

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE ENGENHARIAS, CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

ALEX GALVÃO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS DE $\text{BaCo}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ E
 $\text{BaCo}_{0,4}\text{Fe}_{0,3}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{Er}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ PARA APLICAÇÃO COMO CÁTODO EM CÉLULA A
COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO COM CONDUTIVIDADE PROTÔNICA

PONTA GROSSA
2024

ALEX GALVÃO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS DE $\text{BaCo}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ E $\text{BaCo}_{0,4}\text{Fe}_{0,3}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{Er}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ PARA APLICAÇÃO COMO CÁTODO EM CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO COM CONDUTIVIDADE PROTÔNICA

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

Orientador: Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto

PONTA GROSSA
2024

G182 Galvão, Alex

Síntese e caracterização dos compostos de $\text{BaCo}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{BaCo}_{0,4}\text{Fe}_{0,3}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{Er}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ para aplicação como cátodo em célula a combustível de óxido sólido com condutividade protônica / Alex Galvão. Ponta Grossa, 2024.

108 f.

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

Orientador: Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto.

1. Célula simétrica. 2. Condutividade protônica. 3. Óxido condutor triplo. 4. Cerâmica condutora protônica. I. Chinelatto, Adilson Luiz. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Desenvolvimento e Caracterização de Materiais. III. T.

CDD: 620.14

ALEX GALVÃO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS DE $\text{BaCo}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$
E $\text{BaCo}_{0,4}\text{Fe}_{0,3}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{Er}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ PARA APLICAÇÃO COMO CÁTODO EM CÉLULA
A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO COM CONDUTIVIDADE PROTÔNICA**

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

Ponta Grossa, 09 de agosto de 2024



Documento assinado digitalmente
ADILSON LUIZ CHINELATTO
Data: 19/03/2025 11:25:21-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto – Orientador
Departamento de Engenharia de materiais – UEPG



Documento assinado digitalmente
EVALDO TONIOLO KUBASKI
Data: 18/03/2025 15:37:38-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Evaldo Toniolo Kubaski
Departamento de Engenharia de materiais – UEPG



Documento assinado digitalmente
Kethlinn Ramos
Data: 18/03/2025 10:59:31-0300
CPF: ***.186.599-**
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Prof^a. Dr^a. Kethlinn Ramos
Coordenadoria Especial de Engenharia de Materiais– UFSC

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e a minha família. À minha esposa Lais por todo apoio/suporte fornecido. À minha mãe e ao meu pai. À minha filha por sempre me lembrar o que realmente importa, mesmo sem precisar dizer uma única palavra.

Agradeço a todos os colegas e professores do departamento de Engenharia de Materiais pelo apoio recebido, especialmente ao meu orientador, Adilson Luiz Chinelatto, por sua paciência e disposição durante minha orientação. Agradeço também aos meus colegas Bruno dos Santos, pela contribuição com o composto de BCZY, Gustavo Alves, pelo apoio na confecção das células simétricas e Vitor Moura pelos artigos. Sou grato a todos vocês pelos ensinamentos, dicas, artigos e conversas que me ajudaram a compreender melhor cada novo desafio encontrado pelo caminho.

Agradeço aos técnicos do complexo de laboratórios multiusuário (C-LABMU), pela realização de ensaios tão importantes ao desenvolvimento do trabalho. À CAPES pelo apoio financeiro e à Universidade Estadual de Ponta Grossa, que se tornou uma extensão de minha casa.

RESUMO

As células de combustível de óxido sólido (CaCOS) geram energia elétrica por meio de processos eletroquímicos e representam uma alternativa sustentável aos combustíveis fósseis. Contudo, a alta temperatura de operação desses dispositivos (800-1000°C), afeta a disponibilidade de materiais candidatos a serem utilizados, além de aumentar os requisitos de processamento, resultando em maiores custos de fabricação. Buscando contornar essa problemática, os pesquisadores têm voltado sua atenção para o desenvolvimento de células a combustível de cerâmica protônica (CCCP), as quais podem operar em temperaturas ao redor de 600°C. Recentemente, os estudos têm se concentrado nos cátodos protônicos com condutividade tripla para íons O^{2-} , H^+ e elétrons (e^-). Esses cátodos têm a capacidade de ampliar a área dos sítios eletroquimicamente ativos, contribuindo para uma melhor cinética de reação de redução de oxigênio (RRO) e, consequentemente, com a redução da resistência de polarização (R_p) por ativação da célula, resultando em maior eficiência do dispositivo. Nesse segmento, o composto de $BaFe_{0,4}Co_{0,4}Zr_{0,1}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ (BCFZY) têm-se apresentado como candidato promissor para atuar como cátodo de condutividade tripla. Neste estudo, foram fabricados cátodos de BCFZY e de $BaCo_{0,4}Fe_{0,3}Zr_{0,1}Y_{0,1}Er_{0,1}O_{3-\delta}$ (BCFZYE) por meio da rota de síntese de mistura de óxidos. Os melhores valores de condutividade e energia de ativação ocorreram em atmosfera oxidante com valores em torno de 0,12 S/cm e 0,04 eV para os dois compostos estudados. O composto com érbio apresentou resultados mais favoráveis em atmosfera de nitrogênio em ambiente umidificado. Obteve-se valor de ASR de 0,04 $\Omega \cdot cm^2$ para os compostos em estudo, evidenciando a baixa resistência de polarização para o transporte das espécies elétricas.

Palavras-Chave: Condutividade protônica, óxido condutor triplo, cerâmica condutora protônica, BCFZY, BCFZYE, célula simétrica BCFZY

ABSTRACT

Solid oxide fuel cells (SOFC) generate electrical energy through electrochemical processes and represent a sustainable alternative to fossil fuels. However, the high operating temperature of these devices (800-1000°C) affects the availability of candidate materials to be used, in addition to increasing processing requirements, resulting in higher manufacturing costs. Seeking to overcome this problem, researchers have turned their attention to the development of proton ceramic fuel cells (PCFC), which can operate at temperatures around 600°C. Recently, studies have focused on proton cathodes with triple conductivity for O^{2-} , H^+ ions and electrons, which have the capacity to increase the electrode/electrolyte electrochemical reaction sites, enhancing the cell efficiency. In this segment, the $BaFe_{0.4}Co_{0.4}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ (BCFZY) compound has emerged as a promising candidate to act as a triple conductivity cathode. In this study, cathodes of BCFZY and $BaCo_{0.4}Fe_{0.3}Zr_{0.1}Y_{0.1}Er_{0.1}O_{3-\delta}$ (BCFZYE) were fabricated using the mixed oxide synthesis route. The best conductivity and activation energy values occurred in an oxidizing atmosphere, with values around 0.12 S/cm and 0.04 eV for both studied compounds. The erbium-containing compound showed more favorable results in a nitrogen atmosphere under humid conditions. An ASR value of 0.04 $\Omega \cdot cm^2$ was obtained for the studied compounds, indicating low polarization resistance for the transport of electric species

Keywords: Proton conductivity, triple conductive oxide, proton conductive ceramics, BCFZY, BCFZYE, BCFZY symmetric cell

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Esquema de uma célula a combustível.....	16
Figura 3.2 - Empilhamento planar	18
Figura 3.3 - Esquema ilustrativo de uma célula tubular.....	19
Figura 3.4 - Esquema ilustrativo de uma célula a combustível de óxido sólido.....	23
Figura 3.5 - Estrutura cristalina ideal de uma perovskita ABO_3	30
Figura 3.6 - Esquema comparativo de uma célula a combustível de óxido convencional (a) com uma célula a combustível de cerâmica protônica (b)	34
Figura 3.7 - Esquema cátodo condutor misto (e, O^{2-})	36
Figura 3.8 - Estruturas a) perovskita simples b) perovskitas em camadas c) Ruddlesden-Popper	37
Figura 3.9 - Comparativo sítios eletroquimicamente ativos MIEC, TCO e PCO.....	39
Figura 3.10 - Esquema ilustrativo estrutura da perovskita para o composto de BCFZY	41
Figura 4.1 - Esquema ilustrativo diagrama de Bode e diagrama de Nyquist.....	43
Figura 4.2 - Representação esquemática do sinal sinusoidal de entrada, em fase com a corrente, passando por um sistema eletroquímico e obtendo como resposta a tensão defasada da corrente em um ângulo θ	43
Figura 4.3 - (A) representação elemento resistivo; (B) representação da resposta de um sistema eletroquímico puramente resistivo no gráfico de impedância $Z' \times Z''$	44
Figura 4.4 - Representação gráfica de um comportamento capacitivo puro	46
Figura 4.5 - Representação gráfica de um comportamento indutivo puro	47
Figura 4.6 - Esquema ilustrativo circuito RC série diagrama de Nyquist.....	47
Figura 4.7 - Diagrama de Nyquist para um circuito paralelo RC	48
Figura 4.8 - Diagrama Nyquist e circuito equivalente para o material policristalino de ZrO_2	49
Figura 4.9 - Elemento de fase constante (CPE)	50
Figura 5.1 - Moinho excêntrico	51
Figura 5.2 - Rota de processamento dos pós de BCFZY e BCFZYE.....	52
Figura 5.3 - Difratorômetro Rigaku – Ultima IV, detector D/Tex Ultra 250 – C-LABMU UEPG	54
Figura 5.4 - Curva de sinterização BCZY	56

Figura 6.1 - DRX composto BCFZY600	59
Figura 6.2 - DRX composto BCFZY700	60
Figura 6.3 - DRX composto BCFZY800	60
Figura 6.4 - DRX composto BCFZY900	61
Figura 6.5 – DRX dos compostos de BCFZY600-900s sinterizados por 2h a 1000°C	62
Figura 6.6 – DRX composto BCFZYE600	64
Figura 6.7 – DRX composto BCFZYE700	64
Figura 6.8 – DRX composto BCFZYE800	65
Figura 6.9 – DRX composto BCFZYE900	65
Figura 6.10 – DRX BCFZYE900s.....	66
Figura 6.11 – DRX dos compostos de BCFZYE sinterizados a 1000°C por 2h.....	67
Figura 6.12 – Comparativo DRX BCFZY900s e BCFZYE900s	68
Figura 6.13 – Micrografia para as amostras polidas de BCFZY600s (a) e BCFZY700s (b).....	71
Figura 6.14 – Micrografia para as amostras polidas de BCFZY800s (a) e BCFZY900s (b).....	72
Figura 6.15 – Micrografia para as amostras polidas de BCFZYE600s (a) e BCFZYE700s (b)	72
Figura 6.16 – Micrografia para as amostras polidas de BCFZYE800s (a) e BCFZYE900s (b)	73
Figura 6.17 – Micrografia fratura BCFZY900s (a) e BCFZYE900s (b)	74
Figura 6.18 – Mapa composicional BCFZY900s	75
Figura 6.19 – Mapa composicional BCFZYE900s.....	75
Figura 6.20 – Espectro de soma de mapas BCFZY900s	76
Figura 6.21 – Espectro de soma de mapas BCFZYE900s.....	77
Figura 6.22 – Espectro de impedância (Z' x Z'' - Zview) BCFZY800s em atmosfera de gás O ₂ seco medido a 600°C	78
Figura 6.23 - Amostra de BCFZY900s degradada após ensaio em atmosfera de hidrogênio seco (900°C) com fluxo de 50 SmL/min	79
Figura 6.24 - Comparativo dos difratogramas da amostra de BCFZY antes (abaixo) e após o teste em atmosfera redutora.....	80

Figura 6.25 - Gráficos de Arrhenius para os compostos de BCFZY [(a) e (b)] e BCFZYE [(c) e (d)] em atmosfera de nitrogênio	81
Figura 6.26 – Gráficos de Arrhenius BCFZY e BCFZYE em atmosfera de N ₂ (g).....	83
Figura 6.27 - Gráficos de Arrhenius em atmosfera de oxigênio seco e úmido para os compostos de BCFZY [(a) e (b)] e BCFZYE [(c) e (d)]	87
Figura 6.28 - Difrátograma mistura 1:1 em massa BCFZY-BCZY, BCFZYE-BCZY ..	89
Figura 6.29 - Circuitos equivalentes aplicados nas células simétricas de estudo	90
Figura 6.30 - Gráfico de Nyquist BCFZYE/BCZY-ZnO-4% (ZView) em atmosfera de oxigênio sob temperatura de 400°C em ar umidificado.....	92
Figura 6.31 – Gráfico de Nyquist BCFZY/BCZY-ZnO-4%/BCFZY em atmosfera de oxigênio úmido (medida a 700°C)	93
Figura 6.32 - Gráficos de Nyquist em atmosfera de gás N ₂ para as células simétricas de BCFZY e BCFZYE	94
Figura 6.33 - Gráficos de Nyquist em atmosfera de gás O ₂ para as células simétricas de BCFZY e BCFZYE	95
Figura 6.34 - Gráficos de Nyquist em ar atmosférico para as células simétricas de BCFZY e BCFZYE	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Tipos de células a combustível.....	20
Tabela 4.1 - Valores de capacitância e possíveis interpretações.....	50
Tabela 5.1 - Precursores composição de BCFZY	53
Tabela 5.2 - Precursores composição de BCFZYE.....	53
Tabela 5.3 - Precursores composição BCZY	54
Tabela 6.1 – Parâmetro de rede BCFZY900s	63
Tabela 6.2 – Parâmetro de rede BCFZYE900s.....	67
Tabela 6.3 – Valores médios de DA e PA para as amostras de BCFZY	69
Tabela 6.4 – Valores médios de DA e PA para as amostras de BCFZYE	69
Tabela 6.5 – Análise quantitativa da porcentagem em massa dos elementos detectados via EDS versus a porcentagem teórica dos elementos na composição de BCFZY900s.....	76
Tabela 6.6 – Análise quantitativa da porcentagem em massa dos elementos detectados via EDS versus a porcentagem teórica dos elementos na composição de BCFZYE900s	77
Tabela 6.7 - Valores de energia de ativação e condutividade (medida a 600°C) obtidos para os compostos de BCFZY e BCFZYE sob atmosfera de nitrogênio.....	84
Tabela 6.8 - Valores de energia de ativação em atmosfera de N ₂ e O ₂ (medida a 600°C)	85
Tabela 6.9 - Valores de condutividade em atmosfera de N ₂ e O ₂ (medida a 600°C).....	85
Tabela 6.10 - ASR BCFZY e BCFZYE em Ar, N ₂ e O ₂	91

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	OBJETIVO GERAL.....	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1	CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	16
3.2	FORMAS DE ARRANJO DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	17
3.2.1	Empilhamento planar.....	17
3.2.2	Empilhamento com células tubulares	18
3.3	TIPOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	19
3.3.1	Célula a combustível de membrana polimérica (CaCEP).....	20
3.3.2	Célula a combustível de ácido fosfórico (CaCAF)	21
3.3.3	Célula a combustível de carbonato fundido (CaCCF)	21
3.3.4	Célula a combustível alcalina (CaCA)	22
3.3.5	Célula a combustível de óxido sólido (CaCOS).....	22
3.3.5.1	Componentes das células a combustível de óxido sólido	24
3.3.5.1.1	<i>Cátodo</i>	24
3.3.5.1.2	<i>Ânodo</i>	25
3.3.5.1.3	<i>Interconector</i>	26
3.3.5.1.4	<i>Selantes</i>	27
3.3.5.1.5	<i>Eletrólitos</i>	28
3.4	ESTRUTURA DA PEROVSKITA.....	29
3.5	CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	30
3.5.1	Condutividade iônica	30
3.5.2	Condutividade eletrônica	31
3.5.3	Condutividade mista	31
3.5.4	Condutividade protônica	31
3.5.4.1	Célula a combustível de cerâmica protônica (CCCP).....	33
3.5.5	Condutividade tripla (e, O ²⁻ , H ⁺).....	34
3.5.5.1	Cátodos condutores mistos (e, O ²⁻).....	36
3.5.5.2	Cátodos compósitos de condutores mistos (e, O ²⁻) e condutores protônicos.....	38
3.5.5.3	Cátodos condutores triplos de fase única.....	38
3.6	COMPOSTO BCFZY	39

4	CONCEITOS FUNDAMENTAIS.....	42
4.1	Espectroscopia de impedância.....	42
4.2	Circuito equivalente	44
4.2.1	Circuito resistivo puro	44
4.2.2	Circuito capacitivo puro	45
4.2.3	Circuito indutivo puro	46
4.2.4	Circuito RC série	47
4.2.5	Circuito RC paralelo	48
5	MATERIAIS E MÉTODOS	51
5.1	PROCEDIMENTOS DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	51
5.1.1	Síntese dos pós.....	51
5.1.2	Nomenclatura das amostras.....	52
5.1.3	Difratometria de Raios X (DRX).....	54
5.1.4	Caracterização física	55
5.1.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS)	55
5.1.6	Construção da célula simétrica.....	56
5.1.7	Espectroscopia de impedância.....	57
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
6.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	59
6.1.1	Composto de BCFZY	59
6.1.2	Composto de BCFZYE	63
6.2	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA.....	68
6.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	70
6.3.1	Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS)	74
6.4	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA	77
6.4.1	Atmosfera de nitrogênio	80
6.4.2	Atmosfera de oxigênio.....	85
6.4.3	Resistência a polarização dos eletrodos de BCFZY e BCFZYE	88
6.4.3.1	Avaliação da compatibilidade química entre os materiais dos cátodos com o eletrólito	88
6.4.3.2	Espectroscopia de impedância das células simétricas	89
7	CONCLUSÃO	97

8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	99
	REFERÊNCIAS.....	100

1 INTRODUÇÃO

Nos tempos atuais, a liderança global tem direcionado suas atenções para fontes de energia elétrica que causem baixo impacto ambiental. Nesse contexto, a maioria dos países, em colaboração com órgãos nacionais e internacionais, tem promovido o desenvolvimento de novas tecnologias para assegurar um futuro sustentável para a humanidade. A Organização das Nações Unidas (ONU) tem sido um dos principais defensores dessa causa, enquanto a União Europeia (UE) e outros grupos têm estabelecido metas ambiciosas de sustentabilidade para os próximos anos, visando reduzir as emissões de carbono e aumentar a eficiência energética (1,2).

Uma alternativa para geração de energia limpa com alta eficiência energética que tem ganhado atenção nas últimas duas décadas são as células a combustível, as quais apresentam baixíssimo impacto ambiental e são compatíveis a uma ampla gama de combustíveis (3,4).

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos capazes de transformar energia química em energia elétrica. A alta eficiência energética aliada ao baixo impacto ambiental tem contribuído para o seu estudo e desenvolvimento (5-7). Uma das notáveis características das células a combustíveis está diretamente ligada ao fato de não serem limitadas termodinamicamente pelos mecanismos de calor, tais como as do ciclo de Carnot, o que contribui para obtenção de uma alta eficiência energética (3,8).

Uma célula a combustível é semelhante a uma bateria, porém, ela difere em vários aspectos. Enquanto uma bateria é um dispositivo de armazenamento de energia, que é descarregada com o esgotamento dos reagentes químicos, uma célula a combustível é um dispositivo de conversão de energia, em que um combustível e um oxidante são alimentados continuamente por uma fonte externa (3,9). Essa característica permitiu que as células a combustíveis fossem utilizadas durante décadas em sondas espaciais, satélites e espaçonaves tripuladas. Além disso, também são utilizadas em sistemas estacionários de células a combustível, que são instalados em usinas elétricas, hospitais, escolas, hotéis e prédios, tanto para energia primária quanto para reserva (3,9).

São numerosas as tecnologias de geração distribuída de energia que podem ser aplicáveis em construções comerciais, uma em particular é a célula a combustível de óxido sólido (CaCOS), a qual muito se tem estudado para uma ampla aplicabilidade, indo desde dispositivos portáteis móveis, micro combinados (500W–20kW) à dispositivos de energia estacionária de maior escala em geração distribuída (de 100kW a 5 MW). Uma das características desse tipo de célula é apresentar uma alta temperatura de operação entre 800°C e 1000°C, o que permite a utilização de uma ampla gama de combustíveis contendo hidrogênio, tais como: gás de carvão, biogás, gás natural e hidrogênio (10).

A alta temperatura de operação, embora contribua com uma elevada cinética de reação, é associada a longos períodos de inicialização e com inconvenientes de compatibilidade mecânica e química. Desse modo, diversos estudos têm sido realizados com o objetivo de desenvolver componentes para esses dispositivos que possam operar em temperaturas intermediárias (entre 400°C e 700°C) (11). Nesse sentido, uma das alternativas é o uso de materiais que possuam condutividade protônica, os quais possuem alta condutividade em temperatura de operação ao redor de 600°C (11,12).

Neste estudo, foi realizada a síntese e caracterização dos compostos de $\text{BaCo}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCFZY) e $\text{BaCo}_{0,4}\text{Fe}_{0,3}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{Er}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCFZYE), investigando o impacto da dopagem com érbio (Er) ao substituir 0,1 mol de ferro (Fe) na composição de BCFZY. A escolha de substituir o ferro deve-se ao fato de que, assim como o cobalto, o ferro contribui significativamente para a condutividade eletrônica e para a reação de redução do oxigênio. O objetivo foi avaliar se a introdução do érbio poderia manter ou melhorar a condutividade total, além de promover a condutividade protônica, permitindo, assim, avançar na compreensão de materiais catódicos potenciais para células a combustível de cerâmica protônica.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve por objetivo produzir e caracterizar os compostos $\text{BaCo}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCFZY) e $\text{BaCo}_{0,4}\text{Fe}_{0,3}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{Er}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCFZYE) para verificar a possível aplicação como cátodo em célula a combustível de óxido sólido.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir os compostos de $\text{BaCo}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{O}_3$ (BCFZY) e $\text{BaCo}_{0,4}\text{Fe}_{0,3}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{Er}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCFZYE) por meio da rota de preparação via mistura de óxidos;
- Caracterizar as propriedades físicas e elétricas dos compostos BCFZY e BCFZYE, para verificar a possibilidade de utilização como cátodo em células a combustível de óxido sólido com eletrólito com condutividade protônica;
- Averiguar a contribuição da adição de 0,1 mol de érbio (Er) e a diminuição correspondente de 0,1 mol de ferro na composição de BCFZY com relação as suas características físicas e elétricas;
- Produzir as células simétricas de BCFZY|BCZY|BCFZY e BCFZYE|BCZY|BCFZYE utilizando-se do eletrólito de $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY) com 4% em mol de ZnO (aditivo de sinterização).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

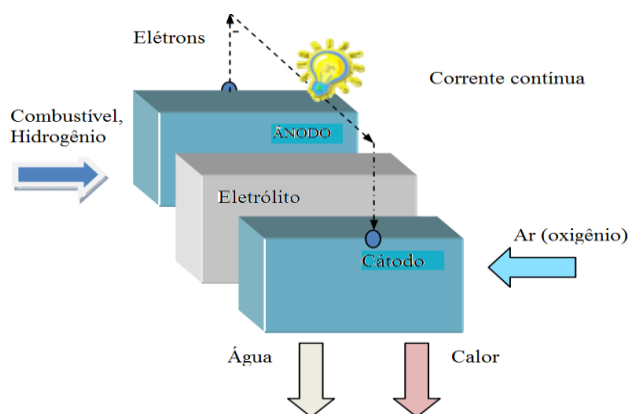
3.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem energia química em energia elétrica (3). Esses dispositivos são alimentados continuamente com combustível, normalmente hidrogênio, a fim de produzir corrente contínua, e gerando como subprodutos, calor e vapor de água (13).

Em princípio as células a combustível podem processar uma diversidade de combustíveis, no qual o hidrogênio é o combustível mais utilizado (especialmente para células de baixa temperatura de operação que necessitam de gases puros para operarem), por outro lado a flexibilidade de combustíveis tem sido demonstrada com o uso de gás natural, propano, gás de aterro e gás de carvão (14).

As células a combustível são constituídas de um ânodo, um cátodo e de um eletrólito, como mostrado na Figura 3.1. Em uma célula a combustível convencional, o combustível gasoso alimenta continuamente o ânodo e o oxidante (ar, oxigênio) alimenta continuamente o cátodo. A reação eletroquímica ocorre nos eletrodos produzindo corrente elétrica (14). Os eletrodos devem ser bons condutores eletrônicos, além de possuírem porosidade adequada para permitir o fluxo dos gases reagentes. O eletrólito deve ser denso, para evitar o fluxo cruzado de gases entre os eletrodos, devendo também possuir condutividade iônica adequada para o fluxo dos íons (O^{2-} ou H^{+}), ao mesmo tempo que atua impedindo a condutividade eletrônica, forçando os elétrons a fluírem pelo circuito externo (4,13).

Figura 3.1 - Esquema de uma célula a combustível



Fonte: Leccese e Giorgi (14).

Nas reações anódica e catódica ocorrem à ruptura das ligações químicas entre as moléculas de hidrogênio e de oxigênio, respectivamente. A ruptura dessas moléculas requer uma energia de ativação da mesma ordem de grandeza de suas energias de formação, quando as reações são homogêneas e ocorrem em fase gasosa. Todavia, nas células a combustível, essas reações são heterogêneas e ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, sendo catalisadas na superfície do eletrodo. Por esse motivo, utiliza-se platina como catalisador nas células de baixa temperatura de operação, tanto para as reações anódicas quanto catódicas. As células que atuam em temperaturas elevadas não necessitam de metais nobres para atuarem como catalisadores, já que em altas temperaturas o próprio eletrodo torna-se suficientemente ativo (15).

Uma vez que uma célula individual produz uma pequena voltagem, em torno de 1V, são feitos empilhamentos de células a combustível unitárias ligadas em série para se obter maiores valores de tensão elétrica (3,13).

3.2 FORMAS DE ARRANJO DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

O empilhamento das células a combustível permite a obtenção de voltagem e potência necessárias para um determinado tipo de uso. Geralmente, o empilhamento envolve conectar múltiplas células unitárias em série via interconectores (13).

3.2.1 Empilhamento planar

É o tipo mais comum de empilhamento. Nesse arranjo, o interconector se torna uma placa separadora com duas funções:

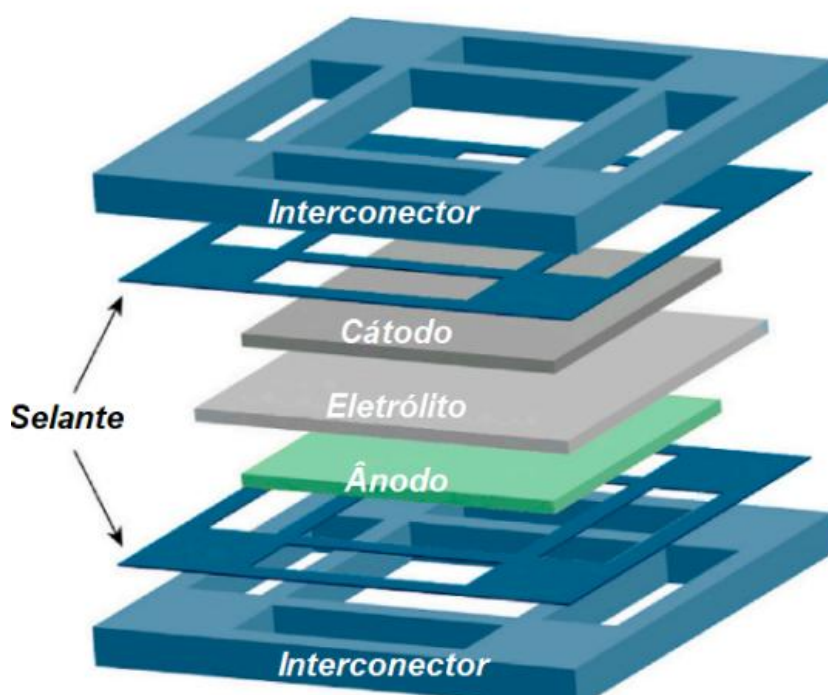
- Promover conexão elétrica em série entre as células adjacentes
- Atuar como barreira que separa o gás combustível do gás oxidante das células adjacentes.

O arranjo planar (fig. 3.2), além de simples, também diminui o caminho da corrente elétrica, ajudando a minimizar a resistência das células (3).

Esse tipo de empilhamento pode ser classificado de acordo com o arranjo do fluxo dos gases (3,16):

- Fluxo cruzado (ar e combustível são perpendiculares um ao outro);
- Co-fluxo (ar e combustível são paralelos e no mesmo sentido - para células circulares os gases fluem radialmente);
- Fluxo oposto (ar e combustível paralelo, mas em sentidos opostos);
- Fluxo serpentino (ar e combustível em zig-zag);
- Fluxo espiral (aplicável em células circulares);

Figura 3.2 - Empilhamento planar

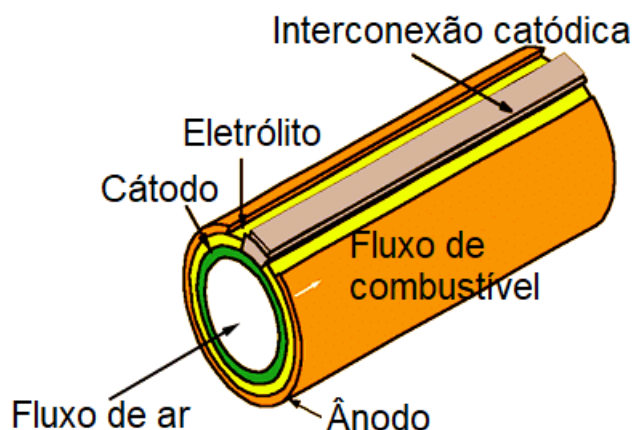


Fonte: adaptado de Golkhatmi, Asghar e Lund (16).

3.2.2 Empilhamento com células tubulares

Desenvolvido especialmente para o empilhamento de células a combustível que operam em altas temperaturas. Embora apresente vantagem na vedação e na integridade das células, ainda representa um desafio geométrico para alcançar alta densidade de potência e caminhos de corrente curtos (3,17). A figura 3.3 apresenta o esquema ilustrativo de uma célula tubular.

Figura 3.3 - Esquema ilustrativo de uma célula tubular



Fonte: adaptado de Topolski e Badur (17).

3.3 TIPOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

A classificação mais comum se dá de acordo com o tipo de eletrólito utilizado na célula, sendo elas: célula a combustível de eletrólito polimérico (CaCEP), célula a combustível alcalina (CaCA), célula combustível de ácido fosfórico (CaCAF), célula a combustível de carbonato fundido (CaCCF), e célula a combustível de óxido sólido (CaCOS) (14).

As propriedades físico-químicas e termomecânicas irão depender da temperatura de operação e da vida útil dos componentes da célula. A temperatura ainda influencia na quantidade de combustível necessária para o funcionamento da célula, de forma que em células que operam a baixas temperaturas, o combustível deve ser convertido totalmente em hidrogênio, priorizando a entrada de combustível na célula, porém, a catálise do ânodo em baixas temperaturas é fortemente contaminada por monóxido de carbono (CO). Por outro lado, nas células que operam em altas temperaturas, tanto o CO quanto o metano (CH₄) podem ser utilizados como combustível, pois existe a possibilidade de a água gasosa reagir com esses compostos, por exemplo: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ e a reforma de vapor CH₄ ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{H}_2 + \text{CO}$) (3). A Tabela 3.1 apresenta as diferentes células a combustível produzida e que estão atualmente em uso e desenvolvimento.

