores de impedância são bem abaixo dos obtidos nas composições 70-30 e 90-10, até mesmo para as

temperaturas mais baixas. Mesmo sendo valores bem acima dos desejados (que seriam valores mais próximos aos apresentados pela composição 50-50), são valores que podem ser otimizados através de melhorias nos processamentos.

No gráfico 24 está a curva de Arrhenius para a célula.

GRÁFICO 24 – Condutividade elétrica da célula

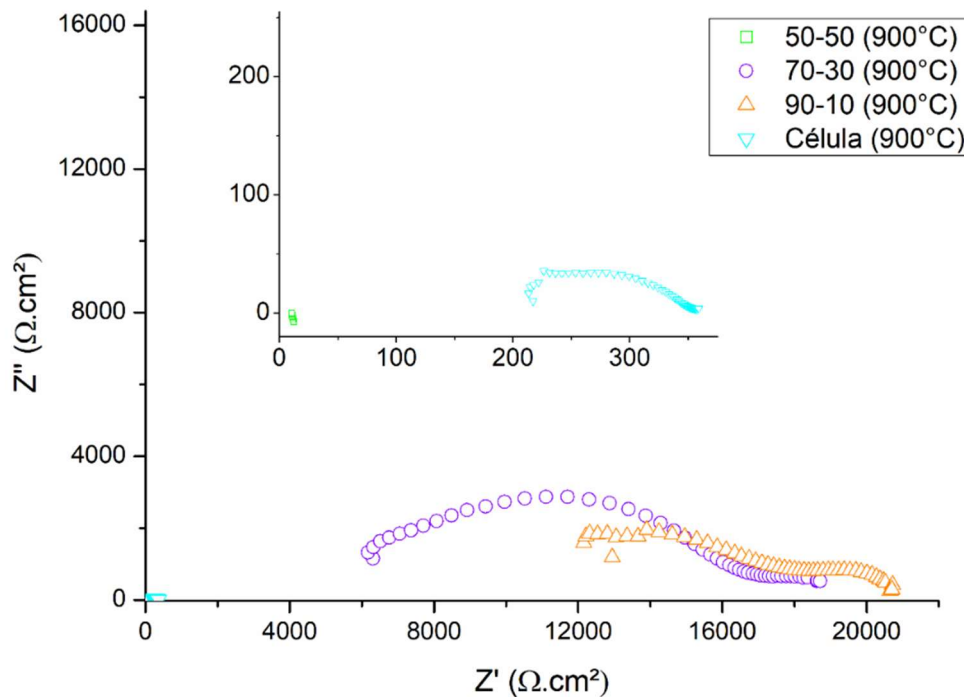


FONTE: A autora.

No gráfico 24, todos os pontos se mantiveram próximos ou dentro da linha de ajuste, sem desvios significativos. De acordo com o decaimento da condutividade com a diminuição da temperatura, pode-se afirmar que a condutividade é termicamente ativada. Sua condutividade é alta, apesar de estar abaixo da condutividade alcançada pela composição 50-50. Já a energia de ativação de 0,49 eV indica condutividade protônica.<sup>12,13,70</sup>

No gráfico 25, a título comparativo, estão apresentadas as curvas a 900°C, depois da redução, das composições e da célula.

GRÁFICO 25 – Nyquist comparativo das composições e da célula a 900°C, depois da redução



FONTE: A autora.

