

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
MESTRADO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS

ANA KAORI DE OLIVEIRA OUBA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA PEROVSKITA $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ PARA
UTILIZAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

PONTA GROSSA
2016

ANA KAORI DE OLIVEIRA OUBA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA PEROVSKITA $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ PARA
UTILIZAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

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

Orientadora: Prof. Dra. Adriana Scoton Antonio Chinelatto

Co-orientador: Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto

PONTA GROSSA
2016

Ficha catalográfica elaborada pelo Setor Tratamento da Informação BICEN/UEPG

O93 Ouba, Ana Kaori de Oliveira
 Síntese e caracterização da perovskita $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$
para utilização em células a combustível / Ana Kaori de Oliveira
Ouba. Ponta Grossa, 2016.
 158f.

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

 Orientadora: Prof. Dra. Adriana Scoton Antonio Chinelatto .

 Co-orientador: Prof. Adilson Luiz Chinelatto

 1. Célula a combustível. 2. Eletrólito. 3. Perovskita. 4. Método
Pechini. 5. Condutividade protônica. 6. Espectroscopia de
impedância. I. Chinelatto, Adriana Scoton Antonio. II. Chinelatto,
Adilson Luiz. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestrado
em Engenharia e Ciência de Materiais. IV. T.

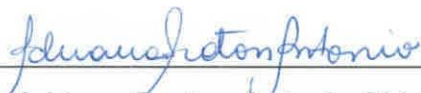
CDD: 620.192

ANA KAORI DE OLIVEIRA OUBA

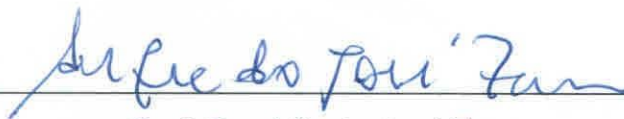
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA PEROVSKITA $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ PARA
UTILIZAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

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

Ponta Grossa, 09 de agosto de 2016.



Prof. Dra. Adriana Scoton Antonio Chinelatto – Orientadora
Departamento de Engenharia de Materiais – UEPG/PR



Prof. Dr. Alfredo José Zara –
Departamento de Engenharia de Materiais – UEPG/PR



Prof. Dr. José Alberto Cerri
Departamento Acadêmico de Construção Civil – UTFPR/PR

Dedico este trabalho à minha filha Sophia
e à minha mãe Edith, amo muito vocês

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me conceder força para superar as dificuldades e me ajudar durante todo o trajeto deste trabalho.

A minha linda filha Sophia, ao meu pai José e, principalmente, a minha mãe Edith. Obrigada mãe, por sempre acreditar em mim, incentivar e enfrentar junto comigo todos momentos difíceis. Obrigada família, pela paciência, compreensão e pelo apoio incondicional durante a realização deste trabalho.

A minha orientadora Adriana, por sempre acreditar em mim, mesmo nos momentos em que me senti desanimada, sempre me ajudando no desenvolvimento e me orientado com dedicação e sabedoria. Será uma honra continuar a desenvolver este trabalho durante o doutorado ao seu lado.

Ao professor Adilson e ao Edson pelas incontáveis ajudas com as partes experimentais e práticas e, principalmente, pela paciência, amizade e incentivo constante. Não há palavras suficientes para demonstrar minha gratidão.

Aos meus amigos de laboratório, Skarllt, Fernanda e João, e aos colegas do mestrado, por estarem sempre comigo, compartilhando das alegrias e dificuldades.

Ao meu namorado João Rafael, que mesmo em pouco tempo de convivência me incentivou e torceu por mim, obrigada carinho e paciência.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais – PPGCEM-UEPG, pelo apoio e colaboração.

Aos técnicos e funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais.

A CAPES pelo suporte financeiro desta pesquisa.

A todos que, embora aqui não citados, de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

“Tenho a impressão de ter sido uma criança brincando à beira-mar,
divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa
ou uma concha mais bonita que as outras,
enquanto o imenso oceano da verdade
continua misterioso diante de meus olhos”.
(Isaac Newton)

RESUMO

As células a combustível de óxido sólido (CaCOS) são dispositivos que convertem energia química diretamente em elétrica e têm se mostrado uma boa alternativa devido a sua alta eficiência (acima de 70%), ter apenas componentes no estado sólido e produzir energia limpa. Entre as maiores vantagens estão a alta confiabilidade e a baixa emissão de gases diminuindo o impacto sobre o efeito estufa. Uma CaCOS é constituída por um eletrólito e dois eletrodos, o catodo e o anodo, e deve apresentar condutividade elétrica considerável, acima de $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$. As cerâmicas que apresentam propriedades elétricas são compostos baseados na estrutura da perovskita (ABO_3), sendo que algumas dessas apresentam condução protônica e iônica. Assim, o objetivo deste trabalho foi estudar a síntese de uma perovskita com composição $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ e obter um composto denso para utilização como eletrólito em CaCOS. O composto cerâmico com esta composição possui propriedades elétricas otimizadas, pois apresenta condução protônica. Os pós foram sintetizados pelo método Pechini modificado e foram testadas diversas rotas de processamento até que se considerou a ideal contendo duas calcinações, uma de 350°C por 4 horas e a outra de 900°C por 12 horas. Após a obtenção do pó, foram testados dois tipos de moagens, uma em moinho vibratório por 6 horas e outra em moinho de alta energia por 1 hora, com a finalidade de refinar as partículas de BCZY27 e melhorar a densificação da amostra após a sinterização. Foi utilizado também o óxido de zinco, a 2% e 4% em mol, como dopante auxiliar de densificação. A caracterização dos pós foi feita por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura com EDS. Os resultados mostraram que, a partir da temperatura de 900°C foi possível obter a fase desejada contendo segundas fases. As sinterizações foram feitas em 1300°C , 1400°C e 1600°C em conjunto com as moagens em moinho vibratório e moinho Spex, com o objetivo de testar a melhor composição em cada uma delas. A caracterização das amostras sinterizadas foi feita por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, EDS, dilatométrica, porosidade e densidade aparente. Foram feitas também medidas de espectroscopia de impedância ao ar atmosférico e ao ar úmido em temperaturas de 200 até 600°C com intervalos aproximados de 25°C das amostras que possuíram porosidade aparente inferior a 5%. As amostras sinterizadas a 1400°C , com a adição de 4% mol de ZnO, se mostraram boas para a aplicação como eletrólito, pois atingiram a condutividade elétrica total suficiente para sua utilização.

Palavras-chave: célula a combustível; eletrólito; perovskita; método Pechini, condutividade protônica; espectroscopia de impedância.

ABSTRACT

Solid oxide fuel cells (SOFC) are devices that convert chemical energy directly into electricity and have shown a good alternative due to its high efficiency (more than 70%) have only components solid and clean energy. Among the biggest advantages are high reliability and low emission reducing the impact on the greenhouse effect. A SOFC comprises an electrolyte and two electrodes, the cathode and the anode, and must provide substantial conductivity, above 0.1 S.cm^{-1} . The ceramics which have excellent electrical properties are compounds based on the structure of the perovskite (ABO_3), and some of these have proton and ion conduction. The objective of this study was the synthesis of a perovskite with $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ composition and obtain a dense compound for use as an electrolyte in SOFC. The ceramic compound this composition has enhanced electrical properties, as it has proton conduction. The powders were synthesized by the modified Pechini method, and various processing routes were tested until they found the ideal containing two calcinations, a 350°C for 4 hours and another 900°C for 12 hours. After obtaining the powder were tested two types of grinds, one in vibratory mill for 6 hours and another at high energy mill for 1 hour in order to refine the particle BCZY27 and improve densification of the sample after sintering. It also used the zinc oxide, 2% and 4 mol%, as a dopant assist densification. The characterization of the post was made by X and scanning electron microscopy with EDS rays. The results showed that, as the temperature was 900°C possible to obtain the desired phase containing second phases. The sintering was done at 1300°C , 1400°C and 1600°C together with milling in a vibration mill and Spex mill, with the aim of testing the best composition in each. The characterization of the sintered samples was made by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, EDS, dilatometry, porosity and density. Impedance spectroscopy were also made to the atmospheric air and humid air at temperatures from 200 to 600°C with intervals of approximately 25°C the samples possessed apparent porosity of less than 5%. The samples sintered at 1400°C with the addition of 4 mol% of ZnO, proved to be good for the application as an electrolyte because reached full enough electrical conductivity to be used.

Keywords: Fuel cell; electrolyte; perovskite; Pechini Method; proton conductivity; impedance spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Geração elétrica por fonte no mundo (%) em 1980.....	24
Figura 2 – Geração elétrica por fonte no mundo (%) em 2010	25
Figura 3 – Geração elétrica por região no mundo (%)	26
Figura 4 – Desenho da “bateria a gás” de William Grove em 1843.....	33
Figura 5 – Esquema de uma célula a combustível unitária	36
Figura 6 – Ilustração da seção transversal de uma célula a combustível. 1) Transporte de reagente; 2) Reação eletroquímica; 3) Condução iônica e eletrônica; 4) Remoção do produto.....	37
Figura 7 – Esquema de uma CaCA.....	41
Figura 8 – Representação esquemática de uma CaCMP.	42
Figura 9 – Fotografia de uma sistema comercial de CaCAF, a PureCell™. A unidade inclui um reformador, o qual processa gás natural em H ₂ para combustível.	44
Figura 10 – Princípio de operação de uma CaCCF.....	45
Figura 11 – Esquema de operação de uma CaCOS.	46
Figura 12 – Micrografia da seção transversal de uma CaCOS desenvolvida pela Siemens Westinghouse.....	49
Figura 13 – Polimorfismo da ZrO ₂ (a) fase cúbica; (b) fase tetragonal; (c) fase monoclinica	50
Figura 14 – Projetos de CaCOS (a) tubular e (b) planar.	57
Figura 15 – Seção transversal (direção axial) de uma configuração de CaCOS tubular.	59
Figura 16 – Seção transversal (direção axial de células a combustível conectadas em série)	59
Figura 17 – Seção transversal de uma configuração de CaCOS tubular sem vedação	60
Figura 18 – Tubo coletor de gases de uma CaCOS tubular sem vedação	60
Figura 19 – Conexões entre CaCOS tubulares	61
Figura 20 – Protótipo de uma pilha de CaCOS planar	61
Figura 21 – Esquema de uma CaCOS planar retangular.....	62
Figura 22 – Célula unitária de perovskita cúbica.....	70
Figura 23 – Representação bidimensional de um cristais iônicos mostrando em (a) um defeito de Frenkel e em (b) um defeito de Schottky	71

Figura 24 – Íons da perovskita em estudo	71
Figura 25 – Elétrons (e^-) e buracos (b^+) em uma banda de condução:	74
Figura 26 – Transporte de íons de oxigênio e elétrons através de uma membrana mista.....	77
Figura 27 – Espectro de impedância idealizado: I) semicírculo associado ao interior dos grãos,.....	85
Figura 28 – Circuito equivalente de um espectro de impedância ideal: combinação em paralelo das resistências e capacitâncias do: I) interior do grão (R_g e C_g); II) contorno de grão (R_{cg} e C_{cg}) e III) eletrodos (R_{el} e C_{el}).	85
Figura 29 – Representação esquemática de (a) microestrutura real de uma cerâmica e em (b) o modelo idealizado da estrutura de camada de tijolo.	86
Figura 30 – Resina formada durante o método de Pechini modificado: (a) logo após a reação polimérica; (b) resina após secagem em estufa por 48 horas.	90
Figura 31 – Pós resultantes das calcinações à 350°C e à 1100°C durante 4 horas.	91
Figura 32 – Curva de sinterização das amostras a 1600°C (BCZY27); 1400°C (BCZY27-4v e BCZY27-4s) e 1300°C (BCZY27, BCZY27-2v, BCZY27-4v e BCZY27-4s)	96
Figura 33 – Ilustração da montagem experimental utilizada para a caracterização elétrica em atmosferas úmidas.....	101
Figura 34 – Difratomogramas de raios X da resina e pós obtidos pelo procedimento 1.	103
Figura 35 – Difratomogramas de raios X dos pós obtidos pelo procedimento 2.	104
Figura 36 – Difratomogramas de raios X dos pós obtidos a partir das calcinações a ..	106
Figura 37 – Micrografias da amostra BCZY27 após as calcinações a 900°C por 12 horas	107
Figura 38 – Micrografias da amostra BCZY27-v obtidas pelo procedimento 3.	107
Figura 39 – Micrografias da amostra BCZY27-4s obtidas pelo procedimento 3	108
Figura 40 – Resultados de EDS dos pós de BCZY27 obtido pelo procedimento 1: (a) área analisada e (b) gráfico em porcentagem de elementos.....	109
Figura 41 – Resultados de EDS dos pós de BCZY27 obtido pelo procedimento 3: (a) área analisada e (b) gráfico em porcentagem de elementos.....	109
Figura 42 – Resultados de EDS dos pós de BCZY27-4s: (a) área analisada e (b) gráfico em porcentagem de elementos.	110
Figura 43 – Espectro de infravermelho do procedimento 3 calcinada à 350°C	111

Figura 44 – Espectro de infravermelho do procedimento 3 calcinada à 900°C.....	114
Figura 45 – Curvas de TMA do BCZY27, BCZY27-2v e BCZY27-4v	116
Figura 46 – Difratoograma de raios X do pó obtido pelo procedimento 1 após a sinterização a 1600°C.	118
Figura 47 – Difratoograma de raios X de BCZY27-2v e do BCZY27-4v.....	119
Figura 48 – Difratoograma de raios X de BCZY27-4v obtido pelo procedimento 3 ...	119
Figura 49 – Micrografias de BCZY27 obtidas pelo procedimento 1 sinterizada à 1600°C por 4 horas.	121
Figura 50 – Micrografias da amostra obtida pelo procedimento 1 sinterizada à 1600°C por 4 horas:	121
Figura 51 – Micrografias de BCZY27-v obtida pelo procedimento 3 sinterizada à 1600°C por 12 horas.	122
Figura 52 – Micrografias de BCZY27-s obtida pelo procedimento 3 sinterizada à 1600°C por 12 horas.	123
Figura 53 – Cristal presente BCZY27-s obtido pelo procedimento 3 sinterizada à 1600°C por 12 horas.	124
Figura 54 – Micrografias de BCZY27-v obtida pelo procedimento 3 sinterizada à 1300°C por 4 horas.	124
Figura 55 – Micrografias de BCZY27-2v obtida pelo procedimento 3 sinterizada à 1300°C por 4 horas.	125
Figura 56 – Micrografias de BCZY27-4v obtida pelo procedimento 3 sinterizada à 1300°C por 4 horas.	126
Figura 57 – Micrografias de BCZY27-4v obtido pelo procedimento 3 sinterizada à 1400°C por 4 horas.	127
Figura 58 – Micrografias de BCZY27-4s obtida pelo procedimento 3 sinterizada à 1400°C por 4 horas.	128
Figura 59 – Resultados de EDS dos pós de BCZY27-4s sinterizado a 1400°C: (a) área analisada e (b) gráfico em porcentagem de elementos.....	128
Figura 60 – Resultados de EDS dos pós de BCZY27-4s sinterizado a 1400°C: (a) área analisada e (b) gráfico em porcentagem de elementos.....	129
Figura 61 – Resultados de EDS dos pós de BCZY27-s sinterizado a 1600°C: (a) área analisada e (b) gráfico em porcentagem de elementos.....	130
Figura 62 – Resultados de EDS dos pós de BCZY27-v sinterizado a 1600°C: (a) área analisada e (b) gráfico em porcentagem de elementos.....	130

Figura 63 – Resultados de EDS dos pós de BCZY27 sinterizado a 1300°C: (a) área analisada e (b) gráfico em porcentagem de elementos.....	131
Figura 64 – Resultados de EDS dos pós de BCZY27-2v sinterizado a 1300°C: (a) área analisada e (b) gráfico em porcentagem de elementos.....	132
Figura 65 – Resultados de EDS dos pós de BCZY27-4v sinterizado a 1300°C: (a) área analisada e (b) gráfico em porcentagem de elementos.....	132
Figura 66 – Espectros de impedância para as amostras de	134
Figura 67 – Espectros de impedância para as amostras de	134
Figura 68 – Zoom da região de frequências acima de 1×10^9 Hz dos espectros de impedância para as amostras de BCZY27-4v e BCZY27-4s à 400°C sinterizadas a 1400°C	135
Figura 69 – Condutividades em função do inverso da temperatura mostrando contribuições de grão, contorno de grão, 2ª fase e total de BCZY27-4s sinterizado a 1300°C, medido em ar atmosférico.	136
Figura 70 – Condutividades em função do inverso da temperatura mostrando contribuições de grão, contorno de grão, 2ª fase e total de BCZY27-4v sinterizado a 1300°C, medido em ar atmosférico.	136
Figura 71 – Condutividades em função do inverso da temperatura mostrando contribuições de grão, contorno de grão, 2ª fase e total para BCZY27-4s e sinterizado a 1300 °C e medido em Ar úmido.	137
Figura 72 – Condutividades em função do inverso da temperatura mostrando contribuições de grão, contorno de grão, 2ª fase e total para BCZY27-4v sinterizado a 1300 °C e medido em Ar úmido.	138
Figura 73 – Condutividades em função do inverso da temperatura mostrando as contribuições de grão, contorno de grão e total para BCZY27-4s sinterizada à 1400°C medido em ar atmosférico.	138
Figura 74 – Condutividades em função do inverso da temperatura mostrando as contribuições de grão, contorno de grão e total de BCZY27-4v sinterizada à 1400°C medido em ar atmosférico.	139
Figura 75 – Condutividades em função do inverso da temperatura mostrando as contribuições de grão, contorno de grão e total para BCZY27-4s sinterizado a 1400°C medido em ar sintético úmido.....	140

Figura 76 – Condutividades em função do inverso da temperatura mostrando as contribuições de grão, contorno de grão e total para BCZY27-4v sinterizadas a 1400°C medido em ar sintético úmido.....	140
Figura 77 – Efeito da atmosfera na condutividade total em função do inverso da temperatura para as amostras BCZY27, processadas em moinho Spex e Vibratório, sinterizadas a 1300°C.	141
Figura 78 – Efeito da atmosfera na condutividade total em função do inverso da temperatura para as amostras BCZY27, processadas em moinho Spex e Vibratório, sinterizadas a 1400°C.	142
Figura 79 – Condutividades de $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ em ar úmido onde x varia de 0 a 0,9.	142

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Matriz de energia elétrica brasileira.....	27
Tabela 2 – Emissões de gás de efeito estufa (GEE) na geração elétrica em 2010...	30
Tabela 3 – Geração de fontes alternativas no mundo – 10 maiores países em 2010 (TWh)	31
Tabela 4 – Resumo das principais características das cinco células a combustível mais estudadas atualmente: célula a combustível alcalina (CaCA); célula a combustível de membrana polimérica (CaCMP); célula a combustível de ácido fosfórico (CaCAF); célula a combustível de carbonatos fundidos (CaCCF) e célula a combustível de óxidos sólidos (CaCOS).	47
Tabela 5 – Precursores utilizados para a produção da perovskita $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	89
Tabela 6 – Parâmetros de calcinação para cada procedimento.....	91
Tabela 7 – Nomenclaturas usadas para cada amostra	92
Tabela 8 – Procedimento para adição dos constituintes no moinho vibratório e no moinho spex.....	93
Tabela 9 – Nomenclaturas usadas para cada amostra dopada com ZnO	93
Tabela 10 – Nomenclaturas usadas para cada amostra de acordo com o procedimento, quantidade de dopante e tipo de moagem.	97
Tabela 11 – Erros relativos percentuais entre as composições teóricas e medidas para as amostras de pó de BCZY27; (b) BCZY27-v e (c) BCZY27-4s.....	110
Tabela 12 – Valores encontrados experimentalmente por espectroscopia no infravermelho para amostra calcinada à 350°C obtida pelo procedimento 3.	112
Tabela 13 – Valores encontrados experimentalmente por espectroscopia no infravermelho para amostra calcinada à 900°C obtida pelo procedimento 3	114
Tabela 14 – Densidade Aparente e Porosidade Aparente das composições BCZY27 dopadas com 2 e 4% em mol de BCZY27	117
Tabela 15 – Erros relativos percentuais entre as composições teóricas e	129
Tabela 16 – Erros relativos percentuais entre as composições teóricas e medidas para as amostras de (a) BCZY27-v e (b) BCZY27-s sinterizadas a 1600°C	131
Tabela 17 – Erros relativos percentuais entre as composições teóricas e medidas para as amostras de pó de BCZY27; (b) BCZY27-2v e (c) BCZY27-4v.....	133

Tabela 18 – Valores de energia de ativação para as contribuições individuais das condutividades de grão, contorno de grão, 2ª fase e total para as amostras BCZY27-4s e BCZY27-4v.	141
Tabela 19 – Valores de condutividade total para as amostras BCZY27, processadas em moinho Spex e Vibratório, nas temperaturas de 400 e 600 °C.....	143

LISTA DE SIGLAS

2θ	Variação angular do DRX
ρ_{H_2O}	Densidade da água
ABEEólica	Associação Brasileira de Energia Eólica
AIE	Agência Internacional de Energia
$A_{(1-x)}A_xB_{(1-y)}B_yO_3$	Estrutura perovskita modificada pela substituição parcial dos átomos dos sítios A e/ou B
ABX_3	Estequiometria geral da estrutura perovskita
ATM	Análise termomecânica
$Ba(NO_3)_2$	Nitrato de bário
$BaCeO_3$	Cerato de bário
$BaTiO_3$	Titanato de bário
$BaZrO_3$	Zirconato de bário
BCZY27	$BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-\delta}$
BCZY27-2	$BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ + 2% em mol de ZnO
BCZY27-4	$BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ + 4% em mol de ZnO
BCZY27-4s	$BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ + 4% em mol de ZnO + moagem em moinho de alta energia spex
BCZY27-v	$BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ + moagem em moinho vibratório
BZCY7	$BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,2}O_{3-\delta}$
$C_6H_8O_7$	Ácido cítrico
CaCA	Célula a combustível alcalina
CaCAF	Célula a combustível de ácido fosfórico
CaCCF	Célula a combustível de carbonatos fundidos
CaCMP	Célula a combustível de membrana polimérica
CaCOS	Células a combustível de óxido sólido
$CaZrO_3$	Zirconato de cálcio
$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Nitrato de cério hexahidratado
$CoCr_2O_4$	Cromita de cobalto
CPE	<i>Constant Phase Element</i> ou Elemento de fase constante
CPAT	Condutores protônicos de alta temperatura

DA	Densidade aparente
DEV	Deposição eletroquímica de vapor
DPLD	Deposição por laser de pulso
DQV	Deposição química de vapor
DRX	Difração de Raios X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTA	Análise térmica diferencial
DVJ	Deposição de vapor a jato
EDS	<i>Energy Dispersive x-ray Spectrometer</i> ou Sistema FRX de energia dispersiva
E_f	Energia de Fermi
EI	Espectroscopia de Impedância
EIA	Energy Information Administration
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
Espectroscopia IV	Espectroscopia de infravermelho
FRX	Fluorescência de raios X
GE	General Electric
GEE	Gases de efeito estufa
H-CaCOS	Células a combustível de óxido sólido de condução protônica
HNO_3	Ácido nítrico
H_3PO_4	Ácido fosfórico
ICDD	International Center for Diffraction Data
$\text{La}(\text{Ce},\text{Co})\text{O}_3$	Cobaltita de lantânio dopada com cério
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$	Cromita de lantânio dopado com estrôncio e titânio.
$\text{La}(\text{OH})_3$	Trihidróxido de lântanio
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	Manganita de lantânio dopado com estrôncio
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	Zirconato de lantânio
LaCrO_3	Cromita de lantânio
LaFeO_3	Ferrita de lantânio
LaMnO_3	Manganita de lantânio
LC	LaCrO_3

LSM	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$
MCT	Modelo de Camada de Tijolos
Mt.CO ₂	Megatoneladas de dióxido de carbono
NH ₄ OH	Hidróxido de amônio
NiO	Óxido de níquel
níquel/ZEI	Níquel e zircônia estabilizada com ítrio
PA	Porosidade aparente
PGN	Processo de glicina-nitrato
Pi	Peso imerso
Ps	Peso seco
Pu	Peso úmido
PVB	Polivinil butiral
K α (Cu)	Radiação K α do cobre
SOFCo	Parceria limitada entre Ceramatec e McDermott Technology
$\text{Sr}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$	Titanato de estrôncio dopado com nióbio
SrCeO_3	Cerato de estrôncio
SrRuO_3	Rutenato de estrôncio
SrTiO_3	Titanato de estrôncio
SrZrO_3	Zirconato de estrôncio
TGA	Análise termogravimétrica
TB-CaCOS	Células a combustível de óxido sólido de temperaturas baixas
TI-CaCOS	Células a combustível de óxido sólido de temperaturas intermediárias
TWh	terawatt-hora (10^{12} Wh)
$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nitrato de ítrio hexahidratado
Y_2O_3	Óxido de ítrio ou ítria
YCrO_3	Cromita de ítrio
ZBY	Zirconato de bário dopado com 20% de Y
ZEI	Zircônia estabilizada com ítria
ZnSO_4	Sulfato de zinco
$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Oxicloreto de zircônia hidratada

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
3.1 RELEVÂNCIA DA PESQUISA	24
3.1.1 Matriz energética - mundo	24
3.1.2 Matriz energética - Brasil	27
3.1.3 Questões ambientais	29
2 OBJETIVO	32
3 REVISÃO DA LITERATURA	33
3.2 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	33
3.2.1 Definição e Histórico das Células a Combustível	33
3.2.2 Componentes de uma Célula a Combustível	36
3.2.3 Funcionamento de uma Célula a Combustível	37
3.2.4 Reações da Célula a Combustível	38
3.3 TIPOS DE CÉLULA A COMBUSTÍVEL	40
3.3.1 Célula a Combustível Alcalina (CaCA)	40
3.3.2 Célula a Combustível de Membrana Polimérica (CaCMP)	41
3.3.3 Célula a Combustível de Ácido Fosfórico (CaCAF)	43
3.3.4 Célula a Combustível de Carbonatos Fundidos (CaCCF)	44
3.3.5 Célula a Combustível de Óxidos Sólidos (CaCOS)	45
3.3.6 Resumo dos principais tipos de células a combustível	47
3.4 HISTÓRICO DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO - CaCOS	47
3.4.1 Componentes de uma CaCOS	49
3.4.1.1 Eletrólitos sólidos	50
3.4.1.2 Anodos	51
3.4.1.3 Catodos	54
3.4.1.4 Interconectores	56

3.4.2 Configurações de uma CaCOS.....	57
3.4.2.1 Célula Tubular.....	58
3.4.2.2 Célula Planar	61
3.4.3 Combustível e processamento do combustível em CaCOS	62
3.4.4 Reforma interna	63
3.4.5 Oxidação direta de hidrocarbonetos e cogeração química	66
3.4.6 Aplicações e aspectos tecnológicos da CaCOS	66
3.5 ESTRUTURA PEROVSKITA	68
3.6 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM MATERIAIS CERÂMICOS.....	72
3.6.1 Condutividade Eletrônica	73
3.6.2 Condutividade Iônica	74
3.6.3 Condutividade Protônica.....	75
3.6.4 Condutividade Mista	76
3.7 COMPOSIÇÃO $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY27).....	77
3.8 MÉTODO PECHINI.....	81
3.8.1 Sintetização dos Pós pelo Método de Pechini Modificado.....	81
3.8.2 Tratamentos Térmicos dos Pós pelo Método de Pechini Modificado.....	82
3.9 DOPAGEM COM ÓXIDO DE ZINCO	83
3.10 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA (EI)	84
4 MATERIAIS E MÉTODOS	89
4.1 SÍNTESE DO PÓ PELO MÉTODO PECHINI MODIFICADO.....	89
4.2 CALCINAÇÃO DOS PÓS	90
4.3 MOAGEM DO PÓ	92
4.4 DOPAGEM DO BCZY27	93
4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS.....	94
4.5.1 Difração de Raios X (DRX)	94

4.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	94
4.5.3 Espectroscopia no Infravermelho.....	95
4.6 COMPACTAÇÃO DOS PÓS.....	95
4.7 SINTERIZAÇÃO DOS PÓS COMPACTADOS	96
4.8 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS.....	97
4.8.1 Análise-Termomecânica (TMA)	98
4.8.2 Densidade Aparente e Porosidade Aparente.....	98
4.8.3 Difração de Raios X (DRX)	99
4.8.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	99
4.6.5 Espectroscopia de impedância	100
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	103
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ SINTETIZADO	103
5.1.1 Difração de Raios X (DRX)	103
5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	106
5.1.3 Espectroscopia no infravermelho.....	111
5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS.....	115
5.2.1 Análise-Termomecânica (TMA)	115
5.2.2 Densidade Aparente e Porosidade Aparente.....	116
5.2.3 Difração de Raios X (DRX)	118
5.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	120
5.2.5 Espectroscopia de impedância	133
6 CONCLUSÕES	145
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	146
8 BIBLIOGRAFIA	147

1 INTRODUÇÃO

A preocupação com o meio ambiente proporcionou um valor estratégico para a energia. O impacto ambiental gerado durante a obtenção de energia é um assunto muito discutido nos últimos anos, principalmente com a ênfase voltada para gravidade da questão. O foco, inicialmente na quantidade de energia gerada, se voltou para fontes renováveis e alternativas. A importância do desenvolvimento de novas fontes mais eficazes e menos poluentes tem ganhado destaque mundial.

Em resposta à necessidade de uma tecnologia de energia mais limpa e de fácil cogeração, algumas soluções potenciais evoluíram e uma alternativa que tem ganhado destaque no cenário mundial são as células a combustível, ou células de energia, que ainda não estão bem estabelecidas, mas se mostraram uma opção para produzir eletricidade de uma maneira mais ecológica, eficiente e com baixa emissão de substâncias tóxicas como o monóxido de carbono.

Células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem a energia química proveniente de uma reação diretamente em energia elétrica. Elas têm se destacado pela sua alta eficiência de conversão de energia, baixa geração de poluentes, mínima restrição de localização, potencial de cogeração e a sua capacidade de fornecer uma fonte contínua e confiável de energia.

A célula a combustível consiste de dois eletrodos, um anodo e um catodo, separados por um eletrólito. Estes componentes são conectados eletricamente a um circuito externo e, juntos, formam uma célula a combustível unitária. Os eletrodos devem ser condutores eletrônicos porosos. O eletrólito deve ser denso para evitar o contato dos eletrodos e permitir o fluxo de íons entre os eletrodos, podendo ser um condutor de íons negativos ou um condutor de íons positivos.

Atualmente, existem vários tipos de células a combustíveis, diferenciadas entre si principalmente pelo eletrólito. Elas operam em diferentes regimes de temperatura, incorporam diferentes materiais e diferem em suas características de performance e tolerância de combustível, mas possuem o mesmo princípio de operação, que é a conversão da energia química diretamente em eletricidade, tendo como subprodutos água e calor. Os tipos podem ser subdivididos em células a combustível de baixa temperatura, até 450°C, (célula alcalina; célula de membrana polimérica e célula ácido fosfórico) e células a combustível de alta temperatura,

acima de 650°C, (célula de carbonatos fundidos e célula a combustível de óxidos sólidos).

As células a combustível de óxido sólido (CaCOS) são constituídas por materiais cerâmicos e apresentam várias vantagens sobre outros tipos de células a combustível como o uso de materiais não preciosos, a ausência de líquidos envolvidos e eletrólito estável. A alta temperatura de operação permite uma cinética de reação elevada e produz calor para cogeração. No entanto, coloca exigências rigorosas na escolha de materiais e pode resultar em problemas de estabilidade e confiabilidade. Os principais desafios são o desenvolvimento de materiais adequados e de baixo custo.

No início de 1980, foram descobertos vários óxidos tipo perovskita que exibiam condutividade protônica em temperaturas intermediárias (450 – 650°C). A principal vantagem da utilização de um eletrólito condutor de prótons é a geração de água no local do catodo, evitando a diluição do combustível no anodo e possibilitando a utilização de combustível com alta eficiência, acima de 70%. As CaCOS com eletrólitos condutores protônicos têm ganhado destaque não apenas pela alta condutividade iônica, mas também pela tolerância significativa ao enxofre e à deposição de carbono a temperaturas relativamente baixas. As cerâmicas condutoras de prótons mais conhecidas são materiais de óxido do tipo perovskita com a adição de dopantes.

As perovskitas baseadas em cerato de bário (BaCeO_3) dopadas com óxido de ítrio (Y_2O_3) apresentam alta condutividade protônica e baixa energia de ativação em temperaturas intermediárias. Outra perovskita é o zirconato de bário (BaZrO_3), que é quimicamente estável, mas tem baixa condutividade protônica quando utilizado puro. O zirconato de bário dopado com ítrio (ZBY) mostra elevada condutividade de prótons, porém baixa densificação durante a sinterização.

Uma maneira de alcançar boa estabilidade química e condutividade de prótons é preparar uma solução sólida entre cerato e zirconato substituindo a fração desejada das soluções sólidas para obter uma fase estável em atmosfera de dióxido de carbono (CO_2) e em presença de umidade. Um condutor de prótons estável com composição contendo bário, zircônio, cério e ítrio pode exibir condutividade de prótons adequada, estabilidade química e física suficientes sobre uma ampla gama de condições relevantes para o funcionamento da célula.

A perovskita de $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY27) reúne todas as características necessárias para um bom eletrólito condutor de prótons. No entanto, sua temperatura de fabricação ainda é muito elevada. A redução desta pode aumentar consideravelmente a seleção e a compatibilidade de materiais, diminuir o problema de vedação e reduzir o custo de fabricação, além de ser um pré-requisito para a sua aplicação em dispositivos portáteis e prolongar a vida útil operacional.

Uma das estratégias é desenvolver uma rota simples e de baixo custo para fabricação de membrana de eletrólito mais finas, a fim de alcançar um melhor desempenho. Outra estratégia é simplificar as etapas de fabricação e reduzir a temperatura de sinterização. Foram adotados vários métodos para obter eletrólitos densos à base de cerato de bário tais como a adição de elementos de transição como auxiliares de sinterização. Foi relatado recentemente um condutor protônico facilmente sinterizável e estável por dopagem por óxido de zinco.

O controle da síntese de pós e das diversas etapas de processamento pode produzir cerâmicas com altas densidades. Diversas técnicas têm sido utilizadas na síntese de pós ultrafinos, como por exemplo, o método de Pechini modificado, o qual foi utilizado neste trabalho. Este método é derivado do método dos precursores poliméricos e foi desenvolvido para a preparação de pós de óxidos multicomponentes. Seu princípio consiste na obtenção de uma resina polimérica, na qual os cátions estão uniformemente distribuídos. O ácido cítrico foi usado como agente quelante e o etilenoglicol como agente esterificante.

O presente trabalho estudou a obtenção e caracterização estrutural e elétrica da perovskita BCZY27 para uma possível utilização como eletrólito de células a combustível de óxido sólido. Esta mesma composição foi dopada com óxido de zinco na tentativa de aumentar a densidade e reduzir a temperatura de sinterização para obter alta densidade.

3.1 RELEVÂNCIA DA PESQUISA

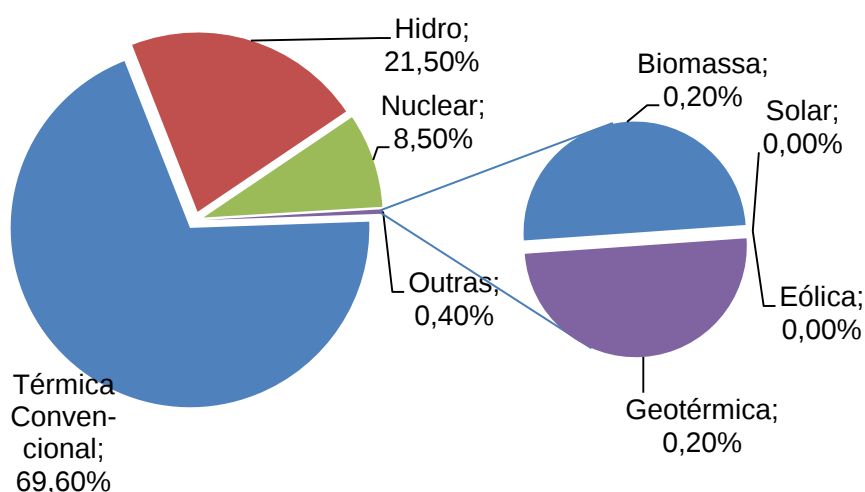
3.1.1 Matriz energética - mundo

Matriz energética é a soma de todas as fontes que geram calor e energia em um país (1). Considerando os aspectos técnicos, econômicos e socioambientais, dentre todas as formas de energia, a eletricidade é a que melhor se adequa à vida moderna (2).

De acordo com o anuário estatístico de energia elétrica elaborado pela Empresa de Pesquisa Energética (EPE), de 1980 até 2010 a necessidade energética mundial aumentou de 8018 TWh para 20225 TWh. Além do aumento acentuado, é possível observar a mudança significativa dos tipos de fontes nestas três décadas. As Figuras 1 e 2 ilustram essa diferença (3).

Figura 1 – Geração elétrica por fonte no mundo (%) em 1980.

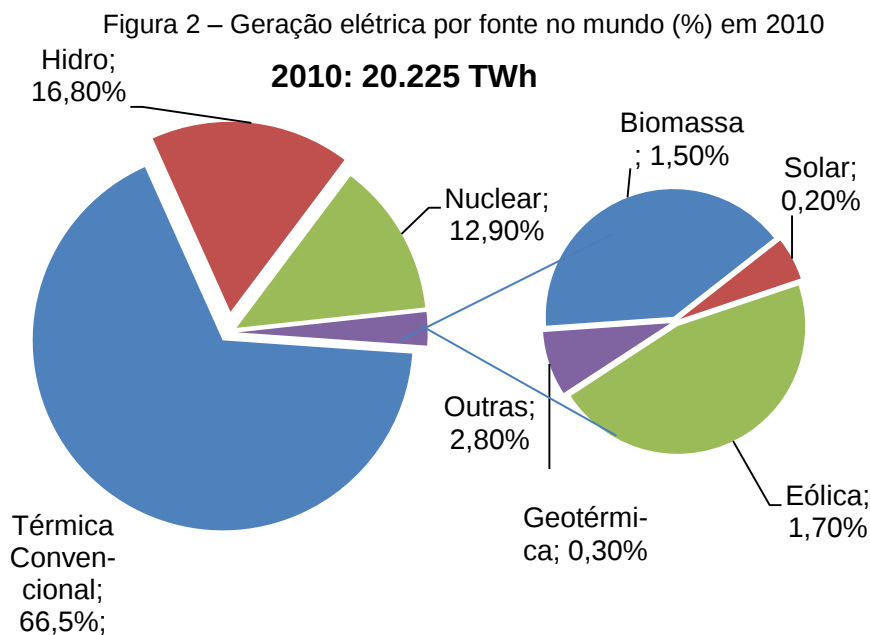
1980: 8.018 TWh



Fonte: U.S. Energy Information Administration (EIA); Elaboração: EPE (3).