Tabela 3.1 – Tipos de células a combustível

	Temp. operação (°C)	Eletrólito mais utilizado	Vantagens	Desvantagens
CaCA	<100	KOH	Alta eficiência (83% teórica)	Sensível a CO ₂ ; necessidade de gases ultra puros
CaCEP	60-120	Ácido perfluoro sulfônico (membrana de Nafion)	Alta densidade de energia; operação flexível	Custo da membrana; contaminação do catalisador com CO
CaCAF	160-220	H ₃ PO ₄ retido em matriz de SiC	Maior desenvolvimento tecnológico	Controle da porosidade do eletrodo; sensibilidade a CO; eficiência limitada pela corrosão
CaCCF	600-800	Mistura eutética de Li ₂ CO ₃ – K ₂ CO ₃ retida em Y-LiAlO ₂	Tolerância a CO/CO ₂ ; eletrodos a base de Ni	Necessidade de reciclagem de CO ₂ ; interface trifásica de difícil controle
CaCOS	800 – 1000 Baixa temperatura (500-600)	YSZ (zircônia estabilizada com Ítria)	Alta eficiência (cinética favorável); reforma interna; componentes sólidos	Tempo de inicialização; expansão térmica; temperatura elevada

Fonte: Leccese e Giorgi (14).

3.3.1 Célula a combustível de membrana polimérica (CaCEP)

Também chamadas de célula de combustível de membrana de troca de prótons, são capazes de gerar uma alta densidade de energia o que as tornam potencialmente atrativas para aplicações móveis e portáteis, sendo a principal candidata para aplicações de transporte leve (3).

Nessas células a membrana polimérica de fase sólida é impermeável a gases, mas permite a condução de prótons. A membrana atua como eletrólito sendo comprimida entre os dois eletrodos porosos e eletricamente condutores. Esses eletrodos são tipicamente feitos de tecido de carbono ou papel de fibra de carbono (18).

As CaCEP apresentam um bom funcionamento utilizando hidrogênio puro como combustível, todavia já existem processadores de combustíveis que permitem o uso de combustíveis convencionais, como o gás natural ou gasolina (3)

A tecnologia dessas células já se encontra bem desenvolvida e se baseia em membranas de polímero de perfluoro ácido sulfônico (PFSA) (por exemplo, Nafion) como eletrólito. As limitações dessa célula, devido à baixa temperatura de operação, se encontram nos quesitos de reação lenta de redução de oxigênio e baixa tolerância a impurezas de combustível (monóxido de carbono (CO) e enxofre (S)). (19).

3.3.2 Célula a combustível de ácido fosfórico (CaCAF)

As CCAF foram as primeiras células a combustível a serem comercializadas, (14). Essa célula utiliza o ácido fosfórico (H_3PO_4), concentrado a 100%, como eletrólito e, devido a sua baixa condutividade iônica, opera normalmente entre 150 e 220°C para funcionar adequadamente. O ácido fosfórico apresenta boa estabilidade quando comparado ácidos comuns o que permite sua operação no limite superior da faixa de temperatura do ácido (100 a 220°C). O fato de o ácido ser concentrado auxilia na diminuição da pressão de vapor de água, facilitando o gerenciamento de água na célula (3,14).

A matriz comumente utilizada para reter o ácido é constituída de carbetto de silício, e o eletro-catalisador utilizado é a platina (Pt), uma vez que a redução do oxigênio é lenta.

O combustível utilizado nesse tipo de célula é sempre o hidrogênio. Devido à temperatura utilizada não há necessidade que o hidrogênio seja puro. No âmbito da eficiência energética, esse tipo de célula possui por volta de 37 a 42% de eficiência, no entanto, se o vapor de água aquecido gerado pela célula for usado dentro de um sistema de calor combinado, a eficiência pode ultrapassar 60% (14).

A maioria das CCAF são desenvolvidas para aplicações estacionárias, no entanto, o seu avanço tem diminuído em favor do desenvolvimento das CCMP que possuem um menor custo (3).

3.3.3 Célula a combustível de carbonato fundido (CaCCF)

Essas células operam a altas temperaturas utilizando uma mistura de sais de carbonatos fundidos como eletrólito retidos em uma matriz cerâmica sólida de

beta-alumina, geralmente LiAlO_2 (3,20). A sua temperatura de operação se encontra entre 600 e 700°C, onde os carbonatos alcalinos formam um sal fundido altamente condutivo, com íons de carbonato fornecendo condução iônica. A alta temperatura de funcionamento permite a reforma interna de muitos combustíveis de hidrocarbonetos, tais como o metano, gás natural ou o carvão; entretanto, as altas temperaturas também contribuem para a degradação da estrutura da célula, devido a problemas de corrosão e constante perda do eletrólito por evaporação dentro da célula, implicando na necessidade de reabastecimento contínuo (14,20,21).

Essa célula pode atingir uma eficiência de 45% que pode ser potencializada para 60-70% se o calor residual for corretamente utilizado (14). O desenvolvimento dessas células tem como objetivo a sua utilização em usinas a gás natural e à base de carvão, aplicações elétricas, industriais e militares (20).

3.3.4 Célula a combustível alcalina (CaCA)

As células a combustível alcalinas já foram utilizadas pela Nasa para fornecimento de água potável e energia elétrica nas missões de ônibus espaciais, uma vez que a água produzida é um subproduto de suas reações (3).

O desenvolvimento rápido dessas células permitiu o emprego de combustíveis mais acessíveis do que o hidrogênio, tais como o borohidreto, etanol e até mesmo a glucose (24), com estudos demonstrando a obtenção de resultados promissores para esse combustível (25). A sua temperatura de operação geralmente varia de acordo com a concentração de KOH: para uma alta concentração (85% em peso) a temperatura de operação é de aproximadamente 250°C; para uma concentração menor (35 a 50% em peso) a temperatura de operação é menor que 120°C. As AFC podem operar entre 23 e 70°C e sua eficiência encontra próximo de 60%, podendo gerar eletricidade acima de 20Kw (20).

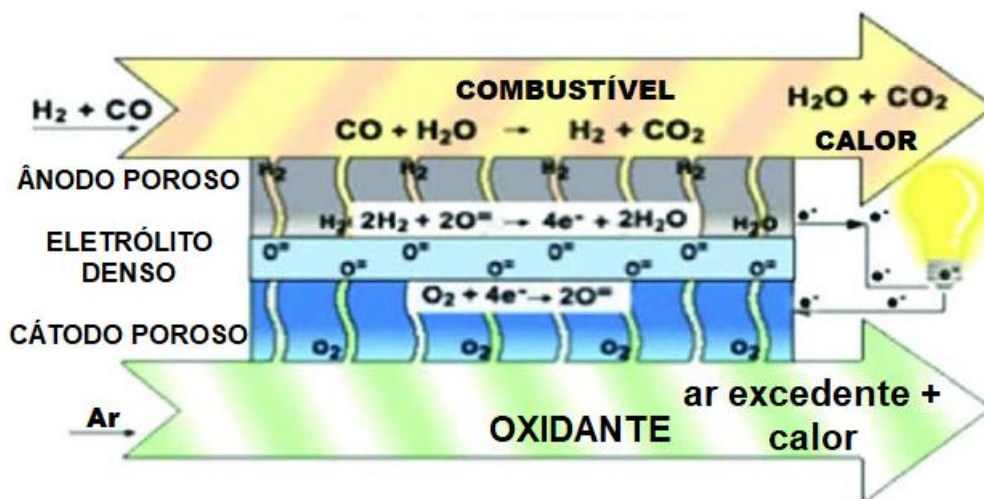
3.3.5 Célula a combustível de óxido sólido (CaCOS)

São células que operam em temperaturas entre 800-1000°C em que todos os seus componentes são compostos por materiais cerâmicos no estado sólido (3). As CaCOS são dispositivos eletroquímicos que convertem energia química em

energia elétrica com alta eficiência (80%, aproximadamente), apresentando flexibilidade na escolha do combustível e baixa emissão de gases, tais como o Sox e Nox (14,22). A alta temperatura operacional promove uma maior cinética de reação, permitindo a conversão altamente eficiente em energia, reforma interna e alta qualidade de calor de subproduto para cogeração, isto é, para produção simultânea de energia elétrica e térmica (23,26).

As CaCOS podem utilizar o hidrogênio como combustível e o oxigênio como oxidante. A escolha do hidrogênio deve-se a sua alta reatividade eletroquímica, que pode ser derivada de combustíveis comuns, como hidrocarbonetos, álcool ou carvão; já a escolha do oxigênio deve-se a sua abundante disponibilidade no ar atmosférico (26). A figura 3.4 mostra um esquema de uma célula a combustível de óxido sólido. As células a combustível de óxido sólido possuem uma ampla aplicação, englobando dispositivos portáteis (500 W – carregadores de bateria), pequenos sistemas de geração de energia (5Kw – geração de energia residencial ou como unidade de geração de energia auxiliar para automóveis), até unidades de distribuição de energia (100-500 Kw) (13,27).

Figura 3.4 - Esquema ilustrativo de uma célula a combustível de óxido sólido



Fonte: adaptado de Hossain, *et al.* (48).

Um dos desafios no desenvolvimento dessas células está relacionado à redução da temperatura de operação com a preservação da alta densidade de potência, uma vez que as altas temperaturas ocasionam efeitos deletérios, tais como: tensões térmicas, fadiga e até mesmo o surgimento de trincas (28,29). Os materiais catódicos e anódicos possuem intrinsicamente uma elevada energia de

ativação para condução iônica, o que leva inevitavelmente a altas temperaturas de operação (30). A redução na temperatura de operação dessas células resulta na redução de custos de operação, aumento da vida útil da célula, além da possibilidade de evitar o uso de selantes vitro-cerâmicos frágeis para hermetização da célula (26,28).

3.3.5.1 Componentes das células a combustível de óxido sólido

A célula combustível de óxido sólido, em sua construção, possui um cátodo, um ânodo, um interconector, um selante e um eletrólito (13,26,31). Nesse sentido, é importante conhecer os requisitos de fabricação de cada componente a fim de entender como se dá o projeto de construção da célula.

3.3.5.1.1 *Cátodo*

A maioria dos materiais catódicos usados nas CaCOS são materiais de perovskita baseados em lantânio (estrutura ABO_3). Durante o desenvolvimento inicial, a platina, a magnetita e outros metais nobres foram utilizados como materiais catódicos nesses dispositivos (16). Porém, esses materiais não são mais utilizados devido à instabilidade química, física e a incompatibilidade com a maioria dos eletrólitos, no caso da platina, devido ao seu alto custo (3).

O cátodo tem por função catalisar a reação de redução do oxigênio, formando íons de O^{2-} , e de conduzir os elétrons do circuito externo até o sítio da reação de redução. Para que um eletrodo possa ser elegível como cátodo é necessário que sejam atendidas algumas exigências, tais como (32-34):

- possuir alta condutividade eletrônica;
- estabilidade/compatibilidade química e térmica com o eletrólito, interconectores e selantes;
- porosidade adequada para facilitar o transporte de oxigênio molecular;
- baixo custo;
- facilidade de fabricação;

A reação global para a redução do oxigênio no cátodo de uma CaCOS é mostrada na reação da equação 3.1 por meio da notação de Kröger-Vink.



Devido à alta temperatura de operação das CaCOS, somente metais nobres ou óxidos de condução mista podem ser utilizados como cátodos (25). Alguns óxidos com a estrutura da perovskita do tipo ABO_3 atendem esses requisitos, e os mais utilizados são as cerâmicas à base de lantânio, tais como (33-35):

- manganita de lantânio dopado com estrôncio (LSM);
- ferrita de lantânio dopada com estrôncio (LSF);
- cobaltita de samário dopada com estrôncio (SSC);
- lantânio níquel e ferro (LNF);

Porém, o cátodo de LSM é o mais popular para eletrólitos a base de ZrO_2 e o mais utilizado, devido a compatibilidade existente entre o coeficiente de expansão térmica desse material com o eletrólito (32).

3.3.5.1.2 Ânodo

A principal função do ânodo é fornecer os sítios de reação para oxidação eletroquímica do combustível com os íons de O^{2-} advindos do catado. O ânodo também fornece as trajetórias para que os elétrons sejam transportados dos sítios de reação na interface ânodo/eletrólito para os interconectores da CaCOS (26, 32-35).

A escolha e as propriedades do ânodo devem estar relacionadas ao tipo de combustível utilizado, pois é necessário que ele se apresente resistente a atmosfera redutora que possa conter H_2 , CO , CH_4 , CO_2 e H_2O , e até mesmo compostos de enxofre, dependendo do combustível utilizado (34).

Para que um material possa ser elegível como ânodo é necessário apresentar algumas características, tais como (3,32-35):

- boa estabilidade física e química;
- alta condutividade eletrônica e iônica;
- porosidade adequada para o transporte dos produtos da oxidação do combustível;

- compatibilidade química e térmica com o eletrólito;

Considerando o hidrogênio como combustível a reação de oxidação é dada pela equação 3.2.



A condição de redução presente nas CaCOS permite o uso de um metal de níquel como o eletrodo de combustível, contudo a sua expansão térmica é maior do que a apresentada pelo eletrólito comumente utilizado de zircônia estabilizada com ítria (YSZ). Esse problema pode ser contornado pela formação de um compósito de YSZ com níquel, prevenindo a sinterização de suas partículas, diminuindo o coeficiente de expansão térmica (33).

O ânodo produzido a partir do compósito NiO/YSZ é o mais comumente utilizado devido ao seu baixo custo, a sua estabilidade em atmosfera redutora e ao seu coeficiente de expansão térmica muito próximo a dos demais componentes das CaCOS. O níquel atua como catalisador nas reações de reforma e nas reações de oxidação eletroquímica do combustível, além de também ser responsável pela condutividade eletrônica do ânodo. Esses componentes também podem ser produzidos a partir de óxidos de lantânio, por exemplo, a cromita de lantânio dopada com estrôncio ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$), ou com óxidos de cério e titânio, como o CeO_2/GDC e o TiO_2/YSZ (26,32).

3.3.5.1.3 Interconector

Os interconectores têm por função promover a conexão elétrica de uma célula para outra, além de atuar como barreira física separando o cátodo da atmosfera redutora do ânodo e, igualmente, evitar o contato do ânodo com a atmosfera oxidante do cátodo (34,36). Os materiais mais utilizados para atuarem como interconectores nas CaCOS, em temperaturas altas e intermediárias, são as ligas metálicas e as perovskitas com condutividade eletrônica.

Para células que operam acima de 800°C, as cromitas de lantânio dopadas demonstraram estabilidade química e estrutural de longo prazo que são aceitáveis em ambientes oxidantes e redutores. Uma alternativa às interconexões cerâmicas, são algumas ligas comerciais experimentais que são tolerantes a corrosão, uma vez

que os metais e ligas oferecem potencial para menor custo, facilidade de fabricação e união, e excelente condutividade térmica e disponibilidade comercial (31).

Para que um material seja eleito como interconector, este deve apresentar algumas características, tais como (26,36):

- Excelente condutividade eletrônica (próxima de 100 S/cm);
- Apresentar estabilidade dimensional, térmica, microestrutural, química e de fase;
- Apresentar baixa permeabilidade para oxigênio e hidrogênio, a fim de diminuir a mistura entre o oxidante e o combustível durante o funcionamento da célula;
- Coeficiente de expansão térmico próximo a dos demais eletrodos e eletrólito nas temperaturas ambiente e de operação;
- Não apresentar interdifusão entre o interconector e os elementos adjacentes;
- Boa condutividade térmica;
- Excelente resistência à oxidação, sulfuração e carburização;
- Apresentar facilidade de fabricação;
- Apresentar resistência a altas temperaturas e a fluência;

3.3.5.1.4 Selantes

Os selantes têm por função vedar as células unitárias, impedindo a mistura do comburente com o combustível, além de conectar os interconectores à célula. Os requisitos para que um material seja eleito como selante são os seguintes (34):

- Coeficiente de expansão térmica próximo aos dos demais componentes;
- Compatibilidade química com os demais componentes e espécies gasosas dos componentes redutores e oxidantes;
- Atuar como isolante elétrico para prevenir o curto-circuito em um empilhamento;
- Devem apresentar baixa pressão de vapor e permanecer vedado aos gases durante a vida útil de uma CaCOS;

Os materiais mais comumente utilizados como selantes nas CaCOS são os vidros e compósitos vitrocerâmicos, uma vez que podem resistir a mais de 1000

horas de operação sem degradação significativa. Os mais empregados são os vidros contendo óxidos de Sr, La, Al e Li ($\text{SrO-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$), silicatos alcalinos e alcalinos terrosos, além dos borosilicatos alcalinos (34). A principal vantagem dos selantes vítreos é que a composição do vidro pode ser controlada com o objetivo de melhorar as propriedades do material. Entretanto, os materiais vítreos apresentam alguns problemas, tais como: natureza frágil e reatividade com os demais componentes nas condições de operação da célula (32,34).

3.3.5.1.5 Eletrólitos

Os eletrólitos são compostos nos quais ocorre condução iônica em uma faixa de temperatura e de pressão parcial dos elementos que os compõem (31). O eletrólito permite o fluxo dos íons produzidos no eletrodo para equilibrar o fluxo de elétrons e completar o circuito elétrico na célula a combustível (23). Esses componentes desempenham três funções críticas (26,34):

- Evitar o fluxo cruzado dos gases reagentes;
- Bloquear toda corrente eletrônica para que não flua internamente, sendo forçada a fluir em um circuito externo;
- Promover a condução de íons para equilibrar a corrente eletrônica do circuito externo;

A condutividade dos eletrólitos deve ser exclusivamente iônica, sendo o portador de carga associado ao oxidante (O_2) ou ao combustível (H_2 ou hidrocarbonetos). A escolha se reduz a eletrólitos condutores de íons de O^{2-} , H^+ ou mistos. Para que um material possa ser eleito como eletrólito ele deve apresentar algumas características, tais como (26,32):

- alta condutividade iônica (maior que 0,1 S/cm a 900°C);
- pequena ou nenhuma condutividade eletrônica;
- estabilidade física e química desde a temperatura ambiente até a de funcionamento;
- expansão térmica compatível com os demais componentes da célula;
- impermeabilidade a gases;
- ser denso para prevenir o vazamento cruzado de gases;

Entre os materiais mais utilizados na fabricação do eletrólito pode-se citar a zircônia estabilizada com ítria (YSZ), a céria dopada com gadolínio (GDC) e o galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio (LSGM). Dos materiais citados a YSZ é a que apresenta melhores resultados, devido a sua boa estabilidade química com os demais componentes da célula. A ítria (Y_2O_3) tem como função estabilizar a estrutura cúbica da zircônia e formar vacâncias de oxigênio, contribuindo para uma alta condutividade iônica da YSZ (32).

Outros condutores iônicos, tais como a céria dopada, Bi_2O_3 estabilizado, e outros óxidos também foram propostos para atuarem como eletrólitos para as CaCOS, especialmente para redução de temperatura. Além disso, um número considerável de óxidos com condutividade protônica tem sido estudado para atuarem como eletrólitos nesses dispositivos (26).

3.4 ESTRUTURA DA PEROVSKITA

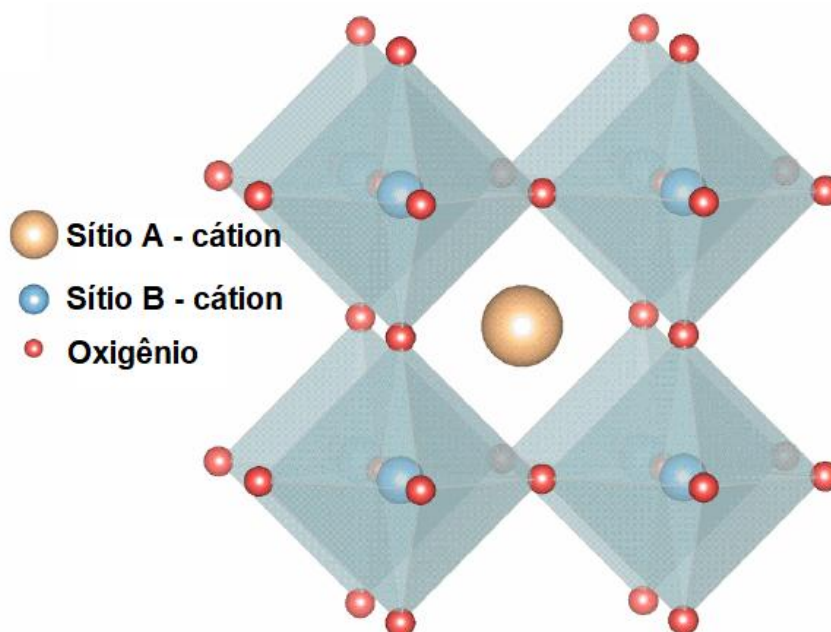
A perovskita é um mineral que foi descoberto nas montanhas de Ural, na Rússia, por Gustav Rose em 1939, a qual foi nomeada em homenagem ao mineralogista Russo Lev Aleksevich von Perovski. Atualmente o nome perovskita é utilizado para descrever um grupo específico de óxidos com fórmula geral ABO_3 e estrutura cristalina similar.

Os compostos de perovskita podem ser sintetizados com uma ampla variedade de combinações de elementos químicos, de modo que os cátions com maior raio iônico se encaixam nos sítios A (dentro do sítio dodecaédrico da estrutura, sendo coordenados por 12 ânions de oxigênio) e os cátion com menor raio iônico no sítio B (localizado no centro de um octaedro rodeado por 6 ânions) (37-38).

Nos óxidos com fórmula ABO_3 , o sítio A pode ser preenchido com cátions M^+ (Na, K), M^{+2} (Ca, Sr, Ba) ou M^{+3} (Fe, La, Gd) enquanto os sítios B podem ser ocupados por M^{+5} (Nb, W), M^{+4} (Ce, Zr, Ti) ou M^{3+} (Mn, Fe, Co, Ga). Como resultado da combinação de diferentes íons, as perovskitas podem apresentar comportamento isolante, semicondutor, condutor iônico/protônico e supercondutor, o que as tornam elegíveis para aplicações em dispositivos sensoriais, componentes eletrônicos, reatores de membrana catalítica para hidrogênio, células a combustível de óxido sólido, entre outras (37,38).

A estrutura de rede ideal da perovskita é a cúbica, como mostrado na figura 3.5, todavia, óxidos com padrão cúbico à temperatura ambiente são poucos conhecidos, sendo mais comum em temperaturas elevadas. Esse desvio da simetria cúbica para romboédrica, ortorrômbica, tetragonal, monoclínica ou triclínica, se deve aos elementos que constituem os ânions e os cátions, além de variáveis como temperatura, pressão e defeitos cristalinos (38).

Figura 3.5 – Estrutura cristalina ideal de uma perovskita ABO_3



Fonte: adaptado de Liang, *et al.* (75).

3.5 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

O movimento ordenado de cargas elétricas quando imersas em um campo elétrico resulta na condutividade elétrica. As cargas elétricas são carregadas por meio de portadores de carga, tais como os elétrons e os íons (39).

A condutividade elétrica é o inverso da resistividade, atuando como um indicativo da facilidade de um material em conduzir corrente elétrica (40,41).

3.5.1 Condutividade iônica

A condutividade iônica é resultante do movimento dos portadores iônicos conhecidos como cátions e ânions, sendo, portanto, proporcional a difusividade das

espécies portadoras. A difusão dos portadores, por vez, é dependente da temperatura, o que indica que a condutividade iônica é um processo termicamente ativado (39,42).

3.5.2 Condutividade eletrônica

A condutividade eletrônica ocorre quando a maior parte da corrente elétrica advém do movimento de elétrons (e^-) ou de buracos eletrônicos (h^+) (42).

3.5.3 Condutividade mista

A condutividade mista ocorre quando a condutividade elétrica é resultante do movimento de portadores de carga eletrônicos (e^- e/ou h^+) e iônicos (O^{2-} ou H^+).

Nas cerâmicas, a condutividade elétrica pode ocorrer através de portadores de carga, tais como os íons e elétrons (42).

3.5.4 Condutividade protônica

Condutores protônicos são compostos promissores para as células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária e tem recebido atenção especial devido à sua baixa energia de ativação para o transporte de prótons (43). Por volta de 1980 Iwahara (44) observou que alguns óxidos com a estrutura da perovskita, tais como o $SrCeO_3$ e $BaCeO_3$ apresentavam condutividade protônica em temperaturas ao redor de 600°C na presença de vapor de água. A substituição parcial por elementos adequados terras raras em $SrZrO_3$, $BaCeO_3$, $SrCeO_3$, e $BaZrO_3$, tais como Eu, Nd, Ce, Y, Sm, Yb, In ou Gd foi a principal estratégia para introduzir a condutividade protônica nos óxidos por meio da criação de vacâncias de íons de oxigênio (45,46).

A condução de prótons tem origem nos defeitos protônicos nas perovskitas ABO_3 devido à adsorção dissociativa de água ou hidrogênio na presença de vacâncias de oxigênio (44,45).

Essas vacâncias reagem com a água para produzir prótons em um ambiente umidificado, como mostra a equação 3.3 (44).



Onde:

$\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$ – Vacância de oxigênio

$\text{O}_{\text{O}}^{\text{X}}$ - Oxigênio na posição do oxigênio com carga efetiva neutra

$\text{H}^{\cdot}$ – Próton

O vapor de água pode ainda reagir com os buracos eletrônicos para formar prótons, como mostra a equação 3.4 (26,43,44).



Onde:

$\text{h}^{\cdot}$ – Buraco eletrônico

Em temperaturas elevadas, o vapor de água pode reagir com as vacâncias formando íons hidróxidos, produzindo defeitos protônicos, como é mostrado na equação 3.5.



Portanto, o vapor de água se dissocia formando prótons e íons hidróxidos, originando defeitos protônicos. O íon de hidróxido preenche a vacância deixado pelo oxigênio e o próton forma uma ligação covalente com o oxigênio (45).

Mediante simulações de dinâmica quântica molecular, Kreuer *et al.* (45), observaram que o defeito protônico forma ligações de hidrogênio curtas, mas transitórias, com oito oxigênios vizinhos mais próximos para o BaCeO_3 , de forma que o próton H^+ se liga ao oxigênio e, ao mesmo tempo, pode formar ligações mais fracas com oxigênios vizinhos $\text{O-H}\dots\text{O}$, de forma que a entalpia de ativação para a mobilidade protônica se encontra na ordem de 0,4-0,6 eV.

Em temperatura elevada, a ativação térmica do próton permite um movimento de saltos de um oxigênio para outro (mecanismo de Grötthuss), que

conta com a passagem do próton de um oxigênio para outro mais próximo da rede, seguido da reorientação da hidroxila. Em baixa temperatura o transporte de prótons pode ser dominado pelo movimento de tunelamento, que é pouco dependente da temperatura (45).

A energia de ativação para o transporte protônico é geralmente menor do que a energia necessária para o transporte de íons de oxigênio, essa característica permite que as células protônicas atuem em um intervalo intermediário de temperatura (400-600°C) (47).

3.5.4.1 Célula a combustível de cerâmica protônica (CCCP)

Conforme mencionado anteriormente, as células a combustível de óxido sólido convencionais operam em temperaturas ao redor de 800-1000°C que, embora contribua para a rápida cinética de reação, uma vez que o transporte iônico é um processo termicamente ativado (3,39), os longos períodos de inicialização, as tensões térmicas e os problemas de compatibilidade química e mecânica com outros materiais são pontos relevantes que estimulam a busca por alternativas para mitigação ou extinção dessas adversidades (40, 41).

Nessa tendência, as células a combustível de cerâmica protônica têm recebido atenção especial dos pesquisadores, pois apresentam a possibilidade de operação em temperaturas em torno de 400-600°C em virtude da condutividade protônica. Essas células operam de maneira muito semelhante as células a combustível de óxido sólido convencionais, todavia, ao invés do transporte de íons de oxigênio pelo eletrólito, há o transporte de prótons pelo eletrólito e a formação de água no cátodo ao invés do ânodo (48).

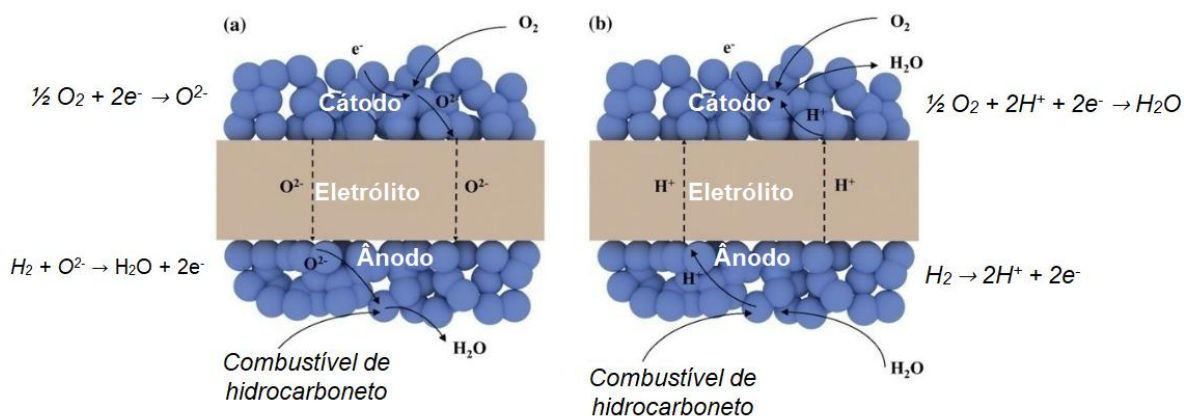
O transporte protônico pelo eletrólito, em comparação ao transporte de íons O^{2-} , necessita de uma menor energia de ativação para ocorrer (0,4-0,6 eV ao invés de valores maiores que 1,0 eV) e, portanto, de uma menor temperatura para ativar a mobilidade dos prótons (42, 43). Além disso, uma vez que os prótons são gerados no ânodo e transportados até o cátodo, a formação da água ocorre no cátodo quando os prótons H^+ reagem com íons O^{2-} reduzidos. Essa característica é benéfica para a célula, pois evita a diluição do combustível, não necessitando de um sistema de recirculação de gás anódico, por meio de um condensador, para

separação entre as partes de combustível e vapor de água como ocorre nas células a combustível de óxido sólido convencionais. Isso permite que as células a combustível de cerâmica protônica possam ser aplicadas em dispositivos portáteis (49).

Quando uma quantidade considerável de água é formada na região da interface cátodo/eletrolito, a velocidade de ocorrência das reações é prejudicada. Dessa forma, ao utilizar um cátodo que apresente condução tripla de íons O^{2-} , H^+ e elétrons, de modo a expandir os sítios eletroquimicamente ativos, a formação de água passa a ocorrer em toda a superfície do cátodo exposta ao ar, bem como dentro do volume do material (desde que este apresente capacidade de hidratação), uma vez que os prótons podem se difundir através do volume do cátodo para atingir a superfície (50,51,52).

A figura 3.6 apresenta um esquema comparativo entre uma célula a combustível de óxido sólido convencional com uma célula a combustível de cerâmica protônica.

Figura 3.6 – Esquema comparativo de uma célula a combustível de óxido convencional (a) com uma célula a combustível de cerâmica protônica (b)



Fonte: adaptado de Ni, *et al.* (50).

3.5.5 Condutividade tripla (e^- , O^{2-} , H^+)

A condutividade protônica proporciona um abaixamento da temperatura de operação da célula a combustível para patamares de temperatura próximos de 600°C , entretanto, a cinética da reação de redução do oxigênio no lado do cátodo é várias ordens de magnitude mais lenta do que a cinética de oxidação do hidrogênio

no lado do ânodo. Isso torna a seleção de materiais catódicos quimicamente estáveis e com rápida cinética de reação em baixas temperaturas um verdadeiro desafio para o desenvolvimento de cátodos de células a combustível de cerâmica protônica (49,53).

