

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS
MATERIAIS

MELINA TACIELE DE OLIVEIRA FAVARO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO $\text{Ni-BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ PARA UTILIZAÇÃO
COMO ÂNODO EM CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO**

PONTA GROSSA
2018

MELINA TACIELE DE OLIVEIRA FAVARO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO $\text{Ni-BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ PARA UTILIZAÇÃO
COMO ÂNODO EM CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO**

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

Orientador: Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto

PONTA GROSSA

2018

F272 Favaro, Melina Taciele de Oliveira
Síntese e caracterização do $\text{Ni-BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ para
utilização como ânodo em célula a combustível de óxido sólido/
Melina Taciele de Oliveira Favaro. Ponta Grossa, 2018.
91 f.

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. Síntese Ni-BCZY. 2. Célula a combustível. 3. Ânodo 4.
Perovisquita. 5. Método Pechini. I. Chinelatto, Adilson Luiz. II.
Universidade Estadual de Ponta Grossa - Mestrado em
Engenharia de Materiais. IV. T.

CDD : 621.312.429

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

MELINA TACIELE DE OLIVEIRA FAVARO

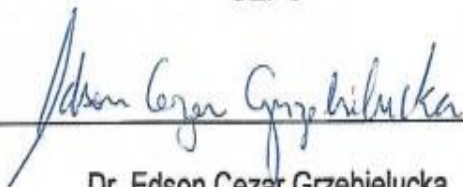
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO $\text{Ni-BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ PARA UTILIZAÇÃO
COMO ÂNODO EM CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

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

Ponta Grossa, 29 de agosto de 2018.



Dr. Adilson Luiz Chinelatto
UEPG



Dr. Edson Cezar Grzebielucka
UEPG



Dra. Marilena Valadares Folgueras
UDESC

Dedico este trabalho a todas as mulheres da
pesquisa e da academia que superam
inúmeros desafios em prol do desenvolvimento
científico e tecnológico do país e do mundo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida, por cada situação a mim colocada fazendo com que todo obstáculo superado se tornasse uma vitória e um aprendizado. Por todo o amadurecimento em cada etapa deste trabalho, por me mostrar ser capaz.

Aos meus pais e irmãos que muitas vezes, mais do que eu mesma, acreditaram em mim e me deram força para concluir mais esta etapa. Também agradeço pela educação que me foi passada, pelos princípios que conheci desde sempre através de vocês que prezo e levo para a vida toda.

Ao meu orientador Adilson que além de todas as orientações e horas de dedicação em cada explicação me deu mais uma razão para acreditar na carreira como professora, por busca-la me aperfeiçoando cada vez mais, uma verdadeira inspiração.

Agradeço ao Edson pelas inúmeras dúvidas esclarecidas, pela paciência e apoio. Da mesma forma, à todos os colegas de sala que compartilharam generosamente seu conhecimento.

Aos meus amigos por me fazer esquecer várias vezes das tensões geradas em todo o decorrer do mestrado, obrigada pela leveza, pelas imensuráveis alegrias.

À minha companheira, meu ouvido e minha calma Karoline pelo suporte, pela confiança, carinho, pelo silêncio e pelos abraços. Sem dúvida você tem uma grande culpa por tudo de melhor que muda em mim e em minha vida.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais UEPG pela oportunidade e colaboração.

À CAPES pelo suporte financeiro desta pesquisa.

À todas as pessoas que de forma direta ou indireta colaboraram com a realização deste trabalho.

RESUMO

Diante de toda a problemática ambiental que vem sendo levantada e discutida há algumas décadas, têm-se desenvolvido diversas alternativas para uma geração de energia que substitua parcial ou totalmente as fontes fósseis, tanto em questão de finitude quanto ambientais. Dentre essas alternativas, as células a combustível de óxido sólido estão ganhando destaque por seu alto rendimento e baixa geração de resíduos. Como qualquer inovação tecnológica, muitos desafios ainda estão sendo superados e há muita demanda de pesquisa para melhorar diversos parâmetros dessas células, tais como: materiais de composição da célula, temperatura de utilização e rendimento energético. O presente trabalho estudou a obtenção e caracterização de um cermeto formado por um condutor protônico com composição $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY271) com uma segunda fase metálica de níquel pela adição de óxido de níquel, para testar a viabilidade da utilização deste compósito em célula a combustível de óxido sólido. Três proporções da mistura BCZY271-NiO (30/70, 50/50 e 70/30, respectivamente) preparadas e caracterizadas quanto a microestrutura formada e as suas propriedades elétricas. O método utilizado para a síntese do pó da fase BCZY271 foi o Pechini modificado, seu sucesso na formação da composição foi comprovado por meio de Difractometria de Raio X e Microscopia Eletrônica de Varredura com EDS. As diferentes proporções da mistura de BCZY271-NiO sinterizadas a 1400°C por 4h apresentaram porosidade adequada para utilização como eletrodo de célula a combustível de óxido sólido. O tratamento térmico a 900°C por 6h em atmosfera de H_2 (4%) e Ar (96%) mostrou ser eficiente para a redução do óxido de níquel a níquel metálico. A condutividade elétrica total das amostras se mostraram suficientes para utilização como eletrodo de célula a combustível de óxido sólido.

Palavras chave: Síntese Ni-BCZY; célula a combustível; ânodo; perovisquita; método Pechini.

ABSTRACT

In view of all the environmental problems that have been raised and discussed for some decades, various alternatives have been developed for a generation that partially or totally replaces fossil sources, both in terms of finitude and environmental. Among these alternatives, solid oxide fuel cells are gaining prominence due to their high yield and low waste generation. Like any technological innovation, many challenges are still being overcome and there is a great deal of research demand to improve several parameters of these cells, such as: cell composition materials, temperature of use and energy yield. The present work studied the obtaining and characterization of a cermet formed by a protonic conductor with composition $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY271) with a second nickel metal phase by the addition of nickel oxide, to test the feasibility of using this composite in solid oxide fuel cell. Three proportions of the blend BCZY271/NiO (30/70, 50/50, 70/30, respectively) were prepared and characterized as to microstructure formed and its electrical properties. The method used for the synthesis of the powder on the phase BCZY271 has modified Pechini, its success in the formation of the composition was confirmed by means of x-Ray Diffraction and Scanning Electron Microscopy with EDS. The different proportions of the blend BCZY271-NiO sintered on 1400°C for 4 hours showed proper porosity for using as solid oxide fuel cell electrode. The heat treatment on 900°C for 6 hours in atmosphere of H₂ (4%) and Ar (96%) was enough to reduce the oxide nickel to nickel metal. The total electrical conductivity of the samples were suitable for using as a solid oxide fuel cell electrode.

Keywords: Ni-BCZY synthesis; fuel cell; perovskite; Pechini method.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Experimento de William Grove. (a) Pequena corrente passando por uma carga externa; (b) processo revertido, eletrólise da água	18
Figura 2 – Esquema geral de operação de uma célula a combustível utilizando H ₂ como combustível	21
Figura 3 – Condutividade do cermeto Ni-ZEI em função da porcentagem volumétrica de níquel (T=1000°C)	24
Figura 4 – Cermeto Ni-ZEI	25
Figura 5 – Contorno de fase tripla (CFT) numa célula a combustível de ânodo de platina Ni-ZEI	25
Figura 6 – Variação da condutividade iônica para a ZrO ₂ estabilizada com a concentração de dopante à 807°C	29
Figura 7 – Condutividade como função da pressão parcial de oxigênio para La _{0,8} -Sr _{0,2} MnO _x em diferentes temperaturas	30
Figura 8 – Estrutura da perovisquita. (a) célula unitária; (b) estrutura visualizada a partir dos octaedros BO ₆	32
Figura 9 – Estrutura BaCe _{0,2} Zr _{0,7} Y _{0,1} O _{3-δ}	34
Figura 10 – Esquema representativo de uma rede cristalina de perovisquita com defeito Schottky tipo vacância de oxigênio.....	35
Figura 11 – (a) Condução protônica num óxido sólido; (b) difusão do próton numa estrutura perovisquita	37
Figura 12 – Dependência dos principais defeitos de perovisquitas com condução protônica em pO ₂ em valor fixo para pH ₂ O	40
Figura 13 – Esquema do funcionamento de uma célula a combustível de condução protônica	41
Figura 14 – Esquema de uma CaCOS de condução protônica	42
Figura 15 – Esquema de uma CaCOS de condução aniônica.....	43
Figura 16 - Permeação de hidrogênio via membrana condutora mista eletrônica-protônica	44
Figura 17 – Transporte de oxigênio através de uma membrana de condução mista eletrônica-aniônica	44
Figura 18 – Reação de transesterificação entre ácido cítrico e etileno glicol	49
Figura 19 – (a) Imagens do MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) preparadas com diferentes razões de EG : AC : IMT (etileno glicol, ácido cítrico e íons metálicos totais); (b) esquema mostrando a relação EG : AC : IMT afetando a estrutura; (c) esquema de nucleação e mecanismos de decomposição espinodal	50

Figura 20 – Diagrama de caracterização de um sistema de material-eletrodo	51
Figura 21 – Modelo de camada de tijolos. (a) Visão geral mostrando o arranjo cúbico separado por suas fronteiras de grãos; (b) Visão de uma célula simples mostrando os caminhos elétricos paralelos: (i) através do grão e de seu contorno, e (ii) ao longo dos contornos de grãos	53
Figura 22 – Planos complexos Z e Y e circuitos equivalentes. (a) e (d) mostram dois circuitos RC comuns; (b) e (e) mostram os planos de impedância; (c) e (f) mostram os planos de admitância. As setas indicam aumento de frequência	54
Figura 23 – Fluxograma do preparo do Ni-BCZY271	55
Figura 24 – Aparato Arquimedes para peso imerso	61
Figura 25 – Aparato Arquimedes para peso úmido	62
Figura 26 – (a) Sistema de acoplagem da amostra no forno usado para medidas elétricas; (b) Amostra em detalhe no sistema	63
Figura 27 – Fração de conversão versus tempo de duração de redução de 400 a 600°C em 32% H ₂	64
Figura 28 – Difratoograma das amostras BCZY-NiO (60/40) sem tratamento, com 2h e com 4h de tratamento em atmosfera de H ₂	65
Figura 29 – Difratoogramas de raios X do pó BCZY271 calcinado a 900°C. A curva em preto é o refinamento, os dados do difratograma estão em vermelho e em azul a diferença entre o refinamento e os dados. As marcações em azul são as posições dos picos da fase BCZY271 e em vermelho as posições dos picos da fase BaCO ₃	66
Figura 30 – Difratoogramas de raios X do pó NiO. A curva em preto é o refinamento, os dados do difratograma estão em vermelho e em azul a diferença entre o refinamento e os dados. As marcações em azul são as posições dos picos da fase NiO.....	66
Figura 31 – Difratoogramas de raios X das misturas de BCZY271/NiO, para as composições 30/70, 50/50 e 70/30. O difratograma em preto é do 30/70, o difratograma em vermelho é do 50/50 e o difratograma em azul é do 70/30. Os picos relativos a fase BCZY271 estão marcados pela letra B e os picos da fase NiO estão marcados pela letra N.....	68
Figura 32 – Micrografias de elétrons retroespalhados das misturas BCZY/NiO em suas diferentes proporções sinterizadas a 1400°C/4h. (a) BCZY/NiO 50/50; (b) BCZY/NiO 30/70; (c) BCZY/NiO 70/30	71
Figura 33 – Micrografias destacando as diferenças morfológicas entre BCZY271 (a) e NiO (b)	72
Figura 34 – Mapeamento dos elementos por EDS da amostra BCZY+NiO 50/50: (a) Ba representado pela cor azul claro e Ni pela cor roxa; (b) os percentuais dos elementos comparando medidas teóricas, experimentais e o erro relativo; (c) diferentes cores indicando a presença dos demais elementos constituintes da mistura	73

Figura 35 – Micrografias de elétrons retroespalhados das misturas BCZY/NiO em suas diferentes proporções sinterizadas a 1400°C/4h. (a) BCZY/NiO 50/50; (b) BCZY/NiO 30/70; (c) BCZY/NiO 70/30	75
Figura 36 – (a) Micrografias de elétrons retroespalhados das amostras 30/70 sinterizada a 1400°C/4h, reduzida e utilizadas para as medidas elétricas, (b) Quantificação da relação entre Ni e O da região do Ni e (c) Espectro de EDS da região do Ni	77
Figura 37 – (a) Micrografias de elétrons retroespalhados das amostras 50/50 sinterizada a 1400°C/4h, reduzida e utilizadas para as medidas elétricas, (b) Quantificação da relação entre Ni e O da região do Ni e (c) Espectro de EDS da região do Ni	78
Figura 38 – (a) Micrografias de elétrons retroespalhados das amostras 70/30 sinterizada a 1400°C/4h, reduzida e utilizadas para as medidas elétricas, (b) Quantificação da relação entre Ni e O da região do Ni e (c) Espectro de EDS da região do Ni	79
Figura 39 – (a) Micrografias de elétrons retroespalhados das amostras 30/70 sinterizada a 1400°C/4h, reduzida e utilizadas para as medidas elétricas com atmosfera de 4% de H ₂ e 94% de Ar. (b) Espectro de EDS da região do Ni	80
Figura 40 – (a) Micrografias de elétrons retroespalhados das amostras 50/50 sinterizada a 1400°C/4h, reduzida e utilizadas para as medidas elétricas com atmosfera de 4% de H ₂ e 94% de Ar. (b) Espectro de EDS da região do Ni	81
Figura 41 – (a) Micrografias de elétrons retroespalhados das amostras 70/30 sinterizada a 1400°C/4h, reduzida e utilizadas para as medidas elétricas com atmosfera de 4% de H ₂ e 94% de Ar. (b) Espectro de EDS da região do Ni	82
Figura 42 - Diagrama do plano complexo Z' x Z'' para as amostras na temperatura de 400°C em atmosfera de H ₂ e Ar	83
Figura 43 – Diagrama de Arrhenius para condutividade total das amostras BCZY/NiO 30/70, 50/50, 70/30 em atmosfera de hidrogênio e argônio	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Marcos ao longo da história das células a combustível	20
Tabela 2 – Características dos diferentes tipos de células a combustível	22
Tabela 3 – Resumo de autores, composições e proporções dos trabalhos da revisão de literatura	47
Tabela 4 – Precursores para a produção da perovisquita $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	57
Tabela 5 – Massa dos reagentes precursores do BCZY271	57
Tabela 6 – Parâmetros do refinamento do pó BCZY271 calcinado a 900°C por 4 horas	67
Tabela 7 – Parâmetros do refinamento do pó NiO da marca Aldrich (pureza 99,99%)	67
Tabela 8 – Resultados de porosidade aparente para as amostras misturadas em almofariz e sinterizadas a 1400°C por 4h	69
Tabela 9 – Valores de porcentagem teórica, medida e erro relativo para a mistura BCZY+NiO (1400°C/4h) na proporção 50/50	74
Tabela 10 – Resultados de porosidade aparente para as amostras misturadas em moinho e sinterizadas a 1400°C por 4h	75
Tabela 11 – Valores de condutividade para os compósitos em 400-900°C	85
Tabela 12 – Valores de energia de ativação a partir da condutividade total dos compósitos	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC – Ácido cítrico

Ba(NO₃)₂ – Nitrato de bário

BaCeO₃ – Cerato de bário

BCZY – BaCeZrYO₃

BCZY271 – BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-δ}

C₆H₈(OH)₂ – Etileno glicol

CCA – Célula a Combustível Alcalina

CCAF – Célula a Combustível de Ácido Fosfórico

CCCF – Célula a Combustível de Carbonato Fundido

CCED – Célula a Combustível de Etanol Direto

CCMTP – Célula a Combustível de Membrana Trocadora de Prótons

CFA – Camada Funcional Anódica

CaCOS – Célula a Combustível de Óxido Sólido

Ce(NO₃)₃.6H₂O – Nitrato de cério hexahidratado

CeO₂ – Óxido de cério

CFT – Contorno de fase tripla

CO – Monóxido de carbono

CPAT – Condutor protônico de alta temperatura

EDTA – Ácido etileno-diaminotetraacético

EG – Etileno Glicol

EI – Espectroscopia de impedância

H₂O – Água

IMT – Íons metálicos totais

LaCrO₃ – Cromita de lantânio

LaMnO₃ – Manganita de lantânio

M – Módulo

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

Ni – Níquel

Ni-BCZY – Compósito níquel-BCZY

NiO – Óxido de níquel

QMNLC – Quadrados mínimos não lineares complexos

RC – Resistor capacitor

RMS – *Root mean square* (valor médio quadrático)

SrCeO₃ – Cerato de estrôncio

SrZrO₃ – Zirconato de estrôncio

Y – Ítrio

Yb - Itérbio

Y(NO₃)₃.6H₂O – Nitrato de ítrio hexahidratado

YBCO – YBa₂Cu₃O_{7-x}

Y₂O₃ – Óxido de ítrio

Zec – Circuito equivalente

ZEI – Zircônia estabilizada com ítria

Zt – Modelo matemático

ZrOCl₂.8H₂O – Oxicloreto de zircônio octahidratado

Ψ – Condutividade Complexa

ε – Permissividade

ρ – Resistividade Complexa

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
2. OBJETIVOS.....	17
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	18
3.1 BREVE HISTÓRICO DA CÉLULA A COMBUSTÍVEL.....	18
3.2 TIPOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.....	20
3.3 COMPONENTES E MATERIAIS DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.....	23
3.3.1 Ânodo.....	23
3.3.2 Eletrólito.....	28
3.3.3 Cátodo.....	29
3.3.4 Interconector.....	31
3.4 ESTRUTURA DO COMPÓSITO.....	33
3.4.1 Estrutura $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	33
3.4.2 Condutividade protônica na perovisquita.....	35
3.4.3 Condutividade eletrônica na perovisquita	41
3.4.4 Tipos de condução mista.....	42
3.5 BCZY-NiO.....	45
3.6 MÉTODO PECHINI.....	48
3.7 MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA.....	50
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	55
4.1 FLUXOGRAMA.....	55
4.2 ESTUDO DA REDUÇÃO DO NiO A Ni METÁLICO.....	56
4.3 SÍNTESE DO PÓ BCZY271.....	56
4.4 CALCINAÇÃO DA RESINA.....	58
4.5 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ.....	58
4.5.1 Difração de raios X (DRX).....	58
4.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	59
4.6 MISTURA DO PÓ BCZY e NiO.....	59
4.7 COMPACTAÇÃO DOS PÓS.....	60
4.8 SINTERIZAÇÃO DO PÓ COMPACTADO.....	60
4.9 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS.....	60
4.9.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia de	60

Energia Dispersiva (EDS).....	
4.9.2 Densidade aparente e porosidade aparente.....	61
4.10 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS.....	62
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	64
5.1 REDUÇÃO DO NiO PARA Ni METÁLICO.....	64
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS BCZY e NiO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	65
5.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MICROESTRUTURAL DOS COMPÓSITOS SINTERIZADOS.....	69
5.4 OBTENÇÃO DOS CERMETOS.....	76
5.5 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DOS CERMETOS.....	83
6. CONCLUSÕES.....	86
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	87
8. REFERÊNCIAS.....	88

1. INTRODUÇÃO

Muitos problemas ambientais vêm sendo evidenciados e discutidos ao longo das últimas décadas. O aumento da temperatura no planeta, buracos na camada de ozônio, problemas respiratórios em toda a população têm sido assuntos constantes desde os noticiários internacionais até rodas de conversas mais informais.

Sabe-se que todos estes assuntos são oriundos de uma grande emissão de poluentes na atmosfera e que as grandes indústrias e os automóveis contribuem bastante nesta emissão. O que, estes entre outros emitentes, têm em comum é a utilização, em sua maioria, de combustíveis fósseis como geradores de energia.

Embora existam outras fontes de energia e muito desenvolvimento acerca disto há anos, a utilização destes novos geradores de energia ainda não é tão empregada atualmente. Alguns dos motivos estão vinculados aos custos destas fontes, à sua implementação ao seu rendimento energético, normalmente inferior aos dos recursos fósseis e hídricos. Porém, está claro que além da poluição ambiental proporcionada pelo uso excessivo, principalmente de combustíveis fósseis, há o agravante deste recurso estar cada vez mais escasso, podendo se extinguir completamente em questão de poucas décadas.

Diante deste quadro, têm-se buscado ainda mais desenvolvimento nos aspectos que mais dificultam a implementação de outras fontes energéticas, como os custos e a viabilidade da utilização de tais fontes. As células a combustível são dispositivos capazes de converter energia química em energia elétrica e térmica e se destacam como fontes bastante eficientes de conversão e cogeração de energia, baixa emissão de poluentes e pouca restrição de utilização.

Estes dispositivos são formados basicamente por dois eletrodos porosos, um cátodo e um ânodo, e um eletrólito denso que fica entre estes eletrodos. Existem vários tipos de células a combustível, porém, um dos mais eficientes em questão de conversão de energia é do tipo óxido sólido. Dentre as células a combustível de óxido sólido há ainda as que conduzem, através de seu eletrólito, íons O^{2-} e as que conduzem prótons H^+ .

Para que a célula a combustível de óxido sólido funcione de maneira mais eficiente, seus eletrodos devem possuir condutividade mista do tipo protônica-eletrônica. Esta condição pode ser alcançada utilizando-se compósitos onde uma

fase possua propriedades condutoras de elétrons e a outra fase condutora protônica. Um material que tem possibilidade de uso em células a combustível é o cermeto formado por Ni metálico juntamente com uma fase formada pelo material do eletrólito.

O foco deste trabalho é estudar materiais que compõem especificamente o ânodo da célula, além de conhecer sua estabilidade química e térmica e a capacidade em conduzir elétrons e prótons. Com base em resultados já alcançados pelo grupo de estudo de pesquisadores e alunos de Engenharia e Ciências de Materiais da UEPG, a composição trabalhada será a $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ com a segunda fase metálica de níquel para a utilização como ânodo para a célula a combustível.

O estudo desta composição visa contribuir nos conhecimentos de diferentes componentes da célula a combustível de óxido sólido com diferentes composições químicas e formas de obtenção, as quais vem sendo trabalhadas de forma isolada a fim de investigar as melhores possibilidades para cada parte da célula.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral desta pesquisa foi preparar e caracterizar um cermeto formado pela perovisquita $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY271) com uma segunda fase metálica de níquel para verificar a possibilidade de sua utilização como ânodo de uma célula a combustível.

Os objetivos específicos foram:

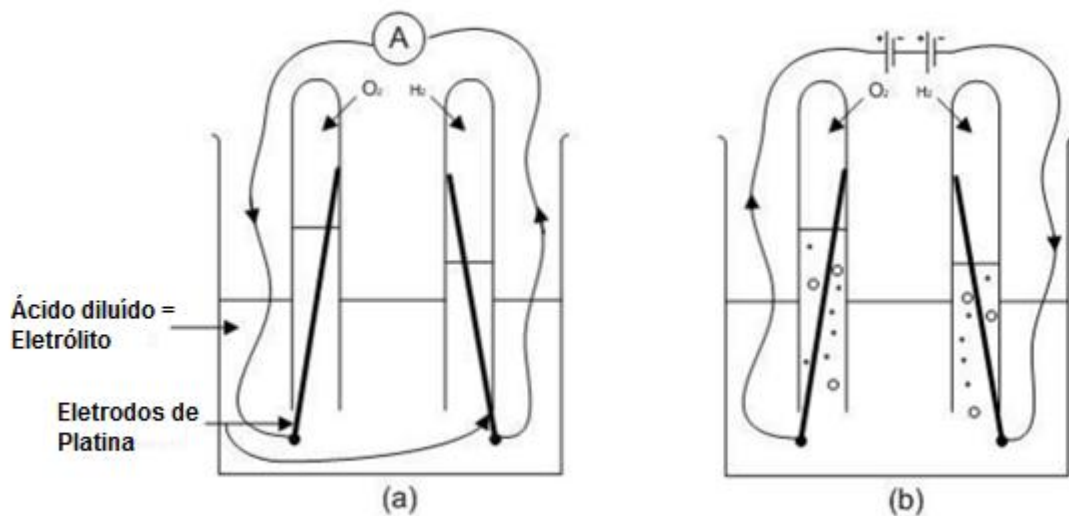
- a) Obter um cermeto formado com a fase BCZY271 e Ni metálico partido da mistura do BCZY271 e do NiO
- b) Determinar uma condição para a redução do NiO em Ni metálico
- c) Caracterizar a microestrutura formada pelas composições com relações de 30/70, 50/50 e 70/30 de BCZY271/NiO, respectivamente.
- d) Caracterizar as propriedades elétricas dos compósitos formados para as composições 30/70, 50/50 e 70/30 de BCZY271/NiO, respectivamente.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 BREVE HISTÓRICO DA CÉLULA A COMBUSTÍVEL

No início do século XIX, o químico e advogado William Grove experimentalmente demonstrou que o processo inverso da eletrólise poderia gerar energia, ou seja, combinando hidrogênio e oxigênio, e não os separando, constatou-se o fluxo de uma pequena corrente elétrica (1). Na Figura 1, pode-se observar o experimento de Grove, onde em um dos eletrodos, o ânodo, um combustível rico em hidrogênio é utilizado para formar íons H^+ e libera elétrons; de maneira semelhante, no cátodo, um gás rico em oxigênio, que pode ser o ar, reage com os prótons e elétrons provenientes do ânodo gerando água e energia.