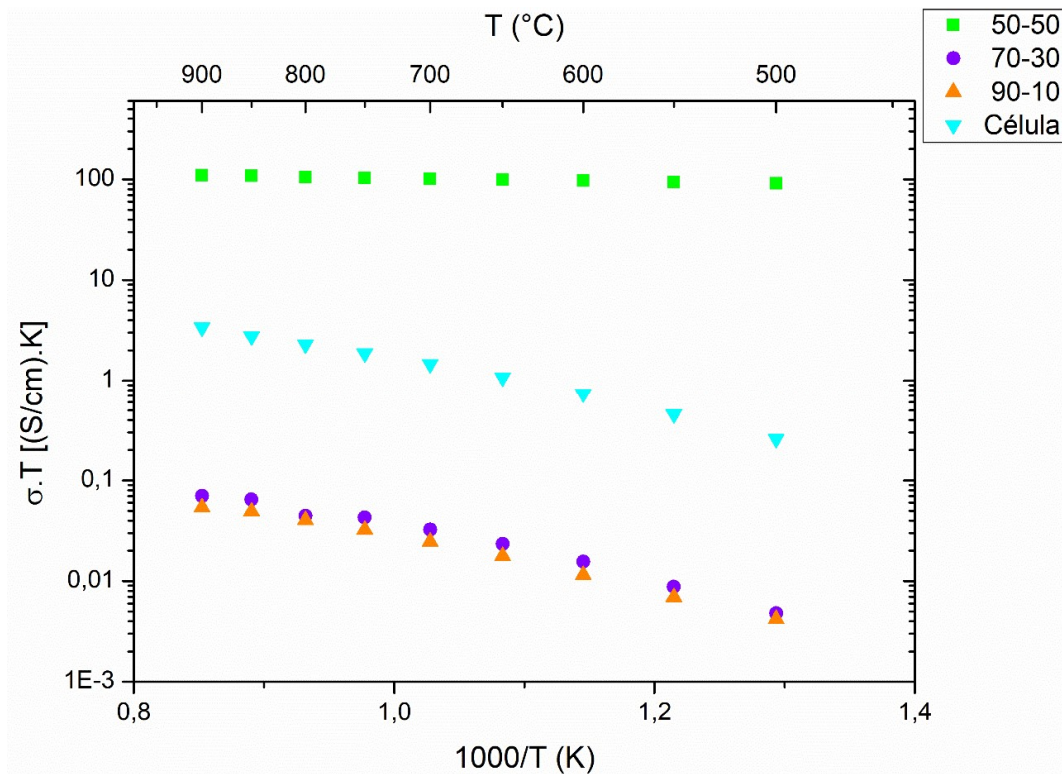
O gráfico 25 contém as curvas das composições e da célula. As composições 70-30 e 90-10 apresentam valores comparáveis, apesar de a curva da composição 90-10 iniciar quando a curva da composição 70-30 está praticamente na metade. Porém, ambas apresentam valores muito acima dos apresentados pela célula. Para possibilitar a visualização das curvas da composição 50-50 e da célula, foi feita uma ampliação do início do gráfico. Na ampliação pode-se ver que a célula está distante da composição 50-50, porém está mais próxima dela do que das outras composições, o que é um ponto positivo.

Com esse comparativo, pode-se presumir que os altos valores de resistência demonstrados por essas composições são os responsáveis por aumentar a resistência da célula, já que a resistência da composição 50-50 é extremamente baixa. Porém, mesmo com as altas resistências de 2/3 do ânodo, a composição 50-50 foi responsável por diminuir a resistência da célula até valores mais próximos dos seus do que das outras composições.

Outro dado que apoia essa afirmação é o gráfico 26, onde há um comparativo das curvas de Arrhenius das composições e da célula.



GRÁFICO 26 – Comparativo da condutividade elétrica das composições e da célula



FONTE: A autora.

No gráfico 26, assim como no gráfico 25, o desempenho da célula fica entre a composição 50-50 e as composições 70-30 e 90-10, sendo os desempenhos dessas últimas sempre inferiores. Comparando os valores de energia de ativação, a célula apresentou condutividade protônica, apesar de a camada 50-50 ter sim apresentado condutividade eletrônica.