Com a diminuição da temperatura de operação, as reações eletroquímicas catódicas e anódicas, assim como o transporte de íons pelo eletrólito, enfrentam maior resistência para ocorrer, em virtude das quedas de tensão (polarizações) na célula, que surgem da resistência ôhmica à condução ao transporte iônico no eletrólito e às barreiras de ativação eletroquímica no ânodo e no cátodo (polarização por ativação) (53,54).

A polarização por ativação ocorre devido à resistência inicial encontrada pelos portadores de carga durante a reação eletroquímica nas interfaces dos eletrodos. Essa polarização é influenciada pela temperatura de trabalho e pode ser mitigada a partir da modificação microestrutural do composto catódico mediante adição/dopagem com elementos que estendam o limite de fase tripla, permitindo que haja mais sítios de reação disponíveis para ocorrência das reações eletroquímicas, dessa forma, diminuindo a energia de ativação dessas reações (55).

Compostos com condutividade mista eletrônica/iônica ($\bar{e}$, O^{2-}), de baixa condutividade protônica, têm sido utilizados como material catódico para as células a combustível de óxido sólido convencionais, devido à sua excelente condutividade eletrônica e atividade catalítica para a reação de redução de oxigênio. No entanto, quando empregados como cátodos em células de combustível de condução protônica, surge um desafio, pois, o local eletroquimicamente ativo fica restrito à interface entre o cátodo e o eletrólito e, uma vez que a temperatura de operação dessas células é menor, os prótons se concentram nessa região, limitando sua difusão pelo cátodo. Esse comportamento pode afetar o funcionamento e a eficiência da célula. Além disso, a formação de água na região da interface pode ser problemática, levando à delaminação, caso a água não possa ser removida adequadamente, comprometendo a integridade da célula (49,52,55,56).

Dessa forma, para que uma célula a combustível de condução protônica funcione de forma eficiente, o material catódico deve apresentar atividade eletroquímica tanto para íons (O^{2-}) quanto para elétrons ($\bar{e}$) e prótons (H^+), ou seja, deve apresentar condutividade tripla (48,56). A condução simultânea dessas

espécies em toda a massa do cátodo resultaria em um aumento significativo da área ativa de reação eletroquímica da interface eletrodo/eletrólito, facilitando a evaporação da água do subproduto, diminuindo a polarização por ativação e, conseqüentemente, aumentando a eficiência da célula (54,56).

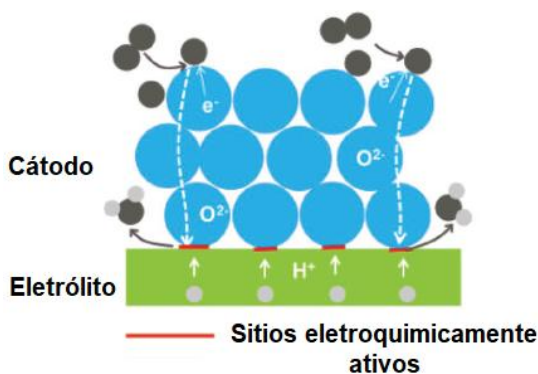
De maneira geral, os cátodos podem ser divididos em três categorias:

1. Cátodos condutores mistos ($\bar{e}$, O^{2-});
2. Cátodos compósitos de condutores mistos ($\bar{e}$, O^{2-}) e condutores protônicos
3. Cátodos condutores triplos de uma única fase.

3.5.5.1 Cátodos condutores mistos ($\bar{e}$, O^{2-})

Na vanguarda dos materiais utilizados nas CCCP se encontram os cátodos condutores mistos, tais como $(La_{0,6}Sr_{0,4})_{0,99}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ (LSCF6428), $Sm_{0,5}Sr_{0,5}CoO_3$ (SSC55), $(La_{0,6}Sr_{0,4})_{0,99}CoO$ (LSC64) e $La_{0,7}Sr_{0,3}FeO_3$ (LSF73), mas que apresentam baixa performance na condutividade protônica (57,58), pois os sítios de reação são limitados a região do contorno de fase tripla na superfície do eletrólito (figura 3.7).

Figura 3.7 – Esquema cátodo condutor misto ($\bar{e}$, O^{2-})



Fonte: adaptado de Wang, *et al.* (57).

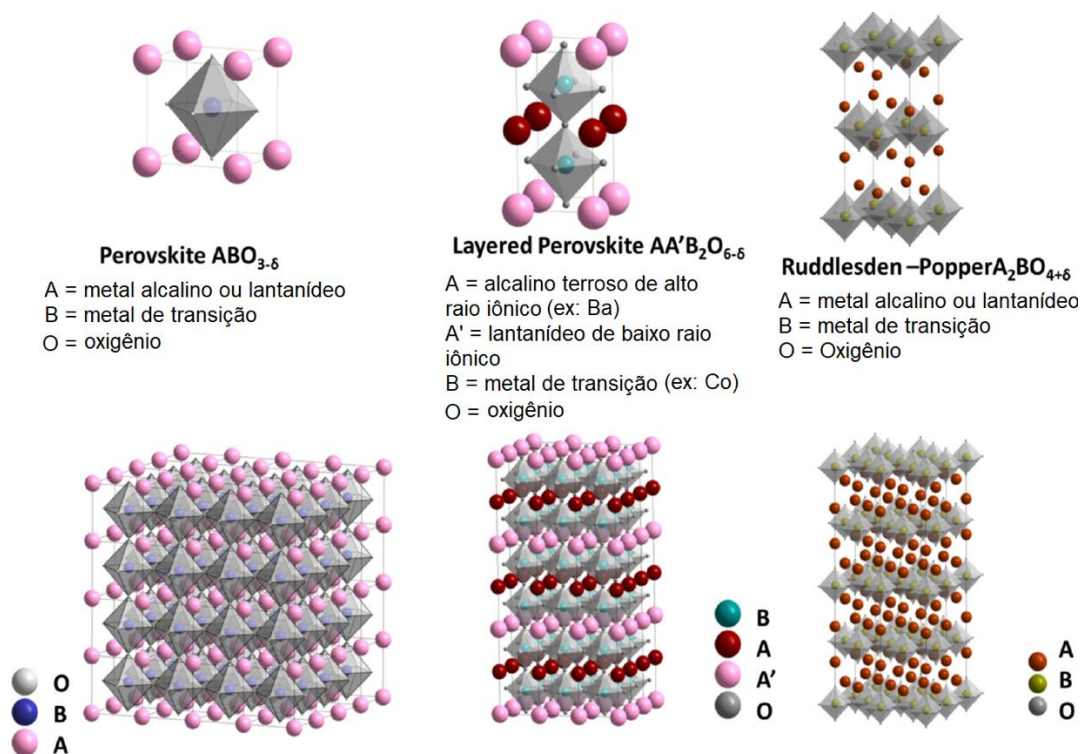
O percurso do oxigênio, desde sua adsorção na superfície do cátodo até sua difusão pelo volume do material e subsequente transformação em gás, é representado pelas equações (3.6-3.10) que seguem (59).





Nos últimos anos, os óxidos de perovskitas em camadas têm sido extensivamente estudados como uma nova série de materiais de condutividade mista ($\bar{e}$, O^{2-}), baseado na rápida difusão de oxigênio, cinética de reação e alta condutividade elétrica. Essas perovskitas podem ser do tipo: perovskitas duplas $\text{AA}'\text{B}_2\text{O}_{5+\delta}$ (onde A é um lantanídeo trivalente (Pr, Nd, Sm e Gd), A' é Sr^{+2} ou Ba^{2+} e B é um metal de transição) ou Ruddlesden-Popper $\text{em}_{+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ (figura 3.8) (60).

Figura 3.8 - Estruturas a) perovskita simples b) perovskitas em camadas c) Ruddlesden-Popper



Fonte: adaptado de Klyndyuk, *et al.* (60).

Em 2012, Grimaud *et al.* (61), associaram as perovskitas em camadas com a condutividade tripla, em que examinaram as propriedades eletroquímicas e de hidratação dos compostos de LSCF6428, $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF), $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (PBCO) e $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (PNO), verificando que os compostos que apresentavam maior deficiência de oxigênio exibiam maior hidratação comparados aqueles com baixa deficiência de oxigênio, indicando que as vacâncias de oxigênio exercem papel fundamental na absorção protônica. Os autores verificaram ainda

que os compostos de BSCF, PBCO e PNO poderiam ser possíveis candidatos para aplicação nas células protônicas, porém, o LSCF6428 não apresentou condutividade protônica.

3.5.5.2 Cátodos compósitos de condutores mistos ($\bar{e}$, O^{2-}) e condutores protônicos

Os compósitos formados pela mistura de condutores mistos ($\bar{e}$, O^{2-}) e condutores protônicos (H^+), tem por objetivo de expandir os sítios de reação eletroquímica e permitir maior permeabilidade dos prótons pela estrutura do cátodo (figura 3.9) (60).

Há muitos compósitos promissores já relatados na literatura, por exemplo, o composto de Ni-BZCYYb / BZCYYb / BZCY-LSCF com excelente densidade de potência com valores próximos a 660 mW.cm^{-2} a 650°C (59). Yang *et al.* (58), demonstraram que o compósito de BCZY dopado com Co combinado $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (SSC) a partir de mistura mecânica, foi eficaz na promoção de condutividade tripla, gerando densidade de potência de 445 mW.cm^{-2} a 600°C . Fabri *et al.* (63), demonstrou que o composto de LSCF- $\text{BaCe}_{0,9}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ apresentou redução dos valores de resistência específica de área (ASR) quando comparados ao composto de LSCF puro.

3.5.5.3 Cátodos condutores triplos de fase única

Uma das estratégias adotadas para obtenção de óxidos condutores triplos de uma única fase consiste na dopagem de eletrólitos condutores protônicos, como o $\text{Ba}(\text{Ce,Zr})\text{O}_3$, por exemplo, com metais de transição (tais como o cobalto (Co), ferro (Fe), praseodímio (Pr), bismuto (Bi), entre outros) (64-66), a fim de aumentar a condutividade eletrônica bem como a atividade catalítica por meio da expansão dos sítios eletroquimicamente ativos.

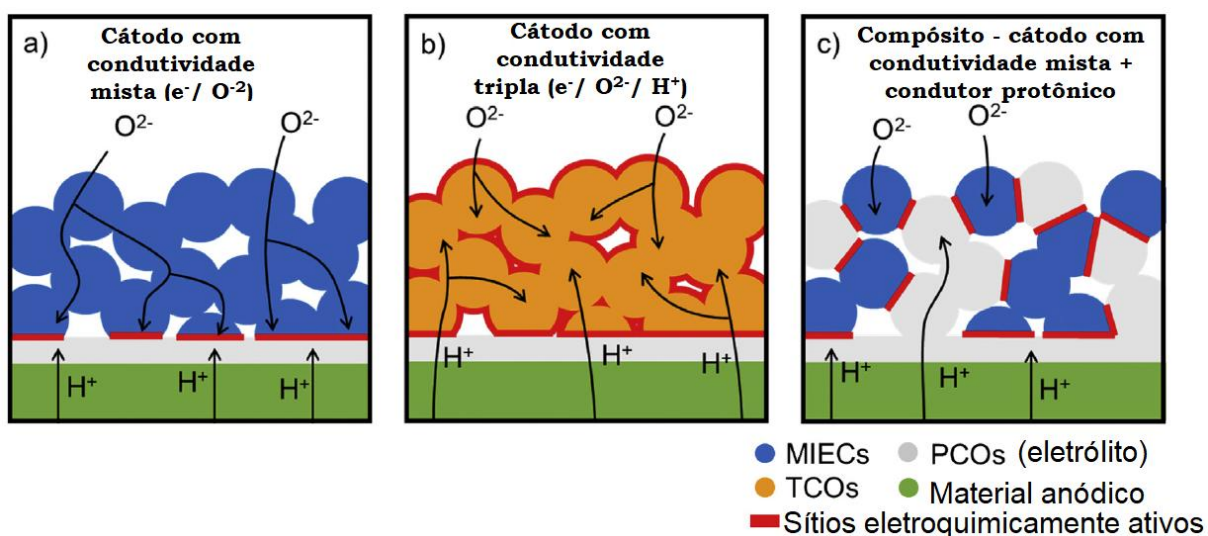
Dentre os metais de transição citados, o cobalto e o ferro já foram muito explorados nas células a combustível convencionais, devido a contribuição benéfica para a atividade catalítica, condutividade eletrônica e em reduzir a polarização por ativação, porém, apresentam baixa estabilidade química e alta expansão térmica quando submetido a temperaturas elevadas (67-69). Por outro lado, esses efeitos

são mitigados nas células protônicas em virtude da menor temperatura de operação (11).

Um composto promissor e que tem despertado a curiosidade dos pesquisadores para atuar como cátodo nas CCCP é o $\text{BaCo}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCFZ), pois exibe estabilidade química e performance eletroquímica adequada. Shang *et al.* (70), relatou ter obtido E_a em torno de 0,78 eV para esse composto, que é significativamente menor quando comparado ao cátodo de LSCF, que costuma apresentar E_a em torno de 1,43 eV.

A figura 3.9 (49), traz um comparativo dos locais eletroquimicamente ativos de um cátodo com condução mista eletrônica/iônica (conhecido pelo termo em inglês MIEC) (a), de um condutor triplo (conhecido em inglês pelo termo TCO) (b) e de um composto formado por um material com condução mista mais um óxido condutor protônico (normalmente o material do eletrólito, em inglês PCO) (c).

Figura 3.9 – Comparativo sítios eletroquimicamente ativos MIEC, TCO e PCO



Fonte: adaptado de Kim, *et al.* (49).

3.6 COMPOSTO BCFZY

Em publicação ao *Journal of Membrane Science* em 2002, Tong *et al.* (71), apresentaram o estudo sobre o composto de condutividade mista ($\text{O}^{2-}, \bar{\text{e}}$) $\text{BaCo}_{0,4}\text{Fe}_{0,6-x}\text{Zr}_x\text{O}_{3-\delta}$ (BCFZ), com X variando de 0 até 0,4. Os pesquisadores observaram que, sob concentração de $x = 0,2$, o composto de BCFZ apresentou excelente estabilidade química e estrutural sob as condições de operação oxidante e redutora sob temperatura de operação entre 600-950°C, além de uma baixa energia

de ativação para mobilidade de íons oxigênio. O composto de BCFZ com $x = 0,2$ também foi solicitado em atmosfera pura de CO_2 , que atacou parcialmente a estrutura da perovskita formando carbonatos, apesar disso, observou-se a recuperação total da estrutura cristalina após 1 hora de tratamento térmico em 800°C , demonstrando que esse material também possui excelente reversibilidade estrutural sob condições contaminantes de CO_2 . Em contrapartida, os autores observaram que adição de zircônia diminuía lentamente a permeabilidade do oxigênio pela estrutura para concentrações entre $x = 0,0 - 0,2$ e diminuição abrupta para $x > 0,2$.

Em 2015, Duan, juntamente com Tong, modificaram o composto de BCFZ, de condutividade mista ($\text{O}^{2-}, \bar{e}$), a partir da dopagem com ítria (Y), formando o composto de $\text{BaCo}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCFZY), conferindo ao material condutividade tripla (íons O^{2-} , elétrons e íons H^+), uma vez que o Y^{+3} em substituição ao Zr^{+4} permite a criação de vacâncias de íons de oxigênio, permitindo a ocorrência da condutividade protônica pelo material (72). Os pesquisadores observaram que dentre as quatro estequiometrias estudadas para o composto de $\text{BaCo}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{Zr}_{0,2-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,00; 0,005; 0,10; 0,15$) a composição com $x = 0,1$ demonstrou a menor resistência de polarização e maior condutividade protônica, enquanto para valores maiores que $x = 0,1$ a substituição de Y^{+3} por Zr^{+4} diminui a condutividade eletrônica do material.

O material de BCFZY é derivado do composto condutor protônico $\text{BaZr}_x\text{Y}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ (BZY) dopado com metais de transição cobalto (Co) e ferro (Fe) no sítio B da perovskita. Embora o material de BZY demonstre excelente condutividade protônica e alguma condutividade iônica de O^{2-} , sua condutividade eletrônica é muito pequena, desse modo, a dopagem com Co e Fe permite que a barreira de percolação eletrônica seja vencida, garantindo condutividade eletrônica adequada enquanto mantém a condução iônica, resultando em um material com condutividade tripla ($\text{O}^{2-}, \text{H}^+, \bar{e}$) (52, 72,73).

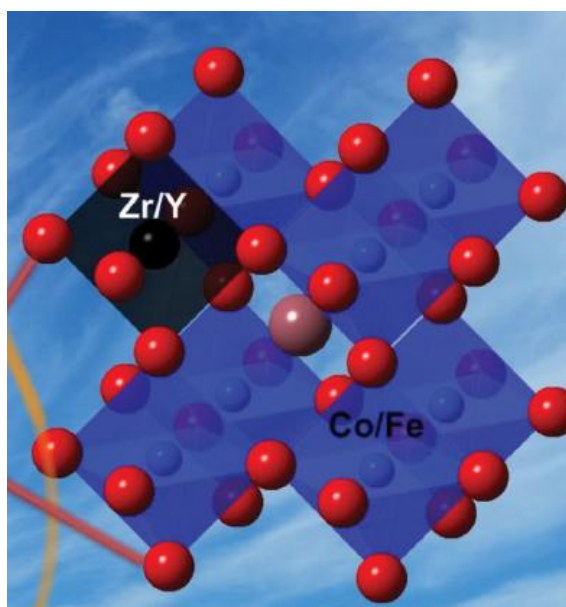
Estudos posteriores foram realizados a cerca desse material, Kuai *et al.* (74), demonstraram que a deficiência do sítio B no composto de $\text{BCFZY}_{0,975}$ e $\text{BCFZY}_{0,95}$ foi suficiente para reter a estrutura da perovskita ao mesmo tempo que promoveu melhoria na reação de redução do oxigênio, contribuindo para menores valores de ASR, que ficaram em torno de $\frac{1}{4}$ até $\frac{1}{2}$, respectivamente, quando

comparados ao composto de BCFZY1,0. Liang *et al.* (75), demonstraram que a deficiência do sítio A do composto de $\text{Ba}_{0.95}(\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1})_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (BCFZYN-095) apresentou maior condutividade protônica, bem como aumento da reação de redução do oxigênio. Em conjunto com o eletrólito de BCZYYb, produziu pico de densidade de potência de 1040 mW.cm^{-2} a 650°C .

Jhuang *et al.* (76), obtiveram bons resultados ao aplicar o composto de $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, dopado com 20% de BZY, como eletrólito em uma célula a combustível de uma única camada. Foi verificado que o composto de BCFZY quando dopado com BZY ou sozinho, pode atuar como eletrólito sem que houvesse a passagem dos elétrons por meio do eletrólito, em razão do efeito de junção de Shottky (metal/semicondutor) Ni-NCAL ($\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{LiO}_{2-\delta}$)/BCFZY, o qual impede, por meio de uma barreira de potencial, o transporte de elétrons do ânodo para o cátodo.

A figura 3.10 mostra uma representação gráfica da estrutura da perovskita para esse material.

Figura 3.10 - Esquema ilustrativo estrutura da perovskita para o composto de BCFZY



Fonte: Duan, *et al.* (47).

4 CONCEITOS FUNDAMENTAIS

Neste capítulo, será apresentada uma breve interpretação da técnica de espectroscopia de impedância.

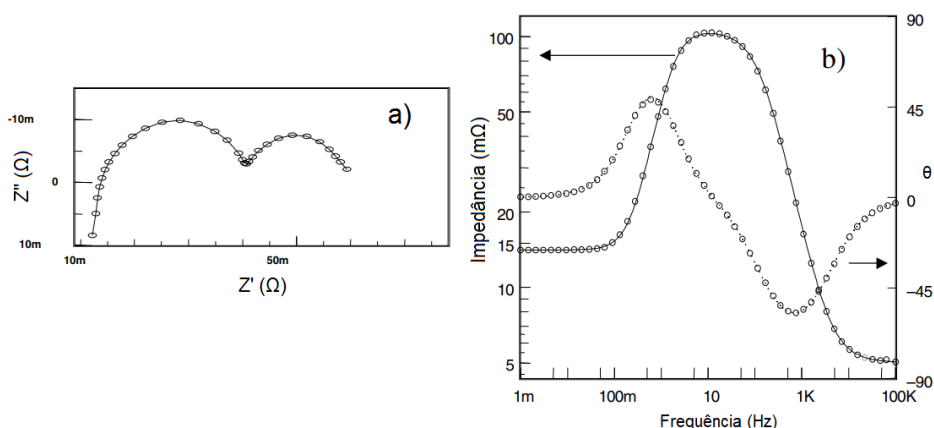
4.1 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

A espectroscopia de impedância é um método utilizado na caracterização das propriedades elétricas dos materiais e suas interfaces. Essa técnica pode ser utilizada para investigar a dinâmica de cargas fixas ou móveis na estrutura de qualquer tipo de material sólido ou líquido: isolantes iônicos, semicondutores, mistos eletrônicos-iônicos e até mesmo dielétricos (77).

As medições elétricas para avaliar o comportamento eletroquímico de eletrodos e/ou eletrólitos são, normalmente, realizadas mediante a aplicação de eletrodos idênticos às faces de uma amostra na forma de um cilindro circular ou paralelepípedo retangular, com posterior aplicação de um estímulo elétrico e observação da resposta. Vários tipos de estímulos podem ser considerados, no entanto, o procedimento padrão, é o de se utilizar uma tensão alternada do tipo senoidal, e medir as partes real e imaginária da impedância complexa em função de todas as frequências solicitadas (78), criando um espectro, o qual origina o nome espectroscopia de impedância.

O espectro pode ser representado em um diagrama de Nyquist ou de Bode. No diagrama de Nyquist ($Z' \times Z''$), cada ponto representa uma frequência, sendo conveniente para análise de sistemas que apresentam impedâncias semelhantes, porém, a frequência não é uma variável, devendo ser indicada. O diagrama de bode, por vez, traz a representação dos dados de modo que a magnitude da impedância e o ângulo de fase são descritos em função da frequência, sendo conveniente para situações em que as impedâncias diferem em ordens de grandeza (fig. 4.1).

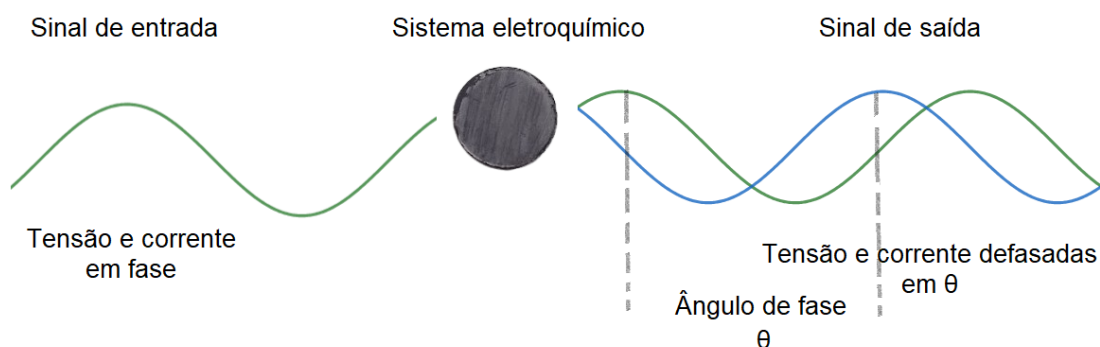
Figura 4.1 - Esquema ilustrativo diagrama de Bode e diagrama de Nyquist



Fonte: adaptado Macdonald e Barsoukov (77).

Durante o ensaio, a corrente senoidal de saída poderá estar deslocada em relação ao potencial de entrada em razão dos diferentes elementos que constituem o sistema a ser analisado. Essa resposta poderá causar um comportamento resistivo (corrente em fase com a voltagem), capacitivo (corrente adiantada em 90° em relação a voltagem) ou indutivo (corrente atrasada em 90° em relação a voltagem). Sendo assim, o sinal de entrada e o sinal de saída devem ter a mesma frequência angular (ω), porém, o sinal de saída pode estar deslocado por uma mudança de fase (ou ângulo) (fig. 4.2) (79,80).

Figura 4.2 - Representação esquemática do sinal sinusoidal de entrada, em fase com a corrente, passando por um sistema eletroquímico e obtendo como resposta a tensão defasada da corrente em um ângulo θ



Fonte: o autor

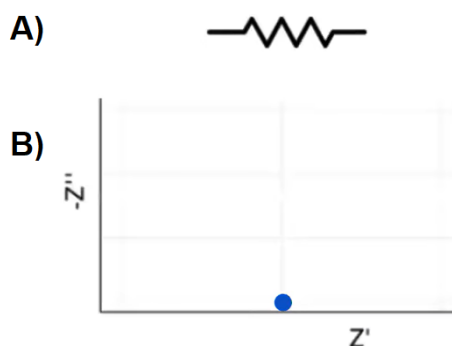
4.2 CIRCUITO EQUIVALENTE

Quando o estímulo elétrico atinge o sistema eletroquímico a ser analisado, a resposta recebida irá depender dos elementos microestruturais que estão presentes na amostra analisada. Nas cerâmicas, de modo geral, a resposta ao estímulo elétrico pode ser associada aos elementos que apresentam resistência ao fluxo de corrente, tais como o grão, o interior do grão, contorno do grão e o eletrodo, de forma que podemos representar cada um desses elementos por meio de resistores, capacitores, indutores e até mesmo por associação entre eles, dependendo do tipo de interação que eles apresentarem no espectro, formando um circuito equivalente que represente o comportamento do dispositivo analisado. Tal representação é conhecida como circuito equivalente e é essencial para o entendimento da maioria dos espectros de impedância (77).

4.2.1 Circuito resistivo puro

Um circuito resistivo puro (fig. 4.3) é aquele composto somente pela resistência [Ω], a qual permanece com valor constante, pois, não sofre variação com a frequência, dessa forma, a tensão se encontra em fase com a corrente, como resultado, a impedância complexa tem valor nulo ao passo que a impedância real corresponde ao valor da resistência do elemento resistivo ($Z_R = R$) (80,81).

Figura 4.3 - (A) representação elemento resistivo; (B) representação da resposta de um sistema eletroquímico puramente resistivo no gráfico de impedância $Z' \times Z''$



Fonte: o autor

4.2.2 Circuito capacitivo puro

O capacitor é um elemento que apresenta capacidade de armazenar cargas elétricas em seu interior, sendo a capacitância [F] a capacidade do componente armazenar carga elétrica. A capacitância de um capacitor de placas paralelas é dada pela equação 4.1 (40).

$$C = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (4.1)$$

onde:

- ϵ_0 = permissividade do meio
- A = área das placas
- d = distância entre as placas

O capacitor não possui resistência, sendo puramente reativo, dessa forma, quando um sistema eletroquímico apresenta comportamento capacitivo, sua componente real é nula ($Z'_R = 0$) (80,81).

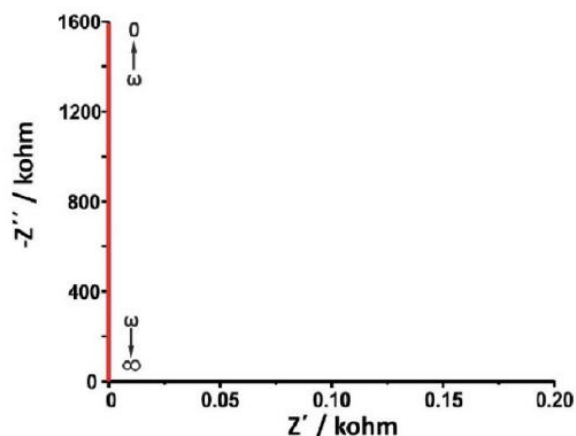
Ao ser solicitado sob diferentes frequências o capacitor apresentará o seguinte comportamento (81,82):

- Em alta frequência, o capacitor não terá tempo para carregar, dessa forma, atuará como se estivesse em curto circuito, não apresentando impedância.
- Em baixa frequência, o capacitor terá tempo para carregar, portanto, apresentará alta impedância, impedindo o fluxo de corrente (pois, já estará carregado).

A diferença entre o tempo que o capacitor leva para carregar e a corrente que passa por ele, ocasiona a defasagem da tensão com relação a corrente, que se encontra adiantada em 90° (82).

A expressão desse comportamento em um gráfico de Nyquist resulta na formação de uma linha vertical no eixo Z'' conforme a frequência é diminuída (figura 4.4).

Figura 4.4 - Representação gráfica de um comportamento capacitivo puro



Fonte: Alexandros, Lazanas e Prodromidis (80).

A impedância capacitiva pode ser calculada por meio da equação 4.2:

$$Z_c = \frac{1}{j\omega C} \quad (4.2)$$

Onde:

j = corrente

ω = frequência angular

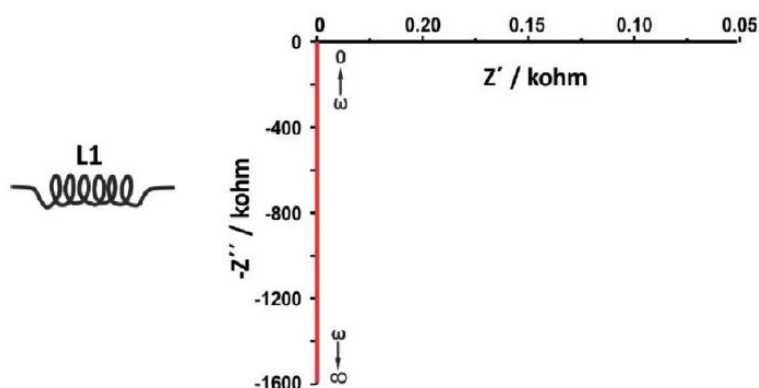
C = capacitância.

4.2.3 Circuito indutivo puro

O indutor é o elemento responsável por armazenar energia elétrica criada a partir de campos magnéticos, sendo utilizado para impedir/se opor as variações de corrente elétrica no circuito. Sendo assim, sob solicitação de tensão alternada, produz como resposta uma corrente que é atrasada em 90° em relação a tensão (40,77,81).

No gráfico de Nyquist, por ser um elemento puramente reativo, apresentará somente comportamento na componente imaginária da impedância, de maneira que a impedância aumenta proporcionalmente a frequência (fig. 4.5).

Figura 4.5 - Representação gráfica de um comportamento indutivo puro



Fonte: Alexandros, Lazanas e Prodromidis (80).

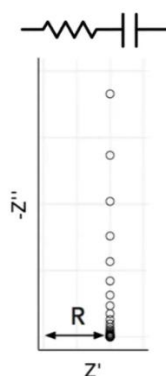
A impedância indutiva pode ser calculada por meio da equação 4.3:

$$Z_i = j\omega L \quad (4.3)$$

4.2.4 Circuito RC série

Este circuito irá apresentar a soma dos comportamentos resistivo puro e capacitivo puro. Em um diagrama de Nyquist (fig. 4.6), a corrente ao passar primeiro pelo resistor dará uma resposta correspondente a um determinado valor em Z'_R , para então passar pelo elemento capacitivo e retornar uma linha vertical (81).

Figura 4.6 - Esquema ilustrativo circuito RC série diagrama de Nyquist



Fonte: o autor

A impedância para o circuito RC pode ser calculada com a equação 4.4.

$$Z = R + \frac{1}{j\omega C} \quad (4.4)$$

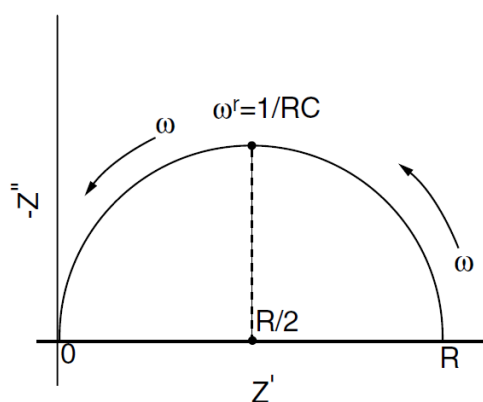
4.2.5 Circuito RC paralelo

No circuito paralelo a corrente irá tomar o caminho de menor resistência. Logo, em altas frequências, o resistor irá apresentar maior resistência do que o capacitor (que estará em curto circuito), dessa forma, toda a corrente irá passar pelo capacitor, retornando valor nulo de impedância (77,81).

