

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

ANA KAROLINA MAYER DE LIMA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS COM CONDUTIVIDADE
MISTA IÔNICA E PROTÔNICA

PONTA GROSSA
2018

ANA KAROLINA MAYER DE LIMA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS COM CONDUTIVIDADE
MISTA IÔNICA E PROTÔNICA

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

Orientador: Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto

PONTA GROSSA
2018

L732

Lima, Ana Karolina Mayer

Síntese e caracterização de compósitos com condutividade mista iônica e protônica/ Ana Karolina Mayer de Lima. Ponta Grossa, 2018.

90 f.; il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais – Área de concentração – Desenvolvimento e Caracterização de Materiais), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto

1. CACOS. 2. Compósito. 3. Condutividade mista iônica e protônica. I. Chinelatto, Adilson Luiz. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa - Mestrado em Engenharia de Materiais. III. T.

CDD : 620.11

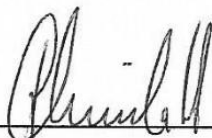
Ficha catalográfica elaborada por Maria Luzia F. Bertholino dos Santos– CRB9/986

ANA KAROLINA MAYER DE LIMA

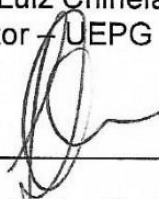
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS COM CONDUTIVIDADE
MISTA IÔNICA E PROTÔNICA

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

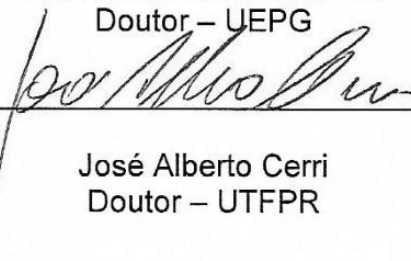
Ponta Grossa, 24 de Agosto de 2018.



Adilson Luiz Chinelatto
Doutor – UEPG



Francisco Carlos Serbena
Doutor – UEPG



José Alberto Cerri
Doutor – UTFPR

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer as pessoas que contribuíram de forma direta e indireta durante este período da minha vida.

Vale ressaltar meus méritos a Deus e ao Universo que sempre me deram forças internas e por meio de pessoas para que conseguisse alcançar com êxito meus objetivos.

Aos meus pais que foram, são e sempre serão grandes alicerces na minha vida.

Ao meu orientador Professor Adilson que conduziu meus passos norteando minha pesquisa e me ensinando muito em todo este trajeto.

Ao Edson que sempre se mostrou prestativo inúmeras vezes que precisei de sua ajuda.

Aos meus amigos sem citar nomes por que foram vários que adicionaram suas pequenas parcelas de ajudar quando necessitei.

A CAPES pelo suporte financeiro desta pesquisa. A UEPG pelo espaço para realização da mesma e ao C-Labmu pelas análises.

Agradecimento infinito a tudo e a todos pela contribuição e a concretização de mais uma etapa concluída. GRATIDÃO.

RESUMO

As células a combustível de óxido de sólido (CaCOS) são consideradas promissoras fonte de energia limpa. São dispositivos capazes de converter a energia química em energia elétrica alcançando eficiência em torno de 70%, por isso o imenso interesse de pesquisas direcionadas a este tipo de célula a combustível. O presente trabalho buscou sintetizar e caracterizar materiais com condutividade mista protônica e iônica para uma possível utilização como eletrólito para CaCOS. A estratégia foi obter um material compósito formado por uma fase condutora protônica de $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY) e uma fase condutora iônica de $\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{1,9}$ (SCO). O BCZY foi sintetizado pelo método Pechini modificado e calcinado a 900°C por 4 horas. O SCO foi utilizado pó comercial. Foram estudadas 3 composições (em % em peso): 30% de BCZY e 70% de SCO (B3S7), 50% de BCZY e 50% de SCO (B5S5) e 70% de BCZY e 30% de SCO (B7S3). Os compósitos foram sinterizados em temperaturas de 1400°C e 1500°C por 4h e caracterizados por medidas de densidade aparente, porosidade aparente, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por energia dispersiva e espectroscopia de impedância. As medidas elétricas associadas aos resultados das difrações de raios X, mostram que foi possível formar os compósitos com duas fases, uma condutora protônica e outra condutora iônica, usando as fases BCZY e SCO, e que os compósitos apresentaram condutividade mista protônica/iônica. Os resultados das medidas elétricas corrigindo o efeito da porosidade pela equação de Archie mostram que o compósito B3S7 foi o que apresentou os mais altos valores de condutividade dentre os 3 compósitos estudados.

Palavras chave: CaCOS, compósito, condutividade mista iônica e protônica.

ABSTRACT

Solid oxide fuel cells (CaCOS) are considered to be promising sources of clean energy. They are devices capable of converting chemical energy into electrical energy, reaching efficiency of around 70%, which is why the interest of research aimed at this type of fuel cell. The present work sought to synthesize and characterize materials with mixed proton and ionic conductivity for a possible use as electrolyte for CaCOS. The strategy was to obtain a composite material formed by a proton conductive phase $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY) and an ionic conductive phase of $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ (SCO). The BCZY was synthesized by the modified Pechini method and calcined at 900°C for 4 hours. The SCO was used commercial powder. We studied 3 compositions (in % by weight) were studied: 30% BCZY and 70% SCO (B3S7), 50% BCZY and 50% SCO (B5S5) and 70% BCZY and 30% SCO (B7S3). The composites were sintered at temperatures of 1400°C and 1500°C for 4h and characterized by measurements of apparent density, apparent porosity, X-ray diffraction, scanning electron microscopy with dispersive energy spectroscopy and impedance spectroscopy. The electrical measurements associated to the X-ray diffraction results show that it was possible to form the composites with two phases, one proton conductive and one ionic conductive, using the BCZY and SCO phases, and that the composites presented mixed proton/ionic conductivity. The results of the electrical measurements correcting the effect of porosity by the Archie equation show that the B3S7 composite presented the highest conductivity values among the 3 composites studied.

Keywords: CaCOS, composite, ionic and proton mixed conductivity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Matriz energética no Brasil: (a) Fontes de energia 2016, (b) fontes de energia 2017 e fontes geradoras 2017	17
Figura 2 -	Esquema dos componentes de uma célula a combustível	21
Figura 3 -	Tipos de células a combustível	24
Figura 4 -	Diagrama esquemático da célula de combustível de óxido sólido (CaCOS) mostrando: (a) eletrólito condutor de íon e (b) eletrólito condutor de próton durante sua operação	27
Figura 5 -	Esquema mostrando mecanismo de difusão por vacância e uma rede de Céria dopada com cátions trivalentes	29
Figura 6 -	Estrutura da Perovisquita ABO ₃ : (a) Representação da célula unitária ABO ₃ cúbica centrada no cátion B e (b) Representação poliedral da perovisquita com os saltos de vacância	33
Figura 7 -	Esquema da estrutura da perovisquitas trajetória de vacâncias de oxigênio	34
Figura 8 -	Esquema rotacional octaedral em perovisquita: (a) representa a rotação do octaedro ao longo do eixo z em fase e (b) representa a rotação dos octaedros ao longo do eixo z fora da fase	35
Figura 9 -	Defeitos pontuais do tipo: (a) Schottky o número igual de vacâncias de ânions e cátions, (b) substituição e (c) intersticial e (d) Frenkel	36
Figura 10 -	Esquema de ocupação de estados eletrônicos: (a) antes dos elétrons ser promovido e (b) depois do elétron deixar a B.V (Banda de Valência) e ser promovido para B.C (Banda de Condução) se tornando livre e deixando o buraco na B.V	37
Figura 11 -	Condutividade Iônica: (a) estrutura de fluorita cúbica de céria e (b) vacâncias de oxigênio com cério dopado com receptor D'Ce	39
Figura 12 -	Condutividade Mista: protônica-iônica	40
Figura 13 -	(a) Representação pelo plano complexo (diagrama de Argand) e (b) Espectro de Impedância: I) semicírculo referente ao interior do grão (R _g resistência ao grão), II) semicírculo referente ao contorno de grãos (R _{gb} resistência ao contorno de grão) e III) semicírculo referente ao eletrodo (R _{el} resistência ao eletrodo)	41

Figura 14 -	Representação esquemática da microestrutura real de cerâmica e da microestrutura idealizada da cerâmica do modelo de camadas de tijolos	42
Figura 15	Fluxograma da síntese de $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{O}_{3-\delta}$ pelo método de Pechini modificado	48
Figura 16 -	Difratograma de raios X para perovisquita BCZY	55
Figura 17 -	Difratograma de raios X para o SCO	57
Figura 18 -	Difratograma de raios X para mistura B3S7	58
Figura 19 -	Difratograma de raios X para mistura B5S5	58
Figura 20 -	Difratograma de raios X para mistura B7S3	59
Figura 21 -	Difratograma de raios X para os compósitos B3S7	62
Figura 22 -	Difratograma de raios X para os compósitos B5S5	63
Figura 23 -	Difratograma de raios X para os compósitos B7S3	63
Figura 24 -	Micrografia eletrônica de varredura da fratura dos compósitos sinterizados a 1400°C	65
Figura 25 -	Micrografia eletrônica de varredura da fratura dos compósitos sinterizados a 1400°C e 1500°C	66
Figura 26 -	Micrografia eletrônica de varredura das amostras polida e sinterizados a 1500°C de amostras foram obtidas por mistura em moinho	67
Figura 27 -	EDS das amostras polida e sinterizados a 1500°C	68
Figura 28 -	Micrografia eletrônica de varredura da composição B5S5+ZnO sinterizada a 1500 °C	70
Figura 29 -	Micrografia eletrônica de varredura da composição BCZY+ZnO sinterizada a 1500°C. Amostra polida	71
Figura 30 -	Micrografias eletrônicas de varredura da composição do BCZY+ZnO sinterizada a 1500°C. A esquerda a micrografia da amostra polida e a direita a micrografia de fratura	72
Figura 31 -	Resultados de EDS da composição BCZY+ZnO: (a) Resultado da análise do espectro 2 referente a fase BCZY e (b) Resultado da análise do espectro 1, referente a fase com contorno arredondado	73
Figura 32 -	Espectro de impedância compósito B3S7 na temperatura de 300°C	75

Figura 33 - Diagrama de Arrhenius da condutividade total dos compósitos B3S7, B5S5 e B7S3 e das composições SCO e BCZY+ZnO (BCZY*) medidos em ar seco e ar úmido	76
Figura 34 - Energia de Ativação para a condutividade total dos compósitos B3S7, B5S5 e B7S3 e das composições SCO e BCZY+ZnO (BCZY) medidos em ar seco, ar úmido e oxigênio seco	77
Figura 35 - Condutividade total dos compósitos B3S7, B5S5 e B7S3 e das composições SCO e BCZY+ZnO (BCZY), medidas a 300°C, 500°C e 700°C em ar seco, ar úmido e oxigênio seco	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Características conforme cada tipo de célula a combustível	24
Tabela 2 -	Reagentes utilizados para produção do BCZY	49
Tabela 3 -	Parâmetros do Refinamento para o BCZY e BaCO_3	56
Tabela 4 -	Parâmetros do Refinamento para a Fluorita SCO	57
Tabela 5 -	Parâmetros do Refinamento das misturas	59
Tabela 6 -	Propriedade Físicas dos compósitos em diferentes temperaturas de sinterização	60
Tabela 7 -	Resultados de porosidade aparente e densidade aparente das composições BCZY e B5S5 com e sem o aditivo de sinterização ZnO	61
Tabela 8 -	Porcentagem da densidade teórica, porosidade aparente e porosidade total	62
Tabela 9 -	Parâmetros do Refinamento dos compósitos	64

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABO ₃	Perovisquita
B.C	Banda de condução
BCY	BaCe _{0,85} Y _{0,1} O _{3-δ}
BCZY	BaCe _{0,2} Zr _{0,7} Y _{0,1} O _{3-δ}
Bi ₂ O ₃	Óxido de bismuto
BSCF	Ba _{0,5} Sr _{0,5} Co _{0,8} Fe _{0,2} O _{3-δ}
CACOS	Célula a combustível de óxido de sólido
AFC	Célula a combustível alcalina
CeO ₂	Óxido de cério
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
CoCr ₂ O ₄	Cromita de cobalto
DA	Densidade aparente
DMFC	Célula combustível de metanal direto
DRX	Difração de raio X
EDS	Espectroscopia de energia dispersa
E _f	Energia de Fermi
EI	Espectroscopia de impedância
GDC	Céria dopada com gadolínia
H-CaCOS	Célula a combustível de óxidos sólidos de condução protônica
LaCrO ₃	Cromita de lantânio
LSCF	La _{0,6} Sr _{0,4} Co _{0,2} Fe _{0,8} O _{3-δ}
LSM	La _{0,8} Sr _{0,2} MnO ₃
MCFC	Célula a combustível de carbonato fundido
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NASA	Administração nacional da aeronáutica e espaço
ORR	Reação de redução de oxigênio
PA	Porosidade aparente
PAFC	Célula a combustível de ácido fosfórico
PEMFC	Célula a combustível de membrana polimérica
Rc	Raio iônico

SCO	$\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,2}\text{O}_{1,9}$
SrTiO_3	Titânato de estrôncio
SSC	$\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_{3-\delta}$
TPB	Ponto de contato triplo
Y_2O_3	Óxido de ítrio
YCrO_3	Cromita de ítrio
YSZ	Óxido de zircônia estabilizada com ítria
ZnO	Óxido de zinco

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVO	16
3. REVISÃO DA LITERATURA	17
3.1 MATRIZ ENERGÉTICA NO BRASIL	17
3.2 CÉLULA A COMBUSTÍVEL	18
3.2.1 Componentes e funcionamento de uma célula a combustível	21
3.2.2 Tipos de células a combustível	23
3.3 CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO	25
3.3.1 Breve histórico	25
3.3.2 Características gerais CaCOS	26
3.3.3 Eletrólitos	28
3.3.4 Cátodo	30
3.3.5 Ânodo	31
3.3.6 Interconectores	32
3.4 ESTRUTURA PEROVISQUITA	32
3.5 CONDUTIVIDADE EM CERÂMICAS	36
3.5.1 Condutividade Eletrônica	36
3.5.2 Condutividade Protônica	37
3.5.3 Condutividade Iônica	38
3.5.4 Condutividade Mista	39
3.5.5 Espectroscopia de Impedância (EI)	40
3.6 ESTRUTURA Ba(Ce,Zr,Y)O _{3-δ}	44
3.7 ESTRUTURA Sm _{0,2} Ce _{0,8} O _{1,9} (SCO)	45
3.8 MÉTODO PECHINI	47
4. MATERIAIS E MÉTODOS	48
4.1 SÍNTESE DO BCZY	48
4.2 SÍNTESE DOS PÓS	49
4.3 CALCINAÇÃO DOS PÓS	50
4.4 MOAGEM E MISTURA DOS PÓS	50
4.5 CARACTERIZAÇÃO DA RESINA E DAS MISTURAS	50

4.5.1 Difração de raios X	51
4.6 COMPACTAÇÃO DOS PÓS	51
4.7 SINTERIZAÇÃO DOS PÓS COMPACTADOS	51
4.8 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS	51
4.8.1 Densidade Aparente, Porosidade Aparente, Porcentagem da Densidade Real e Porosidade Total	52
4.8.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	52
4.8.3 Espectroscopia de Impedância (EI)	53
4.8.4 Correções do efeito da porosidade nas medidas de condutividade	53
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
5.1 Difração de raios X dos pós precursores	55
5.2 Difração de raios X das misturas dos pós	58
5.3 Caracterização física dos compósitos sinterizados	60
5.4 Difração de raios X dos compósitos sinterizados	62
5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de raio X (EDS).	64
5.6 Caracterizações elétrica dos compósitos sinterizados	73
6. CONCLUSÕES	79
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	81
REFERÊNCIAS	82

1. INTRODUÇÃO

A temática sobre energias renováveis vem ganhando cada vez mais espaço no cenário mundial, atrelado ao aquecimento global causado pelo efeito estufa. A utilização exacerbada de combustíveis fósseis e todos os danos que estes causam ao meio ambiente, surge então a necessidade da busca de fontes de energias alternativas e que possam proporcionar menos impacto ao meio ambiente. Assim, as células a combustível podem ser consideradas uma das possibilidades para se obter energia limpa.

As células a combustível são dispositivos capazes de converter a energia química em energia elétrica por meio de reações químicas entre a atmosfera gasosa e os eletrodos. As células combustíveis de óxido sólido (CaCOS) apresentam grande eficiência na conversão de energia atingindo valores de até 70%. Dessa forma, a busca por materiais que possam atuar na produção de componentes para CaCOS torna-se alvo de diversas pesquisas.

Basicamente as células a combustível são constituídas de eletrodos (cátodo e ânodo), eletrólito, interconectores e selantes. O funcionamento tem início no ânodo, o qual é exposto a uma atmosfera gasosa oxidante, e irá determinar o tipo de condução que a célula a combustível irá apresentar, iônica ou protônica. Os eletrodos em geral devem apresentar porosidade elevada facilitando a difusão gasosa. Os elétrons são gerados no ânodo e conduzidos até o cátodo. Os eletrólitos serão responsáveis pelo transporte dos portadores de carga que irá participar das reações químicas nos eletrodos, devem apresentar alta densidade e condutividade iônica, protônica ou mista.

Cada componente presente na CaCOS possui suas particularidades para operarem de forma efetiva no funcionamento da célula combustível, porém a maior dificuldade encontrada na CaCOS é a alta temperatura de operação entre 800 a 1000°C. Uma maneira de reduzir a temperatura para 600 °C é por meio da síntese de materiais que apresentem condutividade mista. Estudos tanto em eletrodos como em eletrólitos vem ganhando enfoque em pesquisas na busca de materiais que correspondam a estes comportamentos.

O presente trabalho buscou obter um material compósito com fases distintas mantendo suas respostas quanto a condutividade. Assim, o enfoque foi na obtenção

de um compósito com a composição mais adequada que pudesse apresentar condutividade mista protônica-iônica com uma fase com condutividade protônica (BCZY) e outra condutividade iônica (SCO) interconectadas formando um caminho contínuo para o transporte dos portadores de carga H^+ e O^{2-} .

2. OBJETIVO

Este trabalho teve como objetivo a obtenção e a caracterização física e química de um compósito com condutividade mista protônica/iônica com fases individualizadas de $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY) apresentando condutividade protônica e $\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{1,9}$ (SCO) com condutividade iônica.

Este trabalho tem como objetivos específicos:

- Sintetizar e caracterizar pó de material condutor protônico formado pelo $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY) produzido por meio do método Pechini modificado.
- Obter os compósitos formados pelas fases: $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY) com condutividade protônica e $\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{1,9}$ (SCO) com condutividade iônica.
- Caracterizar a estrutura obtida dos compósitos BCZY e SCO utilizando técnicas de Difração de raios X com refinamento de Rietveld.
- Caracterizar a microestrutura dos compósitos formados por Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva.
- Caracterizar eletricamente os compósitos formados por meio da Espectroscopia de Impedância averiguando a presença de condutividade mista protônica-iônica.

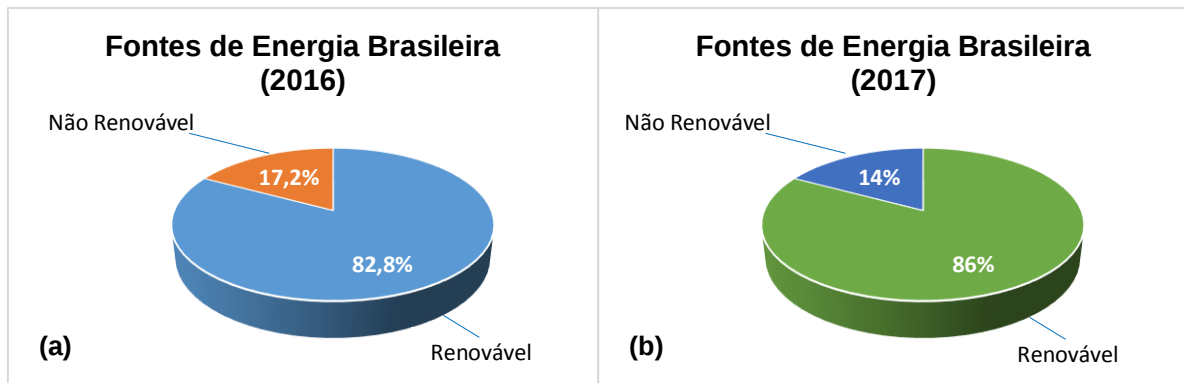
3. REVISÃO DA LITERATURA

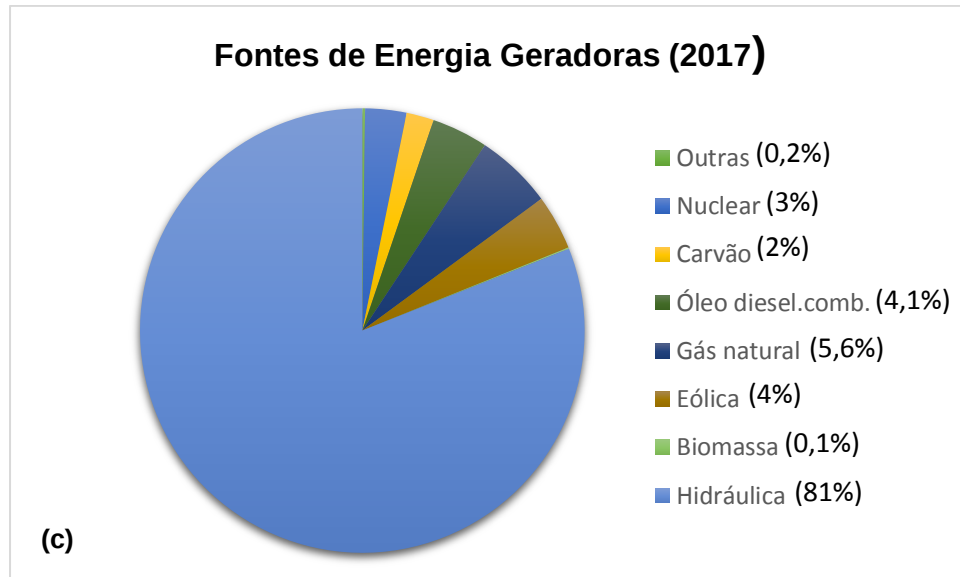
Serão apresentadas informações acerca da matriz energética no Brasil frente a utilização de energias renováveis enfatizando dentre estas, a célula combustível, bem como seus componentes, funcionamento e tipos de dispositivos disponíveis.

3.1 MATRIZ ENERGÉTICA NO BRASIL

O Brasil como vários outros países encontram-se frente a transição energética impulsionada por questões ambientais como o aquecimento global. Estima-se que 69% das emissões de efeito estufa no mundo são provenientes da queima de combustíveis fósseis, dessa forma a diversificação da matriz energética enfatiza cada vez a mais utilização de fontes de energias renováveis como uma das possíveis soluções para minimizar os danos poluentes causados ao meio ambiente [1]. O cenário brasileiro à respeito de fontes de energia é ilustrado na Figura 1 [2].

Figura 1 - Matriz energética no Brasil: (a) Fontes de energia 2016, (b) fontes de energia 2017 e fontes de energia geradoras 2017





Fonte: Aneel, **Informações Gerais**, 2017 [2].

Analizando a Figura 1 (a) e (b) é possível constatar o acréscimo anual de energias renováveis passando de 82,8% para 86% em 2017. As fontes de energias renováveis utilizadas no Brasil, conforme é possível observar na Figura 1 (c) são referentes a hidráulica, biomassa e eólica. Consta na mesma figura, as fontes de energia não renováveis correspondentes a: nuclear com 3%, carvão 2%, óleo diesel/combustível 4,1%, gás natural 5,6% e outras 0,2%, totalizando uma porcentagem de 14,9%. Ainda assim, existe um uso extensivo de fontes não renováveis, frente a estes dados é conveniente construir alternativas ou cenários que contribuam para expansão de pesquisas e tecnologias na busca de energias renováveis. Uma das alternativas que vem ganhando destaque são as células a combustível. A busca por materiais utilizados para construção vem se intensificado ao longo dos anos, a matéria prima impacta no custo de fabricação e no funcionamento da célula.

3.2 CÉLULA A COMBUSTÍVEL

As células a combustível são vistas como uma das alternativas promissora para obtenção de energia limpa, apresentando um conjunto de benefícios quando comparada com outras tecnologias baseadas em hidrogênio. Basicamente são dispositivos eletroquímicos que convertem energia química em energia elétrica por meio de reações químicas. Se destacam por apresentarem alta eficiência na

conversão energética e seu funcionamento é similar ao das baterias, porém operam de maneira contínua. Enquanto houver combustível para alimentar o dispositivo as reações químicas irão ocorrer e o processo permanece ativo [3, 4]. Dentre os diversos tipos de células, as que possuem os eletrólitos fabricados com materiais cerâmicos possuem grande interesse por não fazerem uso de materiais preciosos, devido a inexistência de líquidos pelos componentes serem de fase sólida [3, 5].

As células a combustível vem sendo estudadas cada vez mais nos últimos anos. A descoberta iniciou-se com observações de uma suposta célula a combustível pelo cientista Sir William R. Grove 1839. Por meio de seus experimentos descobriu que a eletrólise da água era reversível e que a recombinação do hidrogênio e do oxigênio geravam corrente elétrica. Porém, German-Swiss e Cristian F. Shoenbein com base na demonstração realizada por Sir William R. Grove desenvolveram a primeira bateria voltaica gasosa capaz de produzir eletricidade por meio da combinação com hidrogênio e oxigênio [6, 7].

Em 1889 o químico Ludwig Mond descreveu a obtenção de níquel denominado processo de Mond com eletrodos de platina perfurada. Mond e seu assistente Carl Langer descrevam a experiência com a então denominada “célula a combustível” a qual utilizava 0,35 g de finos eletrodos de platina porosos e um eletrólito de ácido sulfúrico resultando na produção de uma corrente elétrica de 6 A. Por meio destes experimentos comprovaram a dificuldade da utilização de eletrólitos líquidos [7, 8].

Outra grande contribuição com muitas teorias sobre as células a combustível foi do físico-químico Friedrich Wilhelm Ostwald. Seus trabalhos incluíam as relações que as propriedades físicas tinham com as reações químicas que ocorriam nos componentes. Foi pioneiro nessas relações e contribuiu nos estudos de vários componentes da Célula a Combustível, mas pontualmente dos interconectores [9].