Em 1980, a energia térmica convencional predominava com quase 70% da geração elétrica. As fontes renováveis eram limitadas e os registros de fontes de origem solar e eólica eram insignificantes e nem faziam parte da estatística.

O aumento da geração elétrica acompanha a demanda de energia e a demanda de energia cresce à medida que se elevam as taxas de crescimento de um país (4), isto justifica o fato de que em 2010, além do aumento acentuado na produção total, ocorreram várias mudanças no tipo de produção de energia.



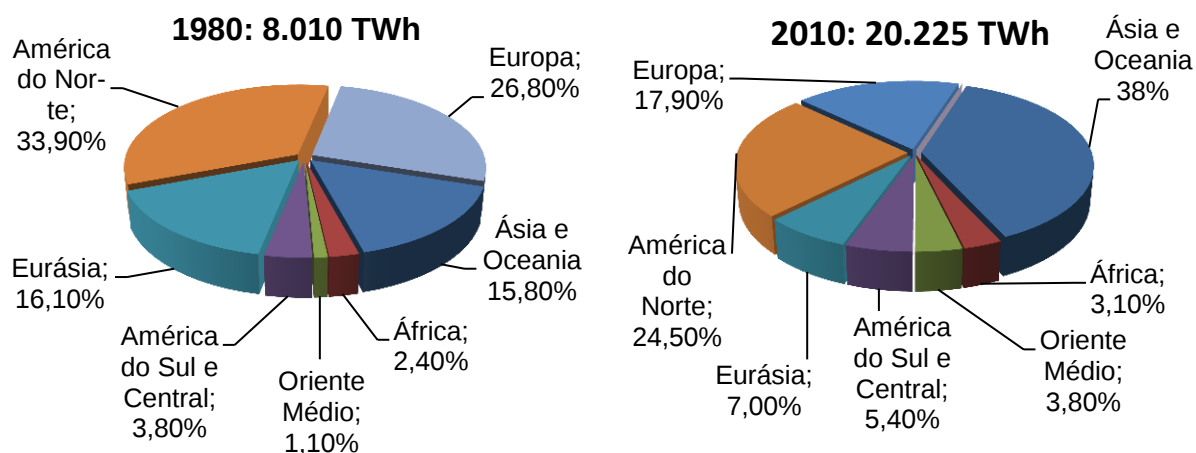
Fonte: U.S. Energy Information Administration (EIA); Elaboração: EPE (3).

A preocupação com o meio ambiente proporcionou um valor estratégico para a energia (5). O foco, inicialmente na quantidade de energia gerada, se voltou para fontes renováveis e alternativas. As energias eólica e solar começaram a aparecer nas estatísticas. A importância do desenvolvimento de novas fontes mais eficazes e menos poluentes ganhou destaque mundial.

O conceito de desenvolvimento sustentável, o uso mais eficiente dos recursos naturais e a importância da preservação do meio ambiente têm sido assuntos largamente abordados em pesquisas e estudos científicos. A necessidade de uma mudança na matriz energética mundial, o combate ao uso indiscriminado de combustíveis fósseis e utilização de fontes de energia renováveis e menos poluentes são os principais desafios da sociedade científica atual (6).

A Figura 3 mostra o aumento da geração elétrica por região nos anos de 1980 e 2010, respectivamente. Confirmando os dados dos gráficos anteriores, houve uma variação significativa não apenas na quantidade de energia gerada, mas também nos líderes em produção de energia.

Figura 3 – Geração elétrica por região no mundo (%)



Fonte: *International Energy Agency (IEA)*; Elaboração: EPE (3).

O gráfico de 1980 mostra a América do Norte como líder mundial em produção de energia. Em 2010, a Ásia e Oceania superaram esse valor, graças ao foco na produção de energias renováveis e limpas, que incrementaram significativamente a energia gerada total (3).

A China é o maior produtor de energia a partir de recursos renováveis do mundo. Em 2009, produziu 40% dos equipamentos de energia solar fotovoltaica do mundo, 30% das turbinas de vento e 77% dos coletores de energia solar para aquecimento de água. No mesmo ano, a China aumentou em 37 GW a capacidade de energia renovável, mais que qualquer outro país no mundo, totalizando os 226 GW de capacidade renovável mundial (7).

O mundo teve evoluções consideráveis com relação à geração de energia elétrica, principalmente em relação às fontes renováveis e limpas. Segundo previsões sobre a demanda mundial de energia residencial e comercial, incluindo a energia elétrica, a demanda tende a aumentar continuamente. Pesquisas indicam que em 2040 esta necessidade deverá aumentar em cerca de 25% em relação ao ano de 2010. Em adição, estudos e previsões indicam que em 2040 a eletricidade irá fornecer 40% da demanda mundial de energia residencial e comercial (8). Considerando o cenário global atual, a oferta de energia ainda não tem condições de acompanhar esse crescimento. Mais estudos e desenvolvimentos de novas tecnologias são primordiais para suprir a deficiência energética futuramente (9).

3.1.2 Matriz energética - Brasil

A Tabela 1 descreve detalhadamente as fontes de energia, a capacidade instalada (em KW) e o número de usinas instaladas em território nacional (10).

Tabela 1 – Matriz de energia elétrica brasileira

Empreendimentos em Operação								
Fonte			Capacidade Instalada		Total			
Origem	Fonte nível 1	Fonte nível 2	Nº de Usinas	(KW)	Nº de Usinas	(KW)		
Biomassa	Agroindustriais	Bagaço de Cana de Açúcar	387	9.880.703	401	9.951.658		
		Biogás-AGR	2	1.722				
		Capim Elefante	2	31.700				
		Casca de Arroz	10	37.533				
	Biocombustíveis líquidos	Óleos vegetais	3	19.110	3	19.110		
	Floresta	Carvão Vegetal	7	51.400	77	2.302.092		
		Gás de Alto Forno – Biomassa	7	107.865				
		Licor Negro	17	1.785.102				
		Resíduos de Madeira	46	357.725				
Resíduos animais	Biogás - RA	12	1.361	12	1.361			
Resíduos sólidos urbanos	Biogás – RU	11	66.971	11	66.971			
Eólica	Cinética do vento	Cinética do vento	228	4.887.689	228	4.887.689		
Fóssil	Carvão mineral	Calor de Processo – CM	1	24.400	22	3.593.155		
		Carvão Mineral	13	3.389.465				
		Gás de Alto Forno – CM	8	179.290				
	Gás natural	Calor de Processo – GN	1	40.000	122	12.589.996		
		Gás Natural	121	12.549.996				
	Outros Fósseis	Calor de Processo – OF	2	149.300	2	149.300		
		Petróleo	Gás de Refinaria	7	339.960	1236	8.932.726	
	Óleo Combustível		34	4.083.973				
	Óleo Diesel		1180	3.583.585				
Outros Energéticos de Petróleo	15		925.208					
Hídrica	Potencial hidráulico	Potencial hidráulico	1157	88.987.970	1157	88.987.970		
Nuclear	Urânio	Urânio	2	1.990.000	2	1.990.000		
Solar	Radiação solar	Radiação solar	310	15.080	310	15.080		
Importação	Paraguai		5.650.000		8.170.000			
	Argentina		2.250.000					
	Venezuela		200.000					
	Uruguai		70.000					
Potência			Total		3583	141.657.108	3583	141.657.108

Fonte: ANEEL, 2014 (10).

No Brasil, a matriz energética tem origem predominantemente renovável, sendo a geração de origem hidráulica responsável por mais de 70% da oferta (3).

Os combustíveis fósseis ficam em segundo lugar e são recursos não renováveis. De acordo com dados da Agência Internacional de Energia (AIE), aproximadamente 87% de todo o combustível consumido no mundo é de origem fóssil. Essas substâncias, formadas de compostos de carbono, são resultado de um longo processo de decomposição da matéria orgânica (depósitos fósseis, florestas soterradas, etc.), que fica submetida a condições com pouco oxigênio, pressão da terra e elevadas temperaturas (11).

Em seguida, há a produção de energia por biomassa, composta por fontes renováveis, como lenha, bagaço de cana de açúcar, óleos e carvões vegetais (12).

No Brasil, a cana de açúcar predomina a geração de energia por biomassa. O produto obtido a partir da cana de açúcar é o etanol, o qual possui uma série de vantagens como, por exemplo, a produção de uma energia mais limpa, a menor dependência de combustíveis fósseis e, principalmente, por ser um produto agrícola. O etanol pode ser gerado em qualquer lugar do mundo e pode ser fabricado também a partir do milho, da beterraba, da mandioca e até da madeira. A tecnologia para produção é relativamente simples, facilitando o aumento rápido da produção (13).

Em 2001 a importação de energia elétrica surgiu como mais uma alternativa de abastecimento do mercado elétrico brasileiro. O país importa cerca de 8.170 GW de outros países da América Latina, este valor equivale à 5,76% da matriz energética. A importação se deve ao fato de que o país não consegue suprir as necessidades do mercado energético brasileiro. O consumo de eletricidade no país vem crescendo muito mais do que o previsto (10), (14).

Além da necessidade de suprir o mercado, a importação de energia elétrica é um fator de integração com outros países, como Bolívia e os do Mercosul, já que o Brasil também importa energia da Argentina, Paraguai e Uruguai. A relação econômica, comercial e política contribui para o crescimento do bloco econômico e, consequentemente, para a região do Cone Sul (14).

A energia eólica começou a ganhar destaque em 2009, quando foi realizado o primeiro leilão de energia para a fonte eólica. O Brasil apresenta, atualmente, 4,8 GW de potência eólica instalada, o que corresponde a 4% de participação na matriz elétrica brasileira. Segundo relatórios da Associação Brasileira de Energia Eólica (ABEEólica), a indústria eólica brasileira vem crescendo a uma taxa média anual de

2 GW por ano e até o final de 2022 esta fonte irá alcançar 17 GW de capacidade instalada, o que corresponderá a 9,5% da matriz elétrica nacional (10), (15).

A energia nuclear provém do urânio. O Brasil possui uma das maiores reservas mundiais deste elemento, o qual não tem atualmente qualquer outro uso industrial corrente que não seja a geração de energia elétrica. Essa importância se torna ainda mais realçada agora, quando o país passou a dominar o conhecimento do ciclo completo de fabricação do combustível nuclear (16).

A energia solar corresponde a praticamente 0,1% e entra na estatística dentro de outras fontes de energia assim como a eólica e a hidráulica. Esta energia se caracteriza como inesgotável e é considerada uma alternativa energética muito promissora para enfrentar os desafios da expansão da oferta de energia com menor impacto ambiental (10), (17).

As aplicações práticas da energia solar podem ser divididas em dois grupos: energia solar fotovoltaica – conversão direta em energia elétrica – e a energia térmica relacionada basicamente aos sistemas de aquecimento de água (17).

A economia do Brasil deverá crescer, aproximadamente, 4,5% ao ano na década atual. Está previsto que em 2017 o consumo per capita seja o mais alto da história (1). Para satisfazer esta demanda, a EPE prevê que a capacidade instalada de energia vai passar de 110 mil para 170 mil megawatts (MW) neste período. Ainda segundo as previsões da EPE, até 2020 serão contratados investimentos em energia elétrica da ordem de R\$ 100 bilhões (12), (18), (19).

3.1.3 Questões ambientais

O amplamente divulgado “aquecimento global” é consequência, principalmente, da emissão de efluentes e gases CO₂. A temperatura do ar aumentou pelo menos 1,3°C durante os últimos 70 anos e a temperatura média do Atlântico, Pacífico e Índico, que juntos cobrem 72% da superfície da Terra, aumentou 0,06°C desde 1995 (9).

A Tabela 2 mostra os países que mais emitem gases de efeito estufa (GEE) e as emissões per capita em 2010.

Tabela 2 – Emissões de gás de efeito estufa (GEE) na geração elétrica em 2010
– países selecionados

País	Emissões Mt.CO₂	Emissões per capita tCO₂/hab
<i>China</i>	7.311	5,4
<i>União Europeia</i>	5.987	7,3
<i>Estados Unidos</i>	5.369	17,3
<i>Rússia</i>	1.581	11,2
<i>Índia</i>	1.626	1,4
<i>Japão</i>	1,142	9,0
<i>Alemanha</i>	762	9,3
<i>Austrália</i>	383	17,0
<i>Reino Unido</i>	484	7,8
<i>Coréia do Sul</i>	563	11,5
<i>Brasil⁽¹⁾</i>	36	0,19

Obs: ⁽¹⁾ Calculado pela EFE. Mt.CO₂: megatoneladas de dióxido de carbono; tCO₂: toneladas de dióxido de carbono.

Fonte: U.S. Energy Information Administration (EIA) (12).

O impacto ambiental gerado durante a obtenção de energia é um assunto muito discutido nos últimos anos, principalmente com a ênfase voltada para gravidade da questão. Em todo o mundo, mais de um bilhão de pessoas que vivem em áreas urbanas sofrem de grave poluição do ar e mais de 700.000 mortes por ano resultam do mesmo problema (9).

A preocupação com as questões ambientais, a escassez de recursos e a redução alarmante das reservas de combustíveis fósseis têm feito com que muitas pesquisas fossem iniciadas na tentativa de encontrar soluções alternativas para suprir esta deficiência (20), (21).

A sustentabilidade é um tema atualmente muito discutido e visto como uma necessidade mundial, uma ferramenta para que as gerações futuras tenham condições de sobreviver (21).

Estimativas de dados futuros prevêem que países em desenvolvimento são a fonte principal do aumento acelerado das emissões de CO₂. Ao todo, 17 grandes países em desenvolvimento atingirão o nível de emissão de 3,6 bilhões de toneladas em 2025, em comparação com 0,9 bilhões de toneladas em 1985. Estes valores alarmantes são incentivos para pesquisas de fontes de energia renováveis e limpas (9). A

Tabela 3 mostra a evolução da geração de energia a partir de fontes renováveis no mundo.

Tabela 3 – Geração de fontes alternativas no mundo – 10 maiores países em 2010 (TWh)

Mundo	423,2	483,0	548,6	634,7	752,0	18,5	100,0
Estados Unidos	96,5	105,2	125,1	144,3	167,2	15,9	22,7
Alemanha	54,3	71,9	74,2	80,8	89,4	10,6	11,9
China	6,5	8,3	17,5	29,8	57,1	91,7	7,6
Espanha	26,8	31,7	39,6	48,4	55,9	15,5	7,4
Japão	29,4	30,7	30,4	30,7	33,8	10,2	4,5
Brasil⁽¹⁾	15,0	18,7	20,4	23,8	33,7	41,8	4,5
Itália	15,3	16,6	18,2	21,9	28,0	27,9	3,7
Reino Unido	15,9	16,4	18,2	21,7	23,6	8,6	3,1
Índia	10,7	13,8	15,7	19,9	22,0	10,7	2,9
Canadá	11,3	11,5	10,9	14,5	18,5	27,1	2,5
Outros	141,7	158,2	177,4	199,0	222,9	12,0	29,6

Nota: Fontes alternativas: geotérmica, eólica, solar, das marés, das ondas, biomassa e resíduos.
TWh: terawatt-hora (10^{12} Wh).

⁽¹⁾ Para o Brasil, apenas biomassa (lenha, bagaço de cana e lixo) e eólica.
Fonte: U.S. Energy Information Administration (EIA) (12).

A substituição, ainda que parcial, de matrizes tradicionais pelas renováveis trazem ganhos consideráveis, não apenas pela fácil reposição de matéria-prima, mas também pela baixa geração de poluentes e pela eficiência, que muitas vezes acaba sendo superior (5). Porém, o maior problema é a questão da intermitência ou sazonalidade. Tanto a luz solar como os ventos variam de acordo com as estações do ano e com o período do dia e há locais onde é simplesmente inviável sua utilização. A energia gerada por meio dessas fontes precisa ser utilizada imediatamente ou armazenada de outras formas, como baterias. O potencial hidrelétrico também não é constante ao longo do ano, sendo necessário fazer grandes barragens e também abrir comportas desperdiçando energia quando essas excedem o valor máximo de armazenamento (22).

Em resposta à necessidade de uma tecnologia de energia mais limpa e de fácil cogeração, algumas soluções potenciais evoluíram e uma alternativa que tem ganhado destaque no cenário mundial são as células a combustível, ou células de energia, que ainda não estão bem estabelecidas e tampouco possuem um mercado garantido, mas se mostraram uma opção para produzir eletricidade de uma maneira

mais ecológica e eficiente, praticamente sem emissão de qualquer substância tóxica (9).

2 OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo estudar a obtenção e a caracterização física e química do material $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY27) e sua posterior dopagem com óxido de zinco (ZnO) para uma possível utilização como eletrólito em células a combustível de óxido sólido com condutividade protônica.

Este trabalho tem como objetivos específicos:

- Sintetizar e caracterizar pós de BCZY27 produzidos por meio do método Pechini modificado.
- Examinar as condições de sinterização dos pós de BCZY27.
- Dopar o material de BCZY27 com óxido de zinco para obtenção de uma microestrutura densa em menores temperaturas de sinterização, cerca de 1200°C.
- Caracterizar a estrutura obtida de BCZY27 com óxido de zinco por meio do método de Rietveld.
- Realizar a espectroscopia de impedância para determinar a condutividade (σ) do material em estudo.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.2 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

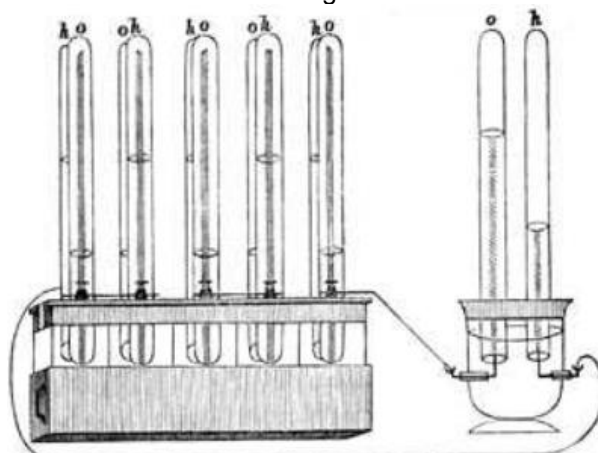
3.2.1 Definição e Histórico das Células a Combustível

Células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem a energia química proveniente de uma reação diretamente em energia elétrica (5). Podem também ser definidas como “baterias de funcionamento contínuo”, pois quando comparadas a uma bateria comum, apesar de ambas necessitarem de reações eletroquímicas para funcionar, apenas a célula a combustível continuará produzindo eletricidade enquanto houver matéria-prima e não se consumirá durante o processo (23), (24).

Apesar de associarem a célula a combustível à tecnologias modernas, ela foi descoberta há mais de 170 anos. A história das células a combustível iniciou-se em 1839, quando Sir William Robert Grove (1811 – 1896), advogado e físico inglês, descobriu que a eletrólise da água era reversível e que a recombinação do hidrogênio e do oxigênio gerava uma pequena corrente elétrica. A primeira experiência utilizou ácido sulfúrico diluído como eletrólito e eletrodos de platina operados à temperatura ambiente (23), (25).

Após esta descoberta, Grove desenvolveu a primeira bateria a gás do mundo (26). O experimento é ilustrado na Figura 4

Figura 4 – Desenho da “bateria a gás” de William Grove em 1843



Fonte: Smithsonian Institution. Fuel Cell Origins (27).

A bateria a gás utilizava um conjunto de eletrodos de platina imerso em ácido nítrico (HNO_3) e um conjunto de eletrodos de zinco imerso em sulfato de zinco (ZnSO_4), Grove conseguiu gerar cerca de 12 ampéres e 1,8 volts com seu experimento (28).

O nome “célula a combustível” foi criado em 1889, pelo químico Ludwig Mond e o seu assistente Carl Langer, que tentaram, sem sucesso, tornar prático o seu uso (25), (29).

Em 1893, o fundador da Físico-Química, Friedrich Wilhem Ostwald, propôs teorias de funcionamento das células a combustível. Ostwald desenvolveu um trabalho pioneiro em que relacionava as propriedades físicas com as reações químicas, isto é, pontuou a função das interconectores de vários componentes da célula a combustível. A descoberta da ciência envolvida nas células a combustível serviu como base para pesquisas posteriores (25).

Seis anos mais tarde – 1899 – Nernst impulsionou a tecnologia com a descoberta de eletrólitos sólidos e foi pioneiro na pesquisa de células a combustível de óxido sólido (CaCO_3). Mas somente em 1920, o eletrodo de difusão de gás foi finalmente reconhecido como fundamental para o bom desempenho das células a combustível em baixas temperaturas (28).

A operação da primeira CaCO_3 a 1000°C foi feita em 1937, por Baur e Prei. Desde aquela época, a tecnologia de célula a combustível de óxido sólido fez excelente progresso técnico (24).

Durante o início da Segunda Guerra Mundial, em 1939, Francis Thomas Bacon iniciou sua pesquisa sobre células a combustível com eletrólito alcalino. Bacon desenvolveu uma célula a combustível que pôde ser implantada no submarino Royal, a qual utilizava eletrodos porosos de níquel e eletrólito de hidróxido de potássio (27%) no lugar do ácido sulfúrico, evitando assim a corrosão dos eletrodos. A célula convertia o ar e o hidrogênio em eletricidade por meio de processos eletroquímicos com desempenho de 0,8 V a 13 mA/cm² em 48 minutos (28).

Outra aplicação da célula de Bacon foi utilizada pela NASA nos projetos espaciais Apollo entre 1963 e 1969. A tecnologia foi licenciada pela Pratt and Whitney e continua a ser a célula a combustível aeroespacial padrão. O foco da NASA foi impulsionado pela necessidade de encontrar uma solução para o problema

de alimentar os voos espaciais tripulados. As baterias foram descartadas devido ao peso elevado e a baixa confiabilidade. A energia solar era muito primitiva e, portanto, ineficiente e cara na época. A energia nuclear foi determinada como muito perigosa e arriscada neste contexto (30).

Enquanto isso, a General Electric (GE) desenvolveu outra tecnologia de célula a combustível entre 1955 e 1959. Willard Thomas Grubb, desenvolveu uma célula a combustível de membrana trocadora de prótons, mais conhecida por célula a combustível de membrana polimérica (CaCMP), que foi utilizada nas missões Gemini na primeira metade da década de 1960. Além de fornecer energia elétrica para a nave espacial, essas células a combustível também forneceu água potável para as tripulações espaciais (30).

Na década de 70 ocorreu um crescente interesse em pesquisar células a combustível devido à crise do petróleo em 1973 e 1979. A alternativa foi procurar maneiras de reduzir a dependência da importação de petróleo. Uma série de empresas e organizações governamentais começaram uma investigação sobre como superar os obstáculos para a comercialização generalizada da célula a combustível (30).

Em 1966, a General Motors lançou o primeiro veículo terrestre, não comercial, movido com células a combustível, o Electrovan, que era alimentado por hidrogênio líquido super-resfriado e oxigênio líquido (30), (31).

Ao longo dos anos 1970 e 1980, um grande esforço foi dedicado ao desenvolvimento de materiais, identificação de fontes ideais para combustível e redução do custo desta tecnologia. Durante a década de 80, a tecnologia começou a ser testada por utilitários e fabricantes de automóveis. Avanços técnicos incluíam o desenvolvimento, em 1993, do primeiro veículo comercializável movido à célula a combustível pela empresa canadense, Ballard, utilizando a tecnologia da célula a combustível de membrana trocadora de prótons (30).

Nas décadas de 80 e 90, devido a sua melhor eficiência e possibilidade de cogeração de calor (processo onde o calor produzido na geração elétrica é usado no processo produtivo) em operação a elevadas temperaturas, o desenvolvimento dos sistemas de células a combustível de carbonato fundido (CaCCF) e de óxido sólido (CaCOS) se intensificaram. Outro impulso nas pesquisas sobre a tecnologia das células a combustível aconteceu durante os anos 90. A CaCMP, que já existia desde

1960, entrou em evidência no meio científico com o desenvolvimento de novas membranas e catalisadores (29).

Atualmente, há fabricantes que trabalham com células a combustível de diferentes naturezas abrangendo as aplicações:

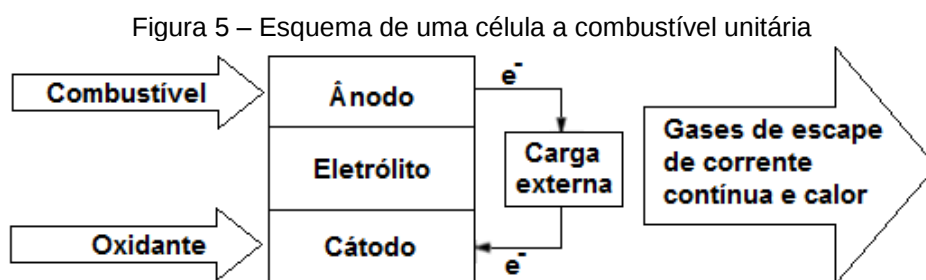
- Estacionárias: incluindo fontes de alimentação de emergência
- Transporte: principalmente o setor automotivo em veículos industriais ou recreativos
- Em telecomunicações
- E em dispositivos portáteis (32).

As células a combustível são, com certeza, uma das formas mais promissoras da utilização do hidrogênio para a produção de energia. O interesse de hoje decorre de uma série de fatores, incluindo a sua alta eficiência de conversão de energia, acima de 70% (33), a baixa geração de poluentes, mínima restrição de localização, potencial de cogeração e a sua capacidade de fornecer uma fonte contínua e confiável de energia (5), (24).

3.2.2 Componentes de uma Célula a Combustível

A célula a combustível consiste de dois eletrodos, um anodo e um catodo, separados por um eletrólito, que pode ser líquido ou sólido. Estes componentes são conectados eletricamente a um circuito externo e, juntos, formam uma célula a combustível unitária (34).

A Figura 5 ilustra esquematicamente a configuração de uma célula a combustível unitária.



Fonte: Adaptado de MINH, N.Q. Ceramic Fuel Cells. **J.Am.Ceram. Soc.**, 1993 (24).

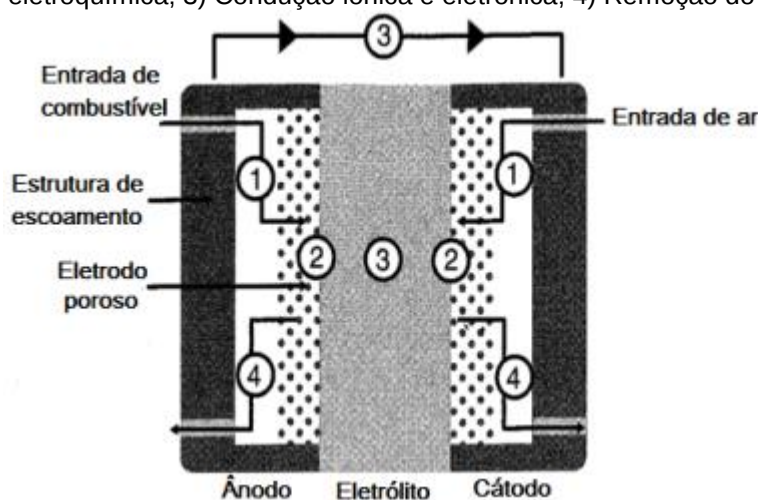
Na prática, as células a combustível não são operadas individualmente. Ao contrário, elas podem ser configuradas em série, paralelo ou em circuito misto.

Quando várias células são ligadas em conjunto tem-se uma pilha. Para isto, é necessário um componente, chamado de interconector, que faz a interligação entre as células unitárias (24).

3.2.3 Funcionamento de uma Célula a Combustível

A Figura 6 mostra uma visão detalhada da seção transversal da célula a combustível. Através dela é possível entender um pouco sobre as principais etapas que envolvem a produção de eletricidade na célula a combustível.

Figura 6 – Ilustração da seção transversal de uma célula a combustível. 1) Transporte de reagente; 2) Reação eletroquímica; 3) Condução iônica e eletrônica; 4) Remoção do produto.



Fonte: Adaptado de MINH, N.Q. Ceramic Fuel Cells. **J.Am.Ceram. Soc.**, 1993 (24).

Etapa 1: Transporte de reagente - a célula a combustível deve ser continuamente alimentada com combustível (no anodo) e oxidante (no catodo) para que produza eletricidade. Quando operada em alta corrente, a demanda por reagentes é grande. Caso a célula não seja alimentada com reagentes na velocidade necessária, o dispositivo ficará deficiente (24).

Etapa 2: Reação eletroquímica - reações eletroquímicas rápidas resultam em alta corrente de saída. Reações lentas resultam em uma menor energia de saída. A alta corrente de saída é desejável, portanto, catalisadores são geralmente usados para aumentar a velocidade e eficiência de reações eletroquímicas. O efeito catalítico no anodo resume-se na ruptura por adsorção química da molécula de H_2 , enquanto no catodo somente no enfraquecimento da ligação oxigênio/oxigênio, também por adsorção química da molécula de O_2 . As células a combustível

dependem da escolha cuidadosa de um catalisador correto e da concepção das zonas de reação (23), (24).

Etapa 3: Condução iônica e eletrônica - as reações eletroquímicas que ocorreram na etapa 2 produzem ou consomem os íons e elétrons. Íons produzidos em um eletrodo devem ser consumidos no outro eletrodo, o mesmo vale para os elétrons. Para manter o balanço das cargas, estes íons e elétrons devem ser transportados dos locais onde são gerados para os locais onde serão consumidos. Para os elétrons este transporte é fácil, desde que haja um condutor (como um fio metálico) que o auxilie neste percurso. Entretanto, para os íons, por serem muito maiores que os elétrons, o transporte tende a ser mais difícil (24), (35). O eletrólito é usado para fornecer esse caminho para que os íons possam fluir, o movimento desses íons é feito através de saltos nas vacâncias.

O transporte iônico pode representar uma significativa perda devido à resistência elétrica, reduzindo o desempenho da célula a combustível. Para combater esse efeito, os eletrólitos das células a combustível são feitos com a menor espessura possível para minimizar a distância da ocorrência da condução iônica (35), (36).

Etapa 4: Remoção do produto - todas as reações das células a combustível irão gerar, além da eletricidade, pelo menos uma espécie de produto. As células a combustíveis de H_2-O_2 geram água e as células a combustíveis de hidrocarboneto geram água e CO_2 . Estes produtos se acumulam ao longo do tempo e congestionam a célula a combustível, dificultando a reação entre novos combustíveis e oxidantes.

Geralmente, a remoção do produto não é um problema significativo e é frequentemente negligenciado. Contudo, para certas células a combustíveis (ex: CaCMP) a “inundação” pela água do produto pode ser prejudicar o funcionamento da célula (34).

3.2.4 Reações da Célula a Combustível

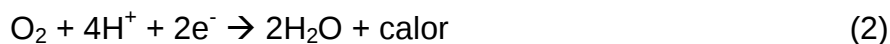
O processo de obtenção de energia das células a combustível pode variar de acordo com o tipo de célula utilizada, mas o princípio de operação é basicamente o mesmo, que é a conversão da energia química diretamente em eletricidade, tendo como subprodutos água e calor proveniente da reação exotérmica (37).

Esta conversão é feita através das reações anódica e catódica, as quais representam a ruptura das ligações químicas entre dois átomos de hidrogênio e de oxigênio, respectivamente. Estas reações ocorrem nos eletrodos, sendo o anodo o polo negativo alimentado pelo combustível e o catodo o polo positivo e alimentado pelo oxidante. A pilha de Grove, em 1843, explorou a energia elétrica produzida por reações químicas simples destes elementos (23), (38).

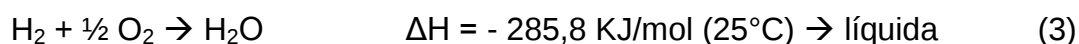
A reação 1 é a reação no anodo da pilha de Grove, onde ocorre a separação da molécula do hidrogênio (38).



No catodo, os prótons, elétrons e as moléculas de oxigênio formam água e calor, conforme apresentado na reação 2 (37).



A formação da molécula da água é determinada pela reação 3, onde a variação da entalpia negativa libera calor, o que caracteriza uma reação exotérmica (37).



Os eletrodos devem ter permeabilidade ao combustível e ao oxidante (gases ou líquidos) a serem utilizados, isto é, devem ser condutores eletrônicos porosos para permitir que os gases cheguem até a interface com o eletrólito, apresentar boas propriedades catalíticas, para acelerar as reações, e ser impermeáveis ao eletrólito para que este não impeça o acesso dos gases à zona de reação (38).

O eletrólito é denso e utilizado para evitar o contato dos eletrodos e para permitir o fluxo de íons de um eletrodo para o outro, podendo ser um condutor de íons negativos ou um condutor de íons positivos (9).

A temperatura de operação da célula a combustível é um fator determinante e limitador em sua utilização, e é justamente a natureza do eletrólito, líquido ou sólido, que a determinará, já que a classificação das células depende exatamente do tipo de eletrólito utilizado (34).

Células a combustível de baixa temperatura exigem catalisadores de metais nobres para alcançar taxas de reação suficientes nos eletrodos e H_2 é o único combustível aceitável. Para as células a combustível de alta temperatura, os requisitos para a catálise são menos críticos e o número de possíveis combustíveis é maior (5).

3.3 TIPOS DE CÉLULA A COMBUSTÍVEL

Atualmente, existem vários tipos de células a combustíveis, diferenciadas entre si principalmente pelo eletrólito. Os cinco principais tipos de células são baseados sobre o mesmo princípio eletroquímico, operam em diferentes regimes de temperatura, incorporam diferentes materiais e diferem em suas características de performance e tolerância de combustível (23), (29), (34).

Células a combustível de baixa temperatura – até 450°C:

1. Célula a Combustível Alcalina (CaCA)
2. Célula a Combustível de Membrana Polimérica (CaCMP)
3. Célula a Combustível de Ácido Fosfórico (CaCAF)

Células a combustível de alta temperatura – acima de 650°C:

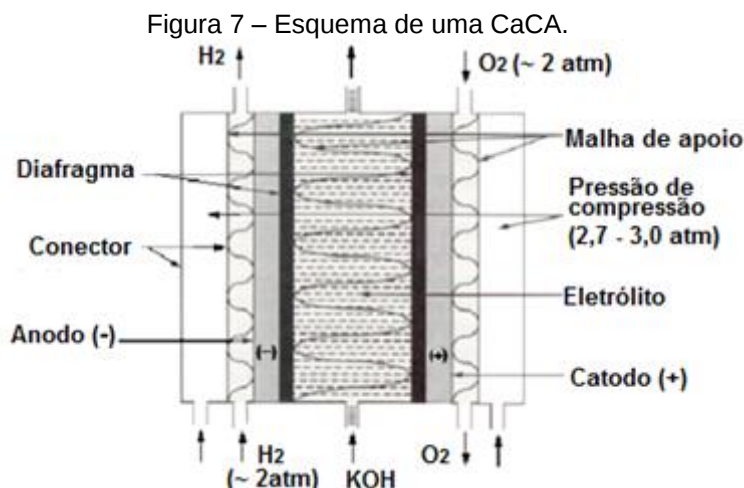
4. Célula a Combustível de Carbonatos Fundidos (CaCCF)
5. Célula a Combustível de Óxidos Sólidos (CaCOS)

3.3.1 Célula a Combustível Alcalina (CaCA)

As células a combustível alcalinas (CaCA) foram as primeiras células serem utilizadas. As principais aplicações são militares, baterias e suprimento de água para astronautas no programa espacial norte americano. Apesar de serem as células a combustíveis mais antigas, elas necessitam de uma fonte de hidrogênio muito pura como combustível, pois podem ser envenenadas tanto por monóxido quanto por dióxido de carbono, que mesmo em mínimas quantidades pode comprometer o seu funcionamento (23), (29), (34).

O eletrólito da CaCA pode ser uma solução aquosa de sódio ou potássio, o combustível usado é hidrogênio e oxidante é ar ou oxigênio puro. A temperatura de operação é entre 60 e 200°C. Os eletrodos são feitos a partir de carbono e

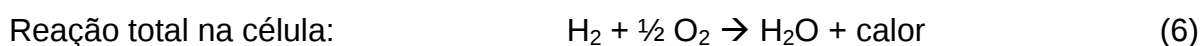
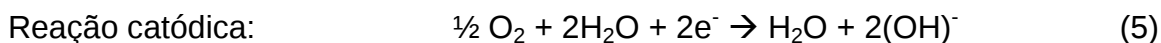
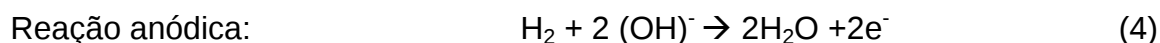
eletrocatalisadores de platina (29), (34). A Figura 7 mostra um exemplo o princípio de operação de uma CaCA.



Fonte: Adaptado de **Fuel Cell Handbook**. 7.ed. 2004 (5).

O transportador de carga é o íon OH^- e a água se forma no catodo, pois o gás hidrogênio é oxidado no anodo, os prótons entram no eletrólito e são transportados para o catodo onde se combinam com os íons óxido (34), (38).

As reações anódica, catódica e total da CaCA são expressa pelas equações químicas 4, 5 e 6, respectivamente (5).



A principal vantagem desta célula é seu alto rendimento – eficiência teórica de 83% – em contra partida, isto acarreta em um custo elevado de produção, pois a eficiência está diretamente relacionada com a sensibilidade a CO_2 e a necessidade de utilização de gases com elevado grau de pureza. Em adição, a vida útil estimada é de aproximadamente 5.000 horas e potência em torno 50 kW (23), (29).

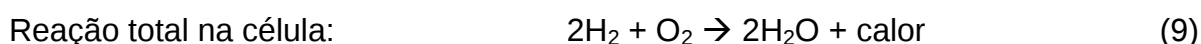
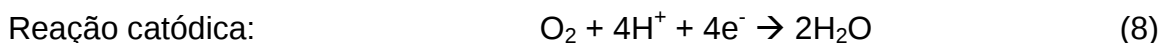
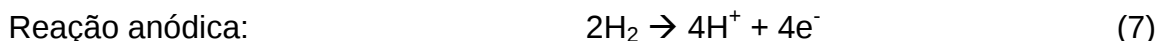
3.3.2 Célula a Combustível de Membrana Polimérica (CaCMP)

A célula a combustível de membrana polimérica (CaCMP), também conhecida como membrana condutora de prótons ou célula a combustível de

polímero sólido, utiliza uma membrana de polímero condutor de prótons como eletrólito, Nafion®, hidrogênio como combustível e oxigênio como oxidante. A temperatura de operação é tipicamente entre 80 e 90°C (29).