Figura 1: Experimento de William Grove: (a) pequena corrente passando por uma carga externa; (b) processo revertido, eletrólise da água.



Fonte: Caixeta, 2010 (2).

As reações individuais (1), (2) e total (3) demonstram o funcionamento, do ânodo, do cátodo e a reação total da célula, respectivamente:



Nesta época, as células a combustível, como foram chamados estes dispositivos, não produziam energia suficiente para que se tivesse alguma utilização prática. Mais tarde, em 1959, Francis Thomas Bacon demonstrou uma célula a combustível totalmente operacional, o que despertou interesse pela NASA. Nos programas espaciais Gemini e Apollo, utilizaram-se oxigênio puro como oxidante e hidrogênio como combustível, como parte da geração de energia na espaçonave. As células utilizadas pela NASA foram do tipo membrana de troca de prótons - CCMTTP (Célula a Combustível de Membrana Trocadora de Prótons) e a alcalina – CCA (Célula a Combustível Alcalina) (1).

A Tabela 1 descreve de forma sucinta os principais marcos na história das células a combustível.

Por meio da Tabela 1, pode-se notar que, em cerca de 170 anos de estudos e desenvolvimento tecnológico acerca das células a combustível, houveram grandes e importantes avanços. Porém, a realidade de substituição do uso de combustíveis fósseis para estes dispositivos, ainda está um pouco distante

Alguns dos motivos da dificuldade do uso de novas fontes energéticas, são além das temperaturas de operação das células, a busca por materiais que consigam trabalhar em temperaturas cada vez mais baixas e com rentabilidades na questão da geração de energia cada vez maiores. Para tanto, é imprescindível conhecer as partes que compõem esta célula e os fundamentos de seu funcionamento.

Tabela 1: Marcos ao longo da história das células a combustível

ANO (s)	MARCO
1839	W. R. Grove e C. F. Schönbein separadamente demonstraram os princípios de uma célula a combustível de hidrogênio.
1889	L. Mond e C. Langer desenvolveram eletrodos porosos, identificaram a intoxicação por monóxido de carbono e geraram hidrogênio a partir do carvão.
1893	F. W. Ostwald descreveu as funções de diferentes componentes e explicou os fundamentos eletroquímicos das células a combustível.
1896	W. W. Jacques construiu a primeira célula combustível com aplicação prática.
1933-1959	F. T. Bacon desenvolveu a tecnologia CCA.
1937-1939	E. Baur e H. Preis desenvolveram a tecnologia CACOS*.
1950	Teflon é usado em células a combustível platina/ácido e carbono/alcalino.
1955-1958	T. Grubb e L. Niedrach desenvolveram a tecnologia CCMTF na General Electric.
1958-1961	G. H. J. Broers e J. A. A. Ketelaar desenvolveram a tecnologia CCCF**.
1960	A NASA utilizou a tecnologia CCA baseada no trabalho de Bacon em seu programa espacial Apollo.
1961	G. V. Elmore e H.A. Tanner experimentam e desenvolvem a tecnologia CCAF***.
1962-1966	A PEMFC desenvolvida pela General Electric é usada no programa espacial Gemini da NASA.
1968	DuPont apresenta Nafion®.
1992	O laboratório Jet Propulsion desenvolve a tecnologia CCED****.
1990 (s)	Extensa pesquisa mundial em todos os tipos de célula a combustível com foco em CCMTFs.
2000 (s)	Comercialização precoce de células a combustível.

* CACOS: Célula a Combustível de Óxido Sólido

** CCCF: Célula a Combustível de Carbonato Fundido

*** CCAF: Célula a Combustível de Ácido Fosfórico

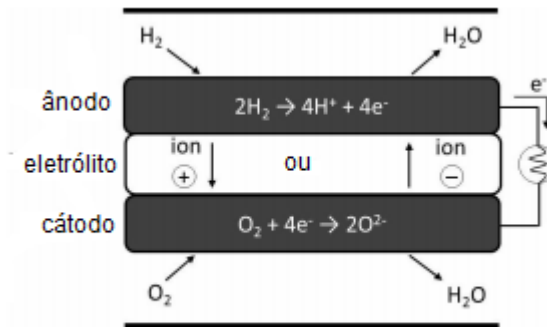
**** CCED: Célula a Combustível de Etanol Direto

Fonte: Sharaf, Orhan, 2014 (1).

3.2 TIPOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

A célula a combustível é um dispositivo que transforma energia química em elétrica e utiliza como principais combustíveis o H_2 , metano, metanol, gás natural e etanol, entre outros. Uma célula simples possui basicamente um eletrólito e eletrodos (ânodo e cátodo) (3), como mostrado na Figura 2.

Figura 2: Esquema geral de operação de uma célula a combustível utilizando H_2 como combustível



Fonte: Tarragó, et al, 2016 (3).

As células a combustível podem diferenciar-se com relação à temperatura em que operam, ao material que a compõe e à espécie transportada pelo eletrólito, se cátions H^+ ou ânions O^{2-} .

A Tabela 2 mostra os tipos de células, suas diferenciações, temperatura de operação e rentabilidade quanto à conversão de energia.

Dentre os tipos de células, suas vantagens e desvantagens, as CaCOS vêm ganhando destaque em pesquisas pelo seu rendimento, que supera o fato de trabalharem nas maiores temperaturas entre todos os tipos de células. Com maiores desenvolvimentos e busca por materiais que trabalhem em temperaturas intermediárias, um dos objetivos do desenvolvimento das CaCOS é o da redução da sua temperatura de trabalho.

Tabela 2: Características dos diferentes tipos de células a combustível

	CCA	CCMTP	CCAF	CCCF	CaCOS
TEMPERATURA DE OPERAÇÃO (°C)	60 – 90	80 – 90	160 – 200	650 – 700	800 – 900
REAÇÃO ANÓDICA	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$
REAÇÃO CATÓDICA	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$
ÍON TRANSPORTADO NO ELETRÓLITO	OH^-	H^+	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}
VANTAGENS	Alta eficiência (83% teórica)	Operação flexível	Maior desenvolvimento tecnológico	Tolerância a CO/CO ₂ ; eletrodos a base de Ni	Alta eficiência (cinética favorável); reforma do combustível pode ser feita na célula
DESVANTAGENS	Sensível a CO ₂ ; gases ultrapuros, sem reforma de combustível	Custo alto da membrana, potência e eficiência baixas; contaminação do catalisador com CO	Controle da porosidade do eletrodo; sensibilidade a CO; eficiência limitada pela corrosão	Problemas de materiais; necessidade da reciclagem de CO ₂ ; interface trifásica de difícil controle	Problemas de materiais; expansão térmica; necessidade de pré reforma.
APLICAÇÕES	Plantas pequenas 5 – 150 kW	Plantas pequenas 5 – 250 kW	Plantas pequenas e médias 50 kW – 11 MW	Plantas pequenas e médias 100 kW – 2 MW	Plantas pequenas 100 kW – 250 Kw

Fonte: Adaptado de AMADO, 2007 (4); WENDT e GÖTZ, 2000 (5).

O uso de materiais não preciosos, a tolerância em trabalhar com hidrocarbonetos sem sofrer envenenamento por CO (monóxido de carbono), a não utilização de líquidos minimizando o processo de corrosão na célula, a estabilidade do eletrólito e a capacidade de empilhamento em série, são grandes atrativos para o estudo e desenvolvimento das mesmas.

3.3 COMPONENTES E MATERIAIS DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

3.3.1 Ânodo

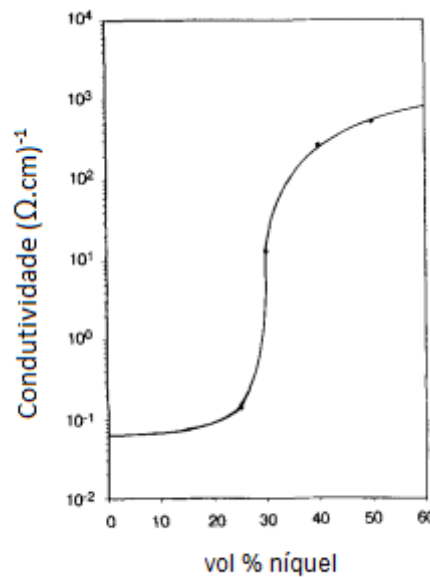
O ânodo de uma célula a combustível é responsável pela interface entre o combustível e o eletrólito. Suas principais funções são: proporcionar reações eletroquímicas catalíticas de oxidação do gás combustível com os íons provenientes do eletrólito, permitir a difusão do gás combustível pelo eletrodo até os sítios reativos de interface entre eletrodo e eletrólito e, o transporte dos elétrons gerados para o interconector (6,7).

Assim como em todas as partes constituintes da célula combustível, o ideal para os materiais utilizados como ânodos é que não tenham grandes diferenças de expansão térmica em relação aos materiais que constituem as outras partes, compatibilidade química e física, que possuam resistência térmica para operar em temperaturas elevadas e alta condutividade eletrônica e iônica (4,6,7).

O ânodo deve ser poroso, cerca de 20 – 40%, para permitir a permeabilização do gás combustível e prover as reações eletroquímicas que ali ocorrerão (4). Os compósitos cerâmica-metal (cermeto) à base de Ni-ZEI (Níquel-Zircônia Estabilizada com Ítria) têm sido os materiais mais comumente utilizados como ânodos na atualidade (4, 8). A atmosfera redutora em que o ânodo trabalha permite a utilização do níquel metálico, como também de metais como cobalto, platina, paládio, rutênio e titânio. O níquel é mais utilizado principalmente pelo menor custo com relação aos demais. Sua expansão térmica é mais alta comparada à ZEI, o que em altas temperaturas podem gerar a sinterização do metal diminuindo a porosidade do eletrodo. Para minimizar estes problemas, têm-se inserido o íon metálico em um esqueleto formado de ZEI porosa. O esqueleto vai impedir a sinterização do metal, diminuir o coeficiente de expansão térmica do ânodo e melhorar a adesão do eletrodo com o eletrólito (4,8,9).

A condutividade elétrica do cermeto Ni-ZEI tem relação direta com a concentração de níquel. Conforme observado na Figura 3, pela teoria da percolação o início de percolação para a condutividade se dá em cerca de 30% em volume de níquel. Abaixo desta porcentagem, a condutividade do cermeto se assemelha ao da ZEI e um pouco acima deste valor, a energia de ativação para a condução é similar à do níquel puro (5,38 kJ/mol) (9).

Figura 3: Condutividade do cermeto Ni-ZEI em função da porcentagem volumétrica de níquel
($T=1000^{\circ}\text{C}$)

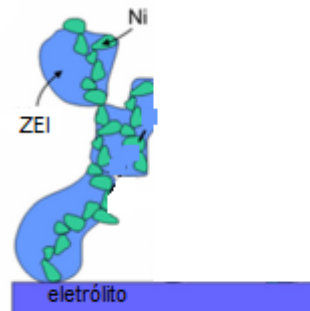


Fonte: Minh, 1993 (9).

O comportamento de percolação visualizado pode ser explicado pela presença de dois mecanismos de condução através do cermeto: um elétrico através da fase do níquel e um iônico através da fase ZEI (9).

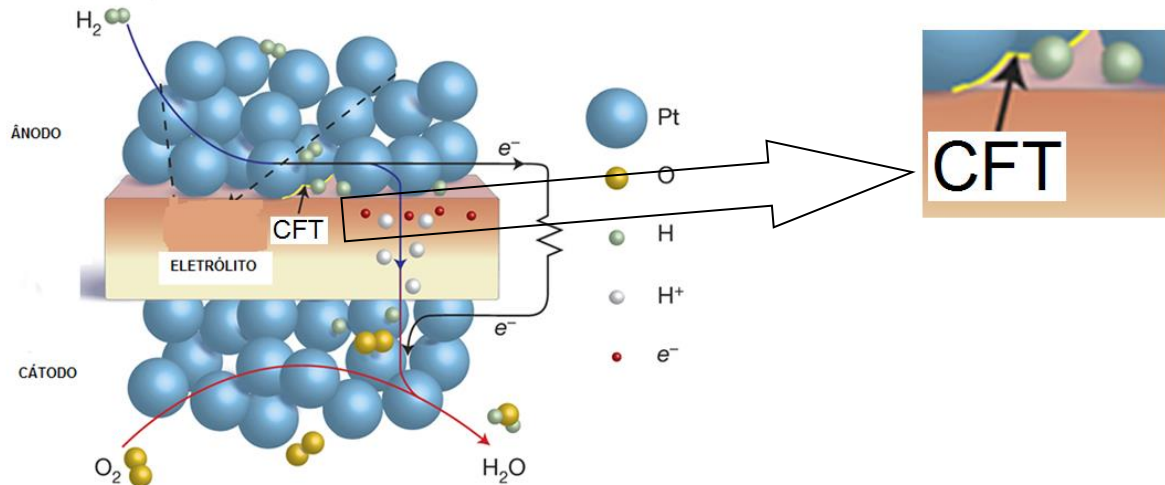
Este comportamento pode ser evidenciado com a formação de um caminho condutor de elétrons que é formado dentro do ânodo com a presença do metal níquel na fase cerâmica. Pouco níquel metálico no compósito, não possibilita a formação de caminhos condutores, enquanto que o excesso de níquel metálico, além de efeitos como diferença de expansão térmica aumentada, diminui os pontos de contornos triplos. O ideal é que se tenham as mesmas quantidade de poros, fase cerâmica e fase metálica pra possibilitar maior eficiência da célula, aumentando os pontos de reação eletroquímica.

A Figura 4 mostra o caminho da fase metálica, representado pelas bolas verdes na fase cerâmica, representado pela parte azul.

Figura 4: Cermeto Ni-ZEI

Fonte: Adaptado de Löfkvist, 2015 (10).

Dada a importância do ânodo no desempenho de uma célula a combustível, é imprescindível entender seu funcionamento em escala microscópica. A reação eletroquímica presente no ânodo só pode ocorrer no contorno de fase tripla (CFT) que é o limite de encontro do eletrólito, fase metálica e poro, como é mostrado na Figura 5.

Figura 5: Contorno de fase tripla (CFT) numa célula a combustível de ânodo de platina Ni-ZEI

Fonte: Adaptado de Zhou, et al, 2016 (11).

Com o processo da inserção do níquel metálico na fase cerâmica, formando um cermeto, têm-se maiores possibilidades de contorno de fase tripla através de todo o ânodo, quando encontram-se metal, cerâmica e poro. É no CFT que ocorrerá a reação eletroquímica no ânodo, formando prótons H^+ e elétrons (Equação 1). Com maiores pontos de CFT, a célula poderá trabalhar de forma mais eficiente.

Caso haja uma quebra na conectividade destas três fases, a reação não ocorrerá, o que prejudica o desempenho da célula. As possíveis falhas são: os íons do eletrólito não poderem atingir o local de reação, as moléculas gasosas do combustível não atingirem o local e os elétrons não poderem ser removidos do local. Esta região em que existe o CFT não se estende mais do que 10 μm do eletrólito para o eletrodo (12).

Como o Ni e a ZEI não formam solução sólida mesmo em altas temperaturas, uma forma simples de fabricar esse cermeto é fazendo a sinterização do NiO com a ZEI e depois reduzir esse composto para a formação do Ni-ZEI poroso, com cerca de 30% em volume de Ni (10). Este valor de cerca de 30% baseia-se na condutividade do cermeto Ni-ZEI em função da porcentagem volumétrica de níquel, como demonstrado no gráfico de percolação da Figura 4.

Outro motivo pelo qual os eletrodos, impreterivelmente, devem ser porosos, cerca de 20 – 40% de porosidade, é para que alcancem uma boa densidade de corrente. Para eletrodos densos, ou sem poros, o valor de densidade de corrente não ultrapassa um dígito em mA/cm^2 , enquanto que nos porosos, devido a área superficial elevada com relação à área da superfície da placa, aumentam de forma significativa os sítios de reação, além do transporte de massa ficar favorável neste tipo de estrutura (4,7).

Os materiais mais amplamente utilizados em ânodos consistem em um níquel metálico em um esqueleto de óxido de zircônio estabilizado com óxido de ítrio. A ZEI serve para inibir a densificação do metal e também proporciona um coeficiente de expansão térmica próximo aos dos outros materiais da célula. Uma propriedade importante que estes materiais devem apresentar é referente a sua estabilidade em ambientes gasosos, além de resistir a ciclos térmicos (9,13,14). Os materiais aqui citados, apresentam tais propriedades.

Para que a célula a combustível trabalhe sem maiores problemas é importante lembrar que os coeficientes de expansão térmica de todos os componentes da célula sejam compatíveis. Um bom exemplo disso se dá quando analisada a condutividade elétrica de um ânodo com 100% em mol de níquel, ela seria excelente, entretanto, seu coeficiente de dilatação térmica seria 50% mais elevado que do eletrólito cerâmico ou cátodo cerâmico. Para resolver tal situação, a mistura de Ni e pó cerâmico fazem esta compensação (14).

A desvantagem para a utilização do cermeto Ni-ZEI é sua tendência em formar aglomerados de níquel após algumas utilizações de combustíveis de hidrocarbonetos. A menos que haja vapor em excesso para garantir a reforma do combustível, o hidrocarboneto vai ser depositado rapidamente, já que o níquel é bom catalisador para o craqueamento do hidrogênio. A composição do ânodo, o tamanho de partículas do pó e o método de preparo são cruciais para garantir alta condutividade eletrônica, ideal condutividade iônica e alta atividade eletroquímica de reações, reforma e mudanças de reações (15).

A reforma de combustível (14) é fortemente endotérmica e, sob baixa temperatura ou baixa potência fica impossibilitada pois, não há como atender a perda de calor da célula e ainda a reforma de hidrocarboneto (16). É comum em CaCOS, o uso de catalisadores que trabalhem com a reforma interna do combustível, sobre algum resíduo de hidrocarboneto buscando evitar a deposição de carbono na célula, que pode levar a redução da durabilidade da mesma (17).

A deposição de carbono devido à pirólise de hidrocarboneto é demonstrada na equação 4 (17).



Algumas das alternativas estudadas para a tendência a deposição do carbono e formação de aglomerados, são: a utilização do cermeto Ni-ZEI com metano em temperaturas relativamente baixas, pois, verificou-se que, a menos que se exceda a temperatura de 750°C, após a dissociação do metano, ele não é depositado; a utilização de Cu metálico junto com o Ni no cermeto, uma vez que o Cu não apresenta-se cataliticamente ativo para a deposição de carbono, mas sozinho, apresenta ponto de fusão relativamente menor, o que indica que a utilização do Cu como um segundo metal junto ao Ni melhoram a atividade catalítica e a estabilidade do ânodo (15).

3.3.2 Eletrólito

Em uma célula a combustível o eletrólito é o componente responsável por transportar íons e separar os eletrodos gasosos. Alguns requisitos são imprescindíveis para o eletrólito como: possuir uma densidade superior a 95% da densidade teórica para impedir a mistura entre o gás oxidante e o combustível; ter alta condutividade iônica e condutividade eletrônica desprezível, já que sua função principal seria de transporte de íons; possuir número de transferência iônica superior à 0,99 sobre uma faixa de temperatura e pressão parcial de oxigênio; compatibilidade química e de expansão térmica com os eletrodos e interconectores (7).

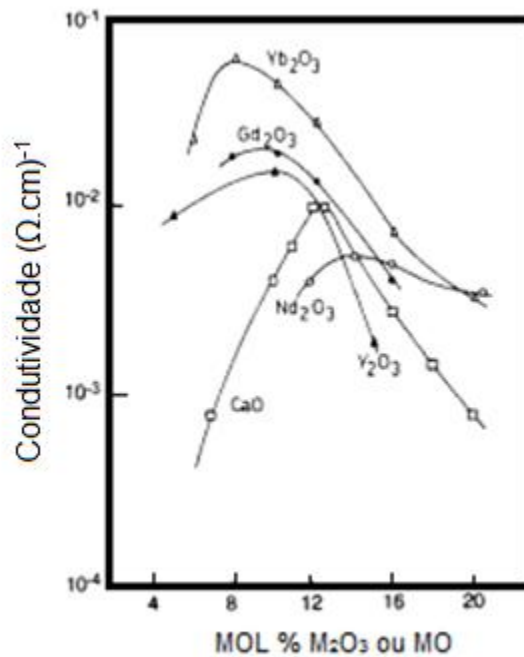
Os eletrólitos mais comumente utilizados são a base de zircônia estabilizada com ítria (ZEY) pois apresentam considerável nível de condutividade iônica, devido aos íons óxidos, além de apresentar estabilidade em atmosfera redutora e oxidante. Além disso, o ZrO_2 apresenta condutividade muito baixa e, puro, não serviria como um bom eletrólito (6, 9). A estabilização com ítria pode ser representada utilizando a notação de Kroger-Vink, como está representada na equação 5.



A condutividade elétrica da zircônia estabilizada depende do dopante que está sendo adicionado à sua rede e de sua concentração. Acredita-se que altas concentrações causam uma diminuição na condutividade devido, principalmente à criação de interação eletrostática e agrupamento de defeitos (9). A Figura 6 mostra esta variação de condutividade com a concentração molar dos dopantes CaO , Y_2O_3 , Nd_2O_3 , Gd_2O_3 e Yb_2O_3 .

Para se atingir o rendimento máximo do eletrólito existe a necessidade do uso de temperaturas bastante elevadas, entre 800 e 1000°C, o que limita muito os materiais utilizados em sua fabricação e encarece os custos de seus componentes (7,9).

Figura 6: Variação da condutividade iônica para a ZrO_2 estabilizada com a concentração de dopante à $807^\circ C$



Fonte: Minh, 1993 (9).

Eletrólitos a base de céria (CeO_2) são uma alternativa que visa diminuir a temperatura de operação da célula, já que, a céria tem uma condutividade superior à das soluções sólidas de zircônia (6). Para a condução do tipo protônica em eletrólitos, têm-se estudado materiais como o cerato de bário ($BaCeO_3$) e o cerato de estrôncio ($SrCeO_3$) por apresentarem alta condutividade protônica em elevadas temperaturas em atmosferas contendo hidrogênio ou vapor d'água (6).

3.3.3 Cátodo

O cátodo, da mesma forma como o recomendado para o ânodo, deve ser poroso e possuir alta condução eletrônica, também deve ser estável em condições oxidantes. É neste componente que ocorre a redução e ionização do gás oxigênio para que este possa atravessar o eletrólito e se combinar com o hidrogênio no ânodo (7,8).

Ocorrendo a redução do oxigênio nesta porção da célula, a reação global que a representa, utilizando-se da notação de Kroger-Vink é:

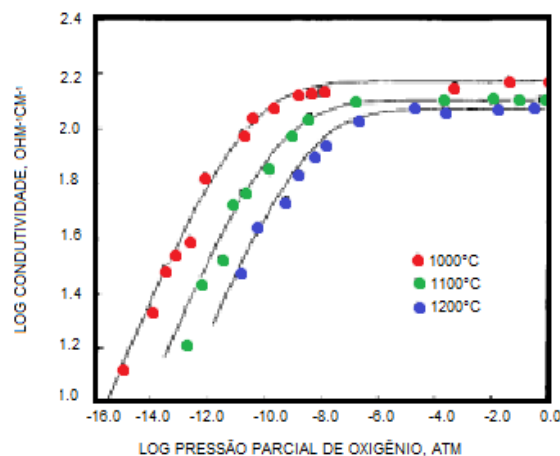


Como esta reação ocorre no contorno de fase tripla e também na interface eletrodo-eletrólito, trata-se de uma etapa limitante, pois interfere na adsorção gasosa do oxigênio no eletrodo ou eletrólito, na difusão do gás oxigênio da atmosfera sobre o eletrodo e eletrólito até o CFT e na transferência de carga através da interface (8).

Materiais baseados na manganita de lantânio (LaMnO_3) são os mais utilizados como cátodos em células a combustível. Podem ser feitas variações com a substituição parcial do sítio A ou B de sua estrutura perovisquita ABO_3 por estrôncio (7,8). A manganita de lantânio apresenta condutividade intrínseca do tipo p e pode sofrer distorções passando de sua estrutura ortorrômbica à temperatura ambiente à romboédrica em cerca de 387°C . Se o estrôncio entrar na rede como uma impureza, substituindo parcialmente um dos sítios, esta condutividade pode ser aumentada e têm sido largamente utilizada por apresentar esta elevação na condutividade em atmosferas oxidantes (8).

Como já discutido, a concentração molar do dopante apresenta influência na condutividade do material pela criação de vacâncias e aumento na mobilidade eletrônica. Fixando um valor do dopante e variando as temperaturas de sinterização, verifica-se o comportamento da condutividade em função da pressão parcial de oxigênio na Figura 7.

Figura 7: Condutividade como função da pressão parcial de oxigênio para $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_x$ em diferentes temperaturas



Fonte: Adaptado de **Journal of the American Ceramic Society**, 1993 (9).

A composição do material, sua estabilidade térmica com relação aos demais componentes da célula, sua microestrutura e valores de condutividade mista são os requisitos que devem ser controlados para a escolha de sua utilização. Como cátodo, materiais baseados no LaMnO_3 são os mais utilizados, porém ainda são necessários melhoramentos com relação, principalmente, à sua microestrutura e interface com o eletrólito (9).

3.3.4 Interconector

Dentre os constituintes da célula, os interconectores têm os materiais mais exigentes pois devem possuir alta condutividade eletrônica, estabilidade em atmosfera redutora e oxidante, ser quimicamente compatível com os eletrodos e eletrólito, bem como ter um coeficiente de expansão próximo aos destes constituintes (4).