Apesar de os valores obtidos de condutividade da célula estarem abaixo do esperado, está comparável com valores obtidos em trabalhos que utilizaram composições similares. Como exemplo, Malik *et. al.*<sup>50</sup> obtiveram uma condutividade de  $6,86 \cdot 10^{-3}$  S/cm a  $800^{\circ}\text{C}$ , sendo que o valor obtido no presente trabalho para a mesma temperatura foi de  $2,14 \cdot 10^{-3}$  S/cm. Porém, Malik utilizou outro método de fabricação (spin-coating) e agentes formadores de poros, que acabam por melhorar o desempenho da célula. Sendo assim, os resultados obtidos indicam que, realizando alguns ajustes e melhorias, podem-se obter valores ainda melhores de condutividade.



## 6 CONCLUSÃO

A síntese dos pós via mistura de óxidos foi adequada para a produção dos pós de BCZY e de BCZY-NiO. Os espectros de DRX mostraram que a calcinação dupla ainda deixa um pouco de subproduto, mas este é totalmente transformado em BCZY após a sinterização. As composições de BCZY-NiO não apresentaram a formação de outras fases.

Pelos resultados de caracterização física, porosidade aparente e retração linear, determinou-se que a melhor temperatura para sinterização da meia-célula de gradiente funcional foi de 1350°C.

O tratamento de redução se mostrou eficaz para as composições 50-50 e 70-30, causando um aumento na porosidade. Para a composição 90-10, não foi possível observar uma grande diferença na composição reduzida e não reduzida, provavelmente devido à baixa porosidade, que levou parte do NiO a não reduzir, havendo presença de NiO e Ni no difratograma da composição após a redução.

O procedimento utilizado foi efetivo para se produzir um gradiente funcional no ânodo. A adesão entre as camadas do gradiente funcional se apresentou sem descolamentos ou trincas. Trincas foram observadas sem a presença do gradiente, mas mesmo nesse caso não houve descolamentos, atestando a eficácia do processo de prensagem na adesão entre camadas.

A condutividade ao final da redução (900°C/6h) foi predominantemente eletrônica para a composição 50-50 (0,1 S/cm) e predominantemente protônica para as composições 70-30 e 90-10 ( $7,22 \cdot 10^{-5}$  S/cm e  $5,05 \cdot 10^{-5}$  S/cm, respectivamente). A condutividade eletrônica presente na composição 50-50 também foi confirmada pela energia de ativação de 0,04 eV. Porém a energia de ativação da célula foi de 0,49 eV, associada a condutividade protônica, o que indica que houve sim uma camada com condutividade mista, mas como sua condutividade foi baixa, não foi o suficiente para sobrepor a condutividade protônica das outras duas camadas (70-30 e 90-10). A célula apresentou condutividade de  $2,14 \cdot 10^{-3}$  S/cm a 800°C, valor comparável com trabalhos utilizando configurações similares de composição e em condições mais favoráveis.

A camada 50-50 apresentou uma condutividade predominantemente eletrônica, maior que a das outras camadas (70-30 e 90-10). Porém, quando a célula foi construída sem o gradiente funcional, apenas com a camada 50-50 e BCZY, ela

apresentou inúmeras trincas após sinterização, devido às tensões térmicas, não sendo possível realizar as medidas elétricas. Isso comprova a eficiência do gradiente funcional para manter a integridade da célula.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Em se tratando da composição, seria interessante adicionar formador de poros nas composições do ânodo, para que a porosidade inicial seja maior e que após o tratamento de redução consiga atingir uma porosidade mais dentro do praticado. Com relação à adição de NiO, modificar a composição 70-30, já que a mesma não apresentou condutividade mista, para uma composição 60-40 e manter a composição 90-10 como transição eletrodo-eletrólito, já que a quantidade de Ni é muito pequena para melhorar a condutividade. Como a composição 50-50 não apresentou condutividade tão alta, talvez estudar aplicação de mais uma composição com quantidade maior de NiO, para ver se há aumento da condutividade da meia-célula. Também seria interessante comparar eletrólitos dopados com ZnO e NiO na meia-célula, para observar possíveis variações na condutividade.