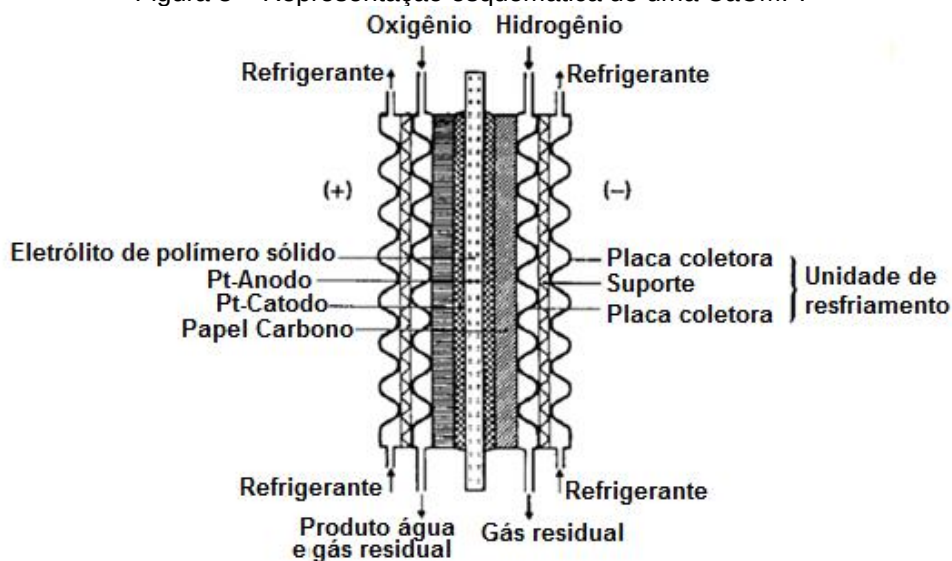
Assim como a CaCA, os eletrodos das CaCMP são feitos de carbono com eletrocatalisador de platina. A CaCMP é intolerante ao monóxido de carbono e para evitar este envenenamento, necessita da utilização de um processador de combustível, geralmente caro e complexo, para converter combustíveis de hidrocarboneto em hidrogênio e dióxido de carbono, removendo todos os traços de monóxido de carbono (CO) (29), (34).

As reações anódica, catódica e total da CaCMP são expressa pelas equações químicas 7, 8 e 9, respectivamente (5), (29).



As células CaCMP são flexíveis quanto ao combustível utilizado, isto é, podem operar com H₂, metanol, etanol ou ácido fórmico. A Figura 8 mostra o esquema de uma célula CaCMP (5).

Figura 8 – Representação esquemática de uma CaCMP.



Fonte: Adaptado de **Fuel Cell Handbook**. 7.ed. 2004 (5).

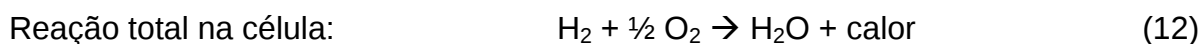
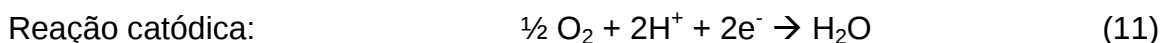
A eficiência de conversão das CaCMP é entre 40 e 45% e a vida útil estimada ultrapassa 5.000 horas de operação. Há diversas aplicações possíveis para as CaCMP. Estas células são utilizadas como fonte de energia em transporte (por possuírem rápidos início e término de operação), sistemas portáteis (por serem compactas) e em unidades estacionárias (por possuírem alta densidade de energia) (39). Comercialmente, a tecnologia CaCMP tem sido usada em laptops, carros, ônibus, barcos, submarinos, e aeronaves (23).

3.3.3 Célula a Combustível de Ácido Fosfórico (CaCAF)

A célula a combustível de ácido fosfórico (CaCAF) utiliza ácido fosfórico (H_3PO_4) líquido como eletrólito. Devido à temperatura de operação, entre 75 e 200°C, permite a cogeração de energia, aumentando o seu rendimento e tornando-a viável para uso em planta estática de geração de energia (29).

As CaCAFs podem operar em atmosfera de hidrogênio contaminada com CO_2 e são moderadamente tolerantes a CO, sem a necessidade de um processador externo. Assim como as células descritas anteriormente, utilizam eletrodos de carbono com eletrocatalisador de platina (29), (34).

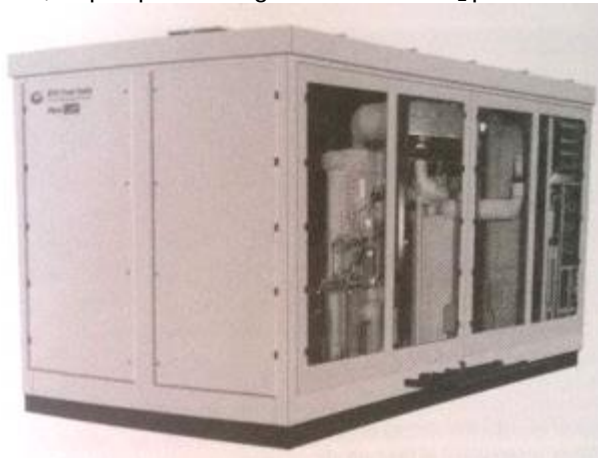
As reações anódica, catódica e total da CaCMP são expressa pelas equações químicas 10, 11 e 12, respectivamente (5), (29).



A tecnologia da CaCAF é bem desenvolvida por ser usada já há muito tempo. O ácido fosfórico oferece algumas vantagens como a sua excelente estabilidade térmica, química e eletroquímica; e a baixa volatilidade para temperaturas superiores a 150°C (40). Atualmente, apresenta rendimentos elétricos de aproximadamente 40%, enquanto que as aplicações em processos de cogeração de calor podem atingir rendimentos globais na ordem dos 70%. A eficiência é limitada pelo ácido fosfórico, o qual é um líquido corrosivo e deve ser reabastecido durante as operações (23).

A Figura 9 mostra a fotografia de uma CaCAF comercial, que fornece energia limpa e confiável em uma estação de polícia de Nova York (EUA) para uma instalação postal no Alasca e para uma instalação de processamento de cartão de crédito em Nebraska. Ele também pode fornecer calor para os edifícios.

Figura 9 – Fotografia de uma sistema comercial de CaCAF, a PureCell™. A unidade inclui um reformador, o qual processa gás natural em H₂ para combustível.



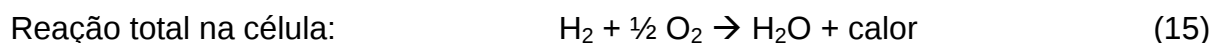
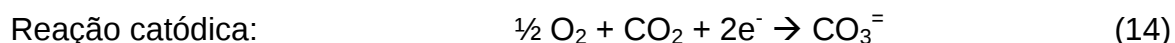
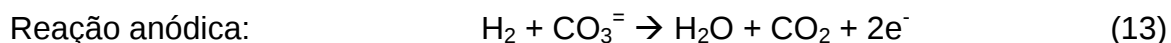
Fonte: O'HAYRE, R. et al. **Fuel Cell Fundamentals**. 2009 (34).

3.3.4 Célula a Combustível de Carbonatos Fundidos (CaCCF)

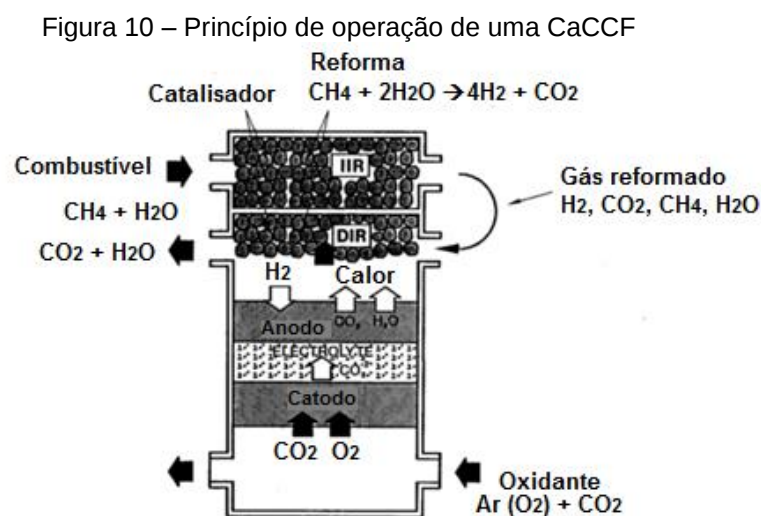
A célula a combustível de carbonatos fundidos (CaCCF) utiliza eletrólito fundido a base de lítio-potássio ou lítio-sódio imobilizados em uma matriz de LiOAlO₂. A alta temperatura de operação exige geração contínua de energia ou de um elemento de aquecimento para não perder a sua função, em contrapartida, permite alta flexibilidade na escolha de combustíveis, entre eles H₂ e gás metano (CH₄) (29), (34).

Os eletrodos são a base de níquel, o anodo consiste em uma liga de níquel-cromo e o catodo é feito de um óxido de níquel litiado. O níquel é responsável pela atividade catalítica em ambos os eletrodos (34).

As reações anódica, catódica e total da CaCMP são expressa pelas reações químicas 13, 14 e 15, respectivamente (5), (29).



O CO_2 é produzido no anodo e consumido no catodo, ou seja, o sistema deve extrair CO_2 os quais devem ser retirados do catodo, por isso, geralmente o fluxo de resíduos do anodo é alimentado a um queimador, para que o excesso de combustível seja queimado. A mistura resultante de vapor e CO_2 é misturada com o ar atmosférico e fornecido ao catodo. O calor libertado na combustão pré-aquece o ar reagente, aumentando assim a eficiência e manutenção da temperatura. Um diagrama esquemático de uma CaCCF é apresentado na Figura 10 (5), (34).



Fonte: Adaptado de **Fuel Cell Handbook**. 2004 (5).

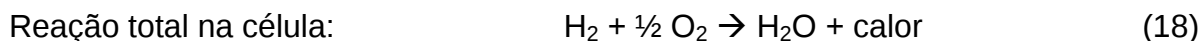
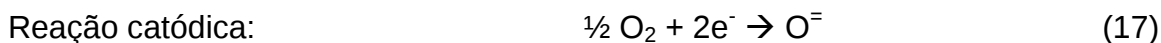
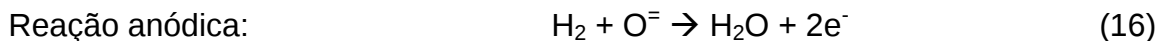
Entre as maiores vantagens da CaCCF está a alta tolerância ao CO, a longa vida útil estimada (30000 h) e a alta eficiência de conversão de energia, entre 55 a 60%. A principal aplicação é em geração de energia estacionária (23). A desvantagem é a possibilidade de vazamentos e corrosão da célula devido a utilização de eletrólito líquido.

3.3.5 Célula a Combustível de Óxidos Sólidos (CaCOS)

Células a combustível de cerâmica têm várias vantagens sobre outros tipos de células a combustível, por exemplo, o uso de materiais não preciosos, não há líquidos envolvidos e eletrólito estável (24).

A célula a combustível de óxidos sólidos (CaCOS) utiliza um óxido sólido inorgânico como eletrólito, geralmente a base de ítrio e zircônio. Sua alta temperatura de operação de 700 °C até 1000 °C (24) também é propícia à

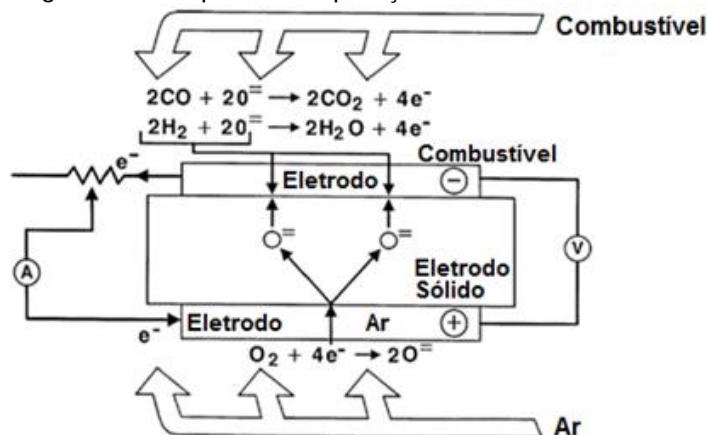
cogeração. As reações anódica, catódica e total que ocorrem no eletrodo são expressas pelas reações químicas 16, 17 e 18, respectivamente (5), (29).



No caso de uma célula a combustível com eletrólito condutor de íons oxigênio (O^{2-}), o gás oxigênio é reduzido no catodo e o combustível é oxidado a H^+ no anodo. Os íons O^{2-} deslocam-se pelo eletrólito até a interface eletrólito/anodo onde reagem com H^+ , formando H_2O . Os elétrons gerados pela oxidação do combustível são conduzidos do anodo para o catodo através do circuito externo, gerando corrente elétrica (41).

A Figura 11 mostra o princípio de operação de uma célula a combustível de óxido sólido.

Figura 11 – Esquema de operação de uma CaCOS.



Fonte: Adaptado de **Fuel Cell Handbook**. 7.ed. 2004 (5).

Como não há eletrólito líquido, os problemas inerentes de corrosão e de gestão do eletrólito são minimizados (24). A temperatura de operação permite uma cinética de reação elevada e produz calor para cogeração (29).

A alta temperatura da CaCOS, no entanto, coloca exigências rigorosas em seus materiais. O desenvolvimento de materiais de baixo custo e adequados a fabricação de estruturas cerâmicas são atualmente os principais desafios técnicos enfrentados CaCOS (5), (34).

3.3.6 Resumo dos principais tipos de células a combustível.

A Tabela 4 resume as principais características entre os tipos de células a combustível.

Tabela 4 – Resumo das principais características das cinco células a combustível mais estudadas atualmente: célula a combustível alcalina (CaCA); célula a combustível de membrana polimérica (CaCMP); célula a combustível de ácido fosfórico (CaCAF); célula a combustível de carbonatos fundidos (CaCCF) e célula a combustível de óxidos sólidos (CaCOS).

	Células a combustível de baixa temperatura			Células a combustível de alta temperatura	
	CaCA	CaCMP	CaCAF	CaCCF	CaCOS
Aplicações	Militares, baterias e suprimento de água.	Transporte, sistemas portáteis e unidades estacionárias.	Estação de energia de NY para Alasca. Instalação de cartão de crédito de Nebraska. Calor para edifícios.	Geração de energia estacionária	Comerciais, industriais, residenciais, geração distribuída.
Eletrólito	Solução aquosa de sódio ou potássio	Membrana de polímero condutor protônico Nafion	Ácido fosfórico (H_3PO_4) líquido	Li-K ou Li-Na em matriz de $LiOAlO_2$	Óxido sólido inorgânico (base ZEI)
Temperatura de operação	60 a 200°C	80 a 90°C	75 a 200°C	650 a 950°C	700 a 1000°C
Vantagens	Alto rendimento (eficiência teórica de 83%)	Podem operar com H_2 , metanol, etanol ou ácido fórmico.	Tolerante ao CO	Alta tolerância ao CO	Não usa materiais preciosos, não há líquidos e o eletrólito é estável.
Desvantagens	Custo elevado de produção	Intolerante ao CO. Processar o combustível	Eficiência entre 42 e 47% limitada pelo ácido corrosivo.	Custo elevado de produção	Alta exigência aos materiais

Fonte: a autora.

3.4 HISTÓRICO DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO - CaCOS

No final do século XIX, Nernst fez experimentos com misturas de óxidos de metais e descobriu que algumas combinações aumentavam drasticamente a condutividade destes materiais. Este comportamento segue o mesmo princípio dos eletrólitos líquidos, que apresentam alta condutividade quando em solução salina aquosa e um comportamento isolante para as substâncias (água e sal) isoladas (29).

Foram identificados por Nernst muitos óxidos mistos que exibem alta condutividade a temperaturas elevadas, entre elas a composição particularmente favorável de 85% de óxido de zircônio e 15% de óxido de ítrio, patenteado pelo cientista em 1899. A partir da descoberta a CaCOS começou a ser idealizada (29).

Em 1905, Fritz Haber escreveu a primeira patente sobre células a combustível com um eletrólito sólido, utilizando vidro e porcelana como eletrólitos, dependendo da temperatura de operação, e platina e ouro como eletrodos (42).

Em 1916, Treadwell investigou as decomposições de óxidos metálicos a 1000°C. Ele utilizou eletrólitos sólidos de quartzo e porcelana e eletrodos de prata e oxigênio. Após estas investigações, Treadwell e Baur registraram uma patente sobre célula a combustível com eletrodos de óxidos metálicos e eletrólito de cerâmicas sólidas com sal fundido nos poros (29).

Em 1935, Schottky sugeriu que zircônia estabilizada com ítria (ZEI) poderia ser usada como eletrólito de CaCOS (29). Após muitas experiências com diferentes tipos de eletrólitos líquidos foi concluído, em 1937, que as células a combustível deveriam ser completamente sólidas (43). Em uma parceria com um H. Preis, Baur experimentou eletrólitos de óxido sólido com zircônio, ítrio, cério, lantânio e tungstênio (44). Os dois cientistas conseguiram executar com sucesso a CaCOS com um eletrólito de ZEI a 1000 °C. Porém, a alta temperatura de operação e a redução natural do gás combustível levaram a reações químicas indesejáveis entre o eletrólito e vários gases, incluindo o monóxido de carbono (29), (44).

Em 1943, Wagner explicou a existência das vacâncias na rede dos ânions de soluções sólidas de óxido misto e o mecanismo de condução de Nernst. A confirmação da presença das vacâncias foi feita por difração de raios X e pelo método de picnometria para medir a densidade relativa dos sólidos (29), (45).

A extensa pesquisa empírica realizada por diferentes pesquisadores até a década de 1950 utilizando eletrólitos sólidos a base de vidros, porcelanas, argilas e uma grande variedade de misturas de óxido, não foi bem sucedida.

A fase empírica do desenvolvimento das CaCOS foi superada somente depois de muitos avanços na pesquisa sobre sólidos. Estes desenvolvimentos incluíam conhecimentos sobre a condução iônica de sólidos, a teoria da desordem em sólidos de Frenkel e Schottky e o desenvolvimento de métodos para a investigação de processos de difusão em sólidos (43).

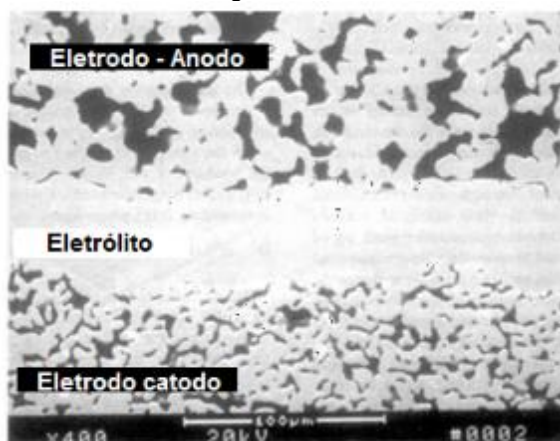
Após 1960, vários fatores resultaram novamente no interesse na tecnologia de célula a combustível. Os avanços na preparação e produção de materiais cerâmicos colocou as CaCOS no foco. Na década de 1970, foram desenvolvidos eletrólitos finos, o que deu uma melhora significativa no desempenho (29).

Nas duas últimas décadas, inúmeros modelos das CaCOS têm sido investigados, incluindo modelos tubulares e planos. Entre os avanços e desenvolvimentos subsequentes das CaCOS estão os materiais de eletrodos e eletrólitos empregados, e a utilização de hidrogênio e monóxido de carbono, produzindo água, CO₂, eletricidade e calor (29).

3.4.1 Componentes de uma CaCOS

Uma CaCOS é composta por um eletrólito, dois eletrodos (um anodo e um catodo), interconectores e em alguns casos materiais para vedação. Cada componente deve atender a certos requisitos e tem mais de uma função. Todos os componentes devem possuir estabilidade química e física no ambiente químico em que serão expostos (oxidação e/ou redução), ser quimicamente compatível com os outros componentes, possuir uma condutividade adequada, e terem coeficientes de expansão térmica similares para evitar a fratura ou descamação durante a fabricação e operação (46). Além disso, também é importante que os componentes das CaCOS possuam baixo custo e boa resistência mecânica, mas que sejam fáceis de fabricar. Quase todos as CaCOS desenvolvidos atualmente utilizam eletrólito de zircônia estabilizada com ítria, catodo de manganita de lantânio dopado com estrôncio (La_{1-x}Sr_xMnO₃), anodo de cermeto de níquel e ZEI com níquel e interconector de cromita de lantânio (LaCrO₃). Uma micrografia da seção transversal de uma CaCOS da Siemens Westinghouse é mostrada na Figura 12 (29).

Figura 12 – Micrografia da seção transversal de uma CaCOS desenvolvida pela Siemens Westinghouse



Fonte: Adaptado de ORMEROD, R. M. Solid oxide fuel cells. **Chem. Soc. Rev.** 2003 (29).

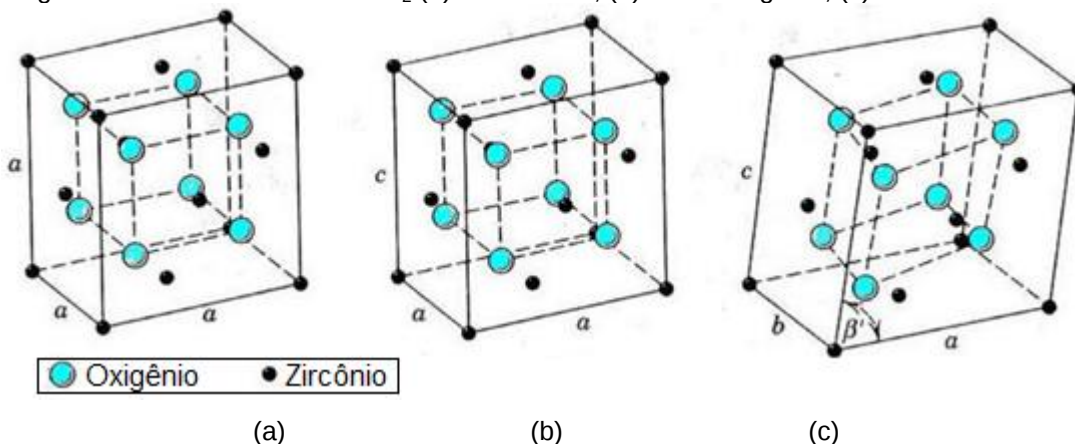
O desenvolvimento de novos materiais e novos com propriedades melhoradas incluem melhorias em suas propriedades eletroquímicas e catalíticas, na sua estabilidade química e física, e em sua capacidade de resistir a mudanças rápidas de temperatura (29).

3.4.1.1 Eletrólitos sólidos

Quase todos os sistemas CaCOS desenvolvidos atualmente empregam um eletrólito de ZEI (47). Este material, além de ter boa condutividade iônica de oxigênio, mostra boa estabilidade em atmosferas oxidantes e redutoras e não reagem com os outros componentes utilizados na CaCOS. Estes materiais são abundantes, de custo relativamente baixo, apresentam boa resistência mecânica e são fáceis de fabricar (29), (46).

A zircônia (ZrO_2) pura é monoclinica à temperatura ambiente e sofre transições de fase para estrutura tetragonal acima de 1170°C e cúbica acima 2370°C . A Figura 13 mostra as fases polimórficas da ZrO_2 (24). A ítria e alguns outros óxidos aliovalentes (Sc_2O_3 , CaO , MgO e vários óxidos de terras raras), possuem um elevado grau de solubilidade em ZrO_2 e estabilizam o dióxido de zircônio na estrutura de cúbica da fluorita desde a temperatura ambiente até ao seu ponto de fusão (2680°C) e, ao mesmo tempo, aumentam a concentração de vacâncias de íons de oxigênio, o que melhora significativamente a condutividade iônica. A zircônia estabilizada tem condutividade eletrônica insignificante (29).

Figura 13 – Polimorfismo da ZrO_2 (a) fase cúbica; (b) fase tetragonal; (c) fase monoclinica



Fonte: COELHO, A. C. V.; TOFFOLI, S. M. **Estrutura Cristalina dos Materiais Cerâmicos** (48).

A condutividade iônica é máxima perto do nível mínimo de dopante necessário para estabilizar totalmente a fase cúbica. Em níveis mais elevados de dopantes há o decréscimo da condutividade iônica, que é atribuído à ordenação de vacâncias, segregação de vacâncias ou interação eletrostática. Embora alguns outros contaminantes possam produzir zircônia cúbica estabilizada com condutividade iônica maior do que zircônia estabilizada ítria, o ítrio é o dopante mais utilizado por razões de custo, disponibilidade e estabilidade em atmosferas oxidantes e redutoras, e a sua inércia química em relação aos outros componentes no CaCOS. Normalmente, o nível de Y_2O_3 presente em ZEI é de cerca de 8% em mol (49).

Além de ter uma condutividade iônica elevada, condutividade eletrônica insignificante, ser estável em atmosferas redutoras e oxidantes, e ser quimicamente inerte para os outros componentes da célula, o eletrólito sólido deve ser denso para evitar a mistura dos gases combustível e de oxidante (29).

A temperatura de funcionamento da CaCOS é regulada principalmente pela natureza do eletrólito, isto é, a condutividade iônica e a espessura. Há, portanto, duas abordagens possíveis para baixar a temperatura de funcionamento. A primeira é reduzir a espessura da camada de ZEI eletrólito (24), a outra é procurar materiais alternativos com maior condutividade de íons oxigênio (29).

Atualmente, o limite da espessura das películas impermeáveis de eletrólitos densos que podem ser produzidos de forma viável é de cerca de 10-15 mm (29).

O estudo de eletrólitos sólidos alternativos tem sido uma área de pesquisa ativa por muitos anos. Atualmente, os dois eletrólitos mais promissores são óxido de cério dopado com gadolínio e estruturas a base de galato de lantânio. Ambos os eletrólitos oferecem a possibilidade de operação a temperatura mais baixa entre 500°C e 700°C. Zircônia dopada com escandia também está sendo investigada como uma alternativa ao dióxido de zircônio (ZrO_2) estabilizado com ítria, uma vez que tem propriedades similares, mas com condutividades iônicas mais elevadas, embora seja mais cara do que ZEI (29).

3.4.1.2 Anodos

Devido às condições de redução do gás combustível, os metais podem ser usados como materiais de anodo CaCOS. Uma vez que a composição do

combustível muda durante o funcionamento da célula a combustível, metais adequados não devem oxidar nas condições de entrada de combustível. Com 1000°C de temperatura de operação de ZEI como CaCO₃, metais adequados são limitados principalmente ao níquel, cobalto e metais nobres. O níquel é comumente mais utilizado devido ao seu baixo custo (quando em comparação com outros metais, tais como cobalto, platina, e paládio (24).

Ao contrário do eletrólito, o anodo tem de ter uma estrutura porosa, de 20 a 40% de porosidade, que deve ser mantida às temperaturas de operação elevadas ao longo de grandes períodos. Isto é obtido por meio da dispersão do níquel em um suporte de material de eletrólito sólido (zircônia estabilizada com ítria) para formar um cermeto, o qual mantém a porosidade e impede a sinterização e o engrossamento das partículas metálicas durante a operação, e também dá ao anodo um coeficiente de expansão térmica semelhante ao do eletrólito sólido (29). O suporte ZEI é considerado como "inerte", embora o suporte possa desempenhar um papel importante para a atividade catalítica do anodo (24).

O anodo deve ser condutor eletrônico para funcionar como um eletrodo. A condutividade do eletrodo de cermeto de níquel sólido depende do teor de níquel, sendo o valor ideal de 30% em volume (50). Abaixo deste volume a condutividade do cermeto é semelhante ao do eletrólito sólido, indicando que o mecanismo predominante é a condução iônica através da fase ZEI. Acima deste limite a condutividade eletrônica predominará por meio da fase de níquel e haverá também o aumento do coeficiente de expansão térmica, gerando uma alta incompatibilidade com o eletrólito sólido. A incompatibilidade térmica do anodo com o eletrólito gera um desfasamento que pode provocar a fratura do eletrólito ou descamação do anodo durante o processo de fabricação ou durante a operação (24), (29).

Algumas formas de solucionar os problemas de incompatibilidade de expansão térmica incluem minimizar falhas de processamento no eletrólito para melhorar a resistência à fratura, utilizar anodos de composições diferentes e graduais e alterar a espessura das camadas do eletrólito e do anodo. Outra abordagem é incorporar em pequenas quantidades um terceiro material ao anodo para combinar o coeficiente de expansão térmica com a do eletrólito (50).

O anodo de cermeto de níquel / ZEI é geralmente feito pela mistura física de pós de óxido de níquel (NiO) e ZEI. O NiO é então reduzido "in situ" para o metal de níquel quando expostos ao combustível da célula a combustível (24). O anodo

reduzido é mais poroso como resultado da perda de oxigênio devido à conversão de NiO para níquel. Durante a redução, a condutividade do anodo, geralmente atinge um máximo muito rapidamente, em seguida, cai lentamente até um estado de equilíbrio. O máximo ocorre quando NiO suficiente é reduzido até formar uma matriz de metal níquel condutor e a queda final corresponde à perda de contato das partículas de níquel à medida que as partículas diminuem pela redução de NiO (24).

Em longos tempos de operação, uma grande preocupação é a sinterização de partículas de níquel a 1000 °C, a qual gera perda de área de superfície ativa e reduz a condutividade do anodo, resultando na redução do desempenho da célula. O comportamento de sinterização do anodo de níquel/ZEI é fortemente dependente das propriedades de molhabilidade do níquel no ZEI (50). Em geral, a taxa de sinterização é dependente do teor de níquel existente no anodo e da distribuição de tamanho das partículas. Até o momento, não há muita informação na literatura sobre o comportamento de sinterização do cermeto (29).

Há estudos de óxidos condutores de eletricidade estáveis em condições oxidantes e redutoras para aplicações em anodos em alternativa ao níquel. Em princípio, o uso de tais óxidos como anodos solucionaria muitos dos problemas associados ao cermeto de níquel como a deposição de carbono, o envenenamento por enxofre, a sinterização e a possível formação de óxido de níquel indesejável sob condições oxidantes (24). Esses óxidos também oferecem potencial de oxidação direto de hidrocarbonetos, isto é, o combustível hidrocarboneto pode ser oxidado diretamente pelos íons de oxigênio que passam pelo eletrólito sólido (29).

Óxidos que têm sido investigados como possíveis materiais de anodo incluem materiais a base em cromita de lantânio (LaCrO_3) e titanato de estrôncio (SrTiO_3) puros ou dopados com estrôncio e titânio ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$) e nióbio ($\text{Sr}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$), respectivamente (29).

Pesquisadores também têm estudado anodos de cermeto de níquel e céria para CaCO₃ a base de zircônia e a base de ceria-gadolínia. Os anodos apresentaram bom desempenho em operações a 500 °C. Ceria também foi adicionada em anodos de níquel/ZEI para melhorar o desempenho elétrico e a resistência à deposição de carbono. Embora cobalto e rutênio tenham vantagens sobre o níquel, como tolerância a alto teor de enxofre, e no caso de rutênio, maior atividade de reformação e resistência à sinterização, o custo destes materiais é muito elevado para utilização comercial. Apesar destes estudos, não há atualmente

muito interesse no desenvolvimento de materiais alternativos para o anodo de cermeto de níquel / ZEI (29).

3.4.1.3 Catodos

O catodo tem de ser estável em atmosfera oxidante e, como anodo, tem de ser condutor eletrônico e ter uma estrutura porosa, que deve ser mantida em temperaturas de operação elevadas (24). As temperaturas de funcionamento elevadas limitam a escolha de metais nobres ou óxidos que possuam condutividade eletrônica suficientemente elevada. Na prática, metais nobres são descartados por razões econômicas, e, assim, são usados exclusivamente óxidos condutores eletrônicos, que além de possuir condutividade eletrônica devem ter um coeficiente de expansão térmica semelhante ao do eletrólito sólido, e não ser reativo com este (29).

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM), ou manganita de lantânio (LaMnO_3) dopada com estrôncio, é o material do catodo mais comumente utilizado para CaCOS base de zircônia. O LaMnO_3 é um material com a estrutura do tipo perovskita com condutividade intrínseca do tipo p. A estrutura perovskita de LaMnO_3 pode sofrer distorção atômica levando a células unitárias ortorrômbicas ou romboédricas. O LaMnO_3 não dopado é ortorrômbico em temperatura ambiente e mostra uma transição cristalográfica ortorrômbico-romboédrico em cerca de 387 °C (24). A estequiometria do oxigênio a alta temperatura é uma função da pressão parcial de oxigênio, tendo um excesso de oxigênio num ambiente oxidante e deficiência em oxigênio num ambiente redutor. Para ser usado como um catodo para células CaCOS é imprescindível que alterações significativas na estequiometria do oxigênio sejam evitadas. LaMnO_3 é geralmente produzida com uma deficiência de lantânio para evitar a formação de óxido de lantânio (La_2O_3) (29) que tende a ser hidratada para trihidróxido de lantânio ($\text{La}(\text{OH})_3$). Esta hidratação é indesejável para as aplicações em CaCOS (24) La_2O_3 (óxido de lântano).

A condutividade do tipo p do LaMnO_3 é uma consequência da formação de vacâncias de cátions, e, portanto, a condutividade pode ser aumentada pela utilização de um íon de valência inferior, isto é conseguido por meio de dopagem nos sítios A ou B. Metais alcalino-terrosos, magnésio, cálcio, estrôncio e bário, foram utilizados como dopantes, juntamente com níquel (29).

LSM é o material de catodo mais comumente utilizada nas atuais CaCOS devido à sua elevada condutividade eletrônica em atmosferas oxidantes (24). A condutividade de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ varia de acordo com o conteúdo de estrôncio. No entanto, o nível ideal de estrôncio depende de fatores como método de preparação e condições de queima. A dopagem de LaMnO_3 com estrôncio aumenta progressivamente o coeficiente de expansão térmica em comparação com LaMnO_3 não dopado, e conseqüentemente aumenta a incompatibilidade com o eletrólito zircônia (29).

Na prática, são frequentemente utilizadas duas camadas de catodo. A primeira camada é feita uma mistura de LSM e zircônia estabilizada com ítria, análoga à de cermeto NiO/ZEI utilizado como o anodo. Isto melhora a compatibilidade térmica do catodo com o eletrólito de zircônia e resulta na melhoria da porosidade e resistência à sinterização, permanecendo com a condutividade eletrônica necessária. A segunda camada de catodo, muitas vezes chamada de camada coletora de corrente, é de LSM puro (29).

A adição de platina em catodos LSM melhora o desempenho da célula, por meio da redução da resistência elétrica entre o catodo e o coletor de corrente e aumenta a condutividade elétrica do catodo, porém há a questão do alto custo da platina (24).

Um problema com LSM é a sua compatibilidade química com o eletrólito de zircônia, que geralmente restringe sinterização em temperaturas abaixo de 1300°C . Acima dessas temperaturas o manganês pode difundir-se no eletrólito de zircônia, afetando prejudicialmente o catodo e o eletrólito. Vários estudos têm mostrado que a reação ocorre acima de 1200°C , com a formação de zirconato de lantânio ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) e zirconato de estrôncio (SrZrO_3) em níveis mais elevados de estrôncio. A condutividade de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ é mais de 100 vezes menor do que a de zircônia (29).

Outro material de perovskita estudado como material de catodo para células CaCOS é cobaltita de lantânio dopada, LaCoO_3 , que também possui condutividade intrínseca do tipo p e tem uma grande deficiência de oxigênio a altas temperaturas. LaCoO_3 tem uma condutibilidade elétrica superior à LaMnO_3 sob condições equivalentes, no entanto, existem várias desvantagens que geralmente impedem a sua utilização, como maior reatividade com a zircônia e a susceptibilidade a redução em temperaturas elevadas. O coeficiente de expansão térmica de LaCoO_3 é maior do que a de LaMnO_3 e do que o da zircônia estabilizada com ítria (29).

LaCoO_3 foi misturado com LaMnO_3 numa tentativa de melhorar a condutividade elétrica do catodo e de se ajustar melhor o coeficiente de expansão térmica com o ZrO_2 (29).

Vários outros óxidos dopados e óxidos mistos foram propostos na literatura e as desvantagens da maioria desses materiais são incompatibilidade de expansão térmica, a incompatibilidade com o eletrólito e falta de condutividade (24).

3.4.1.4 Interconectores

O interconector, ou placa bipolar, de uma pilha (conjunto de células) de combustível de óxido sólido é um componente muito importante que tem duas funções: proporcionar o contato elétrico entre as células adjacentes e distribuir o combustível para o anodo e o ar para o catodo (38). Isto requer uma alta condutividade eletrônica em atmosferas oxidante e redutoras, para tanto, deve ser estável em ambas atmosferas a altas temperaturas, não pode reagir com os outros componentes e deve ser impermeável para impedir fuga cruzada dos gases de combustível e de oxidante durante o funcionamento (51).

Estes requisitos restringem severamente a escolha dos materiais para o interconector. A grande maioria utiliza cromita de lantânio, LaCrO_3 , como interconector, que tem uma estrutura da perovskita, é um condutor do tipo p e satisfaz todos os critérios. É refratária e deficiente de oxigênio sob condições muito redutoras, mas por outro lado é estequiométrica. A condutividade elétrica de LaCrO_3 pode ser melhorada substituindo o La^{3+} com um cátion divalente, como estrôncio, cálcio ou magnésio (29).

Como observado acima, o interconector das CaCOS é exposto a atmosferas oxidantes e redutores. A condutividade de LaCrO_3 em hidrogênio é cerca de 1000 vezes menor do que em ar. Assim, existe um gradiente de condutividade elétrica por meio do interconector de LaCrO_3 . No entanto, em temperaturas de funcionamento elevadas a condutividade da LaCrO_3 é suficiente para não limitar o desempenho da CaCOS. LaCrO_3 é difícil de sintetizar a alta densidade, devido ao volatilização de óxido de cromo sob condição oxidante, consequentemente para sinterizar LaCrO_3 a altas densidades e com pressões parciais de oxigênio baixas são geralmente empregadas queimas em temperaturas acima de 1600°C (29).