Em 1899 Nernst avançou com as pesquisas a respeito de eletrólitos sólidos ele mostrou que além de outras misturas de óxidos metálicos, o zircônio (ZrO_2) dopado com ítrio (Y_2O_3) a 15% (15YSZ) demonstrava alta condutividade a temperatura elevada aplicando sua utilização em lâmpadas como filamentos incandescente [9, 10].

Em 1937 os dois cientistas suíços Baur e Pries desenvolveram as primeiras células a combustível de óxido de sólido (CaCO_3) usando no eletrólito óxido de ítrio, cério, tungstênio, lantânio e zircônio. Porém, encontraram problemas vinculados ao alto custo, baixa estabilidade e condutividades e reações indesejadas que ocorriam entre eletrólitos e gases [11].

Em 1943, Wagner demonstrou que soluções sólidas permitiam a condução iônica feita por vacâncias criadas pela dopagem na rede hospedeira. Mais pesquisas foram realizadas no século XX, porém em 1959 Francis Thomas Bacon, um engenheiro inglês, foi o primeiro a demonstrar uma célula a combustível totalmente operacional, seu trabalho foi impactante o suficiente para ser licenciado e adotado pela agência do Governo Federal dos Estados Unidos, Administração Nacional da Aeronáutica e Espaço (NASA). Na década de 1960 a NASA usou como parte de Gemini e Apollo, as células a combustível de Membrana Polimérica (PEMFC) e Alcalina (AFC), as quais apresentaram vários defeitos, sendo usado oxigênio puro como oxidante e hidrogênio como combustível [12, 13, 14].

Uma subsidiária da Pratt-Whitney, mais tarde adquirida pela United Technologies Corp., acabou desenvolvendo uma célula de combustível de 1,5 kW para uso no Apollo e do ônibus espacial, fornecendo assim, eletricidade e água potável para as tripulações. Esses primeiros designs funcionaram bem mas eram muito caros. O aumento no preço do petróleo durante a década de 1970 acabou estimulando a pesquisa por novos combustíveis. Muitos deles foram destinados no transporte e fabricantes de automóveis em todo o mundo surgindo a fabricação de carros elétricos usando célula de combustível. Em 1993 o primeiro carro comercializado movido a célula a combustível usando a tecnologia de membrana trocadora de prótons, a empresa responsável pelo desenvolvimento foi a Ballard [7, 15].

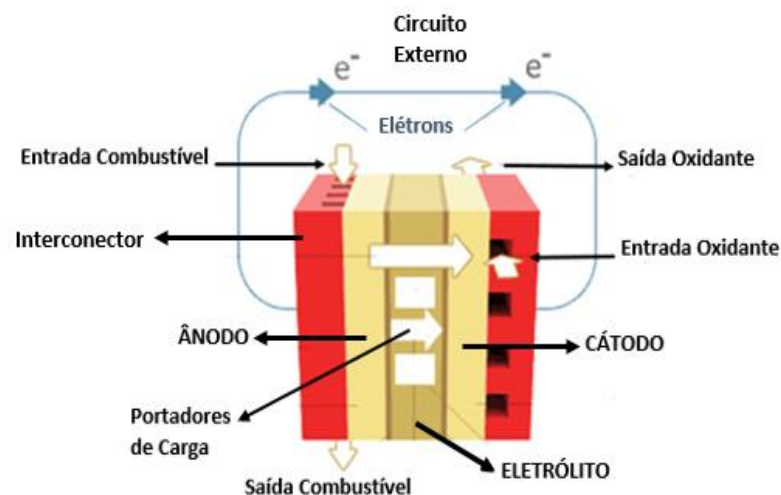
Paulatinamente as pesquisas vem aumentando quanto ao tema de células a combustível. Devido ao fato de apresentarem alta eficiência de conversão de energia acima de 70% [16], além das emissões mínimas e a grande capacidade de funcionar com vários combustíveis (hidrogênio, gás natural, biocombustível, monóxido de carbono, etc). Os tipos de células combustíveis existem atualmente são: DMFC (célula a combustível de metanol direto), PEM (célula a combustível de eletrólito membrana polimérica), AFC (célula a combustível alcalina), PAFC (célula a combustível de ácido fosfórico), MCFC (célula a combustível de carbonato fundido), e SOFC ou CaCOS (célula a combustível de óxido sólido). Vale ressaltar que as CaCOS destacam-se por serem consideradas células a combustível de última geração e a mais promissora comparada com as outras. Nos últimos anos, um crescimento significativo é observado na indústria de células a combustível principalmente devido ao investimento público e privado com as políticas governamentais de apoio em diferentes países. Prevê-se que a quota de mercado se torne igual para tanto as

tecnologias de energia não usam célula de combustível e as que usam célula de combustível 2050 e até 2100 estará assumindo a maior parte as ações subindo para aproximadamente 70%, enquanto as outras tecnologias participação de mercado diminuirá para 30% [11].

3.2.1 Componentes e funcionamento de uma célula a combustível

De maneira geral, todas as células a combustível são constituídas por quatro unidades básicas: eletrólito, interconectores e eletrodos (ânodo e cátodo), conforme ilustrado na Figura 2: o ânodo é o eletrodo negativo exposto ao combustível, o eletrólito é responsável pela transição dos portadores de carga (H^+ , O^{2-}) e o cátodo, eletrodo positivo, é exposto a uma atmosfera oxidante (comburente) [6].

Figura 2 - Esquema dos componentes de uma célula a combustível



Fonte: Adaptado ODETOLA, P. **Electrodeposition of Composite Materials**, 2016 [17].

As células a combustível operam em pilhas que podem ser dispostas em uma associação em série ou paralelo. Outro componente mostrado na Figura 2 são os interconectores responsáveis pela transferência dos elétrons entre as células unitárias, auxiliam na separação entre o combustível e o comburente além de oferecer estabilidade mecânica à célula. Nas CaCOS tem a função de fornecer o fluxo de ambos os gases (combustível e comburente) mantendo-os de maneira isolada um do outro [18].

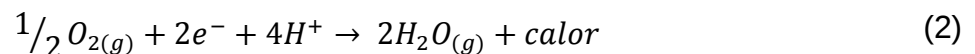
O princípio de funcionamento da célula a combustível tem suas particularidades conforme cada componente. As etapas correspondentes ao funcionamento são:

Etapa 1: transporte de reagentes (entrada dos combustíveis): A alimentação deve acontecer de maneira contínua com o combustível ou comburente no ânodo e o combustível oxidante no cátodo. Os eletrodos devem ser condutores eletrônicos e permeáveis a gases reagentes (combustível e comburente), ou seja o material deve apresentar alta porosidade facilitando a difusão dos gases que favorecem as reações químicas [19, 20].

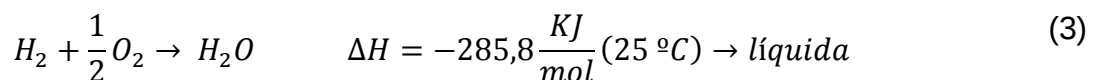
Etapa 2: reações eletroquímicas (ânodo e cátodo): O ânodo deve ser alimentado por qualquer combustível que seja capaz de oxidar quimicamente. Basicamente se for usado $H_{2(g)}$ irá ocorrer a ruptura por absorção química da molécula de H_2 . A reação anódica é representada na equação (1) o hidrogênio é oxidado fornecendo prótons H^+ no eletrodo e liberando elétrons [18].



No cátodo irá ocorrer o enfraquecimento da ligação oxigênio/oxigênio ocorrendo por meio da adsorção química da molécula de O_2 [21]. O oxigênio alimentado irá reagir com os elétrons fornecidos pelo ânodo e transportados pelo circuito externo (interconectores) e os íons H^+ , obtendo com produto a água equação (2) [6, 18].



A formação da molécula da água é determinada pela equação (3) em que a variação da entalpia indica liberação de calor e ocorre por meio de uma reação exotérmica [22].



Os eletrodos estão separados um do outro pelo eletrólito. Os materiais do eletrólito devem ser densos para que possa impedir que ocorra a difusão de gases entre os eletrodos, possuir alta condutividade iônica e ou protônica e não possuir condutividade eletrônica (evitar que os elétrons sejam transportados do ânodo para o cátodo, causando um curto-circuito) [4,18].

Etapa 3: condutividade (eletrólito): Na etapa anterior por meio das reações eletroquímicas ocorre a geração de íons e elétrons e ambos são gerados em um dos eletrodos e deve ser consumido no outro. Os elétrons possuem mobilidade facilitada por serem pequenos e devem se movimentar apenas pelos eletrodos e interconectores para atingir o circuito externo. Os íons são maiores e o transporte ocorre através do eletrólito por meio de saltos por vacâncias [22, 23].

Etapa 4: remoção dos produtos: O combustível utilizado irá influenciar no produto obtido. Células a combustível que utilizam como combustível H_2 geram H_2O e as que utilizam hidrocarboneto geram H_2O , CO e CO_2 , além de outros resíduos provenientes de impurezas presentes no combustível. Os produtos devem ser removidos e muitas vezes são facilitados pela porosidade do componente da célula a combustível o acúmulo de impurezas, tais como C e S , pode prejudicar as reações diminuindo a eficiência da célula a combustível [24, 25].

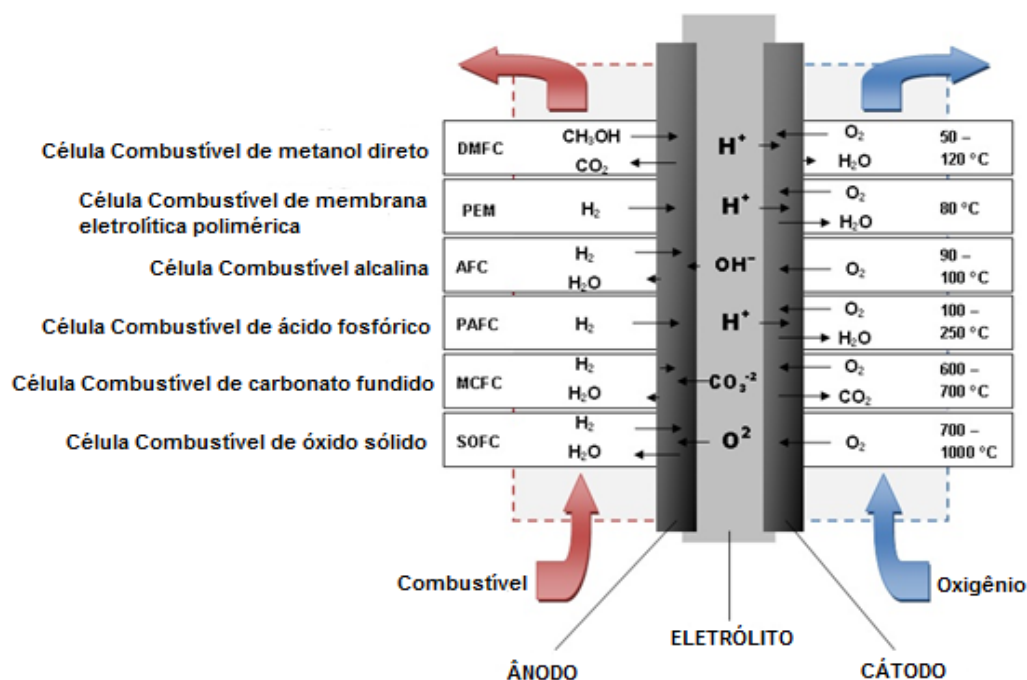
3.2.2 Tipos de células a combustível

Existem vários tipos de células a combustível, o que irá diferenciar uma da outra será o tipo de eletrólito e o combustível utilizado, como também a temperatura de operação. Basicamente podem-se citar 6 tipos [17]:

- DMFC (célula a combustível de metanol direto).
- PEM (célula a combustível de eletrólito membrana polimérica).
- AFC (célula a combustível alcalina).
- PAFC (célula a combustível de ácido fosfórico).
- MCFC (célula a combustível de carbonato fundido).
- SOFC ou CaCOS (célula a combustível de óxido sólido).

A Figura 3 apresenta todos os tipos de célula a combustível já citados, bem como os combustíveis, os portadores de carga que são transportados pelo eletrólito e as temperaturas de operações [17].

Figura 3 - Tipos de células a combustível



Fonte: Adaptado ODETOLA, P. **Electrodeposition of Composite Materials**, 2016 [17].

De uma maneira geral, a escolha do eletrólito será responsável pela temperatura de operação e dessa forma, irá ditar as propriedades físico-químicas referente aos materiais que serão utilizados na célula a combustível. Para cada célula a combustível, além da temperatura de operação e materiais, o que também irá diferenciar uma da outra é a espécie transportada no eletrólito. A eficiência elétrica e possíveis aplicações, são apresentadas na Tabela 1 contendo as especificações referente a cada tipo de célula a combustível [6, 18].

Tabela 1 - Características conforme cada tipo de célula a combustível

Tipos C.C	Temp. de O.P (°C)	Reação Anódica	Reação Catódica	Port. de carga
DMFC	60 – 120	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$	H^+
PEM	60- 120	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	H^+
AFC	65 – 220	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$	OH^-
PAFC	160 – 220	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	H^+
MCFC	500 – 800	$\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$	CO_3^{2-}
CACOS	500 -1000	$\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$	O^{2-}

Fonte: Adaptado de AMADO, *et al.* **Química Nova**, 2007 [6].

De todos os tipos de células a combustível, o que vem despertado maior interesse são as CaCOS. Apresentam alta eficiência na conversão de energia química em energia elétrica e também de calor, este pode ser aproveitado por outros sistemas, suas vantagens estão atreladas ao fato de não gerarem poluentes quando comparada as outras, ausência de vazamento de líquidos e corrosão, possibilidade do uso da reforma interna, ou seja reforma do próprio eletrodo [26, 27].

3.3 CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

Entre os tipos de célula combustível o que apresenta melhores resultados na conversão de energia é a de óxido de sólido. Serão elucidando a contextualização histórica, características gerais de cada componente e os materiais utilizados e estudados, tipos de condutividade e estudos realizados com a utilização de BCZY e SCO.

3.3.1 Breve histórico

A célula a combustível de óxido de sólido foi descoberta após a descoberta do eletrólito de óxido de sólido pelo cientista alemão Nernst em 1899. Ele relatou que a condutividade de óxidos metálicos puros aumentava lentamente com a temperatura, porém permaneciam relativamente baixa, ao misturar óxidos metálicos a condutividade aumentava drasticamente. Este resultado coincidia com o comportamento conhecido dos eletrólitos líquidos, quando soluções salinas aquosas tem condutividade alta enquanto a água e o sal puro exibem condutividades baixas. Assim, muitos óxidos mistos que exibem alta condutividade em altas temperaturas foram identificados como 85% óxido de zircônio e 15% de óxido de ítrio patenteado por Nernst em 1899. Ele sugeriu que estes óxidos mistos poderiam ser aplicados em lâmpadas incandescente, porém uma série de desvantagens fez com o uso da mesma desaparecesse ainda mais depois das lâmpadas de filamento de tungstênio em 1905 [8, 28].

Em 1905 Haber depositou a primeira patente em célula a combustível com um eletrólito sólido usando vidro e porcelana como materiais eletrolíticos e platina e outro como materiais para os eletrodos. Em 1935 Schottky sugeriu que a zircônia estabilizada com ítria poderia ser usada como eletrólito em células a combustível. Em

1943, Wagner reconheceu a existência de vacâncias em soluções sólidas e explicou o mecanismo de condução de Nernst, ou seja que são condutores iônicos. Baur chegou a conclusão depois de muitos experimentos com eletrólito líquido que a célula a combustível deveria estar completamente seca. Baur e Preis demonstraram a célula a combustível de óxido de sólido com eletrólito de zircônia estabilizado com ítria operando em 1000°C. Porém, encontraram problemas devido à alta temperatura de operação e a natureza redutora do gás combustível devido aos materiais utilizando sendo realizadas muitas pesquisas sem sucesso até 1960 [8, 20].

Depois de 1960 muitas patentes surgiram a respeito de pesquisas das CaCOS. Um dos problemas encontrados era a baixa eficiência devida a espessas camadas de eletrólitos. Em 1970 surgiram eletrólitos mais finos proporcionando uma melhora significativa no desempenho. Das duas últimas décadas é crescente o desenvolvimento e avanços sobre as CaCOs em particular aos materiais utilizados nos eletrodos e eletrólitos [8].

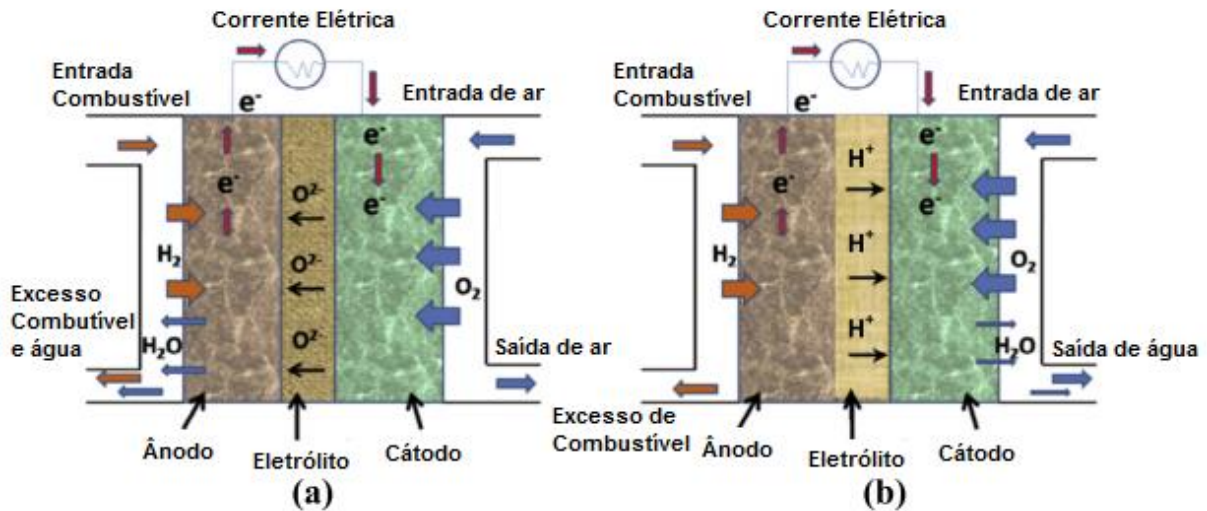
Nos anos 80, Iwahara demonstrou que certos óxidos com estrutura cristalina de perovisquitos apresentavam alta condutividade de prótons em altas temperaturas despertando ainda mais interesse pelo estudo e pesquisas neste tipo de célula a combustível [29, 30].

3.3.2 Características gerais CaCOS

A célula a combustível de óxido de sólido CaCOS é um dispositivo eletroquímico de conversão de energia química em elétrica que possui alta eficiência elétrica e em termos de flexibilidade de combustíveis bem como a geração de energia limpa e eficiente [31].

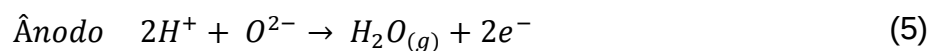
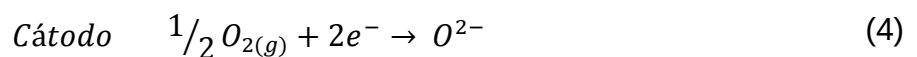
Todos os componentes constituintes da célula a combustível devem possuir estabilidade química e física frente as atmosferas (oxidante e redutora), ser quimicamente compatível com os outros componentes, ter condutividade adequada e ter coeficiente de expansão térmica semelhante aos outros componentes para evitar possíveis rachaduras durante a fabricação e operação. A Figura 4 ilustra as CaCOS de condutividade iônica (a) e condutividade protônica (b) [8, 32].

Figura 4 - Diagrama esquemático da célula de combustível de óxido sólido (CaCOS) mostrando: (a) eletrólito condutor de íon e (b) eletrólito condutor de próton durante sua operação



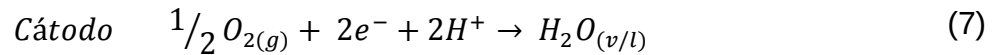
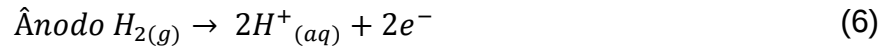
Fonte: Adaptado MAHATO, N. **Progress in Materials Science**, 2015 [32].

Na Figura 4 (a), é apresentado uma CaCOS com eletrólito condutor iônico. Neste, a molécula de gás oxigênio entra em contato com o cátodo o qual recebe elétrons provenientes do ânodo por meio do circuito externo gerando assim uma corrente elétrica. O oxigênio acaba ionizando-se (O^{2-}) e difundindo por meio do eletrólito até entrar em contato com o ânodo e com o combustível. A reação no ânodo ocorre com o portador de carga proveniente do eletrólito (O^{2-}) e o combustível. Se o combustível for o hidrogênio, será gerado apenas água como subproduto, caso seja utilizado outro combustível, tal como hidrocarboneto, será gerado água e outros gases como o dióxido de carbono [33]. As reações envolvidas nesse processo do cátodo e do ânodo utilizando hidrogênio como combustível são apresentadas nas equações (4) e (5) [33, 34]:



Na Figura 4 (b), é apresentado uma CaCOS com condutividade protônica. Nesta a oxidação do combustível irá ocorrer no ânodo. Usando o gás hidrogênio como combustível são gerados no ânodo os íons (H^+) e os elétrons que são coletados pelo circuito externo e transferidos para o cátodo. Os íons H^+ são transferidos pelo eletrólito até chegarem no cátodo. No cátodo o oxigênio da atmosfera, juntamente com os íons

de (H^+) e os elétrons reagem para formar água como subproduto. As reações envolvidas estão expressas nas equações (6) e (7):



3.3.3 Eletrólitos

Estes dispositivos podem ser condutores de íons oxigênio, condutor de prótons ou condutores mistos (íons de oxigênio e prótons). Devem apresentar algumas propriedades [4, 35]:

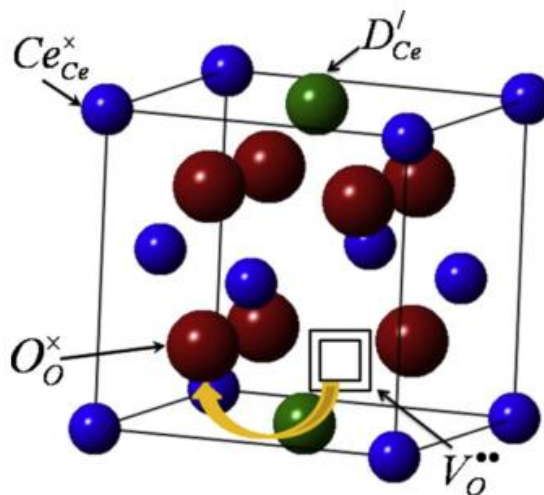
- Devem ser materiais densos (para que não ocorra a difusão de gases entre o ânodo e o cátodo).
- Devem possuir alta condutividade iônica
- Devem possuir uma condutividade eletrônica insignificante (pode acarretar num curto-circuito, caso ocorra a passagem de elétrons do ânodo para o cátodo).
- Devem possuir estabilidade termodinâmica em atmosfera oxidante (PO_2 aproximadamente 1 atm) e redutoras (PO_2 aproximadamente 10-20 atm).
- Devem possuir expansão térmica compatível com os outros componentes da célula a combustível.
- Devem possuir baixa interação com materiais dos eletrodos em condições de operação.

O eletrólito basicamente é um dos componentes mais importantes na célula a combustível. Por que será o responsável na condução dos íons entre os eletrodos. A transferência ocorre por meio de vacância presente na estrutura cristalina. Um dos principais materiais utilizados como eletrólito é a zircônia estabilizada com ítria YSZ. Os materiais YSZ foram reconhecidos pela primeira vez em 1890 por Nernst. O mecanismo de condução se dá pela difusão por meio das vacâncias de oxigênio, geradas pela adição de cátions dopantes aceitadores. Estes cátions dopantes não apenas estabilizam a fase cúbica da rede cristalina de ZrO_2 , mas também aumentam

sua condutividade. Uma das soluções sólidas que apresentam alta condutividade iônica é 8% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (8YSZ), com valor em torno de 0,1 S/cm a 1000°C [36, 37].

Os óxidos de céria (CeO_2) e zircônia (ZrO_2) puros não exibem uma alta condutividade iônica, por isso a dopagem visa a introdução de vacâncias de oxigênio via substituição do hospedeiro por cátions trivalentes, tais como: Gd^{3+} , Sm^{3+} ou Y^{3+} . A condutividade acaba sendo influenciada pelo tamanho do dopante. A Figura 5 mostra o mecanismo de difusão por vacância em uma rede de céria dopada com cátions trivalentes [38].

Figura 5 - Esquema mostrando mecanismo de difusão por vacância em uma rede de Céria dopada com cátions trivalentes.



Fonte: MAHATO, N. **Progress in Materials Science**, 2015 [32].

Além do material, utilizado para fabricação do eletrólito, a espessura do mesmo deve ser levando em consideração. A redução da espessura reduz a resistência ôhmica das células e melhora a eficiência em baixa temperatura. Porém, se o eletrólito for muito fino, pode apresentar furos e rachaduras, abrindo possibilidade de mistura dos gases e reduzindo a eficiência da célula. Os eletrólitos a base de céria com espessura de 5-30 μm podem operar em temperaturas intermediárias (600-800°C) e baixas (300-60°C) [39]. Quando a camada eletrolítica é muito fina não possui resistência mecânica suficiente para resistir ao ambiente de combustível. Assim, é possível utilizar uma estrutura bicamada, no qual YSZ é o condutor iônico usando a combinação com céria dopada como condutor iônico-eletrônico. Alguns exemplos são YSZ dopado com CeO_2 [40], $\text{Sc}_{0,2}\text{Ce}_{0,01}\text{Zr}_{0,79}\text{O}_{1,9}/\text{Gd}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{1,95}$ [41], $\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{1,9}$ (SCO)/ $\text{Er}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{O}_{1,5}$ [42] e $\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{1,9}/\text{YSZ}$ [43].

As células a combustível tipo CaCOS com eletrólitos condutores de prótons (HTPCS) mostram-se com grande potencial para eficiência de conversão de energia química em elétrica. A descoberta de HTPCS datam o início dos anos 80, quando Iwahara et al [44], relataram a condutividade de prótons em temperaturas elevadas em torno de 700°C em óxidos de perovisquitais que eram expostos a atmosferas de hidrogênio e/ou vapor de água. Ainda hoje em dia os óxidos tipo perovisquitais (ABO_3) são as matérias mais pesquisados para utilização HTPCS, onde os elementos alcalinos-terrosos, tais como Ba, Sr e Ca, ocupam o sítio A, e os elementos tetravalentes, geralmente Ce ou Zr, ocupam o sítio B. A criação de vacâncias de oxigênio acontece por meio da dopagem do sítio B com elementos trivalente, como Y, Nd, Sm, Yb, In, Eu, Gd, etc, proporcionando condutividade protônica [45].