No tratamento de redução, seria produtivo aprofundar os estudos no tempo e temperatura necessários para que ocorra a redução, pois talvez em menor temperatura ou menos tempo já seja possível analisar a variação na condutividade causada pela formação do Ni metálico.

## REFERÊNCIAS

1. KENDALL, K. History. In: KENDALL, K.; KENDALL, M. **High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells for de 21st Century: Fundamentals, Design and Applications**. 2<sup>a</sup> ed. UK: Elsevier, 2015. p. 25-50.
2. XU, X.; BI, L. Chapter 4: Proton-conducting electrolyte materials. In: KAUR, G. **Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Electrolytes, Electrodes and Interconnects**. 1<sup>a</sup> ed. UK: Elsevier, 2020. p. 81-111.
3. O'HAYRE, R. *et. al.* **Fuel Cell Fundamentals**. 3<sup>a</sup> ed. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2016.
4. LARMINIE, J.; DICKS, A. **Fuel Cell Systems Explained**. 2<sup>a</sup> ed. UK: John Wiley & Sons, 2003.
5. **Fuel Cell Handbook**. 7<sup>a</sup> ed. Morgantown: EG&G Technical Services, Inc., 2004.
6. BEHLING, N. H. **Fuel Cells: Current Technology Challenges and Future Research Needs**. 1<sup>a</sup> ed. UK: Elsevier, 2013.
7. EL-SHAFIE, M.; KAMBARA, S.; HAYAKAWA, Y. Hydrogen production technologies overview. **Journal of Power and Energy Engineering**, v. 7, p. 107-154, 2019.
8. KALAMARAS, C. M.; EFSTATHIOU, A. M. Hydrogen Production Technologies: Current State and Future Developments. **Conference Papers in Science**, vol. 2013, n. 690627, 2013.
9. HUANG, K.; GOODENOUGH, J. B. **Solid Oxide Fuel Cell Technology: Principles, Performance and Operations**. 1<sup>a</sup> ed. UK: Woodhead Publishing, 2009.
10. AFROZE, S. *et al.* Advanced applications of fuel cells during the COVID-19 pandemic. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 2021, n. 5539048, n. 5539048, 2021.

11. KENDALL, K. Introduction to SOFCs. In: KENDALL, K.; KENDALL, M. **High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century: Fundamentals, Design and Applications**. 2<sup>a</sup> ed. UK: Elsevier, 2015. p. 1-24.
12. NORBY, T. Chapter 11: Proton Conductivity in Perovskite Oxides. In: ISHIHARA, T. **Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells**. EUA: Springer, 2009. p. 217-241.
13. CHEVALLIER, L. *et al.* A wet route for the preparation of Ni-BaCe<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> cermet anodes for IT-SOFCs. **Solid State Ionics**, v. 180, p. 715-720, 2009.
14. CASSIDY, M. *et al.* Anodes. In: KENDALL, K.; KENDALL, M. **High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century: Fundamentals, Design and Applications**. 2<sup>a</sup> ed. UK: Elsevier, 2015. p. 133-160.
15. KAWADA, T.; HORITA, T. Cathodes. In: KENDALL, K.; KENDALL, M. **High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century: Fundamentals, Design and Applications**. 2<sup>a</sup> ed. UK: Elsevier, 2015. p. 161-193.
16. LI, Y. *et al.* Chapter 7: Progress in perovskite anodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. In: KAUR, G. **Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Electrolytes, Electrodes and Interconnects**. 1<sup>a</sup> ed. UK: Elsevier, 2020. p. 195-261.
17. LI, T.; PARBEY, J. Chapter 6: Cermets as anode materials. In: KAUR, G. **Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Electrolytes, Electrodes and Interconnects**. 1<sup>a</sup> ed. UK: Elsevier, 2020. p. 165-194.
18. IWAHARA, H. Chapter 3: Ionic Conduction in Perovskite-Type Compounds. In: ISHIHARA, T. **Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells**. USA: Springer, 2009. p. 45-63.
19. IRVINE, J. T. S. Chapter 8: Perovskite Oxide Anodes for SOFCs. In: ISHIHARA, T. **Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells**. USA: Springer, 2009. p. 167-182.
20. DWIVEDI, S. Solid oxide fuel cell: Materials, for anode, cathode and electrolyte. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, p. 23988-24013, 2020.
21. CHAVAN, A. U. *et al.* Studies on properties of NiO-GDC nano-composite and Ni-GDC cermet. **Materials Today: Proceedings**, v. 23, p. 2698-2701, 2020.