Em baixas frequências o capacitor estará carregado e, portanto, irá bloquear a passagem de corrente, logo, ela irá passar pelo resistor, que retornará valor nulo de impedância complexa e valor igual a sua resistência para a impedância real (77).

Em frequências intermediárias, haverá uma frequência de relaxação, na qual o capacitor estará carregando e começará a bloquear parte da corrente elétrica, obrigando-a a passar pelo resistor. No gráfico de Nyquist, esse comportamento é descrito como um semicírculo, como mostrado na figura 4.7.

Figura 4.7 - Diagrama de Nyquist para um circuito paralelo RC



Fonte: adaptado Macdonald e Barsoukov (77).

A frequência de relaxação representa o ponto de inflexão da curva do semicírculo, sendo fornecida pela equação 4.5.

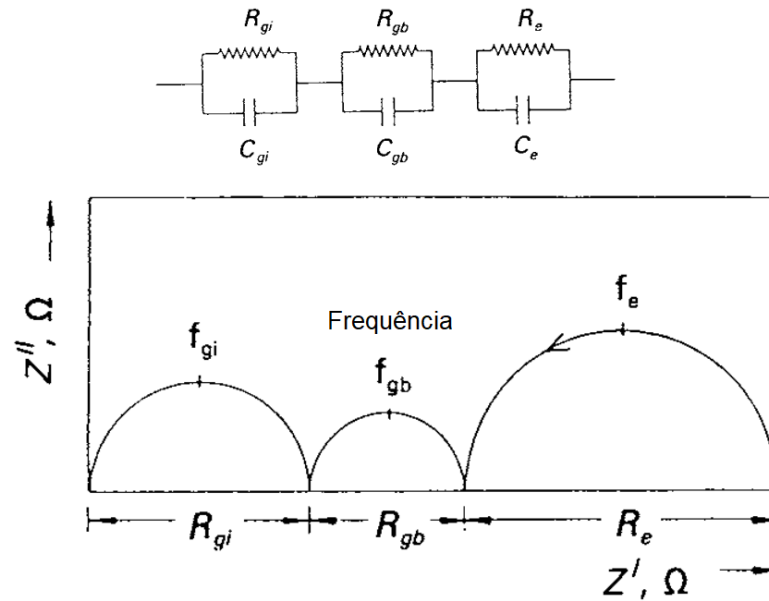
$$\omega_0 = \frac{1}{RC} \quad (4.5)$$

O Produto RC fornece a constante de tempo do circuito paralelo RC e cada processo com uma constante de tempo dá origem a um semicírculo no plano de impedância. Essa característica permite distinguir as contribuições dos grãos,

contornos de grão e eletrodo, pois cada um desses elementos fornece uma resposta diferente em termos da frequência de relaxação.

O resultado típico para condutores iônicos como ZrO_2 são três semicírculos, como mostrado na figura 4.8, de modo que o diâmetro de cada semicírculo representa a resistência do elemento correspondente do circuito (26).

Figura 4.8 - Diagrama Nyquist e circuito equivalente para o material policristalino de ZrO_2



Fonte: Minh e Takahashi (26).

Onde:

C_{gi} = capacitância do interior do grão
 C_{gb} = capacitância do contorno de grão
 C_e = capacitância do eletrodo

R_{gi} = resistência do interior do grão
 R_{gb} = resistência do contorno de grão
 R_e = resistência do eletrodo

A capacitância pode ser calculada por meio da equação 4.6:

$$C = \frac{1}{2\pi R f_0} \quad (4.6)$$

Onde:

R = resistência (diâmetro de cada semicírculo);

f_0 = frequência de relaxação (ponto de inflexão do semicírculo).

A partir do valor de capacitância calculado, pode-se inferir se a contribuição é proveniente do grão, contorno de grão ou do eletrodo. A literatura possui esses valores tabelados (83) (tabela 4.1).

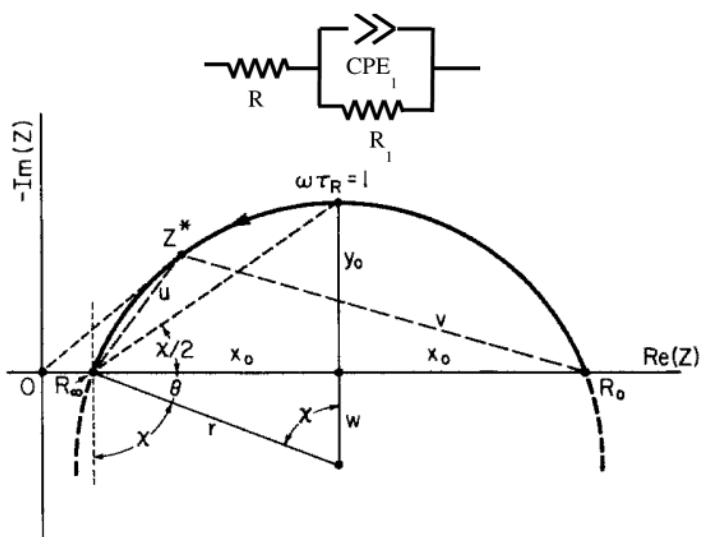
Tabela 4.1 - Valores de capacitância e possíveis interpretações

Capacitância (F)	Fenômenos responsáveis
10^{-12}	Grão
10^{-11}	Segunda fase
$10^{-11} - 10^{-8}$	Contorno de grão
$10^{-10} - 10^{-9}$	Grão ferroelétrico
$10^{-9} - 10^{-7}$	Camada superficial
$10^{-7} - 10^{-5}$	Eletrodo
10^{-4}	Reações eletroquímicas

Fonte: Irvine, Sinclair e West (83).

Todavia, devido as heterogeneidades presentes na amostra, nem sempre os resultados de impedância produzem semicírculos completos que passam pela origem e que possuam seu centro perfeitamente posicionado sobre o eixo real (Z'). Tais desvios promovem uma distribuição de frequências de relaxação, sendo assim, é comum o uso de um elemento de fase constante (CPE) (fig. 4.9), que é uma generalização de um capacitor ideal para representar esse comportamento (77).

Figura 4.9 - Elemento de fase constante (CPE)



Fonte: adaptado Macdonald e Barsoukov (77).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 PROCEDIMENTOS DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

5.1.1 Síntese dos pós

Os pós de $\text{BaCo}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCFZY) e $\text{BaCo}_{0,4}\text{Fe}_{0,3}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{Er}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCFZYE) foram sintetizados por meio da rota de mistura de óxidos em via úmida.

Os precursores das composições foram pesados de maneira estequiométrica e adicionados em um frasco da marca Nalgene™ de uso laboratorial, que continha esferas de zircônia (na proporção 10:1 gramas de pó). Ao conjunto do pó e esferas, adicionou-se álcool isopropílico de modo a cobrir toda suspensão. Por fim, acrescentou-se 0,5% em massa do dispersante de Triton X ($\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n (n=9-10)$) à mistura. O frasco foi então levado para um moinho excêntrico (fig. 5.1) para moagem e homogeneização da suspensão durante 6 horas.

Figura 5.1 - Moinho excêntrico



Fonte: o autor

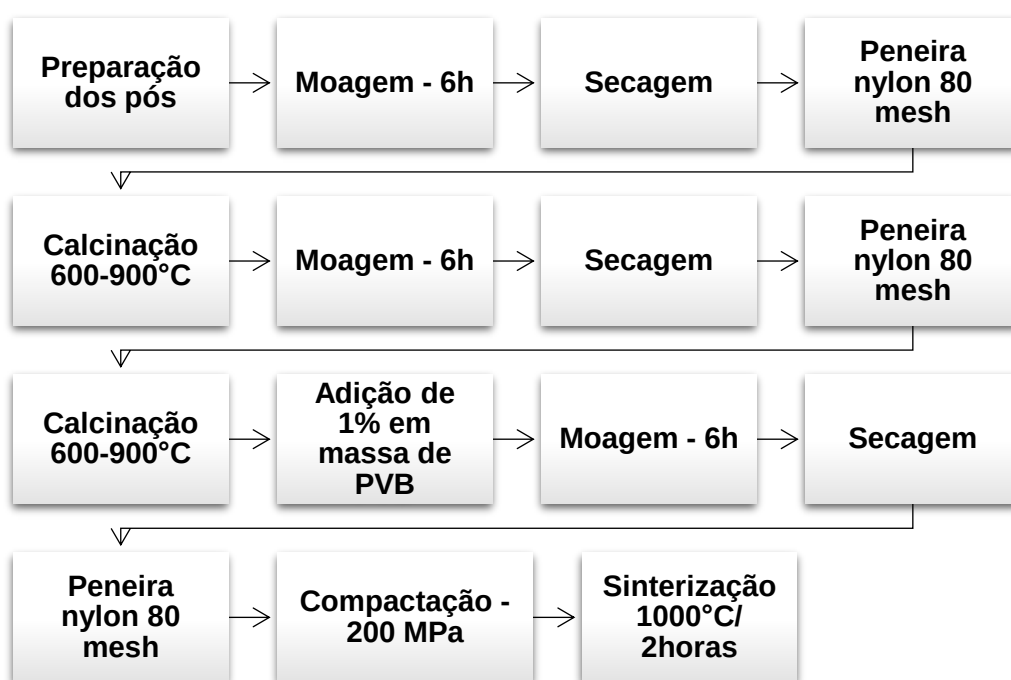
Após a mistura/moagem, os pós foram secos em ar quente e peneirados em malha de nylon 80 mesh. Na sequência, separou-se uma determinada quantidade de pó para cada temperatura a que seriam calcinados (600°C, 700°C, 800°C e 900°C) sob atmosfera ambiente do forno com taxa de aquecimento de 5°C/min e resfriamento em condição normal imposta pelo forno.

Calcinou-se cada quantidade em separado e, posteriormente, repetiu-se o procedimento de mistura/moagem em moinho excêntrico, seguido de calcinação na

respectiva temperatura e posterior mistura/moagem. A última uma etapa de moagem ocorreu com a adição de 1% em massa do ligante de polivinil butiral (PVB), o qual tem por função auxiliar a etapa de compactação dos corpos de prova, que ocorreu com pressão de 200 MPa. Por fim, as amostras foram sinterizadas em atmosfera ambiente do forno sob temperatura de 1000°C durante 2 horas com taxa de aquecimento de 5°C/ min e resfriamento em condição normal do forno.

O fluxograma apresentado na figura 5.2 demonstra a rota de processamento de maneira esquemática.

Figura 5.2 - Rota de processamento dos pós de BCFZY e BCFZYE



Fonte: o autor

5.1.2 Nomenclatura das amostras

A nomenclatura dos pós dos cátodos de $\text{BaCo}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCFZY) e $\text{BaCo}_{0,4}\text{Fe}_{0,3}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{Er}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCFZYE) podem ser lidas da seguinte maneira, exemplo:

BCFZY600s

- BCFZY – Composição
- 600 – Temperatura de calcinação
- s - Sinterizado

A Nomenclatura escolhida para as amostras segue a sigla adotada pela composição seguida da temperatura em que o pó foi calcinado e, nos corpos de prova sinterizados, adicionou-se a letra “s”.

Os precursores utilizados para síntese dos compostos de BCFZY e BCFZYE estão listados na tabela 5.1 e 5.2, respectivamente.

Tabela 5.1 - Precursores composição de BCFZY

Precursor	Fórmula Química	Pureza	Fabricante
Carbonato de Bário	BaCO ₃	99%	Sigma-Aldrich
Óxido de cobalto (II,III)	Co ₃ O ₄	99%	Sigma-Aldrich
Óxido de ferro (III)	Fe ₂ O ₃	99%	Sigma-Aldrich
Óxido de zircônio (IV)	ZrO ₂	99%	Sigma-Aldrich
Óxido de ítrio (III)	Y ₂ O ₃	99,99%	Sigma-Aldrich

Fonte: o autor

Tabela 5.2 - Precursores composição de BCFZYE

Precursor	Fórmula Química	Pureza	Fabricante
Carbonato de Bário	BaCO ₃	99%	Sigma-Aldrich
Óxido de cobalto (II,III)	Co ₃ O ₄	99%	Sigma-Aldrich
Óxido de ferro (III)	Fe ₂ O ₃	99%	Sigma-Aldrich
Óxido de zircônio (IV)	ZrO ₂	99%	Sigma-Aldrich
Óxido de ítrio (III)	Y ₂ O ₃	99,99%	Sigma-Aldrich
Óxido de Érbio	Er ₂ O ₃	99,90%	Sigma-Aldrich

Fonte: o autor

O pó do eletrólito de BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-δ} (BCZY) com 4% em mol de ZnO (aditivo de sinterização), para ser utilizado na célula simétrica, também foi sintetizado por mistura de óxidos, e foi cedido por Santos, B. D. (84). A calcinação foi realizada em temperatura de 1250°C, com taxa de aquecimento de 5°C/minuto, durante 2 horas. A tabela 5.3 apresenta os precursores utilizados.

Tabela 5.3 - Precursores composição BCZY

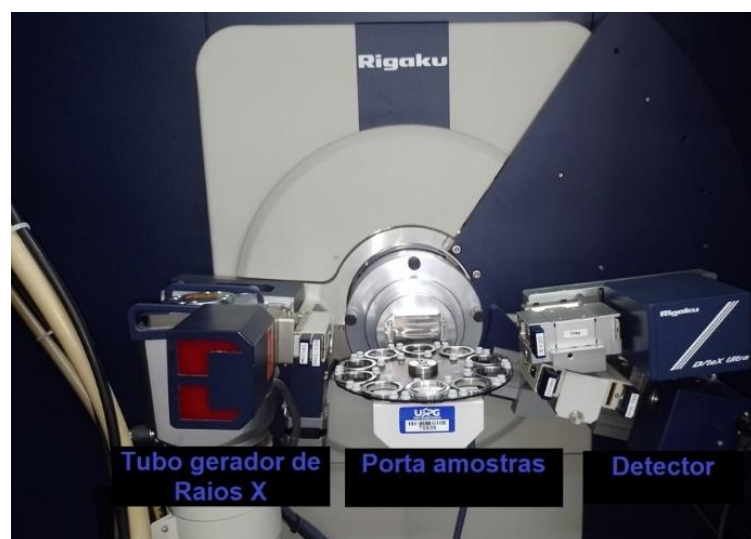
Precursor	Fórmula Química	Pureza	Fabricante
Carbonato de bário	BaCO ₃	≥99 %	Sigma-Aldrich
Óxido de zircônia	ZrO ₂	99%	Sigma-Aldrich
Óxido de céria	CeO ₂	99,90%	Sigma-Aldrich
Óxido de ítrio	Y ₂ O ₃	99,99%	Sigma-Aldrich
Óxido de zinco	ZnO	99,90%	Sigma-Aldrich

Fonte: o autor

5.1.3 Difratometria de Raios X (DRX)

Para avaliar a formação das fases de BCFZY e BCFZYE com a estrutura da perovskita, os pós calcinados e sinterizados foram analisados por difração de Raios X (DRX) em um equipamento Ultima IV/ Rigaku com detector D/Tex Ultra 250 (figura 5.3), sob radiação Cu K α (0,154 nm) e 30kV/10mA, dentro do intervalo de 5 à 90° com velocidade de 10°/min e passo de 0,02°.

Figura 5.3 - Difratometro Rigaku – Ultima IV, detector D/Tex Ultra 250 – C-LABMU UEPG



Fonte: o autor

Calculou-se o parâmetro de rede da estrutura da perovskita por meio da equação 5.1 da distância interplanar.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (5.1)$$

Onde:

- a = parâmetro de rede (Å)
- h, k e l são os índices de Miller

5.1.4 Caracterização física

As amostras sinterizadas tiveram sua massa e dimensões aferidas para, em seguida, serem imersas em água destilada durante 24 horas.

O método utilizado para determinação das propriedades de porosidade aparente e densidade aparente (equações 5.2 e 5.3) é baseado no princípio de Arquimedes e segue de modo aproximado a norma ASTM C20 (2022) (85).

$$DA = \frac{P_s}{P_u - P_i} \times \rho_{H_2O} \text{ (g/cm}^3\text{)} \quad (5.2)$$

$$\%PA = \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \times 100 \quad (5.3)$$

O ensaio consistiu em aferir a massa dos corpos de prova para obtenção do peso seco, peso úmido e peso imerso.

5.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS)

A caracterização por MEV com EDS foi realizado nos corpos de prova sinterizados. A preparação das pastilhas ocorreu mediante o embutimento em resina poliéster. As amostras foram preparadas por meio de lixamento manual com lixas d'água de #320, #400, #600 e #1200. O polimento foi realizado utilizando etileno glicol e pasta de diamante de 6 μm .

Após a etapa de lixamento e polimento, as amostras foram desembutidas e então atacadas termicamente a 950°C durante 10 minutos.

Posteriormente, a superfície foi recoberta por fina camada de ouro. Esse procedimento auxilia a condução dos elétrons pela amostra, evitando o acúmulo de

cargas na superfície do material, permitindo a obtenção de imagens com maior contraste.

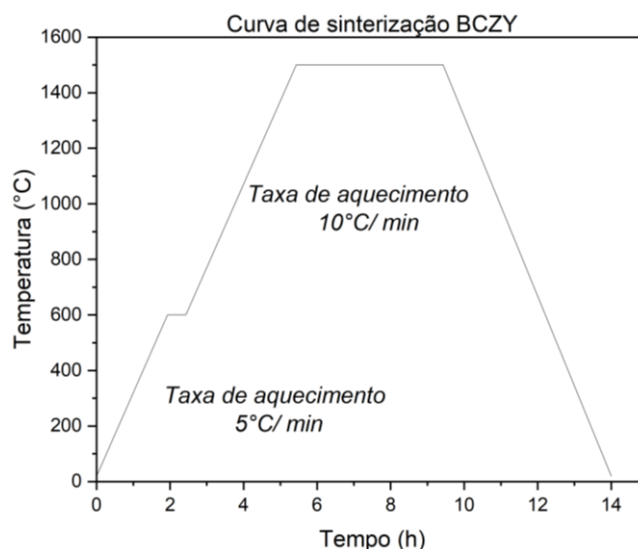
Os equipamento utilizado para obtenção das imagens foi o microscópio eletrônico de varredura VEGA3 TESCAN e MIRA3 TESCAN (microscopia eletrônica de alta resolução MEV-FEG) do complexo de laboratórios multiusuários (C-LABMU UEPG).

5.1.6 Construção da célula simétrica

As células simétricas de BCFZY e BCFZYE, foram construídas utilizando-se do eletrólito sinterizado de $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY) com 4% em mol de ZnO (aditivo de sinterização), com densidade relativa de aproximadamente 98% (84).

O eletrólito de BCZY foi sinterizado a 1500°C por 4 horas em atmosfera ambiente do forno e com taxa de resfriamento normal imposta pelo forno. A figura 5.4 mostra a curva de sinterização utilizada.

Figura 5.4 - Curva de sinterização BCZY



Fonte: o autor

O pó de cada um dos cátodos foi misturado separadamente com terpineol na proporção de 1:1 em massa, sendo depositados por meio de pintura sobre as superfícies do eletrólito. O conjunto foi sinterizado a 1000°C durante 4 horas com taxa de aquecimento de 5°C/ minuto.

A compatibilidade química entre as espécies dos cátodos e do eletrólito foi avaliada por meio de análise de DRX. Para isso, realizou-se a mistura entre o pó do cátodo e eletrólito em proporção de 1:1 em massa, o qual foi queimado juntamente as células simétricas.

5.1.7 Espectroscopia de impedância

As células simples (compostas somente pelo cátodo e o coletor de corrente de platina), bem como e células simétricas, receberam deposição de eletrodo de platina em suas faces, o qual foi fixado com posterior tratamento a 950°C durante 30 minutos

As medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas em um potenciostato/ galvanostato AUTOLAB - PGSTAT30. Os cátodos individuais foram testados em tensão de 300mV e intervalo de frequência de 1MHz até 1 Hz, com medidas realizadas a cada 50°C para um intervalo compreendido entre 300°C até 700°C, sob atmosfera inerte gás nitrogênio (N₂) e oxidante de gás oxigênio (O₂) em condições de gás seco e umidificado, com taxa de fluxo de massa gasosa, em condição padrão de temperatura e pressão, em 50 SmL/min.

As células simétricas, por outro lado, foram testadas em 50mV em intervalo de frequência de 1MHz até 0,1 Hz, com medidas realizadas a cada 100°C para um intervalo compreendido entre 300°C - 700°C, sob ar atmosférico, gás de nitrogênio (N₂) e de gás oxigênio (O₂) em condições de gás/ ar seco e úmido.

Os valores obtidos foram registrados por meio do programa *Frequency Response Analysis* (FRA) e analisados por meio do programa ZView® Versão 3.0 (1990-2007, Derek Johnson, Scribner Associates, Inc.), onde foi possível obter os dados para os diagramas de Nyquist e valores de resistência elétrica, permitindo calcular os valores de condutividade elétrica por meio da equação 5.4.

$$\sigma = \frac{L}{R.A} \quad (5.4)$$

Onde:

σ = condutividade [S.cm⁻¹]

L = espessura da amostra no sentido de fluxo de corrente [cm]

R = resistência [Ω]

A = área [cm^2]

As energias de ativação, para movimentação dos portadores de carga nas diferentes temperaturas de análise, foram obtidas por meio da inclinação das retas fornecidas no gráfico de Arrhenius e da equação 5.5.

$$\sigma T = A \exp \frac{-E_a}{K.T} \quad (5.5)$$

Onde:

- T = temperatura (K)
- A = constante pré-exponencial
- E_a = energia de ativação (eV)
- K = constante de Boltzman ($8,61733 \times 10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$)

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão discutidos os resultados referentes a síntese bem como os métodos utilizados para caracterização dos compostos de BCFZY e BCFZYE.

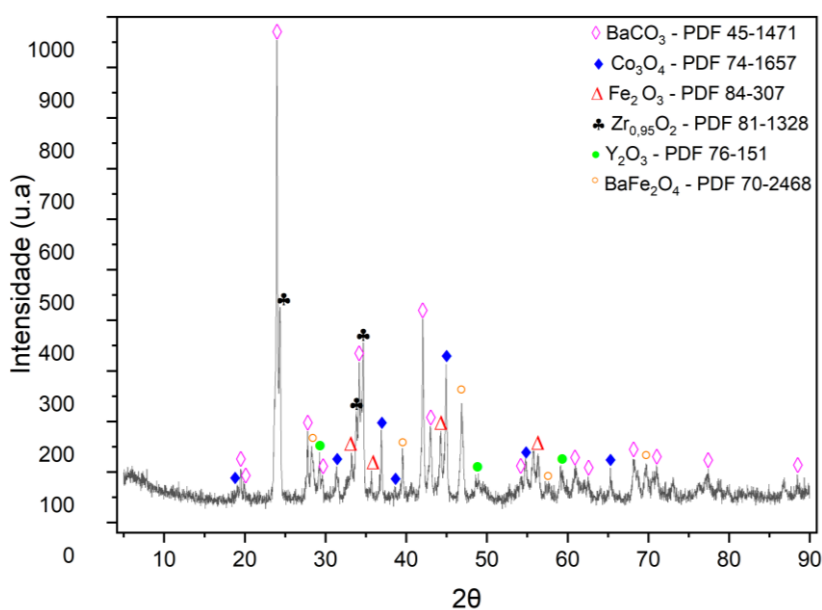
6.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Para averiguar a formação das fases objetivo nos compostos $\text{BaCo}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{BaCo}_{0,4}\text{Fe}_{0,3}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{Er}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ foi realizada a investigação dos pós calcinados e sinterizados.

6.1.1 Composto de BCFZY

Por meio do difratograma da amostra calcinada a 600°C , verificou-se os precursores permaneceram em grande parte sem reagir. A maior correspondência dos picos está relacionada as fase de carbonato de bário (BaCO_3) PDF 45-1471 (fig. 6.1). Foi identificada a presença de fase dos precursores dos demais elementos da composição (Co, Fe, Zr, Y), além de uma fase resultante da mistura de Ba e Fe, as quais foram indicadas no difratograma apresentado.

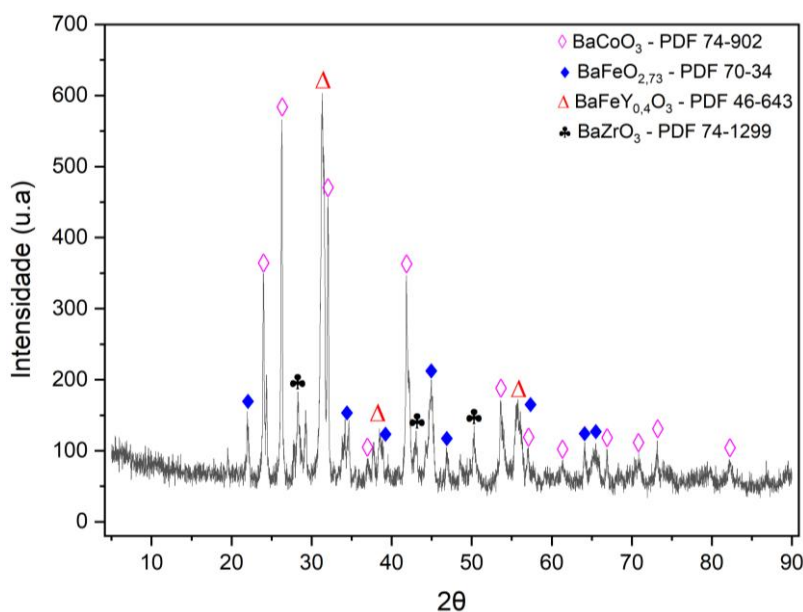
Figura 6.1 - DRX composto BCFZY600



Fonte: o autor

O aumento na temperatura de calcinação para 700°C foi suficiente para decompor o composto de BaCO_3 (PDF 45-1471), levando a reação do elemento de Ba com os demais componentes, formando: BaCoO_3 (PDF 74-902), $\text{BaFeO}_{2,73}$ (PDF 70-34), $\text{BaFeY}_{0,4}\text{O}_3$ (PDF 46-643) e BaZrO_3 (PDF 74-1299) assinaladas na figura 6.2.

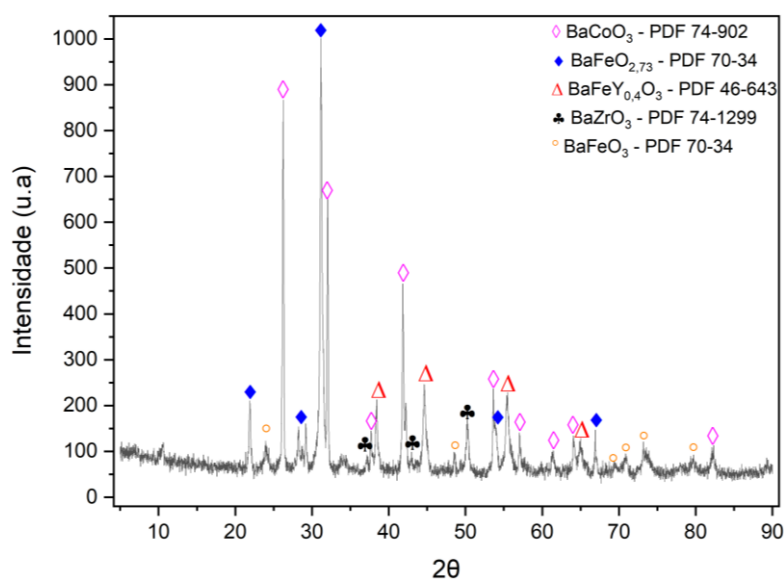
Figura 6.2 - DRX composto BCFZY700



Fonte: o autor

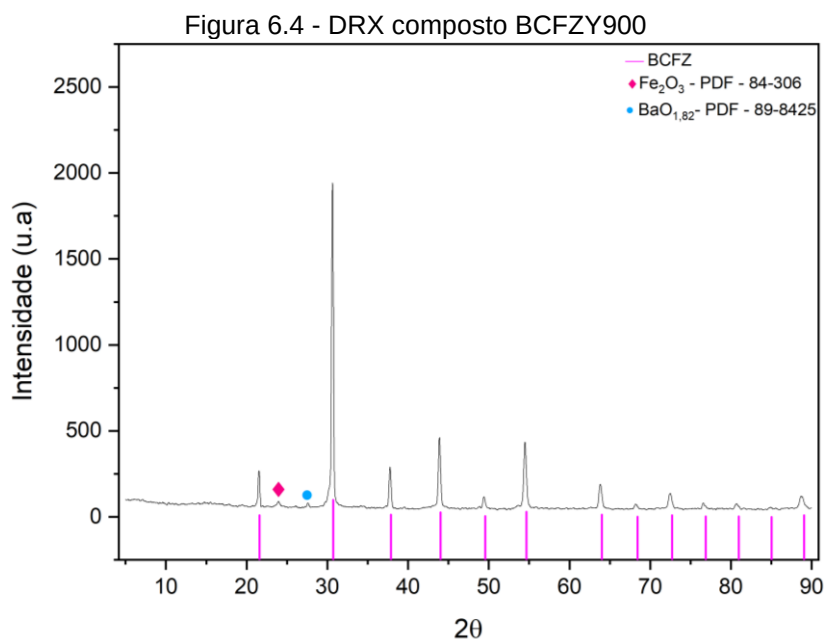
A calcinação na temperatura 800°C, conforme mostrado na figura 6.3, produziu resultados muito semelhantes aos observados na temperatura de 700°C.

Figura 6.3 - DRX composto BCFZY800



Fonte: o autor

A calcinação a 900°C (fig. 6.4), foi efetiva para a formação da fase de $\text{BaCo}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_{2,43}$ (BCFZ) que possui a estrutura cúbica da perovskita (com código de identificação 156-7214, disponível no banco de dados aberto de cristalografia (COD)). Também foi observado a formação de dois pequenos picos de fases secundárias de Fe_2O_3 (PDF 84-306) e $\text{BaO}_{1,82}$ (PDF – 89-8425), na posição 2θ de 23,91° e 27,60°, respectivamente, que não terminaram de reagir. Este resultado demonstra que a temperatura de calcinação de 900°C foi suficiente para gerar a fase BCFZY, porém, com a presença de fases remanescentes.