3.3.4 Cátodo

É o componente da célula a combustível no qual irá ocorrer as reações de redução do oxigênio, por isso os materiais componentes do cátodo devem: [4, 46]:

- Ser materiais porosos (para que possa seja possível a difusão do O_2 e da H_2O).
- Possuir condutividade mista iônica/eletrônica.
- Possuir alta condutividade eletrônica dos elétrons vindo do circuito externo.
- Ser estáveis em atmosferas redutoras (PO_2 aproximadamente 1 atm).
- Possuir compatibilidade de expansão térmica com o eletrólito e interconectores.

Para seleção dos materiais a serem aplicados para produção do cátodo, devem ser levados em consideração a composição, estabilidade química em relação ao eletrólito, coeficiente de expansão, microestrutura e valores referentes a condutividade eletrônica [13]. As temperaturas de operação elevadas acabam por limitar a escolha a materiais compostos por metais nobres ou óxidos que possuam condutividade eletrônica elevada. Os óxidos são amplamente utilizados por possuírem condutividade eletrônica e coeficiente de expansão térmica compatível com o eletrólito [17].

Porém, além do desafio de redução da temperatura de operação outro obstáculo é empregado quanto a aplicabilidade da célula a combustível tipo CaCOS,

a procura de materiais que possam corresponder de maneira eficiente na interface eletrólito e eletrodo (cátodo) [47].

Os materiais utilizados como cátodo podem ser condutores eletrônicos puros como o $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,3}$ (LSM) e Pt, condutores mistos (iônico e eletrônico), como: $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) [48, 49], $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) [50 51], $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (SSC) [52], ou condutores mistos (protônico e eletrônico) como cerato de bário (BaCeO_3) com metais de transição como Co [53], Fe [54, 55], Pr [56], Bi [57]. Um quarto tipo de condutor é o de condução tripla (protônica, iônica e eletrônica) simultânea em um material de fase única como o $\text{BaZr}_{0,1}\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_3$, [58, 59, 60].

3.3.5 Ânodo

Como neste componente irão ocorrer as reações de oxidação do combustível e a transferência dos elétrons para o interconector, o ânodo deve possuir as seguintes características [4, 46]:

- Ser porosos (para que possa ser possível a difusão do H_2 , CO ou outro combustível utilizado).
- Possuir condutividade mista iônica/eletrônica.
- Possuir alta condutividade eletrônica em temperatura de operação.
- Possuir estabilidade em atmosferas redutoras (PO_2 aproximadamente 10-20 atm).
- Possuir resistência mecânica.
- Possuir compatibilidade de expansão térmica com o eletrólito e interconectores.

Um dos materiais mais utilizados para fabricação de ânodo é Ni/YSZ. O níquel é usado devido seu baixo custo quando comparado com outros metais como cobalto, platina e paládio. O ânodo deve apresentar uma estrutura porosa de 20 a 40% e deve-se ser mantido a altas temperaturas de operação por períodos prolongados, assim é realizado a dispersão do níquel em um suporte de material de eletrólito sólido de YSZ para formação de um cermeto, dando a este eletrodo um coeficiente de expansão térmica semelhante ao eletrólito. Existem estudos de ânodos formados por cermetos de níquel/céria, níquel/zircônia e níquel/céria-gadolínia, além de ânodos a base de

cromita de lantânio (LaCrO_3) e titânato de estrôncio (SrTiO_3) puros, ou dopados com Sr e Ti ($\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Cr}_{0,6}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_3$) e Nb ($\text{Sr}_{0,6}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,6}\text{O}_3$) [8, 21, 61].

3.3.6 Interconectores

A importância dos interconectores está relacionada ao desempenho de: distribuir o combustível até o ânodo e o oxigênio até o cátodo e estabelecer a transferência de elétrons entre as células unitárias [6]. Os materiais para atuar como interconectores devem possuir as seguintes características [19]:

- Possuir alta condutividade eletrônica.
- Possuir estabilidade em atmosfera oxidante e redutora.
- Possuir expansão térmica compatível com os outros componentes da célula a combustível.
- Baixa permeabilidade gasosa (oxigênio e hidrogênio), minimizando dessa forma, a combinação direta da atmosfera oxidante e combustível.
- Reagir com o eletrólito, com os eletrodos e com o material utilizado no contato elétrico com o circuito externo.

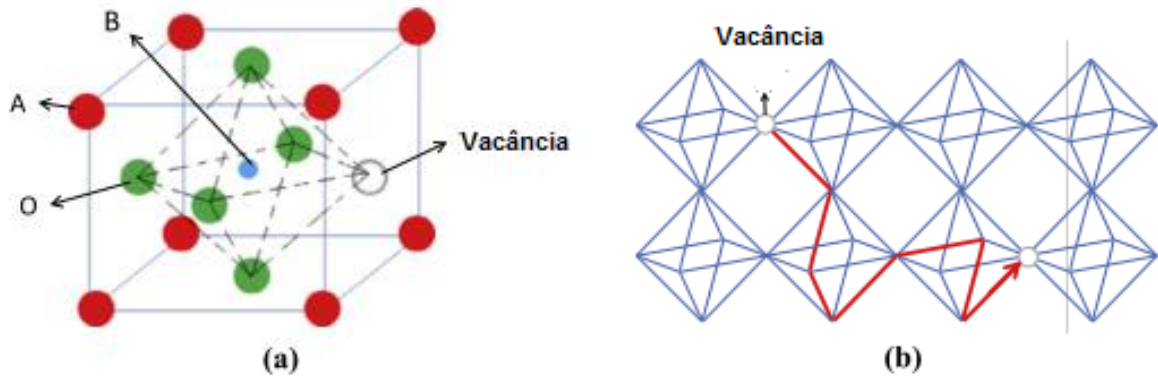
As cerâmicas mais utilizadas para fabricação dos interconectores em CaCOS são os materiais à base de cromita de lantânio (LaCrO_3), a cromita de cobalto (CoCr_2O_4) e a cromita de ítrio (YCrO_3) [21, 62].

3.4 ESTRUTURA PEROVISQUITA

As perovisquitas são uma classe de minerais com fórmula geral ABO_3 , foi descoberto 1839 pelo mineralogista Russo Gustav Rose, encontrado amostras nas montanhas Montes Urais, sendo homenageado o mineralogista Lev Aleksevich Von Petrovski. Os cristais naturais possuem uma dureza de 5.5, 6 e uma densidade entre 4000 a 4300 kg.m^{-3} , e com estrutura ortorrômbica. É um material que tem sido intensamente estudado, desde o século XX devido as propriedades óticas, elétricas e magnéticas. Existe uma gama de aplicação para estes materiais, entre elas a utilização para componentes de célula a combustível tipo CaCOS apresentando alta condutividade iônica, condutividade eletrônica e condutividade mista (iônica/eletrônica) [63].

A estrutura da perovisquita possui estequiometria geral ABX_3 , em que as letras A e B, representam os cátions metálicos e X o ânion, geralmente o oxigênio. O metal que ocupa o sítio A, geralmente é da família das terras raras ou um metal alcalino terroso, já o cátion do sítio B, é usualmente um metal de transição com camadas de valência (3d, 4d ou 5d). A estrutura é formada com o cátion B ocupando a posição central do cubo com os ânions ocupando a posição da face do cubo formando assim, um sítio octaédrico, em que o metal B acaba sendo rodeado por seis oxigênios. O sítio A localiza-se nos vértices do cubo e está rodeado por doze oxigênios ocupando um sítio dodecaédrico. A estrutura da perovisquita ABO_3 é ilustrada na Figura 6 [63, 64].

Figura 6 - Estrutura da Perovisquita ABO_3 : (a) Representação da célula unitária ABO_3 cúbica centrada no cátion B e (b) Representação poliedral da perovisquita com os saltos de vacância



Fonte: Adaptado ADLER, S. B.. **Chemical Reviews**, 2004 [65].

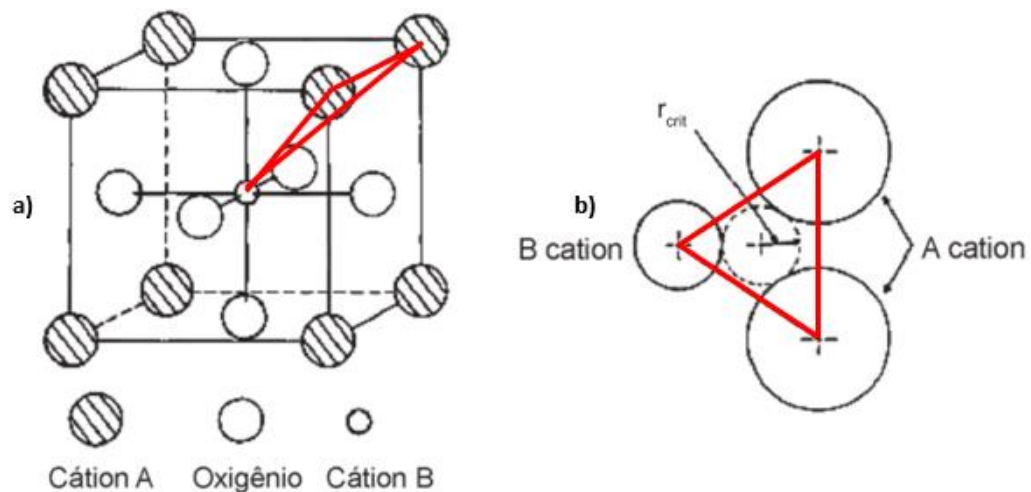
O sítio A é ocupado com metais que representam um cátion divalente ou trivalente com o raio iônico maior quando comparado com o sítio B, o qual é representado por metais com cátions trivalentes ou tetravalentes e raio iônico pequeno. A formação de vacâncias aniônicas, no caso de vacâncias de oxigênio, acontece pela substituição parcial de A e/ou de B por cátions que apresentem uma menor valência, são chamadas de perovisquitas complexas [66].

Os primeiros estudos realizados nas estruturas cristalinas do tipo perovisquitas foram à respeito dos compostos: $La_{1-x}Ca_xAlO_{3-\delta}$, $CaTi_{1-x}Al_xO_{3-\delta}$ e $CaTi_{1-x}Mg_xO_{3-\delta}$, em que δ representa as vacâncias de oxigênio [67].

Os materiais que apresentam a estrutura de perovisquita irão apresentar alta condutividade iônica desde que possam apresentar alta concentração de vacâncias aniônicas. A migração de oxigênio é através da trajetória que apresente menor energia, isto é pelo triângulo imaginário formado por dois cátions nos sítios A e um

cátion pequeno no sítio B, conforme a Figura 7 (a), o círculo definido por meio do triângulo possui um raio crítico o qual, irá projetar a trajetória do íon de oxigênio, Figura 7 (b). A trajetória real irá depender dos raios catiônicos, porém também da polarização de ambos os cátions presentes nos sítios A e B e do efeito de relação da rede conforme as posições iônicas [66].

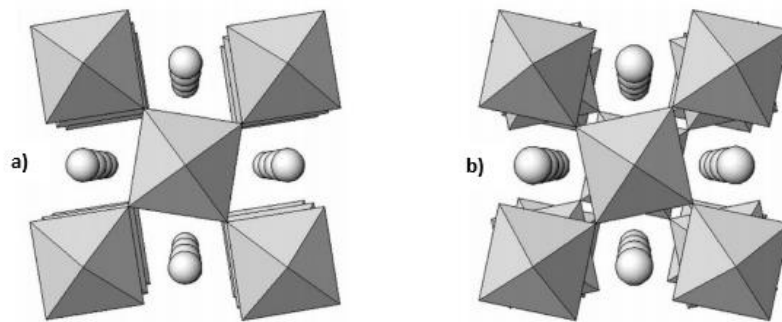
Figura 7 - Esquema da estrutura da perovisquitas trajetória de vacâncias de oxigênio



Fonte: MUCCILLO, E. N. S. **Cerâmica**, 2008 [66].

Todas as perovisquitas sejam elas simples ou complexas, irão apresentar distorções estruturais com relação a estrutura ideal. Tais distorções podem ser atribuídas a ação de parâmetros termodinâmicos como a pressão e a temperatura, a rotação dos octaedros, geralmente irão gerar novas simetrias. A Figura 8 demonstra a rotação octaedral dando origem a nova simetria em perovisquita, a Figura 8 (a) representa a rotação do octaedro ao longo do eixo z em fase, a Figura 8 (b) indica a rotação dos octaedros ao longo do eixo z fora da fase [68].

Figura 8 - Esquema rotacional octaedral em perovisquita: (a) representa a rotação do octaedro ao longo do eixo z em fase e (b) representa a rotação dos octaedros ao longo do eixo z fora da fase



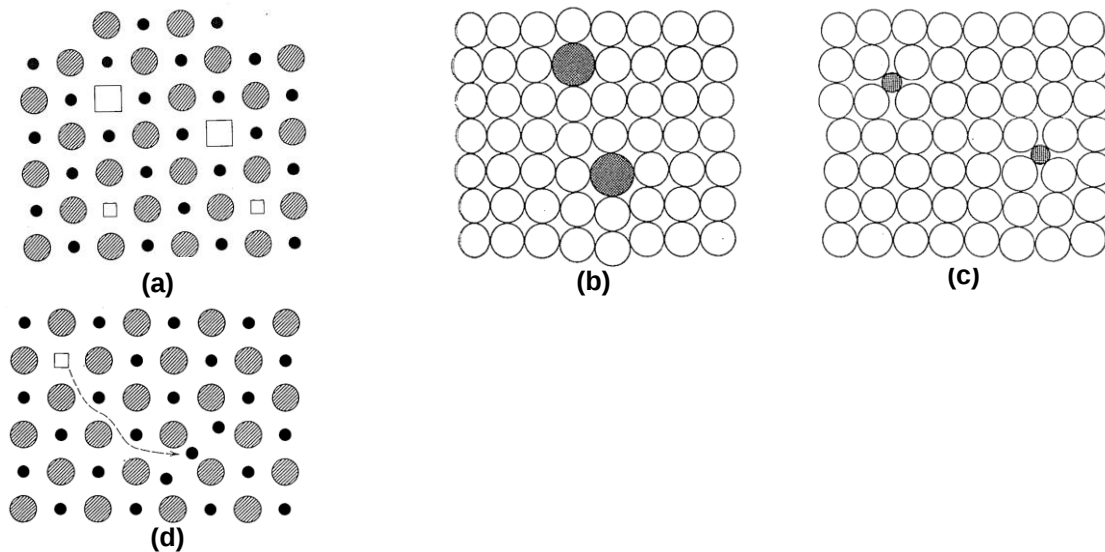
Fonte: CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic materials: science and engineering**, 2007. [64].

Os cristais ideais são descritos com os átomos ou íons seguindo uma periodicidade, porém na realidade não existem cristais perfeitos, podendo apresentar imperfeições e impurezas na rede. Os defeitos podem ser classificados conforme a sua dimensionalidade, ou seja: dimensão zero (defeito pontual, ex. vacância), dimensão um (defeito linear, ex. deslocamento), dimensão duas (defeito planar, ex. superfície de um grão) e dimensão três (defeito volumétrico, ex. poro) [64].

Com relação aos defeitos pontuais, estes são classificados em intrínsecos e extrínsecos. Os intrínsecos são atribuídos aos defeitos que acontecem dentro da estrutura, já os extrínsecos ocorrem devido a defeitos que serão produzidos por meio da dopagem, ou seja irá ocorrer a modificação da estrutura pela substituição (dopagem) parcial dos sítios A e/ou B. A adição de cátions que apresentem menor valência no sítio A irá levar a mudança do estado de valência do sítio B, e tal desbalanceamento de carga deverá ser corrigido, obedecendo assim a neutralidade eletrônica, a saída do oxigênio, criando valências de oxigênios [69, 70].

Os defeitos pontuais iônicos podem ser classificados do tipo Schottky, Frenkel e Anti-Frenkel. Os defeitos tipo Schottky (quando o número de vacância de cátions é igual ao número de vacâncias do ânion), o defeito tipo Frenkel (quando a vacância é gerada após átomos ou íons deixarem o sítio normal da rede e irem para o interstício), no caso o cátion irá para o interstício, e no defeito tipo anti-Frenkel o oxigênio irá ocupar o interstício, conforme a Figura 9 [71].

Figura 9 - Defeitos pontuais do tipo: (a) Schottky o número igual de vacâncias de ânions e cátions, (b) substituição e (c) intersticial e (d) Frenkel



Fonte: KINGERY, W. D. et al. **Introduction to Ceramic**, 1976 [72].

3.5 CONDUTIVIDADE EM CERÂMICAS

A condutividade presente num material cerâmico, pode ser classificada como eletrônica, protônica, iônica ou mista. A corrente elétrica resulta do movimento de partículas que estejam eletricamente carregadas, tal ação é resultante de uma força que irão atuar sobre elas devido a presença de um campo elétrico aplicado externamente. Nos materiais sólidos o fluxo de elétrons é chamado de condução eletrônica, já o movimento de íons carregados produz a condução iônica [23].

A condutividade elétrica é um indicativo da facilidade que um material terá de conduzir a corrente elétrica e pode ser calculada conforme a equação (8), em que σ é a condutividade do material (S/m), n é o número de portadores de carga, q é a carga dos portadores (C) e μ é a mobilidade destes portadores [$\text{m}^2/(\text{V.s})$] [23, 73].

$$\sigma = n \cdot q \cdot \mu \quad (8)$$

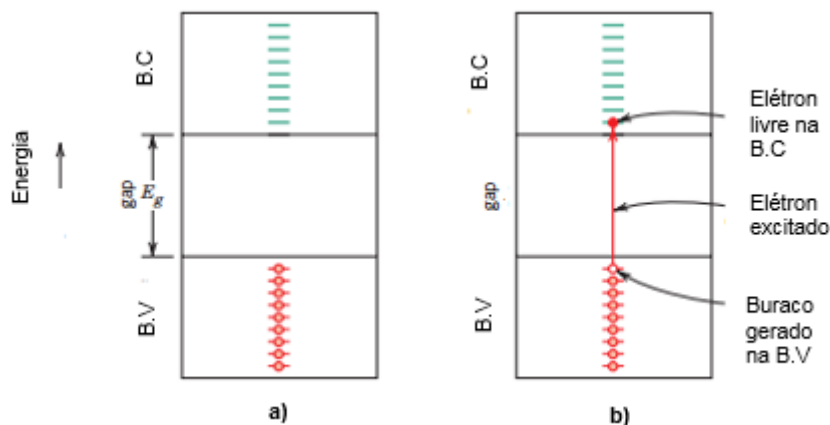
3.5.1 Condutividade Eletrônica

A magnitude da condução eletrônica irá depender do número de elétrons disponíveis para participar do processo de condução. Porém, nem todos os elétrons irão ganhar energia suficiente para acelerarem na presença de um campo elétrico. Os

elétrons que participam da condução eletrônica são os elétrons livres. Outro portador de carga que participa desse tipo de condução são os buracos, ou seja, ausência de elétrons, portanto a condutividade elétrica é uma função direta do número de elétrons e buracos. Os elétrons capazes de serem acelerados na presença de um campo elétrico, como mencionado, devem possuir energias maiores do que a energia de Fermi (E_f) (energia mais alta correspondente para o estado preenchido a 0 K) [23,73].

A Figura 10 demonstra o esquema de bandas de valência (B.V) nas quais o elétron pode se encontrar e a banda de condução (B.C) onde é promovido e poderá ser conduzido. Sendo elétron livre, a energia necessária é referente ao intervalo das bandas chamado (gap), ao fornecer calor ou luz ao elétron que será excitado e promovido para a B.C. A Figura 10 (a) representa os elétrons na camada de valência, já na Figura 10 (b) mostra os elétrons sendo promovidos, deixando a B.V e sendo conduzido para a B.C [73].

Figura 10 - Esquema de ocupação de estados eletrônicos: (a) antes dos elétrons serem promovidos e (b) depois do elétron deixar a B.V (Banda de Valência) e ser promovido para B.C (Banda de Condução) se tornando livre e deixando o buraco na B.V



Fonte: CALLISTER JR., W. D. **Materials science and engineering: an introduction**, 1996 [23].

3.5.2 Condutividade Protônica

A condutividade pode variar conforme a ordem de grandeza e às vezes em um intervalo de temperatura de apenas alguns graus. Os portadores de carga de condutividade iônica implicam na difusão da matéria através do sólido e/ou na superfície, embora a distinção entre os dois últimos nem sempre seja clara. Em uma estrutura compactada densamente, a difusão iônica está associada a uma perturbação

local da estrutura, como a presença de defeitos tais como vacâncias que facilitam a migração os íons [74].

A condução protônica observada em estrutura cristalinas como as perovisquitas pode ser representada de acordo com as equações, em que a equação (9) acontece em atmosferas ricas em $H_{2(g)}$ [4]:



Os íons H^{+} se ligam ao oxigênio gerando o OH^{+} . A condução se dá pelo salto dos íons H^{+} de oxigênio em oxigênio [74].

Em uma atmosfera de vapor de água $H_2O_{(g)}$ é necessário a presença de vacâncias de oxigênio. Este tipo de condutividade irá depender do número de portadores de carga e da temperatura [4], conforme equação equação (10).



3.5.3 Condutividade Iônica

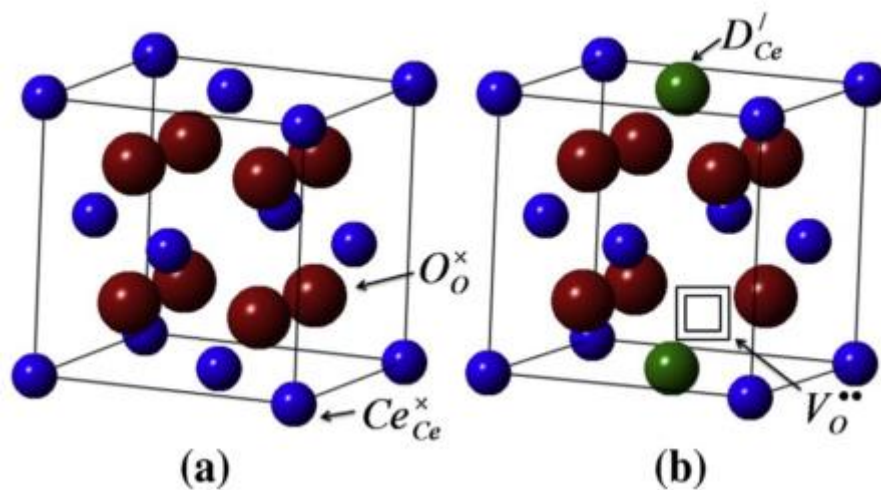
As vacâncias de oxigênio são importantes para ocorrência da condutividade iônica. Em altas temperaturas a condução do CeO_2 puro é predominantemente dada pela mobilidade de íon de O^{2-} por meio de sucessivos saltos para o sítio de vacância próximos deixando uma vacância no sítio em que se encontrava. Para que ocorram os saltos é necessário que o oxigênio possua energia térmica suficiente para superar a barreira de energia para saltar de um sítio para o outro. As concentrações de vacâncias de oxigênio podem ser ajustadas substituindo íons de tamanho similar, mas com diferentes valências, ou seja, os cátions dos óxidos dopados não devem modificar significativamente a estrutura, mantendo assim a estabilidade no máximo possível. A equação (11) descreve a relação entre a condutividade iônica e a temperatura [75, 76]:

$$\sigma_i = \frac{\sigma_o}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{KT}\right) \quad (11)$$

O σ_o corresponde a um fator pré-exponencial relacionado à concentração de vacâncias, E_a é a energia de ativação do processo de condução, K é a constante de Boltzmann e T é a temperatura em Kelvin.

Para atingir alta condutividade iônica as vacâncias de oxigênio são introduzidas na estrutura via substituição do hospedeiro Ce^{+4} pelos cátions, como Gd^{+3} , Sm^{+3} ou Y^{+3} representados na Figura 11 como D'_{Ce} [37].

Figura 11 – Condutividade Iônica: (a) estrutura de fluorita cúbica de céria e (b) vacâncias de oxigênio com cério dopado com receptor D'_{Ce}

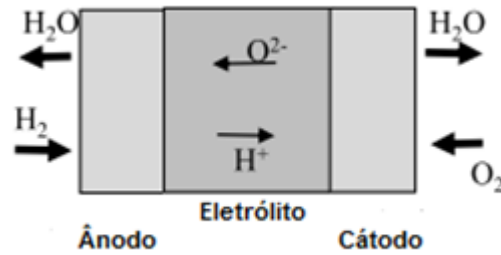


Fonte: MAHATO, N. **Progress in Materials Science**, 2015 [32].

3.5.4 Condutividade Mista

As CaCOS com condutividade iônica operam em altas temperaturas 800 a 1000°C e a condutividade protônica tende a ocorrer em baixas temperaturas, na faixa de 600°C. Assim, a obtenção de materiais que apresentam condutividade mista é uma das alternativas para melhorar a condutividade. Nos últimos anos, eletrólitos compósitos têm sido extensivamente investigados com grande potencial na aplicação de CaCOS em temperaturas intermediárias. O eletrólito de SDC e YSZ tem grande vantagens apresentando condutividade iônica e protônica aumentada ($> 0,1 \text{ S cm}^{-1}$ em 650 °C) com condutividade simultânea de prótons e íons de oxigênio [77, 78]. A Figura 12 ilustra o eletrólito misto com o transporte dos dois portadores de carga.

Figura 12– Condutividade Mista: protônica-iônica



Fonte: Adaptado, WANG, X et al. **Journal of Power Sources**, 2015 [79].

3.5.5 Espectroscopia de Impedância (EI)

A análise da condutividade nos materiais é realizada com auxílio da espectroscopia de impedância, demonstrando ser capaz na quantificação das contribuições de cada componente que compões a microestrutura.

Esta técnica tem sido muito utilizada para caracterização das propriedades elétricas dos materiais e de suas interfaces. A sua primeira utilização em eletrólitos sólidos ocorreu em 1969, pelo pesquisador Bauerle para estudos com o intuito de analisar a resposta de eletrólitos a base de zircônia [66, 80].