Normalmente o valor mínimo para a condutividade elétrica deste material é 1S.cm^{-1} o que é uma ordem de grandeza maior à considerada mínima para a ZEI a 1000°C ($0,1\text{ S.cm}^{-1}$). Uma propriedade importante também é que o interconector seja um bom condutor térmico, esta propriedade possibilitará facilitar a reação endotérmica de reforma conduzindo o calor gerado no cátodo até o ânodo (6).

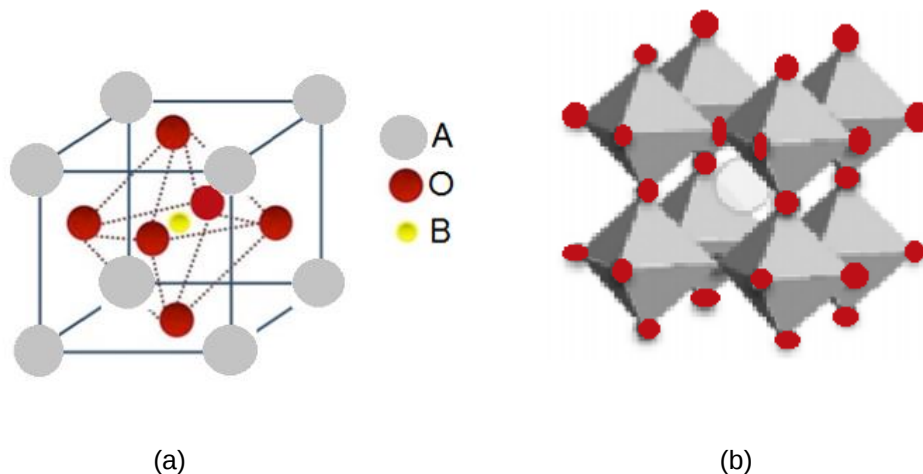
O material mais largamente utilizado têm sido a cromita de lantânio (LaCrO) por apresentar propriedades refratárias (ponto de fusão próximo de 2400°C) e, sendo um condutor do tipo p forma vacâncias catiônicas tornando-a não estequiométrica. Para manter a neutralidade elétrica, criam-se buracos eletrônicos h^* que são os portadores de carga (6,9).

Como uma alternativa de aumentar a condutividade dos interconectores e a compatibilidade de coeficiente de expansão térmica, a dopagem da cromita de lantânio pode ser feita principalmente com Mg, Ca, Sr, Ni, Cu, Fe e Co (8). Um cermeto que vem mostrando bom desempenho em células a combustível com temperaturas de operação inferior a 700°C é o $\text{CrFe/Y}_2\text{O}_3$ (18).

3.4 ESTRUTURA DO COMPÓSITO

Com exceção do selante, todos os outros componentes de uma CaCOS podem ser constituídos de uma cerâmica com estrutura tipo perovisquita (3). A estrutura da perovisquita consiste em um sistema cúbico simples com estequiometria ABO_3 , como é representado na Figura 8. Quem ocupa a posição A são os cátions metálicos de maior raio iônico, na posição B, tem-se o cátion de menor raio iônico e nas faces do cubo, o oxigênio.

Figura 8: Estrutura da perovisquita. (a) célula unitária; (b) estrutura visualizada a partir dos octaedros BO_6



Fonte: A autora.

Como já dito, os materiais de uma CaCOS devem satisfazer alguns requisitos em termos de propriedades eletroquímicas, além de compatibilidade química e física entre os componentes (3).

Altas temperaturas de operação de uma CaCOS trazem como vantagens aumentar a atividade dos eletrodos e a condutividade dos componentes e favorecer a cinética das reações eletroquímicas e troca de gases. Entretanto, visto todas as exigências com relação aos materiais, principalmente no que diz respeito a capacidade de não reagir ou degradar em altas temperaturas, temperaturas menores apresentam como vantagens a diminuição da densificação e estresse térmico, e principalmente, a diversificação dos materiais utilizados em seus componentes. As CaCOS que operam em temperaturas inferiores a 800°C são consideradas CaCOS de temperatura intermediária (3).

Os óxidos do tipo perovisquita podem apresentar condução mista iônica/eletrônica e isso é um grande atrativo para que sejam utilizados em células a combustível (19).

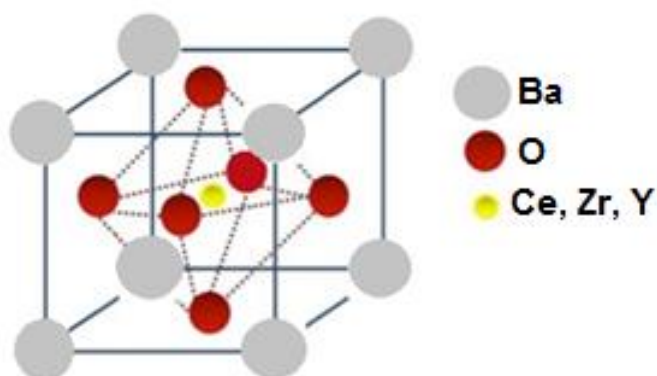
Para células a combustível de condução de íons oxigênio, a zircônia estabilizada com ítria (ZEI), céria dopada com terras raras e estrôncio e magnésio dopando o LaGaO_3 (LSGM) são os mais investigados materiais para eletrólitos. A céria dopada exibe uma significativa condutividade em cerca de 600°C e seu uso como eletrólito se limita a esta temperatura. O LSGM exibe uma maior condutividade que ZEI em altas temperaturas, o que torna mais fácil a obtenção de pós densificados se utilizados materiais de eletrodo adequados (20).

Alguns óxidos perovisquitas como o estrôncio dopado no LaMO_3 (onde $M = \text{Fe, Mn, Co ou Ni}$) exibem altas condutividades eletrônicas ou mistas (eletrônicas e iônicas) em altas temperaturas. O $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$, por exemplo, se apresenta como um bom material para cátodos (20). Como ânodo, o tradicional Ni-cermeto é bastante utilizado, porém apresenta alguns problemas com relação à sua estabilidade redox. Uma das várias alternativas, que vêm aparecendo para uso como ânodo é o $(\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCM) que apresenta boa estabilidade redox quando a ZEI é utilizada como eletrólito (12,20).

Como observado na Figura 8, no óxido perovisquita, cada cátion ocupa sua posição de rede e, dependendo dos tamanhos dos raios que ocupem estas posições, poderão haver distorções na rede, estas modificações interferem diretamente nas propriedades elétricas da perovisquita. Os tipos de condutividade podem ser: iônica de íons oxigênio (O^{2-}); iônica de prótons H^+ (H_i^+); ou eletrônica por buracos eletrônicos ($\text{h}^\bullet$).

3.4.1 Estrutura $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$

A estrutura com a qual se tem trabalhado no decorrer dos estudos do grupo de pesquisa de Engenharia e Ciências de Materiais da UEPG é a chamada BCZY ($\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$). A estrutura é utilizada como fase cerâmica para diferentes partes de uma célula a combustível de óxido sólido. Tratando-se de uma estrutura do tipo perovisquita, a Figura 9 representa os lugares ocupados por cada átomo de sua composição.

Figura 9: Estrutura $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ 

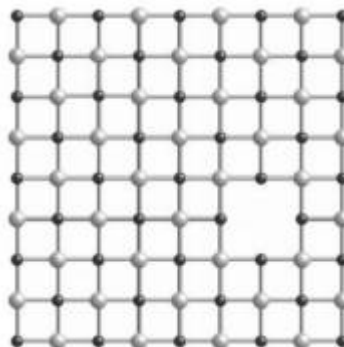
Fonte: A autora.

Os vértices do cubo são ocupados pelo bário, com carga 2+. As faces do cubo, representadas pelas bolas vermelhas serão ocupadas por átomos de oxigênio, carga 2-. O centro do octaedro, representado pela bola amarela será ocupado por diferentes átomos em cada célula unitária respeitando a proporção molar indicada na fórmula pelo cério (0,2 molar), zircônio (0,7 molar) e ítrio (0,1 molar). As diferentes valências dos átomos substituintes do centro do octaedro (Ce= 4+; Zr = 4+ e Y = 3+) irão gerar vacâncias de oxigênio na estrutura permitindo a condução de íons pelo material.

Com a dopagem feita utilizando um cátion de menor valência ocupando o sítio B, há a criação de vacância de oxigênio para manter a neutralidade eletrônica da estrutura (21). Os defeitos formados podem ser do tipo Frenkel ou Schottky. O defeito tipo Frenkel ocorre quando átomos ou íons deixam seu sítio normal para se alocarem no interstício, formando uma vacância. A Figura 10 mostra o defeito tipo Schottky, onde vacância de oxigênio é formada para equilibrar a vacância catiônica. Este é o caso mais comum de não estequiometria, as vacâncias de oxigênio possibilitam a mobilidade de íons dentro da rede cristalina, o que é fundamental para a CaCOS (22).

Na Figura 10, os círculos brancos representam o oxigênio e círculos pretos cátions de valência 4+ e 3+. O espaço vazio é a vacância de oxigênio.

Figura 10: Esquema representativo de uma rede cristalina de perovisquita com defeito Schottky tipo vacância de oxigênio.



Fonte: **Silva**, 2016 (23).

A composição formada por cerato de bário, zirconato de bário e ítria indica a busca por um material bom condutor protônico e com estabilidade química e mecânica. O zirconato de bário, comparado ao cerato de bário, apresenta melhor estabilidade química e mecânica, porém, menor valor de condutividade protônica (24). A dopagem com ítrio, como já mencionado, vai contribuir na condutividade protônica com a criação de vacâncias.

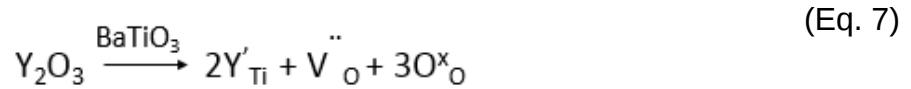
Uma grande vantagem dos condutores protônicos em relação aos condutores aniônicos está na possibilidade da redução da temperatura e do tempo de síntese, acarretando na diminuição de temperatura de operação da célula (25). A redução da temperatura de trabalho possibilita uma redução de custo da célula, pois amplia o uso de materiais de menor custo para a fabricação do dispositivo.

3.4.2 Condutividade protônica na perovisquita

A estrutura ideal da perovisquita não é capaz de conduzir íons óxidos, então esta difusão de íons se deve às imperfeições da estrutura, proporcionada principalmente pela inserção de impurezas. A concentração destes defeitos não depende da temperatura e pressão, mas sim à sua não-estequiometria. A temperatura, no entanto, causa um aumento do fluxo de oxigênio devido à difusão volumétrica ou à troca cinética na superfície (19).

Os condutores protônicos de alta temperatura (CPATs) têm sido largamente estudados pelas suas potenciais aplicações em células a combustível de estado sólido, e para sensores e eletrolisadores de vapor. Nas perovisquitas, o íon A é

bivalente (2+) e B tetravalente (4+). Então, para introduzir defeitos, são introduzidos dopantes de valência menor no sítio B, o que acaba produzindo o $AB_{1-x}D_xO_{3-\delta}$ (o símbolo δ representa vacâncias de oxigênio) (19,26). Estes elementos estão carregados negativamente e são compensados pela introdução de vacâncias de oxigênio ($V_O^{\bullet\bullet}$). Como exemplo, pode-se citar a dopagem da perovisquita $BaTiO_3$ com ítria segundo a equação 7:



A equação 7 mostra que com a diferença de valência do Ti em rede (4+) que é substituído pelo Y (3+) há a formação de uma carga negativa que é balanceada com a criação de uma vacância de oxigênio. A formação deste defeito permite o transporte de íons pelo material.

Em atmosfera úmida, prótons são formados nestes óxidos de acordo com os seguintes equilíbrios de defeitos (26):



$$K_3 = K_1 K_2 \quad (11)$$

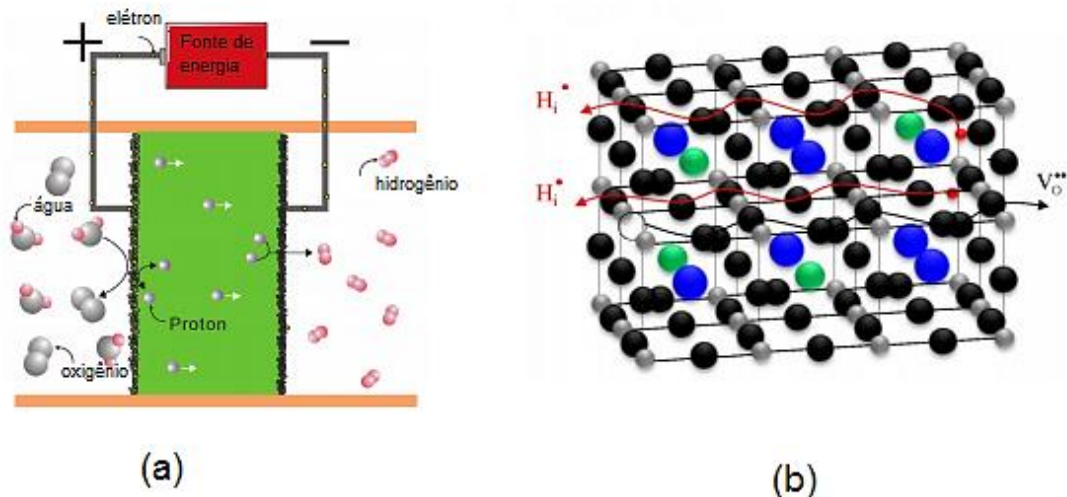
Onde $V_O^{\bullet\bullet}$ representa a vacância de oxigênio, O_O^x o oxigênio na rede, $H^\bullet$ próton e $h^\bullet$ o buraco eletrônico, segundo a notação Kroger-Vink. O K_n refere-se à constante de equilíbrio.

Quando em alta temperatura e em vapor de água, as vacâncias podem ser substituídas por íons hidróxido formando defeitos protônicos de acordo com as equações 12 e 13 (27,28):



Os prótons vão saltar de um oxigênio para outro adjacente e assim por diante, conduzindo estes íons, tornando o material um condutor protônico, como pode-se visualizar na Figura 11.

Figura 11: (a) Condução protônica num óxido sólido; (b) difusão do próton numa estrutura perovisquita



Fonte: Matsumoto, et al, 2012 (29).

Os exemplos de CPATs mais estudados são SrCeO_3 , BaCeO_3 e SrZrO_3 dopados com Y^{3+} e Yb^{3+} .

As modificações na estequiometria do cerato de bário, por exemplo, podem otimizar as propriedades funcionais desse material. Tendo conhecimento da estrutura de defeitos gerados pela inserção de dopantes, é possível prever características elétricas, magnéticas, térmicas, mecânicas, etc destes materiais. Além das características internas, a pressão de gás e temperatura também são fatores externos que interferem nestas propriedades (30).

Um dos meios de se calcular estas alterações ocorridas pela dopagem do material é por meio do método de Brouwer que mede a concentração e as mudanças que podem ser causadas por diversos fatores (7).

Em condutores protônicos do tipo perovisquita ABO_3 (A= Ca, Sr, Ba; B= Ce, Zr) de alta temperatura, a condutividade ocorre por meio de inserção de impurezas receptoras, levando ao aparecimento de vacâncias de oxigênio. As equações

escritas por meio de notação Kroger Vink demonstram o processo para o cerato de bário dopado com elemento trivalente (31):



Além das vacâncias de oxigênio no sistema $BaCe_{1-x}R_xO_{3-\delta}$, ainda encontram-se os seguintes defeitos e os átomos em sua posição de rede: O_O^x , Ba_{Ba}^x e Ce_{Ce}^x ; $V_O^{\circ\circ}$, V_{Ba}'' , V_{Ce}''' que são as vacâncias dos substituintes; R'_{Ce} é um íon de impureza na subrede do cátion (subrede do Ce); e' são os elétrons; h° são os buracos eletrônicos (32,33). A condição de neutralidade para o sistema $BaCe_{1-x}R_xO_{3-\delta}$ pode ser escrita:

$$2[V''_{Ba}] + 4[V''''_{Ce}] + [R'_{Ce}] + n = 2[V^{\circ\circ}_O] + [OH_O^\circ]/p \quad (15)$$

Na equação (15) n é concentração de elétrons e p dos buracos eletrônicos.

Em alguns sistemas com estruturas tipo perovisquita, inclusive naqueles com base em cerato de bário, em altas temperaturas e em atmosfera de hidrogênio, defeitos protônicos podem aparecer. A reação mais comum que provoca este aparecimento da condutividade de prótons pode ser descrita desta maneira:



Lembrando que o OH_O° é o próton localizado no íon oxigênio.

As relações de concentração dos principais defeitos obtêm-se quando é levado em consideração os fatores internos e externos. Para tanto, a tarefa pode ser simplificada levando em consideração que as concentrações de V_{Ba}'' e V_{Ce}''' são desprezíveis, então a equação de eletroneutralidade pode ser escrita assim:

$$[R'_{Ce}] + n = 2[V_O^{\circ\circ}] + [OH_O^\circ] + p \quad (17)$$

Os buracos eletrônicos para materiais a base de $BaCeO_3$ surgem como resultado da interação das vacâncias de oxigênio com o gás oxigênio:



Levando em conta as equações (17) e (18) e escrevendo suas constantes de equilíbrio de troca de água (K_W) e oxigênio (K_h), tem-se:

$$\frac{[OH_o^\circ]^2}{[V_o^{\circ\circ}]pH_2O} = K_W \quad (19)$$

$$\frac{p^2}{[V_o^{\circ\circ}](pO_2)^{1/2}} = K_h \quad (20)$$

Assumindo que a dependência funcional da concentração de defeitos do oxigênio, da pressão parcial de vapor de água e a concentração de impurezas receptoras podem ser assumidas como desprezíveis analiticamente assim como as cargas eletrônicas no cerato de bário, a equação (21) fica da seguinte maneira:

$$[R'_{ce}] = 2[V_o^{\circ\circ}] + [OH_o^\circ] \quad (21)$$

Para atmosfera seca a equação (22) de neutralidade elétrica segue assim:

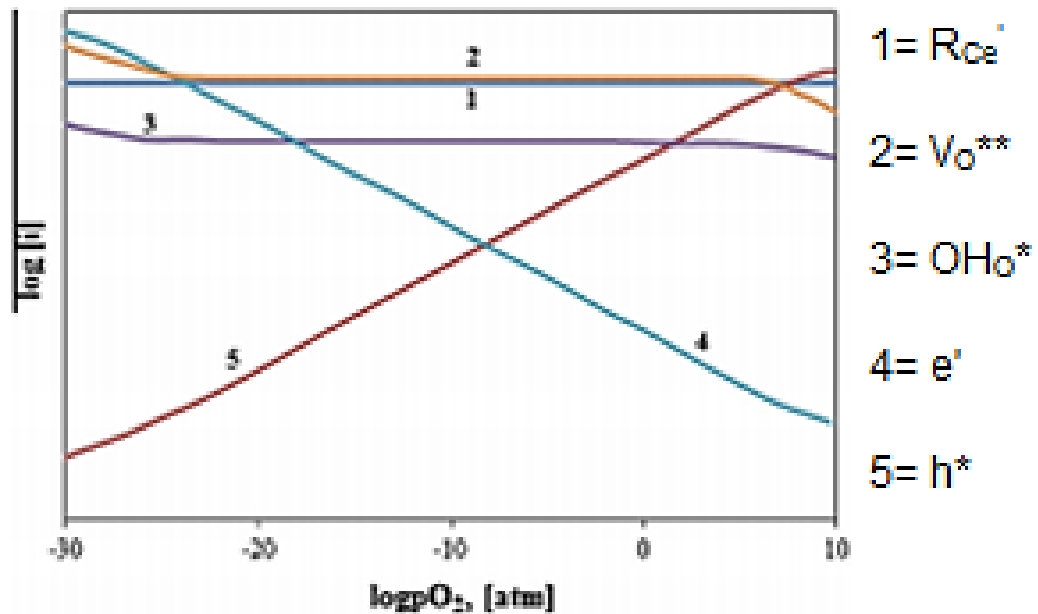
$$[R'_{ce}] = 2[V_o^{\circ\circ}] + p \quad (22)$$

A presença destes defeitos carregados no material provoca condutividade quando sob aplicação de potencial. A sua condutividade total é dada pela equação (23):

$$\sigma = \sum_i \sigma_i \quad (23)$$

σ_i é a condutividade parcial de uma partícula i carregada. Para materiais como o cerato de bário, os prótons são os principais carregadores de carga, seguido da vacâncias de oxigênio e defeitos eletrônicos. A concentração destes defeitos podem estar relacionados com a condutividade parcial como mostra a Figura 12:

Figura 12: Dependência dos principais defeitos de perovisquitas com condução protônica em pO_2 em valor fixo para pH_2O .



Fonte: Adaptado de Song, et al, 2002 e Bonanos, Poulsen, 1998 (32,34).

As equações 24-27 mostram as condutividades de cada tipo de defeito com relação ao seu volume molar, o que depende também da mobilidade das partículas e do Número de Avogadro.

$$\sigma_{OH} = e \cdot \mu_{OH} \cdot Na \cdot [OH^{\circ}_O]/V_M \quad (24)$$

$$\sigma_O = 2e \cdot \mu_O \cdot Na \cdot [V^{\circ}_O]/V_M \quad (25)$$

$$\sigma_h = e \cdot \mu_h \cdot Na \cdot p/V_M \quad (26)$$

$$\sigma_e = e \cdot \mu_e \cdot Na \cdot n/V_M \quad (27)$$

Onde e é a carga de elétrons, μ_i é a mobilidade de partículas, Na é o número de Avogadro e V_M é o volume molar.

3.4.3 Condutividade eletrônica na perovisquita

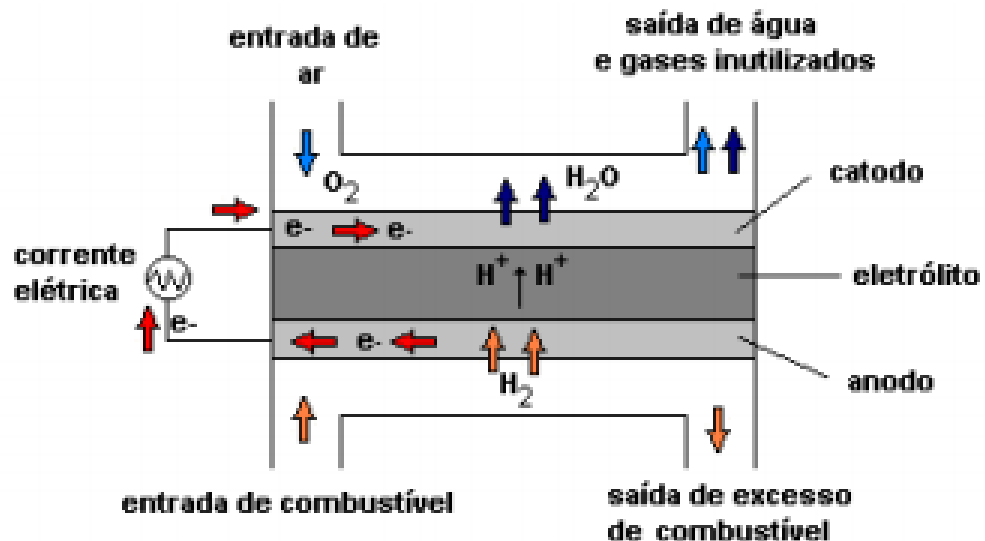
Tratando-se dos eletrodos da célula a combustível, a condução de elétrons é imprescindível, já que no ânodo, o combustível (H_2) oxida-se formando prótons e elétrons (35).



Estes elétrons devem ser transportados pelo ânodo até um circuito externo para a geração de energia e, posteriormente, tais elétrons entram em contato com o oxigênio presente no cátodo (35). Este transporte de elétrons pode ser observado na Figura 13.



Figura 13: Esquema do funcionamento de uma célula a combustível de condução protônica



Fonte: Gusso, 2008 (36).

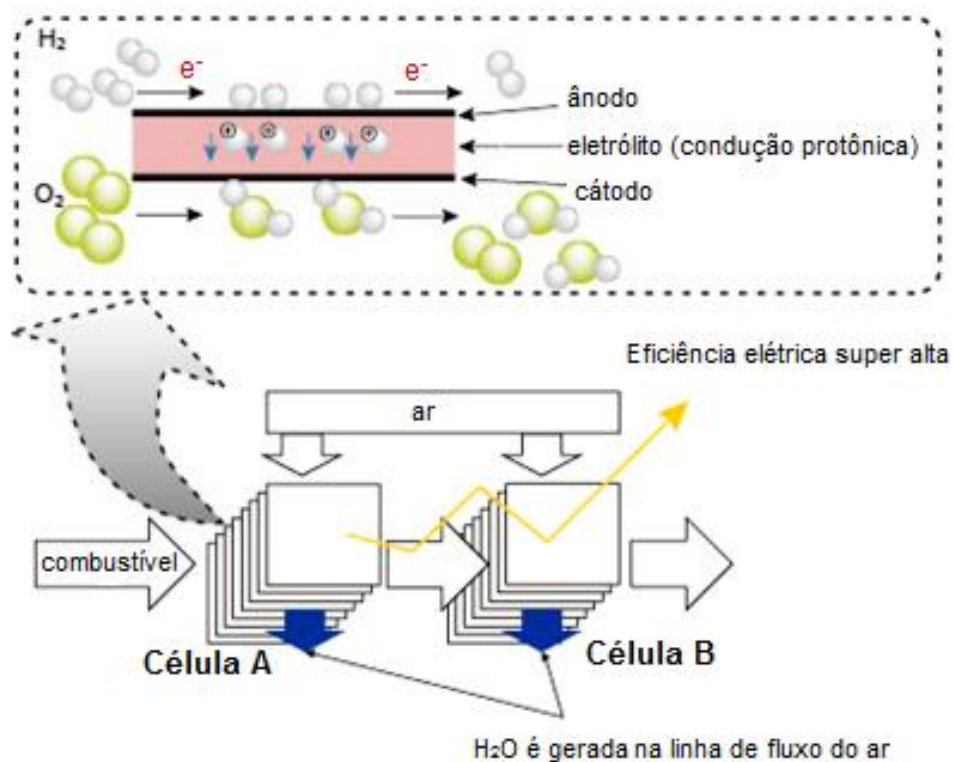
Tanto no cátodo quanto no ânodo, a migração destes elétrons se devem aos buracos eletrônicos.