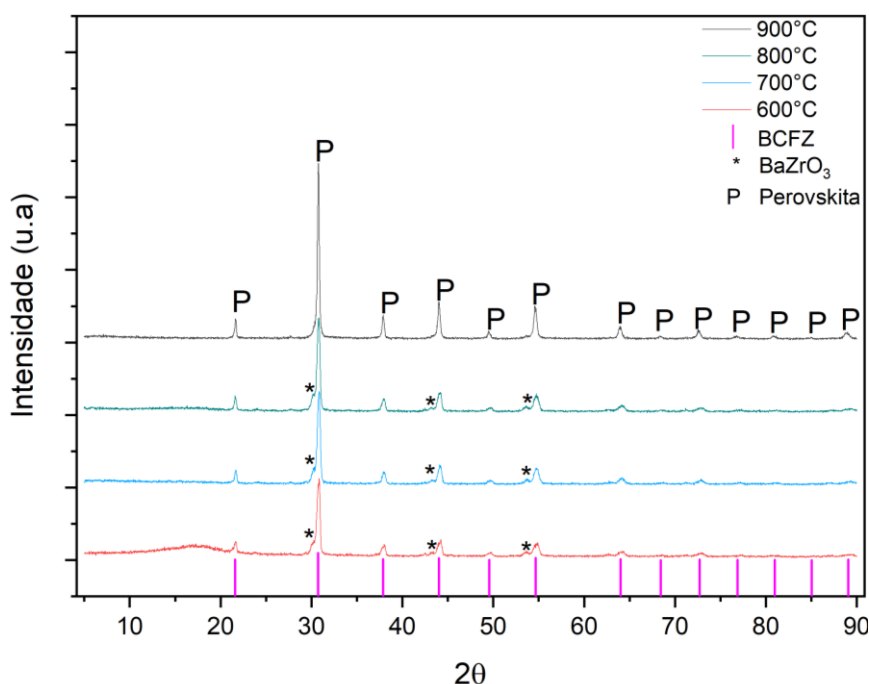


Fonte: o autor

A fase de BCFZ, reportada por Tong *et al.* (71), atuou como ponto de partida para o desenvolvimento do composto de BCFZY, dessa maneira, entende-se que houve a formação da fase desejada, concordando com os padrões de difratogramas disponíveis na literatura para esse composto (86-89).

Os resultados das difrações de raios X dos corpos de prova calcinados nas temperaturas de 600-900°C e sinterizados a 1000°C durante 2 horas, são apresentados na Figura 6.5.

Figura 6.5 – DRX dos compostos de BCFZY600-900s sinterizados por 2h a 1000°C



Fonte: o autor

A análise dos difratogramas dos compostos sinterizados demonstra que houve a formação da fase de BCFZY para todos os corpos de prova, mas ainda com a presença de fases secundárias para os espectros compreendidos na faixa de 600°C até 800°C, os quais apresentaram três picos de fase secundária correspondentes ao composto de BaZrO₃ (ficha PDF 74-1299) para valores de 2θ próximos a 30,7°, 43,2° e 53,6°, mas que não estão presentes na amostra calcinada a 900°C. Esse resultado mostra a importância em obter a fase desejada na etapa de calcinação para que não haja fases remanescentes após a sinterização.

É importante observar que, para o composto de BCFZY600s, houve a formação de uma curva suave nos valores iniciais de 2θ (entre, aproximadamente, 12° e 20°). Esse comportamento pode estar associado a presença de uma fase que ainda está se decompondo para formar a fase BCFZY.

Por meio da equação da distância interplanar (equação 5.1), calculou-se os parâmetros de rede para os valores de 2θ para o composto de BCFZY900s, os quais são demonstrados na tabela 6.1 (em **negrito** os picos correspondentes as fases secundárias de Fe₂O₃ e BaO_{1,82}).

Tabela 6.1 – Parâmetro de rede BCFZY900s

2θ (°)	θ (°)	(hkl)	d_{hkl} (Å)	Parâmetro de rede (Å)
21,57	10,78	010	4,1169	4,1169
30,64	15,32	011	2,9154	4,1231
37,78	18,89	111	2,3791	4,1207
43,85	21,92	200	2,0630	4,1260
49,45	24,73	210	1,8415	4,1178
54,46	27,23	211	1,6834	4,1235
63,76	31,88	220	1,4586	4,1255
68,20	34,10	221	1,3740	4,1221
76,72	38,36	310	1,3034	4,1168
80,81	40,40	311	1,2433	4,1168
80,67	40,33	222	1,1902	4,1228
88,68	44,34	312	1,1021	4,1238

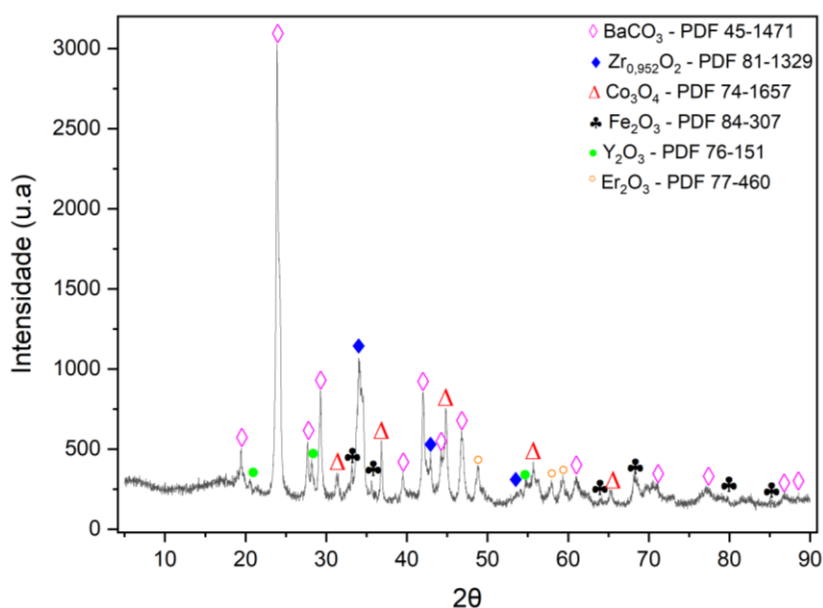
Fonte: o autor

O cálculo do parâmetro de rede retornou valor médio de 4,1223 Å, levando a uma variação percentual de 0,30% em relação parâmetro de rede de 4,1100 Å reportado na ficha do composto de BCFZ. De acordo com Duan *et al.* (72), a expansão no parâmetro de rede é causada devido a adição de ytrio que possui raio iônico ($r_{Y^{+3}} = 0,90$ Å) maior comparado ao raio iônico da Zircônia ($r_{Zr^{+4}} = 0,72$ Å).

6.1.2 Composto de BCFZYE

O composto de BCFZYE calcinado a 600°C, apresentou comportamento semelhante ao exibido pela composição de BCFZY na mesma temperatura e, portanto, não foi observada a formação da fase BCFZYE (fig. 6.6), somente a presença dos precursores ainda sem reagir.

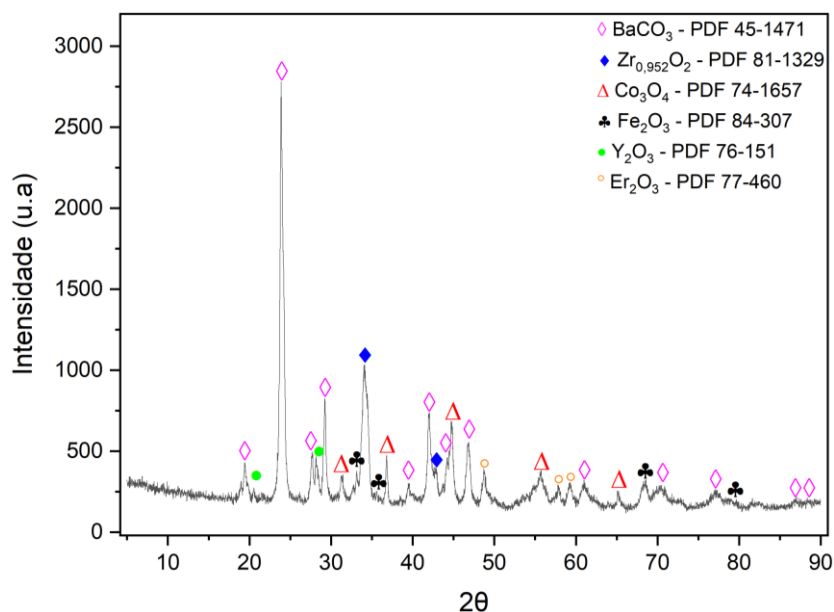
Figura 6.6 – DRX composto BCFZYE600



Fonte: o autor

A calcinação em temperatura de 700°C (Figura 6.7) produziu resultado semelhante ao observado para a calcinação em 600°C.

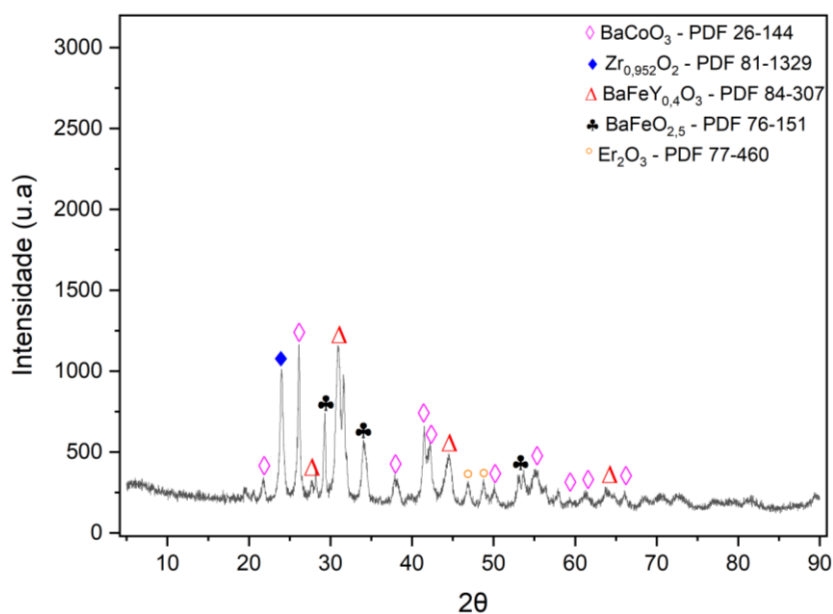
Figura 6.7 – DRX composto BCFZYE700



Fonte: o autor

Para a calcinação em temperatura de 800°C, figura 6.8, observa-se efetiva decomposição do carbonato de bário, permitindo que este reagisse com os demais elementos da composição, formando as fases indicadas no difratograma.

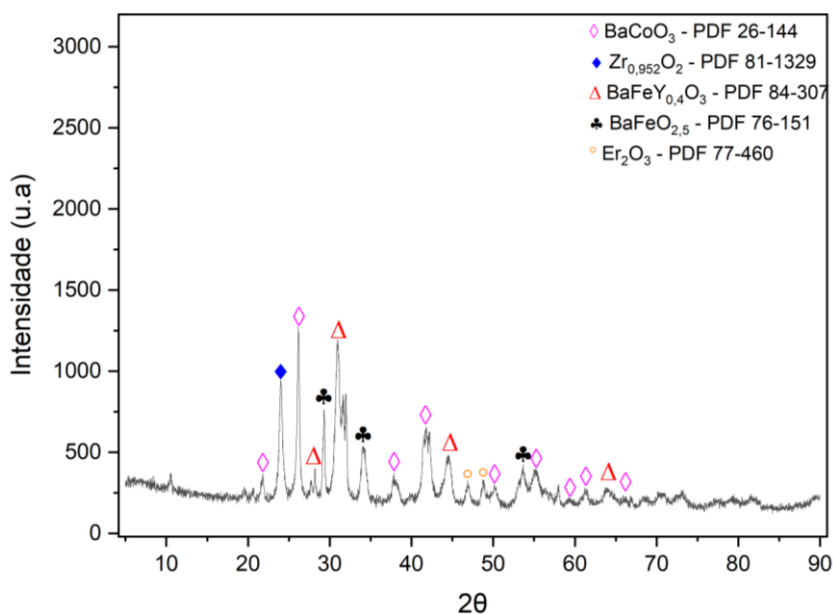
Figura 6.8 – DRX composto BCFZYE800



Fonte: o autor

Comportamento semelhante foi observado para o pó calcinado a 900°C (figura 6.9).

Figura 6.9 – DRX composto BCFZYE900

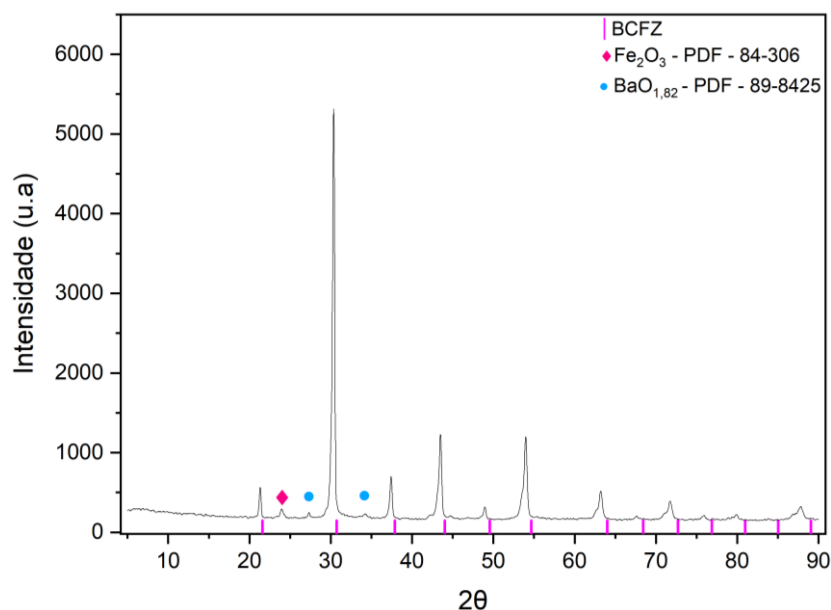


Fonte: o autor

Diferentemente do comportamento observado para o composto de BCFZY, a calcinação a 900°C por duas horas não foi eficaz para formação da fase de BCFZYE.

Por meio dos difratogramas apresentados, observou-se que a introdução de Er e a diminuição da quantidade de Fe levou a uma maior dificuldade na formação da fase BCFZYE, mesmo para as calcinações a 900°C. O resultado da difração de raios X do corpo de prova calcinado a 900°C e sinterizados por 2h a 1000°C é apresentado na Figura 6.10.

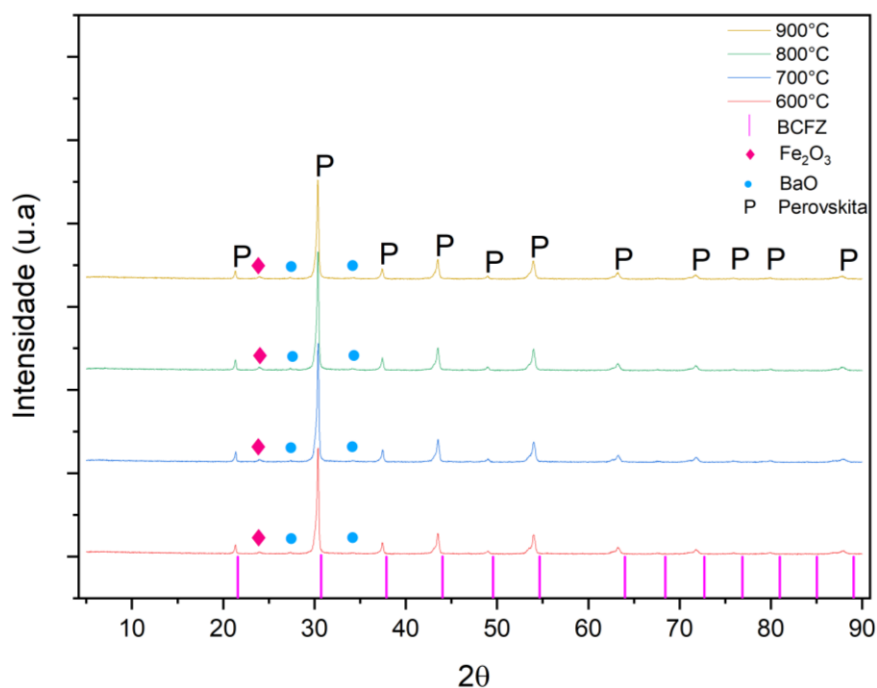
Figura 6.10 – DRX BCFZYE900s



Fonte: o autor

O difratograma demonstra a correspondência do espectro da composição de BCFZYE com a da fase de BaCo_{0,4}Fe_{0,4}Zr_{0,2}O_{2,43} (BCFZ), assim como ocorreu para o composto de BCFZY, porém, com o espectro do BCFZYE levemente deslocado para a esquerda em razão da diferença no parâmetro de rede. Também foi observada a presença das fases secundárias de Fe₂O₃ ($2\theta = 23,95^\circ$) e BaO_{1,82} ($2\theta = 27,36^\circ$ e $2\theta = 34,11^\circ$), as quais permaneceram mesmo após a sinterização, indicando a necessidade de uma maior temperatura de sinterização para que as fases secundárias terminem de reagir. A Figura 6.11 apresenta o difratograma comparativo para essas amostras.

Figura 6.11 – DRX dos compostos de BCFZYE sinterizados a 1000°C por 2h



Fonte: o autor

Para verificar o parâmetro de rede do composto de BCFZYE, tomou-se como base a amostra de BCFZYE900s. Os valores obtidos são demonstrados na tabela 6.2.

Tabela 6.2 – Parâmetro de rede BCFZYE900s

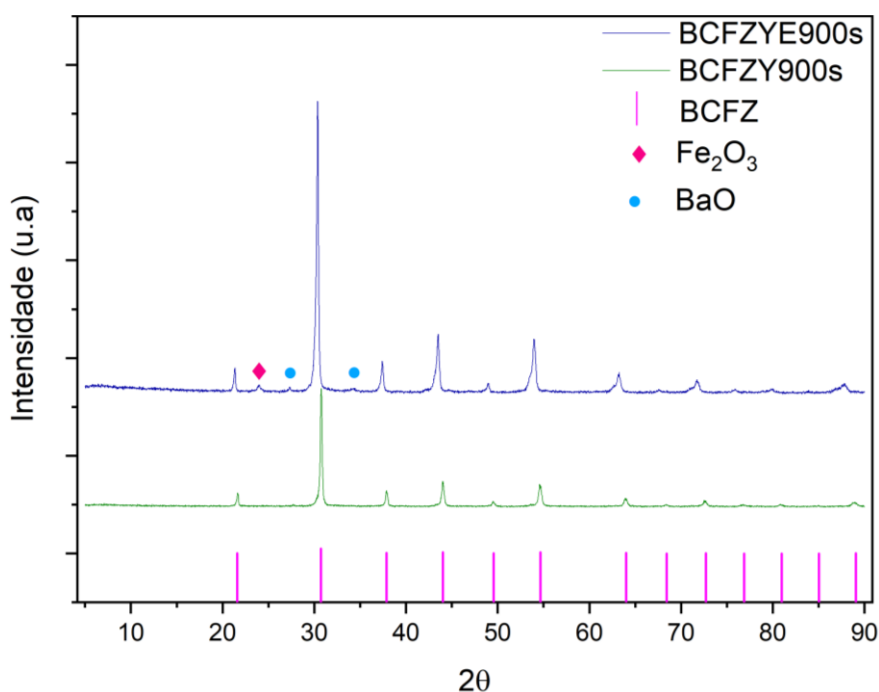
2θ (°)	θ (°)	(hkl)	d _{hkl} (Å)	Parâmetro de rede (Å)
21,36	10,68	010	4,1571	4,1571
23,95	11,98	100	3,7120	3,7120
27,36	13,68	001	3,2572	3,2572
30,37	15,19	011	2,9403	4,1583
34,22	17,11	110	2,6184	3,7029
37,44	18,72	111	2,4000	4,1569
43,51	21,75	020	2,0784	4,1567
48,98	24,49	021	1,8581	4,1548
54,00	27,00	121	1,6967	4,1560
63,21	31,60	220	1,4699	4,1575
67,59	33,80	221	1,3848	4,1544
71,71	35,85	031	1,3151	4,1589
75,94	37,97	311	1,2520	4,1525
79,94	39,97	222	1,1991	4,1538
87,87	43,94	132	1,1101	4,1538

Fonte: o autor

O parâmetro de rede médio de 4,1559 Å, encontrado para os picos em que houve a formação da fase de BCFZYE, apresentou variação percentual de 1,12% em relação ao parâmetro de rede do composto de BCFZ (4,1100 Å). Esta alteração é previsível, pois além da inclusão de ítrio ($r_{Y^{+3}}=0,90$ Å), na estrutura do BCFZ, também houve a adição de érbio ($r_{Er^{+3}}=0,88$ Å), que possui raio atômico maior que o ferro ($r_{Fe^{+3}}=0,64$ Å), contribuindo para a expansão do parâmetro de rede.

Ao se comparar os espectros dos compostos sinterizados de BCFZY e BCFZYE (Figura 6.12), pode-se observar que há correspondência entre eles. No entanto, o espectro de BCFZYE está deslocado em $0,26^\circ$ para a esquerda. Esse deslocamento entre as composições BCFZY e BCFZYE mostra a variação dos parâmetros de rede entre as composições, a qual foi causada pela substituição de parte do Fe e a introdução de Er.

Figura 6.12 – Comparativo DRX BCFZY900s e BCFZYE900s



Fonte: o autor

6.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

A caracterização baseada no princípio de Arquimedes permitiu obter os valores de DA e PA para as amostras sinterizadas. As tabelas 6.3 e 6.4 apresentam os valores médios desses parâmetros obtidos para as composições de BCFZY e BCFZYE, respectivamente.

Tabela 6.3 – Valores médios de DA e PA para as amostras de BCFZY

Temp. de calcinação (°C)	DA	PA (%)	Desvio padrão	
			DA	PA
600	2,46	55,51	0,028	0,008
700	3,04	44,48	0,039	0,005
800	3,30	39,85	0,066	0,015
900	4,30	20,93	0,054	0,040

Fonte: o autor

Tabela 6.4 – Valores médios de DA e PA para as amostras de BCFZYE

Temp. de calcinação (°C)	DA	PA (%)	Desvio padrão	
			DA	PA
600	3,07	45,93	0,057	0,047
700	3,20	42,70	0,036	0,005
800	3,67	34,51	0,084	0,016
900	3,86	31,54	0,082	0,012

Fonte: o autor

De acordo com os dados obtidos, verificou-se que, a medida em que a temperatura de calcinação dos pós aumentou, a porosidade da amostra sinterizada diminuiu, por consequência, a densidade tende a aumentar.

Comparando com a amostra de Er apenas aquela calcinada a 900°C apresentou maior porosidade aparente e menor valor de densidade aparente. Isso sugere que o érbio, adicionado em uma quantidade de 0,1 mol, e a diminuição correspondente de 0,1 mol de ferro nesse composto (resultando na composição $\text{BaCo}_{0,4}\text{Fe}_{0,3}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{Er}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$) modificou o comportamento durante a sinterização. Em resumo, a presença do érbio afeta a porosidade do material, possivelmente devido às diferenças nas ligações químicas entre esses elementos, que geram mudanças de difusividade durante a sinterização.

É amplamente reconhecido que os eletrodos das células a combustível de óxido sólido (convencional e protônica) devem exibir uma porosidade adequada para permitir a movimentação dos gases e dos portadores de carga. Essa característica contribui significativamente para a redução dos efeitos de polarização na célula. De acordo com a pesquisa conduzida por Riazat *et al.* (90), que investigou o efeito da

porosidade na performance de uma célula a combustível de óxido sólido para um cátodo composto por 50% LSM e 50% YSZ, os resultados indicaram que a faixa ideal de porosidade para aumentar os sítios de reação eletroquímica situa-se entre 31% e 34%. No entanto, é importante observar que o aumento da porosidade está associado à diminuição da resistência mecânica. Por meio de ensaios de medição do módulo de Young, os pesquisadores identificaram uma relação quase linear entre essas duas grandezas, de modo que valores de porosidade entre 28% e 43% resultaram em uma queda significativa no módulo de Young, chegando a cerca de 56%.

No estudo de Seong *et al.* (91), a porosidade foi investigada em um cátodo de PBSCF (composição $\text{PrBa}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{5-\delta}$) de célula a combustível cerâmica protônica. Eles alcançaram uma redução de até 40% na resistência da polarização catódica sob uma temperatura de operação de 650°C, com uma porosidade próxima a 53%. O resultado mais promissor foi observado quando a amostra apresentava porosidade com caminho estreito, pois, para esse caso, há um maior contato do gás reagente com as paredes do material. Isso ocorre porque essa configuração amplia os sítios eletroquimicamente ativos. A maior interação dos gases e portadores com o eletrodo contribui para melhor desempenho da célula a combustível. Portanto, a porosidade controlada desempenha papel crucial na otimização das propriedades do cátodo e, conseqüentemente, na eficiência global da célula a combustível.

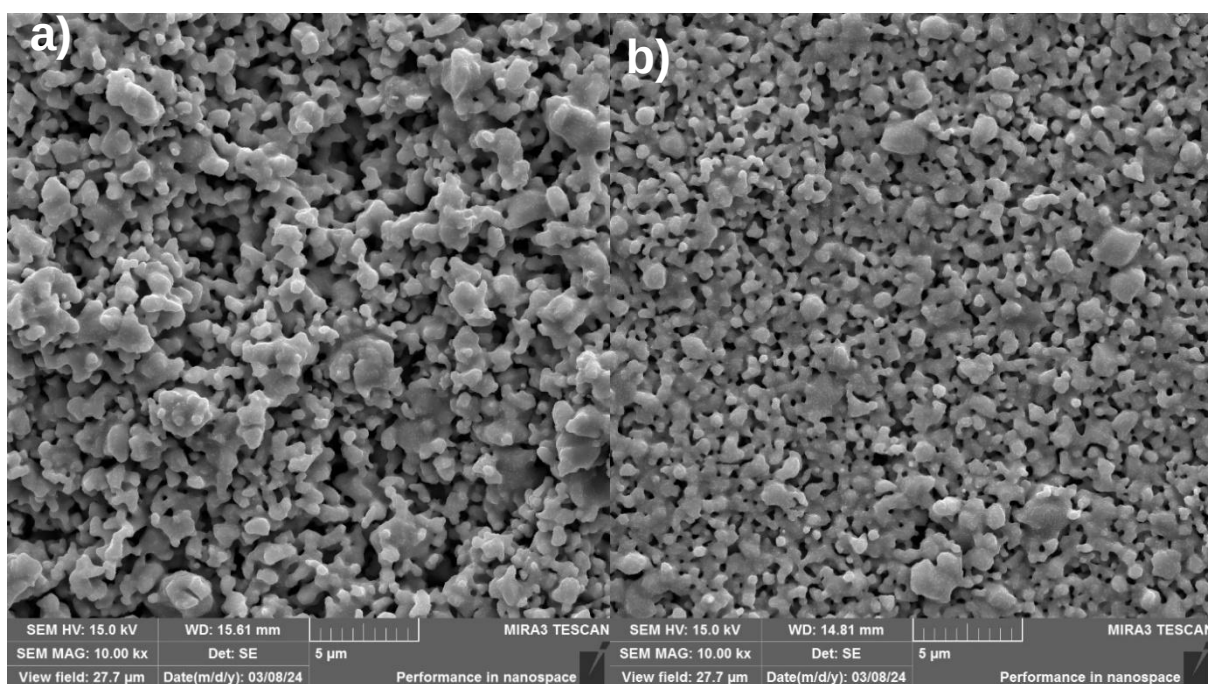
Comparando os valores médios de porosidade, obtidos experimentalmente para as composições de BCFZY (variando entre 55% e 20%) e BCFZYE (variando entre 45% e 31%), sinterizados a 1000°C por 2h com temperaturas de calcinação variando de 600°C a 900°C, pode-se concluir que esses valores estão dentro de valores esperados para atuarem como eletrodos catódicos.

6.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Conforme discutido no item anterior, a obtenção de uma microestrutura com porosidade adequada exerce influência significativa na utilização de eletrodos catódicos, sendo assim, nesse item, busca-se observar a evolução do tamanho dos grãos, bem como a distribuição da porosidade com relação a variação da temperatura de calcinação das amostras de BCFZY e BCFZYE.

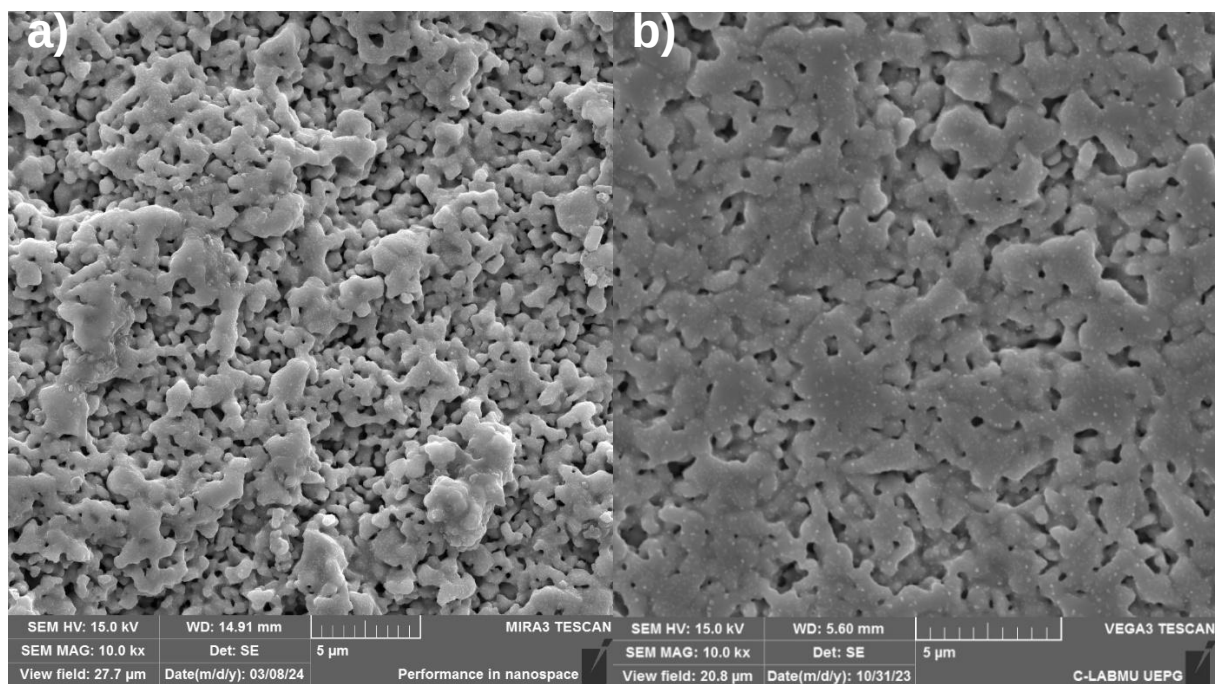
Em consonância com os dados apresentados nas tabelas 6.3 e 6.4, as micrografias (figuras 6.13 a 6.16) obtidas para esses compostos revelam a redução da porosidade e o crescimento dos grãos, simultaneamente ao aumento da temperatura de calcinação. Esses resultados indicam que a etapa de calcinação, quando executada de forma adequada, pode ser uma abordagem viável para o controle de porosidade e, em alguns casos, eliminando a necessidade de utilizar agentes formadores de poros.