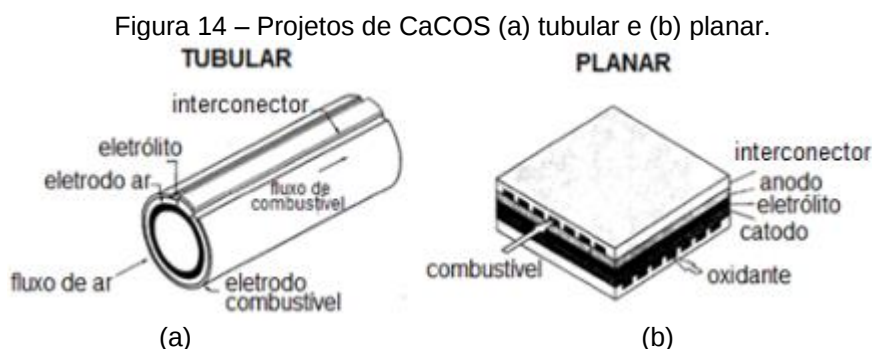
Para CaCOS que operam na faixa de temperatura intermediária torna-se viável a utilização de compostos de aço inoxidável ferrítico que cumprem os critérios necessários para o interconector CaCOS. O uso de um interconector metálico oferece benefícios de custo muito substanciais em comparação com LaCrO_3 , mas seu uso é atualmente impedido em CaCOS que operam em altas temperaturas (29).

Somente alguns muito poucos óxidos podem ser considerados adequados para aplicações em interconectores. A cromita de cobalto (CoCr_2O_4) dopada têm sido amplamente utilizada como material de interconector. Este composto pode ser substituído por LaCrO_3 . Além desses materiais, a cromita de ítrio (YCrO_3) tem sido avaliada como um material alternativo. Embora YCrO_3 seja menos refratário que LaCrO_3 , o composto de ítrio tem a vantagem de uma maior estabilidade, menos interação e a não hidratação em ambientes de célula a combustível. Compósitos de vidro também foram considerados, além de ligas refratárias (24).

3.4.2 Configurações de uma CaCOS

Tal como acontece com os outros tipos de células, é necessário empilhar CaCOS para aumentar a tensão de alimentação produzida. O estado sólido de todos os componentes CaCOS significa que, em princípio, não existe qualquer restrição sobre a configuração da célula e que é possível moldá-la de acordo com critérios como projeto ou aplicação. Atualmente, as células são desenvolvidas em duas configurações diferentes, tubular e planar, como mostrado na Figura 14 (5).

Os modelos atuais de CaCOS podem utilizar conceitos de película fina, onde os filmes de eletrodo, eletrólito e interconector são depositados um sobre os outros e sinterizados, formando uma estrutura celular. As técnicas de fabricação diferem de acordo com o tipo de configuração e desenvolvedor da célula (5).



Fonte: Adaptado de **Fuel Cell Handbook**. 7.ed. 2004 (5).

No início de 1960, foram fabricadas CaCOS experimentais com geometria plana, mas esta geometria apresentou problemas de fabricação devido a dificuldades da formação de grandes células finas e lisas e da obtenção de vedações adequadas para o gás utilizado. A configuração tubular (cilíndrica) apareceu para minimizar estes problemas (5).

A aplicação dos materiais utilizados na configuração tubular para as configurações planares resulta em tensões mecânicas excessivas e menor desempenho do que o desejado (custos operacionais elevados) (5).

O trabalho de desenvolvimento para as células que operam a 1000°C focou no aumento da resistência mecânica dos materiais para reduzir a incompatibilidade térmica e desenvolver técnicas para diminuir mudanças nas interfaces entre as camadas de material durante a fabricação de células de filme fino. Entre as mudanças interfaciais, estão a difusão, volatilização e segregação de constituintes.

A "deposição eletroquímica de vapor" (DEV) é uma técnica que tem sido desenvolvida para produzir camadas finas de óxidos refratários para usos como eletrólito, anodo, e interconector na CaCOS tubular (38).

Além de DEV, métodos de fabricação alternativos de menores custos para sinterização estão recebendo mais atenção. Estes métodos incluem a pulverização de plasma e deposição química de vapor (DQV). Tem sido também investigada a deposição de vapor a jato (DVJ), que consiste em uma técnica de produção de película fina em que gases sônicos são jateados em um fluxo rápido de baixo vácuo. Os resultados mostram que é possível fabricar filmes densos de ZEI que selam a superfície porosa do eletrodo e que são à prova de gás (5).

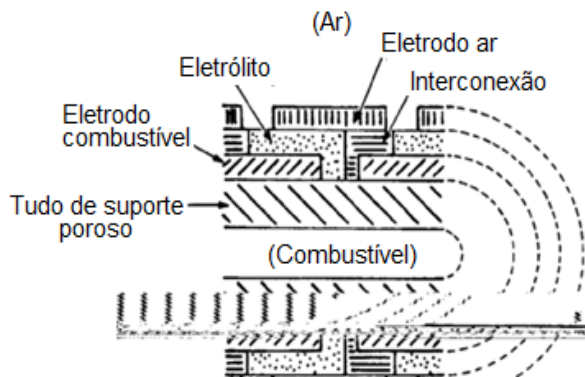
A redução de custos de componentes celulares e simplificação da fabricação são um foco importante de desenvolvimento contínuo (5).

3.4.2.1 Célula Tubular

O design tubular é ilustrado na Figura 15 por meio da representação esquemática da seção transversal de uma pilha de CaCOS. A sobreposição de componentes (eletrodos, eletrólito, interconector) em camadas finas (entre 10 e 50 μm) é feita sobre um tubo de suporte poroso de zircônia estabilizada com calcia (5).

Neste projeto, as células a combustível individuais são dispostas em faixas ao longo do tubo de suporte e estão ligadas em série por uma interconector de material cerâmico (5).

Figura 15 – Seção transversal (direção axial) de uma configuração de CaCOS tubular.

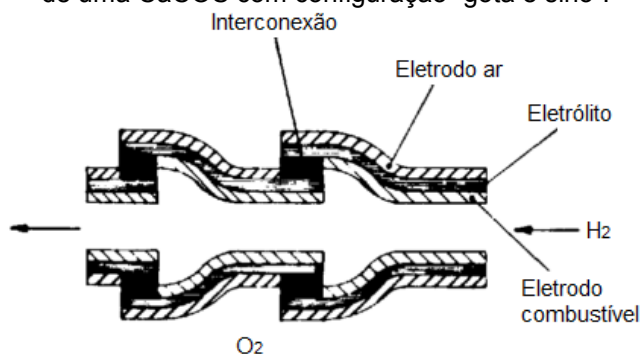


Fonte: Adaptado de **Fuel Cell Handbook**. 7.ed. 2004 (5).

Outra variação do projeto tubular, referido como configuração de "gota e sino", é mostrada na Figura 16. Esta configuração consiste em segmentos curtos de eletrólitos cilíndricos encaixados um ao outro e ligados para formar um longo tubo.

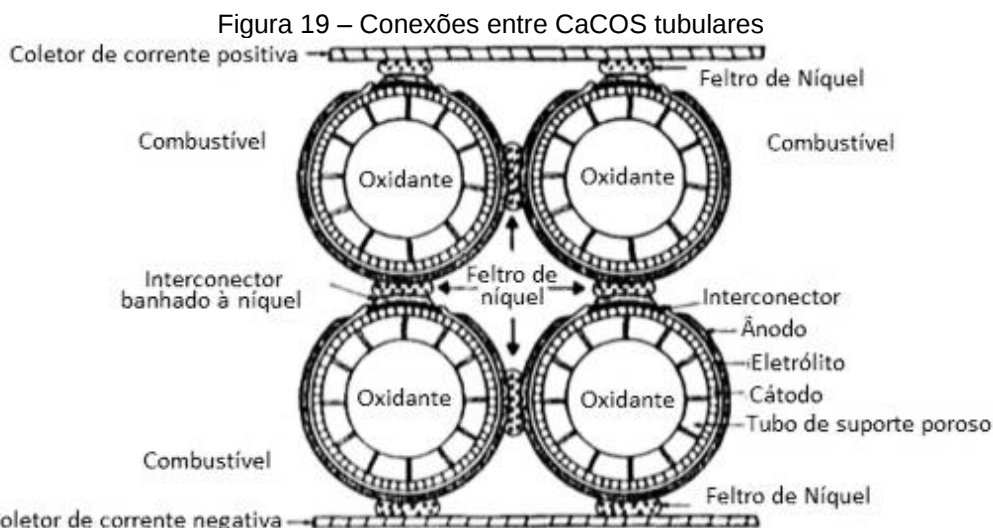
Uma variação menos complexa deste projeto usou uma série de cones interconectados (24).

Figura 16 – Seção transversal (direção axial de células a combustível conectadas em série) de uma CaCOS com configuração "gota e sino".



Fonte: Adaptado de **Fuel Cell Handbook**. 7.ed. 2004 (5).

O projeto tubular sem vedação é o mais avançado entre os vários conceitos de configuração CaCOS (5). A CaCOS mais desenvolvida é a célula tubular Siemens Westinghouse. Esta configuração elimina problemas de vedação entre as células adjacentes. A representação esquemática da seção transversal e o coletor de gás são apresentados nas Figura 17 e Figura 18, respectivamente. Neste desenho, o catodo é feito por extrusão e fornece uma estrutura forte mecanicamente



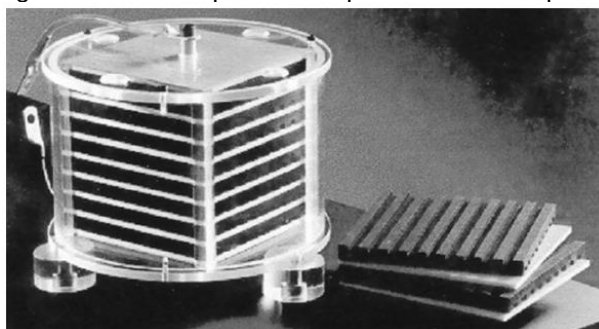
Fonte: Adaptado de MINH, N.Q. Ceramic Fuel Cells. **J.Am.Ceram. Soc.** 1993 (24) adaptado.

3.4.2.2 Célula Planar

O projeto de placa plana oferece maior densidade de potência em relação ao tubular, mas requer vedantes de gás de alta temperatura nas extremidades das placas. Foram propostas vedações de compressão, no entanto, a vedação pode levar a uma distribuição não uniforme da tensão sobre as cerâmicas e de fratura das camadas. Além disso, os selos podem limitar a altura de uma pilha de células (24).

A Figura 20 mostra o protótipo de uma pilha de CaCOS planar (5).

Figura 20 – Protótipo de uma pilha de CaCOS planar



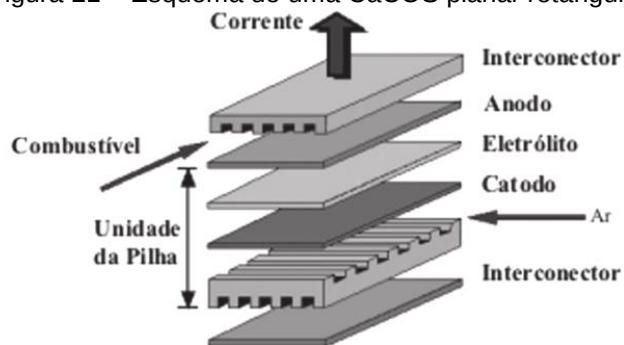
Fonte: **Fuel Cell Handbook**. 7.ed. 2004 (5).

A fuga de gás em CaCOS de configuração bipolar são difíceis de evitar mesmo com vedações de compressão. As tensões térmicas nas interfaces entre materiais diferentes devem ser acomodadas para evitar a degradação mecânica dos componentes celulares (5).

A fabricação e montagem desta célula é mais simples em comparação com os outros modelos, a Figura 21 mostra a configuração de uma CaCOS planar. As camadas de eletrólitos e interconector são feitas por colagem de fita, os eletrodos são aplicados por suspensão, serigrafia ou por pulverização de plasma (5).

Há uma maior probabilidade de incompatibilidade de tolerâncias em pilhas mais altas, que pode criar níveis de tensões inaceitáveis. Pilhas de células a combustível são formadas por empilhamento de camadas muito parecido com outras tecnologias de células a combustível. Uma dificuldade técnica relevante é a fragilidade. A resistência à tração é de apenas cerca de 20% da sua resistência à compressão. No entanto, as pilha de duas células resistiram a cinco ciclos térmicos sem sofrer danos físicos detectáveis e a vedação do gás entre as células foi adequada (5).

Figura 21 – Esquema de uma CaCOS planar retangular.



Fonte: Adaptado de O'HAYRE, R. et al. **Fuel Cell Fundamentals**. 2009 (34).

3.4.3 Combustível e processamento do combustível em CaCOS

A alta temperatura de funcionamento das CaCOS combinada com a sua capacidade de utilizar o CO como combustível e a maior resistência ao envenenamento por impurezas no combustível, indica que a CaCOS pode ser operada diretamente com combustíveis de hidrocarbonetos, sem a necessidade de um complexo processador externo para reformá-los. Em vez disso, a reforma (conversão do combustível em H_2 e CO) é feita internamente (29).

A capacidade de reforma interna de combustíveis de hidrocarbonetos e a maior tolerância a impurezas são vantagens significativas. A alta temperatura produz calor que pode ser reaproveitado, além de aumentar a eficiência e ajudar a reduzir a complexidade do sistema através da eliminação do reformador externo (29).

O combustível mais comum para a CaCOS, principalmente para aplicações estacionárias, é o gás natural, que é barato, abundante e possui uma infraestrutura de fornecimento já existente em muitos lugares. O gás natural pode ser reformado internamente dentro da CaCOS a 600 °C, indicando que a CaCOS pode ser operada em temperaturas ainda mais baixas sem a necessidade de um complexo reformador de combustível externo. Em certas aplicações, especialmente em pequena escala, os gases de cozinha (propano e butano) oferecem a vantagem de ser menos poluentes e mais eficientes que o gás natural (46).

Para CaCOS que operem em temperaturas a partir de 500°C, o metanol pode ser utilizado como combustível. Ele pode ser usado em transportes, embora haja a necessidade de superar problemas com tempos de inicialização lentos (29).

Há também um grande interesse na possibilidade de utilizar hidrocarbonetos superiores, como a gasolina e diesel, em CaCOS de reforma interna. Recentemente, a possibilidade de utilização de resíduos de biogás (gerados a partir de matéria vegetal) e gases de aterro, ambos totalmente renováveis, diretamente em células CaCOS tem sido estudada. As CaCOS podem também ser operadas na saída de sistemas de gaseificação de carvão, porém o enxofre destes gases deve ser removido para evitar o envenenamento do anodo e do catalisador de reformação interna. Embora a eficiência de células CaCOS operando com biogás, gás de aterro ou saída de sistemas de gaseificação de carvão sejam inferiores às CaCOS que operam com gás natural, a produção é significativamente mais limpa e mais eficiente (52).

3.4.4 Reforma interna

Conforme dito anteriormente, a tecnologia CaCOS é mais simples, flexível e mais eficiente do que outras células a combustível, com benefícios significativo de custo (29). No entanto, existem vários problemas associados com a reforma interna em CaCOS que pode levar a perda de desempenho ou a desativação e da célula, resultando em pouca durabilidade.

Um problema particular é a deposição de carbono (19) resultante da pirólise de hidrocarboneto, como mostra a equação (19), sobre o anodo de cermeto de níquel ou em qualquer outro componente ativo da CaCOS, o que leva a redução da durabilidade ou desativação (29).



A reforma do vapor de hidrocarboneto é uma reação fortemente endotérmica (53) e é impossibilitada durante o arranque frio ou em operação em baixa potência, pois as perdas eletroquímicas são insuficientes para atender simultaneamente a perda de calor da pilha e alimentar a reforma endotérmica de hidrocarboneto (50).

A reação de reformação pode ser feita indiretamente, utilizando um catalisador dentro da CaCOS, ou diretamente, sobre o anodo de níquel (50).

A reforma direta do combustível no anodo oferece a solução mais simples e eficaz em termos de custos, e proporciona a maior eficiência do sistema com menos perda de energia, resultado da utilização do calor da reação eletroquímica exotérmica para reformar o combustível de hidrocarboneto. No entanto, um dos principais problemas é o resfriamento acentuado à entrada da célula gerado pela reação endotérmica gerando um gradiente de temperatura ao longo do comprimento do anodo, o que é muito difícil de controlar e pode resultar em rachaduras no anodo e no eletrólito. Algumas formas de minimizar esse gradiente é por meio do controle da transferência de massa através de catalisadores de reforma de vapor de atividade reduzida (29).

Outro problema é a susceptibilidade do anodo de níquel à pirólise de CH_4 , o que resulta na deposição de carbono, e leva a rápida desativação da célula. Pesquisas estão sendo feitas para desenvolver anodos à base de níquel ativos com adição de contaminantes tais como o ouro, cobre e molibdênio para torná-los mais resistentes à deposição de carbono (29).

Embora a reforma interna indireta, por meio do uso de catalisadores, seja menos eficiente e menos simples do que reforma direta, essa ainda é mais rentável do que a utilização de reformador externo (53). A principal vantagem da reforma indireta é a facilidade de gerenciamento e controle a partir de um ponto de vista termodinâmico. É também mais fácil desenvolver catalisadores dispersos que não promovem a formação de carbono do que o anodo de níquel. Consequentemente, as células CaCOS utilizariam um catalisador separado dentro da pilha acima do anodo para reformar indiretamente a maioria do combustível hidrocarboneto, com alguma reformação residual ocorrendo diretamente sobre o anodo (29).

O oxidante mais comum para a reforma do hidrocarboneto é o vapor de água, que é adicionado à alimentação de hidrocarboneto, e subsequentemente convertido em CO e H₂ via reformação a vapor, conforme a reação (20): (20), (29)



No entanto para as reações de reformação, há também a possibilidade da pirólise de hidrocarboneto, o que leva à deposição de carbono sobre o catalisador (53). O acúmulo de carbono é sempre um problema crítico a ser evitado ou pelo menos minimizado, uma vez que leva a perda da atividade de reforma, bloqueio de sítios ativos, perda de desempenho e pouca durabilidade (29).

Os hidrocarbonetos mais elevados são mais reativos e apresentam maior propensão para a deposição de carbono do que metano.

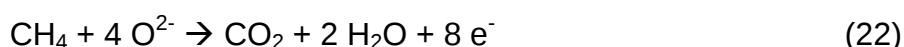
Há muito interesse em desenvolver formulações otimizadas de catalisador e anodo, e em estabelecer as condições adequadas de funcionamento para as reformas internas que evitem a deposição de carbono e mostrem alguma tolerância ao enxofre (29).

A água é formada como produto da oxidação eletroquímica de hidrogênio no anodo e pode ser recirculada e reaproveitada na alimentação de combustível de hidrocarboneto. O CO₂, formado por oxidação eletroquímica de monóxido de carbono está presente no gás que sai do anodo, por isso, se o gás de saída é recirculado, além de vapor, haverá CO₂ presente no fornecimento de combustível à entrada da célula (29).

Embora para a maioria das CaCOS sob vapor de operação normal seja utilizada a reforma interna do gás natural, a reforma interna autossustentada é impedida durante o arranque do frio ou em operação em níveis de baixa potência, devido à natureza fortemente endotérmica da reforma de vapor. A oxidação parcial de hidrocarbonetos, exotérmica, oferece o potencial para início e operação da reforma interna autossustentável das CaCOS movidas a gás natural ou outros combustíveis de hidrocarbonetos em baixa potência. Assim, é provável que seja utilizada uma combinação entre a oxidação parcial e reformação de vapor. Ou seja, a oxidação parcial (exotérmica) é utilizada para potencia zero e autossustentação da reforma interna; a reforma interna do gás natural é usada em operação normal (29).

3.4.5 Oxidação direta de hidrocarbonetos e cogeração química

Ao invés de produzir a oxidação direta do hidrocarboneto no anodo, uma CaCOS pode operar com gás natural ou outros hidrocarbonetos sem a adição de oxidantes ao combustível (29). O hidrocarboneto pode ser parcialmente oxidado a monóxido de carbono e hidrogênio, ou totalmente oxidado a CO₂ e água (21), ou passar por uma mistura de oxidação parcial e total, de acordo com as reações 21 e (22), (53).



A oxidação parcial resulta na produção de produtos químicos úteis, ou seja, gás de síntese e calor (29).

O principal problema com a da oxidação direta do combustível de hidrocarboneto no anodo é a tendência acentuada para a formação de carbono por meio da decomposição do metano. É extremamente difícil de evitar a deposição de carbono na ausência de um oxidante. Apesar disso, o conceito de utilização de uma CaCOS para cogeração química tem atraído muito interesse. A possibilidade de se conseguir maior seletividade do produto usando íons de oxigênio eletroquimicamente bombeados em comparação com oxigênio em fase gasosa, ao mesmo tempo, utilizando ar em vez de oxigênio puro como oxidante, traria um custo benefício significativo (29).

3.4.6 Aplicações e aspectos tecnológicos da CaCOS

A tecnologia das CaCOS pode abranger todos os mercados tradicionais de geração de energia (residencial, comercial e industrial), mas as primeiras aplicações a serem estudadas são em pequenos geradores portáteis e aplicações de energia remotas. Das duas geometrias em desenvolvimento, o projeto tubular é o mais avançado e está previsto para grandes aplicações de cogeração comercial e industrial e de geração de energia no local. O projeto planar servirá mercados menores (menos de 300 kW). Ambas as tecnologias estão fazendo progressos, mas

o projeto tubular está mais perto de comercialização. A Siemens Westinghouse, empresa líder em tecnologia CaCOS, segue o design tubular (5).

A SOFCo (uma parceria limitada entre *Ceramatec* e *McDermott Technology*), *Honeywell (AlliedSignal)*, Ztek e TMI (Gestão de Tecnologia, Inc.) são os fabricantes norte-americanos que estudam a tecnologia planar (46).

Único entre os tipos de células a combustível, as CaCOS fornecem uma parceria quase perfeita com turbinas a gás (38). O sistema CaCOS integrado a essas turbinas podem apresentar eficiência elétrica de 70%. Os primeiros clientes incluem geradores elétricos e transmissão de utilitários rurais. A tecnologia atual das CaCOS demonstrou eficiência e desempenho satisfatórios. Até o momento, Siemens Westinghouse apresentou células tubulares de 1 kW, 25 kW, 100 kW e 250 kW e células planares comerciais com 1-5 MW de 2002 (46).

No entanto, em comparação aos outros tipos de células a combustível, o desenvolvimento CaCOS é dependente de processos de pesquisa e materiais de fabricação. O desenvolvimento de materiais adequados de baixo custo e técnicas de fabricação representa um desafio significativo para CaCOS.

A sinterização é um processo de alta temperatura que aumenta a complexidade e custo de produção. Os materiais podem custar US \$ 7 a US \$ 15 / kW, mas a fabricação pode conduzir a US \$ 700 / kW para uma pilha de CaCOS. Além disso, como muitas configurações geométricas podem ser desenvolvidas a partir de componentes sólidos, os desenvolvedores estão prosseguindo em várias direções diferentes (46).

A tecnologia planar, embora não tão avançado como a tubular, tem um caminho de desenvolvimento mais curto (54). A maioria das tecnologias CaCOS planares produzem abaixo de 200 kW e os desenvolvedores estão mirando inicialmente aplicações comerciais na faixa de tamanho 25-100 kW. Se os objetivos de custo de produção forem atingidos, sistemas de CaCOS serão possivelmente uma das tecnologias mais baratas de células a combustível, disponível (46).

As CaCOS estão sendo desenvolvidas para atender os mais variados tipos de aplicações, entre elas:

Aplicações Comerciais: As células a combustível para o mercado comercial pequeno vai fornecer energia na faixa de 25 kW a 500 kW. As células a combustível de temperatura mais elevada irá operar em um modo de cogeração, fornecendo calor e eletricidade. Vários fabricantes estão desenvolvendo CaCOS, que são

eficientes e têm densidades de energia que permitem plantas menores do que em CaCCF. Uma vez desenvolvida, é esperado que as CaCOS sejam menos caras do que outros tipos de células a combustível (46).

Aplicações Industriais: Para o mercado industrial, as células a combustível fornecerão energia na faixa de 1 MW a 25 MW. Células a combustível de alta temperatura (CaCCF e CaCOS) irão atender a esse mercado, incluindo as indústrias química, papel, metal, alimentos e de plástico (46).

Geração Distribuída: a geração distribuída é a utilização integrada ou autônoma de pequenos recursos modulares por serviços públicos, clientes de serviços públicos e terceiros em aplicações que se beneficiam do sistema elétrico, clientes específicos, ou ambos, ou seja, é sinônimo de geração e cogeração no local (55). As células a combustível para o segmento de energia distribuída fornecerá energia na faixa de 3 MW a 100 MW. Células a combustível de alta temperatura (CaCCF e CaCOS) irão atender a esse mercado (46).

Aplicações Residenciais: Para o mercado residencial, as células a combustível irão fornecer energia na faixa de 1 kW a 10 kW. CaCMP e CaCOS operacionais em configurações apenas elétricas provavelmente servirão residências individuais e multi-familiares (46).

Outras Aplicações: as células a combustível pode ser apropriadas para nichos de mercado, tais como centros de informática ou outros clientes que necessitam de qualidade de energia e alta confiabilidade. Também pode haver um mercado para as células a combustível na área de combustíveis renováveis ou uma "oportunidade" em estações de tratamento de águas residuais, refinarias e aterros sanitários (46).

3.5 ESTRUTURA PEROVSKITA

O mineral perovskita começou a ser estudado a partir de amostras encontradas nos Montes Urais. Ele foi descoberto em 1839 e nomeado por Gustav Rose em homenagem ao mineralogista russo Lev Aleksevich Von Perovski. Desde então considerável atenção tem sido dada à família perovskita de composições (56).

A perovskita é um mineral relativamente raro na crosta terrestre e se cristaliza em um sistema ortorrômbico (57). Entretanto, as perovskitas mais comuns para aplicações de engenharia possuem uma estrutura bem definida ideal do tipo

cúbico. Essas estruturas aparecem frequentemente distorcidas, principalmente para as simetrias ortorrômbicas e romboédricas (58).

O interesse inicial pelo estudo desses materiais foi motivado por suas propriedades ótica, elétrica e magnética (58). As aplicações abrangem a contenção ambiental (encapsulamento resíduos radioativos), a área de comunicações (materiais ressonador dielétrico) e produção de energia (tecnologia CaCOS).

Com relação às propriedades físico-químicas, há perovskitas à base de ferrita de lantânio (LaFeO_3) e o cerato de lantânio com cobalto ($\text{La}(\text{Ce},\text{Co})\text{O}_3$) que são utilizadas como catalisadores para a oxidação completa de hidrocarbonetos (59),(67).

Com relação às propriedades elétricas, há perovskitas utilizadas em aplicações que exigem propriedades ferroelétricas ou piezoelétricas como o titanato de bário (BaTiO_3), rutenato de estrôncio (SrRuO_3) (34), titanato zirconato de chumbo ($\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$) e o $\text{Pb}(\text{Mg},\text{Nb})\text{O}_3$ utilizados em transdutores piezoelétricos, termistores e atuadores (60),(67).

O BaTiO_3 , zirconato de bário (BaZrO_3) e soluções sólidas entre estas estruturas são composições usadas em materiais elétricos e dielétricos, em aplicações como capacitores multicamadas, ressonadores dielétricos e resistores de filme fino (61), (62).

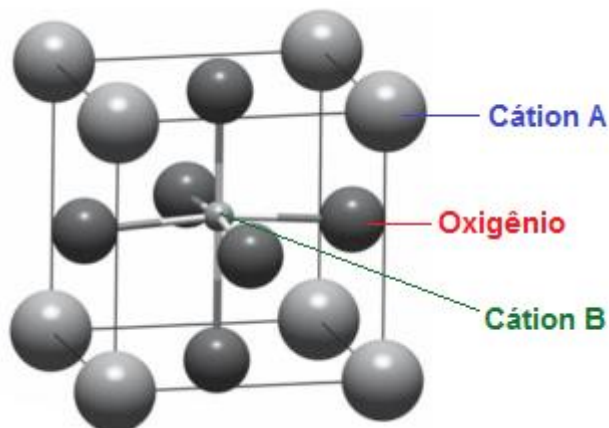
Em casos onde há necessidade de condutividade iônica, como em eletrólitos sólidos de CaCOS, perovskitas à base de $(\text{La},\text{Sr})(\text{Ga},\text{Mg})\text{O}_{3-\delta}$ são amplamente estudadas. Quando a aplicação exige condutividade protônica como em eletrólitos para CaCOS que operam em temperaturas intermediárias, sensores de hidrogênio e produção/extração de H_2 utiliza-se entre elas estão o BaCeO_3 , BaZrO_3 e o cerato de estrôncio (SrCeO_3). Há, ainda, as perovskitas utilizadas em casos que a exigência é de condutividade mista, como em alguns eletrodos de CaCOS a base de $\text{La}(\text{Sr},\text{Ca})\text{MnO}_{3-\delta}$, cobaltita de lantânio (LaCoO_3) e $(\text{La},\text{Sr})(\text{Co},\text{Fe})\text{O}_{3-\delta}$ (63), ferromagnetismo (SrRuO_3) e condutividade térmica (LaCoO_3). Vários compostos possuem propriedades dielétricas, enquanto outros apresentam condutividade eletrônica, mas a maioria é classificada como semicondutores.

A estrutura da perovskita tem a estequiometria geral ABX_3 , sendo "A" e "B" cátions metálicos e "X" um ânion, geralmente o oxigênio (34). Os óxidos tipo perovskitas têm a fórmula geral $\text{ABO}_{3\pm\delta}$ onde A é um cátion de tamanho grande (64), tal como os metais alcalinos, alcalinos terrosos e as terras raras, e é coordenado a

doze íons oxigênio. O cátion B possui um tamanho menor, tal como um metal de transição, e é coordenado a seis íons oxigênio (65).

A Figura 22 ilustra uma célula unitária cúbica de ABO_3 , na qual os cátions A se localizam nos vértices, o cátion B ocupa o centro do cubo e os ânions oxigênio se centralizam nas faces do cubo formando um octaedro (66).

Figura 22 – Célula unitária de perovskita cúbica.



Fonte: Adaptado de CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic Materials: Science and Engineering**. 2007 (66).

Nesta fórmula, os sítios A e B representam cátions com uma carga total +6. Os cátions do sítio A, com carga menor são maiores podem ser ocupados tanto por M^+ (Na, K), M^{2+} (Ca, Sr, Ba) ou M^{3+} (Fe, La, Gd) e residem nos espaços maiores de acordo com o número de coordenação. Os cátions do sítio B ocupam espaços menores em posições octaédricas e podem ser ocupados por M^{5+} (Nb, W), M^{4+} (Ce, Zr, Ti) ou M^{3+} (Mn, Fe, Co, Ga) (66). Como resultado da combinação de íons diferentes, estes materiais podem apresentar propriedades isolantes, semicondutoras, condutoras ou até mesmo supercondutoras (67).

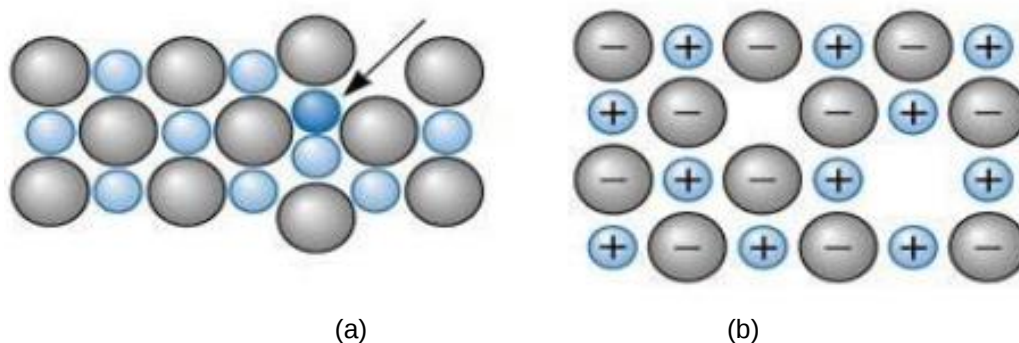
A estrutura ideal de ABO_3 deve levar em consideração as distâncias interatômicas A-O e B-O, isto é, o tamanho dos raios iônicos de A e B. Outra condição para formação da estrutura perovskita é a eletroneutralidade, ou seja, a soma das cargas dos cátions deve ser igual à soma das cargas dos ânions oxigênio (67).

A estrutura de uma perovskita ABO_3 pode ser modificada pela substituição (dopagem) parcial dos átomos dos sítios A e/ou B, passando a adquirir uma nova configuração (68). A troca de cátions A ou B por cátions de valência diferentes gera

defeitos na estrutura do material, esta não-estequiometria cria imperfeições ou defeitos na composição ideal ABO_3 , alterando as propriedades finais (69).

A adição de cátions de menor valência no sítio A leva a uma mudança no estado de valência dos íons B e faz com que o material gere vacâncias de oxigênio para manter a neutralidade eletrônica (70). Esses defeitos podem ser do tipo Frenkel (quando a vacância é formada após átomos ou íons deixarem o sítio normal para se tornarem intersticiais) ou do tipo Schottky (quando o número de vacâncias de cátions é igual ao número de vacâncias de ânions). A Figura 23 ilustra esses defeitos (71).

Figura 23 – Representação bidimensional de um cristais iônicos mostrando em (a) um defeito de Frenkel e em (b) um defeito de Schottky



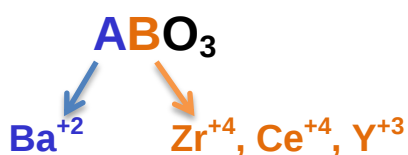
Fonte: GRANDINI, C. R. (Prof.). Imperfeições em Arranjos Atômicos (72).

A não-estequiometria é mais frequente para o oxigênio do que para os cátions, deste modo as vacâncias neste sítio são responsáveis em grande parte pela mobilidade de oxigênio dentro da rede cristalina, produzindo condutividade iônica, característica fundamental para o eletrólito de CaCO_3 (69).

Em adição à condutividade de íons de oxigênio, as perovskitas podem apresentar condutividade de prótons (34).

No presente estudo, a composição utilizada é composta por bário, zircônio, ítrio e cério, os quais ocupam os locais da rede A e B conforme a Figura 24

Figura 24 – Íons da perovskita em estudo



Fonte: A autora.

Muitas propriedades dos sólidos cristalinos, tais como a condutividade eletrônica ou iônica, a cor, a luminescência, e a susceptibilidade magnética são determinadas pela presença de imperfeições. Geralmente, há seis tipos de imperfeições primárias, entre elas as discordâncias; as impurezas intersticiais ou substitucionais; os fônons; elétrons e buracos eletrônicos; átomos ou íons intersticiais e as vacâncias de rede (73). A composição utilizada neste trabalho apresentará defeitos na estrutura e distribuição destes defeitos na rede cristalina determinarão a condutividade de prótons (63).

Os íons Zr^{+4} e Ce^{+4} formarão células unitárias de perovskitas com composição $BaZrO_3$ e $BaCeO_3$, respectivamente. O Y^{+3} com composição Y_2O_3 entrará na estrutura no sítio B gerando uma não estequiometria na estrutura (63). A substituição de íons trivalentes Y^{+3} no sítio B em $BaZrO_3$ e em $BaCeO_3$ são representadas pelas equações (23) e (24), respectivamente:



Sendo que:

Y'_{Zr} é o íon Y^{+3} ocupando a posição de rede do Zr^{+4} com carga negativa;

Y'_{Ce} é o íon Y^{+3} ocupando a posição de rede do Ce^{+4} com carga negativa;

V_0^{**} é vacância de oxigênio com carga positiva, gerada para manter a neutralidade elétrica do material

O_O^x é o oxigênio da rede com carga neutra (74; 75).

A quantidade de defeito dependerá da quantidade de solução sólida gerada no material, que por sua vez, dependerá da quantidade de Y_2O_3 adicionado à composição (74; 75).

3.6 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM MATERIAIS CERÂMICOS

As cerâmicas sempre foram muito exploradas por suas propriedades de isolamento elétrico que, juntamente com a sua estabilidade química e térmica, faziam destas os materiais isolantes ideais em aplicações em linhas de energia.

Hoje seu uso é muito mais amplo, elas são usadas como eletrodos, catalisadores, células a combustível, fotoeletrodos, varistores, sensores e substratos, entre muitas outras aplicações (76).

A aplicação depende da resposta da cerâmica sob a solicitação de um campo elétrico e da natureza e magnitude deste campo (35). A relação da corrente com o campo elétrico aplicado é proporcional a uma propriedade do material conhecido como condutividade (σ) dada pela equação (25) (76). A condutividade elétrica indica a facilidade na qual um material é capaz de conduzir uma corrente elétrica (35).

$$\sigma = n \cdot q \cdot \mu \quad (25)$$

Sendo que:

n é o número de portadores de carga (S.m^{-1})

q é a carga dos portadores (C)

μ é a mobilidade destes portadores [$\text{m}^2/(\text{V.s})$].

A unidade é o inverso de ohm-metro [$(\Omega.\text{m})^{-1}$] (35).

Quando se considera o efeito de variáveis, tais como composição, estrutura e temperatura na condutividade, a preocupação é com seus efeitos sobre o número de portadores de carga e na mobilidade destes.

Dentro da maioria dos materiais sólidos, uma corrente tem origem a partir do fluxo de elétrons, o que é denominado como condução eletrônica. Nos materiais iônicos, a condutividade é resultado do movimento de íons carregados e é proporcional a difusividade destes, esse fenômeno é denominado condução iônica (35). Para cerâmicas, deve-se considerar tanto a contribuição iônica como a contribuição eletrônica para a condutividade global (66).