3.4.4 Tipos de condução mista

Como as células a combustível de óxido sólido diferem-se entre si pelo tipo de condução no eletrólito, isto também influencia o trabalho do ânodo, podendo haver a condutividade anódica mista conduzindo íons prótons e elétrons, e a condutividade anódica mista que conduz íons oxigênio (-2) e elétrons.

Na Figura 14, observa-se que no ânodo, têm-se o transporte de elétrons e, ao mesmo tempo, o transporte de cátions H^+ . Como se trata de uma célula a combustível de condução protônica, os prótons vindos do combustível H_2 atravessam o eletrólito chegando no ânodo onde há a formação de água. A água neste tipo de célula, sendo gerada no cátodo, não dilui o combustível, o que faz com que a sua eficiência elétrica seja bastante elevada.

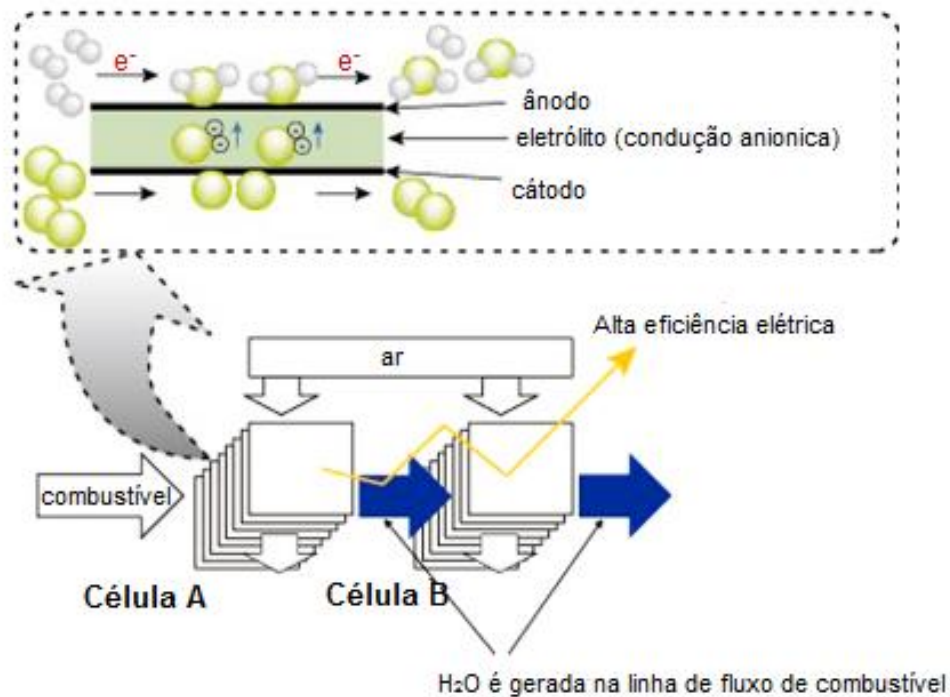
Figura 14: Esquema de uma CaCOS de condução protônica



Fonte: Adaptado de Matsuzaki, et al, 2015 (37).

Na Figura 15 é possível observar que as partículas presentes no ânodo são, agora, O^{2-} e elétrons, devido à condução desta célula ser do tipo aniônica.

Figura 15: Esquema de uma CaCOS de condução aniônica

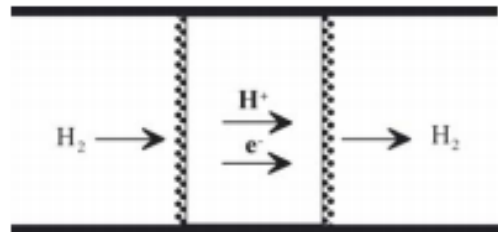


Fonte: Adaptado de Matsuzaki, et al, 2015 (37).

Como na Figura 15 visualiza-se a produção de água no ânodo, sua eficiência reduz, pois acaba por diluir o combustível. Nesta célula, verifica-se a presença de íons O^{2-} e elétrons sendo transportados pelo ânodo, portanto, apresenta um tipo de condução mista diferente da célula a combustível de condução protônica.

Para que ocorram ambos os tipos de condução mista, uma membrana capaz de permitir a permeação destas partículas deve ser utilizada. O princípio esquemático da membrana permeável ao hidrogênio está representado na Figura 16. Nenhuma fonte de energia elétrica externa é necessária, de modo que os eletrodos e o circuito elétrico externo são excluídos e um simples separador de hidrogênio pode ser construído. Esta membrana usa o gradiente de potencial do próprio hidrogênio como a força motriz para que o transporte de hidrogênio ocorra (26).

Figura 16: Permeação de hidrogênio via membrana condutora mista eletrônica-protônica

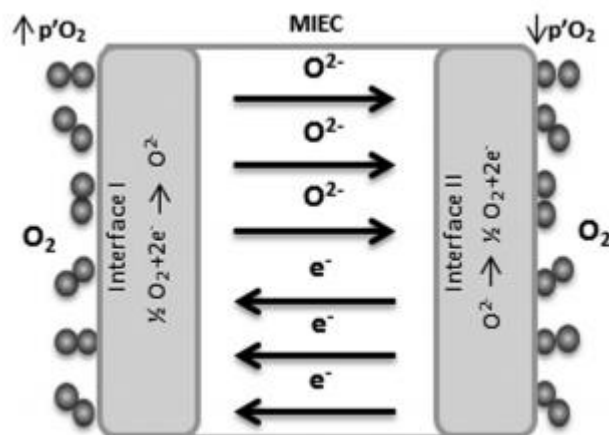


Fonte: Matsumoto, et al, 2006 (26).

As membranas que transportam íons oxigênio o fazem de uma região com maior pressão parcial de O_2 para outra de menor pressão parcial, como mostra a Figura 17. Este transporte ocorre tipicamente por cinco etapas:

- Transferência de massa de O_2 gasoso da corrente de gás para a superfície da membrana;
- Adsorção de moléculas de O_2 seguida de dissociação em íons e incorporação no corpo da membrana;
- Transporte de íons oxigênio através da membrana;
- Associação de íons oxigênio seguida de dessorção de moléculas de oxigênio;
- Transferência de massa de O_2 da superfície da membrana para a corrente de gás (19).

Figura 17: Transporte de oxigênio através de uma membrana de condução mista eletrônica-aniônica



Fonte: Garcia, et al, 2014 (19).

3.5 BCZY-NiO

Na última década, as pesquisas acerca de materiais e composições para utilização como ânodo de células a combustível de óxido sólido vêm apresentando diferentes técnicas de preparação destes pós, bem como a formação da segunda fase metálica com níquel em diferentes proporções. Em diferentes estudos, pode-se notar melhoras em diferentes aspectos de cada ânodo fabricado.

HE (38) produziram pós cerâmicos de composição $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ para o eletrólito e eletrodos de uma célula a combustível, e para o ânodo, foi misturado NiO em uma relação 65:35 (NiO/BCZY). Para a obtenção do BCZY, nitratos de Ba, Ce, Zr e Y foram misturados com uma solução de EDTA e ácido cítrico nas proporções 1: 2,4: 2,4. A sinterização ocorreu a 1100°C por 2 horas. A célula a combustível com estrutura $\text{NiBCZY} \parallel \text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} \parallel \text{SSC-BCZY}$ (ânodo $\parallel$ eletrólito $\parallel$ cátodo) a 700°C com 50% de H_2O (vapor) e H_2 introduzidos no cátodo e no ânodo, respectivamente, gera corrente de carga de 251mAcm^{-2} a 0,7V e a densidade máxima da célula atinge 234mWcm^{-2} a 0,48V.

ZHU (39) sintetizaram membranas assimétricas de metal-cerâmica $\text{Ni-Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ que consistiram em um substrato poroso preparado com sucesso e desenvolvido como membrana de permeação de hidrogênio (ânodo) pela primeira vez através de um método que combinou a técnica de co-prensagem e o processo de sinterização de duas etapas. Os pós NiO e BCZY foram misturados com 25% em massa de amido solúvel, usando moagem com bolas de zircônia estabilizada em etanol por 24 horas, seguido de secagem a 100°C durante 5 horas. Depois da prensagem, os discos verdes obtidos foram calcinados em ar ambiente a 600°C durante 3h para remover o amido solúvel e formar substratos porosos. Subsequentemente, foram sinterizados a 1400°C durante 10 horas em H_2/Ar a 5%, acompanhando a redução de NiO em metal Ni e formação de membranas de Ni-BZCY. Os resultados indicaram que a membrana assimétrica exibiu um fluxo de permeação de hidrogênio elevado e utilizando 80% H_2/N_2 (com 3% de H_2O) como gás de alimentação e argônio seco de alta pureza como gás de varrimento, obteve-se um fluxo máximo de $2,4 \times 10^{-7} \text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ a 900°C , exibindo a predominância de estruturas assimétricas.

YOO (40) fabricaram células individuais com suporte de ânodo de alto desempenho, compreendendo BSCF $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta})$ -BCZY

($\text{Ba}_{0,98}\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,2}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$) || BCZY || NiO-BCZY por pulverização com pó úmido e co-combustão para deposição de eletrólitos de película fina de 10-15 μm em discos de ânodo NiO-BCZY pré-sinterizados. Os substratos de NiO-BCZY porosos foram fabricados por métodos de prensagem e sinterização em pó convencionais. A mistura de 60% em massa de NiO e 40% do pó BCZY foi triturada em moinho de bolas de zircônia durante 2h em etanol e depois seca a 85°C. A mistura seca foi peneirada e misturada com 3-10% em massa de grafite para ajustar a retração de sinterização e depois conformado por prensagem sob 40MPa com 20mm de diâmetro e 0,8mm de espessura. As pastilhas prensadas de NiO-BCZY foram pré-sinterizadas em ar a 700°C durante 2h. A densidade de potência máxima de 493mWcm⁻² foi obtida a 600°C e 0,7V sob ar como gás oxidante e úmido a 75% H₂ em N₂ (2,76% H₂O) como gás combustível a uma vazão de gás de 100mL.min⁻¹. O desempenho de célula foi estável durante mais de 600 horas a 600°C sob as condições de umidade citadas.

LEE (41) examinaram os efeitos de uma camada funcional anódica (CFA) de gradiente contínuo sobre o desempenho de uma célula a combustível de condução protônica com a base $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,35}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY). As matérias-primas foram dissolvidas em água destilada para preparar um precursor polimérico com ácido cítrico e etilenoglicol como um agente quelante e um agente de polimerização. A solução foi ajustada a pH 7 com hidróxido de amônio (NH₄OH). Na sequência, a solução foi polimerizada a 150°C durante 24h e depois calcinada a 1200°C durante 2h para se obter um pó BCZY branco. Para preparar o substrato de ânodo, os pós da mistura de NiO e o BCZY sintetizado foram triturados com bolas na proporção em peso de 6: 4 (NiO/BCZY) com 7% em massa de negro de fumo formador de poros. O gradiente CFA composto de NiO e BCZY foi obtido pela técnica de deposição por pulverização de suspensão eletrostática com um estágio de rotação. A densidade de potência da célula com o gradiente CFA exibiu 521mW/cm² a 700°C, que era maior em 48% e 16% em comparação com células únicas sem a CFA e com a CFA homogênea. Além disso, os espectros de impedância mostraram que ambas as resistências ôhmicas e de polarização sob tensão de circuito aberto (CA) a 700°C diminuíram de 0,3218 e 0,3462 para 0,2168 e 0,2203 Ωcm^2 . Este aumento de desempenho é atribuído principalmente à microestrutura modificada da CFA que tem uma interface de gradiente contínuo para reduzir eficazmente uma incompatibilidade entre o eletrólito e o ânodo.

BAE (42) utilizaram um ânodo de camada funcional (CFA) consistindo em $\text{Ni-BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.35}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY) , em uma proporção NiO/BCZY igual a 4/6 e adição de 7% em massa de negro de fumo para a formação de poros. Aumentou-se o BCZY na direção da interface entre o eletrólito e o ânodo para alto desempenho da célula a combustível. Identificou-se que as CFAs homogêneas convencionais não conseguem acomodar de forma estável uma película fina de eletrólito BCZY. Em contraste, um eletrólito denso de $2\mu\text{m}$ de espessura BCZY foi depositado com sucesso no gradiente CFA mostrando melhor adesão. Uma célula de combustível contendo este eletrólito fino mostrou uma boa densidade de potência de pico máxima de 635mWcm^{-2} a 600°C , com uma tensão de operação de mais de 1V. A análise de impedância confirmou que a minimização da espessura do eletrólito é essencial para alcançar uma saída de alta potência, sugerindo que a estrutura do ânodo é importante para acomodar de forma estável eletrólitos finos.

Nos dois últimos trabalhos citados foi utilizado camada funcional anódica, com processos semelhantes, porém, proporções NiO/BCZY opostas (6/4 e 4/6). Nos resultados de densidade de potência máxima, o trabalho de BAE (41) que utilizou a proporção 4/6 de NiO/BCZY mostrou um pico maior (635mW/cm^2) em uma temperatura menor (diferença de 100°C), comparada à outra proporção. Sabe-se que muitos fatores podem influenciar nesse parâmetro, entretanto, analisando estas proporções apenas, acredita-se que, com a inserção de valores muito maiores de 30% em massa de níquel, haja a redução de pontos de contorno triplo, onde ocorrem as reações eletroquímicas, desta forma, reduzindo a eficiência da célula.

A Tabela 3 resume os autores, a composição e as proporções apresentadas na revisão de literatura:

Tabela 3: Resumo de autores, composições e proporções dos trabalhos da revisão de literatura

AUTORES	COMPOSIÇÃO	PROPORÇÃO BCZY/NiO
HE (2010)	$\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	35/65
ZHU (2011)	$\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$	
YOO (2013)	$\text{Ba}_{0.98}\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	40/60
LEE (2014)	$\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.35}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$	40/60
BAE (2016)	$\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.35}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$	60/40

Fonte: A autora.

Nota-se que nenhuma das composições possui formulação igual a do composto em estudo e as proporções em massa variam de forma semelhante à variação proposta. Nos trabalhos anteriores do grupo, o BCZY271 já vem sendo sintetizado e também há testes com outras fases para compor diferentes partes da célula a combustível. OUBA (43) obteve a fase BCZY271 pelo método Pechini modificado e utilizou adição de 4% mol de ZnO para promover a densificação do material a temperatura de sinterização de 1300°C. A utilização do BCZY271 neste caso foi para eletrólito.

KABBAS JR (44) obteve a fase BCZY271 com sinterização a 1400°C e misturou com a fase $\text{LaCr}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ (LNC) nas relações em peso de 25/75, 50/50 e 75/25 de BCZY/LNC. A aplicação para tal compósito era como cátodo de célula a combustível. O compósito na proporção 50/50 apresentou percolação tanto da fase BCZY, quanto da fase LNC, demonstrando possuir condutividade mista protônica-eletrônica, desejável para a aplicação proposta.

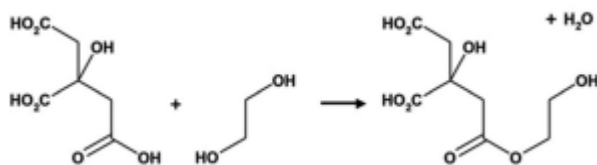
3.6 MÉTODO PECHINI

Proposto em 1967, o método Pechini vem como uma técnica de deposição dielétrica em filmes de titanatos e niobatos na produção de capacitores. Mais tarde, o processo foi customizado em laboratórios de síntese utilizando a dispersão de óxidos. O método se baseia em reunir íons positivos dos óxidos metálicos controladamente em uma solução num gel polimérico, posteriormente remover esse gel, resultando num precursor de óxido de forma bastante homogênea (45).

A chave da reação no método Pechini é a transesterificação entre o citrato e o etileno glicol (Figura 18). O que forma o precursor contendo citrato-metal é a dissolução dos sais (que darão origem aos óxidos metálicos) em água deionizada com ácido cítrico e etileno glicol. Para eliminar a parte orgânica, o material é levado ao forno dando origem ao pó cerâmico (45,46).

Uma das mais importantes características deste método é o fato de poder obter de forma homogênea dois ou mais íons metálicos na solução (47).

Figura 18: Reação de transesterificação entre ácido cítrico e etileno glicol.



Fonte: **Materials Horizons**, 2016 (47).

Outra etapa influente no processo é o controle do pH, valores de pH baixos resultam na protonação de citrato, enquanto valores elevados precipitam hidróxidos metálicos. Portanto o controle de pH controla também a homogeneidade do gel e o tamanho das partículas no produto final (47).

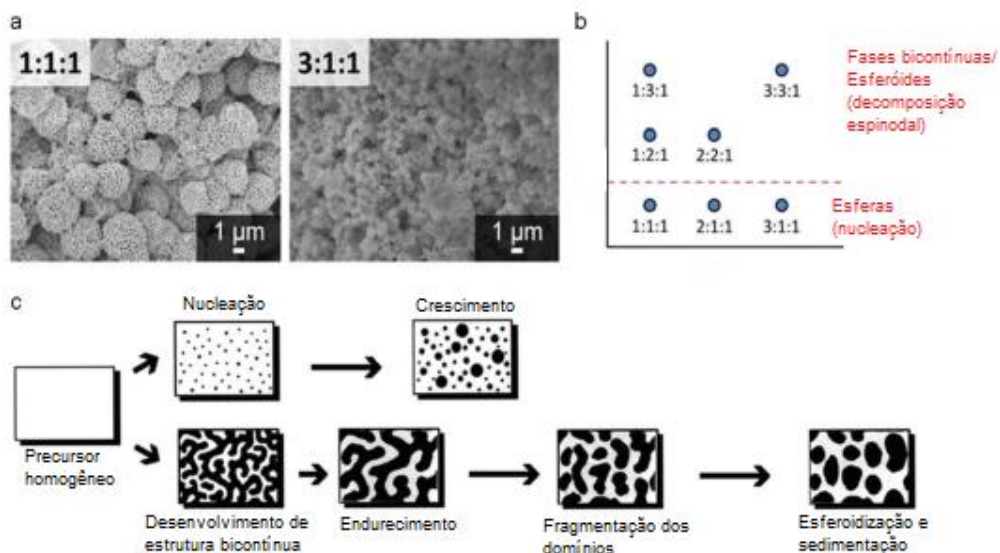
Além de formar pós cerâmicos cristalinos, pelo método Pechini é possível formar espuma através da liberação de óxidos nitrosos durante a reação, como em sínteses de combustão, além da capacidade de criar películas finas com diversas aplicações, por exemplo, em monitores (30).

O método Pechini pode ser modificado alterando proporções e incluindo ou substituindo algum reagente. Isso tem acontecido com o intuito de modificar algumas propriedades de acordo com o que se espera do material sintetizado.

Uma das substituições que tem apresentado bastante utilização pelos pesquisadores é a substituição do ácido cítrico pelo EDTA (ácido etileno-diaminotetraacético). Na síntese do supercondutor YBCO ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$) utilizando EDTA há a formação de uma fase pura do produto, limitando a formação indesejada de carbonato de bário. Esta proposta foi feita devido ao início de decomposição térmica do EDTA ser tardio e a solução se mantém homogênea por mais tempo durante o aquecimento (30).

Para visualizar a diferença da formação de partículas com a alteração da relação estequiométrica do etileno glicol, ácido cítrico e total de íons metálicos em solução e seus efeitos na estrutura, observa-se a Figura 19:

Figura 19: (a) Imagens do MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) preparadas com diferentes razões de EG : AC : IMT (etileno glicol, ácido cítrico e íons metálicos totais); (b) esquema mostrando a relação EG : AC : IMT afetando a estrutura; (c) esquema de nucleação e mecanismos de decomposição espinodal.



Fonte: **Materials Horizons**, 2016 (47).

Para a presente pesquisa, o método mostra-se indicado para a síntese do composto $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ por meio da dissolução de sais de metálicos, utilizando ácido cítrico como agente quelante e etileno glicol como polimerizante.

3. 7 MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

A espectroscopia de impedância (EI) é um método poderoso para caracterizar muitas propriedades elétricas dos materiais e suas interfaces com eletrodos condutores elétricos. A técnica normalmente é realizada aplicando-se um estímulo elétrico a dois eletrodos idênticos que são colocados nas faces da amostra, uma corrente ou tensão é então observada como resposta a esse estímulo (48).

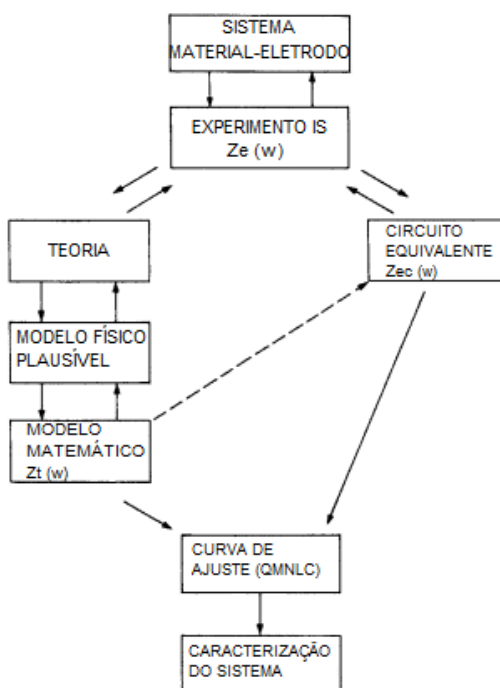
A EI é uma excelente técnica para sistemas que não se alteram com o tempo, ao menos naquele em que se está fazendo a medida. Quando a célula é eletricamente estimulada, ocorrem diversos processos microscópicos, os quais podem apresentar uma não-linearidade nas respostas obtidas, principalmente com relação à interface amostra-eletrodo. Para tentar minimizar essa discrepância, sinais de pequenas amplitudes, como $\Delta E = 5 \text{ mV}$, são utilizados (48,49).

Embora a aplicação de sinais de baixa amplitude facilitem a linearização das respostas, em sistemas mais complexos, os estímulos mais utilizados são de tensão alternada do tipo senoidal. Com os equipamentos mais utilizados atualmente, as medidas são feitas numa faixa de frequência entre 10 μHz a 32 MHz (11-13).

Qualquer propriedade intrínseca ou estímulo externo que influencie a condutividade de um sistema de eletrodo-material, pode ser estudada por EI. Os parâmetros derivados de um espectro de EI se dividem de tais formas: a) pertinentes ao próprio material, como condutividade, constante dielétrica, mobilidade de massa, concentrações de equilíbrio de cargas e recombinação de massa; b) que dizem respeito à interface eletrodo-material, como taxas de adsorção-reação, capacitância da região de interface e coeficiente de difusão de espécies neutras no eletrodo (48,50).

A Figura 20 traz um diagrama que representa uma caracterização geral utilizando EI.

Figura 20: Diagrama de caracterização de um sistema de material-eletrodo



Fonte: Adaptado de **Impedance Spectroscopy**, 2005 (48).

Os dados de impedância obtidos experimentalmente podem ser tratados teoricamente em um modelo matemático $Z_t(\omega)$ baseado em um modelo físico plausível ou em um circuito equivalente empírico. Em ambos os casos de tratamentos, os parâmetros podem ser comparados com a impedância teórica $Z_t(\omega)$ ou com o circuito equivalente predito $Z_{ec}(\omega)$. Esse ajuste é feito pelo método QMNL (quadrados mínimos não lineares complexos) (48).