22. KURJUS, O. *et al.* Influence of Ni concentration on electrochemical and crystallographic properties of  $\text{La}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.4}\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$  solid oxide fuel cell anode. **Journal of Power Sources**, v. 494, n. 229739, 2021.
23. HUAN, D. *et al.* Chapter 8: Cathode materials for proton-conducting solid oxide fuel cells. In: KAUR, G. **Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Electrolytes, Electrodes and Interconnects**. 1<sup>a</sup> ed. UK: Elsevier, 2020. p. 263-314.
24. KAWADA, T. Chapter 7: Perovskite Oxide for Cathode of SOFCs. In: ISHIHARA, T. **Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells**. USA: Springer, 2009. p. 147-166.
25. LIU, X. *et al.* Effect of calcium doping on  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 390, n. 138830, 2021.
26. GU, H. *et al.*  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Ti}_{0.1}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite: A new highly active and durable cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. **Composites Part B**, v. 213, n. 108726, 2021.
27. KILNER, J. A.; DRUCE, J.; ISHIHARA, T. Electrolytes. In: KENDALL, K.; KENDALL, M. **High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century: Fundamentals, Design and Applications**. 2<sup>a</sup> ed. UK: Elsevier, 2015. p. 85-132.
28. ISHIHARA, T. Chapter 4: Oxide Ion Conductivity in Perovskite Oxide for SOFC Electrolyte. In: ISHIHARA, T. **Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells**. USA: Springer, 2009. p. 65-93.
29. XU, X.; BI, L. Chapter 4: Proton-conducting electrolyte materials. In: KAUR, G. **Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Electrolytes, Electrodes and Interconnects**. 1<sup>a</sup> ed. UK: Elsevier, 2020. p. 81-111.
30. MAGRASÓ, A. *et al.* Optimization of growth parameters to obtain epitaxial Y-doped  $\text{BaZrO}_3$  proton conducting thin films. **Solid State Ionics**, v. 314, p. 9-16, 2018.
31. MATSUMOTO, H. Chapter 12: Proton Conduction in Cerium- and Zirconium-Based Perovskite Oxides. In: ISHIHARA, T. **Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells**. USA: Springer, 2009. p. 243-258.

32. CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic Materials: Science and Engineering**. 1ª ed. Nova York: Springer, 2007.
33. ISHIHARA, T. Chapter 1: Structure and Properties of Perovskite Oxides. In: ISHIHARA, T. **Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells**. USA: Springer, 2009. p. 1-16.
34. MARRONY, M. **Proton-Conducting Ceramics: From Fundamentals to Applied Research**. 1ª ed. USA: Taylor & Francis Group, 2016.
35. CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 8ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
36. OSMAN, N. *et al.* Optimization of electrolyte performance by tailoring the structure and morphology of Ba(Ce,Zr)O<sub>3</sub> ceramics with different types of surfactants. **Ceramics International**, v. 46, p. 27401-27409, 2020.
37. LEE, K. R. *et al.* Fabrication of anode-supported thin BCZY electrolyte protonic fuel cells using NiO sintering aid. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, p. 23784-23792, 2019.
38. LEE, S. *et al.* Continuously gradient anode functional layer for BCZY based proton-conducting fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 14342-14348, 2014.
39. KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics**. 2ª ed. Inglaterra: John Wiley & Sons, 1976.
40. COORS, W. G. Co-ionic conduction in protonic ceramics of the solid solution, Ba Ce<sub>(x)</sub>Zr<sub>(y-x)</sub>Y<sub>(1-y)</sub>O<sub>3-δ</sub> part I: fabrication and microstructure. In: SIKALIDIS, C. **Advances in Ceramics – Synthesis and Characterization, Processing and Applications**. 1ª ed. Croácia: InTech, 2011. p. 479-500.
41. KREUER, K. D. Chapter 13: Mechanisms of Proton Conduction In Perovskite-Type Oxides. In: ISHIHARA, T. **Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells**. USA: Springer, 2009. p. 261-272.
42. BARAL, A. K. *et al.* Processing and characterizations of a novel proton-conducting BaCe<sub>0.35</sub>Zr<sub>0.50</sub>Y<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub> electrolyte and its nickel-based anode composite for anode-