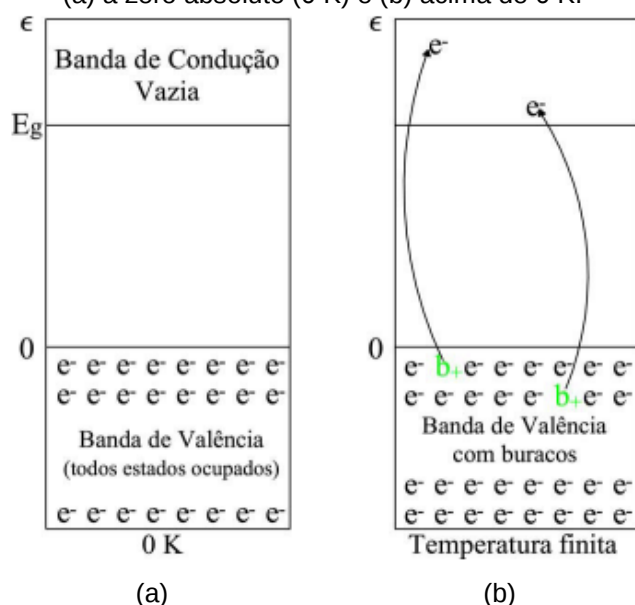
3.6.1 Condutividade Eletrônica

Na condutividade eletrônica, apenas os elétrons que possuem energias maiores do que a energia de Fermi (E_f), energia para a qual a probabilidade de encontrar um elétron é de 50% (76) podem ser influenciados e acelerados na presença de um campo elétrico. Esses são os elétrons livres, que participam do processo de condução (35).

Outra região eletrônica carregada, conhecida como buraco, é encontrada nos semicondutores e isolantes. Os buracos possuem energias menores do que E_f e também participam na condução eletrônica (35).

A Figura 25 mostra um esquema de bandas de energia e os portadores de carga, elétrons (e^-) e buracos (b^+).

Figura 25 – Elétrons (e^-) e buracos (b^+) em uma banda de condução: (a) à zero absoluto (0 K) e (b) acima de 0 K.



Fonte: MORA, N. D. (Prof.). **Estrutura e Ligação Atômica** - Cap 2 (77).

Em na figura 25 (a) a banda está a zero kelvin, nesta condição a banda de condução está completamente vazia e a banda de valência completamente preenchida, ou seja, não há condutividade eletrônica. Na figura 25 (b) a energia térmica faz com que alguns elétrons livres passem da banda de valência para a banda de condução, deixando buracos eletrônicos em seus lugares.

A distinção entre os condutores e não-condutores (isolantes e semicondutores) está nas quantidades desses portadores de carga (elétrons livres e buracos). Conforme a equação (25, quanto maior a quantidade de portadores, maior será a condutividade do material (35).

3.6.2 Condutividade Iônica

Tanto os cátions quanto os ânions nos materiais iônicos possuem uma carga elétrica e, como consequência, eles são capazes de migrar ou de se difundir quando

um campo elétrico está presente. O movimento iônico pode trazer uma grande contribuição para a condutividade em várias cerâmicas. Este é também o principal mecanismo de condução em sais iônicos, tais como os halogenetos (66).

A corrente elétrica é gerada pelo movimento resultante desses íons carregados e atua em conjunto com a corrente gerada pelo movimento dos elétrons. As migrações dos ânions e dos cátions se dão em direções opostas (35).

O movimento de espécies iônicas é proporcional à difusividade do material, a qual pode ser intrínseca ou extrínseca. Em temperaturas mais elevadas, a condutividade iônica aumenta, pois a mobilidade dos íons aumenta com o acréscimo das velocidades de difusão (38), (78).

Além da condutividade de íons de oxigênio, algumas cerâmicas apresentam condutividade protônica (47), que é o resultado da hidratação de vacâncias de oxigênio com defeitos OH^- . Estes defeitos são criados por exposição do material ao vapor de água a temperaturas elevadas. Esta exposição faz com que as vacâncias de oxigênio sejam preenchidas com moléculas de água, resultando na introdução de íons H^+ para dentro do material, os quais ficam associados aos íons de oxigênio, formando uma ligação de baixa energia entre estes átomos. Em temperaturas intermediárias os prótons são capazes de migrar facilmente por difusão atômica dentro da estrutura, acima desta temperatura a maioria dos materiais de perovskita não tem umidade suficiente para conduzir prótons. Perovskitas podem se tornar boas condutoras protônicas mesmo em ambientes de baixa umidade relativa (de 2 a 3%) (34).

3.6.3 Condutividade Protônica

Dispositivos contendo um eletrólito sólido condutor protônico são promissores para a tecnologia do hidrogênio e a produção de energia limpa. Os eletrólitos com estrutura perovskitas de alcalino-terrosos exibem uma condutividade elevada de prótons a temperaturas entre 400 e 700°C e têm atraído atenção para as suas aplicações potenciais como eletrólitos em células de combustível. Eletrólitos sólidos condutores protônicos precisam de uma energia de ativação muito menor para o transporte de prótons em comparação com os eletrólitos de condutividade iônica, apresentando alta performance em temperaturas reduzidas (79).

A condução protônica observada em materiais cerâmicos com estrutura cristalina perovskita exibem comportamento semicondutor tipo p a altas pressões parciais de oxigênio, como por exemplo, ao ar e acontece em óxidos sob atmosfera de hidrogênio ($H_2(g)$) devido a buracos ($h^\bullet$) presentes na estrutura cristalina (80). A reação de equilíbrio é dada pela equação (28(26):



Numa atmosfera de vapor de água ($H_2O(g)$), vacâncias de oxigênio ($V_O^{\bullet\bullet}$) realizam a mesma função dos buracos, conforme a equação (27 (80):



O cátion B da estrutura perovskita, que pode ser composto por Ce^{4+} ou Zn^{4+} , pode ser parcialmente substituído por cátions trivalentes (Y^{3+} , Sc^{3+} , Yb^{3+}). Esta substituição gera defeitos estruturais que devem ser compensados com o aumento da concentração de vacâncias aniônicas ($V_O^{\bullet\bullet}$), o que lhes atribui a condutividade protônica em atmosfera de hidrogênio. A condutividade protônica depende do número de portadores de carga e da temperatura. O aumento da temperatura aumenta a condutividade eletrônica na presença de vapor de água e, conseqüentemente, reduz a condutividade protônica. Estas cerâmicas, quando expostas a hidrogênio ou vapor de água a altas temperaturas, apresentam redução na condutividade eletrônica e o surgimento de condução protônica. Os principais dopantes são aqueles que possuem raios iônicos próximos ao do cério ($r_{Ce} = 0,97 \text{ \AA}$) (81).

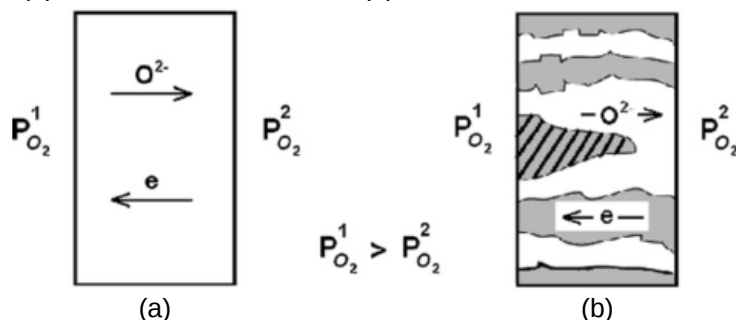
Outra grande vantagem ao utilizar um eletrólito que possua condutividade protônica é que, além de operar em temperaturas mais baixas, a formação da água acontece no catodo, ao invés de ser no anodo, o que evita a diluição do combustível e a conseqüente necessidade de recirculação deste (82), (83).

3.6.4 Condutividade Mista

Ocorre quando o material exibe condutividade iônica e eletrônica, simultaneamente. O transporte do íon, frequentemente de oxigênio, por meio da

membrana cerâmica ocorre passando do lado de alimentação para o lado permeado e os elétrons são transportados no caminho contrário para manter a neutralidade eletrônica da membrana. Esse transporte é ilustrado na Figura 26 (84).

Figura 26 – Transporte de íons de oxigênio e elétrons através de uma membrana mista
(a) membrana de fase única (b) membrana de duas fases.



Fonte: SUNARSOA, J. et al. **Journal of Membrane Science**. 2008 (84).

3.7 COMPOSIÇÃO $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY27)

As CaCOS convencionais baseiam-se no eletrólito condutor de íons de oxigênio e apresentam condutividade iônica adequada acima de 800°C. Esta alta temperatura de operação pode levar a problemas de estabilidade e confiabilidade (85). Por isso, no início de 1980, foram descobertos vários óxidos tipo perovskita que exibiam um tipo de condutividade diferente da convencional, conhecida como condutividade protônica, em temperaturas intermediárias (47).

A possibilidade de desenvolver células a combustível de óxido sólido de temperaturas baixas (TB-CaCOS) e intermediárias (TI-CaCOS) têm atraído muita atenção por causa competitividade econômica em relação às CaCOS tradicionais (85). Condutores protônicos de alta temperatura (CPAT) têm sido muito estudados nas últimas duas décadas, devido às suas potenciais aplicações em sensores de hidrogênio, membranas permeáveis de hidrogênio para a separação de reações catalíticas e células a combustível de óxido sólido (86).

Estes CPATs estão sendo desenvolvidos para utilização em eletrólitos de TB e TI-CaCOS (87). A fácil migração de prótons dentro da rede CPAT a temperaturas entre 350 e 650°C e a baixa energia de ativação para a condução de portadores de carga (0,4 – 0,6eV) (88) aliados à alta eficiência energética (89), 15% maior que a CaCOS condutora de íons oxigênio (90) são permissíveis para esse uso.

A principal vantagem da utilização de um eletrólito condutor de prótons é a geração de água no local do catodo (91) evitando a diluição do combustível no

anodo (92) e possibilitando a utilização de combustível com alta eficiência (88). Desta forma, o combustível no anodo permanece puro e não requer tratamento durante a recirculação (47).

Nos últimos anos, atenções foram focadas em CaCOS com eletrólitos condutores protônicos (93) não apenas pela alta condutividade iônica, mas também pela tolerância significativa ao enxofre e à deposição de carbono a temperaturas relativamente baixas (94). As cerâmicas condutoras de prótons mais conhecidas são materiais de óxido do tipo perovskita como o cerato de estrôncio, zirconato de estrôncio (SrZrO_3), zirconato de cálcio (CaZrO_3) e BaCeO_3 dopados. Entre esses óxidos, as perovskitas à base de BaCeO_3 exibem muito mais elevada condutividade protônica do que os outros (86). A condutividade protônica desses eletrólitos é dependente da concentração de vacâncias de oxigênio nas perovskitas. As vacâncias de oxigênio podem ser consideravelmente aumentadas por dopante aceitador, como dopantes do sítio B por elementos de valência inferior (47).

As perovskitas baseadas em BaCeO_3 dopadas com Y_2O_3 ou óxidos de lantanídeos apresentam condutividade protônica e baixa energia de ativação em temperaturas intermediárias (91), motivos pelos quais têm sido amplamente investigadas como os condutores de prótons para células a combustível de óxido sólido de condução protônica (H-CaCOS) (92). No entanto, eles mostram fraca estabilidade química contra H_2O e CO_2 (95). A Ce^{4+} pode ser reduzida para Ce^{3+} em atmosferas redutoras sob as condições de funcionamento da célula a combustível, resultando em condução eletrônica e provocando o curto-circuito interno, e assim, reduzindo a tensão da célula e diminuindo a sua eficiência (96).

Para aumentar a tensão da célula, a zircônia estabilizada é frequentemente utilizada como uma camada de bloqueio eletrônico para o eletrólito (97). Os zirconatos são bastante estáveis, mas com má densificação (95). O zirconato de bário é quimicamente estável, mas tem baixa condutividade protônica quando utilizado em sua forma pura (47). Em contra partida, o zirconato de bário dopado com 20% de Y (ZBY) mostra elevada condutividade de prótons dentro dos grãos em temperatura abaixo de 600°C (88). Quanto maior o teor de Y, maior a concentração de prótons. Apesar do aumento na concentração de defeito, a condutividade diminui com o aumento da concentração de Y, devido à mobilidade dificultada e concentração de portadores de carga reduzida (88).

Porém, ZBY mostra também baixa densificação, exigindo altas temperatura temperaturas de sinterização (entre 1700-1800°C) a longos tempos (24 h) e a partir de partículas nanométricas (83), (95). As condutividades mais altas apenas podem ser obtidas quando a sinterização ocorre em 1700 °C. Na temperatura elevada de sinterização, é difícil de fabricar células eletroquímicas eficazes com ZBY como eletrólito. Por isso, o alto custo da fabricação da membrana torna-se um grande obstáculo para as aplicações do eletrólito condutor de prótons (85). O grande volume de contornos de grãos em ZBY sinterizados leva a uma condutividade total muito menor do que no interior dos grãos. Várias abordagens têm sido investigadas para reduzir o tamanho dos contornos de grãos de ZBY usando auxiliares de sinterização ou elementos dopantes trivalentes ao invés de ítrio (88).

Uma maneira de alcançar boa estabilidade química e condutividade de prótons é preparar uma solução sólida entre cerato e zirconato substituindo a fração desejada das soluções sólidas para se obter uma fase estável em atmosfera de CO₂ e em presença de umidade (47). Vários estudos contendo misturas de pós de óxidos contendo bário, ítro, cério e zircônia foram realizados por diversos métodos de síntese (47), (95). Recentemente, Liu et al (98). relataram um novo condutor de prótons estável com composição BaCe_{0,7}Zr_{0,1}Y_{0,2}O_{3-δ} (BZCY7). Esta composição exibe tanto a condutividade de prótons adequada, (89) como estabilidade química e física suficientes (87) para uma ampla gama de condições relevantes para o funcionamento da célula (99). A melhoria significativa do desempenho foi observada durante testes à 600°C, indicando uma excelente estabilidade de BZCY7 sob condição de funcionamento de células a combustível. Esses resultados indicam que eletrólitos baseados em composições semelhantes à BZCY7 podem ser promissores para aplicações práticas (98).

Já foram desenvolvidas H-CaCOS simétricas utilizando a composição deste estudo, BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-δ} (BCZY27) como eletrólito condutor de prótons e compósitos de LaCoO₃ (LC) infiltrado em um estrutura de BCZY27 porosa como catodo. A necessidade da condutividade protônica neste trabalho é devido a formação de água no catodo de H-CaCOS, a qual tem a finalidade de aumentar a área de reação para toda a interface gás/catodo. Se a condução protônica está ausente, água será formada apenas na interface eletrólito / catodo (82).

No entanto, deve notar-se que a temperatura de fabricação de membrana de eletrólito BZCY7 e BCZY27 ainda é muito elevada (92). E um dos principais desafios

na comercialização de CaCOS é o de reduzir esse custo elevado (91). A redução da temperatura de funcionamento de CaCOS para temperaturas intermediárias ou inferiores vai aumentar consideravelmente a seleção e a compatibilidade de materiais (99), diminuir o problema de vedação e reduzir o custo de fabricação, além de ser um pré-requisito fundamental para a sua aplicação em dispositivos portáteis (93) e prolongar a vida útil operacional (99).

Uma das estratégias é desenvolver uma rota simples e de baixo custo para fabricar H-CaCOS com membrana de eletrólito mais finas, a fim de alcançar um melhor desempenho (89). Outra estratégia é simplificar as etapas de fabricação de H-CaCOS e reduzir a temperatura de sinterização (91).

O controle da síntese de pós e das diversas etapas de processamento pode produzir cerâmicas com altas densidades. Diversas técnicas, incluindo precursores nas três fases (sólida, líquida e vapor), têm sido utilizadas na síntese de pós ultrafinos (100).

Foram adotados vários métodos para obter eletrólitos densos à base de cerato de bário (BaCeO_3) tais como a adição de elementos de transição como auxiliares de sinterização. Tao et. al. (67) relataram um condutor protônico facilmente sinterizável e estável de $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,3}\text{Y}_{0,16}\text{Zn}_{0,04}\text{O}_{3-5}$ por dopagem com óxido de zinco. No entanto, há algumas desvantagens neste método, tal como a diferença de coeficiente de expansão térmica com outros componentes e a incompatibilidade, que reduz a condutividade elétrica e auxilia na migração de elementos para os eletrodos (85).

É bem conhecido que a capacidade de sinterização dos materiais de eletrólito depende fortemente das características dos pós de partida e do processo de síntese. Atualmente, para preparar óxidos à base de cerato de bário, existem várias técnicas de síntese tais como o método de Pechini, deposição por laser de pulso (PLD), processo de colagem de gel e processo de glicina-nitrato (PNB) (85).

O desafio atual é produzir um eletrólito denso em temperaturas menores com o auxílio de dopantes e encontrar uma composição que apresente simultaneamente boa estabilidade química, condutividade protônica adequada em temperaturas intermediárias de funcionamento e que minimize os problemas de compatibilidade com os outros componentes (82). O presente trabalho pretende utilizar a composição da perovskita BCZY27 dopado com óxido de zinco para

aumentar a densidade e reduzir a temperatura de sinteração para obter alta densificação (acima de 95%).

3.8 MÉTODO PECHINI

3.8.1 Sintetização dos Pós pelo Método de Pechini Modificado

O uso de métodos químicos de síntese permite obter materiais com maior controle estequiométrico e maior pureza de fases, levando a um melhor controle da composição (101). O método Pechini é um método de síntese de óxidos mistos derivado do método dos precursores poliméricos, que se baseia na obtenção de poliésteres a partir de citratos (102). Este método foi desenvolvido para a preparação de pós de óxidos multicomponentes. Sua base é o complexo polimerizável “in situ”, ou seja, um processo combinado de formação de complexo-metal (organometálico) e polimerização de orgânicos (103). Este método foi primeiramente desenvolvido por Pechini em 1967 e, em seguida, popularizado por H. Anderson que aplicou o método para fabricar pós de perovskita. Em muitos casos, toma-se por base a patente de Pechini e utilizam-se variações dela, sendo possível incorporar diversos cátions metálicos na rede polimérica (104).

O método dos precursores poliméricos minimiza um dos problemas mais importantes que é a homogeneidade dos metais, pois seu princípio consiste na obtenção de uma resina polimérica, na qual os cátions estão uniformemente distribuídos (105). Essa uniformidade ocorre graças a formação de um quelato entre os cátions metálicos e um ácido hidroxicarboxílico (106). Posteriormente, este quelato é polimerizado utilizando um poliálcool, o qual leva à formação de um poliéster, que contém complexos de íons metálicos homogeneamente distribuídos na sua estrutura. Geralmente, o ácido cítrico é usado como agente quelante e o etilenoglicol como agente esterificante (107). A reação de condensação entre o ácido cítrico e o etilenoglicol, ocorre por volta de 100°C (108).

A estrutura do polímero ou resina obtida é dependente do cátion envolvido. Muitos íons metálicos formam complexos estáveis com o ácido cítrico ($C_6H_8O_7$), o qual é um ácido polibásico que contém três grupos de ácidos carboxílicos e um grupo hidroxila em uma molécula (109). A habilidade do ácido cítrico em solubilizar uma extensa faixa de íons metálicos em uma mistura de etilenoglicol e água é de

suma importância (110), especialmente para sistemas envolvendo cátions suscetíveis à hidrólise e que formam precipitados insolúveis em água.

O método Pechini apresenta como vantagens:

- Homogeneidade química dos multicomponentes em escala molecular (111);
- Controle direto e preciso da estequiometria de sistemas complexos em temperaturas relativamente baixas (111);
- Baixo custo, uma vez que os reagentes são relativamente baratos (111).
- Flexibilidade, pois o mesmo método pode ser empregado na obtenção de diversos óxidos, com diferentes estruturas por simples ajuste de variáveis (108).

Suas desvantagens são:

- A grande quantidade de perda de massa ou formação de fortes aglomerados durante a calcinação (106).
- A decomposição do material orgânico durante a calcinação, que pode produzir um aquecimento adicional, devido à combustão, levando à formação de aglomerados parcialmente sinterizados (112).
- A presença de altos níveis de carbono pode levar à formação de carbonatos como fase secundária.

Logo, o controle da decomposição térmica do precursor é fundamental para o melhoramento deste método.

Para obtenção da perovskita $\text{BaCe}_y\text{Zr}_{1-(x+y)}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ com composição $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY27) foi utilizado o método de Pechini modificado, com ácido cítrico e etilenoglicol como agentes quelante e polimerizante, respectivamente.

3.8.2 Tratamentos Térmicos dos Pós pelo Método de Pechini Modificado

A metodologia básica do método de Pechini modificado consiste na dissolução de um metal em um béquer contendo água deionizada, em agitação constante, sob temperaturas que variam de 60°C a 70°C. Em seguida, há a adição do ácido e do poliálcool, atentando para as proporções molares corretas (104).

A reação de esterificação ocorre com o aumento da temperatura da solução, para valores entre 85°C e 110°C. A solução resultante deve ser seca em estufa, para remoção da água, e depois calcinada à temperatura de aproximadamente

350°C, para a pirólise do polímero e eliminação da matéria orgânica. Em seguida, o pó é mais uma vez calcinado à temperatura adequada à obtenção da fase e da cristalinidade desejada (108).

Na produção de nanopartículas, a espuma resultante da calcinação, conhecida como “puff”, formada devido ao aprisionamento de gases como CO e CO₂ é moída e novamente calcinada à temperaturas mais elevadas (104).

Após a obtenção da fase, o pó do óxido é conformado, geralmente por prensagem, e sinterizado à temperatura necessária de acordo com a aplicação desejada.

A sinterização é um processo em que ocorre a formação da microestrutura para a maioria dos corpos cerâmicos. Este tratamento térmico está associado à união de partículas, redução de volume, diminuição na porosidade e aumento do tamanho de grão (113). Conforme citado anteriormente, o eletrólito para aplicações em H-CaCOS deve ser denso, por tanto, a etapa da sinterização é de suma importância para seu bom funcionamento.

3.9 DOPAGEM COM ÓXIDO DE ZINCO

A dificuldade de processamento de uma membrana de eletrólito com alta densidade (acima de 93%) como é requerido para membranas de eletrólito da célula de combustível faz com que sejam necessárias condições de processamento rigorosas como a produção de partículas nanométricas para melhorar o empacotamento durante a prensagem, altas temperaturas (acima de 1600°C) e longos tempos de sinterização (24 horas). Estas condições tem um custo elevado e não são compatíveis com a maioria dos possíveis materiais de eletrodo, impedindo, assim, a sinterização simultânea dos eletrodos e eletrólitos (114)

Uma alternativa para a redução do custo e facilitação do processamento é a utilização de auxiliares de sinterização, método que já vem sendo estudado para preparação de eletrólitos a base de zirconato e cerato de bário (115). Existem alguns estudos sobre a influência da adição de óxidos de metal de transição, especialmente ZnO, sobre a densificação e as propriedades elétricas de perovskitas de BaZrO₃ contendo ítrio em sua composição (83).

Com a utilização de 4% em mol de óxido de zinco como um auxiliar de sinterização, uma composição contendo BaZr_{0,85}Y_{0,15}O_{3-δ} atingiu mais de 93% da

densidade teórica à 1300°C (83). O ZnO também foi testado em $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ e em $\text{BaCe}_{0,9}\text{G}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ com temperaturas de sinterização de 1325°C e 1000°C respectivamente, apresentando um aumento de 70% para 95% após a adição de 1% em peso de ZnO. Outros estudos feitos com amostras de $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,3}\text{Y}_{0,16}\text{Zn}_{0,04}\text{O}_{3-\delta}$ atingiram um resultado de 97% da densidade teórica após a sinterização a 1325°C (115).

Além do grande aumento da densidade dos eletrólitos, as composições derivadas das misturas de BaCeO_3 e ZEI mostraram, com o auxílio do MEV, que o Zn se acumula nos contornos de grãos, mesmo assim, a análise termogravimétrica dos eletrólitos sob uma corrente de CO_2 mostrou que perovskitas contendo ZnO possuem excelente estabilidade química. A condutividade medida por espectroscopia de impedância em corrente alternada sob atmosfera úmida contendo H_2O saturado mostrou que os valores das amostras contendo ZnO foram pouco menores que a do BaZrO_3 não modificado (116).

A combinação de propriedades elétricas e químicas e boa densificação tornam BCZY modificado com ZnO zirconato um excelente candidato para aplicações de CaCOS de temperaturas intermediárias.

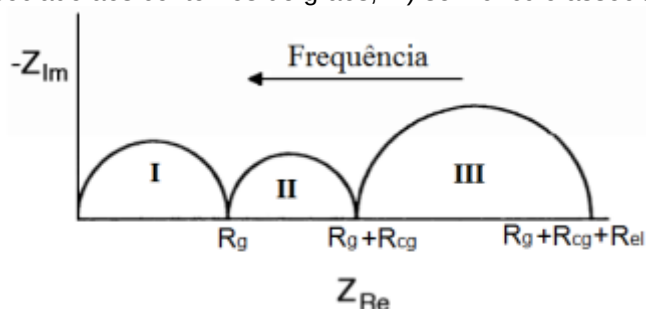
3.10 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA (EI)

A caracterização do comportamento elétrico das CaCOS e de outros condutores iônicos como polímeros, cerâmica e vidro é feita por meio da espectroscopia de impedância (EI), técnica de medida que consiste, basicamente, em colocar a amostra do material investigado entre dois eletrodos, aplicar um estímulo elétrico e observar a resposta resultante (117).

Vários tipos de estímulos podem ser estudados, sendo a medida mais comum feita a partir da aplicação de uma tensão alternada para medir as partes real, correspondente à parte resistiva, e imaginária, correspondente à parte capacitiva, da impedância complexa em função da frequência (118).

A resposta do material à aplicação deste sinal fornece semicírculos que representam, respectivamente, as contribuições das propriedades elétricas associadas aos eletrodos e contatos, contorno de grãos e do interior dos grãos semelhante ao esquema da Figura 27 (119).

Figura 27 – Espectro de impedância idealizado: I) semicírculo associado ao interior dos grãos, II) semicírculo associado aos contornos de grãos; III) semicírculo associado aos eletrodos.

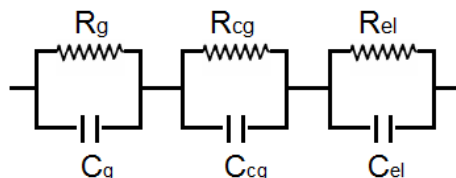


Fonte: BRANKOVIĆ, 2002 (119).

Onde Z_{Im} é a impedância imaginária, Z_{Re} é a impedância real, R_g é a resistência do grão, R_{cg} é a resistência do contorno de grão e R_{el} é a resistência do eletrodo.

Cada semicírculo representa um elemento resistivo e um elemento capacitivo combinados em paralelo, onde um resistor (R) e um capacitor (C) podem ser representados por um modelo de circuito equivalente como mostra a Figura 28.

Figura 28 – Circuito equivalente de um espectro de impedância ideal: combinação em paralelo das resistências e capacitâncias do: I) interior do grão (R_g e C_g); II) contorno de grão (R_{cg} e C_{cg}) e III) eletrodos (R_{el} e C_{el}).



Fonte: BRANKOVIĆ, 2002 (119).

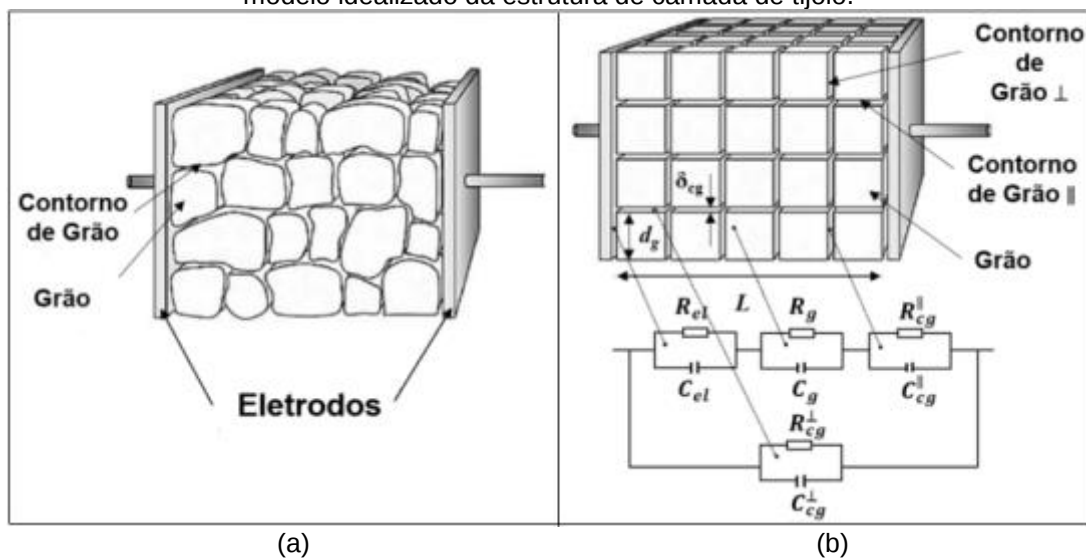
Na prática, a maioria das amostras não exibe o comportamento ideal mostrado na Figura 28, geralmente os arcos aparecem achatados, revelando um elevado ângulo de descentralização sugerindo a presença de fenômenos com constantes de tempo diferentes (120).

Quando os semicírculos se apresentam achatados, ou na condição não ideal, acontece o fenômeno de Relaxação do tipo não-Debye, o qual resulta em elemento de fase constante (do inglês *Constant Phase Element* - CPE) nos circuitos elétricos equivalentes. Isto ocorre devido as heterogeneidades e variações entre os contorno de grãos combinados em conexões em série/paralelo (121).

O modelo mais usado para ajustar e explicar os resultados de impedância é o modelo "*Brick Layer Model*" ou Modelo de Camada de Tijolos (MCT). Esse modelo

considera a microestrutura do policristal como sendo um arranjo ordenado dos grãos na forma dos cubos, separados com contornos retos de grãos como mostra a Figura 29, onde d é o tamanho médio dos grãos e t é a espessura dos contornos de grão. Quando sistemas reais são analisados, observa-se que os semicírculos não são perfeitos, em razão da proximidade dos tempos de relaxação dos processos, isso porque a distribuição de grãos e de contornos de grãos não segue o arranjo ideal do modelo da camada de tijolos (122).

Figura 29 – Representação esquemática de (a) microestrutura real de uma cerâmica e em (b) o modelo idealizado da estrutura de camada de tijolo.



Fonte: Grzebieluck, 2014 (123).

Normalmente as medidas são executadas no menor intervalo de frequências e apenas na parte importante de circuito, isto é, somente grãos ou contornos de grãos (124). Sendo assim, o cálculo da condutividade de cada contribuição importante leva em consideração uma amostra de microestrutura homogênea com o circuito equivalente mostrado na Figura 29 (b). O cálculo da condutividade do grão σ_g é obtido pela equação (28):

$$\sigma_g = \frac{1}{R_g} \frac{L}{A}$$

28

Sendo que:

L a espessura da amostra

R_g a resistência do grão e

A é a área do eletrodo.

Da mesma forma a condutividade do contorno de grão macroscópica é calculada, equação 29, levando em consideração a contribuição da resistência de todos os contornos de grão (R_{cg})

$$\sigma_{cg}^{macro} = \frac{1}{R_{cg}} \frac{L}{A} \quad (29)$$

Como a área de contorno de grão paralela ao fluxo de corrente é menor do que a área do eletrodo há a necessidade de um ajuste que inclua a espessura do contorno de grão (δ_{cg}) e o tamanho do grão (d_g) para calcular a condutividade microscópica do contorno de grão (σ_{cg}^{micro}) (125), definida como:

$$\sigma_{cg}^{micro} = \sigma_{cg}^{macro} \frac{\delta_{cg}}{d_g} = \frac{1}{R_c} \frac{\delta_{cg}}{d_g} \frac{L}{A} \quad (30)$$

Outra forma de se obter a σ_{cg}^{micro} é usando os valores de resistência, capacitância e permissividades chegando à equação ((31

$$\sigma_{cg}^{micro} = \frac{\varepsilon_{cg} \varepsilon_0}{R_{cg} C_{cg}} \quad (31)$$

Sendo que:

ε_0 é a permissividade do vácuo,

ε_{cg} é a permissividade do contorno de grão

R_{cg} é a resistência do contorno de grão

C_{cg} é a capacitância do contorno de grão.

Assumindo que ε_{cg} é igual a ε_g (ε_g : permissividade do grão), pois a espessura do contorno de grão varia muito ao longo do contorno, de modo que o erro introduzido por esta suposição não é a principal fonte de erro, a ε_g é calculada a partir dos dados de impedância capacitância, C_g e geometria da amostra (L/A) (126):

$$\varepsilon_g = \frac{C_g L}{\varepsilon_0 A} \quad (32)$$

Assim, a equação ((32 se torna (127):

$$\sigma_{cg}^{micro} = \frac{C_g L}{R_{cg} C_{cg} A} \quad (33)$$

A espessura do contorno de grão é dada por (126):

$$\delta_{cg} = \frac{C_g}{C_{cg}} d_g \quad (34)$$

É importante entender como cada região da microestrutura do material influencia nas propriedades elétricas do material e a EI mostra-se como uma excelente aliada na obtenção das características elétricas, tendo em vista todas as possibilidades de informações possíveis de se obter através de correlações a partir dos valores de resistência e capacitância. Entender o que acontecesse no contorno de grão se torna especialmente importante porque este apresenta efeito bloqueante na presença de impurezas e segregação de dopantes, como é o caso devido a adição do auxiliar de sinterização (128).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram feitos três procedimentos para obtenção da fase desejada, todos contendo a mesma composição, diferenciados principalmente pela adição de hidróxido de amônio e pelos parâmetros de calcinação e sinterização que serão mostrados a seguir, nos itens 4.1 e 4.2, respectivamente.

4.1 SÍNTESE DO PÓ PELO MÉTODO PECHINI MODIFICADO

Cálculos estequiométricos foram realizados para que fossem produzidos 10 gramas de pó de perovskita com composição $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, a partir dos precursores da Tabela 5. A razão molar entre os reagentes foi de 5:1 para etilenoglicol e ácido cítrico, respectivamente. Simultaneamente, a massa molar total dos reagentes deveria seguir uma proporção de 4:1 em relação à massa final do pó (soma dos precursores) para garantir a dissolução dos compostos prevista pela literatura (107).

Tabela 5 – Precursores utilizados para a produção da perovskita $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$

<i>Precursor</i>	<i>Fórmula Química</i>	<i>Pureza</i>	<i>Marca</i>	<i>Valor corrigido utilizado(g)</i>
<i>Nitrato de bário</i>	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	99,0%	VETEC	9,8988
<i>Oxicloreto de zircônio</i>	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	99,5%	VETEC	7,9882
<i>Nitrato de cério hexahidratado</i>	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,5%	VETEC	3,0721
<i>Nitrato de ítrio hexahidratado</i>	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,9%	ALDRICH	1,3521
<i>Ácido Cítrico</i>	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	100%	Dinâmica Química Contemporânea	23,850
<i>Etileno Glicol</i>	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$	99,5%	VETEC	16,1496

Fonte: A autora.

Os nitratos de terras raras são geralmente higroscópicos, isto é, absorvem água do ambiente, alterando a massa do composto e, conseqüentemente, a composição final (129). Para evitar erros de composição, os precursores foram

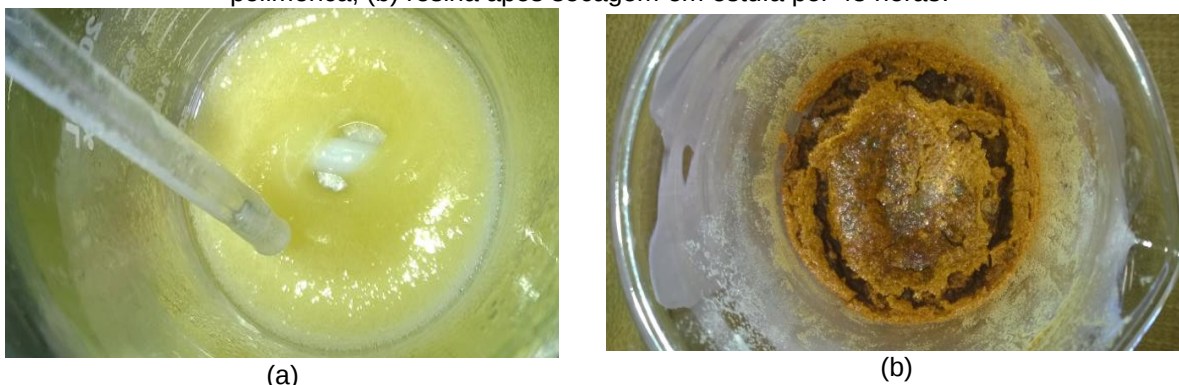
calcinados a 900°C por 120 minutos, com o intuito de avaliar a quantidade de água estrutural presente e, dessa forma, obter os valores estequiométricos corrigidos.

Após a correção dos valores, os precursores nas quantidades pré-estabelecidas foram dissolvidos um a um em 100 mL de água destilada. O primeiro procedimento seguiu a partir deste ponto diretamente para o aquecimento. Os procedimentos 2 e 3 receberam adição de 2 gramas de hidróxido de amônio, com concentração de 28,0 a 30,0%, com a intenção de evitar a precipitação do $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

Todos os procedimentos continuaram de forma igual, sendo a mistura mantida sob agitação com aquecimento entre 80 e 100°C até que toda a água evaporasse e houvesse a formação da resina, conforme apresentado na Figura 30 (a). Esta etapa foi realizada na capela devido à liberação de gases.

Após a liberação dos nitratos a resina foi mantida em estufa durante 48 h a 110°C até a secagem completa da água. O aspecto final da resina foi de uma massa quebradiça como da Figura 30 (b).

Figura 30 – Resina formada durante o método de Pechini modificado: (a) logo após a reação polimérica; (b) resina após secagem em estufa por 48 horas.



Fonte: A autora.

4.2 CALCINAÇÃO DOS PÓS

A resina seca formada pelo método de Pechini modificado foi calcinada em três procedimentos com tempos e temperaturas diferentes. Para isso, foi utilizado um forno tipo mufla EDG 3P-S com taxa de aquecimento de 5°C/min e resfriamento a 10°C/min.

A Tabela 6 mostra os tempos e temperaturas utilizadas para as calcinações em cada procedimento.