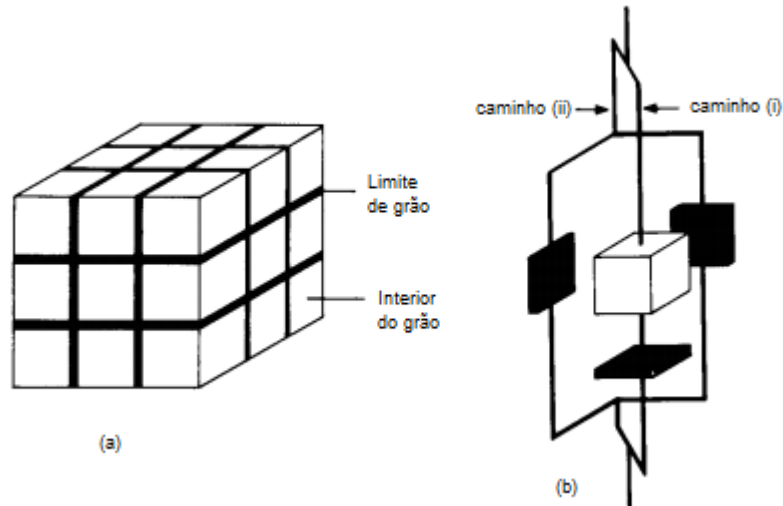
Um aspecto bastante relevante que deve ser entendido sobre a EI é com relação à microestrutura do material, os grãos, contornos de grãos e poros e suas influências na condutividade do material. Em termos de quantidades intensivas, os resultados serão condutividade complexa (ψ), resistividade complexa (ρ), a permissividade (ϵ) e o módulo (M). Dentre estas propriedades, as que são diretamente mensuráveis são a resistividade da amostra, devido aos contornos de grãos (depois da correção para comprimento/área) e, com a ajuda de um modelo microestrutural a resistividade do contorno de grão (48). A equação (Eq. 32) expressa a condutividade complexa:

$$\Psi_i = \sigma_i + j\omega\epsilon_i \quad (\text{Eq. 32})$$

Onde, σ_i é a condutividade dc e ϵ_i é a permissividade na fase i. O papel deste modelo é fornecer uma microestrutura hipotética e eles basicamente se dividem em dois tipos: o modelo de camada e o modelo médio eficaz (48).

Um modelo mais realista é mais utilizado é o modelo “*Brick Layer Model*” ou Modelo de Camada de Tijolos, sugerido por Beekman e Heyne (1976). Este modelo trata a microestrutura como uma matriz de grãos cúbicos separados por limites de grãos planos, como é possível visualizar na Figura 21. Considera-se que haja dois caminhos disponíveis para a corrente, que são através de grãos e limites de grãos cruzados ou ao longo dos limites de grãos, como pode-se ver na Figura 21 (b).

Figura 21: Modelo de camada de tijolos. (a) Visão geral mostrando o arranjo cúbico separado por suas fronteiras de grãos; (b) Visão de uma célula simples mostrando os caminhos elétricos paralelos: (i) através do grão e de seu contorno, e (ii) ao longo dos contornos de grãos.

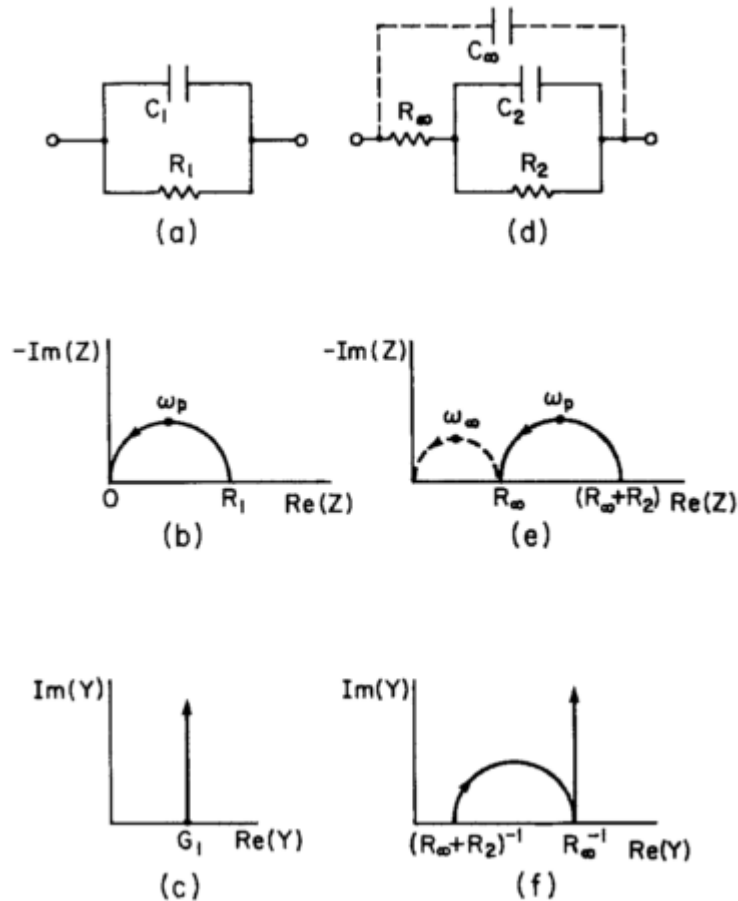


Fonte: **History**, 2005 (48).

Este modelo é uma excelente aproximação física da microestrutura de uma cerâmica real e representa uma simplificação de estruturas bastante complexas. É possível, numa escala de limites de grãos finos microestrutural, mapear os arcos de impedância individuais e, por meio deste mapeamento, obter propriedades importantes como, por exemplo, energia de ativação para o transporte de contornos de grãos e pelos grãos, utilizando-se dos gráficos de Arrhenius a partir dos valores de D (lado do cubo) e d (espessura) do circuito de Bauerle (51).

O circuito de Bauerle consiste em dois circuitos paralelos resistor-capacitor (RC) em série. A Figura 22 mostra dois circuitos RC comuns em EI e os planos complexos que são os responsáveis por estes circuitos equivalentes.

Figura 22: Planos complexos Z e Y e circuitos equivalentes. (a) e (d) mostram dois circuitos RC comuns; (b) e (e) mostram os planos de impedância; (c) e (f) mostram os planos de admitância. As setas indicam aumento de frequência.



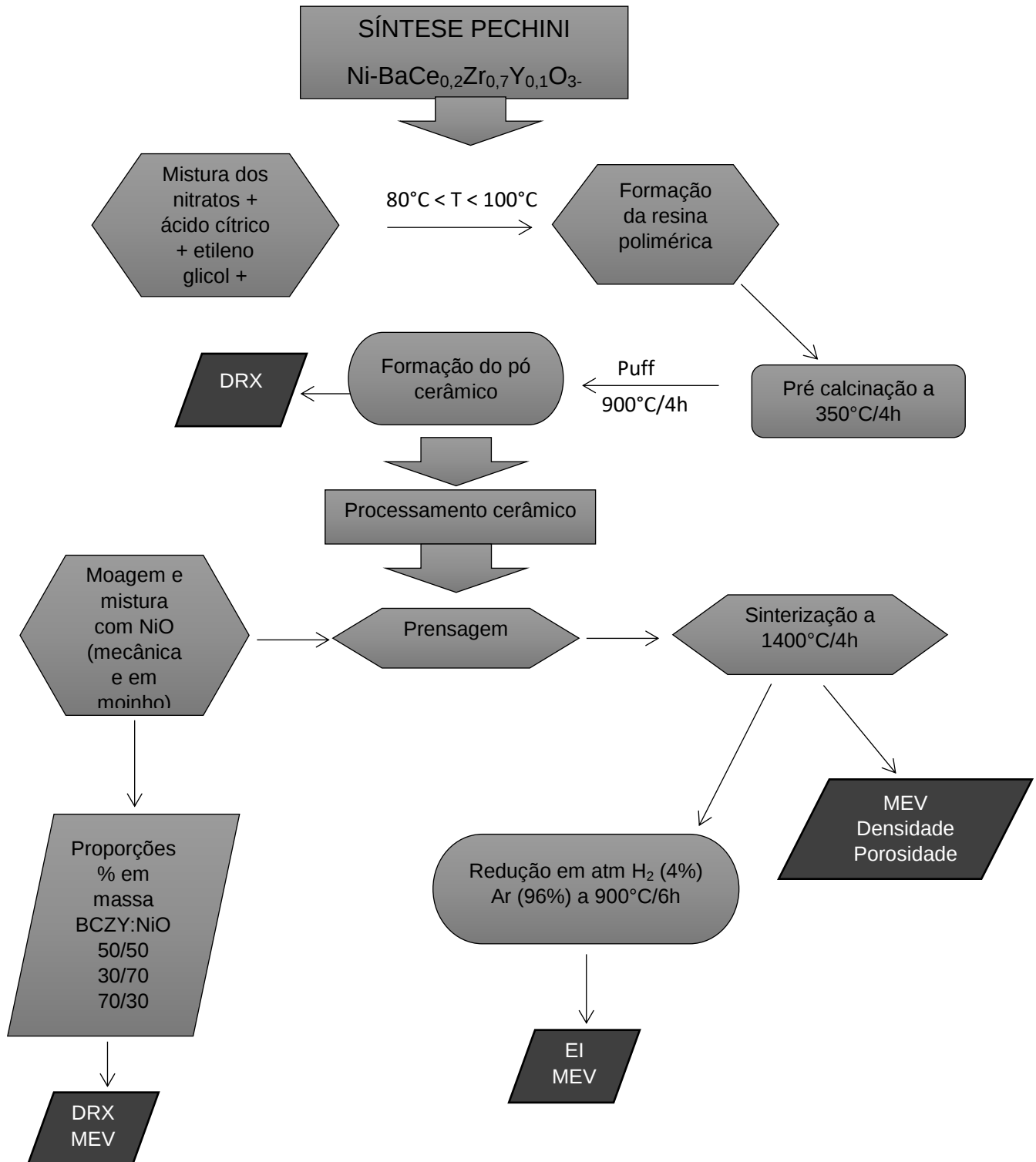
Fonte: **Impedance Spectroscopy**, 2005 (48).

O material analisado na presente pesquisa não apresenta arcos bem definidos para grão e contorno de grão, estes muitas vezes aparecem sobrepostos. A espectroscopia de impedância, portanto, mostra-se uma técnica bastante relevante para a pesquisa, já que é capaz de relacionar valores de capacitância e impedância por meio dos grãos e contornos de grãos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 FLUXOGRAMA

Figura 23: Fluxograma do preparo do Ni-BCZY271



Fonte: A autora.

A Figura 23 mostra o fluxograma do preparo das amostras BCZY271 com a segunda fase de níquel metálico. Cada fase deste processo será melhor explicada nos itens seguintes.

4.2 ESTUDO DA REDUÇÃO DO NiO A Ni METÁLICO

Para este estudo foram utilizadas pastilhas de um trabalho prévio feito no Grupo cuja composição foi de 60% em peso de BCZY e 40% de NiO. Com as pastilhas já sinterizadas a 1400°C, as fases presentes antes e após redução foram identificadas utilizando difração de raios X. Para a redução do óxido de níquel a níquel metálico foi utilizado o mesmo forno com atmosfera controlada utilizado nas medidas elétricas. O gás utilizado para a redução era composto por 96% de argônio e 4% de hidrogênio. Para o tratamento foi utilizada a temperatura de 900°C por tempos de 2 e 4h de tratamento.

4.3 SÍNTESE DO PÓ BCZY271

Para a preparação das amostras foram utilizados sais capazes de fornecer os elementos para a composição da perovisquita $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$. Na Tabela 4 têm-se os precursores, a pureza e a marca dos reagentes utilizados para a preparação do BCZY271.

Para que as molaridades de cada elemento constituinte da fórmula BCZY271 fossem devidamente alcançadas, foram necessários alguns cálculos estequiométricos, e estes cálculos foram feitos para a produção de 10g de pó. As massas utilizadas de cada sal estão relacionadas na Tabela 5.

Tabela 4 – Precursores para a produção da perovisquita $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$

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

Fonte: A autora.

Tabela 5: Massa dos reagentes precursores do BCZY271

Reagente	Massa (g)
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	9,8988
$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	7,9882
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3,0721
$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,3521

Fonte: A autora.

Para a obtenção do pó, foram usados etilenoglicol e ácido cítrico em razão molar de 5:1, respectivamente. Após a dissolução completa dos sais sob constante agitação em 100ml de água, com a temperatura entre 80 e 100°C adicionou-se 23,8504g de etilenoglicol. Após dissolução, 16,1496g de ácido cítrico foram então acrescentados. Afim de reduzir a acidez da mistura, adicionou-se hidróxido de amônio. Os valores das quantidades e razões utilizadas foram determinadas em trabalhos anteriores realizados pelo grupo (43).

Mantida a faixa de temperatura entre 80 e 100°C há a formação da resina. Para eliminar a água em excesso da resina, a mesma foi colocada em estufa a 100°C por 24h.

4.4 CALCINAÇÃO DA RESINA

A calcinação das resinas ocorreu em forno tipo mufla EDG 3P-S com taxa de aquecimento de 10°C por minuto e resfriamento natural. A primeira calcinação, com duração de 4h à 350°C com a finalidade de eliminar a água estrutural e a maior parte dos compostos orgânicos. Esta etapa aconteceu ainda no béquer que foi preparada a resina. A segunda calcinação, no entanto, necessitou ser realizada em um cadinho de zircônia, mais resistente a altas temperaturas, pois esta ocorreu à 900°C por 4h. Outro motivo para utilização do cadinho de zircônia é por não contaminar a amostra reagindo com a mesma em altas temperaturas.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ

Após as calcinações e desaglomeração dos pós, eles foram caracterizados por difração de raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

4.5.1 Difração de raios X (DRX)

Para identificar e avaliar as fases formadas nos processos de calcinação foi realizado DRX utilizando um difratômetro Rigaku modelo Ultima IV, com radiação $K\alpha(\text{Cu}) = 1,54060\text{\AA}$ com um intervalo de variação angular de 2θ de 5° a 90°, com passo de 0,02° e tempo de aquisição de 4 segundos.

Para identificação estrutural das fases obtidas utilizou-se refinamento de Rietveld com o programa *FullProff*.

O método Rietveld utiliza-se de dados de difração de raios X ou nêutrons por pó para refinamento de estruturas cristalinas. Um difratograma calculado para a estrutura cristalina é refinado de forma que se aproxime ao máximo do difratograma observado. Os valores dos parâmetros refinados representam a estrutura real ou a mais próxima possível (52).

O difratograma apresenta picos com intensidades e origens que serão aproximados com um padrão de perfil e origem já calculados. Quando trata-se de misturas de fases, o método também permite calcular fração de massa (53).

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

Para a visualização da morfologia dos pós utilizou-se Microscopia Eletrônica de Varredura. O microscópio utilizado foi o Tescan modelo Mira 3. As pastilhas observadas foram recobertas com ouro.

4.6 MISTURA DO PÓ BCZY E NiO

Foram realizadas dois tipos de misturas com o BCZY271 produzido e o óxido de níquel (Aldrich, pureza 99,99%) com três diferentes proporções a fim de verificar as melhores possibilidades com relação, principalmente à propriedades elétricas. As proporções em massa testadas foram as seguintes:

- 50/50 (BCZY:NiO)
- 30/70 (BCZY:NiO)
- 70/30 (BCZY:NiO)

A escolha das proporções teve como base os valores de condutividade do cermeto sob efeito de dopagem com níquel e os valores de porosidade recomendados para o eletrodo.

As misturas ocorreram de duas formas, primeiramente foram feitas de forma mecânica em almofariz com a pesagem dos pós conforme as proporções em massa. Todos os processos de prensagem e análises foram feitas com as amostras misturadas desta forma.

Mais tarde as proporções foram misturadas em moinho triturador centrífugo “periquito” em jarros plásticos e bolas de zircônia com aproximadamente 100 mL de álcool isopropílico. O processo de moagem para cada mistura durou 4 horas. Repetiram-se todos os processos e análises para as amostras misturadas em moinho.

4.7 COMPACTAÇÃO DOS PÓS

Após as misturas dos pós BCZY271 e óxido de níquel, ocorreu a compactação por prensagem uniaxial com pressão de 72,3Mpa (9650N) com velocidade de 1mm/min na máquina de ensaio Shimadzu AG-I 300KN. Foi utilizado um molde de aço lubrificado com ácido oleico com diâmetro interno de 6,4mm. Para cada pastilha a ser prensada foram pesados aproximadamente 0,3g em balança analítica. Para cada proporção produziram-se cinco pastilhas.

4.8 SINTERIZAÇÃO DO PÓ COMPACTADO

A sinterização das pastilhas ocorreu em forno box Lindberg Blue M. Com taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min, as pastilhas foram sinterizadas a 1400°C com patamar de 4h.

4.9 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

As amostras sinterizadas passaram então por caracterização utilizando-se de Microscopia Eletrônica de Varredura, densidade aparente e porosidade aparente.

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

Para a visualização da morfologia dos pós utilizou-se Microscopia Eletrônica de Varredura. O microscópio eletrônico de varredura utilizado por efeito de campo (FEG) foi o modelo MIRA3 TESCAN, com EDS acoplado.

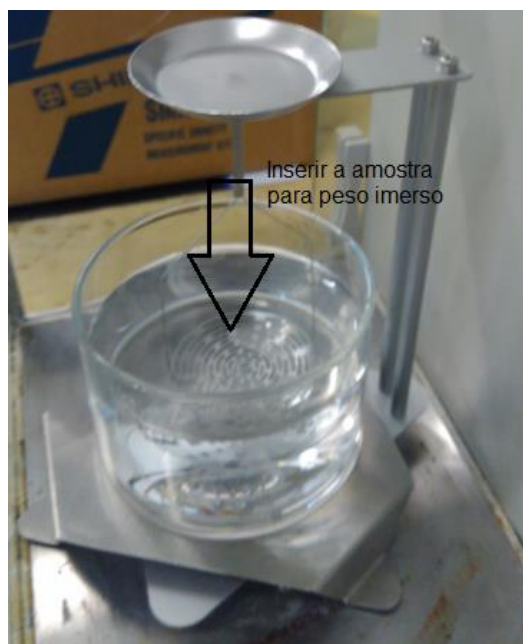
Foram realizadas imagens das amostras sinterizadas, para tanto, as mesmas foram fraturadas ao meio e recobertas com ouro. Não foi necessário lixamento e polimento das amostras, pois pelas características de fases com poros, a análise da fratura do material é mais recomendada.

4.9.2 Densidade aparente e porosidade aparente

O Princípio de Arquimedes foi utilizado para realizar as medidas de densidade e porosidade aparentes com a finalidade de verificar a densificação das amostras após a sinterização. Para tanto, necessitou-se das medidas de peso úmido (P_u), peso imerso (P_i) e peso seco (P_s) das amostras que foram feitos em balança analítica. Para a realização das medidas de peso imerso e úmido, as amostras foram deixadas previamente submersas em água destilada por 24h.

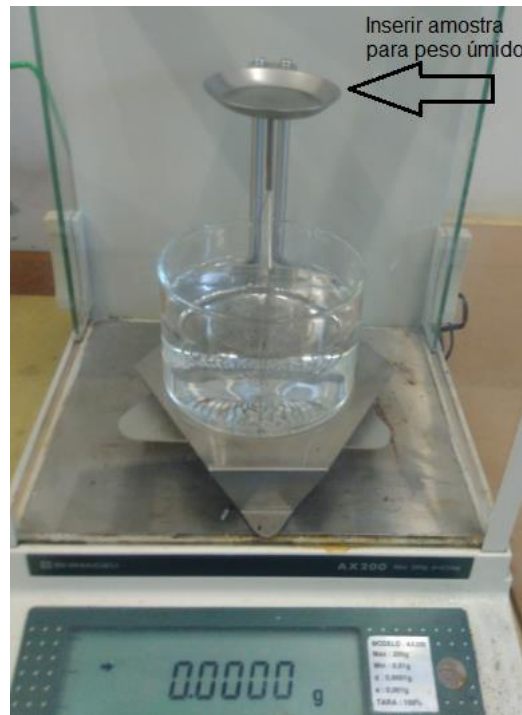
Utilizando-se do aparato mostrado nas Figuras 24 e 25, obtiveram-se as medidas de peso imerso das amostras (Figura 24); após a retirada do excesso de água com pano umedecido, obtiveram-se os valores de peso úmido das amostras (Figura 25).

Figura 24: Aparato Arquimedes para peso imerso



Fonte: A autora.

Figura 25: Aparato Arquimedes para peso úmido



Fonte: A autora.

Para cálculos da densidade (DA) e porosidade (PA) aparentes foram utilizadas as Equações 30 e 31, respectivamente.

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

(Eq. 30)

$$PA = \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \times 100$$

(Eq. 31)

Onde P_s é o peso seco, P_u é o peso úmido e P_i é o peso imerso das amostras.

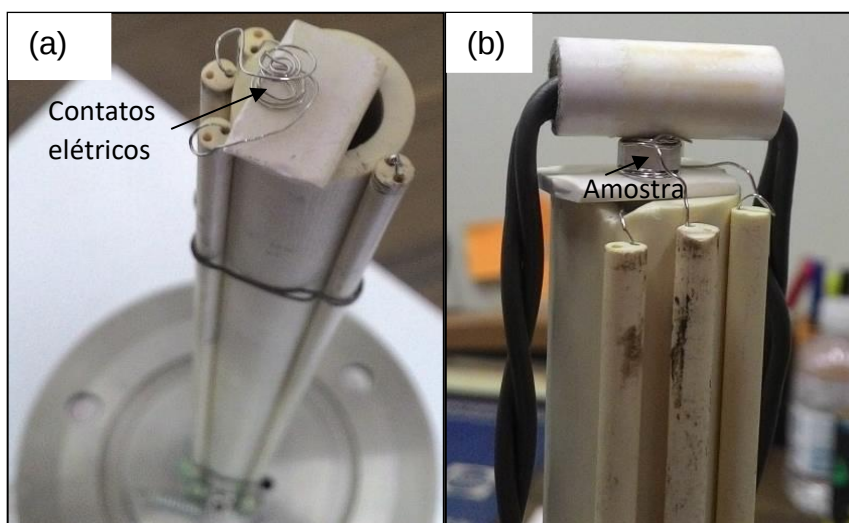
4.10 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS

Para determinar as propriedades elétricas das amostras foi utilizado o Potenciostato da marca Autolab PGSTAT30.

Às amostras sinterizadas a 1400°C/4h e reduzidas em atmosfera de hidrogênio foi inserida uma cama de platina para servir de eletrodo e só então foram passíveis de medidas de impedância. Para cada amostra foram tomadas medidas de 100 em 100°C variando da temperatura de 900°C a 400°C em atmosfera de hidrogênio (4%) e argônio (96%), o mesmo em que ocorreu a redução das amostras. A escolha da atmosfera de hidrogênio se deu pelo fato de impedir que a amostra oxide novamente, além de simular um ambiente de trabalho do material.

Nas medidas em atmosfera de hidrogênio, a mistura de gases saía do cilindro de gás, passando por um kitassato com sílica gel antes de entrar no forno. Dentro deste forno, de formato cilíndrico, a amostra era fixada estando em contato com os fios de platina conduíntes necessários para fazer aquisição das medidas elétricas, como pode ser observado na Figura 26.

Figura 26: (a) Sistema de acoplagem da amostra no forno usado para medidas elétricas; (b) Amostra em detalhe no sistema



Fonte: A autora.

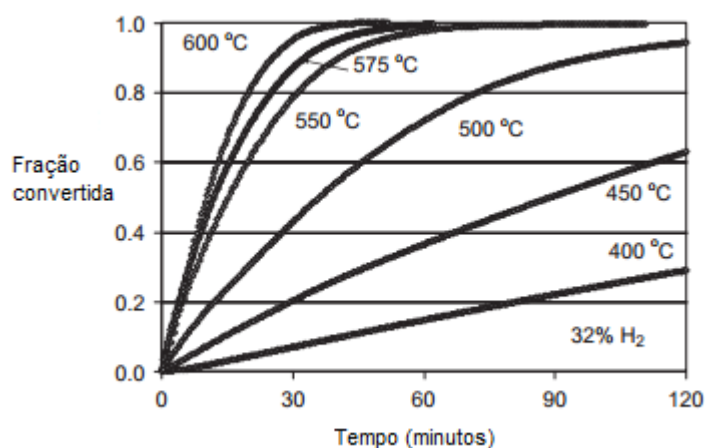
A cada medida nas diferentes temperaturas, o impedancímetro coletou dados na faixa de frequência de 1MHz a 1Hz utilizando 0,3V de tensão alternada em RMS (*Root Mean Square* – valor médio quadrático), sem nível de polarização e coletando 8 pontos por década (a cada ordem de grandeza da frequência).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 REDUÇÃO DO NiO PARA Ni METÁLICO

Estudos demonstram que variando-se a temperatura de redução, a concentração de gás hidrogênio e a duração de exposição do material, a taxa de conversão do óxido a metal varia também (54). A Figura 27 mostra que para um gás com 32% de hidrogênio é possível que haja total conversão de NiO em Ni em cerca de 1h.

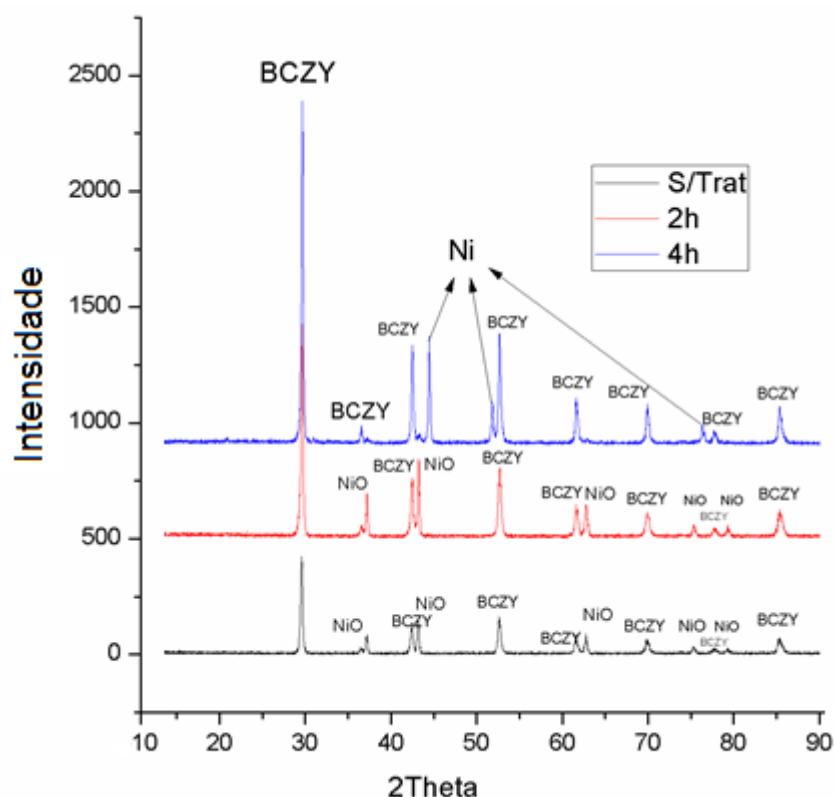
Figura 27: Fração de conversão do NiO a Ni versus tempo de duração de redução de 400 a 600°C em 32% H₂



Fonte: **Chemical Engineering Science**, 2005 (54).