supported IT-SOFC. **Materials for Renewable and Sustainable Energy**, v. 3, n. 35, 2014

43. BASBUS, J. *et al.* Study of  $\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}/\text{BaCe}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BCZY/BCP) bilayer membrane for protonic conductor solid oxide fuel cells (PC-SOFC). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, p. 5481-5490, 2020.

44. NASANI, N. *et al.* The impact of porosity,  $\text{pH}_2$  and  $\text{pH}_2\text{O}$  on the polarization resistance of  $\text{Ni-BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$  cermet anodes for protonic ceramic fuel cells (PCFCs). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 21231-21241, 2014.

45. OSMAN, N. *et al.* Characterization of NiO-BCZY as composite anode prepared by a one-step sol-gel method. **Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences**, v. 146 p. 450-452, 2020.

46. HAN, D. *et al.* Yttrium-doped barium zirconate-cerate solid solution as proton conducting electrolyte: Why higher cerium concentration leads to better performance for fuel cells and electrolysis cells. **Advanced Energy Materials**, v. 11, n. 2003149, 2021.

47. TU, B. *et al.* High performance of direct methane-fueled solid oxide fuel cell with samarium modified nickel-based anode. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, p. 27587-27596, 2020.

48. TAILADES, G. *et al.* Engineering of porosity, microstructure and electrical properties of  $\text{Ni-BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$  cermet fuel cell electrodes by gelled starch porogen processing. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 145, p. 26-31, 2011.

49. LIU, Z. *et al.* A high-performance intermediate-to-low temperature protonic ceramic fuel cell within-situ exsolved nickel nanoparticles in the anode. **Ceramics International**, v. 46, p. 19952-19959, 2020.

50. MALIK, L. A. *et al.* Effect of nickel oxide – Modified  $\text{BaCe}_{0.54}\text{Zr}_{0.36}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$  as composite anode on the performance of proton-conducting solid oxide fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, p. 5963-5974, 2021.

51. HOU, J.; DONG, K.; MIAO, L.; LIU, W. Rationally structuring proton-conducting solid oxide fuel cell anode with Ni metal catalyst and porous skeleton. **Ceramics International**, v. 46, p. 24038-24044, 2020.