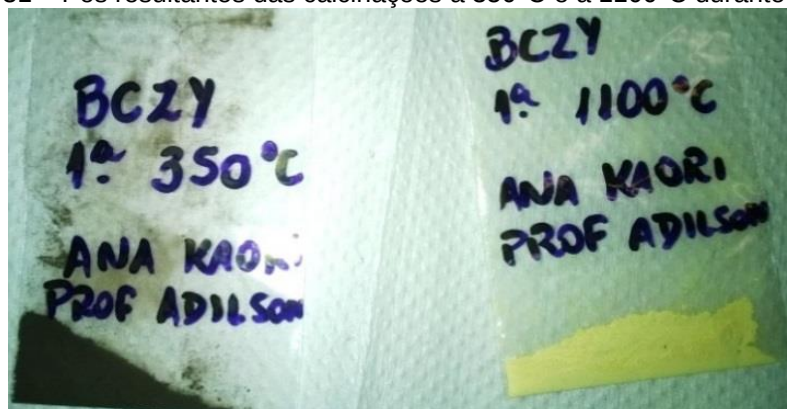
Tabela 6 – Parâmetros de calcinação para cada procedimento

	Número de calcinações	Temperaturas de calcinações	Tempo de patamar (horas)
Procedimento 1	Duas	350°C	4
		1100°C	4
Procedimento 2	Três	350°C	4
		500°C	4
		900°C	12
Procedimento 3	Duas	350°C	4
		900°C	12

Fonte: A autora.

Os três procedimentos tiveram os mesmos tempos e temperaturas, isto é, foram feitos a 350°C com um patamar de 4 horas. O objetivo desta calcinação foi retirar a água adsorvida e estrutural, com a finalidade de evitar perda excessiva de massa e material, já que a resina pode borbulhar e transbordar do recipiente na qual está alojado. O resultado desta calcinação foram pós pretos, como mostrado na Figura 31.

Figura 31 – Pós resultantes das calcinações à 350°C e à 1100°C durante 4 horas.



Fonte: A autora.

As segundas calcinações foram feitas em tempos e temperaturas diferentes para cada procedimento. O procedimento 1 foi feito a 1100°C por 4 horas. O procedimento 2 foi feito com o intuito de avaliar se a da adição de hidróxido de amônio (NH_4OH) melhoraria a solubilização do $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ e a possibilidade de obtenção da fase em temperatura menor, a 900°C, realizando uma queima em temperatura intermediária, a 500°C, para garantir que a decomposição dos compostos orgânicos fosse eficiente. O procedimento 3 foi feito apenas com duas calcinações, a 350°C e a 900°C, para fins de comparação e redução do tempo de

processamento. As últimas calcinações, feitas a 1100°C para o procedimento 1 e a 900°C para os procedimentos 2 e 3, foram realizadas a estas temperaturas com o objetivo de eliminar os constituintes orgânicos e formar a fase perovskita (130). Os pós resultantes apresentaram uma cor amarelada, conforme a Figura 31.

4.3 MOAGEM DO PÓ

Após a última calcinação, em temperatura mais alta, foi feita a moagem para refinar as partículas e quebrar aglomerados gerados durante a calcinação facilitando a compactação e a posterior densificação do material durante a sinterização.

Foram estudados dois tipos de moagem, a primeira em moinho vibratório e a segunda em moinho de alta energia do tipo Spex. O meio de homogeneização foi o álcool isopropílico, adicionado em um jarro de polietileno de alta densidade juntamente com os elementos de moagem, isto é, as esferas de zircônia YTZ da TOSOH, o pó de BCZY27 e 1% em massa em relação ao pó de ligante polivinil butiral (PVB) BUTVAR B98, usado para auxiliar na conformação durante a prensagem. As nomenclaturas juntamente com o tipo de moagem realizada são descritos na Tabela 7.

Tabela 7 – Nomenclaturas usadas para cada amostra

Procedimento	Amostra	Tipo de moagem
1	BCZY27	-
2	BCZY27	-
3	BCZY27	-
3	BCZY27-v	Moinho vibratório
3	BCZY27-2v	Moinho vibratório
3	BCZY27-4v	Moinho vibratório
3	BCZY27-s	Moinho de alta energia
3	BCZY27-4s	Moinho de alta energia

Fonte: A autora.

Os procedimentos para a adição dos constituintes no moinho vibratório e moinho de alta energia spex estão descrito na Tabela 8:

Tabela 8 – Procedimento para adição dos constituintes no moinho vibratório e no moinho spex

	Moinho vibratório	Moinho de alta energia spex
<i>Dissolução do 1% em massa de PVB no meio de homogeneização</i>	Agitação por 30 minutos	Agitação por 5 minutos
<i>Adição do pó de BCZY27</i>	Agitação por 6 horas	Agitação por 1 hora com intervalos de 5 minutos de moagem e 5 minutos de descanso

Fonte: A autora.

O descanso durante a moagem em moinho de alta de energia foi feito para permitir o resfriamento do jarro e evitar sua deformação plástica durante o processo. A secagem dos pós foi feita com fluxo de ar quente e granuladas em malha de nylon 80 mesh.

4.4 DOPAGEM DO BCZY27

Após a moagem em moinho vibratório e a secagem do pó, foi adicionado o ZnO para auxiliar na densificação do BCZY27. A adição foi feita no próprio jarro de polietileno de alta densidade juntamente com as esferas de zirconia e o pó moído e seco. O meio de homogeneização novamente foi o álcool isopropílico.

A denominação adotada para os pó dopados encontra-se na Tabela 9.

Tabela 9 – Nomenclaturas usadas para cada amostra dopada com ZnO

Procedimento	Amostra	Dopante	Tipo de moagem
3	BCZY27-2v	2% em mol de ZnO	Moinho vibratório
3	BCZY27-4v	4% em mol de ZnO	Moinho vibratório
3	BCZY27-4s	4% em mol de ZnO	Moinho de alta energia

Fonte: A autora.

Para as amostras moídas em moinho vibratório, foram adicionados 2 e 4% em mol de ZnO, separadamente, e depois foi feita a moagem no mesmo equipamento para homogeneização durante 1 hora e novamente a secagem do material.

Para as amostras moinhas em moinho do tipo Spex, foram adicionados 4% em mol de ZnO e depois foi feita a moagem no mesmo equipamento durante 5 minutos para homogeneização.

Os pós de BCZY27-2v, BCZY27-4v e BCZY27-4s foram caracterizados por DRX, espectroscopia no infravermelho e refinamento de Rietveld, com os mesmos parâmetros descritos anteriormente.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS

A resina e os pós obtidos pelos procedimentos 1 e 2 foram feitos para avaliar a obtenção da fase perovskita e avaliar a temperatura ideal de sinterização, por isso a amostra de BCZY27 obtida pelo procedimento 1 foi caracterizada por DRX e EDS e a amostra do procedimento 2 foi caracterizada apenas por DRX. O procedimento 3 foi feito para produzir o eletrólito e realizar as medidas elétricas e, por isso, os pós foram caracterizados por DRX e MEV com EDS.

4.5.1 Difração de Raios X (DRX)

O DRX foi feito para avaliar as fases formadas durante o processamento do pó. Foi feita análise da resina de BCZY27 formada pelo método de Pechini modificado e das amostras após as calcinações. Os dados de DRX foram obtidos em um difratômetro *Shimadzu*, modelo SSX550, com radiação $K\alpha(\text{Cu}) = 1,54060 \text{ \AA}$, em um intervalo de variação angular de 2θ de 5° a 90° , e velocidade de varredura $2^\circ/\text{minuto}$. O programa XRD-6000 V4.1 instalado no equipamento foi utilizado para a identificação das fases.

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

A avaliação da morfologia e tamanho e distribuição de tamanho de partículas dos pós sinterizados foi feita por MEV. Foram feitas imagens de MEV do pó após a segunda calcinação (BCZY27) e após as moagens em moinho vibratório (BCZY27-v) e moinho de alta de energia com 4% em mol de ZnO (BCZY27-4s).

A deposição dos pós nos porta amostras foi feita da seguinte forma: inicialmente, os pós foram colocados em béqueres separados contendo álcool isopropílico, em seguida foram submetidos à lavagem em ultrassom de ponteira modelo VC 505 – *Sonics & Materials INC.* por 3 minutos com frequência de 40 Hz e, finalmente, as soluções foram gotejada em porta amostras diferentes.

Após a evaporação do álcool isopropílico, foi feito o recobrimento da superfície através da deposição de íons metálicos de ouro com o equipamento *Shimadzu IC-50* com a finalidade de evitar efeitos de carregamento da amostra. Os pós foram analisados em um microscópio eletrônico de varredura por efeito de campo (FEG) modelo *MIRA3 TESCAN*, com EDS acoplado, no complexo de laboratórios multiusuários (C-Labmu).

A análise química dos pós de BCZY27 obtido pelo procedimento 1 e dos pós de BCZY27, BCZY27-v e BCZY27-4s obtidos pelo procedimento 3, foi feita por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) no mesmo microscópio eletrônico citado.

4.5.3 Espectroscopia no Infravermelho

Esta técnica é utilizada principalmente na identificação de compostos orgânicos. Neste trabalho, foi empregada para os pós calcinados a 350°C e a 900°C para verificação da eliminação da cadeia polimérica. As análises foram feitas com o equipamento da marca *Thermo Electro Corporation*, modelo *Nicolet 4700 Ft-IR* no intervalo de frequência de 225 – 4000 Hz resolução 2 cm⁻¹ e 32 varreduras. Os corpos de prova foram preparados de acordo com a técnica de disco prensado com 98% em massa de KBr.

4.6 COMPACTAÇÃO DOS PÓS

Os pós de perovskita BCZY27, BCZY27-2v, BCZY27-4v e BCZY27-4s foram compactados por prensagem uniaxial com a pressão de 500 MPa e velocidade de 1 mm/min. A máquina de compressão utilizada foi *Shimadzu AG-I 300KN*.

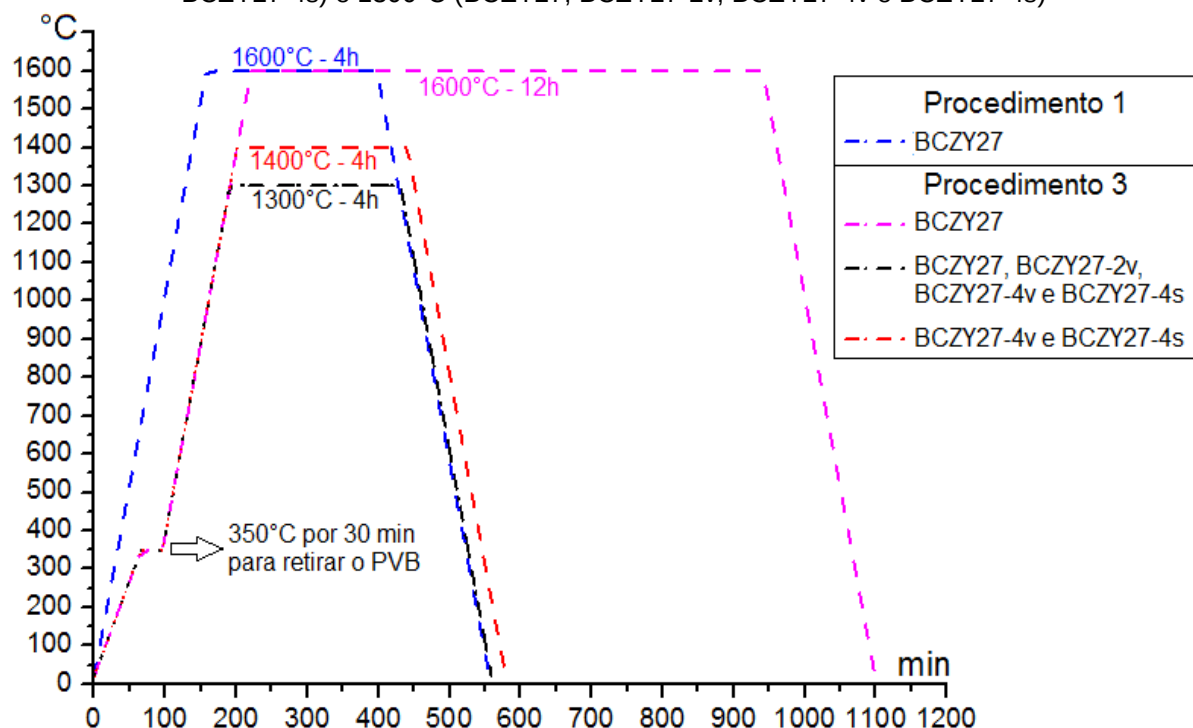
Para a confecção de corpos de prova compactados utilizou-se um molde de aço com diâmetro interno de 6,40 mm contendo uma fina camada de lubrificante ácido oleico. Em uma balança analítica, pesou-se aproximadamente 0,3 gramas de

pó para cada pastilha a ser prensada, fazendo com que a espessura das amostras compactadas fossem em torno de 2,60 mm.

4.7 SINTERIZAÇÃO DOS PÓS COMPACTADOS

A sinterização dos pós compactados em forma de pastilhas foi feita em um forno box LINDBERG BLUE M. As curvas de sinterização são ilustradas na Figura 32.

Figura 32 – Curva de sinterização das amostras a 1600°C (BCZY27); 1400°C (BCZY27-4v e BCZY27-4s) e 1300°C (BCZY27, BCZY27-2v, BCZY27-4v e BCZY27-4s)



Fonte: A autora

A amostra pura (BCZY27) obtida pelo procedimento 1 foi sinterizada à 1600°C com patamar de 4 horas, ilustrada pela curva azul na Figura 32, a taxa de aquecimento e resfriamento foi de 10°C/min.

As amostras do procedimento 3 foram sinterizadas a 1600°C (BCZY27 por 12 horas), a 1400°C (BCZY27-4v e BCZY27-4s por 4 horas) e a 1300°C (BCZY27, BCZY27-2v, BCZY27-4v e BCZY27-4s por 4 horas), com taxa de aquecimento de 5°C/min até 350°C, patamar de 30 minutos para a retirada de PVB e aquecimento novamente a 10°C/min até a temperatura final, permanecendo por 4 horas e

resfriamento a 10°C/min, conforme na Figura 32. A amostra obtida pelo procedimento 2 não foi sinterizada, apenas avaliada quanto a sua composição por meio da difração de raios X.

A Tabela 10 resume as variáveis de tempo e temperaturas de sinterização e tipo de moagem.

Tabela 10 – Nomenclaturas usadas para cada amostra de acordo com o procedimento, quantidade de dopante e tipo de moagem.

Procedimento	Amostra	Dopante (% mol)	Tipo de moagem	Sinterização	
				Temperatura	Tempo
1	BCZY27	Nenhum	-	1600°C	4 horas
3	BCZY27-v	Nenhum	Moinho vibratório	1600°C	12 horas
3	BCZY27-s	Nenhum	Moinho de alta energia	1600°C	12 horas
3	BCZY27	Nenhum	Nenhum	1300°C	4 horas
3	BCZY27-2v	2% ZnO	Moinho vibratório	1300°C	4 horas
3	BCZY27-4v	4% ZnO	Moinho vibratório	1300°C	4 horas
3	BCZY27-4v	4% ZnO	Moinho vibratório	1400°C	4 horas
3	BCZY27-4s	4% ZnO	Moinho de alta energia	1400°C	4 horas

Fonte: A autora.

4.8 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

As amostras do procedimento 1, sinterizadas a 1600°C, foram caracterizadas por DRX, MEV com EDS e ensaios de densidade aparente e porosidade aparente por meio do método de Arquimedes.

As amostras do procedimento 3, BCZY27, BCZY27-v, BCZY27-s, BCZY27-2v, BCZY27-4v e BCZY27-4s sinterizadas a 1300°C e a 1400°C, foram caracterizadas por DRX, MEV com EDS, espectroscopia no infravermelho, análise-termomecânica (ATM) e ensaios de densidade aparente e porosidade aparente por meio do método de Arquimedes.

Foram feitas medidas elétricas das amostras BCZY27-4v e BCZY27-4s por espectroscopia de impedância ao ar e ao ar úmido.

4.8.1 Análise-Termomecânica (TMA)

A TMA foi feito para determinar as mudanças dimensionais nas pastilhas de BCZY27, BCZY27-v, BCZY27-2v, BCZY27-4v e BCZY27-4s em função da temperatura e do tempo submetido a uma força mecânica definida e, assim determina mudanças de comprimento das amostras.

Antes do ensaio as amostras foram aquecidas até 350°C com taxa de 5°C/min e permaneceram a esta temperatura por 30 minutos para remoção do PVB. O ensaio foi realizado em um dilatômetro com taxa de aquecimento de 10°C/min até 1350°C, patamar de 4 horas e resfriamento a 10°C/min (131).

4.8.2 Densidade Aparente e Porosidade Aparente

As medidas de densidade aparente e porosidade aparente foram feitas para avaliar a densificação das amostras após a sinterização.

Para os cálculos de densidade aparente e porosidade aparente foram efetuadas medidas de peso úmido (P_u), peso seco (P_s) e peso imerso (P_i).

As medidas de peso seco (P_s) foram realizadas após as amostras permanecerem durante 24 horas em estufa em 110°C. As medidas de peso imerso (P_i) foram realizadas após as amostras permanecerem durante 24 horas imersas em água destilada. Neste caso a medida foi realizada com o auxílio de um aparato específico para medidas de amostras imersas em líquido. Nas medidas de peso úmido (P_u) as amostras foram levemente secas com papel umedecido após estarem imersas.

A densidade da água (ρ_{H_2O}) foi medida em temperatura ambiente. Foram feitas análises em todas as amostras sinterizadas.

Para calcular a densidade aparente foi utilizada a equação (35): (127)

$$DA = \frac{P_s}{(P_u - P_i)} \times \rho_{H_2O} \quad (35)$$

Os valores de densidade aparente obtidos também foram apresentados como percentual da densidade teórica, isto é, densidade relativa.

A porosidade aparente (PA) é definida como o percentual volumétrico de porosidade aberta existente na amostra e foi calculado a partir da equação (36):

(127)

$$PA = \frac{P_U - P_S}{P_U - P_I} \times 100 \quad (36)$$

Sendo que:

P_S é o peso seco da amostra;

P_I é o peso imerso da amostra e;

P_U é o peso úmido da amostra.

4.8.3 Difração de Raios X (DRX)

Os DRX foram obtidos em um difratômetro *Shimadzu*. Foram analisados o pó puro (BCZY27) após a sinterizações a 1300°C e 1600°C; os pós dopados 4% em mol de ZnO após sinterização a 1300°C e a 1400°C e finalmente o pó dopado com 2% em mol de ZnO sinterizado a 1300°C.

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

Foram feitas imagens das amostras sinterizadas nos tempos e temperaturas mostrados na Tabela 10 do item 4.5 que descreve o procedimento de sinterização.

As amostras sinterizadas foram embutidas em resina poliéster para facilitar no manuseio durante o lixamento e polimento. O lixamento foi feito com lixas d'água 80, 200, 320, 400 e 600 mesh, em seguida, foi polido com pasta de diamante 1 µm.

As amostras foram então desembutidas para posterior ataque térmico. O ataque térmico foi feito a 50°C abaixo da temperatura de sinterização, ou seja, para as amostras sinterizadas as 1300°C, o ataque foi feito a 1250°C; para as amostras sinterizadas a 1400°C, o ataque foi feito a 1350°C e para as amostras sinterizadas a 1600°C, o ataque foi feito a 1550°C, todas por um tempo de 15 minutos com taxas de 10°C/minuto para aquecimento e 10°C/min para o resfriamento, utilizando o forno box Lindberg Blue M.

Após o ataque, as amostras foram fixadas no porta amostra com fita dupla-face de carbono e recobertas por meio da deposição de íons metálicos de ouro e analisadas em um microscópio eletrônico de varredura por efeito de campo (FEG).

A análise química das amostras sinterizadas a 1600°C (BCZY27-v e BCZY27-s); 1400°C (BCZY27-4v e BCZY27-4s) e a 1300°C (BCZY27, BCZY27-2v e BCZY27-4v), todas obtidas pelo procedimento 3 foi feita por EDS no mesmo microscópio eletrônico citado.

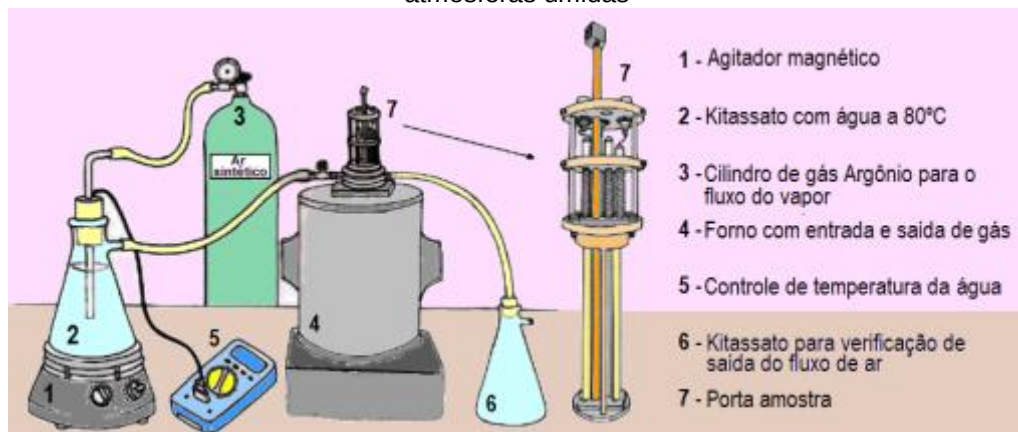
4.6.5 Espectroscopia de impedância

A condutividade elétrica das amostras foi calculada a partir dos valores de resistência resultantes da espectroscopia de impedância, a qual foi realizada por meio de três impedancímetros: *HP 4192 A LF Impedance Analyzer*; o Solartron 1260 e o Potenciostato marca Autolab PGSTAT30.

Com o impedancímetro *HP 4192 A LF Impedance Analyzer*, as medidas foram feitas ao ar atmosférico e com gás argônio (Ar), na faixa de frequência de 1 Hz a 1,2 MHz com nível e tensão de 0,5 V, com coleta de 10 pontos por década e sem nível de polarização DC. Para a coleta ao ar atmosférico, as amostras, no formato de pastilhas, foram primeiramente lixadas com lixa d'água 600 mesh, depois pintadas com tinta de platina da marca *Engelhard e Demetron 308A* e então aquecidas com taxa de aquecimento de 10°C/minuto e queimadas a 1100 °C durante 30 minutos em um forno box *LINDBERG BLUE M.* para a fixação do eletrodo.

Após a coleta dos dados, as amostras foram novamente lixadas e pintadas com tinta de prata da marca *Cerdec*, e então aquecidas com taxa de aquecimento de 10°C/minuto e queimadas a 750°C em um forno *EDG F1800* para a fixação do eletrodo. Antes de fazer as medidas de impedâncias ao ar úmido, foi feito o tratamento de hidratação das amostras em atmosfera de vapor d'água a 80°C a 600°C por 3 horas. As medidas foram realizadas de 600 até 200°C com intervalos aproximados de 25°C devido a dificuldade em controlar o resfriamento do sistema. O esquema do sistema utilizado está ilustrado na Figura 33.

Figura 33 – Ilustração da montagem experimental utilizada para a caracterização elétrica em atmosferas úmidas



Fonte: A autora.

Com o impedancímetro Solartron 1260 foram feitas medidas ao ar, na faixa de frequência de 1 MHz a 1,2 MHz com nível de tensão de 0,5 V e coleta de 10 pontos. Para esta coleta as pastilhas foram lixadas com lixa d'água 600 mesh e pintadas com tinta de prata da marca *Cerdec* e fixadas da mesma forma descrita anteriormente.

As mesmas amostras ensaiadas no Solartron foram utilizadas para as medidas no Potenciostato, as medidas foram feitas na faixa de frequência 1 Hz a 1 MHz com nível de tensão de 0,3 V com a coleta de 8 pontos por década. Com a diferença que o gás argônio úmido foi substituído por ar sintético úmido.

Os espectros de impedância foram analisados pelo software *ZView® Versão 3.0 Derek Johnson, Scribner Associates, Inc.* que calcula os elementos do circuito equivalente, ou seja, os valores de resistência e capacitância para o grão e contorno de grão. Com os dados da resistência elétrica foi calculada a condutividade elétrica macroscópica para o grão e o contorno de grão em cada temperatura pela equação 28 descrita no item 3.10 desta dissertação.

$$\sigma_{macro} = \frac{L}{R_x \cdot A} \quad (28)$$

Sendo que:

L é a espessura da amostra (cm)

R_x é a resistência (x = grão ou contorno de grão) (Ω)

A é área do eletrodo (cm²)

Utilizando a mesma equação foi possível calcular a condutividade elétrica total do material após somar os valores das resistências do grão e do contorno de grão e aplicar na equação (37).

Como a condutividade elétrica é um processo termicamente ativado, ela seguirá a equação de Arrhenius, o que fornecerá além dos valores de energia de ativação (E_a)

$$\sigma T = \sigma_0 \exp \left[-\frac{E_a}{kT} \right] \quad (37)$$

Sendo que:

T é a temperatura absoluta (K)

E_a é a energia de ativação

k é a constante de Boltzmann ($1,38064852 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$)

Aplicando a escala logarítmica em uma curva $\sigma T \propto \frac{1}{T}$ obtém-se E_a/k como coeficiente angular, obtendo-se assim o valor da energia de ativação tanto para a condução no grão (E_{ag}) como para o contorno de grão (E_{acg}).

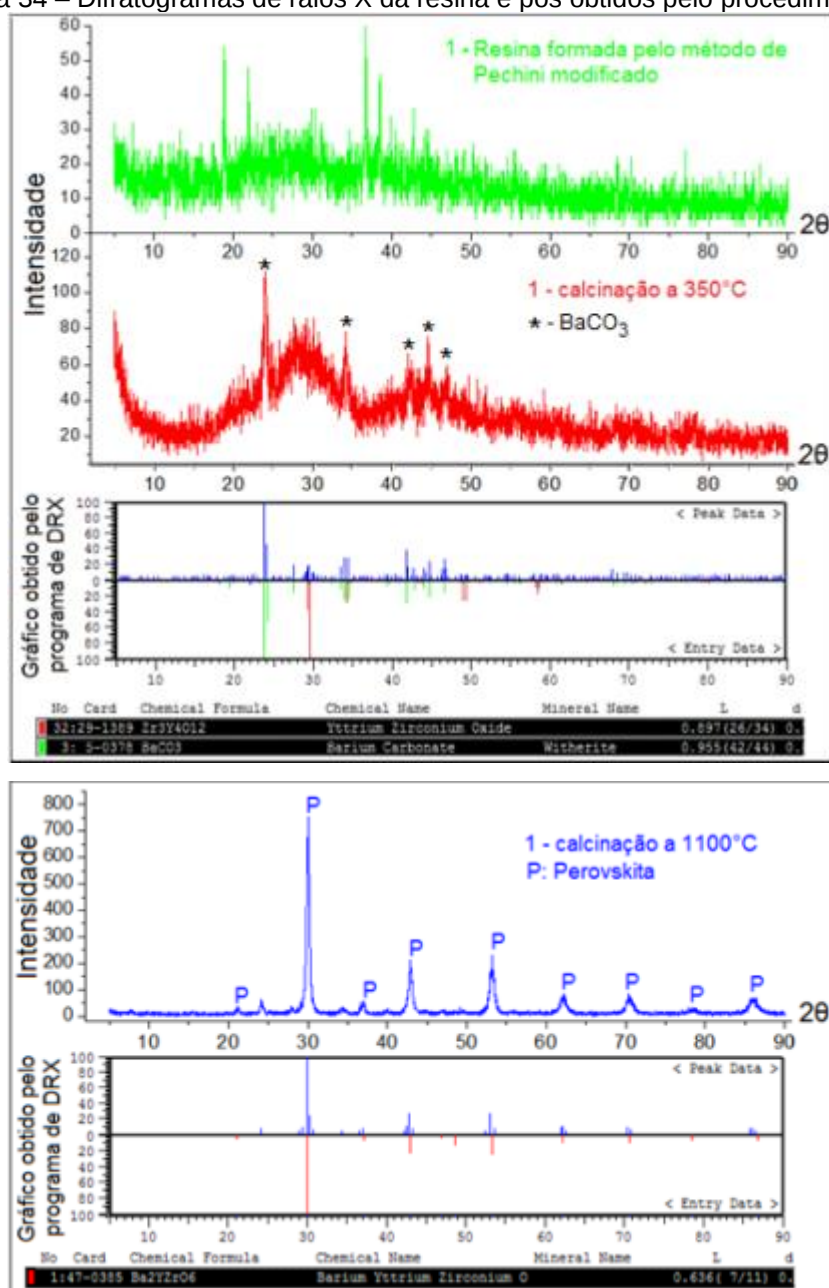
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ SINTETIZADO

5.1.1 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 34 mostra difratogramas de raios X da resina e dos pós provenientes das duas calcinações (350°C e 1100°C) para o procedimento 1.

Figura 34 – Difratogramas de raios X da resina e pós obtidos pelo procedimento 1.

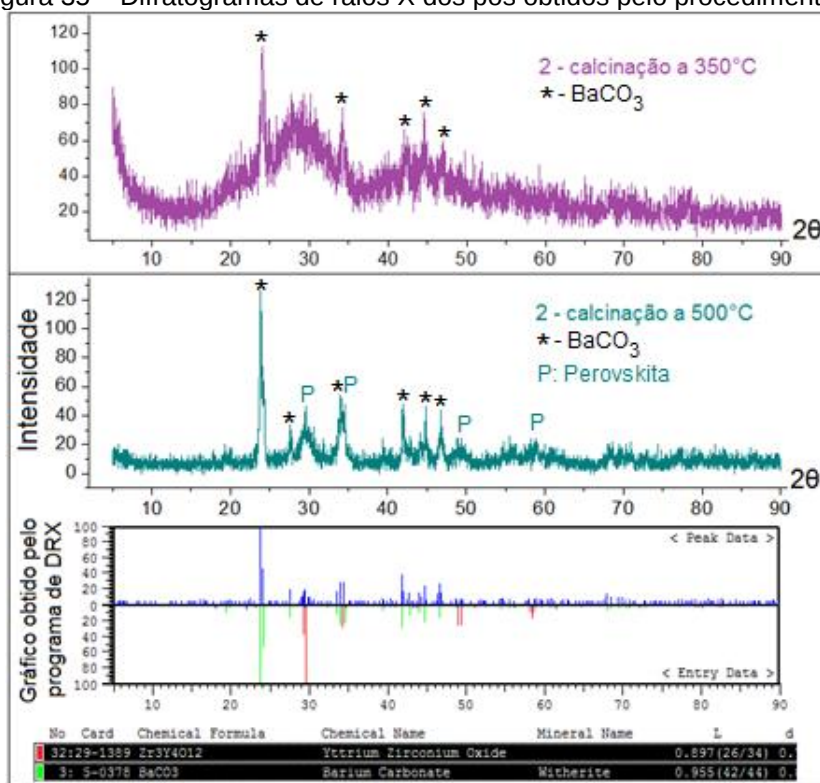


Fonte: A autora.

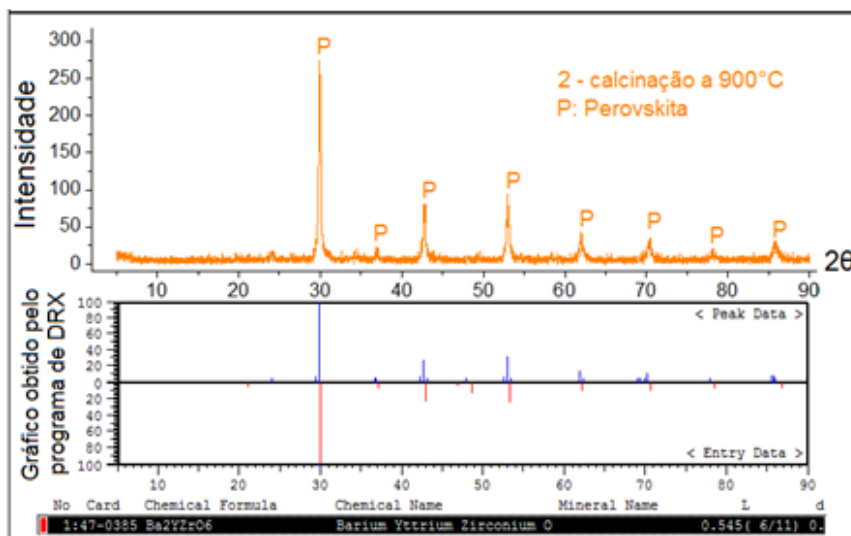
A resina não apresenta formação de picos significativos sendo, portanto, caracterizada como sólido amorfo. O pó calcinado por 4 horas a 350°C apresenta grande quantidade de fase amorfa e alguns picos característicos de BaCO_3 indicando o início da formação de uma fase cristalina. A amostra calcinada à 1100°C por 4 horas apresenta picos intensos, bem definidos e que coincidem em grande parte aos da estrutura perovskita do $\text{Ba}_2\text{YZrO}_{6-\delta}$ comprovando a formação da fase desejada. A coincidência não é total devido aos dopantes, cério e ítrio, presentes na estrutura. Observa-se ainda que, pequenos picos referentes ao BaCO_3 ainda são encontrados após a calcinação a 1100°C. A presença do BaCO_3 após a síntese foi o que motivou a tentativa dos procedimentos 2 e 3, nos quais foi adicionado o hidróxido de amônio (NH_4OH) na tentativa de melhoraria da solubilização do $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. A presença do BaCO_3 , como impureza na formação das fases perovskitas BCZY é comumente encontrada na literatura (132).

A Figura 35 (a) apresenta os difratogramas dos pós obtidos de acordo com o procedimento 2 calcinados a 350°C e 500°C durante 4 horas. A Figura 35 (b) apresenta o difratograma do pó calcinado a 900°C por 12 horas.

Figura 35 – Difratogramas de raios X dos pós obtidos pelo procedimento 2.



(a)



(b)

Fonte: A autora.

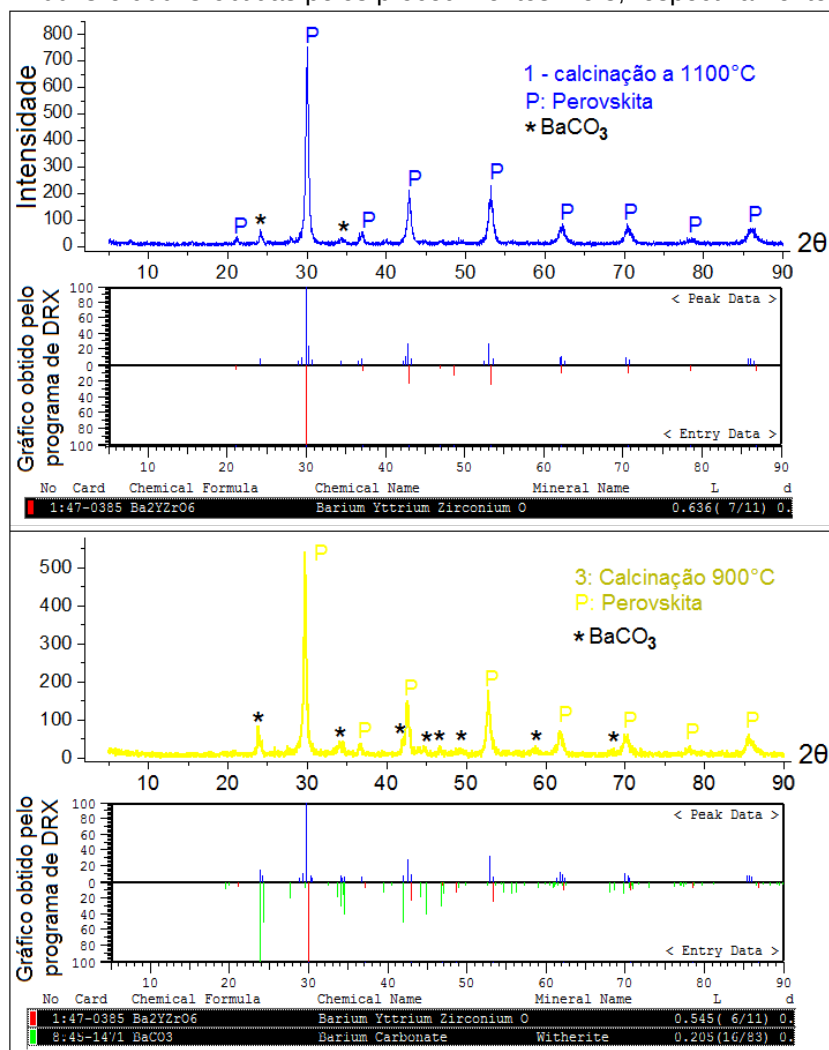
A partir dos difratogramas da Figura 35 (a) e (b) é possível observar que em 350°C e 500°C há picos referentes ao carbonato de bário (BaCO_3) e em 500°C há também o início da formação da solução sólida entre ítrio e zircônio. Observa-se que, para esse procedimento, os picos referentes ao BaCO_3 ainda aparecem, mas são menos intensos que no procedimento 1.

Comparando-se o procedimento 1 e 2, observou-se então que a posição dos picos foi muito semelhante, variando apenas na intensidade entre as calcinações a 1100°C e a 900°C para a formação da fase perovskita, tampouco no procedimento onde foram feitas três calcinações (350°C, 500°C e 900°C) quando comparados ao procedimento com duas (350°C e 1100°C).

No terceiro procedimento foram feitas duas calcinações, a 350°C por 4 horas e a 900°C por 12 horas. O tempo de calcinação foi aumentado com a intenção de tentar eliminar uma fração maior de BaCO_3 .

A Figura 36 mostra os difratogramas de raios X da fase final obtida a partir dos procedimentos 1 e 3. Observa-se pelos difratogramas que a fase perovskita foi formada com resquícios de BaCO_3 , para os dois procedimentos, portanto, pode-se afirmar que, apesar do fase BaCO_3 residual, a estrutura predominante foi formada com sucesso mesmo em temperatura menor de calcinação.

Figura 36 – Difratomogramas de raios X dos pós obtidos a partir das calcinações a 1100°C e 900°C obtidas pelos procedimentos 1 e 3, respectivamente.