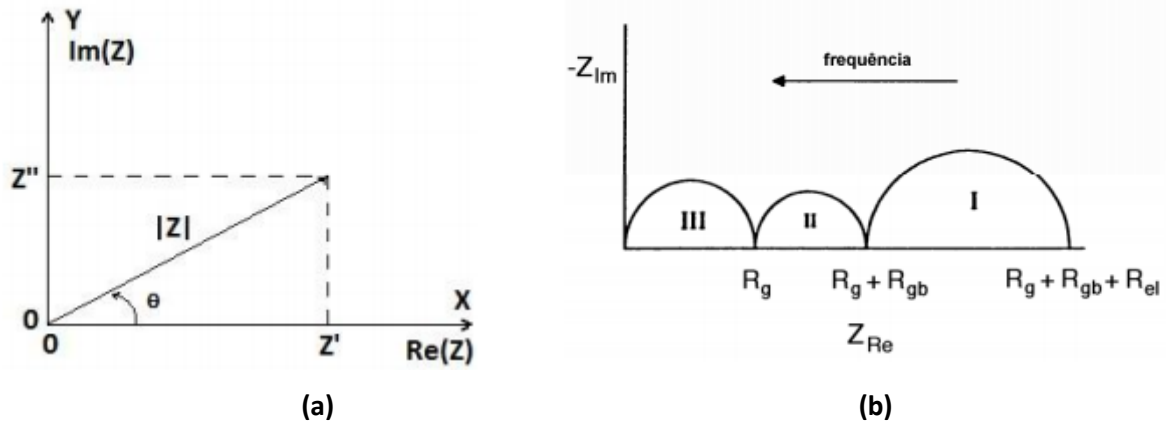
A técnica consiste em colocar a amostra a ser investigada entre dois eletrodos, e aplicar estímulos elétricos alternados analisando a resposta resultante em função da frequência. É possível aplicar diferentes tipos de estímulos elétricos, porém o mais comum e considerado como procedimento padrão, é por meio do uso de uma tensão alternada do tipo senoidal. Com a aplicação da tensão senoidal é medida a corrente que circula pela amostra, e a partir desta medida é determinado os valores da parte real e imaginária da impedância em função da frequência, obtendo-se assim, gráficos que irão compor o espectro de impedância da amostra com os dois eletrodos [81].

As análises dos resultados obtidos geram informações referentes às propriedades físicas e químicas do material, tais como as propriedades dielétricas, efeito de polarização, defeitos, microestrutura e condutividade elétrica, além de fornecer informação adicionais quanto ao mecanismo de condução e a polarização dielétrica. É possível obter tais respostas nos materiais sólidos com a aplicação de corrente alternada numa faixa de frequências de 10^{-4} Hz a 10^7 Hz. A análise com corrente contínua irá apenas fornecer o valor referente a condutividade total, já pela

corrente alternada é possível observar diferentes contribuições e mecanismo de relaxação presente no material a ser investigado [82].

As contribuições das propriedades elétricas que o material irá apresentar em um intervalo de frequência podem ser representadas com semicírculos ilustrados na Figura 13. O eixo da ordenada representa Z_{Im} (impedância imaginária) e o eixo da abscissa Z_{Re} (impedância real). Cada semicírculo irá indicar a impedância total da amostra nos processos que envolvem interior de grão, contorno de grão e eletrodo [82, 83].

Figura 13 - (a) Representação pelo plano complexo (diagrama de Argand) e (b) Espectro de Impedância: I) semicírculo referente ao interior do grão (R_g resistência ao grão), II) semicírculo referente ao contorno de grãos (R_{gb} resistência ao contorno de grão) e III) semicírculo referente ao eletrodo (R_{el} resistência ao eletrodo)



Fonte: BRANKOVIĆ, G. **Fenômenos de contorno de grão em cerâmicas à base de SnO_2** , 2002 [83]. RODRIGUES, C. H.; DE LOS SANTOS GUERRA, **Horizonte Científico**, 2015 [84].

Para se calcular a impedância é utilizada a equação (12). Onde frequência angular é ω , V_0 é a amplitude da tensão, I_0 é a amplitude da corrente elétrica e φ corresponde ao ângulo de fase. A simplificação da equação (12) é apresentada na equação (13) [82].

$$Z^*(\omega) = V_0(\omega) \cdot e^{j\omega t} / I_0 \cdot e^{j(\omega t + \varphi)} \quad (12)$$

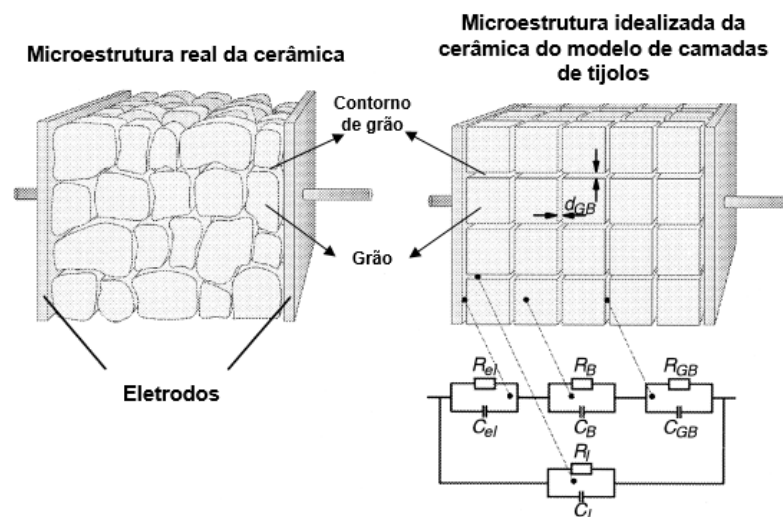
$$Z^*(\omega) = V_0 / I_0 \cdot e^{j\varphi} = |Z| \cdot e^{j\varphi} \quad (13)$$

Se o valor de $\varphi=0$ a impedância se torna real assumindo o comportamento resistivo. Vale ressaltar que existem outras quantidades complexas que se relacionam

com (Z^*), como os parâmetros de: Admitância (Y^*), Módulo elétrico (M^*) e P-Permissibilidade (ϵ^*) [84].

A analogia entre os sinais da impedância e de um modelo eletrônico como componentes distribuídos por meio da construção de um circuito equivalente auxiliam a explicação dos resultados de impedância. O modelo referente a circuitos equivalentes como resistores, capacitores e em algumas situações indutores ideais, possui grande aplicabilidade principalmente a matérias cerâmicos, onde é possível fazer a associação de blocos de circuitos correspondentes às contribuições de grão e contorno de grão do material. O modelo mais utilizado é o modelo “*Brick-Layer*” [82, 84, 85]. Tal modelo aproxima a microestrutura dos materiais investigados como constituída de grãos cúbicos separados por contornos de grãos planos. A Figura 14 ilustra um modelo ideal da estrutura de camadas de tijolos, em que L refere-se a espessura da amostra, d_g indica o tamanho do grão δ_{cg} compreende a espessura do contorno de grão. Na análise de sistemas reais é possível notar que os semicírculos formados não são perfeitos, devido aos tempos de relaxação e ao fato da distribuição de grão não seguir o modelo ideal de camadas de tijolos.

Figura 14 - Representação esquemática da microestrutura real de cerâmica e da microestrutura idealizada da cerâmica do modelo de camadas de tijolos



Fonte: WASER, R.; HAGENBECK, R. **Acta Materialia**, 2000 [86].

O cálculo da condutividade elétrica do grão (σ_g) é apresentado na equação (14). Onde R_g é a resistência do grão, L é a espessura da amostra e A corresponde a área do eletrodo [87].

$$\sigma_g = \frac{1}{R_g} \frac{L}{A} \quad (14)$$

Para cálculos relacionados ao contorno do grão macroscópico, a equação é igual à da condutividade do grão, porém leva em consideração a contribuição da resistência de todos os contornos de grãos R_{cg} , equação (15).

$$\sigma_g^{macro} = \frac{1}{R_{cg}} \frac{L}{A} \quad (15)$$

A área do contorno de grão paralela ao fluxo da corrente é menor quando comparada com a área do eletrodo, devido a esta diferença é necessário fazer um ajuste para incluir a espessura do contorno de grão δ_{cg} e o tamanho do grão d_g , após este ajuste é possível calcular a condutividade microscópica do contorno de grão σ_{cg}^{micro} equação (16).

$$\sigma_g^{micro} = \sigma_g^{macro} \frac{\delta_{cg}}{R_{cg}} = \frac{1}{R_{cg}} \frac{\delta_{cg}}{d_g} \frac{L}{A} \quad (16)$$

Para se obter o valor de σ_g^{micro} é necessário relacionar os parâmetros de resistência R_{cg} , capacitância C_{cg} e a permissibilidade do vácuo ε_0 e a do contorno do grão ε_{cg} , conforme é apresentado na equação (17). Deve-se assumir que a permissibilidade do contorno do grão ε_{cg} é igual a permissibilidade do grão ε_g , tal consideração é feito devido ao fato que a espessura do contorno de grão varia muito ao longo do contorno, assim a equação (18) representação o cálculo de ε_g e a equação (19) apresenta o cálculo da σ_{cg}^{micro} .

$$\sigma_g^{micro} = \frac{\varepsilon_{cg} \varepsilon_0}{R_{cg} C_{cg}} \quad (17)$$

$$\varepsilon_g = \frac{C_g L}{\varepsilon_0 A} \quad (18)$$

$$\sigma_g^{micro} = \frac{C_g}{R_{cg} C_{cg}} \frac{L}{A} \quad (19)$$

Portanto o cálculo para a espessura do contorno de grão é obtido igualando a equações (16) e (17) obtendo-se a equação (20).

$$\delta_{cg} = \frac{C_g}{C_{cg}} d_g \quad (20)$$

A Espectroscopia de Impedância é uma técnica que auxilia a obtenção de características elétricas do material, e a relação de como cada microestrutura do material está interligada as propriedades elétricas que irá apresentar, conforme as relações já citadas sobre a resistência e a capacitância. Portanto, é possível observar que os acontecimentos referentes ao contorno de grão são extremamente importantes, visto que este apresenta características de efeito bloqueante conforme exista no material impurezas e a influência de dopantes [88].

Os dados de resistência obtidos nos experimentos foram convertidos para resistividade conforme a equação (21), e a resistividade transformada em condutividade de acordo com as equações (22).

$$\rho = \frac{R \cdot e}{A} \quad (21)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (22)$$

Em que:

ρ : resistividade ($\Omega \cdot m$)

R : resistência (Ω)

e : espessura da amostra (m)

A : área de seção da amostra (m^2)

σ : condutividade ($\Omega \cdot m$)⁻¹

3.6 ESTRUTURA Ba(Ce,Zr,Y)O_{3-δ}

Os condutores de íon oxigênio e os condutores protônicos tem se destacado como eletrólitos para as CaCOS , porém existem algumas desvantagens devido a alta temperatura de funcionamento para o eletrólito a base de Zr e instabilidade de

eletrólitos à base de céria [89, 90]. Os eletrólitos condutores de prótons, especialmente o BaCeO_3 e compostos derivados dele, apresentam vantagens tais como custo de produção e estabilidade dimensional ao longo da ampla faixa de temperatura de 300 a 1000°C [91]. Entretanto a baixa estabilidade química limita a aplicação de BaCeO_3 , assim modificações nas últimas décadas vem sendo feitas por meio da substituição parcial no sítio A e B ou em ambos simultaneamente, com o objetivo de melhorar ou alterar suas propriedades físicas e químicas [92, 93].

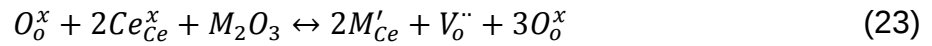
Os cátions trivalentes In^{+3} , Y^{+3} , Gd^{+3} , Sm^{+3} , Nd^{+3} entre outros foram estudados como dopantes no sítio B na estrutura do BaCeO_3 e apresentaram melhores resultados de condutividade [94]. Fu et al. estudaram a estrutura e as propriedades de $\text{BaCe}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$ (BCY) e descobriram que condutividade elétrica e resistência à atmosfera de CO_2 foram ambos aumentados com o aumento da temperatura de sinterização [91]. Gorbova et al. relataram que o BaCeO_3 dopado com Sm possui alta condutividade elétrica, porém apresenta baixa estabilidade química na presença de vapor de água. O BaCeO_3 dopado com Sm e Y apresenta uma maior sinterabilidade e uma maior condutividade elétrica que o BaCeO_3 puro, além de apresentarem um bom equilíbrio entre a condutividade elétrica e a estabilidade química [95].

O BaCeO_3 dopado com Y_2O_3 ou outros óxidos de lantanídeos demonstraram baixa energia de ativação para condutividade protônica operando em temperaturas intermediárias, porém, apresenta baixa estabilidade química na presença de H_2O e CO_2 [96, 97]. O Ce acaba sendo reduzido quando exposto a atmosferas redutoras sob condições de funcionamento da célula a combustível, indo de Ce^{+4} para Ce^{+3} , ocasionando uma condutividade eletrônica e gerando curto-circuito, o que reduz a tensão da célula e conseqüentemente diminui a sua eficiência [98, 99]. Tao et al. [100] relataram que o condutor protônico $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,3}\text{Y}_{0,16}\text{Zn}_{0,04}\text{O}_{3-\delta}$, possui boa sinterabilidade, boa estabilidade química e boa condutividade protônica. Outros estudos mostraram que o $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY) dopado com ZnO densificou com temperaturas de sinterização de 1300°C e apresentou condutividade total de $7,68 \times 10^{-2} \text{ Sm/cm}$ [101].

3.7 ESTRUTURA $\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{1,9}$ (SCO)

O óxido de cério CeO_2 com estrutura cristalina tipo fluorita não possui alta condutividade iônica. A substituição de Ce^{+4} por cátions com valências 1, 2 e 3 ajudam

a aumentar a quantidade de vacância e tornar o óxido de cério dopado um material interessante para o estudo de eletrólito apresentando alta condutividade iônica. A geração de vacância por dopagem é mostrado pela equação (23) [102].



A condutividade iônica da céria dopada com gadolinia (GDC) ou dopada com samário (SCO) apresenta condutividade de $1 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ a 500°C , um valor maior quando comparado com YSZ na mesma temperatura, o qual apresenta uma condutividade de $5 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$. A explicação pode ser atrelada ao raio iônico, onde o raio iônico de um dopante que não causa qualquer alteração no volume da rede hospedeira é um dopante ideal. O raio iônico ideal para um dopante na céria é de 0,1038 nm, os raios iônicos dos Sm^{+3} e Gd^{+3} são respectivamente 0,1079 e 0,1053 nm, estando muito próximos do ideal. Assim, a célula a combustível à base de óxido de cério dopada apresenta excelentes resultados de condutividade [102].

Wang *et al.* [103] realizou estudos nos compósitos $\text{Sm}_{0,15}\text{Ce}_{0,85}\text{O}_{1,925}$ (SCO) e $\text{BaCe}_{0,83}\text{Y}_{0,17}\text{O}_{3-5}$ (BCY) aplicando-os a eletrólitos para CaCO₃ testando várias proporções de SCO e BCY 9:1, 8:2, 7:3 e 5:5, sendo que todas as proporções formaram compósitos com as fases individualizadas. O compósito que apresentou a menor resistência total foi o SCO SB91 (90% de SCO e 10% de BCY). Os espectros de impedância indicaram a redução da condutividade conforme a redução da adição de BCY. O compósito SB55 (50% de SCO e 50% de BCY) de todos apresentou a menor condutividade devido ao fato das duas fases com estruturas cristalinas diferente, SCO fluorita e BCY perovisquita levaram a grande desordem reticular em suas interfaces causando assim, a diminuição da condutividade iônica.

Li *et al.* [104] estudaram eletrólitos formados por compósitos de SCO e BCY. As energias de ativações encontradas corresponderam a 0,79 eV (SB95), 0,79 eV (SB85) e 0,83 eV (SCO puro) onde a condutividade total dos compósitos foram maiores do que a do SCO puro, predominando a condutividade de contorno de grão. E a composição de compósito que apresentou a maior condutividade iônica, na faixa de 300 a 800°C , foi o compósito SB95 (95% SCO e 5% BCY), mostrando que quanto maior a quantidade de SCO maior a condutividade iônica.

3.8 MÉTODO PECHINI

A escolha do método a ser aplicado para produção de pós cerâmicos, deve ter como critério aspectos como grau de pureza, tamanho de partícula, reatividade e formas polimórficas, podem influenciar no produto final [105].

O Método Pechini ou Método de Precursores Polimérico, também chamado de *In situ Polymerizable Complex Method*, é um método tradicionalmente utilizado, para obter pós de materiais com um bom controle estequiometria e com tamanho de partículas nanométrico. Durante a obtenção do pó, o controle tanto das características químicas, física e de superfície irão influenciar a microestrutura e as propriedades que o material irá apresentar [106, 107].

No Método Pechini a utilização de alguns ácidos orgânicos, hidrocarboxílicos, são capazes de formar quelatos com vários cátions de elementos de transição, formando ácidos polibásicos. As fontes dos ácidos carboxílicos utilizados nas reações químicas podem ser: cítrico, láctico e tartárico, já a fonte de cátions metálicos é obtida por meio: acetato, carbonatos, hidróxidos e nitratos, sendo a última a mais utilizada. O ácido polibásico em presença do álcool etilenoglicol atua como agente polimerizante, reagindo com o quelado e formando ésteres orgânicos e água como produto da reação de poliesterificação. Sob aquecimento é possível obter um sal com a distribuição homogênea dos íons metálicos na matriz orgânica, formando uma resina, a qual é aquecida e calcinada para remoção de constituintes orgânicos para a obtenção da fase desejada [108, 109].

Ao comparar o Método de Precursores Poliméricos com outras metodologias, é relevante ressaltar que tal método apresenta vantagens, como uma boa homogeneização química dos multicomponentes em escala molecular, bem como o possível controle direto e com grande precisão da estequiometria de sistemas complexos em temperaturas consideradas baixas [110].

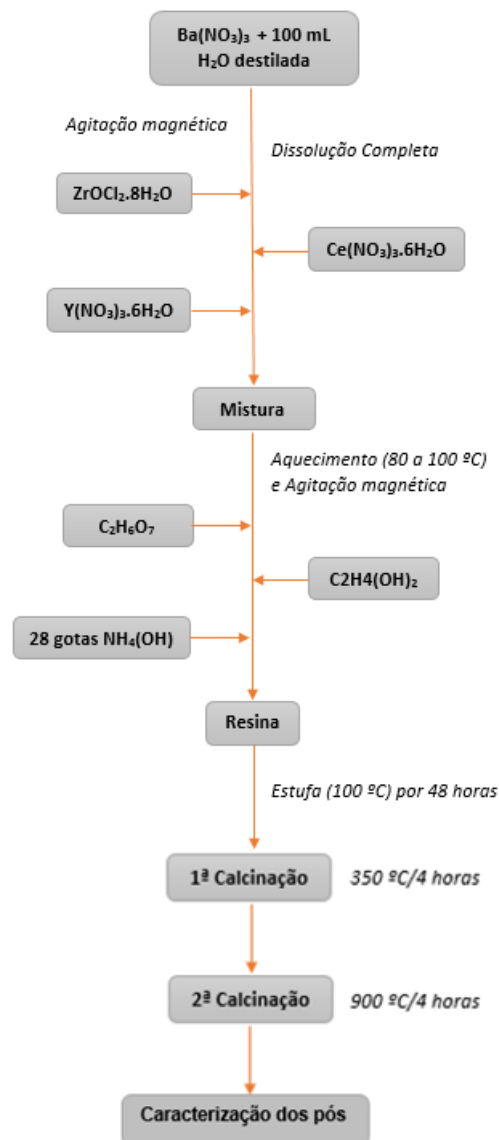
4. MATERIAIS E MÉTODOS

Serão apresentadas as etapas de síntese, métodos empregados na obtenção e moagem do pó BCZY, da mistura do BCZY e SCO conforme cada proporção testada, e as caracterizações dos pós de BCZY e SCO e das misturas e dos compósitos.

4.1 SÍNTESE DO BCZY

Na Figura 15 é apresentado o fluxograma da síntese do BCZY.

Figura 15 - Fluxograma da síntese do $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{O}_{3-\delta}$ pelo método de Pechini modificado



Fonte: A autora.

4.2 SÍNTESE DOS PÓS

Para realização deste trabalho foram utilizados os reagentes presentes na Tabela 2 para obtenção do BCZY ($\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$). O óxido de Cério dopado com samário SCO ($\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{1,9}$) utilizado foi o comercial (Sigma-Aldrich com 99.9% de pureza). Para obtenção do BCZY o método utilizado foi o de precursor polimérico (Método Pechini modificado).

A razão molar entre os reagentes etilenoglicol e ácido cítrico foi de 5:1. De acordo com a literatura a massa molar total dos reagentes deveriam obedecer uma proporção equivalente de 4:1 com relação a massa final do pó, com o objetivo de garantir a dissolução dos compostos [111], os reagentes são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Reagentes utilizados para produção do BCZY

Reagentes	Fórmula Química	Pureza	Marca
<i>Nitrato de bário</i>	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	99,0%	VETEC
<i>Oxicloreto de zircônio</i>	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	99,5%	VETEC
<i>Nitrato de cério hexahidratado</i>	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,5%	VETEC
<i>Nitrato de ítrio hexahidratado</i>	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,9%	ALDRICH
<i>Ácido Cítrico</i>	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	100%	Dinâmica Química Contemporânea
<i>Etileno Glicol</i>	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$	99,5%	VETEC

Fonte: A autora.

Foram realizadas as pesagens dos materiais conforme a estequiometria adequada. O primeiro reagente a ser dissolvido em água destilada sob agitação magnética foi o $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, e assim respectivamente com os demais reagentes seguindo a ordem apresentada na Tabela 2. Cada reagente foi adicionado somente após a dissolução total do reagente anterior. A mistura obtida foi levada a capela, sendo colocada novamente sob agitação e adicionando a esta etapa o aquecimento (80 a 100°C). Em seguida, foi adicionado à mistura o etilenoglicol e o ácido cítrico. Após a formação da resina, esta foi colocada na estufa pelo período de 48 horas à 100°C.

4.3 CALCINAÇÃO DOS PÓS

Após a secagem, a resina foi levada a etapa de calcinação para a eliminação da fase polimérica resultante do processo de síntese.

As calcinações foram feitas em duas temperaturas diferentes, as quais já foram testadas em várias temperaturas em outros trabalhos para síntese do BCZY.

A primeira calcinação foi na temperatura de 350°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/minuto, e patamar de 4 horas na temperatura final, nesta etapa o aspecto físico dos pós foram de coloração escura (preta), devido ainda a presença de matéria orgânica.

Após a segunda calcinação a 900°C, com taxa de aquecimento de 10°C/minuto e patamar de 4 horas, os pós apresentaram coloração clara, levemente brancos, indicando a eliminação de matéria orgânica.

4.4 MOAGEM E MISTURA DOS PÓS

Após a última calcinação a 900°C o pó de BCZY foi feita a moagem no moinho vibratório, utilizando agentes de moagem de zircônia e álcool isopropílico, para refinar as partículas e quebra de aglomerados gerados durante a etapa de calcinação. A secagem foi realizada por meio de fluxo de ar quente e granuladas em malha de nylon 80 mesh.

Para as misturas de BCZY e SCO foram utilizadas duas técnicas, uma utilizando mistura no almofariz de ágata com a ajuda de gotas de álcool isopropílico e outra utilizando em moinho vibratório por 4h, com agentes de moagem de zircônia e álcool isopropílico. A mistura feita em almofariz foi chamada de mistura manual, e a outra foi chamada de mistura em moinho. As proporções (% em peso) das misturas foram: B3S7 (30% BCZY e 70% SCO), B5S5 (50% BCZY e 50% SCO) e B7S3 (70% BCZY e 30% SCO). O pó foi seco por meio de fluxo de ar quente, e passado em malha de nylon 80 mesh.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DA RESINA E DAS MISTURAS

Os pós provenientes da calcinação do BCZY bem como o SCO e as misturas B3S7, B5S5 e B7S3 foram caracterizados por difração de raios X (DRX).

4.5.1 Difração de raios X

A DRX foi utilizada para avaliar as fases formadas durante o processamento dos pós. Foi utilizado um difratômetro de raios X Ultima IV da Rigaku, com radiação $K_{\alpha}(\text{Cu})=1,5060 \text{ \AA}$ com velocidade do goniômetro de $2^{\circ}/\text{minuto}$ na faixa de 5 a 90° .

O Refinamento de Rietveld foi utilizado para identificação estrutural das fases de cada mistura. Para o refinamento foi utilizado difratogramas com varredura utilizando um passo de $0,02^{\circ}$ com tempo 4s de coleta na faixa de 5 a 90° . O software utilizado para o refinamento foi o FullProf Suite 3.00.

4.6 COMPACTAÇÃO DOS PÓS

As confecções dos corpos de prova para a etapa de sinterização foram por meio de prensagem uniaxial com pressão de 500 Mpa e velocidade $1\text{mm}/\text{min}$. O equipamento utilizado foi *Shimadzu AG-I-300KN*. O molde utilizado foi com diâmetro interno de 6 mm . Para a prensagem foi utilizado como lubrificante ácido oleico.

4.7 SINTERIZAÇÃO DOS PÓS COMPACTADOS

As amostras referentes as misturas de BCZY/SCO foram sinterizadas em temperaturas de 1400°C a por 4 horas e de 1500°C por 4 horas com taxa de aquecimento e resfriamento de $10^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$. O forno elétrico utilizado foi BOX LINDBERG BLUE M.

A temperatura de sinterização inicial a ser testada foi de 1400°C por 4 h com taxa de aquecimento e resfriamento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ conforme relatado na literatura [92]. Com o objetivo de aumentar a densificação aumentou-se a temperatura de sinterização para 1500°C por 4h . Para as amostras sinterizadas a 1500°C foram realizados dois processos de mistura para obtenção dos compósitos, um por meio da mistura manual e outro por moinho vibratório por 4 horas.

4.8 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

As medidas de densidade aparente (DA) e porosidade aparente (PA) foram realizadas utilizando o princípio de Arquimedes. As amostras foram ainda

caracterizadas por Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e Espectroscopia de Impedância (E.I).