52. MAHAMOOD, R. M.; AKINLABI, E. A. **Functionally Graded Materials**. 1<sup>a</sup> ed. EUA: Springer, 2017.
53. SALEH, B. *et al.* 30 years of functionally graded materials: An overview of manufacturing methods, applications and future challenges. **Composites Part B: Engineering**, v. 201, n. 108376, 2020.
54. FUJII, T. *et al.* Fracture toughness distribution of alumina-titanium functionally graded materials fabricated by spark plasma sintering. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 766, p. 1-11, 2018.
55. NAEBE, M.; SHIRVANIMOGHADDAM, K. Functionally graded materials: A review of fabrication and properties. **Applied Materials Today**, v. 5, p. 223-245, 2016.
56. KIEBACK, B.; NEUBRAND, A.; RIEDEL, H. Processing techniques for functionally graded materials. **Materials Science and Engineering A**, v. 362, p. 81-106, 2003.
57. YANG, C.; XU, Q. A functionally graded cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 212, p. 186-191, 2012.
58. LASIA, A. **Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications**. 1<sup>a</sup> ed. EUA: Springer, 2014.
59. MACDONALD, J. R.; JOHNSON, W. B. Chapter 1 – Fundamentals of Impedance Spectroscopy. In: BAROSUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications**. 3<sup>a</sup> ed, John Wiley & Sons, 2018. p. 1-20.
60. HAGY, L. S. **Sinterização convencional e por micro-ondas da perovskita  $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  para utilização em células a combustível de óxido sólido**. 2021. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais – Área de Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2021.
61. ALVES, G. S. **Obtenção e caracterização de cermetos Ni-BCZY para uso como ânodo de células a combustível**. 2022. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais – Área de Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2022.

62. YAMAZAKI, Y.; HERNANDEZ-SANCHEZ, R.; HAILE, S. M. High total proton conductivity in large-grained yttrium-doped barium zirconate. **Chemistry of Materials**, v. 21, p. 2755–2762, 2009.
63. RICOTE, S. *et al.* Conductivity study of dense  $\text{BaCe}_x\text{Zr}_{(0.9-x)}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{(3-\delta)}$  prepared by solid state reactive sintering at 1500°C. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 7954–7961, 2012.
64. CHI, X. *et al.* A novel facile way to synthesize proton-conducting  $\text{Ba}(\text{Ce},\text{Zr},\text{Y})\text{O}_3$  solid solution with improved sinterability and electrical performance. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, p. 2109–2117, 2015.
65. MEDVEDEV, D. A. *et al.*  $\text{BaCeO}_3$ : Materials development, properties and application. **Progress in Materials Science**, v. 60, p. 72-129, 2013.
66. DENG, X.; PETRIC, A. Effect of anode porosity and pore size on electrochemical performance. **Proceedings of The Electrochemical Society**, v. 2003-7, p. 653-661, 2003.
67. RAINWATER, B. H.; LIU, M.; LIU, M. A more efficient anode microstructure for SOFCs based on proton conductors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 18342-18348, 2012.
68. COORS, W. G.; MANERBINO, A. Characterization of composite cermet with 68 wt.% NiO and  $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.6}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ . **Journal of Membrane Science**, v. 376, p. 50-55, 2011.
69. NARENDAR, N. *et al.* The importance of phase purity in Ni– $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$  cermet anodes – novel nitrate-free combustion route and electrochemical study. **RSC Advances**, v. 3, p. 859-869, 2013.
70. LOUREIRO, F. J. A. *et al.* A review on sintering technology of proton conducting  $\text{BaCeO}_3$ – $\text{BaZrO}_3$  perovskite oxide materials for Protonic Ceramic Fuel Cells. **Journal of Power Sources**, v. 438, n. 226991, 2019.
71. MEDVEDEV, D. A.; MURASHKINA, A. A.; DEMIN, A. K. Formation of dense electrolytes based on  $\text{BaCeO}_3$  and  $\text{BaZrO}_3$  for application in solid oxide fuel cells: The role of solid-state reactive sintering. **Review Journal of Chemistry**, v. 5, n. 3, p. 193-214, 2015.

72. OUBA, A. K. O. **Síntese e caracterização da perovskita  $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  para utilização em células a combustível**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais – Área de Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2016.

73. TAROCO, H. A. et al. Ceramic Materials for Solid Oxide Fuel Cells. In: SIKALIDIS, C. **Advances in Ceramics – Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications**. InTech, 2011. p. 423–446.

74. SONU, B. K.; SINHA, E. Structural, thermal stability and electrical conductivity of zirconium substituted barium cerate ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 860, n. 158471, 2021.