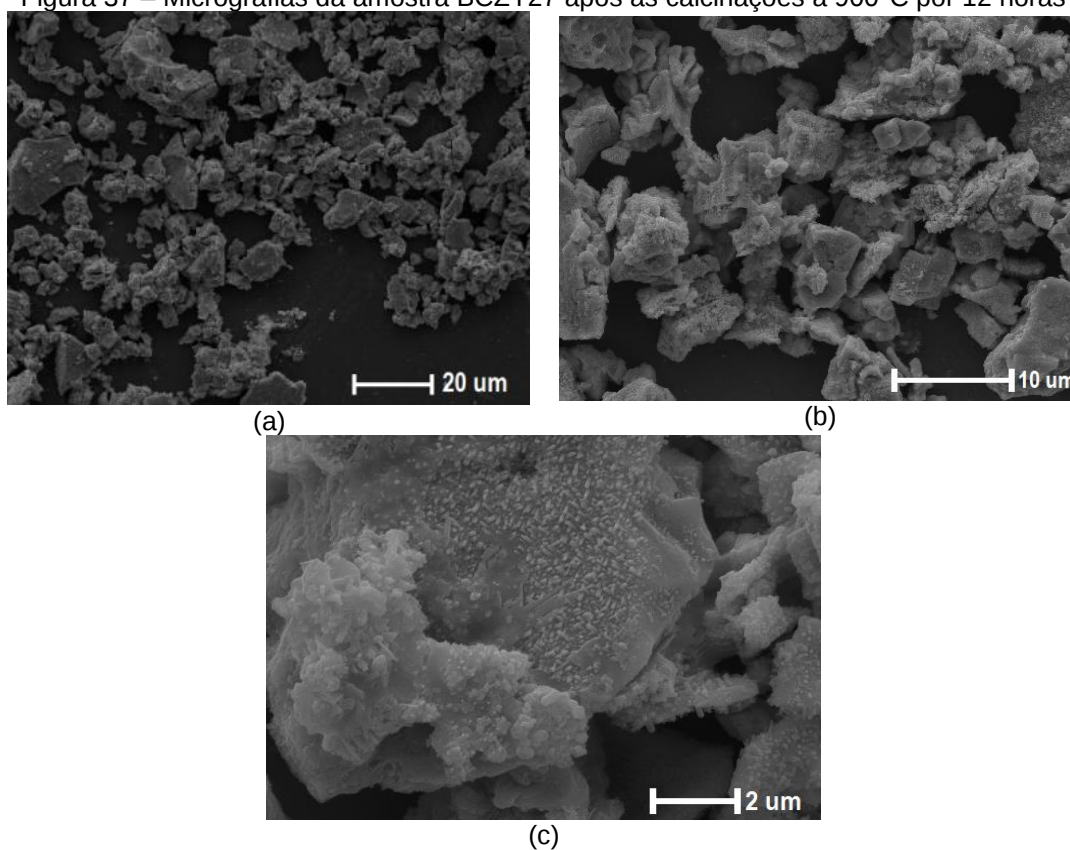
Fonte: A autora.

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

As imagens do pó BCZY27, após a segunda calcinação sem moagem obtidos pelo procedimento 2, são mostradas na Figura 37. Observa-se pelas imagens que os pós se apresentam com formas irregulares e em aglomerados como mostrado na Figura 37 (b) e (c).

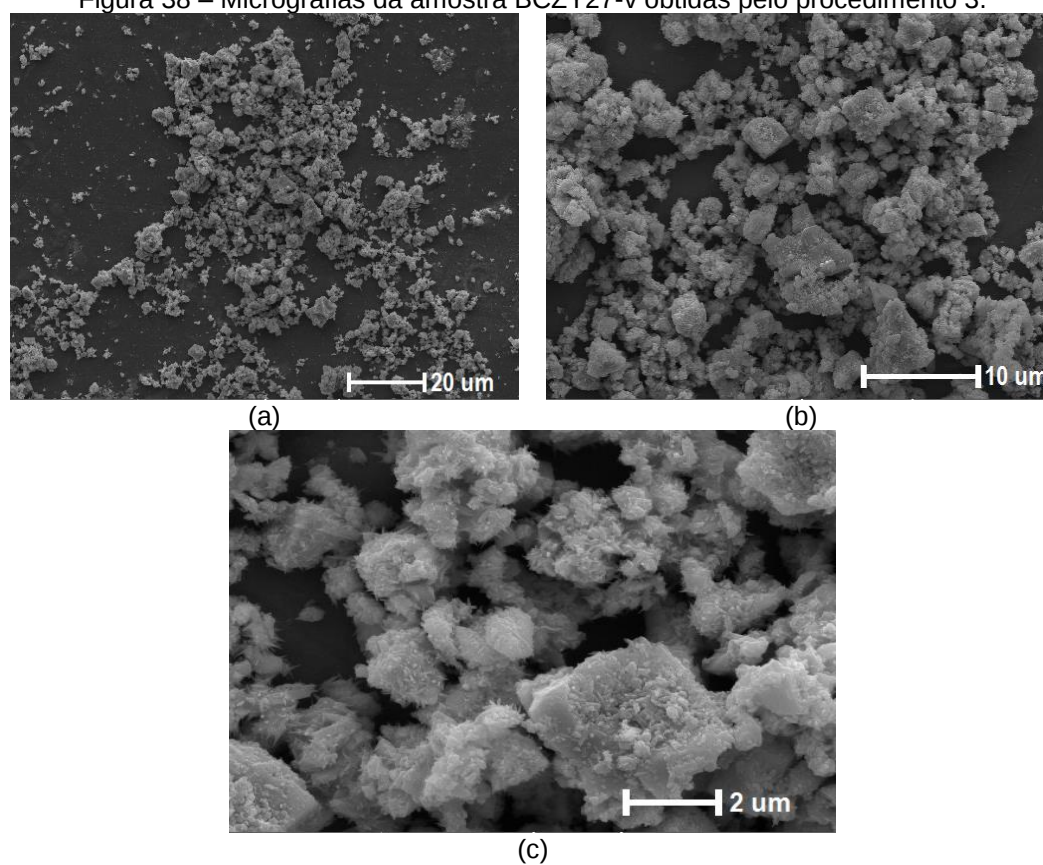
A Figura 38 e Figura 39 de BCZY27 apresentam as imagens dos pós sem dopagem, após a moagem em moinho vibratório BCZY27-v e em moinho de alta de energia tipo spex, respectivamente, para o procedimento 3.

Figura 37 – Micrografias da amostra BCZY27 após as calcinações a 900°C por 12 horas



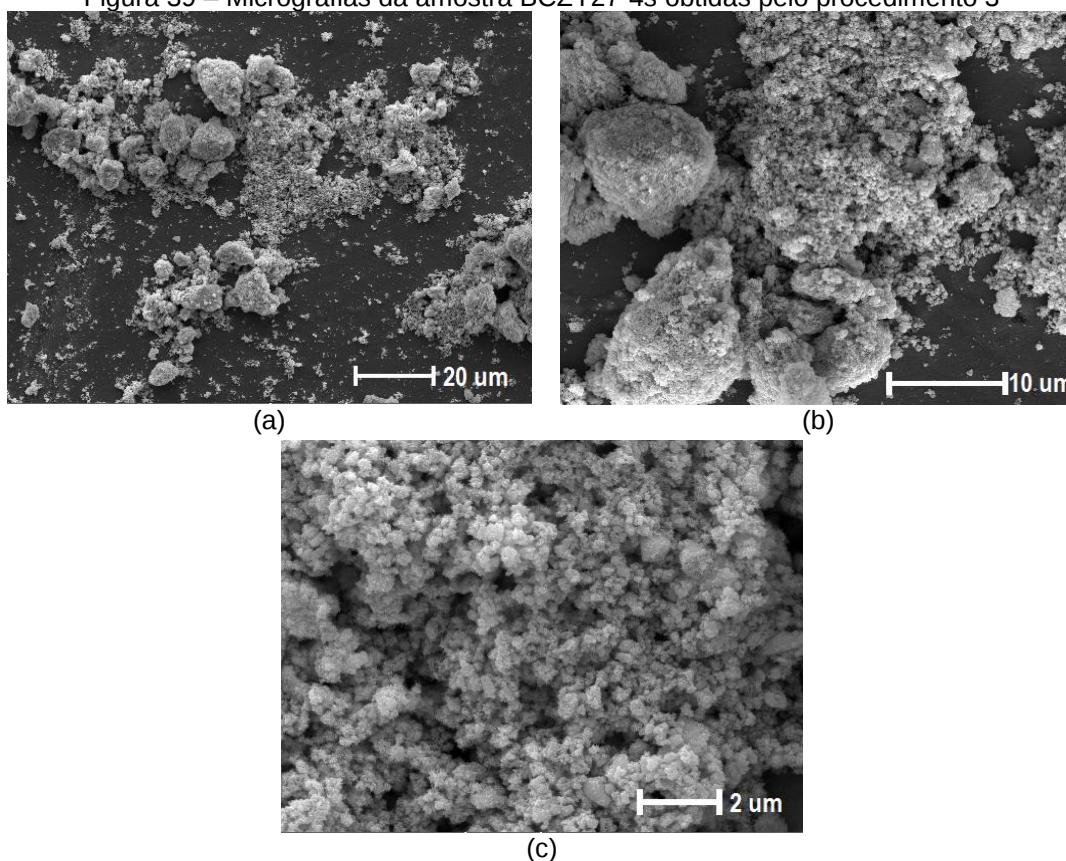
Fonte: A autora.

Figura 38 – Micrografias da amostra BCZY27-v obtidas pelo procedimento 3.



Fonte: A autora.

Figura 39 – Micrografias da amostra BCZY27-4s obtidas pelo procedimento 3



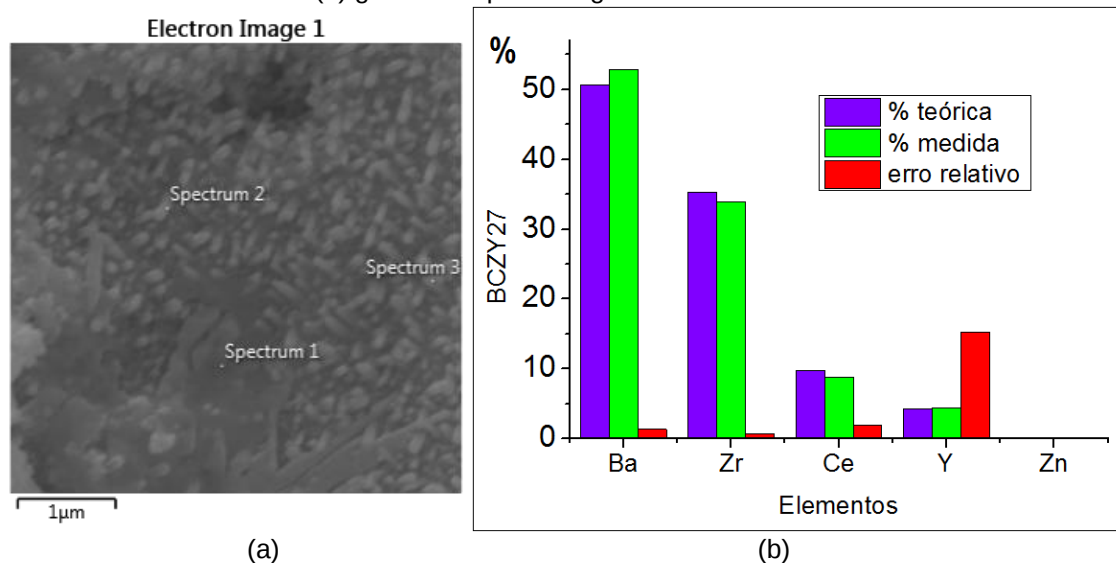
Fonte: a autora.

Pode-se observar nas micrografias das Figuras 37 (a), (b) e (c) que o pó calcinado sem ser submetido à moagem apresentou partículas com formas irregulares e tamanhos de 5 a 10 µm. As amostras moídas em moinho vibratório mostraram micrografias contendo partículas menores, com tamanhos entre 2 e 10 µm, e as amostras moídas em moinho de alta energia mostraram micrografias de pós mais refinados, com tamanhos inferiores a 0,4 µm. Desta forma, pode-se concluir que a moagem por moinho de alta energia permitiu produzir pós mais finos, mais homogêneos e com morfologia esférica.

O EDS é uma análise semi-quantitativa, que auxilia na observação dos elementos presentes, mas deve ser utilizada em conjunto a difração de raios X para se obter melhor precisão.

A Figura 40 (a) e (b) mostra a micrografia da área analisada do pó de BCZY27 obtido pelo procedimento 1 e o respectivo gráfico de elementos presentes (bário, cério, zircônio e ítrio) obtidos por EDS, em comparação com o valor teórico calculado para a produção da perovskita.

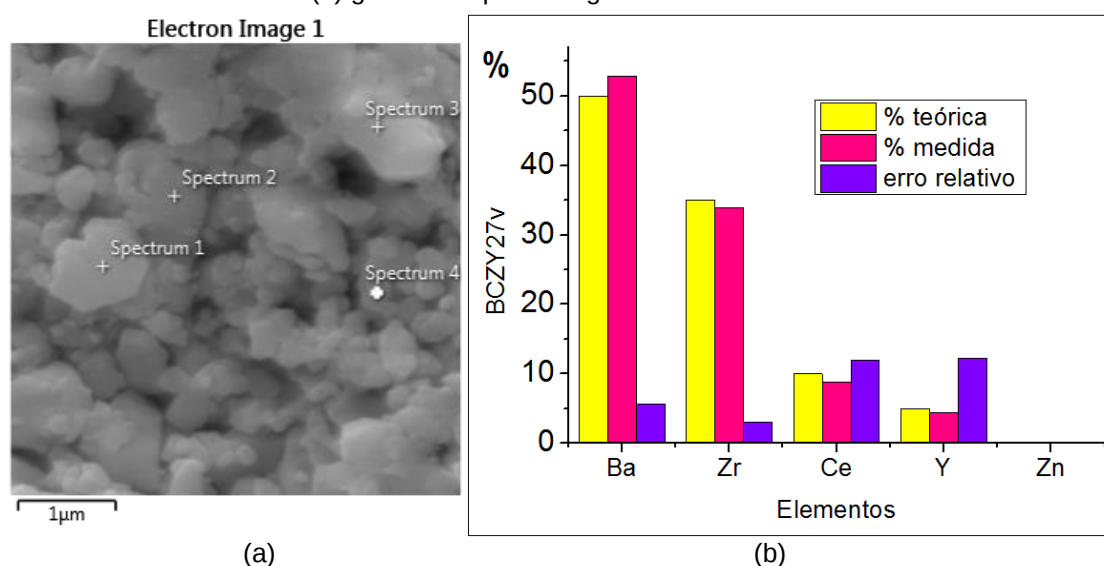
Figura 40 – Resultados de EDS dos pós de BCZY27 obtido pelo procedimento 1: (a) área analisada e (b) gráfico em porcentagem de elementos.



Fonte: A autora.

A Figura 41 (a) e (b) mostra a micrografia da área analisada e o respectivo gráfico de elementos presentes obtido por EDS, em comparação com o valor teórico calculado para a produção da perovskita, para o pó de BCZY27 obtido pelo procedimento 3:

Figura 41 – Resultados de EDS dos pós de BCZY27 obtido pelo procedimento 3: (a) área analisada e (b) gráfico em porcentagem de elementos.

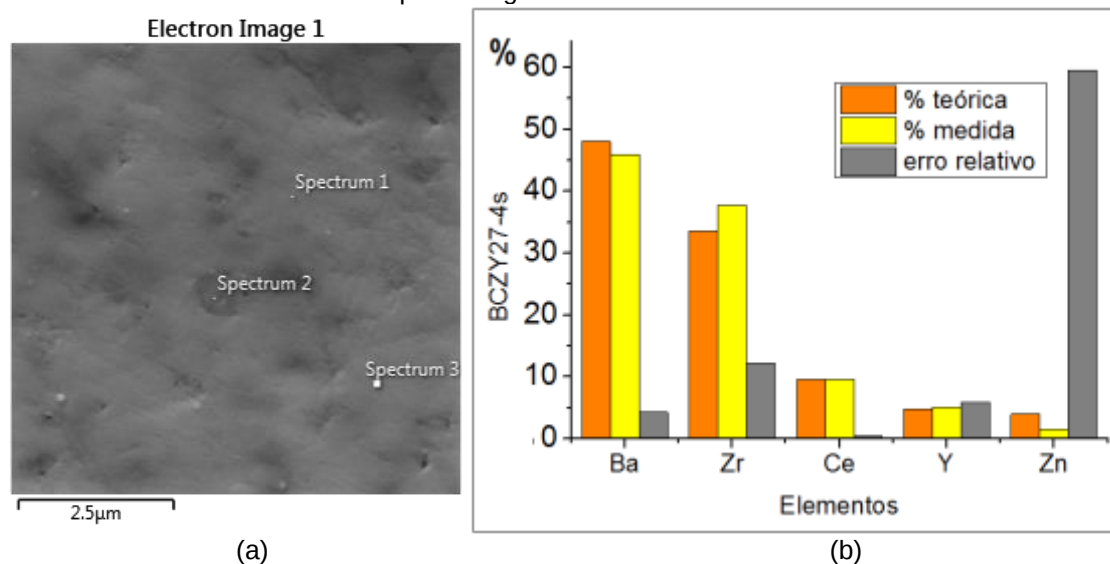


Fonte: A autora.

A Figura 42 (a) e (b) mostra a micrografia da área analisada e o respectivo gráfico de elementos presentes (bário, cério, zircônio e ítrio) obtido por EDS, em

comparação com o valor teórico calculado para a produção da perovskita, para o pó de BCZY27-4s obtido pelo procedimento 3:

Figura 42 – Resultados de EDS dos pós de BCZY27-4s: (a) área analisada e (b) gráfico em porcentagem de elementos.



Fonte: A autora.

Os valores dos elementos em porcentagens teóricas, porcentagens medidas e seus respectivos erros relativos percentuais em suas respectivas amostras são mostrados na Tabela 11:

Tabela 11 – Erros relativos percentuais entre as composições teóricas e medidas para as amostras de pó de BCZY27; (b) BCZY27-v e (c) BCZY27-4s.

	BCZY27			BCZY27-v			BCZY27-4s		
<i>Elemento</i>	Teórico (%)	Medido (%)	Erro Relativo (%)	Teórico (%)	Medido (%)	Erro Relativo (%)	Teórico (%)	Medido (%)	Erro Relativo (%)
<i>Ba</i>	50	50,67	1,34	50	52,84	5,68	48	45,94	4,29
<i>Zr</i>	35	35,27	0,77	35	33,95	3,00	33,6	37,72	12,26
<i>Ce</i>	10	9,81	1,90	10	8,81	11,9	9,6	9,64	0,42
<i>Y</i>	5	4,24	15,2	5	4,39	12,2	4,8	5,08	5,83
<i>Zn</i>	0	0	0	0	0	0	4	1,62	59,5

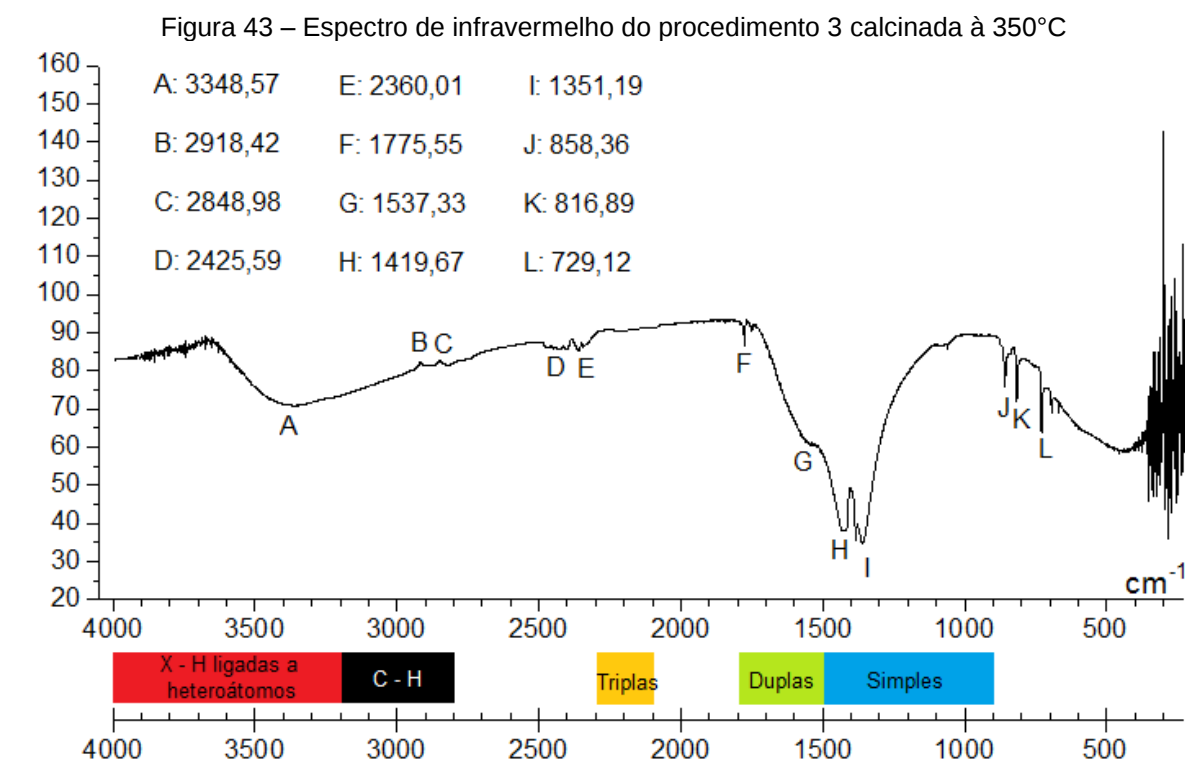
Fonte: A autora.

O erro relativo aceitável para os ensaios físico-químicos é de 20% (133). Conforme é possível observar por meio da Tabela 11 e das figuras 40, 41 e 42, as análises de EDS apresentaram erros relativos abaixo de 16%, indicando, portanto,

valores aceitáveis considerando o tamanho da área de análise. O erro relativo percentual para o Zn da amostra BCZY27-4s está extremamente alto, ou seja, a concentração de 4% em mol caiu para 1,62%, indicando que o ZnO deixou a amostra durante a calcinação a 900°C. Isto é um resultado positivo, pois haverá uma quantidade muito menor de Zn, alterando menos a estrutura o que provavelmente afetará menos nas propriedades elétricas.

5.1.3 Espectroscopia no infravermelho

O espectro no infravermelho do pó calcinado a 350°C preparado pelo procedimento 3 confirma a característica orgânica da amostra. A Figura 43 mostra o resultado da análise por espectroscopia de infravermelho do pó de BCZY27 após a sintetização pelo método de Pechini modificado.



A larga banda apresentada em A refere-se ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação O – H, indicando a presença de um álcool, provavelmente do etilenoglicol e também representa uma ligação N – H, provavelmente do NH₄OH.

As bandas B e C representam ligações O – H de ácidos carboxílicos e de alcanos, provavelmente devido a presença do ácido cítrico ou cadeias de hidrocarbonetos presentes. Em D e E, a presença de pequenos picos pode indicar a influência do ambiente externo no momento de análise, sendo característico de CO₂.

A banda F indica a presença de Haletos de acila que são compostos resultantes da substituição da hidroxila presente no grupo funcional dos ácidos carboxílicos por um elemento halogeneto (F, Cl, Br, I ou At (134)). Neste trabalho o único halogeneto da composição é o cloro proveniente do precursor de Zr (ZrOCl₂.8H₂O). As bandas G e I indicam a presença de NO₂ que é proveniente do NH₄OH adicionado para a dissolução do precursor de bário.

As bandas H, I, J, K e L indicam a presença de haletos de aquila ou de benzeno, sendo a primeira opção provável pela possível presença de cloro na composição.

A Tabela 12 especifica os valores das bandas encontradas no espectro de infravermelho e os coloca em comparação aos valores encontrados na literatura (135) e o seus correspondentes possíveis tipos de vibrações para a amostra analisada.

Tabela 12 – Valores encontrados experimentalmente por espectroscopia no infravermelho para amostra calcinada à 350°C obtida pelo procedimento 3.

(Continua)

Ponto do gráfico	Valor correspondente na literatura	
A: 3348,57 cm⁻¹	O – H álcool: ν, F, 3650 – 3100 cm ⁻¹	Estiramento, forte
	N – H: ν, f-m 3600 – 3200 cm ⁻¹	Estiramento, fraca a média.
	C – H Alcino: νC _{sp} - H, f-m, 3350 – 3250 cm ⁻¹	Estiramento C - H, fraca a média.
B: 2918,42 cm⁻¹	O – H ácido carboxílico: ν, L, 3200 – 2500 cm ⁻¹	Estiramento, largo.
	C – H Alcano: νC _{sp3} -H, f-m, 3000 – 2840 cm ⁻¹	Estiramento C ₃ - H, fraca a média.
C: 2848,98 cm⁻¹	O – H ácido carboxílico: ν, L, 3200 – 2500 cm ⁻¹	Estiramento, largo.
	C – H Alcano: νC _{sp3} -H, f-m, 3000 – 2840 cm ⁻¹	Estiramento C ₃ - H, fraca a média.
D: 2425,59 cm⁻¹	Influência do ambiente externo no momento de análise, sendo característico de CO ₂	
E: 2360,01 cm⁻¹		
F: 1775,55 cm⁻¹	C = O Haleto de acila: ν, F, 1820 – 1760 cm ⁻¹	Estiramento, forte

(Conclusão)

Ponto do gráfico	Valor correspondente na literatura	
G: 1537,33 cm^{-1}	NO ₂ : v, F, 1570 – 1500 e 1380 – 1300 cm^{-1}	Estiramento, forte
H: 1419,67 cm^{-1}	C – X Haletos de Aquila: v, m- F, 1400 – 500	Estiramento, média a forte.
I: 1351,19 cm^{-1}	NO ₂ : v, F, 1570 – 1500 e 1380 – 1300	Estiramento, forte
J: 858,36 cm^{-1}	C – X Haletos de Aquila: v, m-F, 1400 – 500	Estiramento, média a forte.
K: 816,89 cm^{-1}	Benzeno e Derivados $\delta\text{C-H}$ fora do plano DI – 1,4: 860 – 800	Deformação C - H
	C – X Haletos de Aquila: v, m-F, 1400 – 500	Estiramento, média a forte.
L: 729,12 cm^{-1}	Benzeno e Derivados $\delta\text{C-H}$ fora do plano DI – 1,4: 860 – 800	Deformação C - H
	C – X Haletos de Aquila: v, m-F, 1400 – 500	Estiramento, média a forte.
	Benzeno e Derivados $\delta\text{C-H}$ fora do plano Mono-substituído	Deformação C - H.
	C – X Haletos de Aquila: v, m-F, 1400 – 500	Estiramento, média a forte.

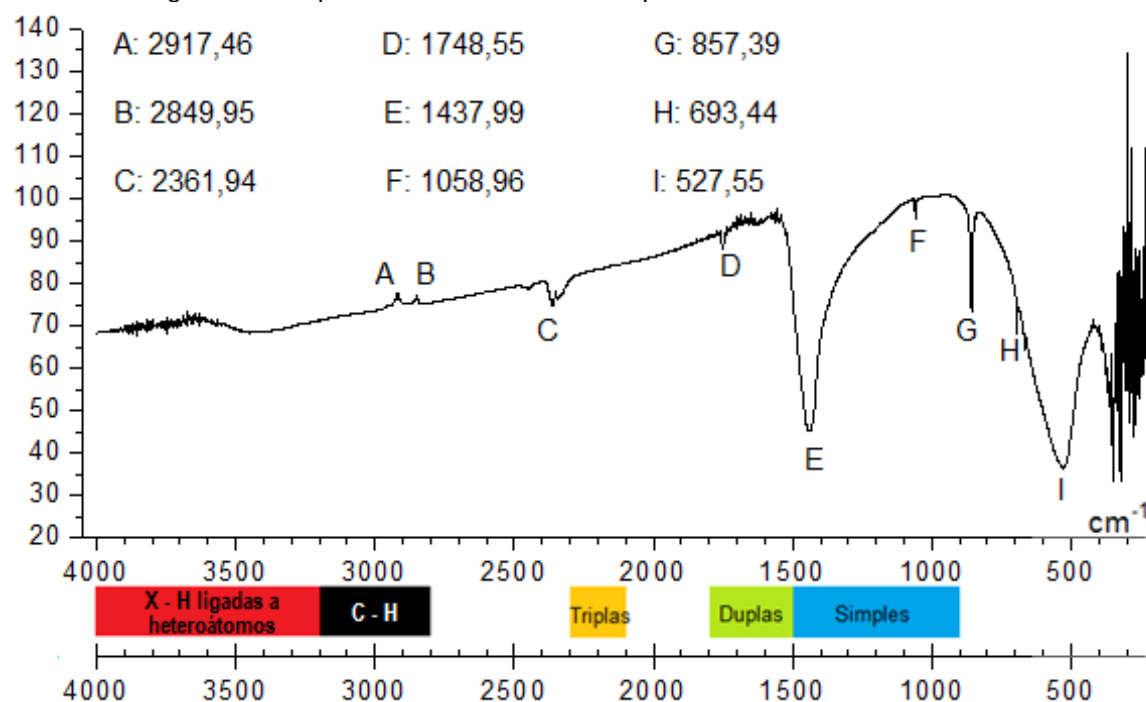
Fonte: LOPES e FASCIO, 2004 (135)

O espectro no infravermelho do pó calcinado a 900°C mostrado na Figura 44, preparado pelo procedimento 3 apresenta alterações significativas devido a eliminação da parte orgânica.

As bandas A e B correspondem à presença de O – H de ácido carboxílico e de um C – H de um alcano, estes valores devem ser resquícios de ácido cítrico e de hidrocarbonetos formados durante o método Pechini. A banda C pode indicar a influência do ambiente externo no momento de análise, sendo característico de CO₂. A banda D indica a presença de dupla ligação C = O, mas como seu pico é muito pequeno, pode ser apenas a influencia do ambiente externo, característico de CO₂.

As bandas E e F indicam a presença de C – X de Haletos de aquila provavelmente proveniente da presença de cloro na composição. A banda F pode indicar também a presença de grupo nitro ou de NO₂ resultante da adição de NH₄OH. As bandas G e H indicam olefinas que são hidrocarbonetos alifáticos, provenientes dos poliésteres obtidos a partir da reação de citratos pelo método Pechini. E as bandas H e I confirmam a presença de Haletos de aquila, resultantes, provavelmente da presença de resquícios de cloro na composição.

Figura 44 – Espectro de infravermelho do procedimento 3 calcinada à 900°C



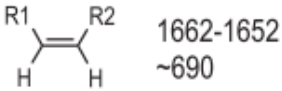
Fonte: A autora.

A Tabela 13 lista os valores das bandas encontradas experimentalmente juntamente com os valores da literatura e seus correspondentes tipos de vibrações para a amostra analisada.

Tabela 13 – Valores encontrados experimentalmente por espectroscopia no infravermelho para amostra calcinada à 900°C obtida pelo procedimento 3

(Continua)

Ponto do gráfico	Valor correspondente na literatura	
A: 2917,46 cm ⁻¹	O – H ácido carboxílico: ν , L, 3200 – 2500 cm ⁻¹	Estiramento, larga
	C – H Alcano: $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$, f-m, 3000 – 2840 cm ⁻¹	Estiramento, C ₃ - H fraca a média.
B: 2849,95 cm ⁻¹	O – H ácido carboxílico: ν , L, 3200 – 2500 cm ⁻¹	Estiramento, larga
	C – H Alcano: $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$, f-m, 3000 – 2840 cm ⁻¹	Estiramento, C ₃ - H fraca a média.
C: 2361,94 cm ⁻¹		
D: 1748,55 cm ⁻¹	C = O: ν , F, 1820 – 1760 cm ⁻¹	Estiramento, forte
E: 1437,99 cm ⁻¹	C – X Haletos de Aquila: ν , m-F, 1400 – 1500 cm ⁻¹	Estiramento, médio a forte.
F: 1058,96 cm ⁻¹	NO ₂ : Grupo nitro ν , F, 1570 – 1500 e 1380 – 1300 cm ⁻¹	Estiramento, forte.
	C – X Haletos de Aquila (ν , m-F, 1400 – 500)	Estiramento, médio a forte.
		(Conclusão)

Ponto do gráfico	Valor correspondente na literatura	
G: 857,39 cm^{-1}	Olefinas: $\delta\text{C-H}$ fora do plano, m, 1000-680 cm^{-1}	Deformação C – H médio
	C – X Haletos de Aquila (v, m-F, 1400 – 500)	Estiramento, médio a forte.
H: 693,44 cm^{-1}	Olefinas: $\delta\text{C-H}$ fora do plano, m, 1000-680 cm^{-1}	Deformação C – H médio
		
	Benzeno e Derivados $\delta\text{C-H}$ fora do plano (DI – 1,3: 810 – 750 e 735 – 680)	Deformação C – H
F: 1058,96 cm^{-1}	C – X Haletos de Aquila (v, m-F, 1400 – 500)	Estiramento, médio a forte.
	NO ₂ : Grupo nitro v, F, 1570 – 1500 e 1380 – 1300 cm^{-1}	Estiramento, forte.
	C – X Haletos de Aquila (v, m-F, 1400 – 500)	Estiramento, médio a forte.
G: 857,39 cm^{-1}	Olefinas: $\delta\text{C-H}$ fora do plano, m, 1000-680 cm^{-1}	Deformação C – H médio
	C – X Haletos de Aquila (v, m-F, 1400 – 500)	Estiramento, médio a forte.
I: 527,55 cm^{-1}	C – X Haletos de Aquila (v, m-F, 1400 – 500)	Estiramento, médio a forte.

Fonte: LOPES e FASCIO, 2004 (135)

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

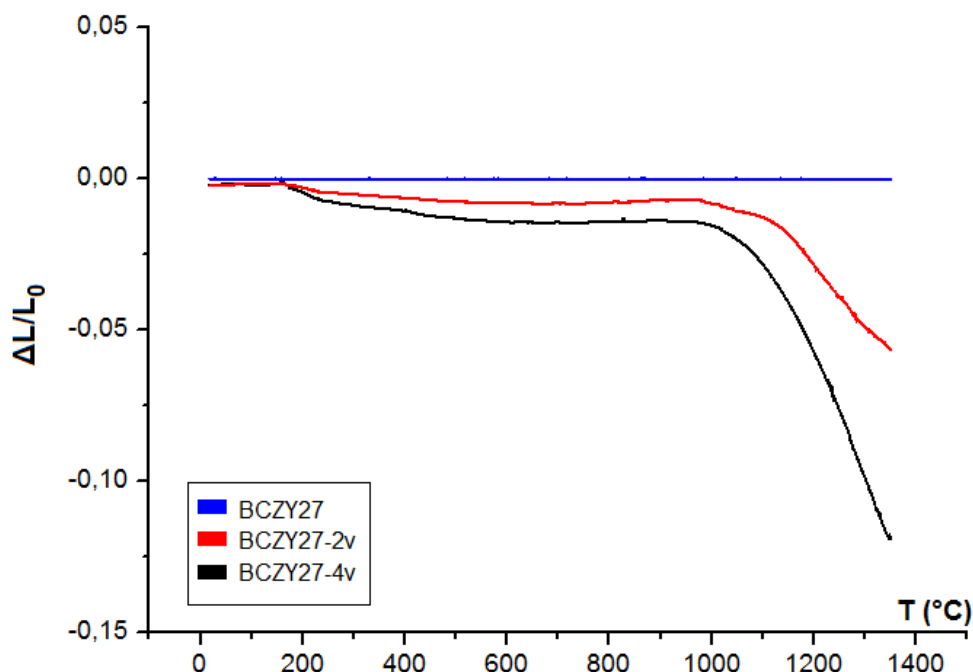
5.2.1 Análise-Termomecânica (TMA)

A Figura 45 mostra os resultados relativos da retração linear para as amostras sintetizadas pelo procedimento 3 de BCZY27, BCZY27-2v e BCZY27-4v com taxa de aquecimento de 10°C/min até 1350°C.

Observa-se que a retração linear para a composição BCZY27 inicia-se a aproximadamente 1300°C, e sua retração total é quase imperceptível a partir da Figura 45. Para a composição BCZY27-2v, a retração total é de aproximadamente 5% e se inicia a aproximadamente 1150°C, atingindo na temperatura final pouco mais da metade da retração obtida pelo BCZY27-4v. A composição dopada com 4% em mol de Zn iniciou sua retração linear a partir 1050°C e atingiu uma retração total de aproximadamente 12%. Esses resultados mostram claramente o efeito da adição do ZnO como aditivo de sinterização. A adição desse dopante permite que a temperatura de sinterização seja diminuída em quase 300°C, o que possibilita uma densificação apropriada para aplicação elétrica do material. Esses resultados

auxiliaram na escolha da temperatura de sinterização e na quantidade de dopante dos compostos de BCZY27.

Figura 45 – Curvas de TMA do BCZY27, BCZY27-2v e BCZY27-4v



Fonte: A autora.

5.2.2 Densidade Aparente e Porosidade Aparente

As amostras de BCZY27 sinterizadas a 1600°C por 12 horas apresentaram uma porosidade aparente em torno de 22,46% e uma densidade de 4,70 g/cm³, mesmo após os pós sintetizados terem sido submetidos a moagem e desaglomeração. Como os materiais para serem utilizados como eletrólitos necessitam ter baixa porosidade (abaixo de 5%) e alta densidade foi necessário o uso de aditivos de sinterização. As curvas de retração linear versus temperatura, apresentadas na Figura 45 mostram que a densificação após a sinterização desses pós é bastante baixa e que a adição de ZnO efetivamente auxilia no processo de sinterização.

A Tabela 14 apresenta os valores de porosidade aparente e densidade aparente de amostras puras sinterizadas a 1600°C e a 1300°C e amostras sinterizadas após a adição de 2% e 4% em mol no composto BCZY27, sinterizados a 1300°C e 1400°C.

Tabela 14 – Densidade Aparente e Porosidade Aparente das composições BCZY27 dopadas com 2 e 4% em mol de BCZY27

Amostra	Procedimento	Temperatura de sinterização	Tempo de sinterização	PA(%)	DA(g/cm ³)
BCZY sem moagem	1	1600°C	4 h	41,7	3,43
BCZY sem moagem	3	1600°C	4 h	41,8	3,45
BCZY-v	3	1600°C	4 h	30,54	4,66
BCZY-4v	3	1400°C	4 h	3,58	5,79
BCZY-4s	3	1400°C	4 h	1,29	5,81
BCZY-v	3	1300°C	4 h	46,77	3,21
BCZY-2v	3	1300°C	4 h	34,68	3,99
BCZY-4v	3	1300°C	4 h	5,24	5,56
BCZY-4s	3	1300°C	4 h	4,51	5,70

Fonte: A autora.

Observa-se que as amostras sem moagem, mesmo sinterizadas em altas temperaturas, apresentaram entre 40% e 42% de porosidade aparente. As amostras do moinho vibratório sinterizadas a 1600°C reduziram o valor de porosidade para aproximadamente 30%, todas sem adição de dopantes.