4.8.1 Densidade Aparente, Porosidade Aparente, Porcentagem da Densidade Real e Porosidade Total

As medidas de densidade aparente e porosidade aparente foram feitas para avaliar a densificação das amostras após a sinterização. Para estas medidas foi utilizado o princípio de Arquimedes utilizando as equações (24) e (25).

$$DA(\%) = \left(\frac{P_s}{P_u - P_i} \cdot \rho_{H_2O} \right) \times 100 \quad (24)$$

$$PA(\%) = \left(\frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \right) \times 100 \quad (25)$$

Em que:

P_s : peso seco da amostra;

P_u : peso úmido da amostra;

P_i : peso imerso da amostra;

ρ_{H_2O} : densidade da água

Para a determinação da porcentagem da densidade teórica utilizou-se os valores de densidade teórica obtida pelo refinamento por Rietveld.

A porosidade total foi calculada como sendo o percentual faltante para atingir 100% da densidade teórica.

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

As amostras após a sinterização foram embutidas em resina poliéster para facilitar no manuseio durante o lixamento e polimento. O lixamento foi feito com lixas d'água 400, 600 e 1200 mesh, e o polimento foi realizado com pasta de diamante 1 μm .

As amostras foram então desembutidas para posterior ataque térmico. O ataque térmico foi feito a 50°C abaixo da temperatura de sinterização com taxas de 10°C/minuto para aquecimento e o resfriamento, utilizando o forno box Lindberg Blue M. Após o ataque térmico as amostras foram fixadas no porta amostra com fita dupla face de carbono e recobertas com ouro.

A observação foi realizada no microscópio eletrônico de varredura com fonte por emissão de campo (FEG) modelo Mira 3 da Tescan com equipamento de EDS acoplado.

4.8.3 Espectroscopia de Impedância (EI)

As determinações das medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas utilizando o potenciostato/galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT 30.

As amostras para análise foram preparadas conforme lixamento superficial das pastilhas em lixa 600, para deixar as duas faces paralelas. Em seguida foi depositado em ambas as faces tinta à base de platina, a qual foi fixada por aquecimento a 1100°C por 30 minutos, formando assim um eletrodo poroso em cada lado da amostra. Para as medidas as amostras foram colocadas no interior de um forno tubular com controle de atmosfera. Os valores de impedância das amostras foram obtidos submetendo as pastilhas a uma atmosfera ambiente entre 300°C a 700°C com intervalos de 50 °C. Usando uma faixa de frequência de 1Hz a 1MHZ com tensão de 300mV sob atmosferas úmidas e secas (H₂O).

Os resultados das análises foram interpretados por meio dos softwares FRA (Frequency Resnponse Analyzer), o qual irá obter os resultados diretamente do potenciostato/galvanostato e Zplot Zview2, utilizados para avaliar dos resultados obtidos e determinar a resistência do material.

4.8.4 Correções do efeito da porosidade nas medidas de condutividade

O modelo de camada de tijolos descrito na Figura 14 é comumente empregado para analisar o comportamento elétrico de materiais cerâmicos densos. Quando as amostras analisadas apresentam porosidade significativa, a qual influência nas propriedades de transporte elétrico, pode ser utilizada a correção do efeito da porosidade utilizando a Lei de Archie [112, 113].

A área efetiva da seção transversal A_{eff} e o comprimento L_{eff} de fluxo elétrico é diferente da área do eletrodo medida A e da espessura. A área real da seção transversal do caminho de condução é menor em comparação com a área geométrica medida em qual o campo elétrico é aplicado devido a presença de poros. Assim, o comprimento efetivo é maior do que o caminho linear sendo que a corrente acaba contornando os poros. Dessa forma assumindo uma distribuição homogênea de poros na matriz o fator geométrico efetivo para o transporte pode ser relacionado ao fator geométrico da amostra, onde f_{por} demonstra um fator de porosidade conforme a equação (26) [114, 115]:

$$\frac{A_{eff}}{L_{eff}} = \frac{A}{L} \cdot f_{por} \quad (26)$$

O modelo de camada de tijolos pode ser modificado para prever o comportamento elétrico das cerâmicas porosa. Estudos demonstram a relação entre a condutividade aparente σ_B^{app} e a condutividade intrínseca σ_B^0 por meio da dependência da porosidade. A condutividade aparente da amostra σ_B^{app} é medida geometricamente pela relação $L.(A.R_B)$, em que L é a espessura da amostra, A é a área e R_B a resistência. Essa relação é conhecida como Lei de Archie e é expressa de acordo com a equação (27) [115]:

$$\sigma_B^{app} = \sigma_B^0 \cdot (1 - P)^m \quad (27)$$

Em que P expressa a fração da porosidade da amostra e m é um fator de cementação que varia de acordo com o tipo de amostra porosa [115]. Sethi [116] determinou o valor de m como sendo aproximadamente 2.

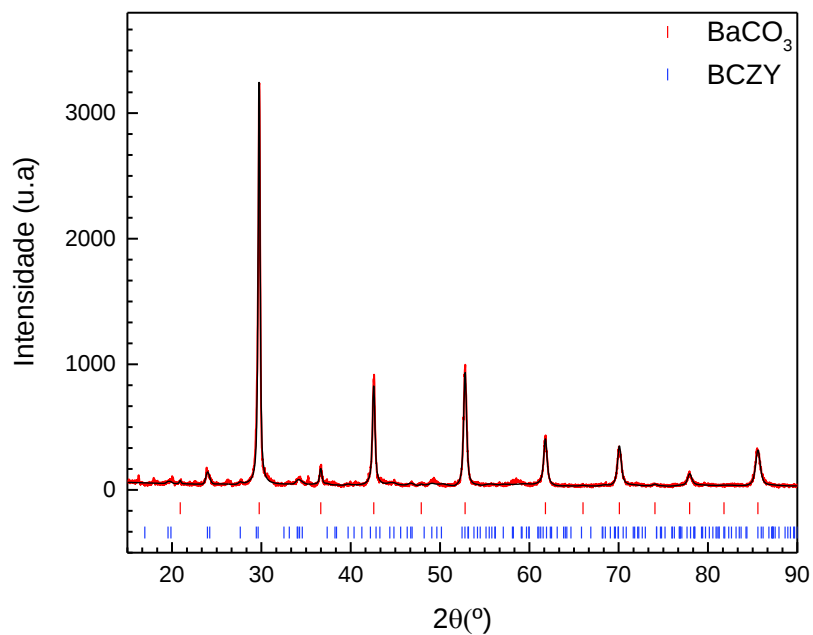
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados e as discussões conforme as análises realizadas serão utilizadas técnicas de caracterização de DRX nos pós, nas misturas e nos compósitos, e das propriedades físicas, MEV, EDS e E.I nos compósitos.

5.1 Difração de raios X dos pós precursores

Após a síntese de BCZY os pós foram analisados por difração de raios X para verificação da fase formada. A Figura 16 mostra o difratograma do pó calcinado do BCZY. Os dados do refinamento por Rietveld são apresentados na Tabela 3.

Figura 16 - Difratograma de raios X para perovisquita BCZY



Fonte: A autora.

Tabela 3 - Parâmetros do Refinamento para o BCZY e BaCO₃

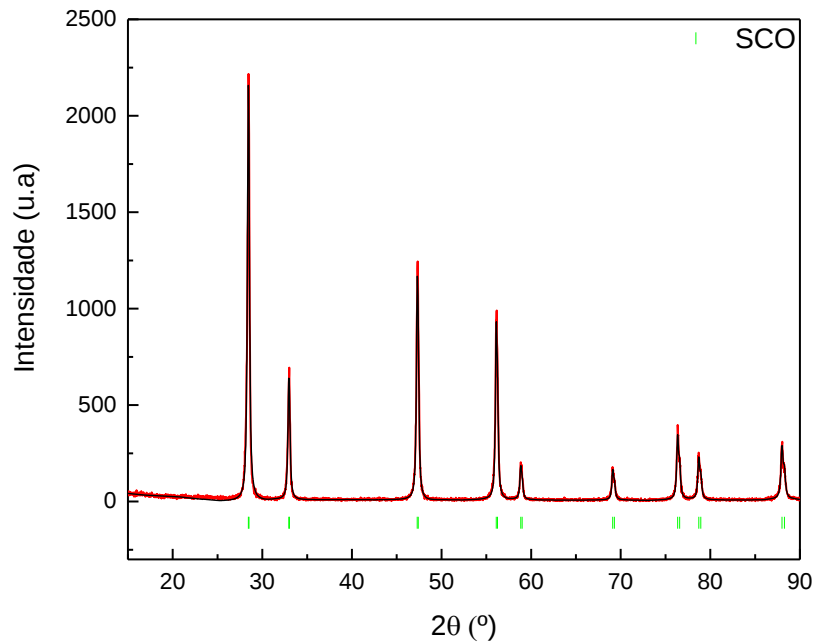
Amostra	BCZY	
Fases	BaCe _{0,2} Zr _{0,7} Y _{0,1} O _{3-δ}	BaCO ₃
Grupo Espacial	Pm-3m	Pmcn
Estrutura	Cúbica	Ortorrômbica
Fração em massa (%)	93,27	6,73
Parâmetro de rede a (Å)	4,26873	5,2979
Parâmetro de rede b (Å)	4,26873	8,9824
Parâmetro de rede c (Å)	4,26873	6,4874
Volume (Å ³)	77,785	308,720
Densidade (g/cm ³)	6,057	4,246
R _p		12,1
R _{wp}		15,9
R _{exp}		11,09
χ ²		2,07

Fonte: A autora.

Observando a Figura 16 é possível identificar a presença da fase BCZY e da fase BaCO₃. A fase BCZY apresenta estrutura cristalina cúbica do grupo espacial Pm-3m com 93,27% de fração em massa o restante 6,73% referem-se a segunda fase BaCO₃ apresentando-se com estrutura cristalina ortorrômbica do grupo espacial Pmcn. A formação do BaCO₃ na síntese do BCZY é relatado na literatura [117], sendo eliminada em temperaturas acima de 1250°C [92]. O valor de parâmetro de rede do BCZY (ficha ICSD 239801) corresponde a 4,2746 Å, densidade de 6,068 g/cm³ e volume 78,106 Å³ para o BaCO₃ o valor de parâmetro de rede (ficha ICSD 15196) refere-se a a=5,3126, b=8,8958 e c=6,4284 Å, densidade de 4,315 g/cm³ e volume 303,805 Å³ corroborando com valores bem próximos dos apresentados na Tabela 3.

A Figura 17 mostra o difratograma do pó comercial do SCO e os dados referente ao refinamento são apresentados na Tabela 4.

Figura 17 - Difratoograma de raios X para o SCO



Fonte: A autora.

Tabela 4 - Parâmetros do Refinamento para a Fluorita SCO

Amostra	SCO
Fases	Sm _{0,2} Ce _{0,8} O _{1,9}
Grupo Espacial	Fm-3m
Estrutura	Cúbica
Fração massa (%)	100
Parâmetro de rede a (Å)	5,43296
Parâmetro de rede b (Å)	5,43296
Parâmetro de rede c (Å)	5,43296
Volume (Å ³)	160,365
Densidade (g/cm ³)	7,1
R _p	12,8
R _{wp}	17,8
R _{exp}	14,05
χ ²	1,6

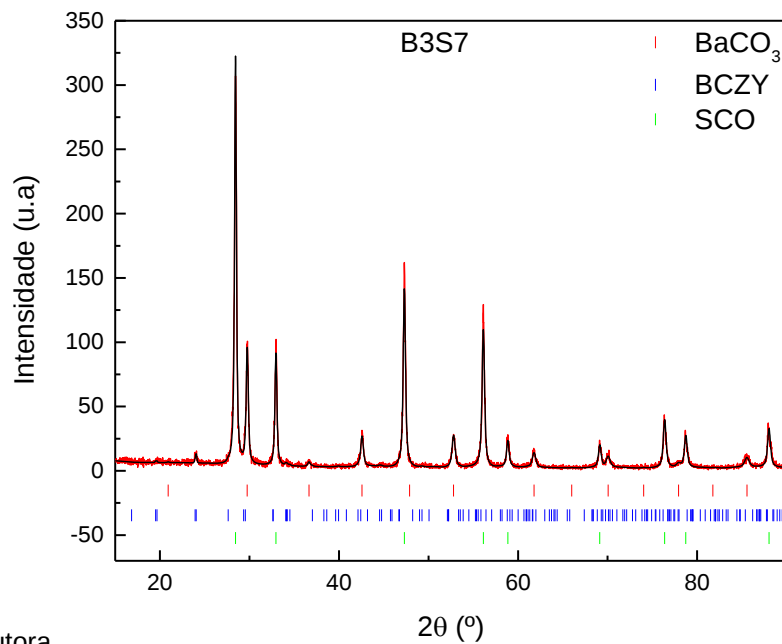
Fonte: A autora.

A análise do difratograma indica apenas a presença da fase do SCO, a qual possui estrutura cristalina cúbica pertencente ao grupo espacial Fm-3m. O valor de parâmetro de rede da (ficha ICSD 28-792) corresponde a 5,4330 Å, densidade de 7,146 g/cm³ e volume 160,369 Å³ corroborando os valores encontrados no refinamento e apresentados na Tabela 4.

5.2 Difração de raios X das misturas dos pós

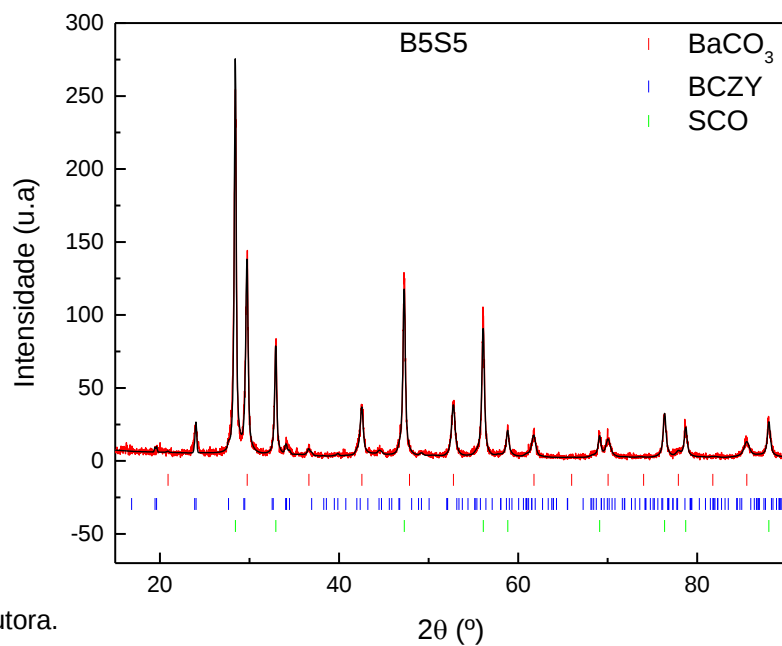
As Figuras 18, 19 e 20 mostram os difratogramas das misturas do BCZY com o SCO formando as composições B3S7, B5S5 e B7S3, respectivamente. Estas misturas foram as realizadas em moinho. A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos no refinamento.

Figura 18 - Difratograma de raios X para mistura B3S7



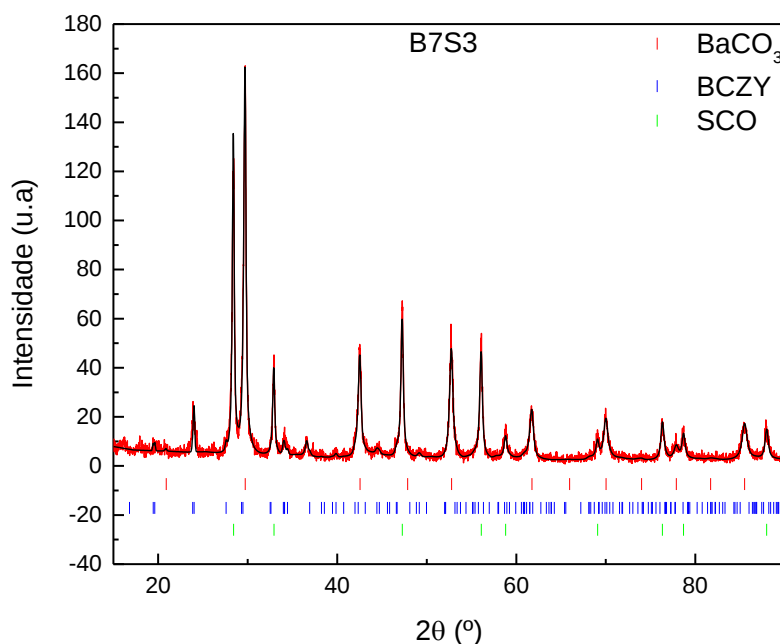
Fonte: A autora.

Figura 19 - Difratograma de raios X para mistura B5S5



Fonte: A autora.

Figura 20 - Difratoograma de raios X para mistura B7S3



Fonte: A autora.

Tabela 5 - Parâmetros do Refinamento das misturas.

Amostra	B3S7			B5S5			B7S3		
Fases	BCZY	SCO	BaCO ₃	BCZY	SCO	BaCO ₃	BCZY	SCO	BaCO ₃
G.E	Pm-3m	Fm3m	Pmcn	Pm-3m	Fm3m	Pmcn	Pm-3m	Fm3m	Pmcn
Fração (%)	22,65	75,64	1,70	33,68	61,58	4,74	54,40	39,88	5,71
a (Å)	4,2680	5,4645	5,2254	4,2704	5,4649	5,2330	4,2719	5,4674	5,2338
b (Å)	4,2680	5,4645	9,1449	4,2704	5,4649	9,1789	4,2719	5,4674	9,1779
c (Å)	4,2680	5,4645	6,4929	4,2704	5,4649	6,4849	4,2719	5,4674	6,4985
V (Å ³)	77,84	163,17	310,27	77,87	163,21	311,49	77,96	163,43	312,16
d (g/cm ³)	6,060	7,008	4,211	6,050	7,005	4,208	6,052	7,006	4,225
R _p		13,8			14,2			14,4	
R _{wp}		19,5			19,1			19,6	
R _{exp}		32,6			31,76			34,12	
χ ²		0,359			0,360			0,329	

Fonte: A autora.

Analisando as Figuras 18, 19 e 20 foi possível observar a presença de três fases nas misturas: BCZY, BaCO₃ e SCO. Observando a Tabela 5 as proporções presentes em cada mistura encontram-se próximas das esperadas. As diferenças nas frações são atribuídas a presença da fase BaCO₃. Na mistura B3S7 (30% BCZY e 70% SCO) a fração de % de cada fase corresponde a 22,65% para BCZY, 75,64% SCO e 1,70% para BaCO₃. Na mistura de B5S5 (50% BCZY e 50% SCO) obteve-se 33,68% BCZY e 61,58% de SCO restando 4,74% para BaCO₃. E na de B7S3 (70% BCZY e 30% SCO) as proporções obtidas foram de 54,40% de BCZY e 39,88% SCO e o restante 5,71% de BaCO₃.

5.3 Caracterização física dos compósitos sinterizados

Para obtenção dos três compósitos (B3S7, B5S5, B7S3) foram realizadas misturas do pó calcinado do BCZY com o SCO. Inicialmente foi utilizada a mistura manual feita em almofariz.

A temperatura de sinterização inicial a ser testada foi de 1400°C por 4 h conforme relatado na literatura [92]. Com o objetivo de aumentar a densificação aumentou-se a temperatura de sinterização para 1500°C por 4h. Para as amostras sinterizadas a 1500°C foram realizados dois processos de mistura para obtenção dos compósitos, um por meio da mistura manual e outro por moinho vibratório por 4 horas.

A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos para cada temperatura de sinterização e tipo de mistura utilizado.

Tabela 6 - Propriedade Físicas dos compósitos em diferentes temperaturas de sinterização

Composição	Temperatura de Sinterização (°C)	Porosidade Aparente (%)	Densidade Aparente (g/cm³)
B3S7	1400	35,8 ± 0,3	4,29 ± 0,01
	1500*	33,4 ± 0,2	4,47 ± 0,01
	1500**	28,5 ± 0,6	4,87 ± 0,01
B5S5	1400	39,7 ± 0,3	3,93 ± 0,02
	1500*	39,0 ± 0,2	3,98 ± 0,03
	1500**	34,8 ± 0,2	4,13 ± 0,01
B7S3	1400	43,5 ± 1,0	3,61 ± 0,03
	1500*	42,7 ± 0,1	3,61 ± 0,03
	1500**	35,8 ± 0,2	4,08 ± 0,02

* mistura manual, ** mistura no moinho vibratório

Fonte: A autora.

Analisando os resultados apresentados na Tabela 6, é possível verificar os altos valores de porosidade encontrados para as amostras sinterizadas a 1400°C. Estes valores ficaram entre 35,8 e 43,5% de porosidade aparente.

Para aumentar a densificação das composições a temperatura de sinterização foi aumentada para 1500°C, entretanto os valores de porosidade ainda permaneceram elevados ficando 33,4 e 42,7%.

Foi utilizado então a mistura em moinho vibratório por 4h. Com este tempo de moinho, além da mistura ocorreu, também, uma moagem levando a porosidade para valores entre 28,5 e 35,8%.

Na tentativa de aumentar a densificação utilizou-se como aditivo de sinterização 4% em mol de ZnO adicionados as composições BCZY e B5S5, gerando as composições BCZY+ZnO e B5S5+ZnO. Para estas novas composições foi utilizada a temperatura de sinterização de 1500°C por 4h.

As medidas de densidade aparente e porosidade aparente para BCZY, BCZY+ZnO, B5S5 e B5S5+ZnO são apresentadas na Tabela 7. O resultado de porosidade aparente da composição BCZY+ZnO ainda se manteve elevado, mas o B5S5+ZnO apresentou uma melhora significativa. Entretanto analisando a porcentagem de densidade teórica e a porosidade total na Tabela 8, observa-se que a composição B5S5+ZnO ainda possui uma porosidade total ao redor de 27,81%. Como a porosidade aparente mede apenas a porosidade aberta, a diferença entre as porosidades aparente e total da composição B5S5+ZnO é atribuída a presença de uma grande quantidade de poros fechados, como será visto nas análises microestruturais.

Tabela 7 - Resultados de porosidade aparente e densidade aparente das composições BCZY e B5S5 com e sem o aditivo de sinterização ZnO

Composição	Temperatura de Sinterização (°C)	Porosidade Aparente (%)	Densidade Aparente (g/cm³)
BCZY + ZnO	1500	30,43	4,15
B5S5 + ZnO	1500	5,02	4,71
BCZY	1500	44,98	3,35
B5S5	1500	34,80	4,13

Fonte: A autora.

Tabela 8 - Porcentagem da densidade teórica, porosidade aparente e porosidade total

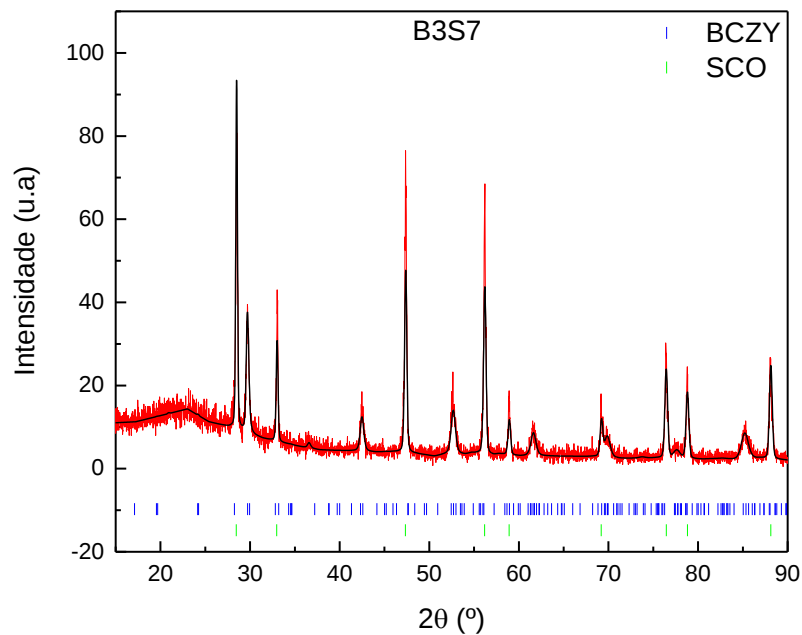
Amostra	Porcentagem da densidade teórica (%)	Porosidade Aparente (%)	Porosidade Total (%)
SCO	97,79	2,23	2,21
B3S7	73,12	28,5	26,88
B5S5	62,93	34,80	37,07
B7S3	64,32	35,80	35,68
B5S5+ZnO	72,19	5,02	27,81
BCZY+ZnO	70,25	30,43	29,75

Fonte: A autora.

5.4 Difração de raios X dos compósitos sinterizados

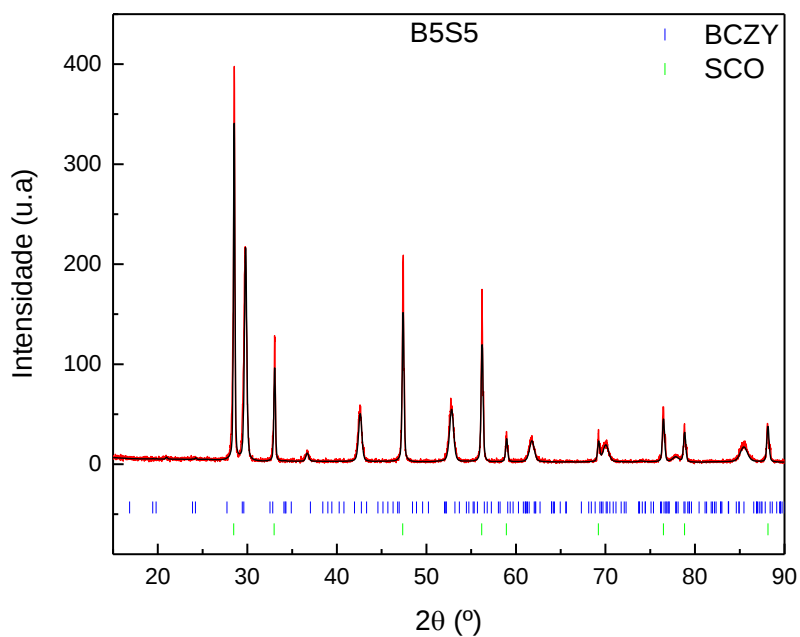
As Figuras 21, 22 e 23 mostram os difratogramas dos compósitos obtidos após a sinterização a 1500°C por 4 horas. Os dados a partir do refinamento são apresentados na Tabela 9.