Como neste estudo foi utilizada uma atmosfera contendo apenas 4% de hidrogênio, optou-se por uma temperatura de 900°C e tempo de 2h de tratamento. Nos resultados de difração de raios X apresentados na Figura 28, observa-se que na amostra sem tratamento e com tratamento por 2h, além da fase BCZY, estão presentes apenas picos da fase NiO. Estes resultados mostraram que o tratamento de 2h não foi suficiente para gerar a redução do NiO. Foi então realizado um tratamento por 4h a 900°C. Como pode ser observado na Figura 28, na amostra com tratamento de 4h os picos de NiO perdem quase toda sua intensidade e aparecem os picos referentes a fase Ni metálico. Para garantir a completa redução no restante deste trabalho, optou-se por um tempo de 6h de tratamento térmico a 900°C para a redução do NiO a Ni metálico.

Figura 28: Difratoograma das amostras BCZY-NiO (60/40) sem tratamento, com 2h e com 4h de tratamento em atmosfera de H₂



Fonte: A autora.

O controle do fluxo de gás foi feito por borbulhamento do gás em água. Para todos os tratamentos foi mantida a mesma frequência de borbulhamento do gás.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS BCZY e NiO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Foram feitas análises de difração de raios X para identificação das fases cristalinas formadas após o processo de calcinação a 900°C e para o pó de NiO da marca Aldrich (99,99% de pureza). Para estes pós foram realizados os refinamentos por Rietveld utilizando o programa FullProf. Os difratogramas do pó de BCZY271 calcinado a 900°C e do NiO são apresentados nas Figuras 29 e 30, respectivamente. A identificação do material teve como base fichas cristalográficas da literatura (48-0335 Ba₂CeZrO_{5,5}; 38-1377 Ba₃Y₄O₉; 29-1389 Zr₃Y₄O₁₂; 5-0378 BaCO₃; 47-0385 Ba₂YZrO₆; 78-1523 NiO). Os dados do refinamento obtidos para as fases BCZY271 calcinado a 900°C e do NiO são apresentados nas Tabelas 6 e 7, respectivamente.

Figura 29: Difratomogramas de raios X do pó BCZY271 calcinado a 900°C. A curva em preto é o refinamento, os dados do difratograma estão em vermelho e em azul a diferença entre o refinamento e os dados. As marcações em azul são as posições dos picos da fase BCZY271 e em vermelho as posições dos picos da fase BaCO₃.

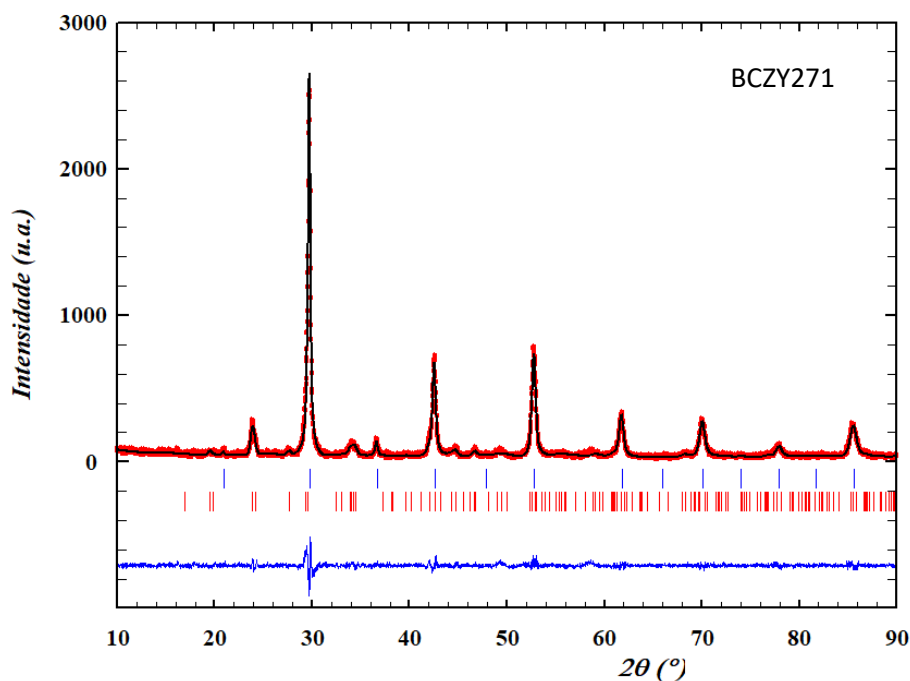
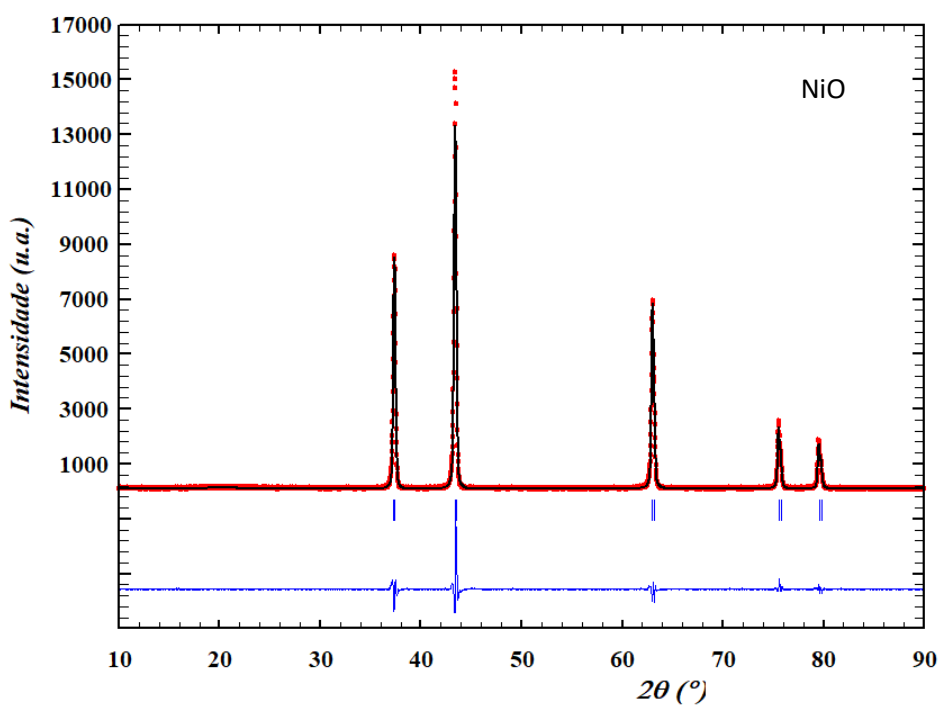


Figura 30: Difratomogramas de raios X do pó NiO. A curva em preto é o refinamento, os dados do difratograma estão em vermelho e em azul a diferença entre o refinamento e os dados. As marcações em azul são as posições dos picos da fase NiO.



Fonte: A autora.

Tabela 6: Parâmetros do refinamento do pó BCZY271 calcinado a 900°C por 4 horas

AMOSTRA	BCZY 900°C/4H	
FASES	BaCe _{0,2} Zr _{0,7} Y _{0,1} O _{3-δ}	BaCO ₃
FRAÇÃO EM MASSA (%)	85,08	14,92
ESTRUTURA	Cúbica	Ortorrômbica
A (Å)	4,26780	5,31152
B (Å)	4,26780	9,01821
C (Å)	4,26780	6,49419
V (Å ³)	77,734	311,074
D (g/cm ³)	5,974	4,214
GRUPO ESPECIAL	P m -3 m	P m c n
R _P	9,94	
R _{WP}	13,02	
X ²	1,45	

Fonte: A autora.

Tabela 7: Parâmetros do refinamento do pó NiO da marca Aldrich (pureza 99,99%)

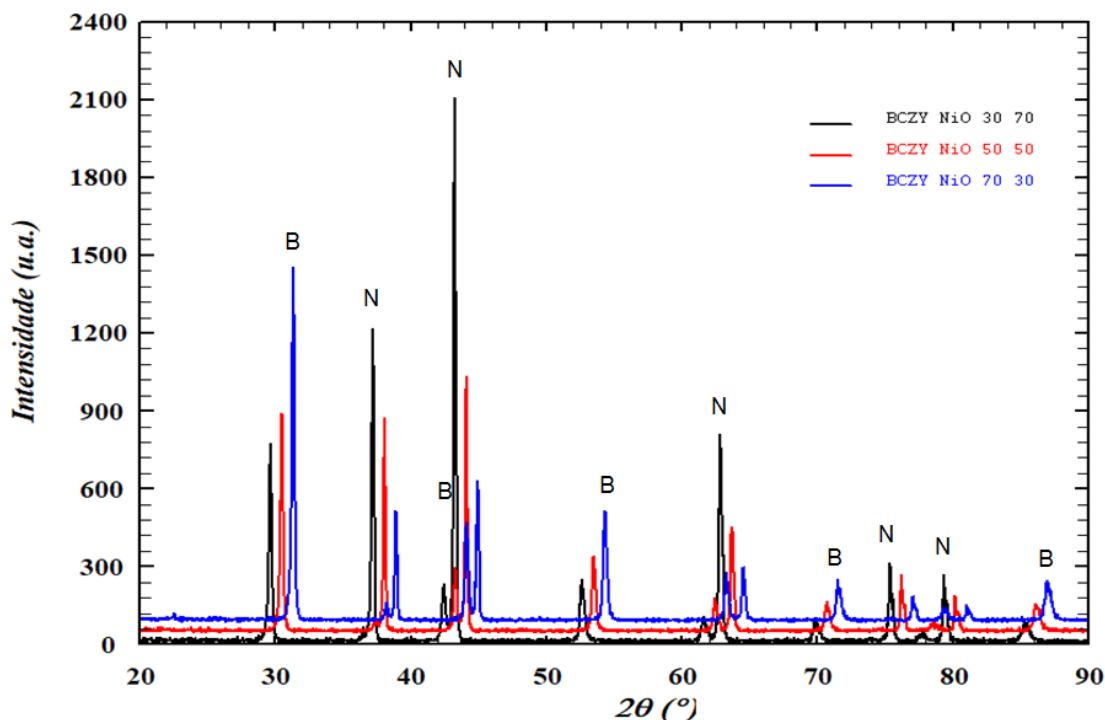
AMOSTRA	NiO
FASES	NiO
FRAÇÃO EM MASSA (%)	100
ESTRUTURA	Cúbica
A (Å)	4,17137
B (Å)	4,17137
C (Å)	4,17137
V (Å ³)	72,582
D (g/cm ³)	6,841
GRUPO ESPECIAL	F m -3 m
R _P	7,84
R _{WP}	9,90
X ²	2,31

Fonte: A autora.

A Figura 29 e a Tabela 6 mostram que após a calcinação a 900°C foram encontradas as fases BCZY271 e BaCO₃. As frações em massa das fases BCZY271 e BaCO₃ foram de 85,08% e 14,92%, respectivamente. A presença de carbonato de bário (BaCO₃) residual no pó BCZY271 já foi encontrado em outros trabalhos (43,44). O BaCO₃ está presente pois a temperatura de decomposição desta fase é mais elevada que a de calcinação utilizada (900°C). Estudos mostram que essa fase só é completamente eliminada em temperaturas maiores que 1250°C (55,56). As estruturas identificadas pelo refinamento realizado foram a fase cúbica do grupo espacial Pm-3m, para a fase BCZY271 e a fase ortorrômbica do grupo espacial Pmcn, para o BaCO₃.

Após as calcinações do BCZY271, foram realizadas as misturas com óxido de níquel nas diferentes proporções em massa (50/50, 30/70, 70/30). As difrações de raios X realizadas nos pós após mistura feita em almofariz são apresentadas na Figura 31.

Figura 31: Difratogramas de raios X das misturas de BCZY271/NiO, para as composições 30/70, 50/50 e 70/30. O difratograma em preto é do 30/70, o difratograma em vermelho é do 50/50 e o difratograma em azul é do 70/30. Os picos relativos a fase BCZY271 estão marcados pela letra B e os picos da fase NiO estão marcados pela letra N.



Na Figura 31 pode ser observado o aumento na intensidade dos picos de BCZY271 e a diminuição da intensidade dos picos de NiO com o aumento da quantidade de BCZY271 presentes nas respectivas composições.

5.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MICROESTRUTURAL DOS COMPÓSITOS SINTERIZADOS

Após a compactação as composições foram sinterizadas a 1400°C/4h a fim de que a sua porosidade ficasse dentro dos parâmetros esperados para eletrodos (de 20 a 40%). Esta temperatura e tempo de queima já haviam sido estudados em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa para o BCZY271 (43,44).

Os valores para densidade aparente (DA) e porosidade aparente (PA) seguidos de seu desvio padrão, calculadas utilizando o método de Arquimedes para as composições misturadas em almofariz estão representados na Tabela 8.

Tabela 8: Resultados de porosidade aparente para as amostras misturadas em almofariz e sinterizadas a 1400°C por 4h.

AMOSTRAS SINTERIZADAS A 1400°C POR 4H		
BCZY+NIO	D.A (g/cm³)	P.A (%)
30/70	6,40 ± 0,07	18,9 ± 0,3
50/50	6,28 ± 0,02	25,9 ± 0,3
70/30	6,22 ± 0,03	29,0 ± 0,6

Fonte: A autora.

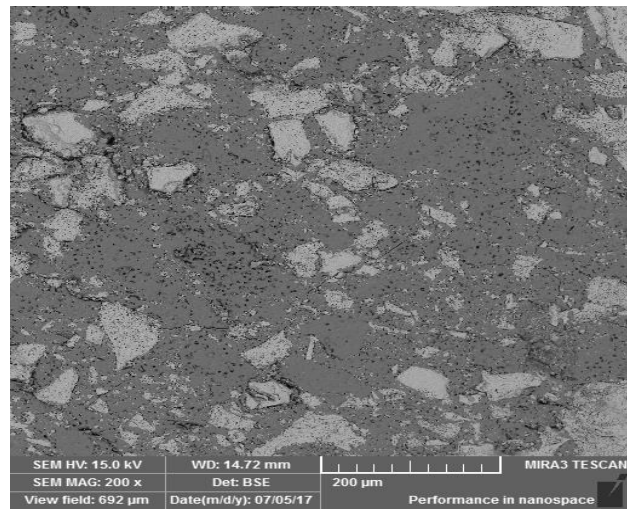
A Tabela 8 mostra que com o aumento do teor do NiO ocorreu um aumento de densificação e uma respectiva diminuição na porosidade aparente. A literatura (30) mostra que o NiO em pequenas quantidades pode atuar como auxiliar de sinterização do BaCeO₃. As porosidades ficaram entre 18,9% e 29%, as quais estão próximas aos valores desejados para eletrodos.

A microestrutura formada pelas composições pode ser observada na Figura 32. Nesta figura obtida por elétrons retroespalhados é possível identificar duas fases, uma com tonalidade mais clara identificada por EDS como sendo de

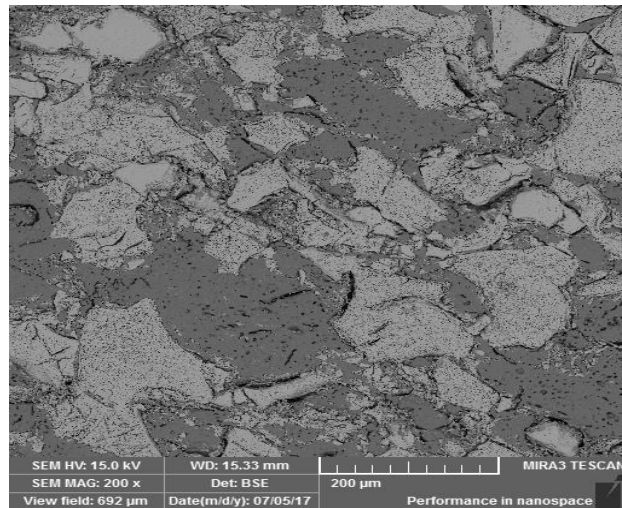
BCZY271 e outra com tonalidade mais escura, identificada como sendo de NiO. Pode ser verificado a maior quantidade de BCZY271 na Figura 32 (c), e a maior quantidade de NiO na Figura 32 (a), as quais são das composições 70/30 e 30/70, respectivamente.

Na Figura 33 é possível observar as diferentes morfologias entre o BCZY271 (Figura 33 (a)) e o NiO (Figura 33 (b)). É possível verificar que ambas as fases formam grandes aglomerados de grãos, sendo que o BCZY271 possui uma microestrutura mais fina que o NiO.

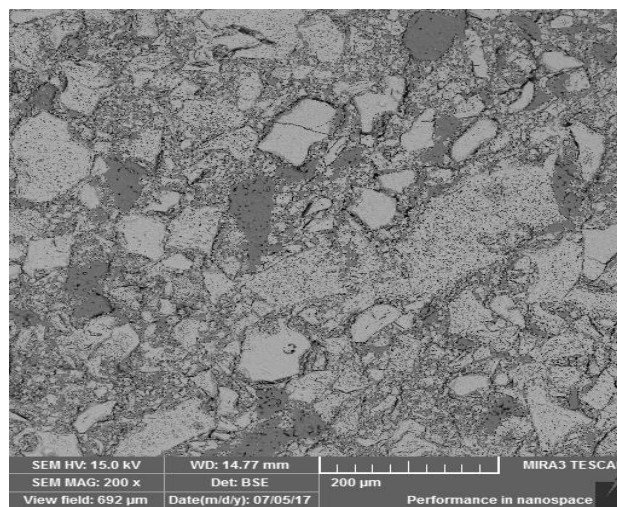
Figura 32: Micrografias de elétrons retroespalhados das misturas BCZY/NiO em suas diferentes proporções sinterizadas a 1400°C/4h. Tonalidade mais clara da amostra corresponde à fase BCZY, região escura corresponde à fase NiO. (a) BCZY/NiO 50/50; (b) BCZY/NiO 30/70; (c) BCZY/NiO 70/30



(a)



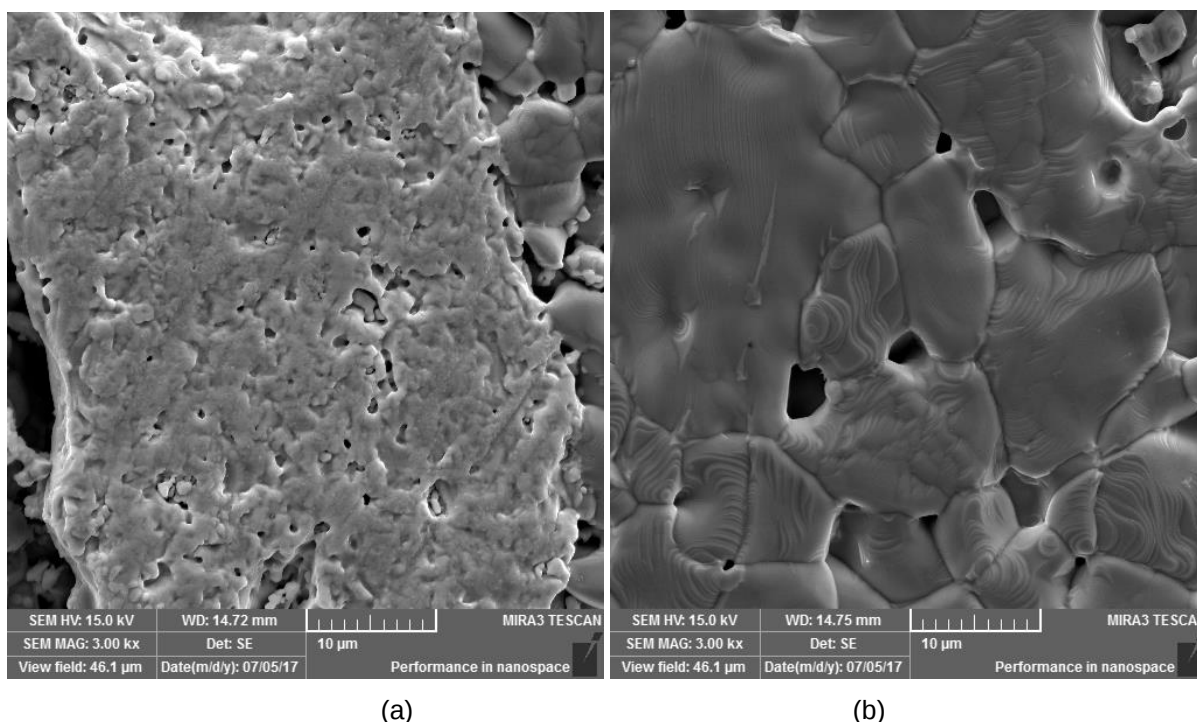
(b)



(c)

Fonte: A autora.

Figura 33: Micrografias destacando as diferenças morfológicas entre BCZY271 (a) e NiO (b)



Fonte: A autora.

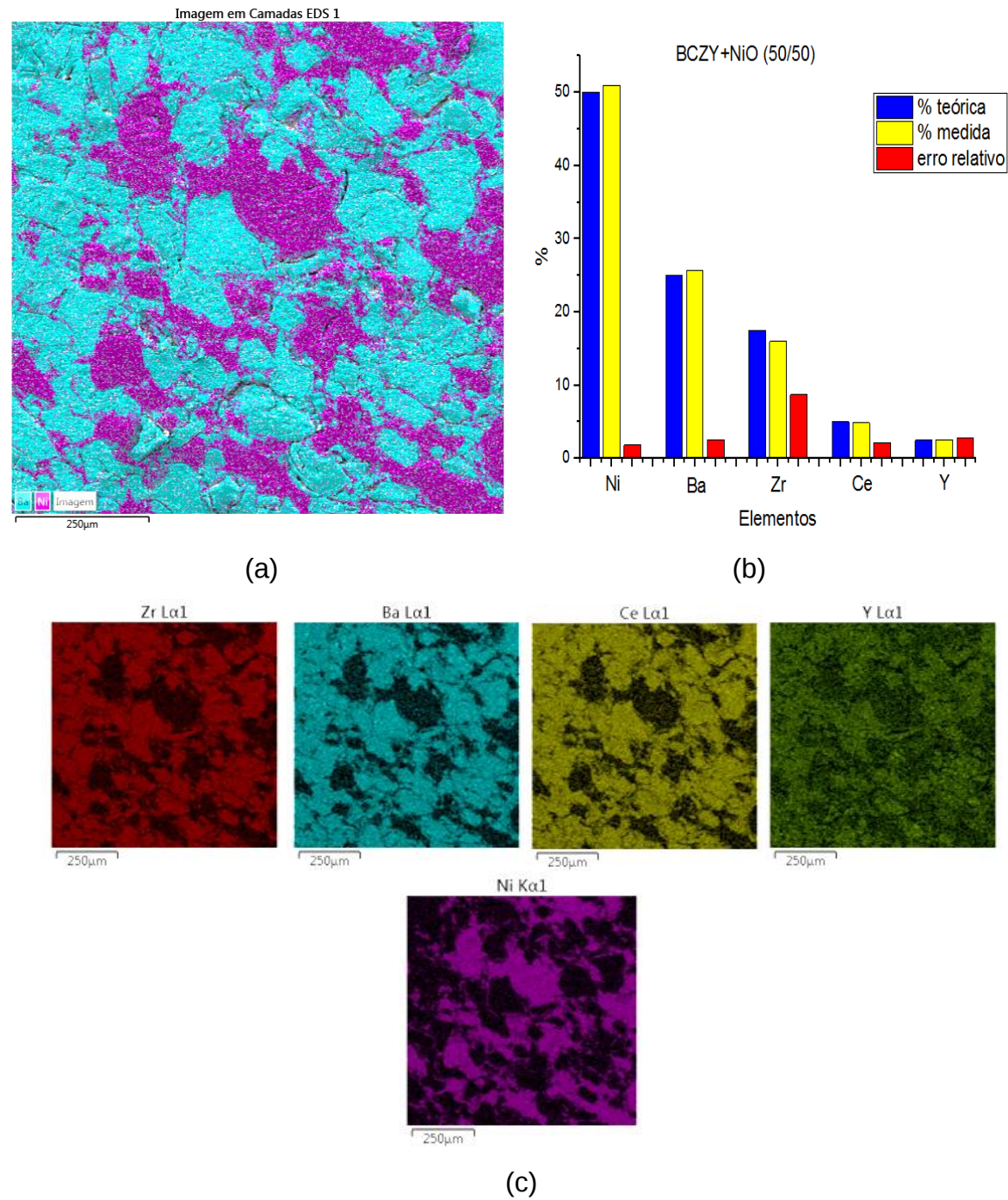
Utilizando o EDS acoplado ao equipamento de Microscopia Eletrônica de Varredura, pode-se ter uma análise semi quantitativa da composição 50/50. A Figura 34 (a) mostra a imagem formada pela imagem de elétrons secundários somada a imagem formada pelos elementos Ba representado pela cor azul e pelo Ni pela cor roxa. Em (b) visualiza-se os percentuais dos elementos. Em (c) pode-se observar por identificação das cores, na mesma região mostrada, a distribuição dos elementos que compõem a amostra analisada.