Figura 6.13 – Micrografia para as amostras polidas de BCFZY600s (a) e BCFZY700s (b)



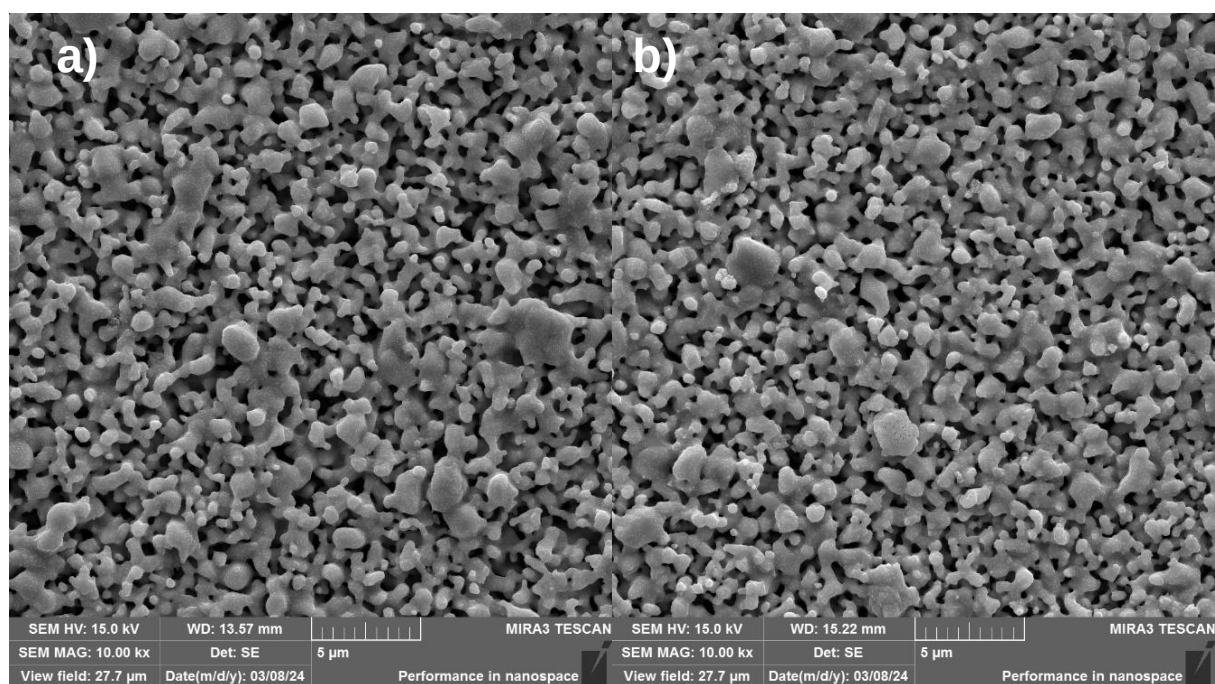
Fonte: o autor

Figura 6.14 – Micrografia para as amostras polidas de BCFZY800s (a) e BCFZY900s (b)



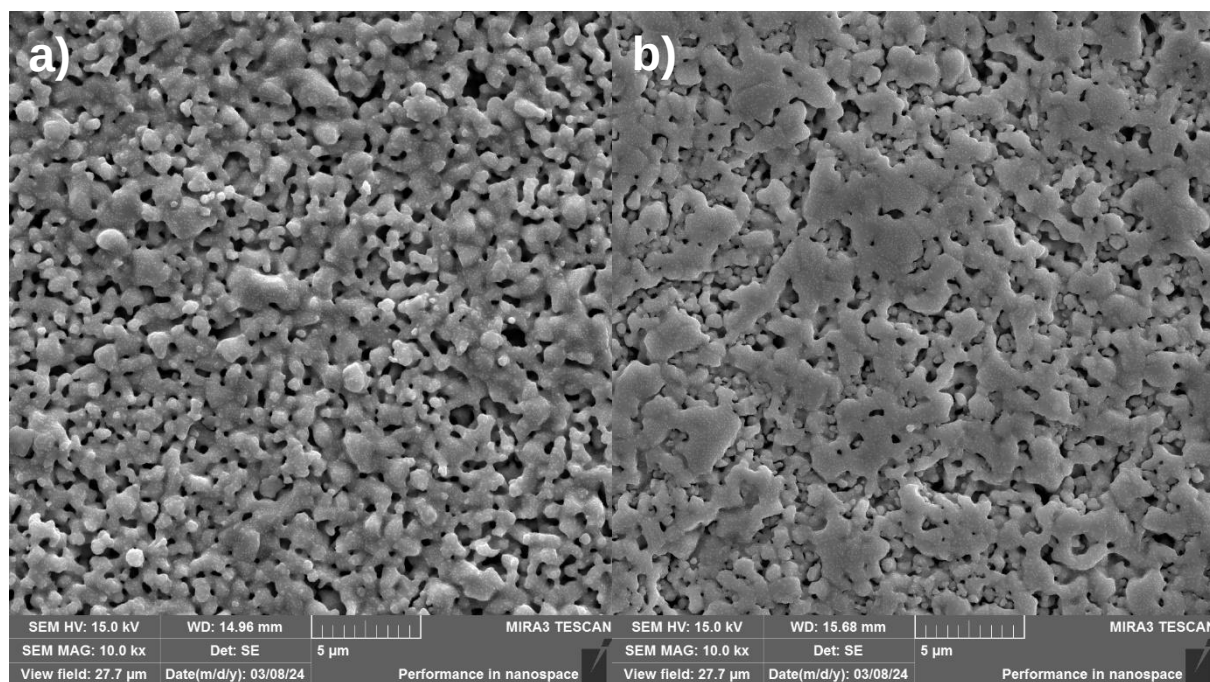
Fonte: o autor

Figura 6.15 – Micrografia para as amostras polidas de BCFZYE600s (a) e BCFZYE700s (b)



Fonte: o autor

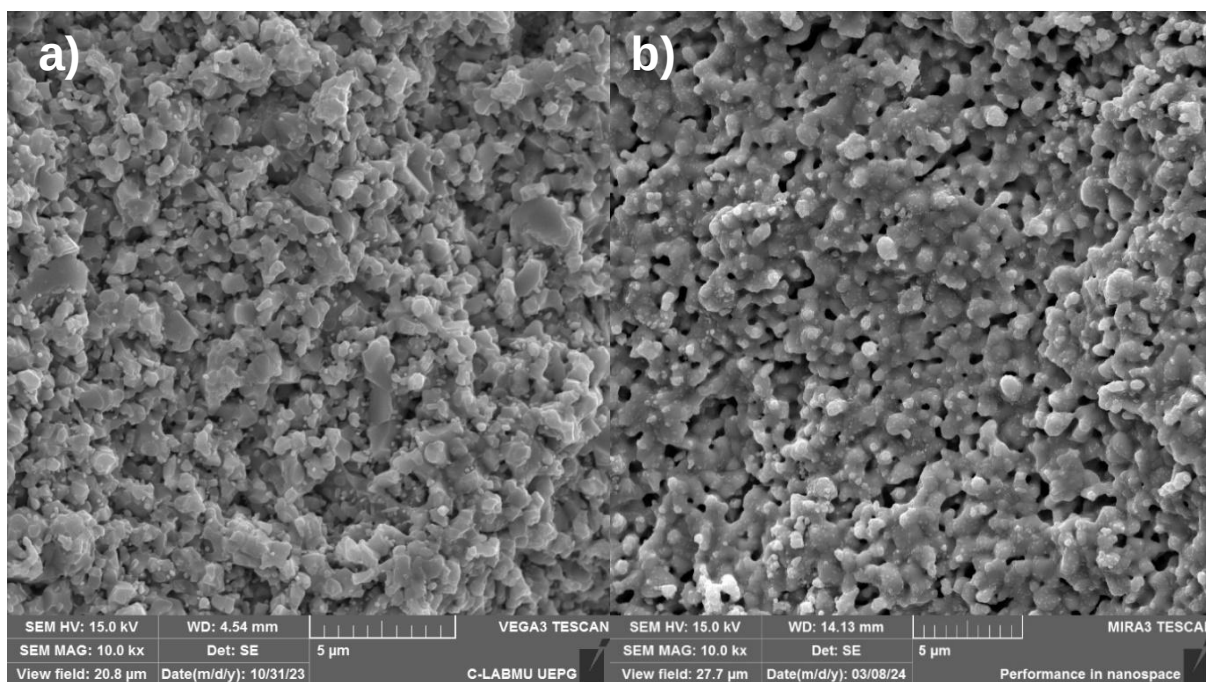
Figura 6.16 – Micrografia para as amostras polidas de BCFZYE800s (a) e BCFZYE900s (b)



Fonte: o autor

Ao analisar a superfície de fratura dos compostos BCFZY900s e BCFZYE900s (figura 6.17), constatou-se a presença de poros interconectados, os quais são essenciais para o transporte dos gases nos eletrodos. Além disso, as micrografias das fraturas confirmam a maior porosidade da amostra de BCFZYE em comparação a de BCFZY quando calcinada a 900°C, corroborando para os dados obtidos no item 6.2 de caracterização física.

Figura 6.17 – Micrografia fratura BCFZY900s (a) e BCFZYE900s (b)



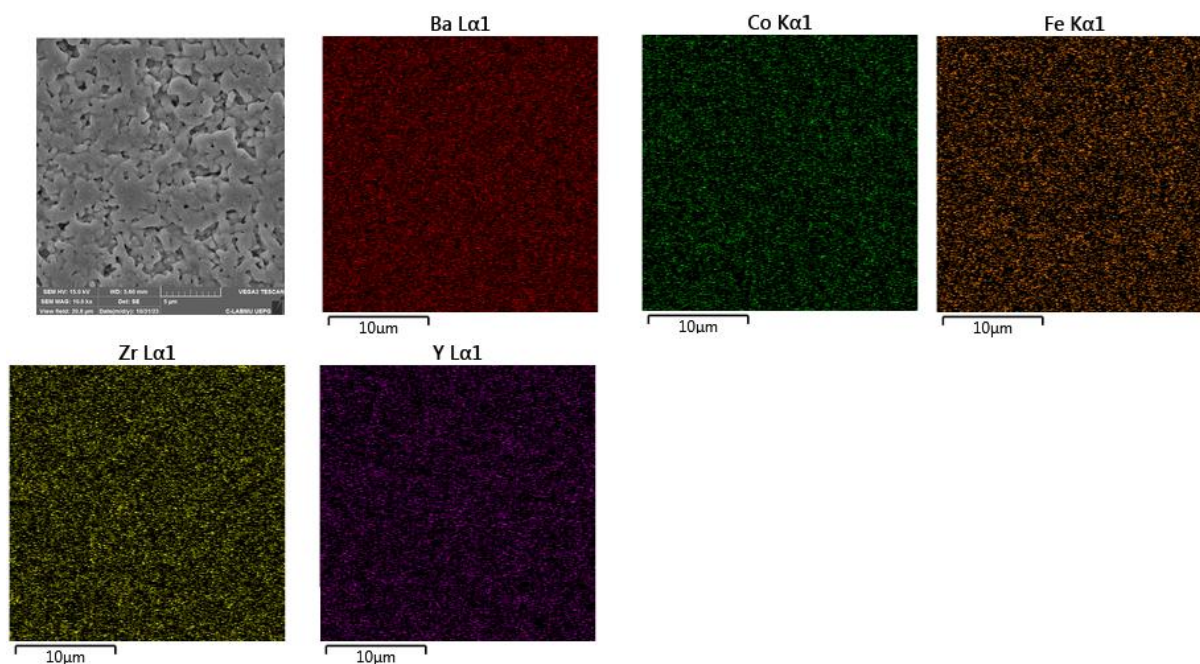
Fonte: o autor

6.3.1 Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS)

A análise qualitativa e quantitativa dos compostos em estudo foi realizada por meio da técnica de EDS, buscando evidenciar se os elementos composicionais estão distribuídos uniformemente e se a composição estequiométrica foi atingida.

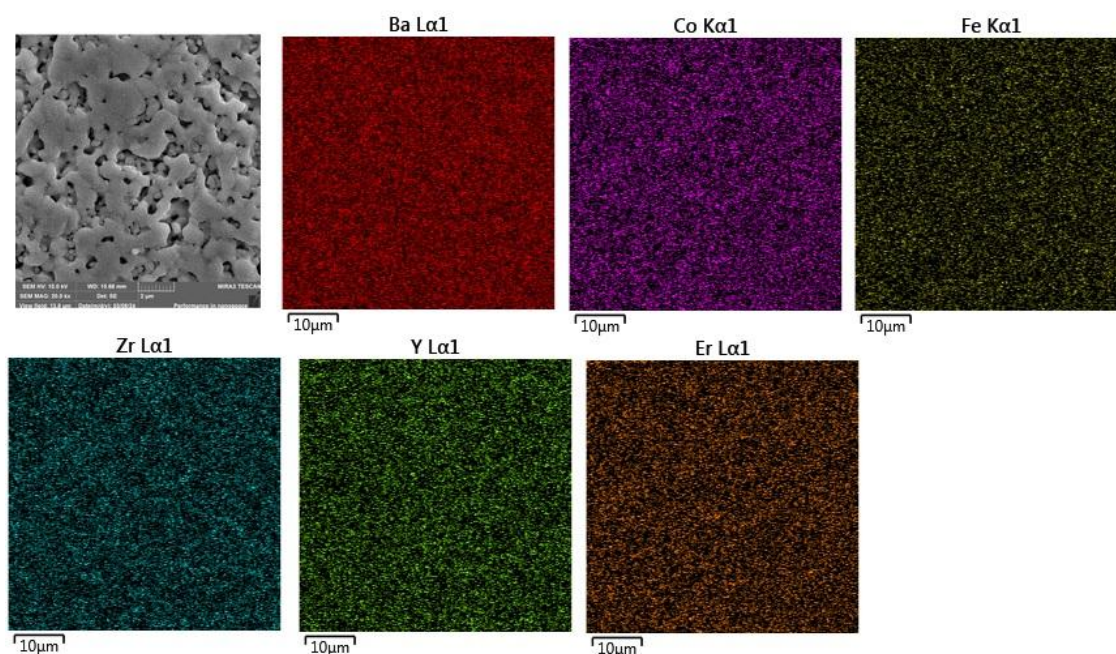
As figuras 6.18 e 6.19 apresentam os mapas composicionais para as amostras de BCFZY900s e BCFZYE900s, respectivamente.

Figura 6.18 – Mapa composicional BCFZY900s



Fonte: o autor

Figura 6.19 – Mapa composicional BCFZYE900s



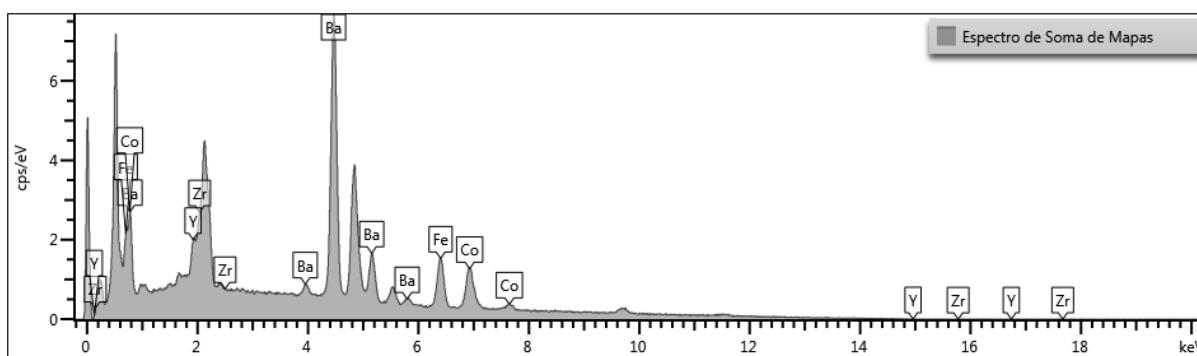
Fonte: o autor

Para confirmar se a distribuição dos elementos ocorreu de acordo com a estequiometria de cada composição, foi realizada a verificação da porcentagem de cada elemento nas amostras BCFZY900s e BCFZYE900s.

As figuras 6.20 e 6.21, apresentam o espectro de soma de mapas para cada composição, em conjunto com elas, as tabelas 6.5 e 6.6 exibem o resultado da análise quantitativa da distribuição dos elementos nas amostras de análise. Nesta análise foram identificados apenas os elementos que compõem cada composição, indicando que não houve contaminação durante a síntese e processamento utilizados.

Os mapas composicionais revelam que todos os elementos apresentaram distribuição uniforme, pois não foi evidenciado o acúmulo de nenhum elemento em específico em determinada região da amostra.

Figura 6.20 – Espectro de soma de mapas BCFZY900s



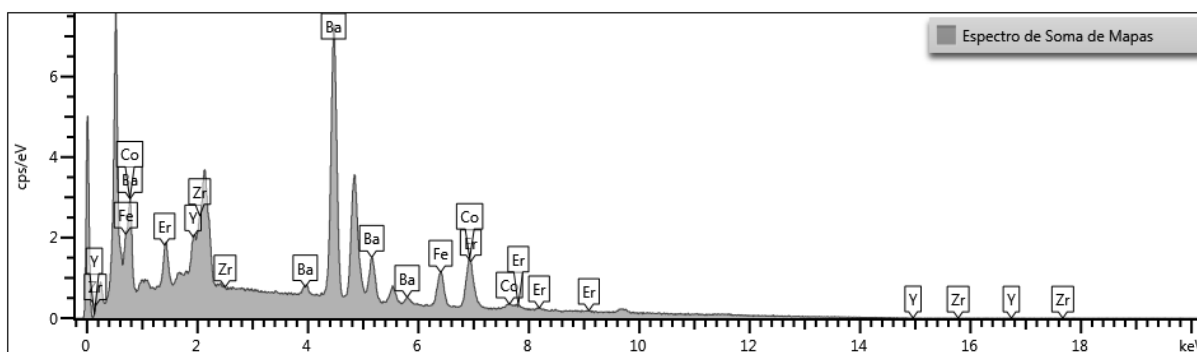
Fonte: o autor

Tabela 6.5 – Análise quantitativa da porcentagem em massa dos elementos detectados via EDS versus a porcentagem teórica dos elementos na composição de BCFZY900s

Elemento	% Teórica	% Medida	Erro absoluto	Erro relativo (%)
Ba	69,38	69,34	0,040	0,06%
Co	11,28	11,38	0,100	0,88%
Fe	11,20	10,77	0,430	3,99%
Zr	4,33	4,52	0,190	4,20%
Y	3,99	3,99	0,000	0,00%

Fonte: o autor

Figura 6.21 – Espectro de soma de mapas BCFZYE900s



Fonte: o autor

Tabela 6.6 – Análise quantitativa da porcentagem em massa dos elementos detectados via EDS versus a porcentagem teórica dos elementos na composição de BCFZYE900s

Elemento	% Teórica	% Medida	Erro absoluto	Erro relativo (%)
Ba	66,64	66,02	0,62	0,94%
Co	10,81	10,96	0,15	1,37%
Fe	8,08	7,44	0,64	8,60%
Zr	4,17	4,20	0,03	0,71%
Y	3,83	4,25	0,42	9,88%
Er	6,47	7,13	0,66	9,26%

Fonte: o autor

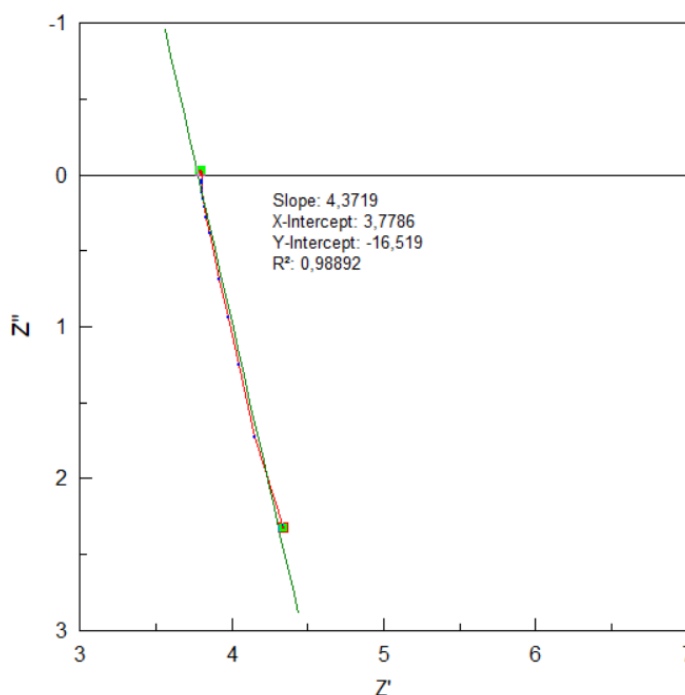
O resultado da análise quantitativa mostrou que as composições desejadas foram obtidas, levando em conta que a porcentagem dos elementos (% medida e % teórica) estão dentro da faixa do erro experimental. Nessa tendência, os elementos Fe, Y e Er, que contam com os maiores erros, também são os de menor quantidade de massa nas composições estudadas, o que pode ter contribuído para os valores mais elevados de erro relativo.

6.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

Os gráficos de impedância para os dois compostos apresentaram comportamento indutivo característico de condução eletrônica. Dessa forma, o valor da resistência ao fluxo dos portadores foi obtido a partir da intersecção da reta indutiva com o eixo real Z' . Para uma maior precisão o valor foi obtido a partir da intersecção da reta do ajuste linear gerado no programa Zview. A figura 6.22,

apresenta um exemplo para a amostra de BCFZY800s em atmosfera de oxigênio a 600°C em ar seco.

Figura 6.22 – Espectro de impedância ($Z' \times Z''$ - Zview) BCFZY800s em atmosfera de gás O_2 seco medido a 600°C



Fonte: o autor

Para o exemplo ilustrado, a resistência ao fluxo dos portadores de carga tem valor de 3,78 Ω .

O procedimento de análise descrito foi repetido para todos os dados coletados, o que permitiu calcular os valores de condutividade e construir gráficos de Arrhenius para as atmosferas de oxigênio e nitrogênio nas condições de ar seco e ar úmido.

Em relação a atmosfera de hidrogênio, Duan *et al.* (92), sugerem que o composto BCFZY tem potencial para atuar como membrana de separação de hidrogênio em células reversíveis, no entanto, há relatos na literatura que indicam a instabilidade física do composto BCFZY em atmosfera de hidrogênio. Duffy *et al.* (93), por exemplo, relataram a segregação de nanopartículas de cobalto devido à decomposição do composto em atmosfera redutora.

A estabilidade em atmosfera redutora foi registrada por Zhang *et al.* (94), os quais obtiveram êxito na aplicação desse composto em atmosfera redutora na faixa de temperatura de 800-950°C, relatando que a instabilidade reside principalmente na

faixa de temperatura de 450-550°C em decorrência das reações de redução do íons de Co e Fe, mas que em temperaturas mais elevadas (800-950°C), existe maior resistência a redução desses elementos. Os melhores resultados foram obtidos para o compósito de BCFZY-BCY10 ($\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$), mantendo estabilidade física em até 100 horas de utilização.

Para avaliar a estabilidade do material BCFZY900s em atmosfera de hidrogênio a 900°C, realizou-se um teste nessa condição. Durante o ensaio de impedância, observou-se que o material sofreu fratura. A figura 6.23 exibe a pastilha fraturada.

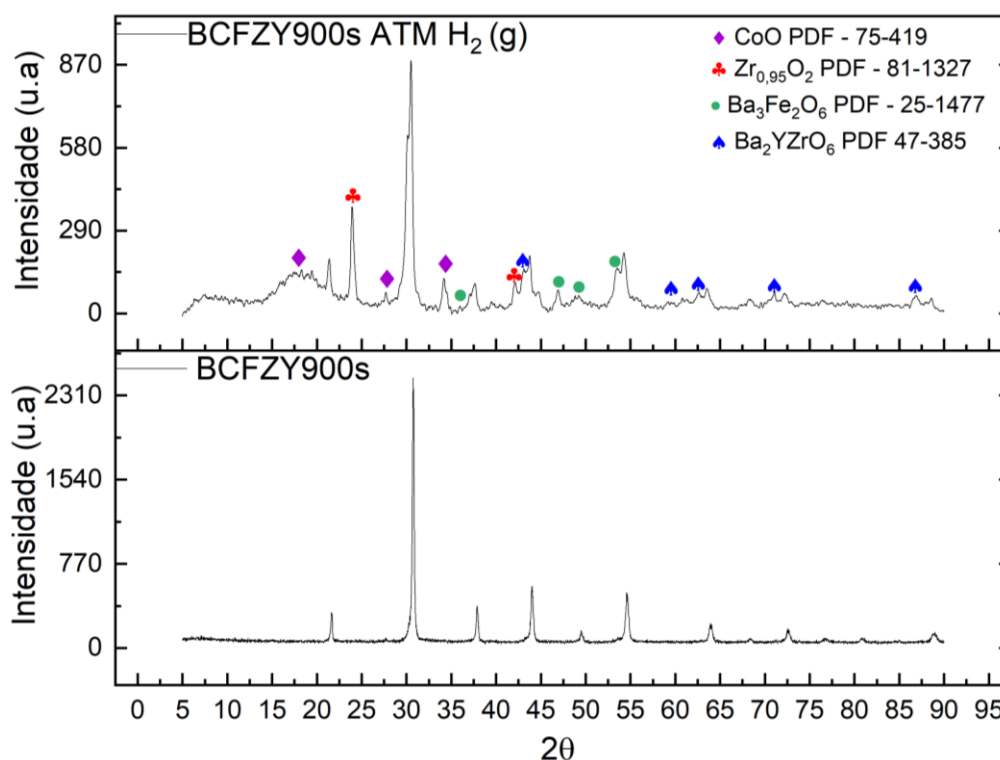
Figura 6.23 - Amostra de BCFZY900s degradada após ensaio em atmosfera de hidrogênio seco (900°C) com fluxo de 50 SmL/min



Fonte: o autor

A análise de DRX confirmou que a degradação da amostra ocorreu por meio da decomposição da fase de BCFZY, formando as fases secundárias de CoO (PDF 75-419), $\text{Zr}_{0,95}\text{O}_2$ (PDF 81-1327), $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ (PDF 25-1477) e Ba_2YZrO_6 (PDF 47-385). O resultado da difração de raios X é mostrado na figura 6.24.

Figura 6.24 - Comparativo dos difratogramas da amostra de BCFZY antes (abaixo) e após o teste em atmosfera redutora



Fonte: o autor

Esse comportamento corrobora com o exposto por Duffy *et al.* (93), sugerindo que se faz necessário a incorporação de dopantes ou então a utilização em compósito com outros materiais para alcançar maior estabilidade em condições redutoras.

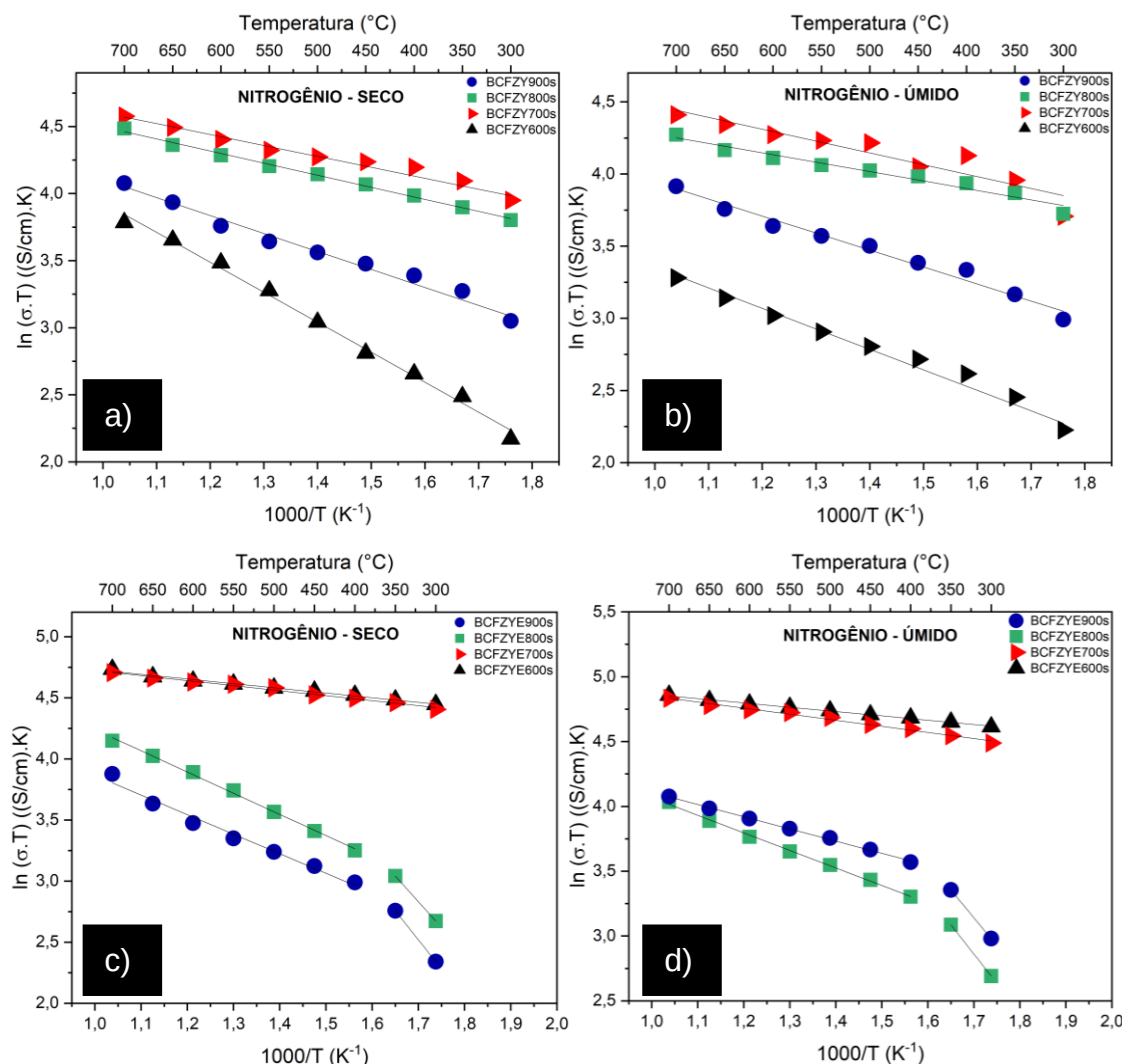
Em decorrência disso, prosseguiu-se com as análises somente nas atmosferas de nitrogênio e oxigênio.

Os gráficos de Arrhenius para esses compostos indicam que as diferentes temperaturas de calcinação influenciaram no resultado final, tanto para a atmosfera de nitrogênio quanto para a atmosfera de oxigênio sob condições de gás seco e gás umidificado.

6.4.1 Atmosfera de nitrogênio

A figura 6.25 apresenta os gráficos obtidos para as duas composições em atmosfera de nitrogênio seco e úmido.

Figura 6.25 - Gráficos de Arrhenius para os compostos de BCFZY [(a) e (b)] e BCFZYE [(c) e (d)] em atmosfera de nitrogênio



Fonte: o autor

Os gráficos de Arrhenius da figura 6.25 mostram que as composições BCFZY e BCFZYE apresentam alterações significativas na condutividade em função da temperatura de calcinação. Os resultados mostram que para a composição BCFZY as maiores condutividades foram encontradas para as amostras calcinadas a 700°C e 800°C, enquanto para a composição BCFZYE as maiores condutividades foram para as amostras calcinadas entre 600°C e 700°C.

Estes resultados foram surpreendentes, pois era de se esperar um comportamento que fosse dependente da porosidade, uma vez que normalmente é o fator que provoca maior variação nas medidas de condutividade. Entretanto, as amostras calcinadas a 900°C, as quais apresentam uma microestrutura com menor

porosidade para as duas composições, apresentaram valores menores de condutividade que as amostras mais porosas. Observando as difrações de raios X e as caracterizações por EDS, também não se observa uma variação composicional que justificasse esta variação nos valores de condutividade em função da temperatura de calcinação.