Figura 21 - Difratograma de raios X para os compósitos B3S7



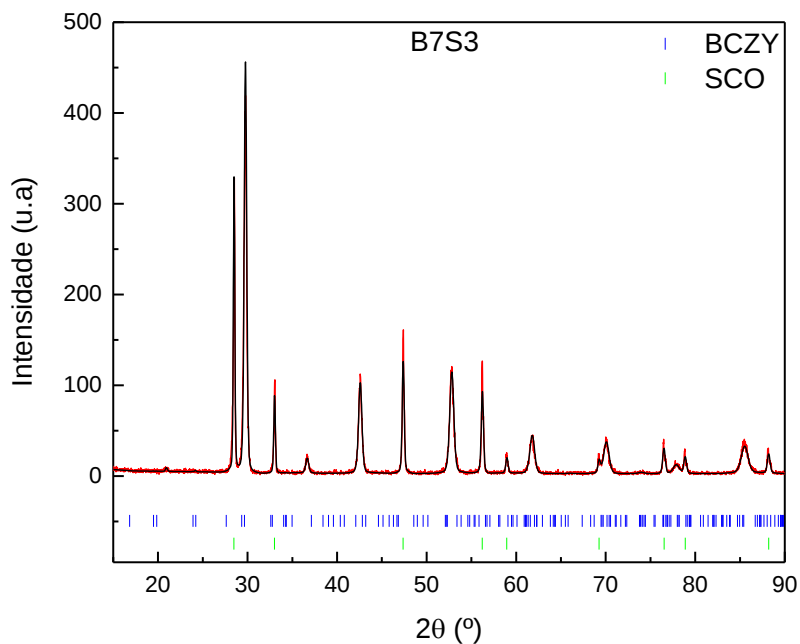
Fonte: A autora.

Figura 22 - Difratoograma de raios X para os compósitos B5S5



Fonte: A autora.

Figura 23 - Difratoograma de raios X para os compósitos B7S3



Fonte: A autora.

Tabela 9 - Parâmetros do Refinamento dos compósitos

Amostra	B3S7		B5S5		B7S3	
Fases	BCZY	SCO	BCZY	SCO	BCZY	SCO
G.E	Pm-3m	Fm3m	Pm-3m	Fm3m	Pm-3m	Fm3m
Fração (%)	32,05	67,95	49,99	50,01	68,72	33,18
a (Å)	4,2823	5,4604	4,2736	5,4569	4,2713	5,4557
b (Å)	4,2823	5,4604	4,2736	5,4569	4,2713	5,4557
c (Å)	4,2823	5,4604	4,2736	5,4569	4,2713	5,4557
V (Å ³)	78,532	162,813	77,984	162,497	77,927	162,388
d (g/cm ³)	5,999	7,022	6,039	7,034	6,045	7,039
R _p	17,4		17,4		14,2	
R _{wp}	22,3		24,2		19,6	
R _{exp}	36,83		31,53		29,09	
χ ²	0,368		0,589		0,452	

Fonte: A autora.

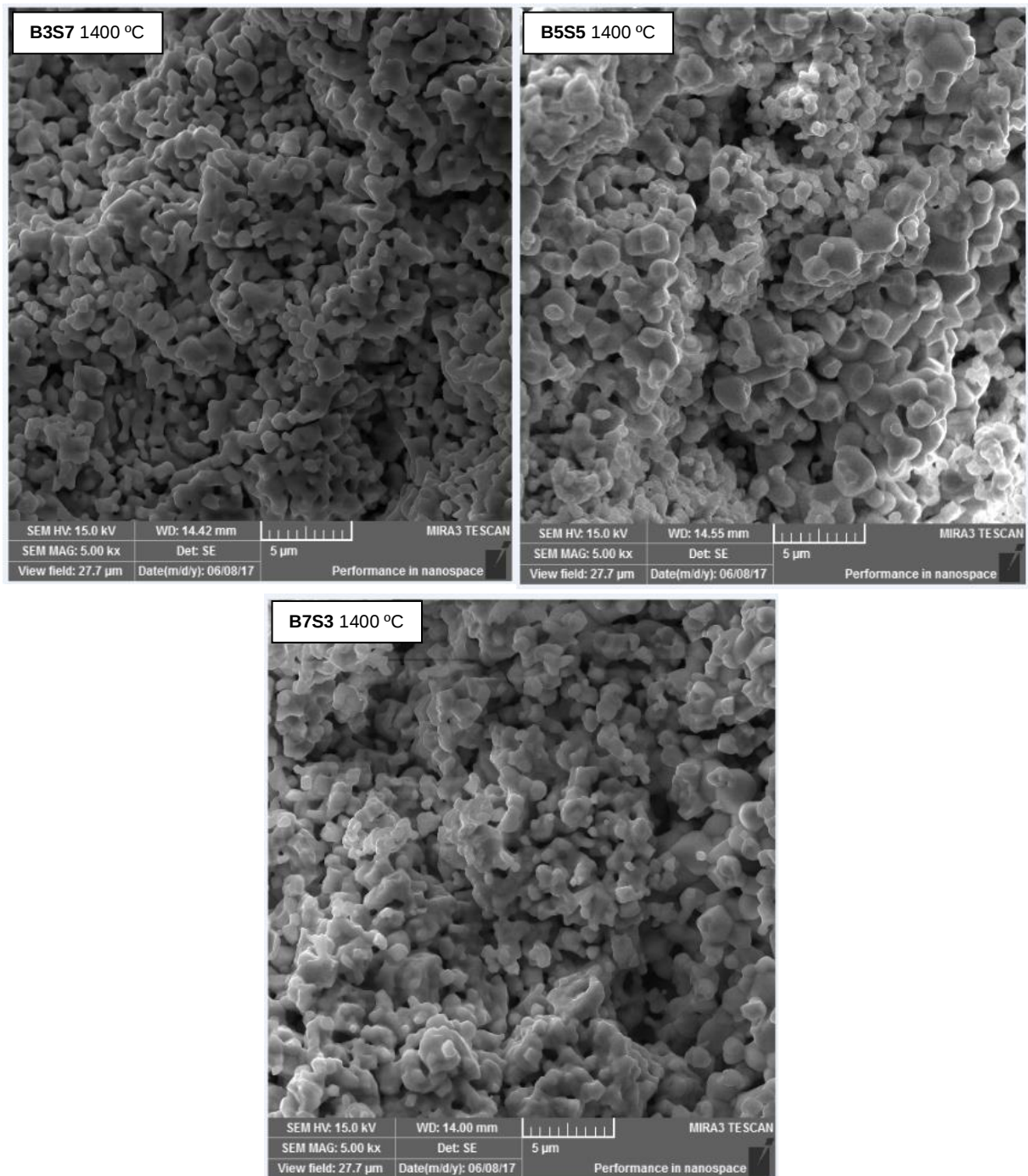
Analisando os difratogramas presentes nas Figuras 21, 22 e 23, é possível observar a ausência de pico referente a fase do BaCO₃ em todos os compósitos. Conforme resultados da literatura esta fase desaparece para temperaturas de sinterização acima de 1250°C [92]. Na Tabela 9 são apresentadas as proporções obtidas para o compósito B3S7 (30% BCZY e 70% SCO) corresponderam a 32,05% BCZY e 67,95% de SCO. Para o compósito B5S5 (50% BCZY e 50% SCO) obteve-se 49,99% de BCZY e 50,01% de SCO e no compósito de B7S3 (70% BCZY e 30% de SCO) as porcentagens presentes foram de 68,72% de BCZY e 33,18% de SCO.

Por meio destas análises de difração de raios X foi possível verificar que foram formadas apenas as fases BCZY e SCO para todos os compósitos. Isto demonstra que os compósitos das 3 composições estudadas se mantiveram estáveis para temperaturas de até 1500°C.

5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de raio X (EDS).

A Figura 24 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura das fraturas dos compósitos B3S7, B5S5 e B7S3 sinterizado a 1400°C por 4 hora. É possível observar a grande porosidade encontrada para estas composições sinterizadas a 1400°C, corroborando os resultados encontrados nas medidas de porosidade aparente.

Figura 24 - Micrografia eletrônica de varredura da fratura dos compósitos sinterizados a 1400°C

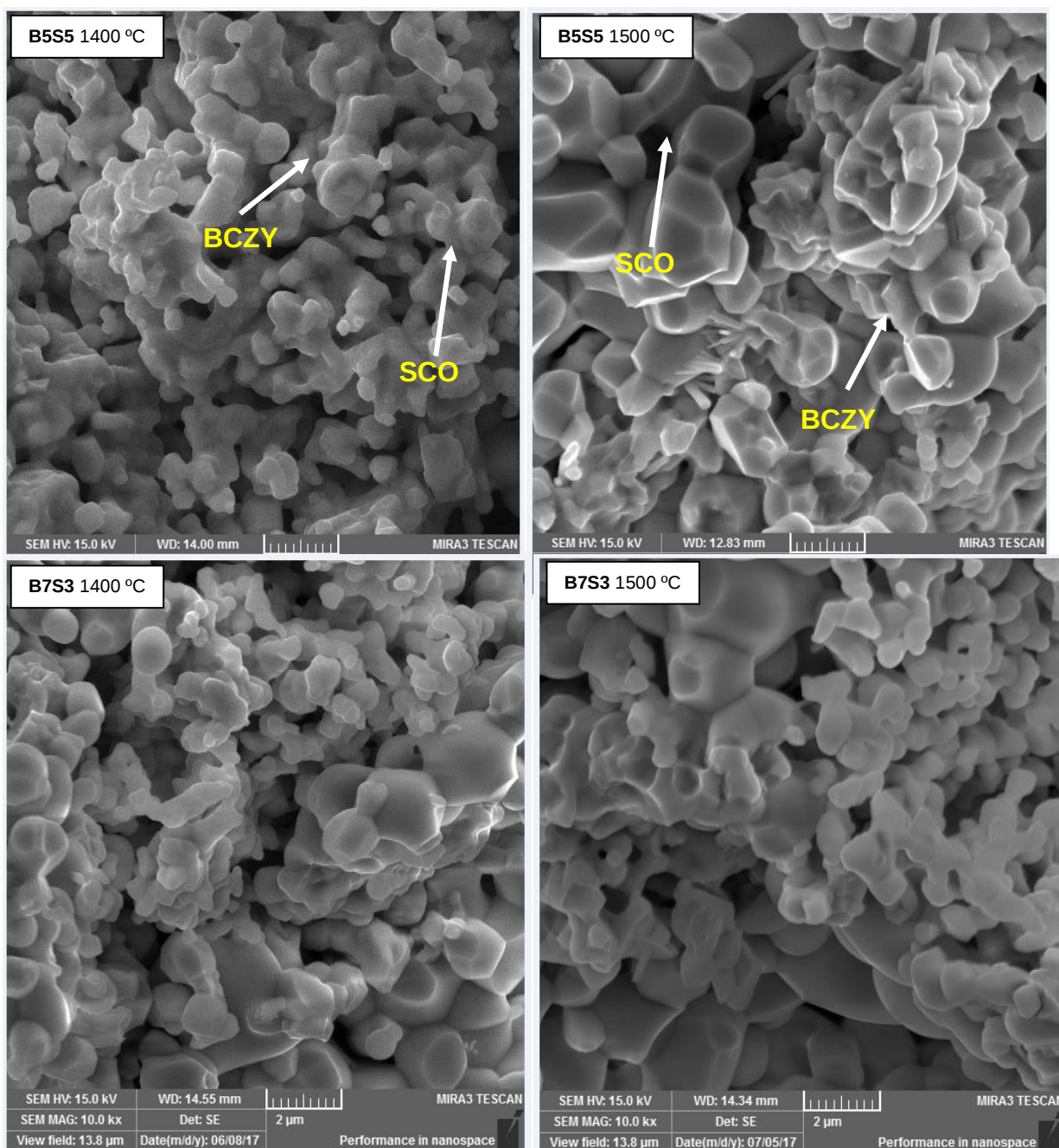


Fonte: A autora.

A Figura 25 apresenta as imagens das fraturas dos compósitos B5S5 e B7S3 sinterizados a 1400°C e 1500°C feitos por mistura manual. Nesta figura é possível observar que as fases BCZY e SCO possuem diferentes tamanhos de grãos. A fase BCZY é a que possui o menor tamanho de grão.

Analizando as figuras é possível verificar que com o aumento da temperatura de sinterização ocorreu um leve aumento no tamanho dos grãos de ambas as fases, e uma pequena redução na porosidade.

Figura 25 – Micrografia eletrônica de varredura da fratura dos compósitos sinterizados a 1400°C e 1500°C



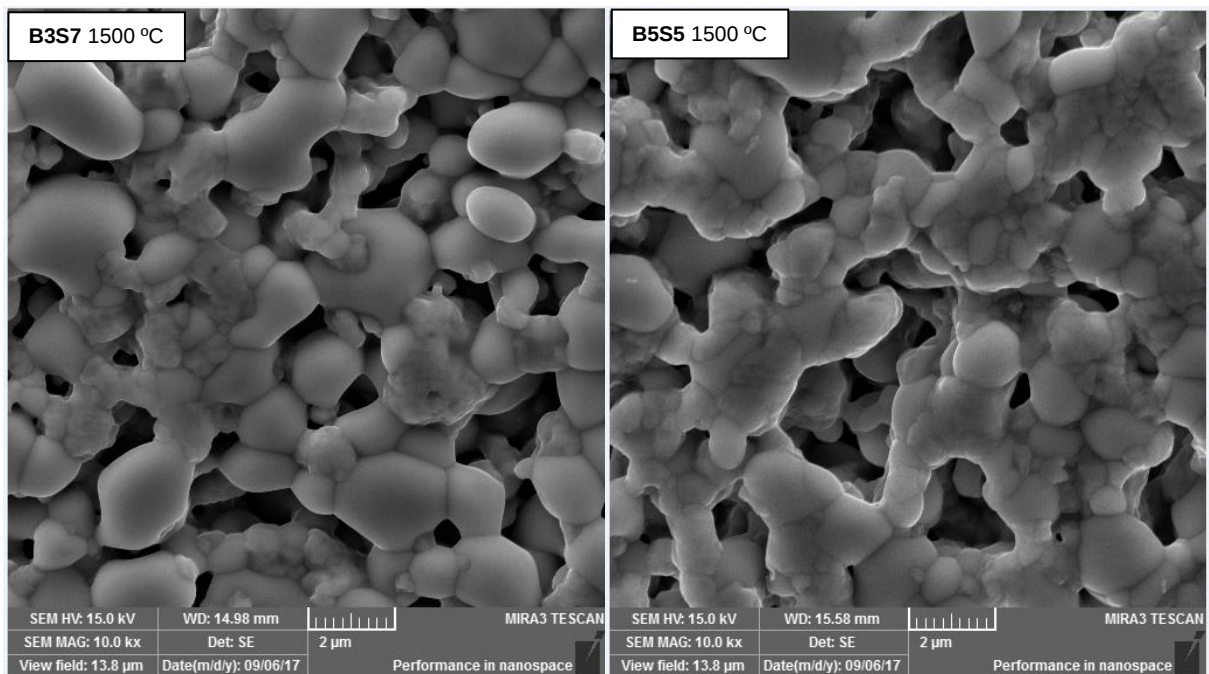
Fonte: A autora.

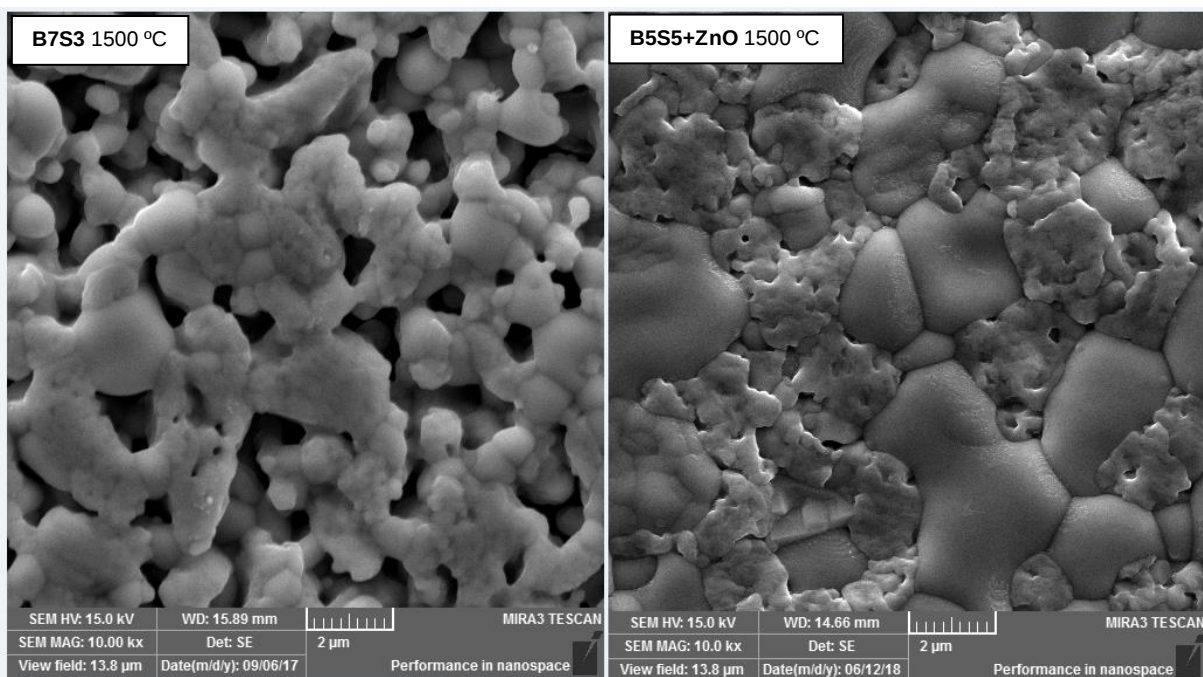
Os compósitos obtidos por mistura no moinho vibratório e sinterizados a 1500°C são apresentados na Figura 26. Comparando as amostras obtidas por mistura

manual e por mistura em moinho vibratório, observa-se uma melhor distribuição entre as fases. Na mistura manual as fases aparecem de maneira mais aglomerada do que nas obtidas por mistura em moinho vibratório.

Na Figura 26 é apresentada, também, a micrografia da composição B5S5+ZnO. A composição com a adição de auxiliar de sinterização B5S5+ZnO apresentou uma microestrutura menos porosa que a composição B5S5, com poros submicrométricos presentes na região da fase BCZY. Isto mostra a efetividade do aditivo de sinterização.

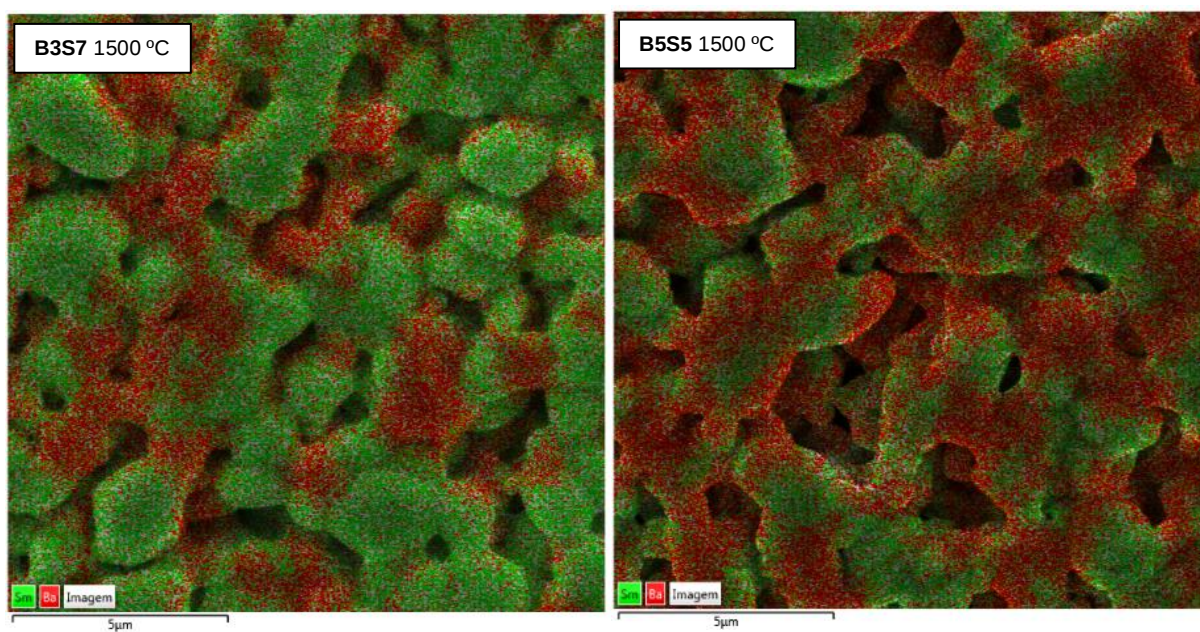
Figura 26 – Micrografia eletrônica de varredura das amostras polida e sinterizados a 1500°C de amostras foram obtidas por mistura em moinho vibratório

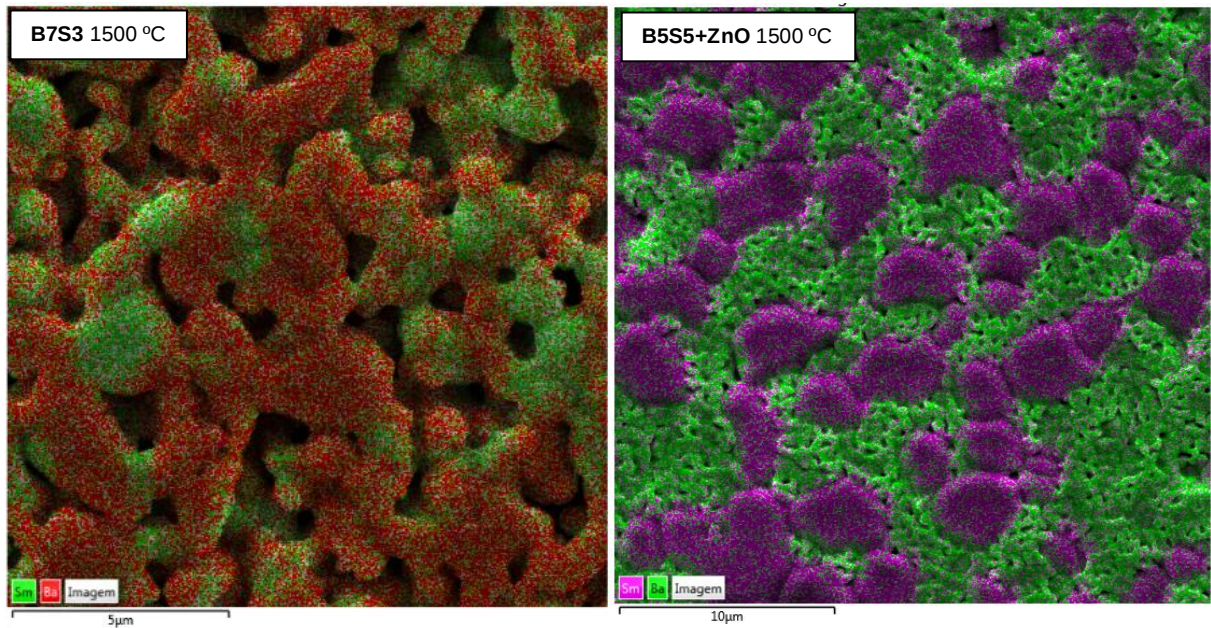




Fonte: A autora.

Figura 27 – EDS das amostras polida e sinterizados a 1500°C



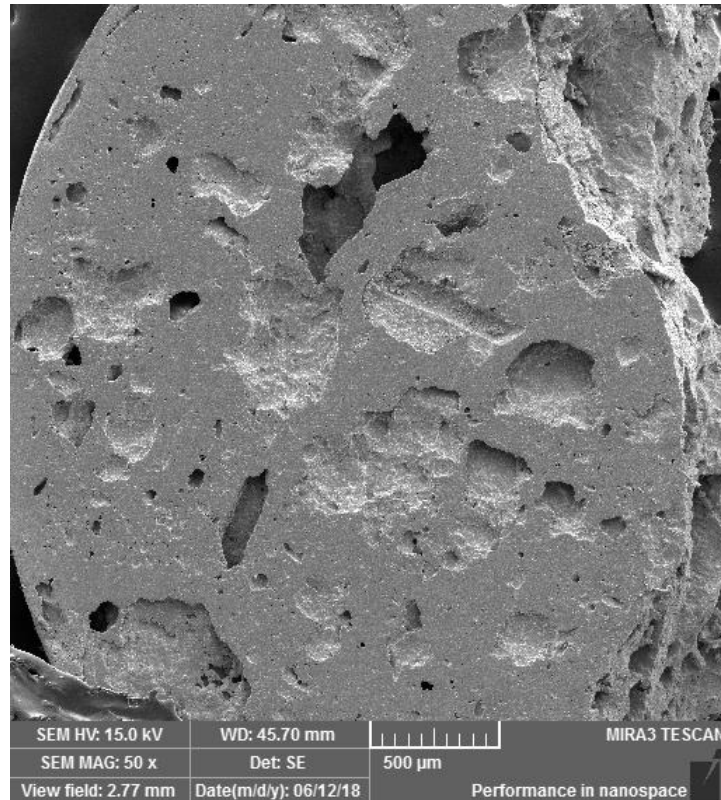


Fonte: A autora.

A Figura 27 apresenta os mapeamentos por EDS dos elementos Sm e Ba feitos nos compósitos B3S7, B5S5, B7S3 e B5S5+ZnO. Foi por meio destas análises de EDS que as duas fases foram identificadas. Nesta figura é possível observar as proporções de cada fase presente nos compósitos. No caso o compósito B3S7 onde 30% refere-se a fase de BCZY e 70% de SCO por meio do EDS é possível visualizar pela diferenciação de cores na imagem, em que a cor verde representa a presença do elemento samário e a cor vermelha o bário. Neste compósito a cor predominante é o verde, o qual encontra-se em maior quantidade. Para o compósito B5S5 a quantidade de região com a cor verde é menor que a encontrada no compósito B3S7. No compósito B7S3 a região com a cor verde é a menor dos 3 compósitos. Estes resultados corroboram os resultados encontrados nas difrações de raios X das amostras sinterizadas. Na Figura 27, no mapeamento da composição B5S5+ZnO o samário aparece na cor roxa e o bário na cor verde.

Para todos os compósitos é possível verificar que os grãos de cada uma das fases presentes estão interconectados, formando um caminho contínuo por onde os portadores de carga elétricas podem caminhar atravessando a amostra. O portador de carga na fase BCZY são os H^+ , enquanto que os portadores de carga na fase SCO são os O^{2-} . Este resultado é importante para a formação de um compósito com condutividade mista protônica/iônica, o qual é formado por uma fase condutora protônica (BCZY) e outra fase condutora iônica (SCO).