Na Figura 34 (b) é apresentado a quantificação dos elementos Ni, Ba, Zr, Ce e Y. Este valor foi comparado com o valor esperado utilizado na mistura, chamado aqui de valor teórico. Como pode ser observado os valores encontrados para os elementos estão em acordo com os valores teóricos. Os valores de porcentagem teórica, medida e erro relativo calculados para estes elementos são mostrados na Tabela 9.

As imagens mostradas na Figura 34 (c) demonstram claramente a presença de duas fases, uma de óxido de níquel e a outra BCZY, não havendo formação de um novo composto. Na Figura 34 (c), por meio das diferentes colorações representando a presença de cada elemento, pode-se perceber que o local onde os

elementos da mistura BCZY271 se encontram, não coincidem com o local onde o níquel é indicado, mostrando a formação das fases desejadas.

Figura 34: Mapeamento dos elementos por EDS da amostra BCZY+NiO 50/50: (a) Ba representado pela cor azul claro e Ni pela cor roxa; (b) os percentuais dos elementos comparando medidas teóricas, experimentais e o erro relativo; (c) diferentes cores indicando a presença dos demais elementos constituintes da mistura



Fonte: A autora.

Tabela 9: Valores de porcentagem teórica, medida e erro relativo para a mistura BCZY+NiO (1400°C/4h) na proporção 50/50

BCZY+NIO 50/50 (1400°C/4H)			
Elemento	Valor teórico (%)	Valor medido (%)	Erro relativo (%)
Ni	50	50,92	1,84
Ba	25	25,64	2,56
Zr	17,5	15,98	8,68
Ce	5	4,89	2,2
Y	2,5	2,57	2,8

Fonte: A autora.

No mapeamento por EDS não foi considerado o átomo de oxigênio, pois desta forma, o resultado é mais preciso, minimizando erros. Após a sinterização a 1400°C por 4h, as amostras ainda passaram por um processo de redução onde o níquel assume a sua forma metálica. A cor verde representa o elemento predominante da fase BCZY, bário e o roxo representa o níquel.

Embora os compósitos tenham sido formados como demonstraram as análises microestruturais, cada fase forma grandes aglomerados, os quais não apresentaram uma distribuição muito uniforme. Assim, optou-se por utilizar outro método de mistura para garantir uma distribuição mais uniforme das fases. O método escolhido foi o de mistura em moinho tipo periquito utilizando esferas de zircônia como agente de mistura e álcool isopropílico como meio de mistura.

Os pós foram então misturados em moinho por 4h prensados e sinterizados a 1400°C por 4h. Os resultados de densidade aparente e porosidade aparente são apresentados na Tabela 10. Comparando com os resultados das composições misturadas em almofariz, observa-se uma diminuição na densidade da composição 30/70 e um aumento na densidade da composição 70/30. Isto acontece devido a melhor distribuição dos grãos, quebra de aglomerados, melhor distribuição dos poros. Entretanto os valores de porosidade estão dentro da faixa desejada para eletrodos.

Tabela 10: Resultados de porosidade aparente para as amostras misturadas em moinho e sinterizadas a 1400°C por 4h.

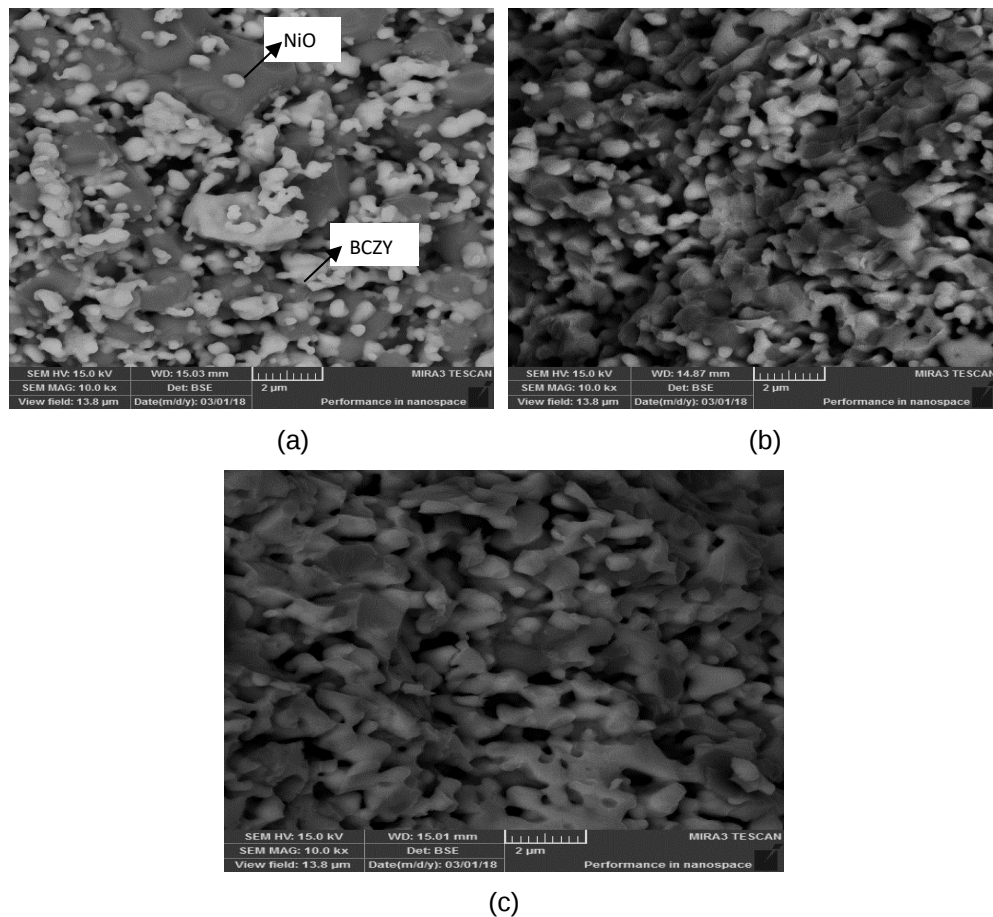
AMOSTRAS SINTERIZADAS A 1400°C POR 4H

BCZY+NIO M.M	D.A (g/cm ³)	P.A (%)
30/70	6,34 ± 0,04	26,1 ± 0,5
50/50	6,32 ± 0,04	27,5 ± 0,8
70/30	6,17 ± 0,02	26 ± 1

Fonte: A autora.

A microestrutura das amostras misturadas em moinho e sinterizadas a 1400°C são apresentadas na Figura 35. Nesta figura pode ser observado que a fase BCZY271 é formada por grãos com tamanho menores que 1µm, os quais estão dispersos sobre os grãos da fase NiO.

Figura 35: Micrografias de elétrons retroespalhados das misturas BCZY/NiO em suas diferentes proporções sinterizadas a 1400°C/4h. (a) BCZY/NiO 50/50; (b) BCZY/NiO 30/70; (c) BCZY/NiO 70/30



Fonte: A autora.

As microestruturas apresentadas na Figura 35 são mais finas que as observadas nas composições misturadas em almofariz (Figura 32), possuindo uma maior homogeneidade na distribuição das fases.

5.4 OBTENÇÃO DOS CERMETOS

Como as amostras a serem utilizadas para as medidas elétricas necessitam de uma deposição de eletrodos de platina, o qual necessita um tratamento térmico a 1100°C por 30min para sua fixação, antes do tratamento de redução foram depositados os eletrodos.

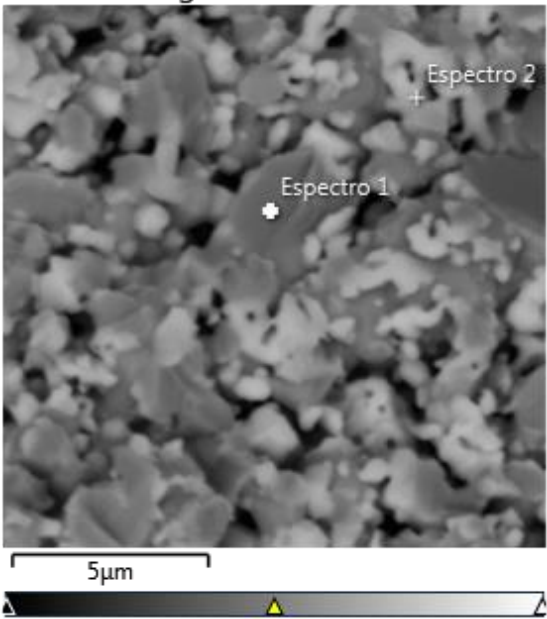
As composições misturadas em moinho, sinterizadas a 1400°C e com eletrodos de platina passaram por um tratamento térmico a 900°C por 6h sob atmosfera de 4% de H₂ e 96% de Ar, igual ao utilizado nas amostras misturadas no almofariz.

Após o tratamento de redução as amostras foram caracterizadas eletricamente por Espectroscopia de Impedância. As medidas elétricas foram feitas em atmosfera de N₂. O controle do fluxo da atmosfera de medida elétrica foi feito por borbulhamento em água. As amostras utilizadas para as medidas elétricas foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura para verificação das fases presentes. As micrografias obtidas das amostras 30/70, 50/50 e 70/30, utilizadas nas medidas elétricas, juntamente com as análises por EDS são apresentadas nas Figuras 36, 37 e 38, respectivamente.

Na figura 36 (a) as regiões claras são atribuídas a fase BCZY271 e a região escura é atribuída a fase formada por Ni. Para esta amostra a região da fase formada por Ni deveria apresentar apenas a presença de Ni no estado metálico. Entretanto a análise de EDS realizada na região escura marcada na figura como Espectro (1 Figura 36 (c)) mostrou a presença de O, como pode ser comprovado pela quantificação apresentada na Figura 36 (b). A quantidade de O e Ni presentes é compatível com o NiO.

Este resultado do aparecimento de NiO na região onde deveria estar presente o Ni metálico ocorreu também nas composição 50/50 (Figura 37) e na composição 30/70 (Figura 38).

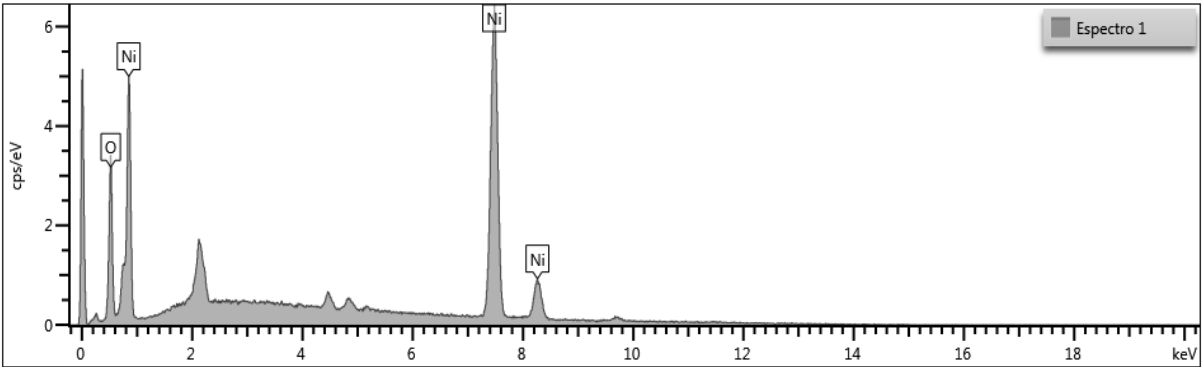
Figura 36: (a) Micrografias de elétrons retroespalhados das amostras 30/70 sinterizada a 1400°C/4h, reduzida e utilizadas para as medidas elétricas, (b) Quantificação da relação entre Ni e O da região do Ni e (c) Espectro de EDS da região do Ni.



Elemento	% do número atômico
O	51,26
Ni	48,74
Total:	100

(a)

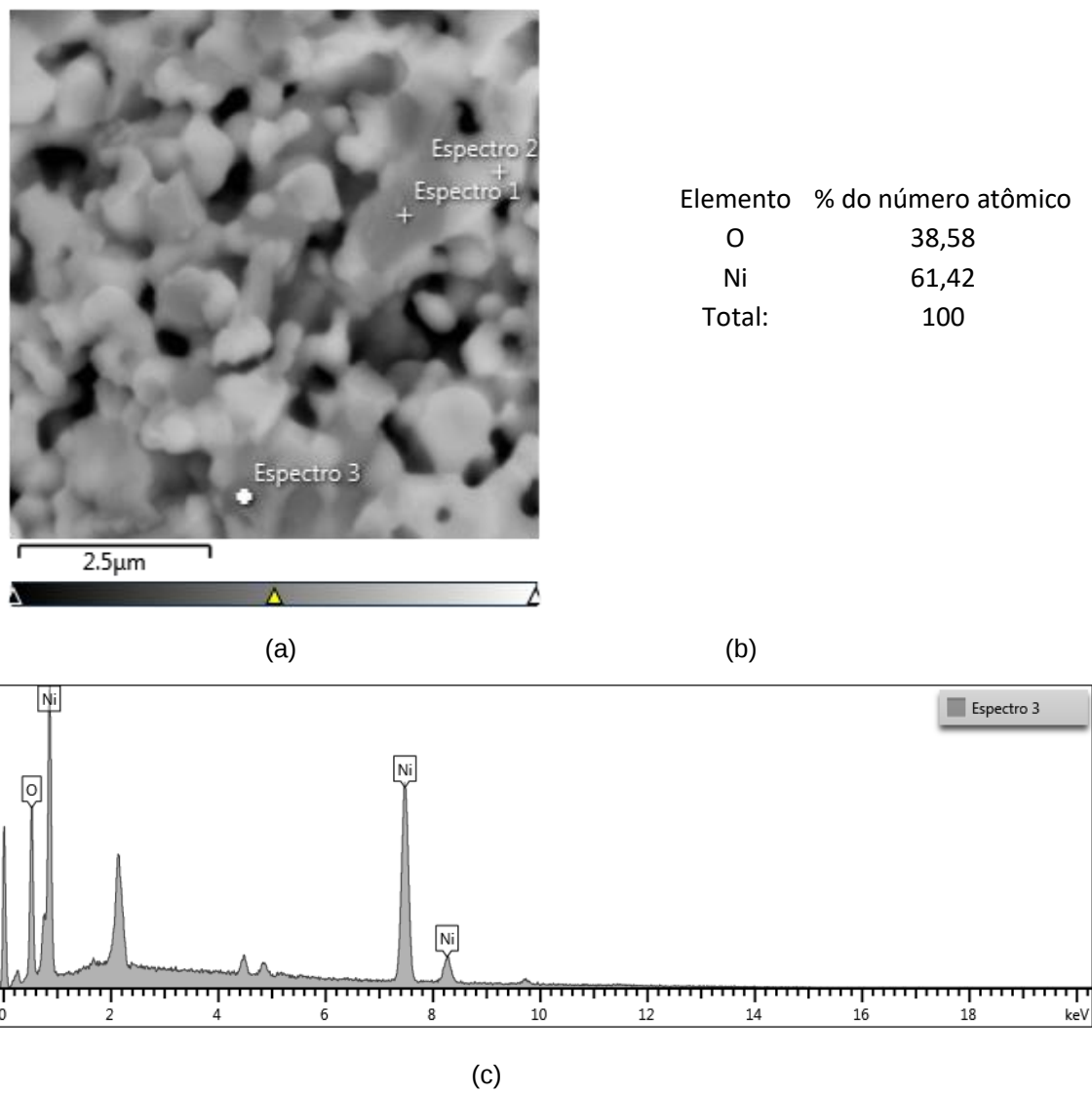
(b)



(c)

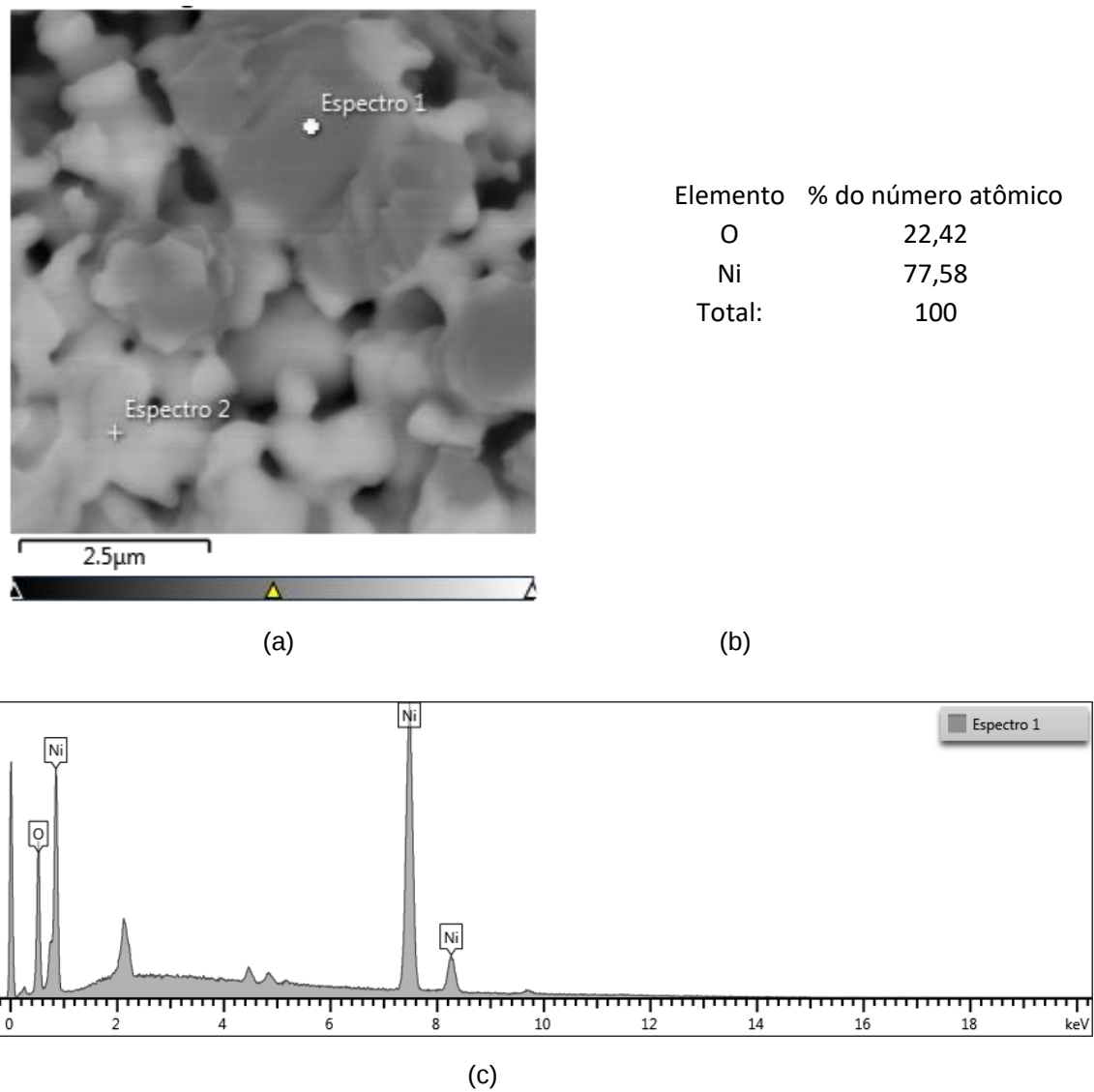
Fonte: A autora.

Figura 37: (a) Micrografias de elétrons retroespalhados das amostras 50/50 sinterizada a 1400°C/4h, reduzida e utilizadas para as medidas elétricas, (b) Quantificação da relação entre Ni e O da região do Ni e (c) Espectro de EDS da região do Ni.



Fonte: A autora.

Figura 38: (a) Micrografias de elétrons retroespalhados das amostras 70/30 sinterizada a 1400°C/4h, reduzida e utilizadas para as medidas elétricas, (b) Quantificação da relação entre Ni e O da região do Ni e (c) Espectro de EDS da região do Ni.



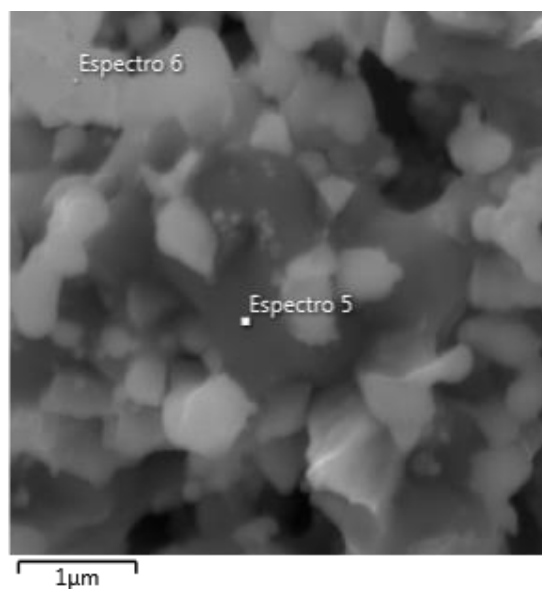
Fonte: A autora.

Este resultado do aparecimento de NiO na região onde deveria existir apenas a fase de Ni metálico foi atribuído a uma oxidação ocorrida durante as medidas elétricas. Embora tenha sido utilizado um fluxo de N₂, o qual não possui O₂ necessário para a oxidação, a quantidade de O₂ presente na célula de medida elétrica foi suficiente para reoxidar as amostras. O₂ fluxo de N₂ foi muito baixo não sendo suficiente para eliminar o O₂ por arrasto.

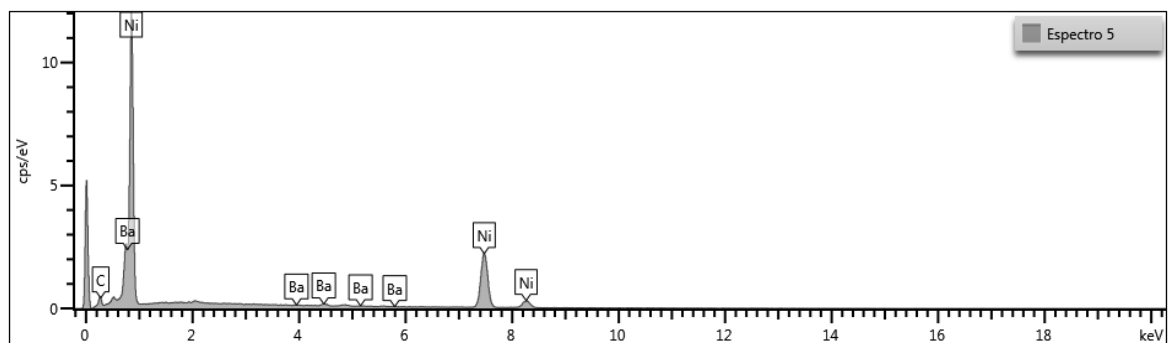
Após estes resultados foram realizados novos procedimentos para tratamento de redução e medidas elétricas. O novo procedimento utilizado foi o de fazer o tratamento em atmosfera de 4% de H_2 e 96% de Ar e fazer as medidas elétricas ao final do tratamento sem remover as amostras, utilizando a mesma atmosfera do tratamento de redução.

As amostras utilizadas nas medidas elétricas foram então caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura com análise de EDS para caracterizar as fases presentes. As Figuras 39, 40 e 41 mostram os resultados obtidos para as composições 30/70, 50/50 e 70/30.

Figura 39: (a) Micrografias de elétrons retroespalhados das amostras 30/70 sinterizada a $1400^\circ\text{C}/4\text{h}$, reduzida e utilizadas para as medidas elétricas com atmosfera de 4% de H_2 e 96% de Ar. (b) Espectro de EDS da região do Ni.