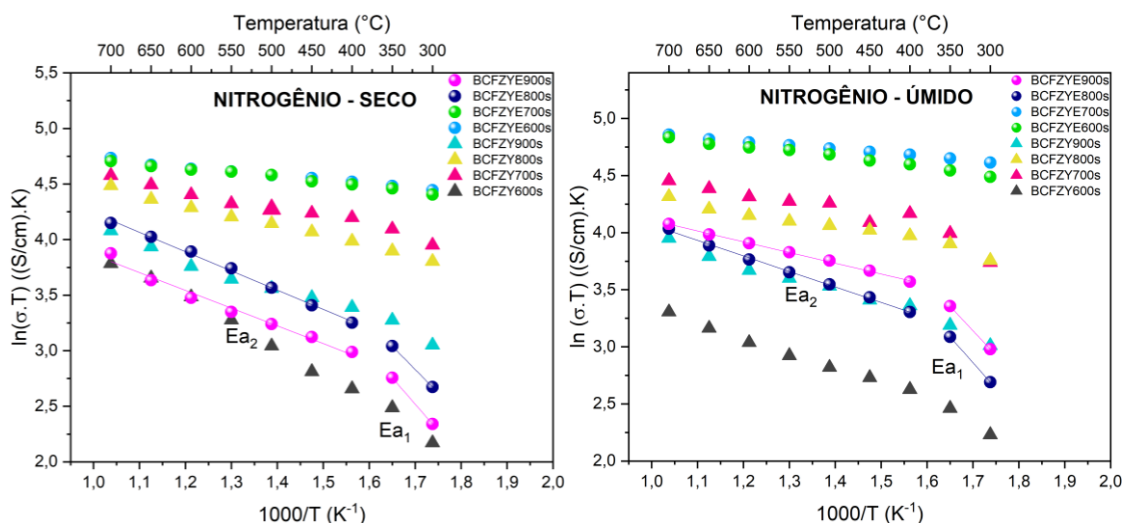
Comportamento semelhante ao apresentado nos gráficos da figura 6.25 foi observado por Cui *et al.* (95) no estudo do efeito da temperatura de calcinação no composto BCFZY em um intervalo de 700-1100°C. Eles notaram que a diminuição da temperatura de calcinação aumentou a área específica de reação, resultando nas melhores respostas elétricas para a temperatura de 800°C, com uma porosidade de 58,5%.

Através de estudos termogravimétricos e de dessorção programada por temperatura (TPD), estes pesquisadores constataram que as amostras calcinadas a 800°C apresentaram maior redução de massa devido à depleção de oxigênio causada pela clivagem das ligações Co-O, liberando oxigênio da rede cristalina quando testado na faixa de 300-800°C. Como resultado, houve um aumento na formação de vacâncias de oxigênio e, conseqüentemente, na reação de redução de oxigênio (RRO), facilitada pelo fluxo de gases devido à alta fração de volume de poros com baixo fator de tortuosidade, o qual age de maneira benéfica ampliando os sítios de reação eletroquímica.

Neste estudo, a espectroscopia de absorção de raios X confirmou que as amostras calcinadas a 800°C apresentaram um estado de valência de +3,19 para os íons de Co sendo esse valor, de acordo com os autores, significativamente menor do que o observado nas demais temperaturas de calcinação, implicando em um maior número de sítios ativos de reação.

Assim, as composições de BCFZY calcinadas a 700°C e a 800°C, e as composições de BCFZYE calcinadas a 600°C e a 700°C, podem ter apresentado um aumento na formação de vacâncias de oxigênio e, conseqüentemente, na reação de redução de oxigênio, como as observadas por Cui *et al.* (95), o que explica o comportamento superior em comparação as demais temperaturas de calcinação.

Os gráficos da figura 6.26 apresentam a união dos dados de ambas as composições em atmosfera de nitrogênio, onde é possível observar as diferenças no comportamento entre as duas composições.

Figura 6.26 – Gráficos de Arrhenius BCFZY e BCFZYE em atmosfera de N₂ (g)

Fonte: o autor

Nestes gráficos é possível observar que a presença de Er em substituição ao Fe promoveu aumento de condutividade, tanto em nitrogênio seco quanto nitrogênio úmido para as temperaturas de calcinação de 600°C e 700°C. Esse aumento pode ser explicado em razão do maior parâmetro de rede gerado pela adição de érbio (4,15 Å). Nas perovskitas, o aumento no parâmetro de rede e o maior volume livre são associados com aumento na mobilidade de iônica e diminuição na energia de ativação (96).

Nesses gráficos, representou-se a linha de tendência para as composições de BCFZYE800s e BCFZYE900s, a fim de destacar que esses compostos possuem duas energias de ativação, uma abaixo da temperatura de 350°C (Ea_1) e outra acima de 350°C (Ea_2).

De acordo com Tong *et al.* (71) e Duffy *et al.* (97), os compostos de BCFZ e BCFZY podem apresentar duas energias de ativação: uma abaixo de 475°C (Ea_1), com valores entre 0,11 eV e 0,24 eV, e outra acima de 475°C (Ea_2), com valores entre 0,04 e 0,07 eV. A diferença nos valores de temperatura mencionados (475°C) e encontrados (350°C) deve-se à atmosfera de nitrogênio, uma vez que o intervalo reportado se refere à atmosfera de oxigênio, que foi reproduzida em atmosfera oxidante, como será visto mais adiante.

Tais valores de energia de ativação corroboram com os dados apresentados na tabela 6.7. Gómez *et al.* (88), por vez, relata que a Ea do composto de BCFZY

costuma variar significativamente a depender do método de síntese utilizado e do tipo de atmosfera empregada.

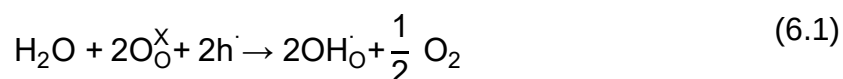
A tabela 6.7 apresenta os valores de condutividade e energia de ativação para os compostos de BCFZY e BCFZYE medidos em temperatura de 600°C em atmosfera de nitrogênio.

Tabela 6.7 - Valores de energia de ativação e condutividade (medida a 600°C) obtidos para os compostos de BCFZY e BCFZYE sob atmosfera de nitrogênio

COMPOSTO	N ₂ SECO		N ₂ ÚMIDO	
	Ea (eV)	σ (S/cm)	Ea (eV)	σ (S/cm)
BCFZY600s	0,19	0,04	0,13	0,02
BCFZY700s	0,07	0,09	0,08	0,08
BCFZY800s	0,08	0,08	0,06	0,07
BCFZY900s	0,11	0,05	0,11	0,04
BCFZYE600s	0,03	0,12	0,03	0,14
BCFZYE700s	0,03	0,12	0,04	0,13
BCFZYE800s	0,17	0,05	0,24 / 0,13	0,05
BCFZYE900s	0,16	0,04	0,23 / 0,09	0,06

Fonte: o autor

Embora pouco pronunciada, é possível verificar que em atmosfera úmida a condutividade diminuiu para todas as amostras de BCFZY, isso ocorre, pois, a introdução de umidade leva a diminuição da concentração de buracos eletrônicos sob condição de pressão de oxigênio constante. A equação 6.1 demonstra essa tendência.



Onde $\text{h}^\cdot$ representa o buraco eletrônico e $\text{OH}_\text{O}^\cdot$ representa a formação da hidroxila pela hidratação do oxigênio em sua na posição normal de rede, produzindo equilíbrio de cargas, diminuindo a condutividade eletrônica por meio dos buracos de elétrons.

Os resultados de condutividade para o composto contendo érbio mostraram uma condutividade ainda maior em nitrogênio úmido. Isso sugere uma maior contribuição da condutividade protônica para a condutividade total. Esse aumento

pode ser atribuído a um maior número de vacâncias, que aumentam a condutividade protônica em ambientes umidificados, pois além da contribuição do ítrio, o érbio também desempenha um papel importante na criação dessas vacâncias

6.4.2 Atmosfera de oxigênio

Em atmosfera de oxigênio, quando comparada à atmosfera inerte de nitrogênio, todos os compostos apresentaram uma leve diminuição na energia de ativação e um pequeno acréscimo nos valores de condutividade. As tabelas 6.8 e 6.9 apresentam os dados de energia de ativação e de condutividade, respectivamente, para as medidas realizadas em 600°C para as atmosferas de nitrogênio e oxigênio.

Tabela 6.8 - Valores de energia de ativação em atmosfera de N₂ e O₂ (medida a 600°C)

COMPOSTO	N₂ SECO Ea (eV)	N₂ ÚMIDO Ea (eV)	O₂ SECO Ea (eV)	O₂ ÚMIDO Ea (eV)
BCFZY600s	0,19	0,13	0,07	0,10/0,06
BCFZY700s	0,07	0,08	0,04	0,04
BCFZY800s	0,08	0,06	0,04	0,03
BCFZY900s	0,11	0,11	0,12/0,06	0,11/0,08
BCFZYE600s	0,03	0,03	0,03	0,03
BCFZYE700s	0,03	0,04	0,05	0,04
BCFZYE800s	0,17	0,24 / 0,13	0,07	0,09/0,06
BCFZYE900s	0,16	0,23 / 0,09	0,06	0,05

Fonte: o autor

Tabela 6.9 - Valores de condutividade em atmosfera de N₂ e O₂ (medida a 600°C)

(continua)

COMPOSTO	N₂ SECO σ (S/cm)	N₂ ÚMIDO σ (S/cm)	O₂ SECO σ (S/cm)	O₂ ÚMIDO σ (S/cm)
BCFZY600s	0,04	0,02	0,05	0,05
BCFZY700s	0,09	0,08	0,12	0,11
BCFZY800s	0,08	0,07	0,10	0,09
BCFZY900s	0,05	0,04	0,04	0,07
BCFZYE600s	0,12	0,14	0,12	0,12
BCFZYE700s	0,12	0,13	0,11	0,11

(conclusão)

COMPOSTO	N₂ SECO σ (S/cm)	N₂ ÚMIDO σ (S/cm)	O₂ SECO σ (S/cm)	O₂ ÚMIDO σ (S/cm)
BCFZYE800s	0,05	0,05	0,07	0,07
BCFZYE900s	0,04	0,06	0,08	0,08

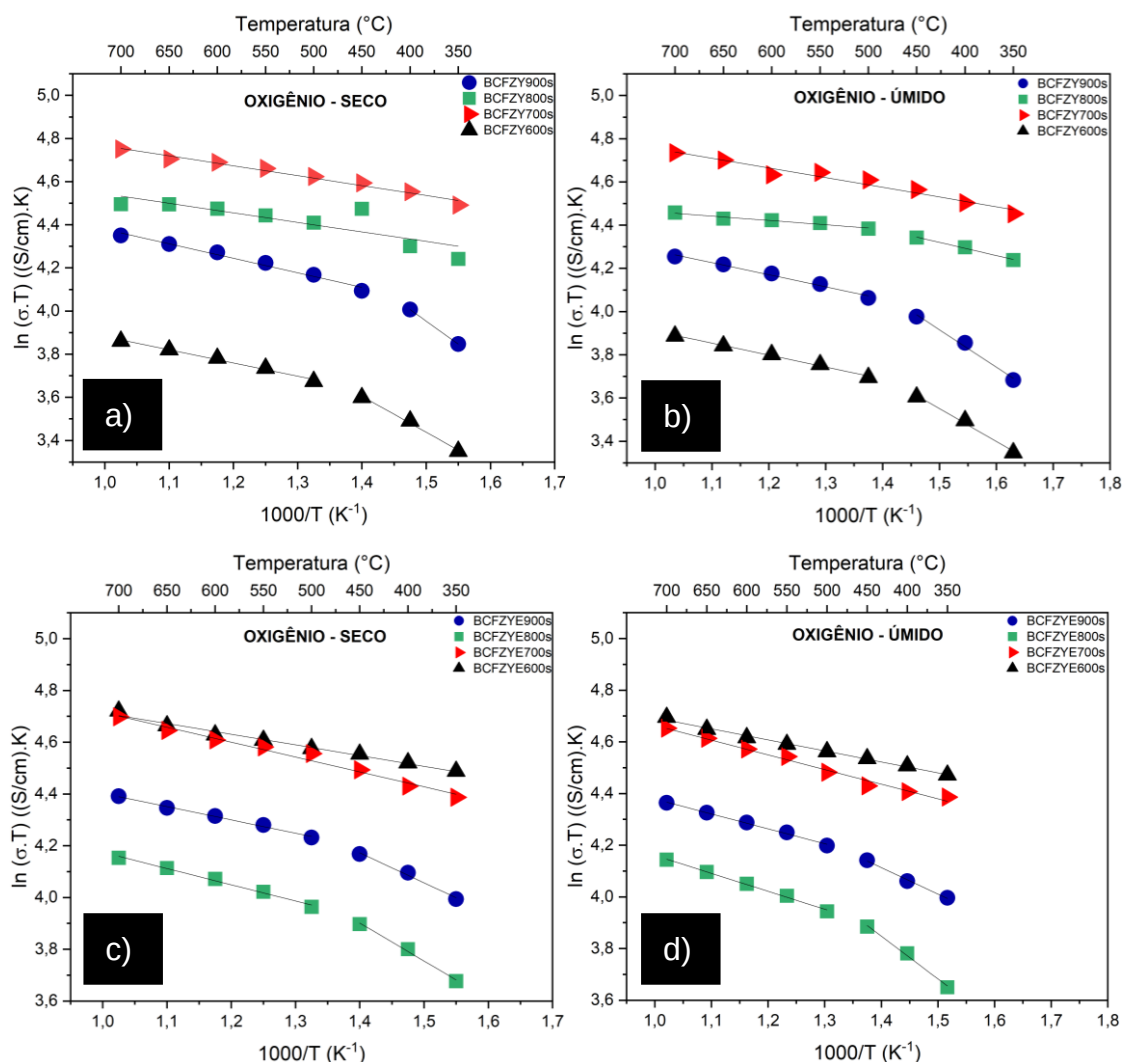
Fonte: o autor

É interessante pontuar que a atmosfera de oxigênio, para as temperaturas entre 350°C e 450°C, apresentou valores de condutividade superiores aos apontados na tabela 6.9, em torno de 0,14 S/cm (0,02 S/cm a mais), porém, o intervalo de temperatura citado não é interessante do ponto de vista cinético das reações, pois apresenta maiores valores de resistência a polarização, assunto que será abordado mais a frente nesse estudo. Sendo assim, escolheu-se a temperatura de 600°C para apresentação dos dados.

O pequeno aumento de condutividade e os menores valores de energia de ativação registrados para a condição oxidante, podem indicar a presença de alguma condutividade iônica, e reafirmam a aplicabilidade desses materiais como cátodos de células a combustível de cerâmicas protônicas.

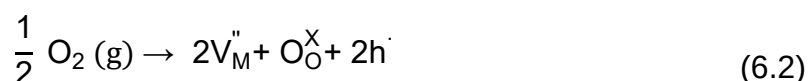
Essa tendência nas energias de ativação pode ser vista a partir de uma menor inclinação das curvas no gráfico de Arrhenius. A figura 6.27 ilustra comparativamente esses comportamentos.

Figura 6.27 - Gráficos de Arrhenius em atmosfera de oxigênio seco e úmido para os compostos de BCFZY [(a) e (b)] e BCFZYE [(c) e (d)]



Fonte: o autor

Em termos de reações, o oxigênio, ao adentrar a estrutura cristalina do cátodo, pode reagir os átomos da rede. Para o primeiro caso, equação 6.2, o oxigênio ao ser incorporado pela estrutura, devido a sua alta eletronegatividade, atrai algum metal da rede que esteja situado próximo a ele. O metal, ao deixar sua posição original, ocasiona a criação de uma vacância de metal. A vacância de metal, por vez, gera na banda proibida um estado aceitador de elétrons próximo a banda de valência. Por energia térmica, os elétrons são excitados para o estado aceitador criado pela vacância de metal, deixando buracos eletrônicos na banda de valência, os quais irão contribuir com a condutividade eletrônica no material.



O oxigênio gasoso também pode ser incorporado por vacâncias na estrutura do material. Ao adentrar a vacância, esse oxigênio recebe elétrons da estrutura, criando buracos eletrônicos (equação 6.3).



Em ambos os casos, há contribuição para a condutividade eletrônica por meio de buracos eletrônicos, promovendo aumento de condutividade.

O caso negativo de redução da condutividade ocorre quando o oxigênio adentra a vacância sem promover reações que contribuam para a movimentação dos portadores, bloqueando a migração iônica dos íons O^{2-} , reduzindo a condutividade iônica.

6.4.3 Resistência a polarização dos eletrodos de BCFZY e BCFZYE

Para verificar a resistência ao fluxo dos íons (O^{2-}), prótons (H^+) e elétrons nos cátodos em estudo, afim avaliar a eficiência dos materiais catódico estudados, realizou-se a confecção de células simétricas utilizando-se do eletrólito de $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY) (com 4% em mol do aditivo de sinterização de ZnO), com densidade relativa de aproximadamente 98% (84). Os eletrodos escolhidos foram os que apresentaram os maiores valores de condutividade e menores valores de energia de ativação, BCFZY700s e BCFZYE600s.

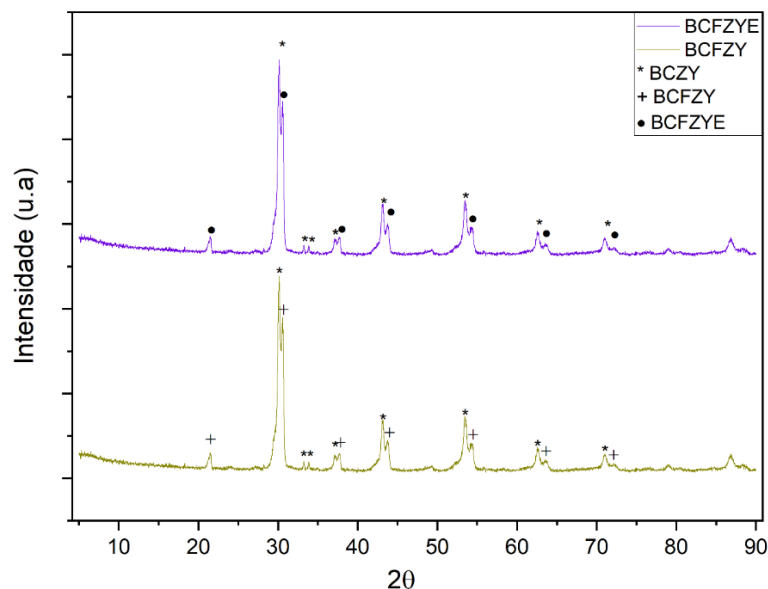
6.4.3.1 Avaliação da compatibilidade química entre os materiais dos cátodos com o eletrólito

Para o funcionamento adequado da célula, é importante que os materiais do cátodo e do eletrólito não formem solução sólida ou fase secundária, a fim de que um não comprometam a performance dos componentes. Sabendo disso, foi realizada a mistura em proporção de 1:1 em massa dos compostos para verificar

como eles reagiriam quando tratados termicamente na mesma temperatura de deposição do elemento catódico sobre o eletrólito.

As análises de DRX (figura 6.28) confirmaram que não houve mistura entre o pó do cátodo e o material do eletrólito na etapa de deposição do cátodo mediante aquecimento a 1000°C/ 4 horas.

Figura 6.28 - Difratoograma mistura 1:1 em massa BCFZY-BCZY, BCFZYE-BCZY

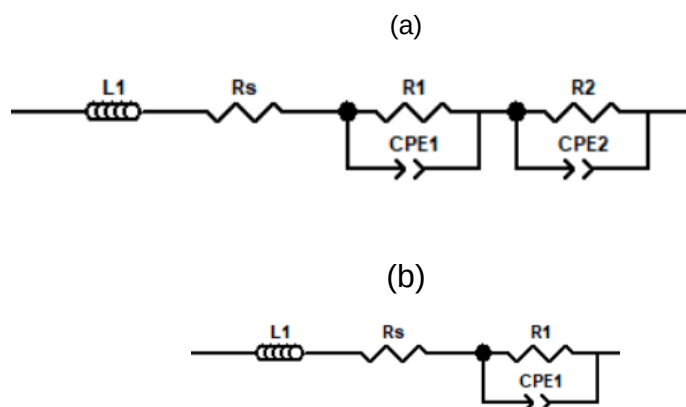


Fonte: o autor

6.4.3.2 Espectroscopia de impedância das células simétricas

Os processos eletroquímicos registrados no ensaio de impedância podem ser interpretados a partir do uso de um circuito equivalente composto de um indutor (L), um resistor (R) em um elemento constante de fase (CPE), de modo que cada um desses elementos representam uma contribuição para os valores de resistência específica de área (ASR) dos materiais em estudo. Em termos simples, a ASR indica quão eficientemente a célula a combustível pode conduzir íons, o que afeta diretamente sua performance e eficiência. A figura 6.29 apresenta os modelos de circuitos utilizados.

Figura 6.29 - Circuitos equivalentes aplicados nas células simétricas de estudo



Fonte: o autor

A indutância surge do campo magnético gerado pela movimentação dos elétrons, sendo mais pronunciada em altas frequências. Logo, o elemento indutivo representa a primeira oposição ao fluxo elétrico, estando relacionado a interação de troca de superfície dos íons de oxigênio entre o coletor de platina e o eletrodo. Essa etapa ocorre rapidamente em razão da baixa resistência do coletor.

A resistência ôhmica (R_s) representa a resistência elétrica oferecida pelo material do eletrólito e pelos contatos elétricos dentro da célula sendo, graficamente, responsável pelo deslocamento a direita dos elementos gráficos (98).

A impedância associada aos processos de transferência de elétrons e íons que ocorrem nas interfaces coletor de corrente/eletrodo e eletrodo/eletrólito ($Z_{\text{interfaces}}$), bem como a impedância química (Z_{chem}), que resulta de processos sem transferência de carga, incluindo troca de superfície de oxigênio, difusão em estado sólido e difusão em fase gasosa dentro e fora do eletrodo, são representadas por associações de resistores e elementos de fase constante (CPE) paralelo. Graficamente, esses processos exibem um comportamento de semicírculo.

A $Z_{\text{interfaces}}$ refere-se à resistência encontrada nas interfaces, local onde as reações onde ocorrem as reações eletroquímicas, enquanto a Z_{chem} está relacionada a processos como a adsorção e dessorção de oxigênio na superfície do eletrodo, além da difusão de espécies iônicas e gasosas. Esses fenômenos são críticos para o desempenho de células a combustível, pois influenciam diretamente a eficiência da conversão de energia (99,100).

Nas células em estudo, nas temperaturas de 600°C e 700°C, a depender da atmosfera empregada, verificou-se a presença de um único semicírculo, dessa forma, o circuito equivalente foi reduzido ao ilustrado na figura 5.29 (b).

Uma vez que o estudo de resistência a polarização está centrado nos eletrodos catódicos, a contribuição da indutância do coletor de corrente de platina, assim como a resistência ôhmica do eletrólito (R_s), não foram avaliados sendo, portanto, desconsiderados da análise.

O cálculo da resistência específica de área é apresentado na equação 6.4.

$$ASR = \frac{R_p}{2} \times \text{área do eletrodo} [\Omega \cdot \text{cm}^2] \quad (6.4)$$

Onde:

R_p = corresponde a soma das resistências referente ao diâmetro de cada semicírculo do espectro de impedância;

A tabela 6.10 apresenta os valores de ASR obtidos para os compostos estudados em ar atmosférico, nitrogênio e oxigênio gasoso.

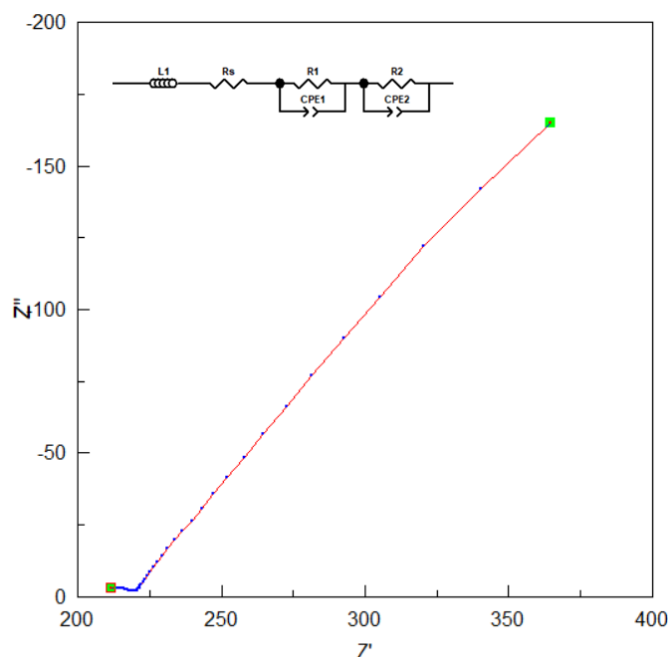
Tabela 6.10 - ASR BCFZY e BCFZYE em Ar, N₂ e O₂

	TEMPERATURA	ASR [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]				
		Ar ATM	N ₂ SECO	N ₂ ÚMIDO	O ₂ SECO	O ₂ ÚMIDO
BCFZY	400°C	45,21	220,98	208,90	102,69	183,42
	500°C	8,23	71,42	54,39	3,93	5,93
	600°C	0,75	4,38	5,85	0,19	0,45
	700°C	0,11	0,71	1,24	0,04	0,05
BCFZYE	400°C	14,48	-	-	-	-
	500°C	15,51	22,41	49,33	5,01	8,67
	600°C	0,95	11,85	8,10	0,55	0,57
	700°C	0,20	1,39	0,90	0,04	0,05

Fonte: o autor

Na tabela, os campos marcados com um traço, denotam que não foi possível calcular os valores de ASR para o composto de BCFZYE em temperatura de 400°C para as atmosferas de nitrogênio e oxigênio em razão da quantidade de pontos insuficiente no semicírculo de baixa frequência que permitisse a realização do processo de ajuste e, conseqüentemente, da medição do valor de R_p . A figura 6.30 exhibe o comportamento descrito.

Figura 6.30 - Gráfico de Nyquist BCFZYE/BCZY-Zno-4% (ZView) em atmosfera de oxigênio sob temperatura de 400°C em ar umidificado



Fonte: o autor

De acordo com o Ferguson *et al.* (101), o valor médio de ASR dos componentes das células a combustível de óxido sólido com condutividade protônica (cátodo, eletrólito e ânodo), que apresentam valor adequado de densidade de potência, corresponde a $0,68 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para medidas realizadas a 600°C . Kim *et al.* (49), assume que pelo menos 30% do valor de ASR ($0,20 \Omega \cdot \text{cm}^2$) está relacionado ao eletrólito, sendo assim, uma célula a combustível de óxido sólido com condutividade protônica deve apresentar ASR menor que $0,48 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para medidas realizadas a 600°C . Tomando esse valor como limite superior aceitável, assinalou-se em **negrito** na tabela 6.10 os valores que se encaixam nesse intervalo. Esses valores foram obtidos em temperaturas de 600°C e 700°C em ar atmosférico e em gás oxigênio para as condições de ar seco e ar úmido.

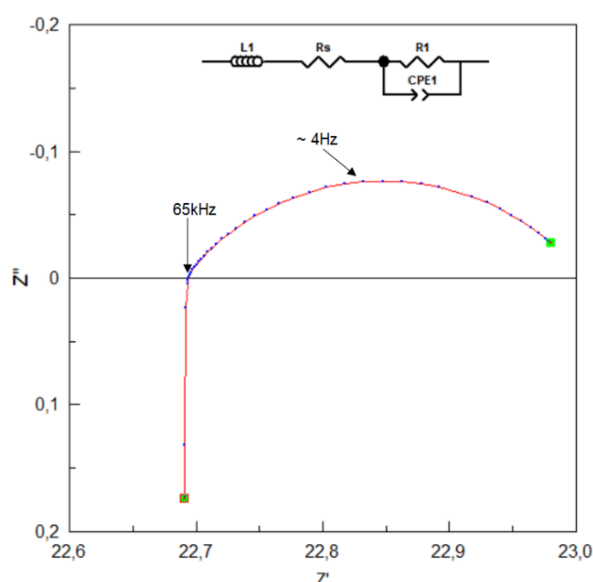
Os menores valores de ASR registrados ocorreram em atmosfera de oxigênio em temperatura de operação de 700°C , com valores de $0,04 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e $0,05 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para ambas as células simétricas. Rongzheng *et al.* (86), utilizando-se do eletrólito de $\text{BaCe}_{0,7}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, de composição semelhante ao utilizado, obteve ASR de $1,61 \Omega \cdot \text{cm}^2$ em atmosfera de oxigênio úmido.

Esses resultados justificam o estudo do composto de BCFZY que, embora apresente baixo valor de condutividade (até $1,4 \text{ S/cm}$ relatado na literatura e $0,12$

S/cm obtido nesse estudo), a característica de condutividade tripla (eletrônica-protônica-lônica) permite que as reações eletroquímicas ocorram de maneira eficiente em toda a extensão do eletrodo, mesmo para baixos valores de condutividade eletrônica (102).

A figura 6.31 apresenta o resultado do ajuste para o gráfico de Nyquist (ZView) da célula simétrica de BCFZY em atmosfera de oxigênio úmido para medida realizada na temperatura de 700°C (ASR = 0,05 $\Omega \cdot \text{cm}^2$), onde é possível observar a pequena resistência de polarização ($\sim 0,33 \Omega$) apresentada por um único semicírculo.

Figura 6.31 – Gráfico de Nyquist BCFZY/BCZY-ZnO-4%/BCFZY em atmosfera de oxigênio úmido (medida a 700°C)



Fonte: o autor

O espectro da figura 6.31 é caracterizado por uma contribuição indutiva, visível na parte inferior do gráfico, na faixa de frequência mais alta (isto é, acima de 65 kHz). Para frequências mais baixas, o espectro evolui na parte superior do gráfico, indicando a presença de efeitos resistivos e capacitivos.

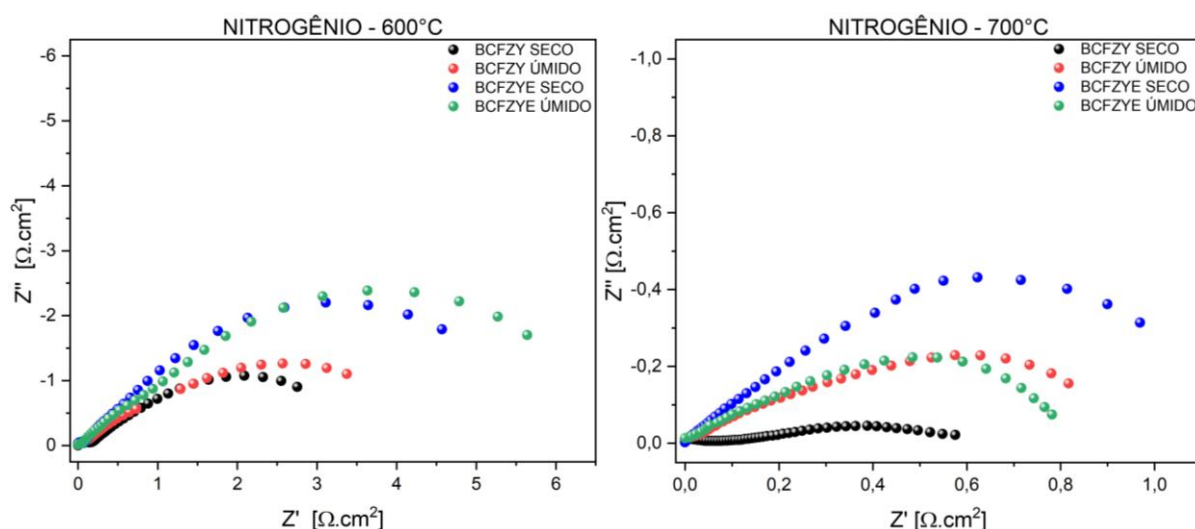
Conforme relatado por Küngas *et al.* (103), espera-se que a contribuição de alta frequência seja dominada pela difusão de íons óxido pelo volume do eletrodo, enquanto a contribuição de baixa frequência deve ser limitada pela cinética de troca de superfície eletrodo/eletrólito ou entre os grãos do eletrodo. Sendo assim, pode-se diferir as contribuições de cada semicírculo, bem como averiguar a existência de discrepâncias que possam existir em alguma região específica da célula. Para o

exemplo da figura 6.31, a formação de um único semicírculo em baixa frequência revela que a contribuição da resistência de polarização registrada é limitada pela cinética de troca de superfície (eletrodo/eletrólito ou grãos).