Figura 28 – Micrografia eletrônica de varredura da composição B5S5+ZnO sinterizada a 1500°C



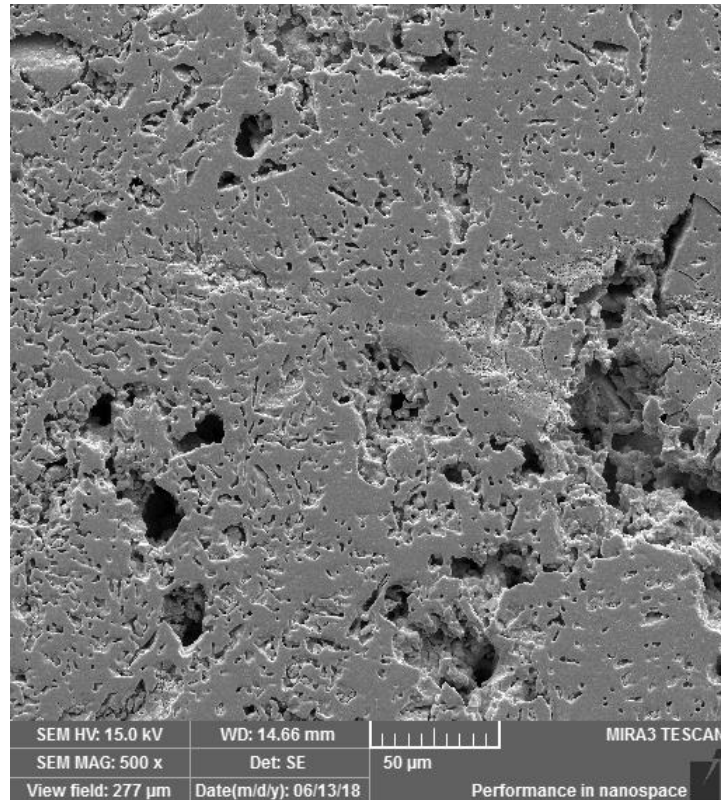
Fonte: A autora.

A Figura 28 mostra a micrografia da composição B5S5+ZnO com um aumento menor. Nela é possível verificar uma grande porosidade fechada com tamanho micrométrico presente na amostra. Esta porosidade fechada foi a responsável pelo elevado valor de porosidade total desta composição já relatado nas caracterizações físicas. Esta porosidade está possivelmente associada a problemas no processamento.

Nas Figuras 29 e 30 apresentam as micrografias das amostras de BCZY+ZnO polida e fratura da temperatura de sinterização a 1500°C.

Na Figura 29 é possível observar poros micrométricos, entretanto de maneira diferente dos encontrados para a composição B5S5+ZnO, estes apresentam ser interconectados, gerando a porosidade aberta detectada pela porosidade aparente.

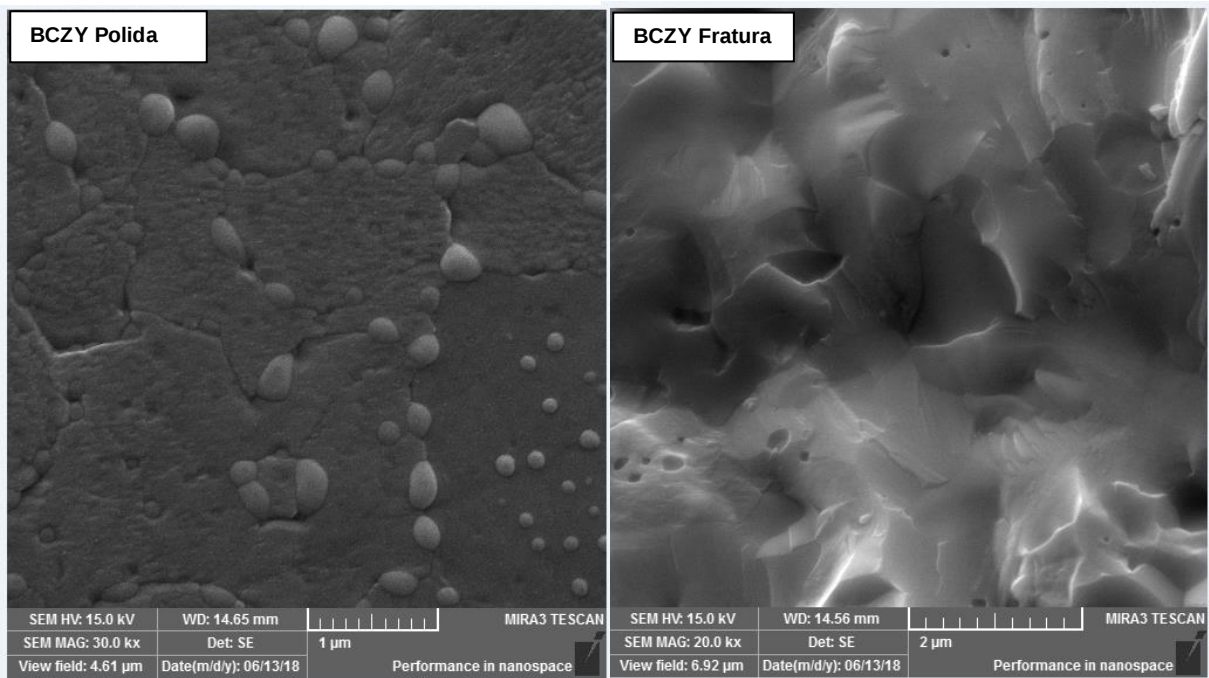
Figura 139 – Micrografia eletrônica de varredura da composição BCZY+ZnO sinterizada a 1500°C. Amostra polida



Fonte: A autora.

Na Figura 30, é possível observar a micrografia das regiões densas com um maior aumento que o da Figura 29. Nesta região densa da amostra polida e atacada termicamente é possível observar a presença de uma fase, com contornos arredondados, que aparece principalmente ao longo dos contornos de grãos. Esta fase também aparece no interior de alguns grãos. Ao se observar a micrografia de fratura, não se observa a presença desta fase de contornos arredondados.

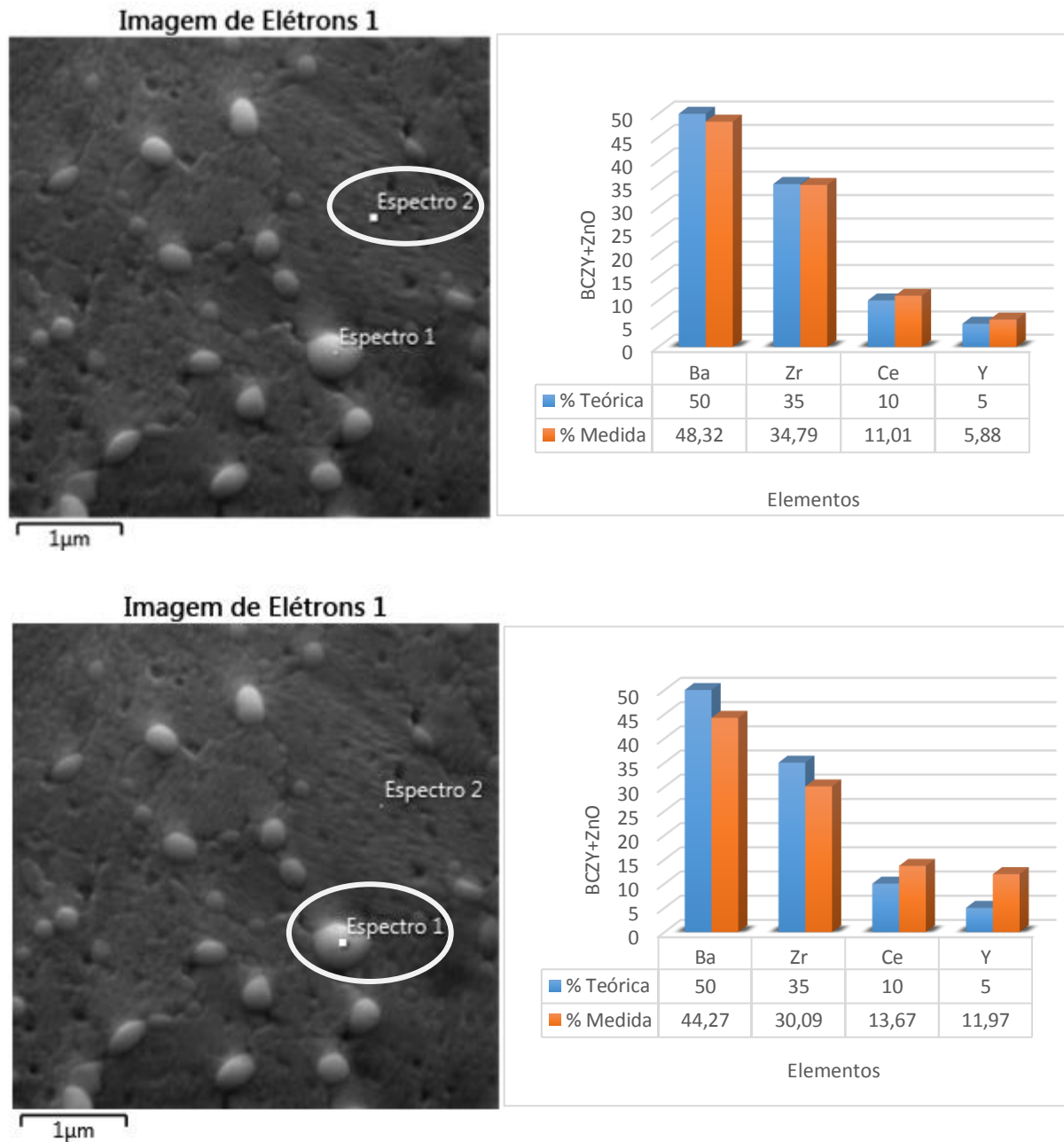
Figura 30 – Micrografias eletrônicas de varredura da composição do BCZY+ZnO sinterizada a 1500°C. A esquerda a micrografia da amostra polida e a direita a micrografia de fratura



Fonte: A autora.

A Figura 31 apresentam os resultados de EDS de duas regiões analisadas. A região da Figura 31 (a) é a do espectro 2 e é da matriz de BCZY. Os resultados mostram que a porcentagem de cada elemento está de acordo com o esperado para a fase BCZY. A região analisada na Figura 31 (b) é a do espectro 1 e é o referente a fase com contornos arredondados. Para esta fase a composição encontrada possui uma quantidade de ítrio que é o dobro do esperado para a fase BCZY. Foi encontrado, ainda, cério em uma quantidade acima do esperado na fase BCZY e uma quantidade de bário e de zircônio abaixo do esperado para a fase BCZY. O aparecimento desta fase com contornos arredondados ricos em ítrio ocorreu apenas após o tratamento térmico utilizado para revelar os contornos de grão, demonstrando que estes tratamentos promovem a formação de uma fase rica em ítrio somente na superfície do BCZY. Resultados semelhantes foram encontrados por Ouba [101].

Figura 31 – Resultados de EDS da composição BCZY+ZnO: (a) Resultado da análise do espectro 2 referente a fase BCZY e (b) Resultado da análise do espectro 1, referente a fase com contorno arredondado



Fonte: A autora.

5.6 Caracterizações elétrica dos compósitos sinterizados

As determinações das propriedades elétricas dos compósitos ocorreram por meio da medida das condutividades utilizando espectroscopia de impedância. Foram realizadas medidas em diferentes tipos de atmosferas: ar sintético seco, ar sintético úmido, oxigênio seco, oxigênio úmido e nitrogênio seco. As amostras foram colocadas

em um forno com atmosfera controlada realizando as medidas de impedância a cada 50°C numa faixa de temperatura de 300°C a 700°C. Foram coletados os espectros de impedância dos compósitos B3S7, B5S5 e B7S3, assim como das composições SCO e BCZY+ZnO.

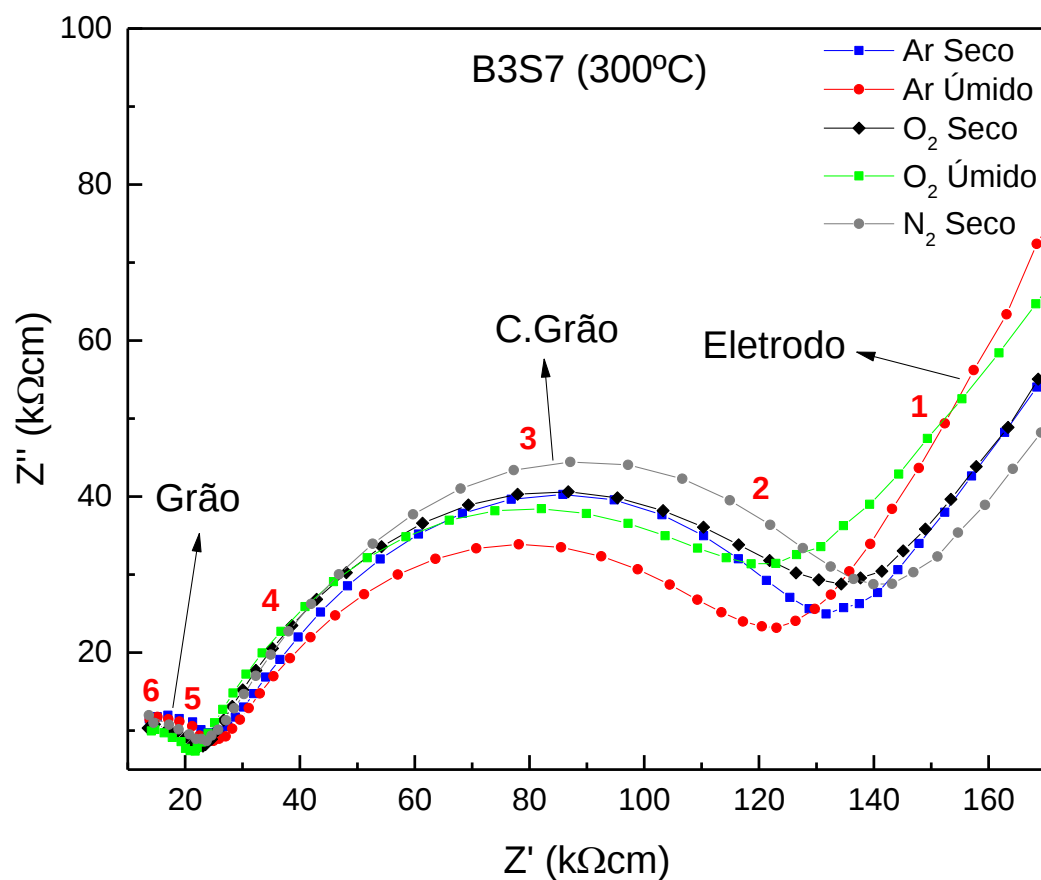
Para cada temperatura os espectros de Impedância dos compósitos B3S7, B5S5 e B7S3, assim como os espectros das composições SCO e BCZY+ZnO apresentaram dois semicírculos, os quais foram associados um ao grão e outro ao contorno de grão, além de uma região com inclinação de 45° que foi associada ao eletrodo de platina utilizado nas medidas. A definição de qual semicírculo está associado ao grão, ao contorno de grão ou ao eletrodo foi feita com base nos valores das capacitâncias dos circuitos equivalentes tipo RC em paralelo. Capacitâncias com valores entre 10^{-5} e 10^{-6} estão associados ao eletrodo, capacitâncias entre 10^{-8} e 10^{-9} estão associados a contorno de grão e capacitâncias com valores entre 10^{-11} e 10^{-12} estão associados a grão [118].

Como exemplo dos espectros obtidos, a Figura 33 apresenta os espectros de Impedância do compósito B3S7 medido a 300°C nas diversas atmosferas utilizadas para as medidas. Os valores anotados em vermelho correspondem ao valor do expoente das frequências, assim por exemplo, o expoente 6 representa o valor de 10^6Hz e o expoente 3 representa o valor de 10^3Hz .

Para todas as amostras contendo a fase BCZY foi observada uma menor resistência da amostra medida em atmosfera de ar úmido do que de ar seco. O mesmo efeito foi observado para atmosferas de oxigênio úmido e oxigênio seco. Este efeito está associado a presença de condutividade protônica [119]. Assim, todos os compósitos demonstraram a presença de condutividade protônica.

O compósito B3S7, mesmo apresentando a menor quantidade de fase BCZY, apresenta este efeito, como pode ser observado na Figura 32.

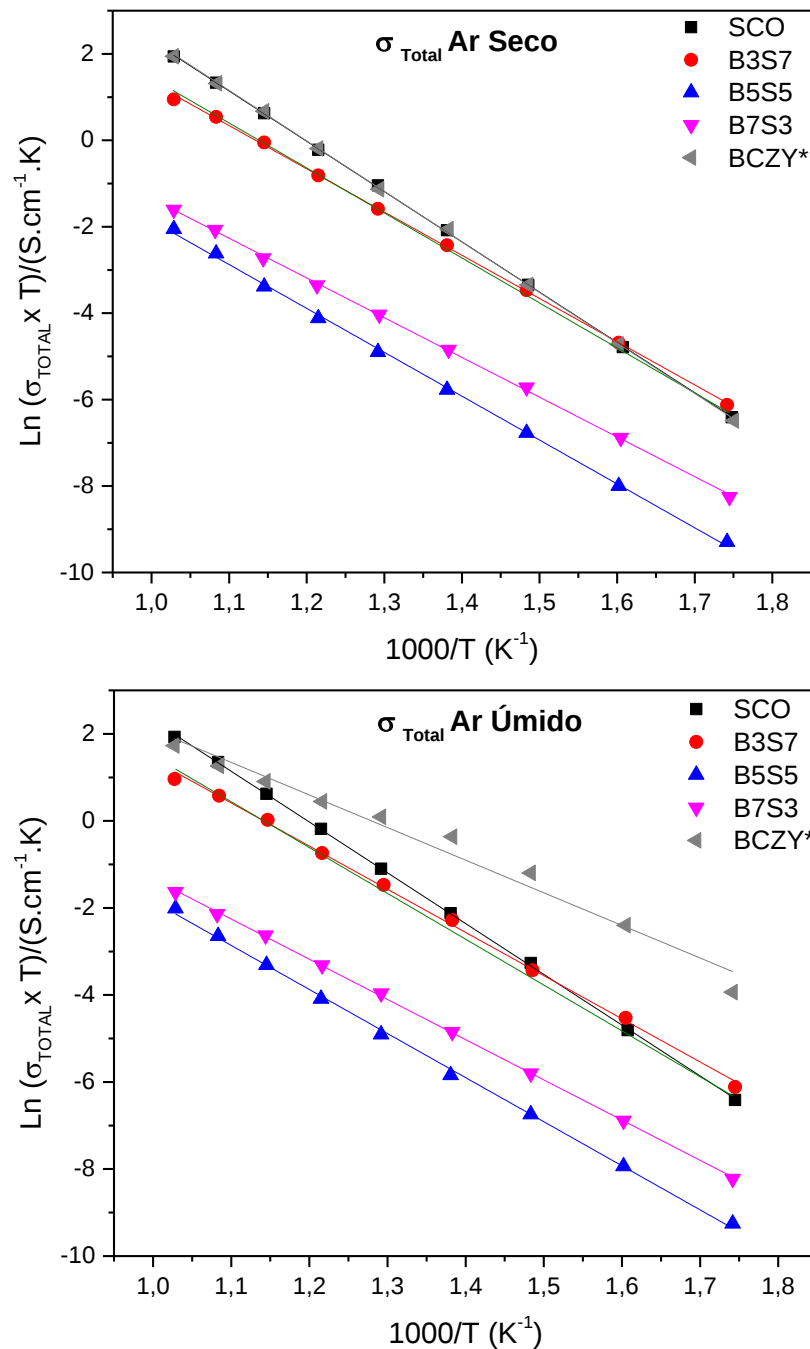
Figura 32 – Espectro de impedância composto B3S7 na temperatura de 300°C



Fonte: A autora.

Figura 33 apresenta o diagrama de Arrhenius obtido a partir dos espectros de impedância coletados entre as temperaturas de 300°C e 700°C em atmosfera de ar seco e ar úmido. Estes resultados mostra a variação dos valores de condutividade total em função da atmosfera em que foi realizada a medida. A mudança mais significativa ocorre na composição BCZY+ZnO (nos gráficos representada por BCZY*). A composição que não apresentou mudança de comportamento entre a medida feita em atmosfera de ar seco ou ar úmido foi a SCO. Isto mostra que esta composição não apresenta condutividade protônica.

Figura 33 – Diagrama de Arrhenius da condutividade total dos compósitos B3S7, B5S5 e B7S3 e das composições SCO e BCZY+ZnO (BCZY*) medidos em ar seco e ar úmido

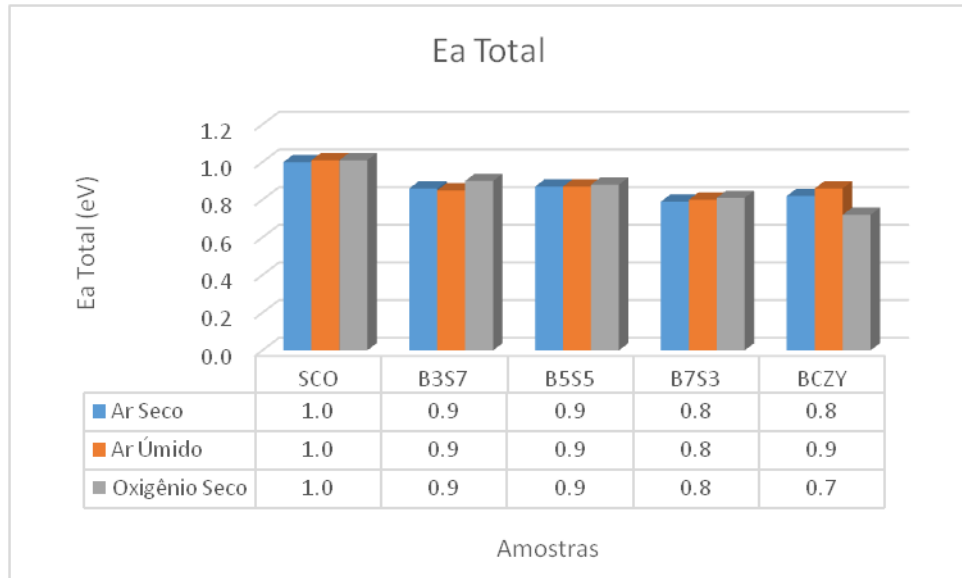


Fonte: A autora.

A Figura 34 apresenta as energias de ativação para a condutividade total dos compósitos B3S7, B5S5 e B7S3 e das composições SCO e BCZY+ZnO (BCZY*) medidos em ar seco, ar úmido e oxigênio seco. A composição BCZY apresenta valores de energia de ativação ao redor de 0,8 eV, a qual está associado a energia de portadores de carga H^+ . A composição SCO apresenta valores de energia de ativação

ao redor de 1,0 eV o qual está associado a portadores de carga O^{2-} . Os valores das energias de ativação do compósito apresentam valores intermediários entre os encontrados para o BCZY e o SCO.

Figura 34 – Energia de Ativação para a condutividade total dos compósitos B3S7, B5S5 e B7S3 e das composições SCO e BCZY+ZnO (BCZY) medidos em ar seco, ar úmido e oxigênio seco



Fonte: A autora.

Estes resultados associados aos resultados das difrações de raios X, mostram que foi possível formar os compósitos com duas fases, uma condutora protônica e outra condutora iônica, usando as fases BCZY e SCO, e que os compósitos apresentaram condutividade mista protônica/iônica.

Para fazer uma comparação de qual compósito possui maior condutividade seria necessário densificar todos os materiais, para que não ocorra uma interferência da porosidade nos valores de condutividade [120]. Como neste estudo não foi possível densificar as composições devido à dificuldade de densificação da fase BCZY, optou-se por utilizar uma correção nos valores de condutividade utilizando a lei de Archie [115] expressa pela equação (26).

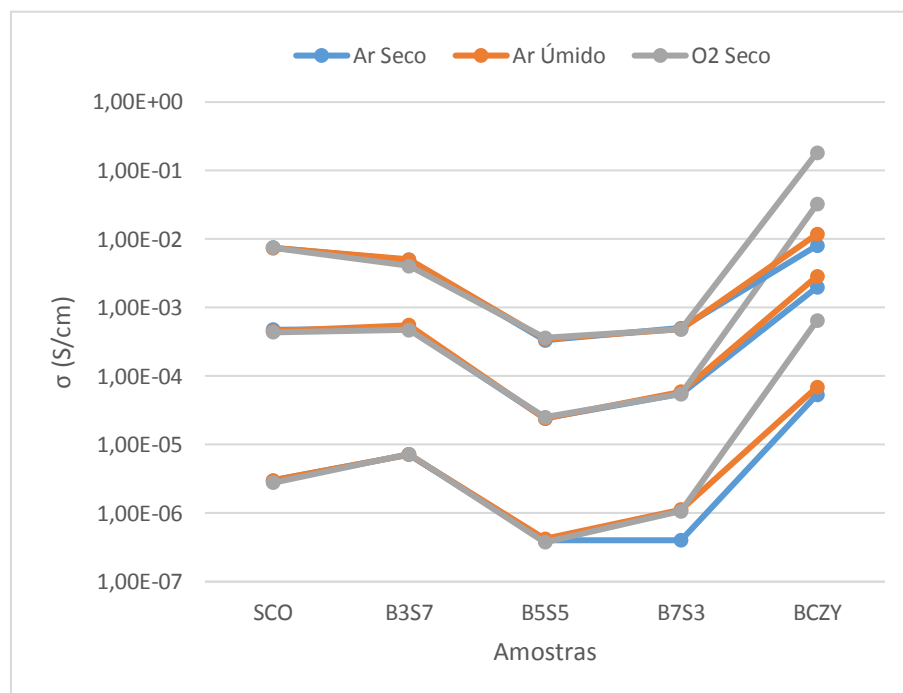
A Figura 35 apresenta os resultados da condutividade total dos compósitos B3S7, B5S5 e B7S3 e das composições SCO e BCZY+ZnO (BCZY), medidas a 300°C, 500°C e 700°C em ar seco, ar úmido e oxigênio seco. Os resultados apresentados na Figura 36 foram corrigidos pela equação (26). Estes resultados mostram que o

compósito B3S7 foi o que apresentou os mais altos valores de condutividade dentre os 3 compósitos estudados.