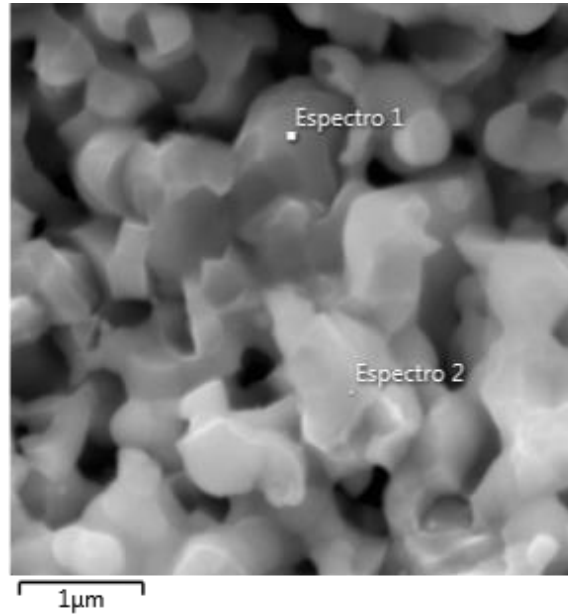
(a)



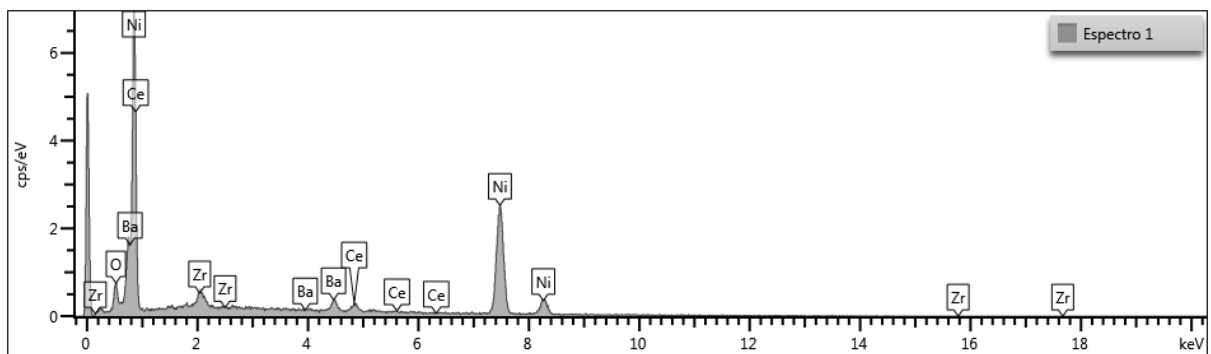
(b)

Fonte: A autora.

Figura 40: (a) Micrografias de elétrons retroespalhados das amostras 50/50 sinterizada a 1400°C/4h, reduzida e utilizadas para as medidas elétricas com atmosfera de 4% de H₂ e 96% de Ar. (b) Espectro de EDS da região do Ni.



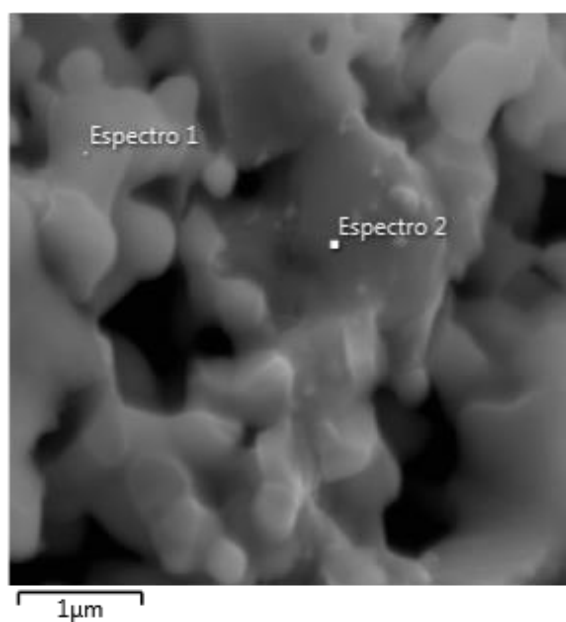
(a)



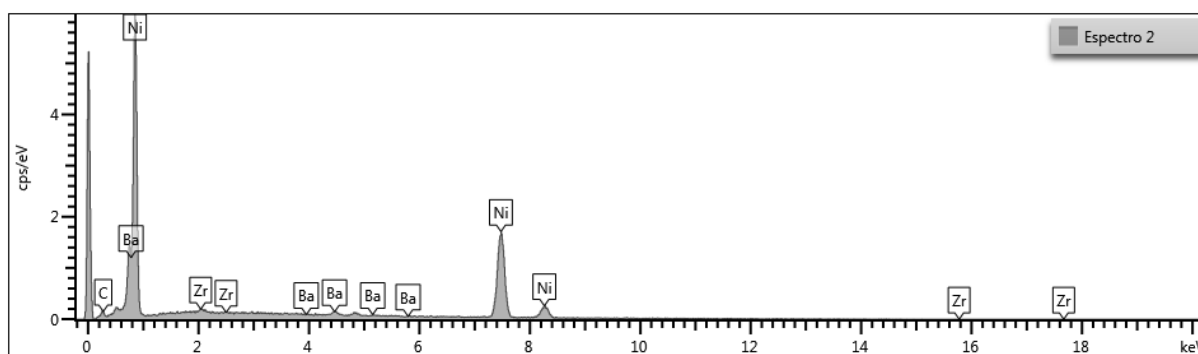
(b)

Fonte: A autora.

Figura 41: (a) Micrografias de elétrons retroespalhados das amostras 70/30 sinterizada a 1400°C/4h, reduzida e utilizadas para as medidas elétricas com atmosfera de 4% de H₂ e 96% de Ar. (b) Espectro de EDS da região do Ni.



(a)



(b)

Fonte: A autora.

Os resultados das análises apresentadas nas Figuras 39, 40 e 41 mostraram que o tratamento de redução por 6h foi suficiente para reduzir o NiO para Ni metálico. As medidas realizadas em atmosfera de 4% de H₂ e 96% de Ar permitiram manter a fase Ni na forma metálica.

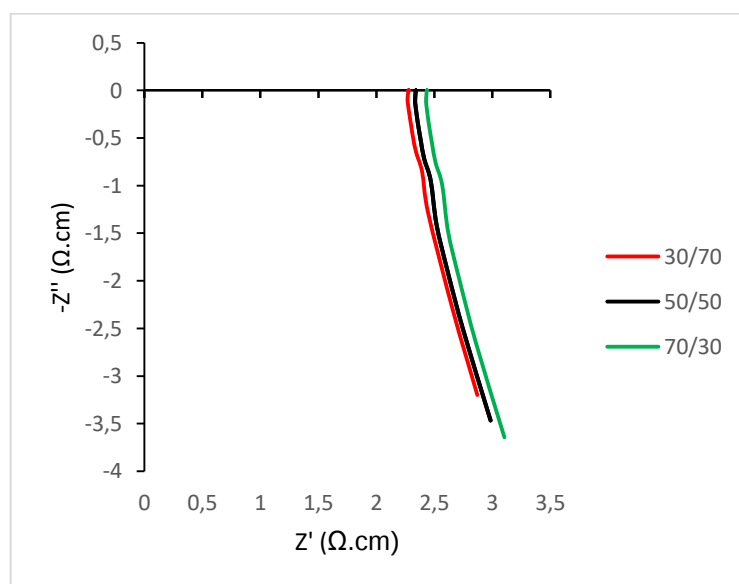
5.5 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DOS CERMETOS

As propriedades elétricas dos compósitos foram determinadas utilizando medidas de condutividade por espectroscopia de impedância. Os corpos sinterizados a 1400°C por 4h foram medidos em atmosfera de 4% de H₂ e 96% de Ar depois do período de tratamento térmico para redução do óxido de níquel a níquel metálico.

As medidas foram realizadas em temperaturas de 900°C a 400°C com intervalos de 100°C. As amostras utilizadas para esta coleta de dados foram as amostras misturadas em moinho, todas com valor de porosidade superior a 20%, como recomendado, já que os poros interferem na condutividade do material. As medidas foram realizadas em temperatura decrescente a fim de garantir a redução do níquel.

Os resultados das medidas de espectroscopia de impedância apresentados no diagrama do plano complexo (Z' x $-Z''$) a temperatura de 400°C para as três composições são apresentadas na Figura 42.

Figura 42: Diagrama do plano complexo Z' x Z'' para as amostras na temperatura de 400°C em atmosfera de H e Ar

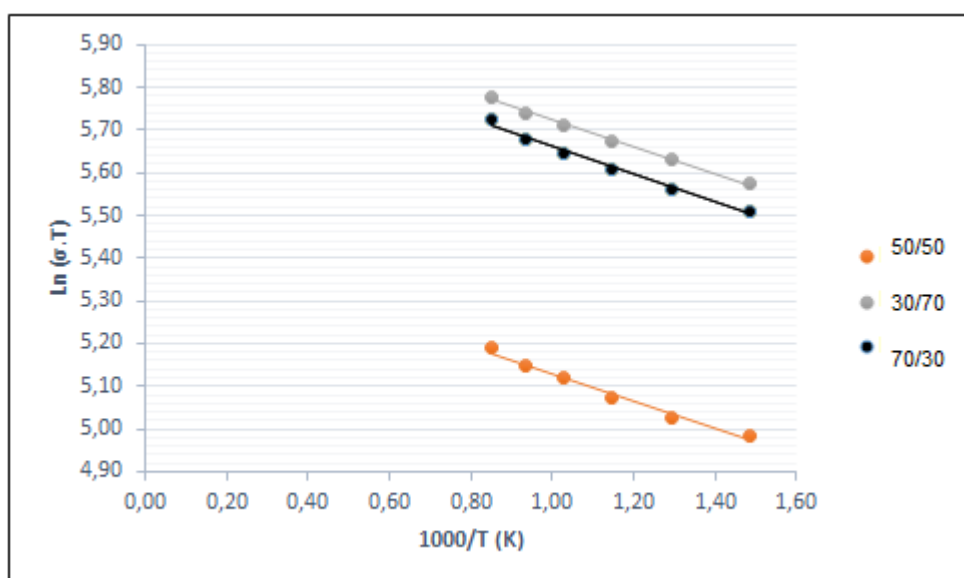


Fonte: A autora.

Os resultados apresentados nas medidas de condutividade para todas as temperaturas possuem um formato como os representados aqui pela temperatura de 400°C na Figura 42. Os valores de resistência medidos para as três composições ficaram entre aproximadamente $2,28\Omega$ e $3,42\Omega$. Os valores de resistência total do material são obtidos no ponto de encontro da linha com o eixo real (Z'). Este formato das curvas e os valores de resistência encontrados são compatíveis com o de materiais que possuem condutividade eletrônica. A fase que possui condutividade eletrônica é a fase Ni metálico. Estes resultados mostram que o Ni está presente na forma metálica e que mesmo na quantidade de 30% consegue formar um caminho contínuo que atravessa o material.

Partindo das medidas de resistência para cada temperatura medida, foram elaborados os diagramas de Arrhenius das condutividades totais dos compósitos, apresentados na Figura 43. Também foram calculados os valores de condutividade total dos materiais para cada temperatura, apresentados na Tabela 11 e de energia de ativação para cada composição, a partir dos valores de condutividade, exibidos na Tabela 12.

Figura 43: Diagrama de Arrhenius para condutividade total das amostras BCZY/NiO 30/70, 50/50, 70/30 em atmosfera de hidrogênio e argônio



Fonte: A autora.

Tabela 11: Valores de condutividade para os compósitos em 400-900°C

Condutividade elétrica dos compósitos (S.cm ⁻¹)			
	BCZY30NiO70	BCZY50NiO50	BCZY70NiO30
400°C	0,39	0,22	0,37
500°C	0,36	0,20	0,34
600°C	0,33	0,18	0,31
700°C	0,31	0,17	0,29
800°C	0,29	0,16	0,27
900°C	0,28	0,15	0,26

Fonte: A autora.

Os valores de condutividade encontrados para 3 composições foram muito próximos uns dos outros, entretanto a composição que apresentou o pior resultado foi a 50/50, enquanto a que apresentou a maior condutividade foi a composição 30/70 com valores muito próximos da composição 70/30. O valor mínimo de condutividade elétrica para utilização como ânodo é de 0,1 S.cm⁻¹ (6), portanto, os valores apresentados para as composições de 30/70, 50/50 e 70/30 são suficientes para utilização em ânodos de células a combustível.

Os valores de energia de ativação calculados a partir dos diagramas de Arrhenius apresentados na Figura 43 são apresentados na Tabela 12. Estes valores são compatíveis com os de condutividade eletrônica.

Tabela 12: Valores de energia de ativação a partir da condutividade total dos compósitos

Energia de ativação (eV)		
BCZY30NiO70	BCZY50NiO50	BCZY70NiO30
0,027	0,028	0,028

Fonte: A autora.

6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados chegou-se as seguintes conclusões:

- O método Pechini modificado foi eficiente para a síntese do pó BCZY271, já que de acordo com os resultados obtidos por Difração de Raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura, houve a formação da fase. Em calcinação na temperatura de 900°C além da fase BCZY271 (estrutura cúbica, grupo espacial Pm-3m), há a presença de BaCO₃ (estrutura ortorrômbica, grupo espacial Pmcn). O BaCO₃ é eliminado quando há a sinterização a 1400°C por 4h.
- A mistura em moinho tipo periquito mostrou após a sinterização uma microestrutura mais fina e homogênea com relação a distribuição das fases que a mistura em almofariz.
- A temperatura de 1400°C por 4 horas, utilizada para sinterização do material, foi suficiente para garantir uma porosidade entre 26% e 27,5% para as três composições estudadas, as quais, de acordo com a literatura são adequadas para utilização como eletrodo.
- A atmosfera de 4% de H e 96% de Ar na temperatura de 900°C por 6h conseguiu reduzir a fase NiO para Ni metálico para as três composições estudadas. Entretanto a atmosfera de N durante as medidas elétricas em temperaturas de até 700°C não conseguiu manter a fase Ni na forma metálica, permitindo que o Ni metálico se oxidasse durante as medidas.
- As medidas de condutividade mostraram a presença de condutividade eletrônica em todas as composições estudadas. Estes resultados mostram que mesmo para uma quantidade de 30% de fase Ni foi suficiente para gerar um caminho contínuo que atravessa a amostra.
- Todas as proporções de misturas de NiO e BCZY apresentaram condutividade total acima da mínima exigida para aplicação como eletrodo em células a combustível de óxido sólido, sendo que a composição 30/70 apresentou a maior condutividade.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar o refinamento das composições sinterizadas;
- Estudar a disposição das composições como eletrodo;
- Realizar medidas de potência utilizando as amostras como eletrodo;
- Verificar compatibilidade química e de dilatação entre o eletrodo e demais componentes da célula a combustível de óxido sólido.

8. REFERÊNCIAS

- 1 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.
- 2 CAIXETA, L. S. **INSTRUMENTAÇÃO E CONTROLE DE UM SISTEMA DE CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA POLIMÉRICA**. 2010. Tese (Doutorado), Rio de Janeiro. 102 f. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.
- 3 TARRAGÓ, D. P; MORENO, B; CHINARRO, E; SOUSA, V. C. Perovskites Used in Fuel Cells. **Perovskite Materials - Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications**, p. 17, 2016.
- 4 AMADO, R. S; MALTA, L. F. B; GARRIDO, F. M. S; MEDEIROS, M. E. Pilhas a combustível de óxido sólido: Materiais, componentes e configurações. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 189-197, 2007.
- 5 WENDT, H; GÖTZ, M; LINARDI, M. Fuel cell technology. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 538-546, 2000.
- 6 DE FLORIO, D. Z; FONSECA, F. C; MUCCILO, E. N. S; MUCCILO, R. Materiais cerâmicos para células a combustível (Ceramic materials for fuel cells). **Cerâmica**, v. 50, n. 316, p. 275-290, 2004.
- 7 **Fuel Cell Handbook**. 7.ed. Morgantown: EG&G Technical Services, Inc., November, 2004.
- 8 MINH, N. Q. Solid oxide fuel cell technology - Features and applications. **Solid State Ionics**, v. 174, n. 1–4, p. 271–277, 2004.
- 9 MINH, N. Q. Ceramic Fuel Cells. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 76, n. 3, p. 563–588, 1993.
- 10 LÖFKVIST, P. **Fabrication of a light-weight SOFC using ceramic fibre paper as substrate**. 2015. Master of Science Thesis. Centre for Analysis and Syntesis, Faculty of Engineering. Lund University.
- 11 ZHOU, Y; GUAN, X; ZHOU, H; RAMADOSS, K; ADAM, S; LIU, H; LEE, S; SHI, J; TSUCHIYA, M; FONG, D. D; RAMANATHAN, S. Strongly correlated perovskite fuel cells. **Nature**, v. 534, n. 7606, p. 231–234, 2016.
- 12 BOUKAMP, B. A. Fuel cells: The amazing perovskite anode. **Nature materials**, v. 2, n. 5, p. 294–296, 2003.
- 13 ATKINSON, A; BARNETT, S; GORTE, T. J; IRVIE, J. T. S; MCEVOY, A. J; MOGENSEN, M; SINCHAL, S. C; VOHS, J. Advanced anodes for high-temperature fuel cells. **Nature materials**, v. 3, n. 1, p. 17–27, 2004.
- 14 MCINTOSH, S.; GORTE, R. J. Direct hydrocarbon solid oxide fuel cells. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 10, p. 4845–4865, 2004.
- 15 SUN, C.; STIMMING, U. Recent anode advances in solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 171, n. 2, p. 247–260, 2007.
- 16 LÓPEZ, J.F.; JORGE, R. M. M. Reator industrial de pré-reforma catalítica :

modelagem permanente. **3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**, 2005.

17 ORMEROD, R. M. Solid oxide fuel cells. **Chemical Society Reviews**, v. 32, n. 1, p. 17–28, 2003.

18 BADWAL, S. Stability of solid oxide fuel cell components. **Solid State Ionics**, v. 143, n. 1, p. 39–46, 2001.

19 GARCIA, G. S; RACHADEL, P. L; MACHADO, R. A. F; HOTZA, D; COSTA, J. C. D. Mixed ionic-electronic conducting membranes (MIEC): composition, preparation, and performance. **Química Nova**, v. 37, n. 2, p. 804–809, 2014.

20 TAO, S; IRVINE, J. T. S; KILNER, J. A. An efficient solid oxide fuel cell based upon single-phase perovskites. **Advanced Materials**, v. 17, n. 14, p. 1734–1737, 2005.

21 IWAHARA, H. Oxide-ionic and protonic conductors based on perovskite-type oxides and their possible applications. **Solid State Ionics**, v. 52, n. 1–3, p. 99–104, 1992.

22 COSTA, P; et al. **Substâncias carboniladas e seus derivados**, 1ª ed., Bookman: Porto Alegre/MG, 2003.

23 SILVA, R. I. V. **Síntese e caracterização da cerâmica de [BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-δ}] para uso como eletrólito**. 2016. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais. Universidade Estadual Paulista. Botucatu-SP.

24 OLIVEIRA, O. R. **Desenvolvimento de condutores protônicos cerâmicos para operação de células a combustível de óxido sólido com combustíveis metano e hidrogênio**. 2009. Dissertação (Mestrado) .Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN, São Paulo.

25 GDULA-KASICA, K.; MIELEWCZYK-GRYN, A; MOLIN, S; JASINSKI, P; KRUPA, A; KUSZ, B; GAZDA, M. Optimization of microstructure and properties of acceptor-doped barium cerate. **Solid State Ionics**, v. 225, p. 245–249, 2012.

26 MATSUMOTO, H; SHIMURA, T; IWAHARA, H; HIGUCHI, T; YASHIRO, K; KAIMAI, A; KAWADA, T; MIZUSAKI, J. Hydrogen separation using proton-conducting perovskites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 408–412, p. 456–462, 2006.

27 KRUTH, A; IRVINE, J. T. S. Water incorporation studies on doped barium cerate perovskites. **Solid State Ionics**, v. 162–163, p. 83–91, 2003.

28 NOWICK, A. S; DU, Y. High-temperature protonic conductors with perovskite-related structures. **Solid State Ionics**, p. 137-146, 1995.

29 MATSUZAKI, Y; TACHIKAWA, Y; SOMEKAWA, T; HATAE, T; MATSUMOTO, H; TANIGUCHI, S; SASAKI, K. Proton-conducting oxide and applications to hydrogen energy devices. **Pure and Applied Chemistry**, v. 85, n. 2, p. 427–435, 2012.

30 MEDVEDEV, D; MURASHKINA, A; PIKALOVA, E; DEMINA, A; PODIAS, A; TSIKARAS, P. BaCeO₃: Materials development, properties and application. **Progress in Materials Science**, v. 60, p. 72-129, 2014.

- 31 XIE, K; YANB, R; CHENA, X; WANG, S; JIANG, Y; LIU, A; MENG, G. A stable and easily sintering BaCeO₃-based proton-conductive electrolyte. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 473, n. 1, p. 323–329, 2009.
- 32 SONG, S. J; WASCHMAN, E. D; DORRIS, S. E; BALACHADRAN, U. Defect chemistry modeling of high-temperature proton-conducting cerates. **Solid State Ionics**, v. 149, n. 1, p. 1–10, 2002.
- 33 PARK, C. J; RYU, H; MOON, J; LEE, J; SONG, S. Transport properties of BaCe_{0.85}Y_{0.15}O_{3-δ} at closed-cycle refrigerator temperature. **Ceramics International**, v. 35, n. 5, p. 1769–1773, 2009.
- 34 BONANOS, N.; POULSEN, F. W. Considerations of defect equilibria in high temperature proton- conducting cerates. **Journal of Materials Chemistry**, v. 9, n. 2, p. 431-434, 1999.
- 35 HAILE, S. M. Fuel cell materials and components. **Acta Materialia**, v. 51, n. 19, p. 5981–6000, 2003.
- 36 GUSSO, C. Preparação, caracterização e propriedades elétricas do eletrólito sólido BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{2.9}. Dissertação (Mestrado). Curitiba, 105 f. Programa de pós graduação em Engenharia–UFPR, Curitiba, Paraná, 2008.
- 37 MATSUZAKI, Y; TACHIKAWA, Y; SOMEKAWA, T; HATAE, T; MATSUMOTO, H; TANIGUCHI, S; SASAKI, K. Effect of proton-conduction in electrolyte on electric efficiency of multi-stage solid oxide fuel cells. **Scientific Reports**, v. 5, p. 12640, 2015.
- 38 HE, F; SONG, D; PENG, R; MENG, G; YANG, S. Electrode performance and analysis of reversible solid oxide fuel cells with proton conducting electrolyte of BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.2}O_{3-δ}. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 11, p. 3359–3364, 2010.
- 39 ZHU, Z; SUN, W; YAN, L; LIU, W. Synthesis and hydrogen permeation of Ni–Ba(Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2})O_{3-δ} metal–ceramic asymmetric membranes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 10, p. 6337–6342, 2011.
- 40 YOO, Y; LIM, N. Performance and stability of proton conducting solid oxide fuel cells based on yttrium-doped barium cerate-zirconate thin-film electrolyte. **Journal of Power Sources**, p. 48-57, 2013.
- 41 LEE, S; PARK, I; LEE, H; SHIN, D. Continuously gradient anode functional layer for BCZY based proton-conducting fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 26, p. 14342–14348, 2014.
- 42 BAE, K; LEE, S; JANG, D, Y; KIM, J, L. HIGH-Performance Protonic Ceramic Fuel Cells with Thin-Film Yttrium-Doped Barium Cerate–Zirconate Electrolytes on Compositionally Gradient Anodes. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 14, p. 9097–9103, 2016.
- 43 HUÍZAR-FÉLIX, A. M; HERNÁNDEZ, T; DE LA PARRA, S; IBARRA, J; KHARISOV, B. Sol–gel based Pechini method synthesis and characterization of Sm_{1-x}Ca_xFeO₃ perovskite 0.1 ≤ x ≤ 0.5. **Powder Technology**, v. 229, p. 290-293, 2012.
- 44 PECHINI, M.P. (1967). Method of preparing lead and alkaline Earth titanates

and niobates and coating method using the same to form a capacitor. U.S. Patent n. 3,330,697, 11 jul. 1967.

45 DANKS, A. E; HALL, S. R; SCHENEPP, Z. The evolution of “sol–gel” chemistry as a technique for materials synthesis. **Materials Horizons**, v. 3, p. 91–112, 2016.

46 OUBA, A. K. O. Síntese e caracterização da perovskita $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ para utilização em células a combustível. 2016. Dissertação (Mestrado). Setor de Ciências Agrárias e de Tecnologia. Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa-PR.

47 SANTOS, C. O. P. **Aplicações do método de Rietveld**. Instituto de Química. UNESP. 46 p.

48 BISH, D. L.; HOWARD, S. A. QUANTITATIVE phase analysis using the Rietveld method. **Journal of Applied Crystallography**, v. 21, n. 2, p. 86–91, 1988.

49 UTIGARD, T. A; WU, M; PLASCENCIA, G; MARIN, T. Reduction kinetics of Goro nickel oxide using hydrogen. **Chemical Engineering Science**, v. 60, n. 7, p. 2061–2062, 2005.

50 Barsoukov, E; Macdonald, J.R. **Impedance Spectroscopy**. 2005.

51 CARVALHO, L. A.; ANDRADE, A. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 796–804, 2006.

52 CHINAGLIA, D. L; GOZZI, G. Espectroscopia de impedancia no laboratorio de ensino. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 30, n. 4, p. 4505, 2008.

53 KIDNER, N. J; PERRY, N. H; MASON, T, O. The brick layer model revisited: Introducing the nano-grain composite model. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 6, p. 1733–1746, 2008.

54 KABBAS-JR., T. **Obtenção de Compósitos com Condutividade Mista Eletrônica-Protônica para Cátodos de Células a Combustível**. 2017. Dissertação (Mestrado). Setor de Ciências Agrárias e de Tecnologia. Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa-PR.

55 UBALDINI, A; BUSCAGLIA, V; ULIANA, C; COSTA, G; FERRETI, M. Kinetics and mechanism of formation of barium zirconate from barium carbonate and zirconia powders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 86, n. 1, p. 19–25, 2003.

56 SCHOLTEN, M. J; SCHOONMAN, J; MILTERBURG, J. C; OONK, H. A. J. Synthesis of strontium and barium cerate and their reaction with carbon dioxide. **Solid State Ionics**, v. 61, n. 1–3, p. 83–91, 1993.