Com os valores de resistência específica de área conhecidos, representou-se graficamente os comportamentos das células em estudo para as temperaturas de maior contribuição para redução dos valores de ASR (600 e 700°C). Para facilitar a comparação entre as resistências de polarização (R_p), todas as resistências ôhmicas foram reduzidas a zero, logo, a interceptação em baixa frequência corresponde a R_p .

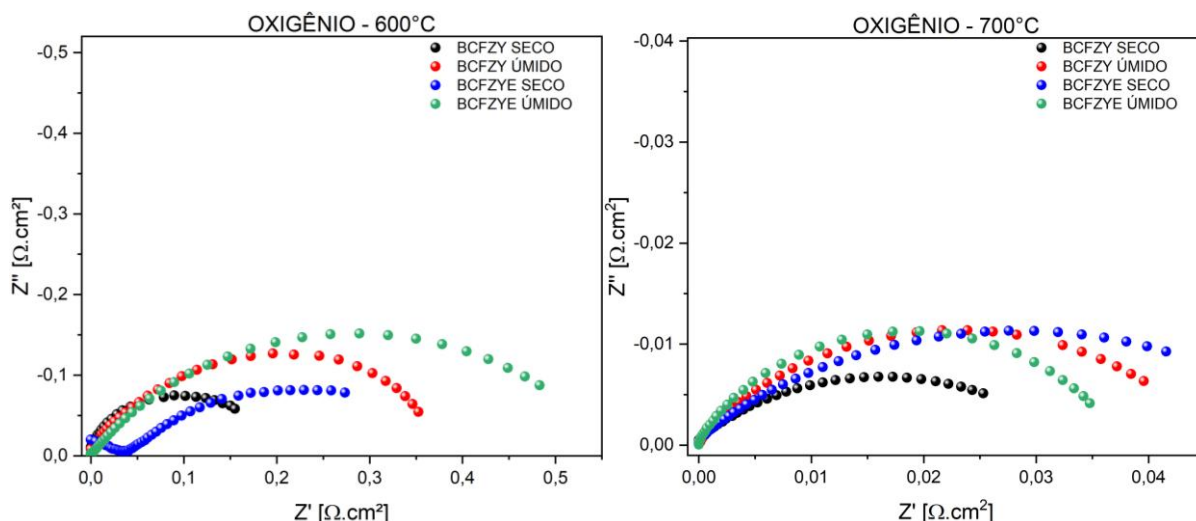
Os gráficos de Nyquist da figura 6.32, 6.33 e 6.34 demonstram o comportamento observado nas atmosferas de nitrogênio, oxigênio e em ar atmosférico, respectivamente, para as temperaturas de 600 e 700°C.

Figura 6.32 - Gráficos de Nyquist em atmosfera de gás N_2 para as células simétricas de BCFZY e BCFZYE



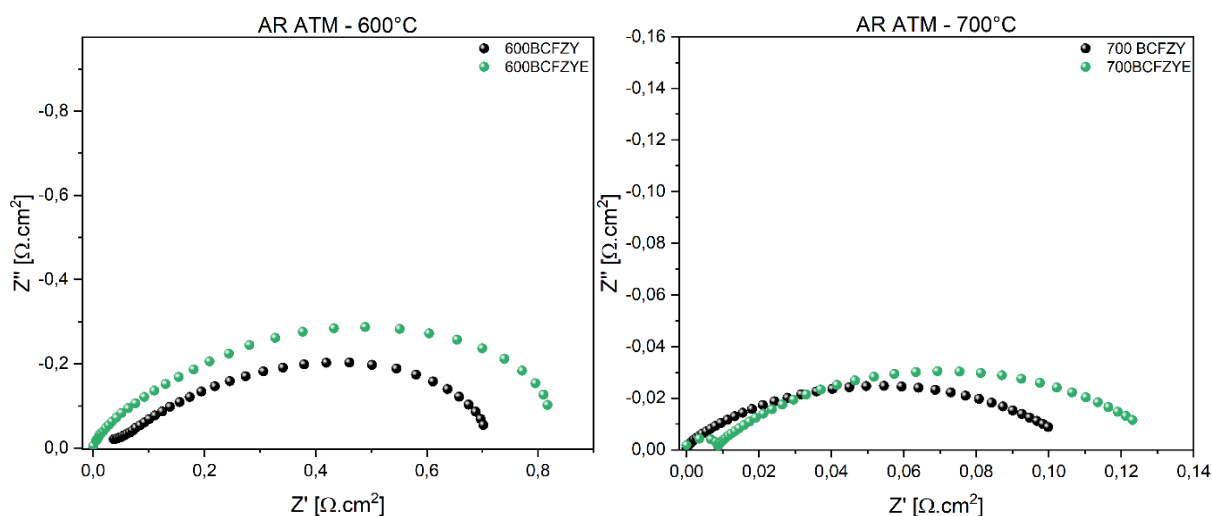
Fonte: o autor

Figura 6.33 - Gráficos de Nyquist em atmosfera de gás O_2 para as células simétricas de BCFZY e BCFZYE



Fonte: o autor

Figura 6.34 - Gráficos de Nyquist em ar atmosférico para as células simétricas de BCFZY e BCFZYE



Fonte: o autor

Em atmosfera de gás nitrogênio, os arcos mostraram-se com maior proeminência em Z'' , o que se traduz em maiores contribuições para as impedâncias capacitiva e indutiva, produzindo maiores valores de R_p . Por outro lado, as atmosferas de gás oxigênio e ar atmosférico, forneceram arcos com menor amplitude e, portanto, menor R_p .

Os diagramas de Nyquist apresentados nas figuras 6.32, 6.33 e 6.34 demonstraram que, para as três atmosferas de teste, o composto de BCFZY apresentou menor resistência de polarização em comparação ao composto de

BCFZYE. Entretanto, ainda que de maneira pouca pronunciada, o composto com érbio apresentou uma leve vantagem quando em ar umidificado nas atmosferas de oxigênio e nitrogênio em temperatura de 700°C, o que sugere que esse material apresenta melhor potencial para hidratação da célula.

É inegável que a condutividade obtida para os compostos em estudo foi menor quando comparada aos valores presentes na literatura, o que se deve principalmente a espessura do eletrodo utilizado bem como da obtenção do valor de condutividade ter se baseado em uma medida indireta. Todavia, deve-se salientar que o método de síntese utilizado foi eficaz na obtenção das fases desejadas e na estequiometria dos compostos, o que evidencia que deve-se trabalhar em cima de variáveis de fabricação, tais como temperatura de calcinação/ sinterização, conformação dos corpos de prova e, principalmente, na espessura dos componentes, que é uma variável que se tem sido alvo de muitas pesquisas, uma vez que promovem a diminuição na resistência de polarização e, portanto, maior contribuição para condutividade e densidade de potência da célula (104,105).

7 CONCLUSÃO

Verificou-se que o método de síntese empregado foi eficaz para obtenção das fases de BCFZY e BCFZYE. A temperatura de sinterização de 1000°C durante 2 horas foi suficiente para formar a fase de BCFZY pura para o composto calcinado a 900°C, por outro lado, a mesma temperatura de sinterização, apesar de promover a formação da fase de BCFZYE, não foi suficiente para produzir a fase livre de precursores, indicando a necessidade de uma maior temperatura para a formação da fase de BCFZYE pura.

As diferentes temperaturas de calcinação exerceram influência na porosidade aparente (PA) dos corpos de prova sinterizados, o que permite afirmar que essa variável pode ser utilizada para controle de porosidade, dispensando o uso de agentes formadores de poros. A composição BCFZYE apresentou menor queda de porosidades com o aumento da temperatura de calcinação, o que demonstra que a presença de Er em substituição ao Fe alterou as condições de difusibilidade durante a sinterização.

Os resultados da espectroscopia de impedância mostraram que os cátodos de BCFZY calcinados a temperaturas entre 700°C e 800°C, e os cátodos de BCFZYE calcinados a 600°C e 700°C, apresentaram melhores valores de condutividade e energia de ativação. Portanto, a temperatura de calcinação é um parâmetro crucial que influencia significativamente as propriedades elétricas dos compostos catódicos BCFZY e BCFZYE.

A análise de microscopia eletrônica de varredura reforçou as constatações observadas na caracterização física, demonstrando a evolução da densificação com o aumento paulatino da temperatura de calcinação. A análise de EDS, comprovou o atingimento da estequiometria objetivo para os dois compostos.

A espectroscopia de impedância para as células simples produziu espectro indutivo, característico de condução eletrônica. Em atmosfera redutora de gás hidrogênio, o composto de BCFZY sofreu degradação, mostrando-se inadequado para aplicação como ânodo, limitando sua aplicação a elemento catódico.

Os melhores valores de condutividade e energia de ativação ocorreram em atmosfera oxidante com valores em torno de 0,12 S/cm e 0,04 eV, respectivamente, para os dois compostos. Em atmosfera oxidante os comportamentos dos dois

cátodos foram praticamente idênticos, porém, em atmosfera de gás de nitrogênio, o composto com érbio apresentou resultados mais favoráveis, principalmente em ambiente umidificado, o que permite deduzir que houve maior contribuição de condutividade protônica para a condutividade total em razão da presença do elemento de érbio.

O menores valores de ASR foram obtidos em atmosfera de oxigênio a 700°C (0,04 $\Omega\cdot\text{cm}^2$). Além disso, esses valores revelaram que não houve diferença significativa entre as composições BCFZY e BCFZYE, mostrando que o érbio em substituição ao ferro não gerou resistência adicional ao fluxo dos portadores de carga, dessa forma, mantendo o valor de condutividade ao passo que promove aumento desse valor em atmosfera umidificada.

A partir dos dados obtidos, pode-se afirmar que os compostos de BCFZY e BCFZYE podem ser aplicados como materiais catódicos para células a combustível de óxido sólido com condutividade protônica.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Na preparação do material, sugere-se procurar por alternativas de conformação que visem a diminuição da espessura do eletrodo, como por exemplo, a fabricação pelo método de colagem de fita. Além disso, recomenda-se a realização de medições de condutividade com a técnica de 4 pontas, a fim de obter resultados mais próximos aos relatados na literatura.

É interessante realizar um estudo com maior foco nas temperaturas de calcinação de 700 e 800°C, buscando caracterizar o composto por termogravimetria, dessorção a temperatura programada (TPD) e por espectroscopia de absorção de raios X.

Sugere-se também avaliar o impacto de diferentes temperaturas de sinterização com relação a integridade física e condutividade, bem como a adição de estabilizantes de fase para utilização do material de BCFZY em atmosfera redutora. O objetivo é construir uma célula composta unicamente por BCFZY (cátodo, eletrólito e ânodo), variando os dopantes para a função de cátodo, ânodo e eletrólito. Jhuang *et al.* (76), produziu um estudo interessante, no qual utilizou o composto de BCFZY como eletrólito. Portanto, o estudo terá como finalidade diminuir a quantidade de materiais necessários para produção de cada componente, bem como mitigar os diferentes coeficientes de expansão térmica existentes entre cada componente da célula.

Por fim, sugere-se o estudo da combinação do composto de $\text{Nd}_{0,33}\text{Sr}_{0,67}\text{CoO}_{3-\delta}$ com o de $\text{BaCo}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, a fim de aliar a elevada condutividade do primeiro (em torno de 1885 S/cm em atmosfera de oxigênio a 200°C) com a expansão dos sítios de reação eletroquímica do segundo.

REFERÊNCIAS

1. ONU. **Renewable energy – powering a safer future**. Disponível em: <<https://www.un.org/en/climatechange/raising-ambition/renewable-energy>>. Acesso em: 15 ago 2024.
2. European Comission. **Clean energy for all Europeans package**. Disponível em: <https://energy.ec.europa.eu/topics/energy-strategy/clean-energy-all-europeans-package_en>. Acesso em: 15 ago 2024.
- 3 EG&G Technical Services, Inc. **Fuel Cell Handbook**. 7. ed. Morgantown: Lulu Press, 2004.
- 4 SINGH, S. *et al.* Structural and electrical conduction behaviour of Yttrium doped strontium titanate: anode material for SOFC application. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 748. p. 637-644. 2018.
- 5 LENKA, R.K; PATRO, P.K; SHARMA, J. Evaluation of $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ protective coating of ferritic stainless steel interconnect for SOFC application. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 41, p. 20365-20372. 2016.
- 6 STERN, A. G. A new sustainable hydrogen clean energy paradigm. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 43, p. 4244-4255. 2017.
- 7 Associação brasileira do Ministério Público do Meio Ambiente. **O pico dos combustíveis fósseis: colapso ou transição para a energia limpa?** Disponível em: <<https://abrampa.jusbrasil.com.br/noticias/100307070/o-pico-dos-combustiveis-fosseis-colapso-ou-transicao-para-a-energia-limpa>>. Acesso em: 20 jul 2022.
- 8 SANJAY, T. C. Thermodynamic assessment of advance SOFC-blade coole gas turbine hybride cycle. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 42, p. 10248-10263. 2016.
- 9 Britannica Academic. **Fuel Cell**. Disponível em:<<https://academic-eb-britannica.ez82.periodicos.capes.gov.br/levels/collegiate/article/fuel-cell/106045>>. Acesso em: 24 jul 2022.
- 10 PRUITT, K. A.; BRAUN, R. J.; NEWMAN, A. M. Establishing conditions for the economic viability of fuel cell-based, combined heat and power distributed generation systems. **Applied Energy**. v. 111, p. 904-920. 2013.
- 11 MATHER, G. C. *et al.* Perspectives on Cathodes for Protonic Ceramic Fuel Cells. **Appl. Sci**. v. 11, n. 12, p. 1-34. 2021.
- 12 FABBRI, E.; PERGOLES, D.; T.; E. Materials challenges toward proton-conducting oxide fuel cells: a critical review. **Chemical Society Reviews**. v. 39, p. 4355-4369. 2010.

- 13 ADAMSON, K. **Stationary fuel cells: An overview**. 1. ed. Elsevier Science, 2007. 152p. ISBN 9780080554709.
- 14 LECCESE, F.; GIORGI, L. Fuel Cells: technologies and applications. **The open fuel cells journal**. v. 6, p. 1-20. 2013.
- 15 WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. **Tecnologia de Células a Combustível**. Química Nova, v. 23, n. 4, p. 538 – 546. 2000.
- 16 GOLKHATMI, S. Z; ASGHAR, M. I.; LUND, P.D. A review on solid oxide fuel cell durability: Latest progress, mechanisms, and study tools. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 161, p. 1-34. 2022.
- 17 TOPOLSKI, M.L; BADUR, J. Analysis strategies for gas turbine-solid oxide fuel cell hybrid cycles. **TU Press**. p. 213-220. 2004.
- 18 BARBIR, F. **PEM Fuel Cells: Theory and Practice**. 2. ed. Elsevier Science, 2012. 444p. ISBN 9780123983725.
- 19 SCOTT, K; SHUKLA, A.K. Polymer electrolyte membrane fuel cells: Principles and advances. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**. v.15, p. 273-280. 2004.
- 20 MEKHILEF, S.; SAIDUR, R.; SAFARI. A. Comparative study of different fuel cell technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 981-989. 2012.
- 21 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
- 22 LINDEN, V.D, *et al.* A review on the Proton-Exchange Membrane Fuel Cell break-in physical principles, activation procedures, and characterization methods. **Journal of Power Sources**. v. 575, p. 1-17. 2023
- 23 PARK, K. *et al.* Enhanced proton conductivity of yttrium-doped barium zirconate with sinterability in protonic ceramic fuel cells. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 639, p. 435-444. 2015.
- 24 TAN, W.C. *et al.* Overview of porous media/metal foam application in fuel cells and solar power systems. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 96. p. 181-197. 2018.
- 25 CHEN, J.Z, *et al.* Alkaline direct oxidation glucose fuel cell system using silver/nickel foams as electrodes. **Electrochim Acta**, v. 66, p. 133-138. 2012.

- 26 MINH, N. Q.; TAKAHASHI, T. **Science Technology of Fuel Cells**. 1. ed. Elsevier Science, 1995. 366p. ISBN 9780080540764
- 27 MINH, N. Q. Solid Oxide fuel cell technology – features and applications. **Solid states ionics**. v. 174, p. 271-277. 2004.
- 28 Tsipis, E. V.; Kharton, V. V. Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 12, n. 9, p. 1039–1060. 2008.
- 29 Medvedev, D. *et al.* BaCeO₃: Materials development, properties and application. **Progress in Materials Science**, v. 60, p. 72–129. 2014.
- 30 MUÑOZ, G. *et al.* Oxygen Transport in Perovskite-Type Solid Oxide Fuel Cell Materials: Insights from Quantum Mechanic. **Acc. Chem. Res**, v. 47, n.11, p. 3340-3348. 2014.
- 31 SINGH, P.; MINH, N. Q. Solid Oxide Fuel Cells: Technology Status. **Int. J. Appl. Ceram. Technol**, v. 1, n. 1, p. 5-15. 2004.
- 32 NASCIMENTO, A.C.; MOHALLEM, N.D.S. Materiais Usados na Constituição dos Principais Componentes de Células a Combustível de Óxido Sólido. **Cerâmica**, v. 55, p. 46 – 52. 2009.
- 33 SINGHAL, S.C. Advances in solid oxide fuel cell technology. **Solid State Ionics**, v. 135, p. 305 – 313. 2000.
- 34 FLORIO, D.Z. *et al.* Materiais cerâmicos para células a combustível. **Cerâmica**, v. 50, p. 275 – 290. 2004.
- 35 CHEN, K. *et al.* LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O_{3-d} as a promising cathode for stable proton-conducting solid oxide fuel cells. **Fuel cells**, v. 4, p. 561-565. 2018.
- 36 ZHU, W. Z; DEEVI, S.C Development of interconnect materials for solid oxide fuel cells. **Materials science & engineering**, v. 348, n. 1-2, p. 227-243. 2003
- 37 DE SOUZA, E. C. C.; MUCCILLO, R. Properties and applications of perovskite proton conductors. **Materials Research**. v. 13, n.3, p. 385-394. 2010.
- 38 SANTOS, H.; SILVA, L.P.C.; PASSOS, F.B. Aplicação de Óxidos Mistos do Tipo Perovskita para Obtenção de Gás de Síntese a Partir da Conversão do Metano. **Ver. Virtual Quim**. v.7, n. 4, p. 1441 – 1468. 2015.
- 39 NORTON, M. G.; CARTER, C. B. **Ceramic Materials Science and Engineering**. New York: Springer, 2007.

40 HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de física, volume 3: eletromagnetismo**. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

41 CALLISTER, W. D. Jr. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

42 CHIANG, Y.; BIRNIE III, D.; KINGERY, W.D. **Physical Ceramics – Principles for Ceramic Science and Engineering**. United States of America: John Wiley & Sons, 1997.

43 ZHAO, F. *et al.* Novel $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.2}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ proton conductor as electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**. v. 196, p. 7500-7504. 2011.

44 MATSUMOTO, H. *et al.* Hydrogen separation using proton-conducting perovskites. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 408-412, p. 456-462. 2004.

45 KREUER, K.D. Proton-Conducting Oxides. **Annual Review of Materials Research**, p. 333-359. 2003.

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

47 Duan, C. *et al.* Zr and Y co-doped perovskite as a stable, high performance cathode for solid oxide fuel cells operating below 500 °C. **Energy & Environmental Science**. 2016.

48 HOSSAIN, S. *et al.* A review on proton conducting electrolytes for clean energy and intermediate temperature-solid oxide fuel cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, p. 750-764. 2017.

49 KIM, J. *et al.* Proton conducting oxides: A review of materials and applications for renewable energy conversion and storage. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 109, p. 606–618. 2019.

50 NI, H. *et al.* Novel dual-phase symmetrical electrode materials for protonic ceramic fuel cells. **J. Mater Sci**. v.56, p. 19651-19662. 2021.

51 SONG, Y. *et al.* Self-Assembled Triple-Conducting Nanocomposite as a Superior Protonic Ceramic Fuel Cell Cathode. **Joule**, v. 3, p. 2842-2853. 2019.

52 SONG, Y. *et al.* Rational Design of a Water-Storable Hierarchical Architecture Decorated with Amorphous Barium Oxide and Nickel Nanoparticles as a Solid Oxide Fuel Cell Anode with Excellent Sulfur Tolerance. **Adv. Sci**. v.4, n. 11, p. 1-8. 2017.

- 53 ZOUHRI, K.; LEE, S.Y. Exergy study on the effect of material parameters and operating conditions on the anode diffusion polarization of the SOFC. **Int J Energy Environ Eng.** v. 7, p. 211–224. 2016.
- 54 SHIMADA, H. *et al.* Challenge for lowering concentration polarization in solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources.** v. 302, p. 53-60. 2016.
- 55 MAHATO, N. *et al.* Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review. **Progress in Materials Science.** v. 72, p.141-337. 2015.
- 56 FABBRI, E. *et al.* Towards the Next Generation of Solid Oxide Fuel Cells Operating Below 600 °C with Chemically Stable Proton-Conducting Electrolytes. **Advanced Materials,** v. 24, n. 2, p. 195-208. 2011.
- 57 WANG, N. *et al.* Advanced Cathode Materials for Protonic Ceramic Fuel Cells: Recent Progress and Future Perspectives. **Adv. Energy Mater.**v. 12, n.34, p. 1-29. 2022.
- 58 YANG, L. *et al.* A Novel Composite Cathode for Low-Temperature SOFCs Based on Oxide Proton Conductors. **Adv. Mater.** v. 20, n.17, p. 3280-3283. 2008.
- 59 UCHIDA, H.; TANAKA, S.; IWAHARA, H. Polarization at Pt electrodes of a fuel cell with a high temperature-type proton conductive solid electrolyte. **J. Appl. Electrochem.** v. 15, p. 93–97. 1985.
- 60 KLYNDYUK, A.I, *et al.* Layered Oxygen-Deficient Double Perovskites as Promising Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells. **Materials.** v. 15. p.1-31. 2022.
- 61 GRIMAUD A. M. F, *et al.* Hydration properties and rate determining steps of the oxygen reduction reaction of perovskite-related oxides as H⁺-SOFC cathodes. **J Electrochem Soc.**v. 159, n.6, p. 683-694. 2012.
- 62 ZUNIC, M. *et al.* Electrophoretic deposition of dense BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-x} electrolyte thick-films on Ni-based anodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources.** v. 190, n.2, p. 417-422. 2009.
- 63 FABBRI, E. *et al.* Composite Cathodes for Proton Conducting Electrolytes. **Fuel Cells.** v. 9, n.2, p. 128-138. 2009.
- 64 PAPAC, M. *et al.* Triple ionic-electronic conducting oxides for next-generation electrochemical devices. **Nature Materials.** v. 20, p. 301-313. 2021.
- 65 ZHANG, W. *et al.* A Synergistic Three-Phase, Triple-Conducting Air Electrode for Reversible Proton-Conducting Solid Oxide Cell. **ACS Energy Lett.** v. 8, n.10, p. 3999-4007. 2023.

- 66 NADHIHAH, N. *et al.* A review on cathode materials for conventional and proton-conducting solid oxide fuel cells. **Journal of alloys and Compounds**. v. 894, p. 1-18. 2021.
- 67 DING, H. *et al.* Novel layered perovskite $\text{GdBaCoFeO}_{5+\delta}$ as a potential cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**. v.35, n. 9, p. 4311-4315. 2010.
- 68 SAMREEN, A. Advancements in Perovskite-Based Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells: A Comprehensive Review. **Chem. Rec.** v. 24, p. 1-27. 2024.
- 69 SUN, C.; HUI, R.; ROLLER, J. Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review. **J. Solid State Electrochem.** v. 14, p. 1125-1144. 2010.
- 70 SHANG, M. *et al.* A promising cathode for intermediate temperature protonic ceramic fuel cells: $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. **RSC Adv.** v. 3, n.36, p. 15769-15775. 2013.
- 71 TONG, J. *et al.* Investigation of ideal zirconium-doped perovskite-type ceramic membrane materials for oxygen separation. **Journal of membrane science**. v. 203, n. 1-2, p. 175-189. 2002.
- 72 DUAN, C. *et al.* Readily processed protonic ceramic fuel cells with high performance at low temperatures. **Science**. v. 349, n. 6254, p. 1321-1325. 2015.
- 73 HE, Z., *et al.* Compositing protonic conductor $\text{BaZr}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{O}_3$ (BZY) with triple conductor $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCFZY) as electrolyte for advanced solid oxide fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy** v.46. p. 9799-9808. 2021.
- 74 KUAI, X. *et al.* Boosting the Activity of $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ Perovskite for Oxygen Reduction Reactions at Low-to-Intermediate Temperatures through Tuning B-Site Cation Deficiency. **Adv Energy Mater.** v. 9, n. 38, p. 9-11. 2019.
- 75 LIANG, M. *et al.* A New Durable Surface Nanoparticles-Modified Perovskite Cathode for Protonic Ceramic Fuel Cells from Selective Cation Exsolution under Oxidizing Atmosphere. **Adv. Mater.** v.34, n. 10, p. 1-9. 2022.
- 76 JHUANG, J. W, *et al.* A triple $(\bar{e}/\text{O}_2/\text{H}^+)$ conducting perovskite $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ for low temperature solid oxide fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 46, p. 9767-9774. 2021.
- 77 MACDONALD, J. R.; BARSOUKOV, E. **Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and applications**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.
- 78 CHINAGLIA, D.L. Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 30, n. 4, p. 4504 – 4509. 2008.

79 MAGAR, H.S; HASSAN, R.Y.A; MULCHANDANI, A. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): Principles, Construction, and Biosensing Applications. **Sensors**, v. 21, n.19, p. 1-21. 2021

80 ALEXANDROS, C; LAZANAS, M. PRODROMIDIS, I. Eletrochemical Impedance Spectroscopy – A Tutorial. **ASC Meas. Sci. Au.** v. 3, n. 3, p. 162-193. 2023

81 ZEN, J.M, *et al.* **Introduction of AC Impedance basics (II)**. Disponível em: <<https://www.zensorrd.com/Article18.html>>. Acesso em 19 mar 2024

82 USP - INSTITUTO DE FÍSICA SÃO CARLOS. **Circuitos de Corrente Alternada I**. Disponível em: <<https://www.ifsc.usp.br/~strontium/Teaching/Material2010-2%20FFI0106%20LabFisicaIII/12-CircuitosdeCorrenteAlternada-I.pdf>>. Acesso em: 19 mar 2024

83 IRVINE, J.T.S; SINCLAIR, D.C; WEST, A.R. Eletroceramics: characterization by impedance spectroscopy. **Adv. Mater.** v. 2, n.3, p. 132-138, 1990.

84 SANTOS, B. D. **Estudo da estrutura e propriedades elétricas da perovskita $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{X}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{X}=\text{Y}$, Er e Dy) para eletrólitos de células a combustível**. 2021. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais) - Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa. 2021.

85 ASTM. **Standart Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes By Boiling Water**. 2015.

86 RONGZHENG, R. *et al.* Tuning the defects of the triple conducting oxide $\text{BaCo}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite toward enhanced cathode activity of protonic ceramic fuel cells. **J. Mater. Chem. A**. v.7, n. 31, p. 18365-18372. 2019.

87 WANG, X. *et al.* Enhanced Proton Conduction with Low Oxygen Vacancy Concentration and Favorable Hydration for Protonic Ceramic Fuel Cells Cathode. **ACS Appl. Mater. Interfaces**. v.15, n. 1, p. 1339-1437. 2022.

88 Gómez, L. S. *et al.* Nanostructured $\text{BaCo}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ Cathodes with Different Microstructural Architectures. **Nanomaterials**. v.10, n.6, p. 1-12. 2020.

89 ZILI, H. *et al.* Compositing protonic conductor $\text{BaZr}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{O}_3$ (BZY) with triple conductor $\text{BaCo}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCFZY) as electrolyte for advanced solid oxide fuel cell. **International Journal of Hydrogen energy**. v.46, n.15, p. 9799-9808. 2020.

90 RIAZAT, M. *et al.* The Effect of cathode Porosity on Solid Oxide Fuel Cell Performance. **Energy Equipment and Systems**. v. 3, n.1, p. 25-32. 2014.

- 91 SEONG, A. Influence of Cathode Porosity on High Performance Protonic Ceramic Fuel Cells with $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5-\delta}$ Cathode. **Journal of the Electrochemical Society**. v. 165, n.13, p. 1098-1102. 2018.
- 92 Duan, C. *et al.* Highly efficient reversible protonic ceramic electrochemical cells for power generation and fuel production. **Nature energy**. v. 4. p. 230-240. 2019.
- 93 DUFFY, J. H. *et al.* Tuning proton kinetics in $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.2-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ triple ionic-electronic conductors via aliovalent substitution. **J. Mater. Chem. A**. v. 11, p. 8929-8938. 2023.
- 94 ZHANG, D. *et al.* Phase stability and hydrogen permeation performance of $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ceramic membranes. **Ceramics International**. v. 48, p. 9946-9954. 2022.
- 95 CUI, J. *et al.* Key Roles of Initial Calcination Temperature in Accelerating the Performance in Proton Ceramic Fuel Cells via Regulating 3D Microstructure and Electronic Structure. **Small structures**. v.5, p. 2-11. 2024.
- 96 MOGENSEN, M. *et al.* Factors controlling the oxide ion conductivity of fluorite and perovskite structured oxides. **Solid State Ionics**. v.174, p. 279-286. 2004.
- 97 DUFFY, J. H. *et al.* Surface and Bulk Oxygen Kinetics of $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.2-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ Triple Conducting Electrode Materials. **Membranes**. v. 11, n. 10, p. 1-12. 2021.
- 98 MUÑOZ-GIL, D. *et al.* The Effects of Sr Content on the Performance of $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ Air - Electrode Materials for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells under Operational Conditions. **Inorganic Chemistry**. v. 59, n. 17, p. 12111-12121. 2020.
- 99 ADLER, S.B. Mechanism and kinetics of oxygen reduction on porous $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ electrodes. **Solid State Ionics**. v. 111, p. 125-134, 1998.
- 100 Fleig, J. Solid Oxide Fuel Cell Cathodes: Polarization Mechanisms and Modeling of the Electrochemical Performance. **Annu. Rev. Mater. Res.** v. 33, p. 361-382. 2003.
- 101 FERGUSON, K. *et al.* High performance protonic ceramic fuel cell systems for distributed power generation. **Energy Conversion and Management**. v. 248, p. 1-12. 2021
- 102 TARUTINA, L.R. *et al.* Why do $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ derived complex oxides become one of the most promising electrodes for protonic ceramic electrochemical cells An explanatory review. **Chemical Engineering Journal**. v. 490, p.1-26. 2024.
- 103 KÜNGAS, R. *et al.* An Investigation of Oxygen Reduction Kinetics in LSF Electrodes. **Journal of Electrochemical Society**. v.160, n.2, p. 205-211. 2013.

104 CHOOLAEI, M. *et al.* Recent Advances and Challenges in Thin-Film Fabrication Techniques for Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells. **Crystals**. v. 13, n. 7, p. 1-65. 2023.

105 ZHANG, J. *et al.* Advanced Materials for Thin-Film Solid Oxide Fuel Cells: Recent Progress and Challenges in Boosting the Device Performance at Low Temperatures. **Advanced Functional Materials**. v. 32, n. 22, p. 1-22. 2022.