O efeito do aumento de temperatura provocou um aumento de condutividade em todas as composições estudadas. Para temperaturas de até 500°C o B3S7 apresentou condutividade superior ao do SCO. Como a condutividade do SCO é por difusão por vacâncias, ao se elevar a temperatura a condutividade iônica aumenta mais que a protônica.

O BCZY em atmosfera de oxigênio passa a exibir uma condutividade superior a encontrada em atmosfera de ar. Este efeito mostra que o BCZY está apresentando uma condutividade iônica em atmosferas ricas em oxigênio.

Figura 3514 – Condutividade total dos compósitos B3S7, B5S5 e B7S3 e das composições SCO e BCZY+ZnO (BCZY), medidas a 300°C, 500°C e 700°C em ar seco, ar úmido e oxigênio seco



Fonte: A autora.

Dessa forma, o compósito sinterizado a 1500 °C pelo processo de mistura de moinho e com melhor condutividade mista foi o B3S7 comparado com os outros compósitos. A relação maior da quantidade de SCO 70% e com apenas 30% de BCZY já foram relatados na literatura corroborando que a maior quantidade de SCO favorece para valores maiores de condutividade [94, 95].

6. CONCLUSÕES

Os resultados e discussões apresentados nessa dissertação levaram as seguintes conclusões:

- Por meio dos refinamentos das difrações de raios X foi possível verificar que as fases BCZY e SCO foram formadas para os compósitos B3S7, B5S5 e B7S3 para temperaturas de sinterização de até 1500°C, demonstrando a estabilidade destas composições nesta temperatura. A fase BCZY apresentou uma estrutura identificada pelo grupo espacial Pm-3m e a fase SCO apresentou uma estrutura identificada pelo grupo espacial Fm3m.
- As caracterizações físicas mostraram que os compósitos misturados em moinho e sinterizados a 1500°C apresentaram uma porosidade de 28,5% para o compósito B3S7, 34,8% para o compósito B5S5 e 35,8% para o compósito B7S3.
- As micrografias mostraram que o uso do ZnO como aditivo de sinterização foi efetivo para reduzir a porosidade do compósito B5S5, sem alterar as fases BCZY e SCO.
- Por meio do mapeamento por EDS foi possível verificar que, para todos os compósitos estudados, os grãos de cada uma das fases presentes estão interconectados, formando um caminho contínuo por onde os portadores de carga elétricas podem caminhar atravessando a amostra.
- As caracterizações elétricas mostraram que a amostra de BCZY apresentou maior condutividade em atmosfera úmida do que na de ar seco, e uma energia de ativação de 0,8eV, demonstrando a presença de condutividade protônica desta fase. A amostra de SCO mostrou um comportamento inalterado nas atmosferas secas e úmidas com uma energia de ativação de 1,0 eV indicando a presença de condutividade iônica com O^{2-} como portador de carga.
- As medidas elétricas mostraram que os compósitos apresentaram uma condutividade maior em atmosferas úmidas que em atmosferas secas, comprovando a presença de condutividade protônica. Os valores encontrados para as energias de ativação para os compósitos são intermediários aos encontrados para o BCZY e para o SCO, indicando que ambos estão participando do processo de condução. Estes resultados associados aos

resultados das difrações de raios X, mostram que foi possível formar os compósitos com duas fases, uma condutora protônica e outra condutora iônica, usando as fases BCZY e SCO, e que os compósitos apresentaram condutividade mista protônica/iônica.

- Os resultados das medidas elétricas corrigindo o efeito da porosidade pela equação de Archie mostram que o compósito B3S7 foi o que apresentou os mais altos valores de condutividade dentre os 3 compósitos estudados.
- Estes resultados mostram que o compósito B3S7 possui potencial para ser utilizado em células a combustível tipo CaCOS.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados apresentados neste trabalho são propostos como trabalhos futuros:

- Realizar estudos na amostra de BCZY após o ataque térmico, para entender melhor o aparecimento da fase com contornos arredondados que surge ao longo dos contornos de grãos após ataques térmicos.
- Melhorar a densificação do compósito formado por BCZY e SCO, para poder atuar como eletrólito em CaCOS.

REFERÊNCIAS

- [1] BLANCO G, et al. Chapter 5 - **Drivers, trends and mitigation**. In: Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. IPCC Working Group III Contribution to AR5. Cambridge University Press.
- [2] ANEEL. **Informações Gerenciais**. Disponível em <<http://www.aneel.gov.br/documents/656877/14854008/Boletiminformativo.pdf>> em: dez. 2017.
- [3] ATKINSON, A. et al. Advanced anodes for high-temperature fuel cells. **Nature materials**, v. 3, n. 1, p. 17-27, 2004.
- [4] DE FLORIO, D. Z. et al. Materiais cerâmicos para células a combustível (Ceramic materials for fuel cells). **Cerâmica**, v. 50, n. 316, p. 275-290, 2004.
- [5] **Fuel Cells Handbook**. 7 ed. Morgantown: EG&G Technical Services, Inc., November, 2004.
- [6] AMADO, R. S. et al. Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 189-197, 2007.
- [7] OVERTON, T. W., MAIZE, J. K. Whatever Happened to Fuel Cells. Distributed Generation. **Power**. v. 161, n. 5, p. 24. 2017.
- [8] ORMEROD, R. M. Solid oxide fuel cells. **Chemical Society Reviews**, v. 32, n. 1, p. 17-28, 2003.
- [9] CLEVELAND, C. J. e MORRIS, C. G. **Handbook of Energy: Chronologies, Top Ten Lists and Word Clouds**. Vol 2. New York : Elsevier, 2014.
- [10] ACRES, G. J. K. Recent advances in fuel cell technology and its applications. **Journal of Power Sources**. v.100, p. 60–66, 2001.
- [11] SINGH, B. et al. Low temperature solid oxide electrolytes (LT-SOE): A review. **Journal of Power Sources**, v. 339, p. 103-135, 2017.
- [12] SHARAF, O. Z.; ORHAN, M. F. An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, p. 810-853, 2014.
- [13] BARBIR, F. **PEM fuel cells: theory and practice**. USA: Elsevier, 2005.
- [14] Space applications of hydrogen and fuel cells. National Aeronautics and Space Administration. Disponível em <http://www.nasa.gov/topics/technology/hydrogen/hydrogen_2009.html>. Acesso em 13 fev 2017.

- [15] GROSS, D. **Fuel Cells: 170 years of technology development – and Space Age experience!** Cleantech. 2010. Disponível em: <<http://www.cleantechinvestor.com/portal/fuel-cells/6455-fuel-cell-history.html>>. Acesso em: 28 jan. 2017.
- [16] KOBAYASHI, H. et. al. Extremely High-Efficiency Thermal Power System-Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Triplé Combined-cycle System. **Mitsubishi Heavy Industries Technical Review**, v. 48, n.3, 2011.
- [17] ODETOLA, P. et al. Electrodeposition of Functional Coatings on Bipolar Plates for Fuel Cell Applications – A Review. In: **Electrodeposition of Composite Materials**. InTech, 2016.
- [18] WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Fuel cell technology. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 538-546, 2000.
- [19] SINGHAL, S. C. Advances in solid oxide fuel cell technology. **Solid state ionics**, v. 135, n. 1, p. 305-313, 2000.
- [20] MÖBIUS, H.H. On the history of solid electrolyte fuel cells. **Journal of solid state electrochemistry**, v. 1, n. 1, p. 2-16, 1997.
- [21] MINH, N.Q. Ceramic Fuel Cells. **J.Am.Ceram. Soc.**, v. 76, n. 3, p. 563 – 88, 1993.
- [22] STEELE, B. C. H. e HEINZEL, A. Materials for fuel-cell technologies. **Nature**. v.414, p. 345-352, 2001.
- [23] JR. CALLISTER, W. D.. **Materials Science and Engineering: an introductions**. New York: John Wiley & Sons, 1996.
- [24] O'HAYRE, R. et al. **Fuel Cell Fundamentals**. United States of America: John Wiley & Sons, 2009.
- [25] LEE, H. et al. Long term stability of porosity gradient composite cathode controlled by electro-static slurry spray deposition. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2016.
- [26] SUN, C.; STIMMING, U. Review: recent anode advances in solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v.171, p.247–260, 2007.
- [27] YAMAZAKI, Y., HERNANDEZ-SANCHEZ, R., HAILE, S. M. High total proton conductivity in large-grained yttrium-doped barium zirconate. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 13, p. 2755-2762, 2009.
- [28] NERNST, W. On the electrolytic conduction of solid bodies at high temperatures. **Z. Electrochem**, v. 6, n. 2, p. 41-43, 1899.
- [29] TAKAHASHI, T.; IWAHARA, H.; NAGAI, Y. High oxide ion conduction in sintered Bi₂O₃ containing SrO, CaO or La₂O₃. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 2, n. 2, p. 97-104, 1972.

- [30] IWAHARA, H. et al. Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production. **Solid State Ionics**, v. 3, p. 359-363, 1981.
- [31] LEE, T. S.; CHUNG, J. N.; CHEN, Y. Design and optimization of a combined fuel reforming and solid oxide fuel cell system with anode off-gas recycling. **Energy Conversion and Management**, v. 52, n. 10, p. 3214-3226, 2011.
- [32] MAHATO, N. et al. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review. **Progress in Materials Science**, v. 72, p. 141-337, 2015.
- [33] SINGHAL, S., KENDALL, K. **High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications**. Oxford: Elsevier, 2003.
- [34] O' AYRE, R. P. et al. **Fuel Cell Fundamentals**. 2^a Ed. New York: John Wiley & Sons, 2009.
- [35] ZUO, C.; LIU, M.; LIU, M. Solid oxide fuel cells. In: **Sol-gel processing for conventional and alternative energy**. Springer US, 2012. p. 7-36.
- [36] EG&G TECHNICAL SERVICES, I. **Fuel Cells Handbook**. U.S Departmente of Energy. Morgantown, West Virginia. 2004.
- [37] PUJARE, N. U.; SEMKOW, K. W.; SAMMELLS, A. F. A DIRECT H₂ S/AIR SOLID OXIDE FUEL CELL. **J. ELECTROCHEM. SOC. J. Electrochem. Soc.**, v. 134, n. 10, p. 2639, 1987.
- [38] ISHIGAKI, T. et al. Tracer diffusion coefficient of oxide ions in LaCoO₃ single crystal. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 54, n. 1, p. 100-107, 1984.
- [39] STEELE, B. C. H. Appraisal of Ce_{1- $\sqrt{2}$} Gd _{$\sqrt{2}$} O_{2- $\sqrt{2}$} electrolytes for IT-SOFC operation at 500° C. **Solid state ionics**, v. 129, n. 1-4, p. 95-110, 2000.
- [40] VISCO, S. J.; JACOBSON, C. P.; DE JONGHE, L. C. High Performance SOFCs at Temperatures Below 700° C. **ECS Proceedings Volumes**, v. 1999, p. 861-868, 1999.
- [41] KLEINLOGEL, C. et al. Solid oxide fuel cells operating with cathode supported thin film electrolyte. In: **Electrochem. Soc. Proc.** 1997. p. 97-24.
- [42] YAMAGUCHI, T. et al. Evaluation of micro LSM-supported GDC/ScSZ bilayer electrolyte with LSM-GDC activation layer for intermediate temperature-SOFCs. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 155, n. 4, p. B423-B426, 2008.
- [43] PARK, J.; YOON, H.; WACHSMAN, E. D. Fabrication and Characterization of High-Conductivity Bilayer Electrolytes for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 9, p. 2402-2408, 2005.
- [44] IWAHARA, H. et al. Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production. **Solid State Ionics**, v. 3, p. 359-363, 1981.

- [45] FABBRI, E. et al. Electrode materials: a challenge for the exploitation of protonic solid oxide fuel cells. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 11, n. 4, p. 44301, 2010.
- [46] FERGUS, J. W. et al. **Solid Oxide Fuel Cells – Materials, Properties and Performance**. United States of America: CRC Press, 2009.
- [47] BRETT, D. J. L et al. Intermediate temperature solid oxide fuel cells. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 8, p. 1568-1578, 2008.
- [48] LIN, B. et al. Intermediate-to-low temperature protonic ceramic membrane fuel cells with $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ – $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ composite cathode. **Journal of Power Sources**, v. 186, n. 1, p. 58-61, 2009.
- [49] DAILLY, J. et al. Perovskite and A 2 MO 4-type oxides as new cathode materials for protonic solid oxide fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 20, p. 5847-5853, 2010.
- [50] FABBRI, E. et al. High-performance composite cathodes with tailored mixed conductivity for intermediate temperature solid oxide fuel cells using proton conducting electrolytes. **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 12, p. 4984-4993, 2011.
- [51] LING, Y. et al. Comparative study of electrochemical properties of different composite cathode materials associated to stable proton conducting $\text{BaZr}_{0.7}\text{Pr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte. **Electrochimica Acta**, v. 146, p. 1-7, 2014.
- [52] ZHANG, C.; ZHAO, H. A novel cathode material $\text{BaCe}_{0.4}\text{Sm}_{0.2}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ for proton conducting solid oxide fuel cell. **Electrochemistry Communications**, v. 13, n. 10, p. 1070-1073, 2011.
- [53] FAN, L.; SU, PC. Layer-structured $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$: A new triple ($\text{H}^+/\text{O}^{2-}/\text{e}^-$) conducting cathode for low temperature proton conducting solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 306, p. 369-377, 2016.
- [54] TAO, Z. et al. Novel cobalt-free cathode materials $\text{BaCe}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ for proton-conducting solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 194, n. 2, p. 801-804, 2009.
- [55] MUKUNDAN, R.; DAVIES, P. K.; WORRELL, W. L. Electrochemical Characterization of Mixed Conducting $\text{Ba}(\text{Ce}_{0.8-y}\text{Pr}_y\text{Gd}_{0.2})\text{O}_{2.9}$ Cathodes. **Journal of the electrochemical society**, v. 148, n. 1, p. A82-A86, 2001.
- [56] ZUO, C. **Doping and defect structure of mixed-conducting ceramics for gas separation**. 2006. Tese de Doutorado. Georgia Institute of Technology.
- [57] TAO, Z. et al. A novel single phase cathode material for a proton-conducting SOFC. **Electrochemistry communications**, v. 11, n. 3, p. 688-690, 2009.

- [58] KIM, J. et al. Triple-Conducting Layered Perovskites as Cathode Materials for Proton-Conducting Solid Oxide Fuel Cells. **ChemSusChem**, v. 7, n. 10, p. 2811-2815, 2014.
- [59] GRIMAUD, A. et al. Hydration properties and rate determining steps of the oxygen reduction reaction of perovskite-related oxides as H⁺ SOFC cathodes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 159, n. 6, p. B683-B694, 2012.
- [60] DUAN, C. et al. Readily processed protonic ceramic fuel cells with high performance at low temperatures. **Science**, v. 349, n. 6254, p. 1321-1326, 2015.
- [61] BACKHAUS-RICOULT, M. et al. Semiconducting large bandgap oxides as potential thermoelectric materials for high-temperature power generation?. **Applied Physics A**, v. 116, n. 2, p. 433-470, 2014.
- [62] NAKAMURA, T.; PETZOW, G.; GAUCKLER, L. J. Stability of the perovskite phase LaBO₃(B= V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) in reducing atmosphere I. Experimental results. **Materials Research Bulletin**, v. 14, n. 5, p. 649-65
- [63] TILLEY, R. JD. **Perovskites: structure-property relationships**. John Wiley & Sons, 2016.
- [64] CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic Materials: Science and Engineering**. United States of America: Springer Verlag, 2007.
- [65] ADLER, S. B. Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes. **Chemical reviews**, v. 104, n. 10, p. 4791-4844, 2004.
- [66] MUCCILLO, E. N. S. Condutores de íons oxigênio: uma breve revisão. *Cerâmica*, v.54, p.129-144, 2008.
- [67] TAKAHASHI, T.; IWAHARA, H. Ionic conduction in perovskite-type oxide solid solution and its application to the solid electrolyte fuel cell. **Energy Conversion**, v. 11, n. 3, p. 105-111, 1971.
- [68] LUFASO, M. W.; WOODWARD, P. M. Prediction of the crystal structures of perovskites using the software program SPuDS. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science**, v. 57, n. 6, p. 725-738, 2001.
- [69] KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido**. Grupo Gen-LTC, 2000.
- [70] IWAHARA, H. Oxide-ionic and protonic conductors based on perovskite-type oxides and their possible applications . **Solid State Ionics**, v. 52, p. 99 - 104, 1992.
- [71] MORA, N. D. (Prof.). **Apostila de Materiais Elétricos** - Cap 7: Defeitos cristalinos. Laboratório de Materiais - Unioeste Foz do Iguaçu, 2012. Disponível em: <<http://www.foz.unioeste.br/~lamat/downmateriais/materiaiscap7.pdf>>. Acesso em: 17 fev. 2015.
- [72] KINGERY, W. David et al. **Introduction to ceramics**. New York: Wiley, 1976.

- [73] CALLISTER, W. D. et al. **Materials science and engineering: an introduction**. New York: Wiley, 2007.
- [74] COLOMBAN, P. **Proton Conductors: Solids, membranes and gels-materials and devices**. Cambridge University Press, 1992.
- [75] SUNARSO, J. et al. Mixed ionic–electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation. **Journal of membrane science**, v. 320, n. 1-2, p. 13-41, 2008.
- [76] FERREIRA, R.; BERTON, M. A. C.; GARCIA, C. M.; MUCCILLO, R.; MUCCILLO, E. N. Síntese e sinterização de eletrólito sólido a base de céria dopada com La e Sm. In: 54^a Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2010, Foz do Iguaçu. p. 379 - 387.
- [77] ØSTERGÅRD, M. J. L. et al. Manganite-zirconia composite cathodes for SOFC: Influence of structure and composition. **Electrochimica acta**, v. 40, n. 12, p. 1971-1981, 1995.
- [78] KIM, J. et al. Electrochemical properties of dual phase neodymium-doped ceria alkali carbonate composite electrolytes in intermediate temperature. **Journal of Power Sources**, v. 275, p. 563-572, 2015.
- [79] WANG, X. et al. Ceria-based nanocomposite with simultaneous proton and oxygen ion conductivity for low-temperature solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 5, p. 2754-2758, 2011.
- [80] BAUERLE, J. E. Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 30, n. 12, p. 2657-2670, 1969.
- [81] CHINAGLIA, D.L. et al. Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 30, n. 4, 4504 (2008).
- [82] MACDONALD, J. Ross et al. **Impedance spectroscopy**. New York etc: Wiley, 1987.
- [83] BRANKOVIĆ, G. **Fenômenos de contorno de grão em cerâmicas à base de SnO₂**. 2002. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de São Paulo.
- [84] RODRIGUES, C. H.; DE LOS SANTOS GUERRA, J. Implementação da técnica de Espectroscopia de Impedâncias para estudo de propriedades físicas em Materiais Ferroelétricos. **Horizonte Científico**, v. 9, n. 2, 2015.
- [85] KIDNER, N. J. et al. Impedance/dielectric spectroscopy of electroceramics in the nanograin regime. In: **Solid State Ionics 2002**. 2003.
- [86] WASER, R.; HAGENBECK, R. Grain boundaries in dielectric and mixed-conducting ceramics. **Acta Materialia**, v. 48, n. 4, p. 797-825, 2000.

- [87] TIAN, C.; CHAN, SW. Ionic conductivities, sintering temperatures and microstructures of bulk ceramic CeO_2 doped with Y_2O_3 . **Solid state ionics**, v. 134, n. 1, p. 89-102, 2000.
- [88] TADOKORO, S. K.; MUCCILLO, E. N. S. Microestrutura e condutividade elétrica em $\text{Ce}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{-xR}_x\text{O}_{2-d}$ ($\text{R}=\text{Pr}, \text{Tb}$).. **Cerâmica**, v. 53, p. 89-98, 2007.
- [89] BEBELIS, S. et al. Electrochemical characterization of mixed conducting and composite SOFC cathodes. **Solid State Ionics**, v. 177, n. 19, p. 1843-1848, 2006.
- [90] LI, J. et al. Chemical stability of Y-doped $\text{Ba}(\text{Ce}, \text{Zr})\text{O}_3$ perovskites in H_2S -containing H_2 . **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 10, p. 3701-3707, 2008.
- [91] FU, X. et al. Y-doped $\text{BaCeO}_{3-\delta}$ nanopowders as proton-conducting electrolyte materials for ethane fuel cells to co-generate ethylene and electricity. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 9, p. 2659-2663, 2010.
- [92] SHAO, Z.; HAILE, S. M. A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells. In: **Materials for Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group**. 2011. p. 255-258.
- [93] MA, G.; SHIMURA, T.; IWAHARA, H. Simultaneous doping with La^{3+} and Y^{3+} for Ba^{2+} and Ce^{4+} sites in BaCeO_3 and the ionic conduction. **Solid State Ionics**, v. 120, n. 1-4, p. 51-60, 1999.
- [94] BASSANO, A. et al. Synthesis of Y-doped BaCeO_3 nanopowders by a modified solid-state process and conductivity of dense fine-grained ceramics. **Solid State Ionics**, v. 180, n. 2-3, p. 168-174, 2009.
- [95] GORBOVA, E. et al. Investigation of the protonic conduction in Sm doped BaCeO_3 . **Journal of Power Sources**, v. 181, n. 2, p. 207-213, 2008.
- [96] SHI, Z. et al. Samarium and yttrium codoped BaCeO_3 proton conductor with improved sinterability and higher electrical conductivity. **ACS applied materials & interfaces**, v. 6, n. 7, p. 5175-5182, 2014.
- [97] SUN, W. et al. Evaluation of $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ -based proton-conducting solid oxide fuel cells fabricated by a one-step co-firing process. **Electrochimica Acta**, v.56, p. 1447–1454, 2011.
- [98] SUN, W. et al. **Fabrication of $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ -Based Proton-Conducting Solid Oxide Fuel Cells Co-Fired at 1150°C** . *Fuel Cells*, v.10, n.6, p.1108-1113, 2010.
- [99] XIE, K. et. al. A simple and easy one-step fabrication of thin $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte membrane for Solid Oxide Fuel Cells. **Journal of Membrane Science**, v. 325, p. 6-10, 2008.
- [100] TAO, S., IRVINE, J. T, S.. **A redox-stable efficient anode for solid oxide fuel cells**. *Nature Materials*, 2, 320-323. 2003.

- [101] OUBA, A. K.. **Síntese e caracterização de $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ para utilização em Células a Combustível**. (Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais). UEPG, Ponta Grossa, 2016.
- [102] KOSINSKI, M. R.; BAKER, R. T. Preparation and property–performance relationships in samarium-doped ceria nanopowders for solid oxide fuel cell electrolytes. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 5, p. 2498-2512, 2011.
- [103] WANG, H. et al. Electrochemical study on $\text{Ce}_{0,85}\text{Sm}_{0,15}\text{O}_{1,925}$ – $\text{BaCe}_{0,83}\text{Y}_{0,17}\text{O}_{3-\delta}$ composite electrolyte. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 632, p. 686-694, 2015.
- [104] LI, Bin et al. Electrical properties of SDC–BCY composite electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 26, p. 14376-14380, 2014.
- [105] RICHERSON, D. W. **Modern ceramic engineering: properties, processing, and use in design**. CRC press, 2005.
- [106] STUBICAN, V. S.; HELLMANN, J. R. Phase equilibria in some zirconia systems. In: **'Science and Technology of Zirconia'**. Proc. 1 st. Int. Conf. held at Cleveland, Ohio, June 16-18, 1980. **Advances in Ceramics**. 1980. p. 25.
- [107] RAHAMAN, M. N. **Ceramic Processing and Sintering**. 2 ed. New York: Marcel Lekker, Inc., 2003.
- [108] YAMAMOTO, S.; KAKIHANA, M.; KATO, S. A polymer complex solution route to the low-temperature synthesis of tetragonal $\text{Zr}_{0,88}\text{Ce}_{0,12}\text{O}_2$ with a reduced amount of organic substance. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 297, n. 1, p. 81-86, 2000.
- [109] CASTRO, R. H. R.; GOUVÊA, D. Efeito do vapor d'água na síntese pelo método do precursor polimérico da alumina contendo aditivos (Effect of water vapor on the synthesis by the polymeric precursor method of alumina doped powders). **Cerâmica**, v. 51, p. 407-411, 2005.
- [110] SANTOS, M. A. D. et al. Filmes Finos Nanoestruturados de Dióxido de Estanho Obtidos pelo Método dos Precursores Poliméricos. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v.33, n.2, p. 243-254, 2012.
- [111] SANTOS, S. S.; SANTOS, R. C. Salvador. Estudo e avaliação dos métodos de preparação Pechini e Precipitação Homogênea para a Geração de Óxido de Zircônio Nanoparticulado. Trabalho de Iniciação Científica, **FAPESP**, 2013.
- [112] ABRANTES, J. C. C.; LABRINCHA, J. A.; FRADE, J. R. Applicability of the brick layer model to describe the grain boundary properties of strontium titanate ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, n. 10, p. 1603-1609, 2000.
- [113] CHINARRO, E. et al. Bulk and grain boundary conductivity of $\text{Ca}_{0,97}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ materials. **Solid State Ionics**, v. 160, n. 1-2, p. 161-168, 2003.

- [114] PÉREZ-COLL, D.; SÁNCHEZ-LÓPEZ, E.; MATHER, G. C. Influence of porosity on the bulk and grain-boundary electrical properties of Gd-doped ceria. **Solid State Ionics**, v. 181, n. 21-22, p. 1033-1042, 2010.
- [115] ARCHIE, G. E. et al. The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics. **Transactions of the AIME**, v. 146, n. 01, p. 54-62, 1942.
- [116] SETHI, D. K. Some Considerations about the Formation Resistivity Factor – Porosity Relations, SPWLA – Twentieth Annual Logging Symposium, jun. 1979.
- [117] CHI, X. et. Al. A novel facile way to synthesize proton-conducting Ba(Ce,Zr,Y)O₃ solid solution with improved sinterability and electrical performance. **J. Euro. Ceram. Soc.** V. 35, p. 2109-2117, 2015.
- [118] IRVINE, John TS; SINCLAIR, Derek C.; WEST, Anthony R. Electroceramics: characterization by impedance spectroscopy. **Advanced Materials**, v. 2, n. 3, p. 132-138, 1990.
- [119] NORBY, Truls et al. Hydrogen in oxides. **Dalton transactions**, n. 19, p. 3012-3018, 2004.
- [120] STEIL, M. C.; THEVENOT, F.; KLEITZ, M. Densification of Yttria-Stabilized Zirconia Impedance Spectroscopy Analysis. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 144, n. 1, p. 390-398, 1997.