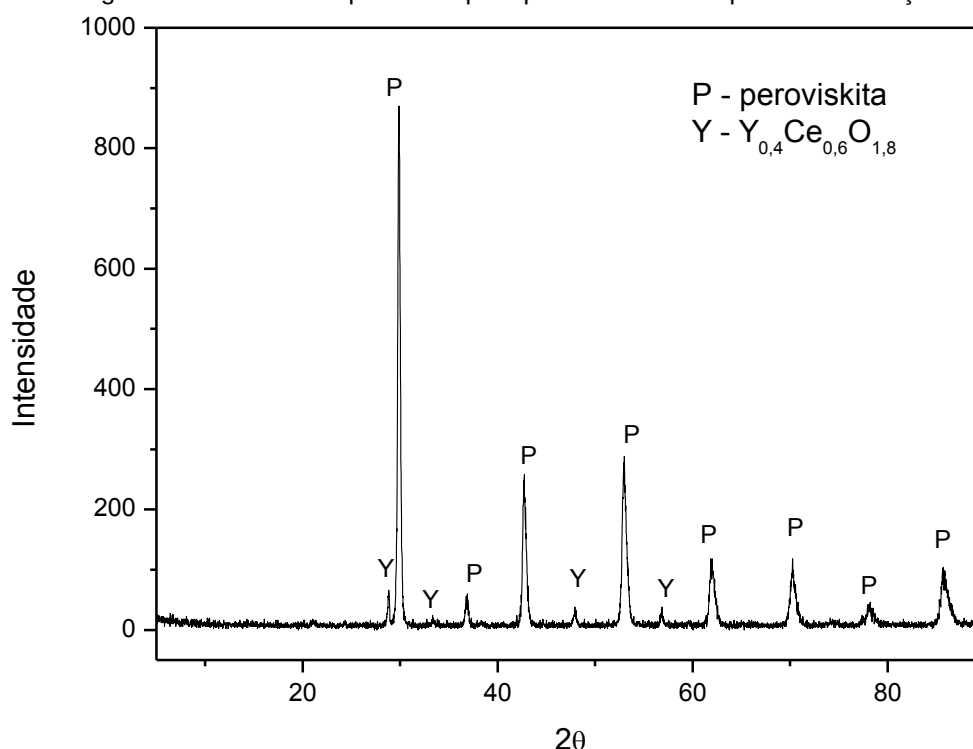
As amostras moídas em moinho vibratório, sinterizadas a 1300°C, com adição de 2% em mol de ZnO ainda apresentaram uma alta porosidade aparente, de 34,68%, enquanto que, com a adição de 4% em mol de ZnO, foi possível alcançar uma porosidade aparente bem menor, em torno de 5,20% para os pós moídos em moinho vibratório e 4,51% para os pós moídos em moinho SPEX. Essas porosidades, alcançadas na temperatura de sinterização de 1300°C, já são adequadas para a produção de eletrólitos, porém, como será mostrado na seção 5.2.3, foram formadas outras fases secundárias juntamente com a fase BCZY, as quais alteram as propriedades elétricas do material.

Dessa forma, as amostras foram sinterizadas numa temperatura mais alta, de 1400°C. Os resultados de porosidade aparentes dessas amostras, sinterizadas a 1400°C, ficaram mais baixos, em torno de 1,29% para os pós moídos em moinho Spex e 3,58% para os pós moídos em moinho vibratório, ou seja, tanto a moagem quanto o aditivo foram eficientes no aumento da densidade do material após a sinterização.

5.2.3 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 46 apresenta o difratograma de raios X do pó obtido pelo procedimento 1 após a sinterização a 1600°C por 4 horas. Observa-se que a fase formada é a da perovskita BCZY, e que ainda é possível observar-se uma segunda fase de $\text{Y}_{0,4}\text{Ce}_{0,6}\text{O}_{1,8}$.

Figura 46 – Difratograma de raios X do pó obtido pelo procedimento 1 após a sinterização a 1600°C.

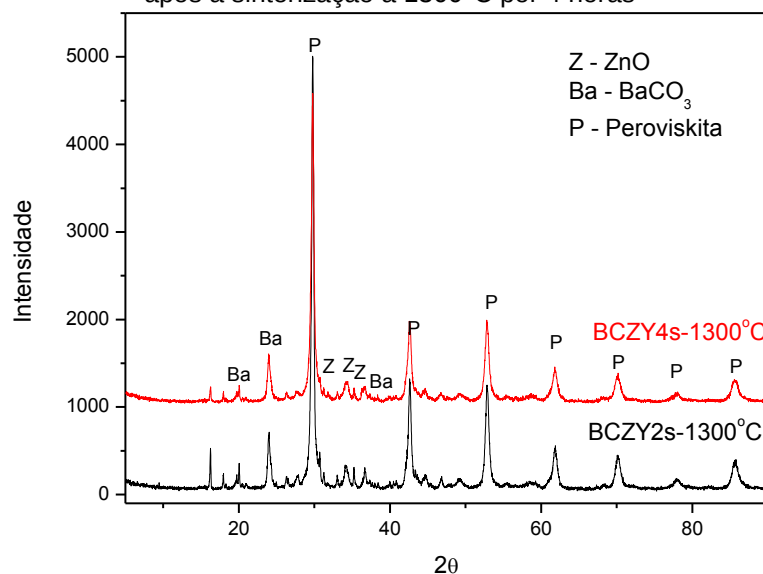


Fonte: A autora.

A Figura 47 mostra os DRXs dos pós de BCZY27-2v e BCZY27-4v, obtidos após a sinterização a 1300°C por 4 horas. A partir dessas figuras é possível observar que, além da fase da perovskita, após a sinterização a 1300°C estão presentes outras fases, como o BaCO_3 e o ZnO , que foi adicionado como aditivo de sinterização.

Apesar da composição BCZY27-4s ter atingido uma baixa porosidade (tabela 14) na temperatura de sinterização de 1300°C, a presença de outras fases presentes pode afetar a condutividade elétrica do material, assim com o intuito de obter uma única fase, a composição BCZY27-4s foi sinterizada a 1400°C.

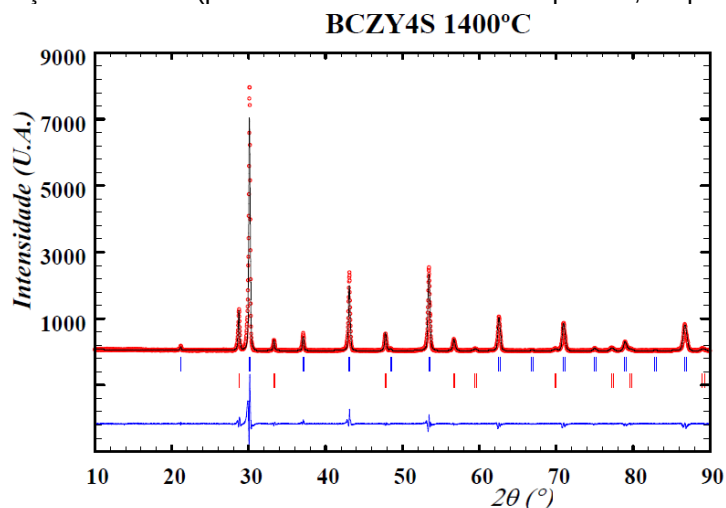
Figura 47 – Difratoograma de raios X de BCZY27-2v e do BCZY27-4v após a sinterização a 1300°C por 4 horas



Fonte: A autora.

A figura 48 apresenta o difratograma da composição BCZY27-4s sinterizada a 1400°C. Pela figura 48, observa-se um difratograma similar ao apresentado na Figura 46, da amostra BCZY27, sinterizada a 1600°C, sem adição do dopante ZnO. Nesse difratograma é possível observar picos referentes à fase peroviskita $\text{BaCe}_{0,17}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-d}$ e pequenos picos referentes a fase $\text{Y}_{0,424}\text{Ce}_{0,566}\text{O}_{1,81}$. A análise desse difratograma foi feita utilizando o refinamento de Rietveld (FullProf). A amostra BCZ27-4v, sinterizada a 1400°C, apresentou um difratograma semelhante ao apresentado na Figura 48.

Figura 48 – Difratoograma de raios X de BCZY27-4v obtido pelo procedimento 3 após a sinterização a 1400°C (parâmetros de refinamento Rp: 12.7; Rwp: 17.2; χ^2 : 3.56).



Fonte: A autora.

Conforme o resultado da análise, a amostra apresentou a mesma fase perovskita obtida após a calcinação a 1100°C pelo procedimento 1 (Ba_2YZrO_6) e mais uma fase de $\text{Y}_{0,424}\text{Ce}_{0,566}\text{O}_{1,81}$ que também é uma estrutura cúbica do tipo fluorita, como a perovskita (136). A fase $\text{Y}_{0,424}\text{Ce}_{0,566}\text{O}_{1,81}$ foi formada, provavelmente, devido a formação da fase cristalina rica em bário que segregou uma fração dos elementos Ce, Y e Zr, surgindo uma fase muito parecida com a desejada. Estes cristais podem ser observados pelo MEV das amostras que será apresentado a seguir, no item 5.2.4 desta dissertação.

Pode-se observar que o zinco, inicialmente adicionado em uma concentração de 2% e 4 % em mol, aparece nas análises de DRX, quando estas foram sinterizadas a 1300°C. Na temperatura de 1400°C, os picos referentes ao ZnO não são mais observados, indicando que ele pode ter sido removido durante a sinterização nestas condições de queima ou entrada na estrutura perovskita de forma que não pudesse ser identificado.

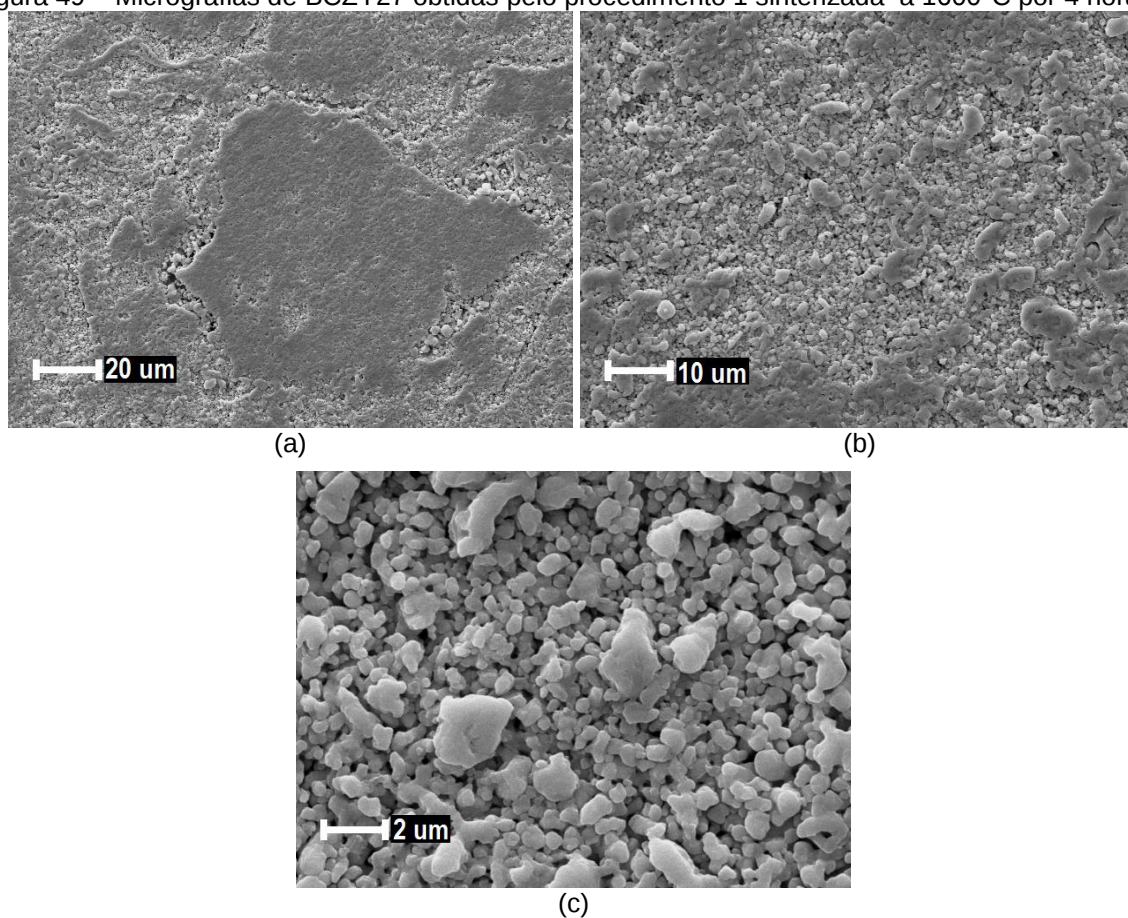
5.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Como foi dito no item 3.4.1.1, as características principais de um eletrólito sólido para aplicação em SOFCs é que sua microestrutura deve ser homogênea e possuir alta densidade (acima de 95%) para evitar a mistura dos gases combustível e de oxidante durante a operação da célula (29).

A Figura 49 mostra as microestruturas obtidas para as amostras sintetizadas pelo procedimento 1 e sinterizadas a 1600°C por 4 horas. A alta temperatura de sinterização foi utilizada na tentativa de promover a densificação do material puro, sem alterações no processo e/ou na composição química inicial.

De uma maneira geral, é possível perceber que as microestruturas formadas mostram algumas regiões relativamente densas e outras com alta quantidade de porosidade. Isto indica que o processamento para obtenção do pó juntamente com os parâmetros de sinterização, como tempo, temperatura, composição e ausência de moagem, foram insuficientes para promover a densificação necessária do eletrólito, além de gerar uma microestrutura heterogênea.

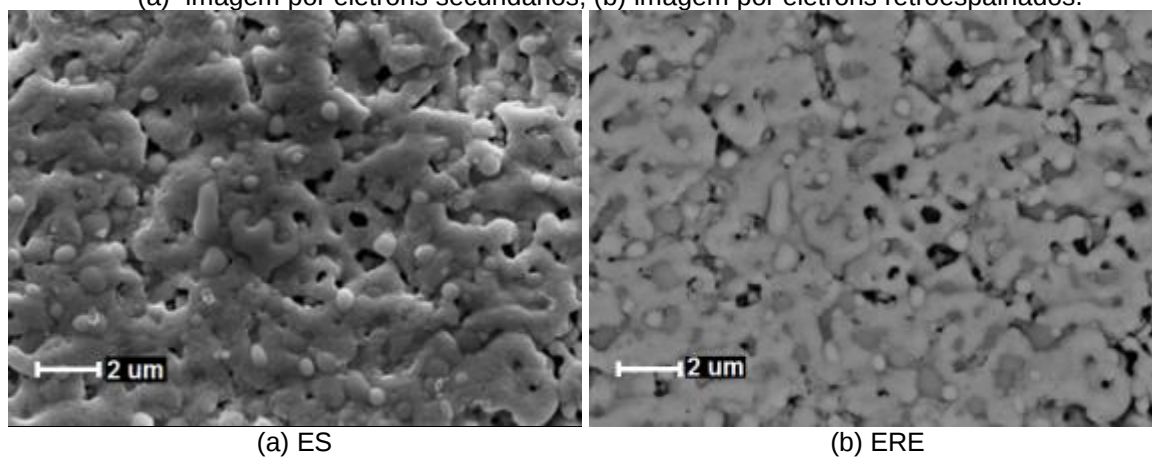
Figura 49 – Micrografias de BCZY27 obtidas pelo procedimento 1 sinterizada à 1600°C por 4 horas.



Fonte: A autora.

A Figura 50 mostra as imagens da pastilha de BCZY27 obtida pelo procedimento 1 feita por meio de: (a) elétrons secundários (ES) e (b) por elétrons retroespalhados (ERE).

Figura 50 – Micrografias da amostra obtida pelo procedimento 1 sinterizada à 1600°C por 4 horas: (a) imagem por elétrons secundários; (b) imagem por elétrons retroespalhados.



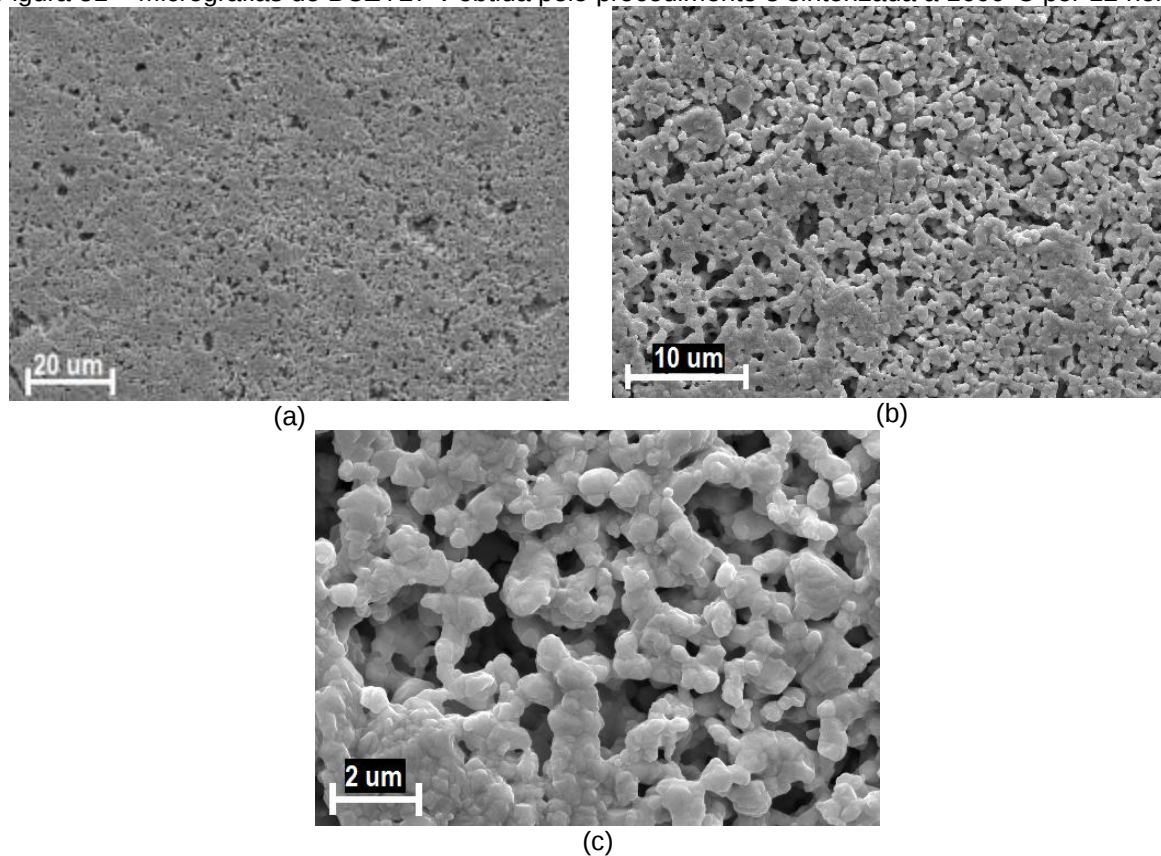
Fonte: A autora.

As imagens por ES são resultados da variação do número de elétrons emitidos da amostra e que atingem o detector, mostrando imagens de topografia da amostra. O sinal de ERE resulta de um mecanismo de contraste de composição, onde o coeficiente de emissão dos ERE está diretamente relacionado com o número atômico. Regiões com cores diferentes mostram que há composições diferentes no material. Nesse caso podem ser observadas duas fases, como observado na difração de raios X. As partes escuras são poros.

A partir de agora serão apresentadas as imagens das amostras obtidas pelo procedimento 3, sendo elas: BCZY27-v e BCZY27-s sinterizadas a 1600°C; BCZY27-4v e BCZY27-4s sinterizadas a 1400°C e, finalmente, BCZY27, BCZY27-2v e BCZY27-4v sinterizadas a 1300°C.

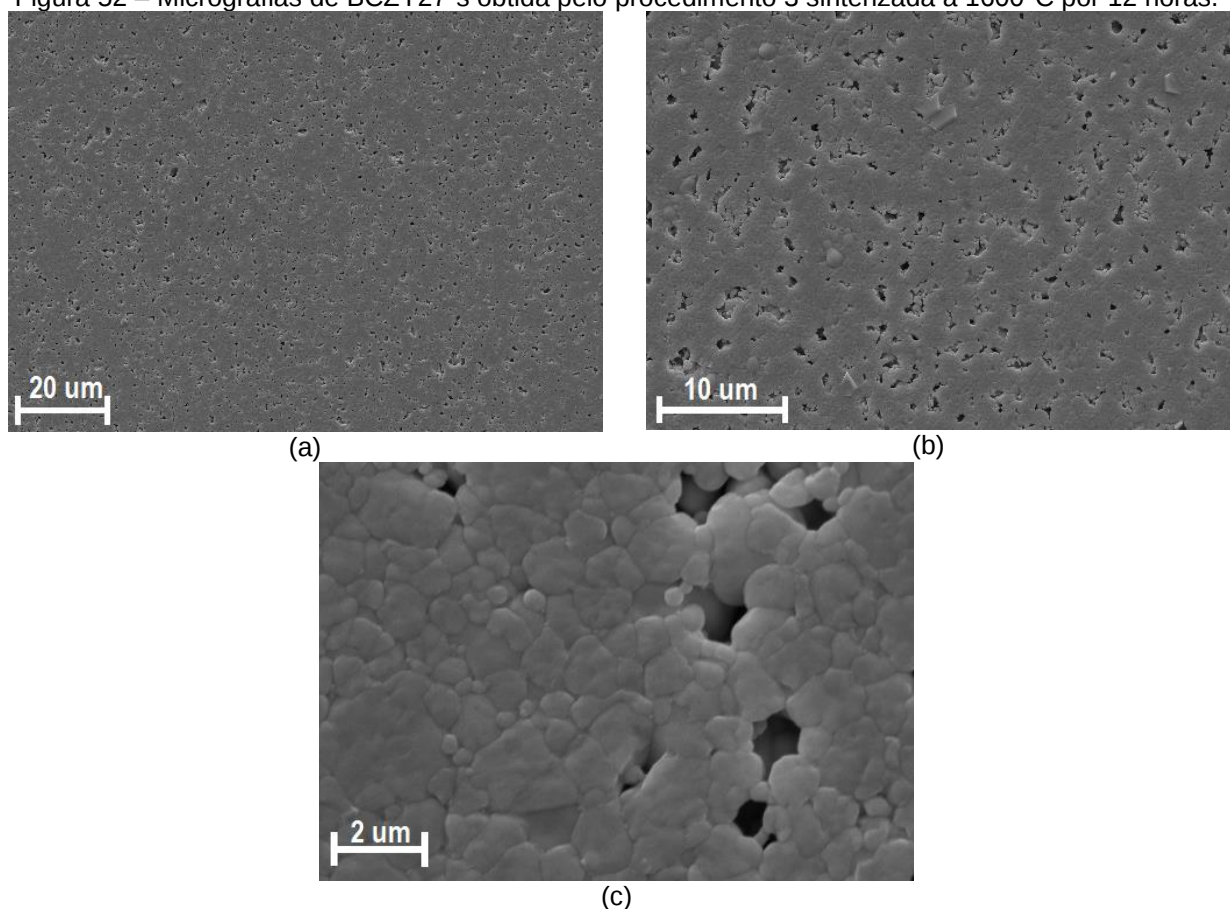
As micrografias, com diferentes aumentos, das amostras de BCZY27-v e BCZY27-s sinterizadas a 1600°C por 12 horas são apresentadas nas Figuras 51 e 52, respectivamente. Essas amostras foram sinterizadas por 12 horas com a intenção de obter uma porosidade aparente inferior a 5%.

Figura 51 – Micrografias de BCZY27-v obtida pelo procedimento 3 sinterizada à 1600°C por 12 horas.



Fonte: A autora.

Figura 52 – Micrografias de BCZY27-s obtida pelo procedimento 3 sinterizada à 1600°C por 12 horas.

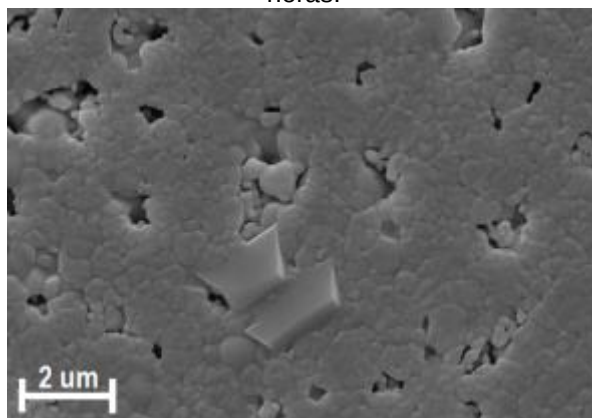


Fonte: A autora.

Observa-se pelas micrografias da Figura 51 uma alta porosidade, distribuída homogeneamente por toda a amostra, mesmo após o pó ter sido submetido a moagem em moinho vibratório por 6 horas.

Na Figura 52, as micrografias das amostras de BCZY27-s, ou seja, do BCZY27 puro após moagem em moinho de alta energia por uma hora também apresentam uma microestrutura porosa, porém com poros menores que as amostras sinterizadas a partir dos pós moídos em moinho vibratório (Figura 53). Isso indica que a moagem em moinho Spex foi mais eficiente, apesar de ainda apresentar uma quantidade indesejável de poros. A porosidade aparente dessa amostra ficou em torno de 20%, muito acima do valor ideal para a realização da espectroscopia de impedância, que é abaixo de 5%. Essa composição também apresentou pequenos cristais bem distribuídos pela microestrutura, conforme é possível observar na Figura 53. Esses cristais provavelmente são da segunda fase encontrada na DRX dessa amostra, apresentada na figura 46.

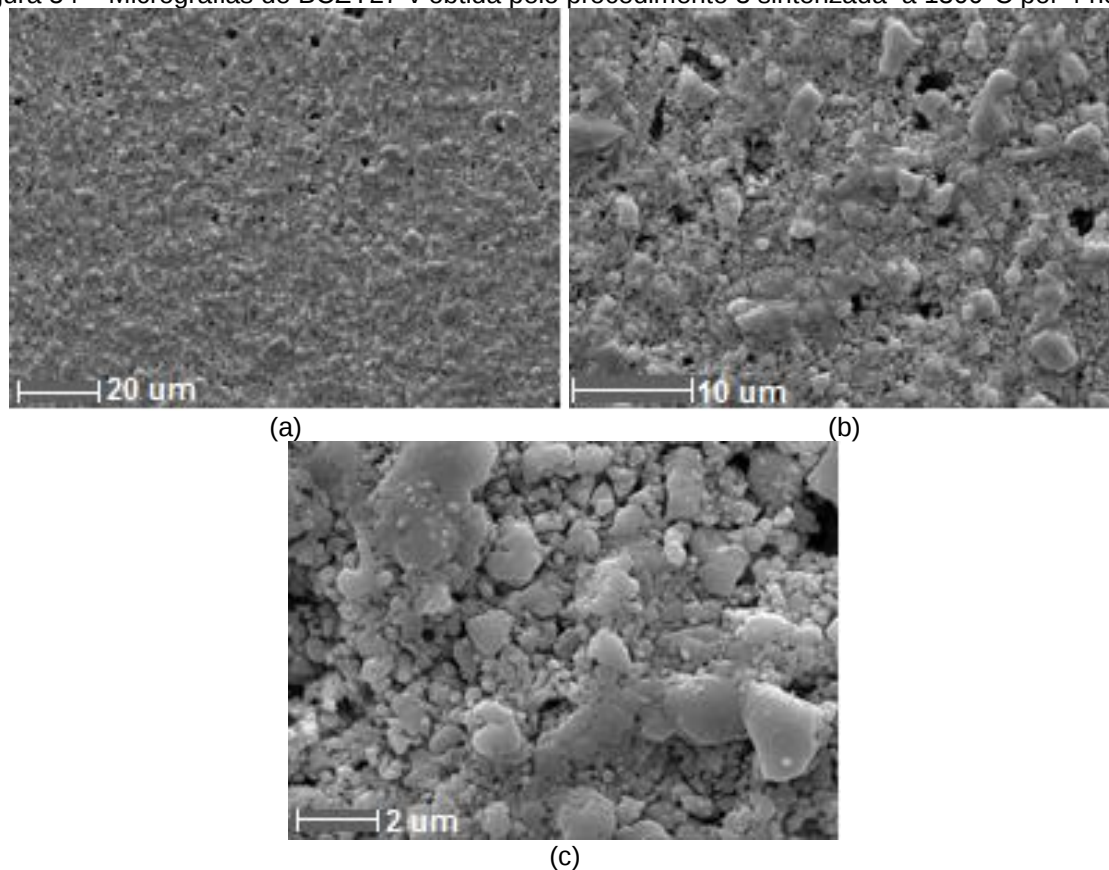
Figura 53 – Cristal presente BCZY27-s obtido pelo procedimento 3 sinterizada à 1600°C por 12 horas.



Fonte: A autora.

A Figura 54 mostra as micrografias do BCZY27 obtido pelo procedimento 3 sem adição de auxiliar de densificação e sinterizado a 1300°C por 4 horas.

Figura 54 – Micrografias de BCZY27-v obtida pelo procedimento 3 sinterizada à 1300°C por 4 horas.



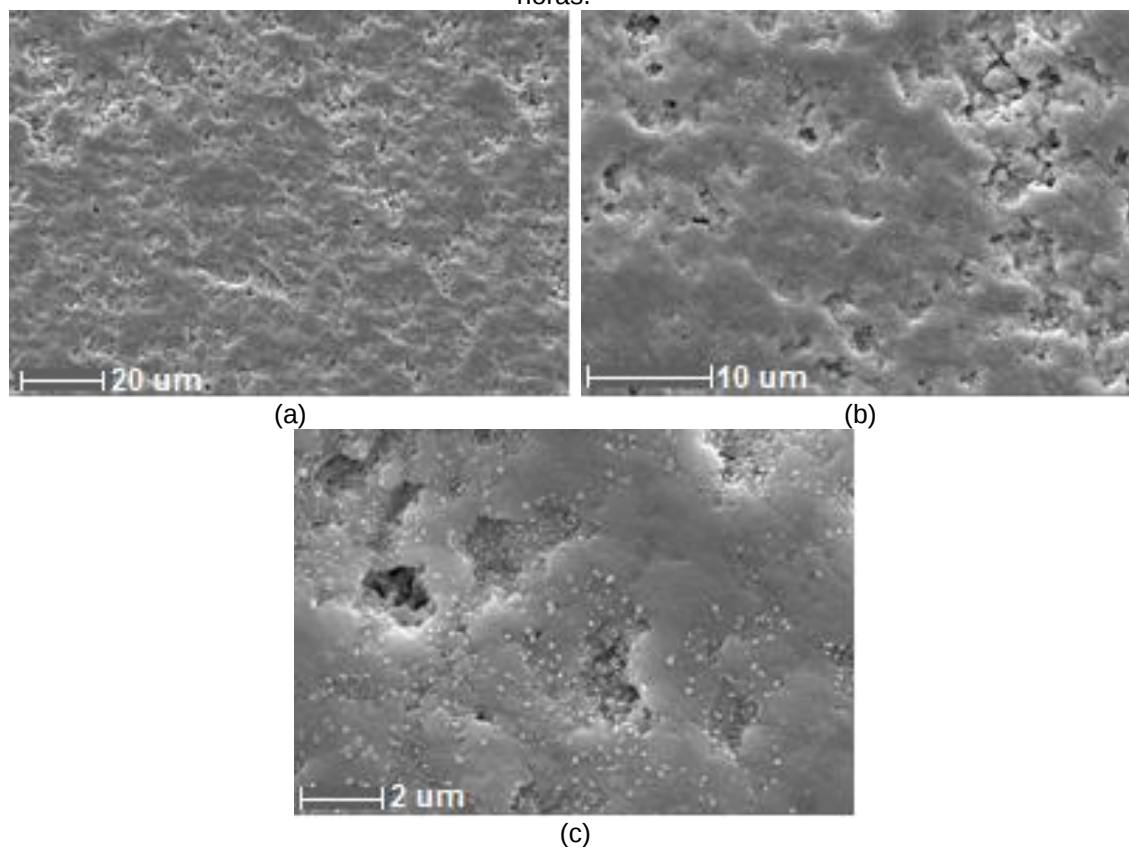
Fonte: A autora.

As imagens mostram uma estrutura homogênea, porém contendo grande quantidade de poros, ou seja, não houve densificação do material puro, conforme já

era esperado pelos resultados da análise térmica e das micrografias da composição sinterizada à 1600°C, mostradas nas micrografias das Figura 51 e Figura 52.

As Figura 55 e Figura 56 mostram as micrografias das amostras de BCZY27-2v e BCZY27-4v, respectivamente.

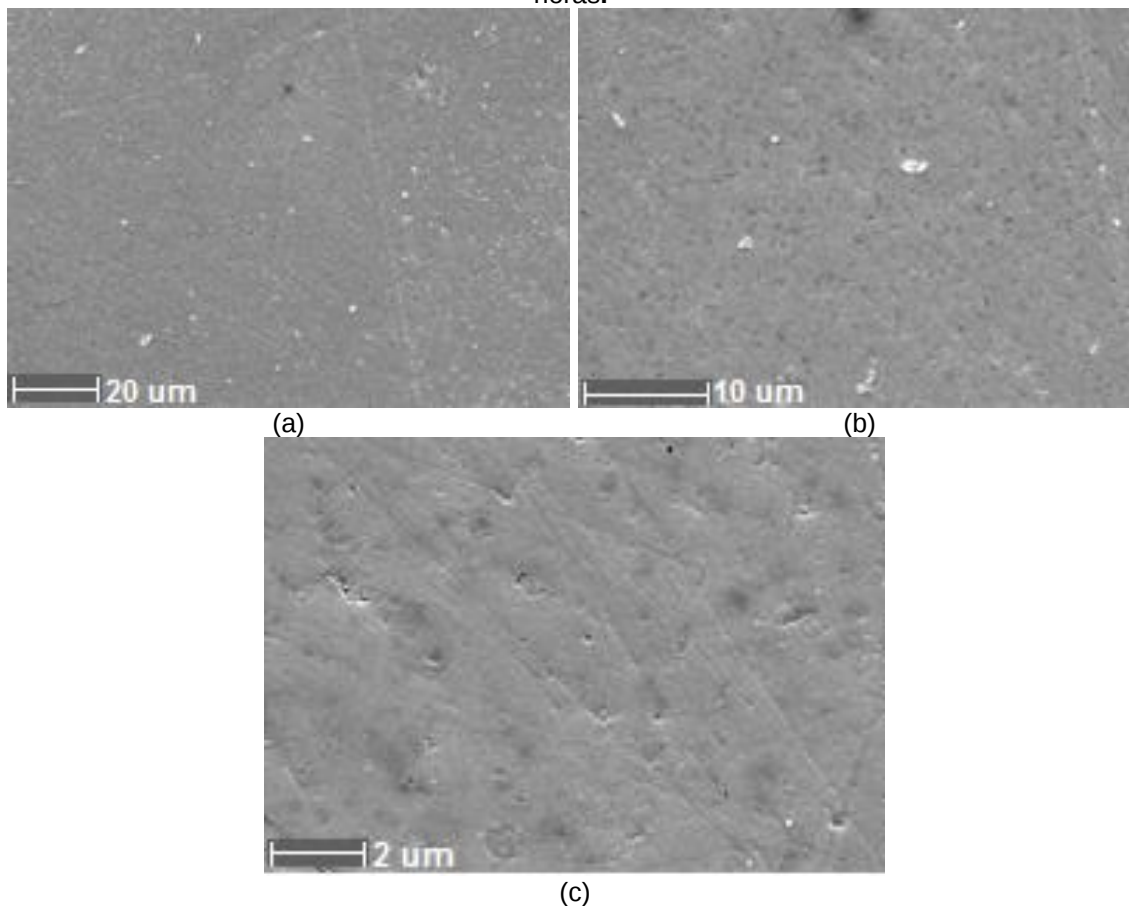
Figura 55 – Micrografias de BCZY27-2v obtida pelo procedimento 3 sinterizada à 1300°C por 4 horas.



Conforme é possível observar, a microestrutura de BCZY27-2v apresentam uma microestrutura homogênea, porém com uma quantidade considerável de porosidade, o que não é observado nas micrografias de BCZY-4v. Como pode ser observado na Tabela 14, que apresenta dos dados de densidade aparente e de porosidade aparente, a adição de 2% em mol de ZnO auxiliou o processo de sinterização, aumentando a densificação, porém não foi suficiente para que o material apresentasse porosidade aparente inferior a 5% que é o valor indicado para fazer medidas de espectroscopia de impedância.

Com a adição de 4% em mol de ZnO, a densificação foi visivelmente mais elevada, mostrando que essa porcentagem de auxiliar de densificação foi eficiente para atingir o valor de porosidade desejado de aproximadamente 6%.

Figura 56 – Micrografias de BCZY27-4v obtida pelo procedimento 3 sinterizada à 1300°C por 4 horas.



Fonte: A autora.

As micrografias mostradas nas Figuras 57 e 58 mostram as superfícies das amostras de BCZY27-4v e BCZY27-4s, respectivamente, ambas sinterizadas a 1400°C por 4 horas. O que se observa nessas micrografias, é que nas Figuras 59 (c) e 60 (c) há a presença de uma segunda fase bem distribuída e situada nos contornos de grãos. Deduz-se pelo formato esférico, que esta fase tenha sido formada durante o ataque térmico para realização do MEV, sendo resultado de uma fase líquida que fundiu e resfriou entre os grãos.

As micrografias mostradas nas figuras 59 e 60 apresentam-se semelhantes, homogêneas e com baixa porosidade. É possível observar nessas figuras cristais semelhantes aos observados nas amostras sinterizadas a 1600°C. Tais cristais

provavelmente são de $\text{Y}_{0,424}\text{Ce}_{0,566}\text{O}_{1,81}$, detectados anteriormente pela difração de raios X (figura 46). Pelas micrografias das figuras 57(c) e 58(c) é possível observar também a presença de uma segunda fase situada nos contornos de grãos. Pela EDS não foi possível detectar uma diferença de composição entre essa fase e a fase BCZY.

Vários pesquisadores afirmam que o ZnO auxilia a densificação pela formação de uma fase líquida, oriunda do eutético BaO.ZnO, a qual se concentra nos contornos de grão. Dessa forma, essa fase encontrada nos contornos de grãos das amostras pode ser atribuída a fase líquida formada, a qual pode ter sido exsudada dentre os contornos de grãos durante o tratamento térmico feito para revelar a microestrutura do material.

Figura 57 – Micrografias de BCZY27-4v obtido pelo procedimento 3 sinterizada à 1400°C por 4 horas.

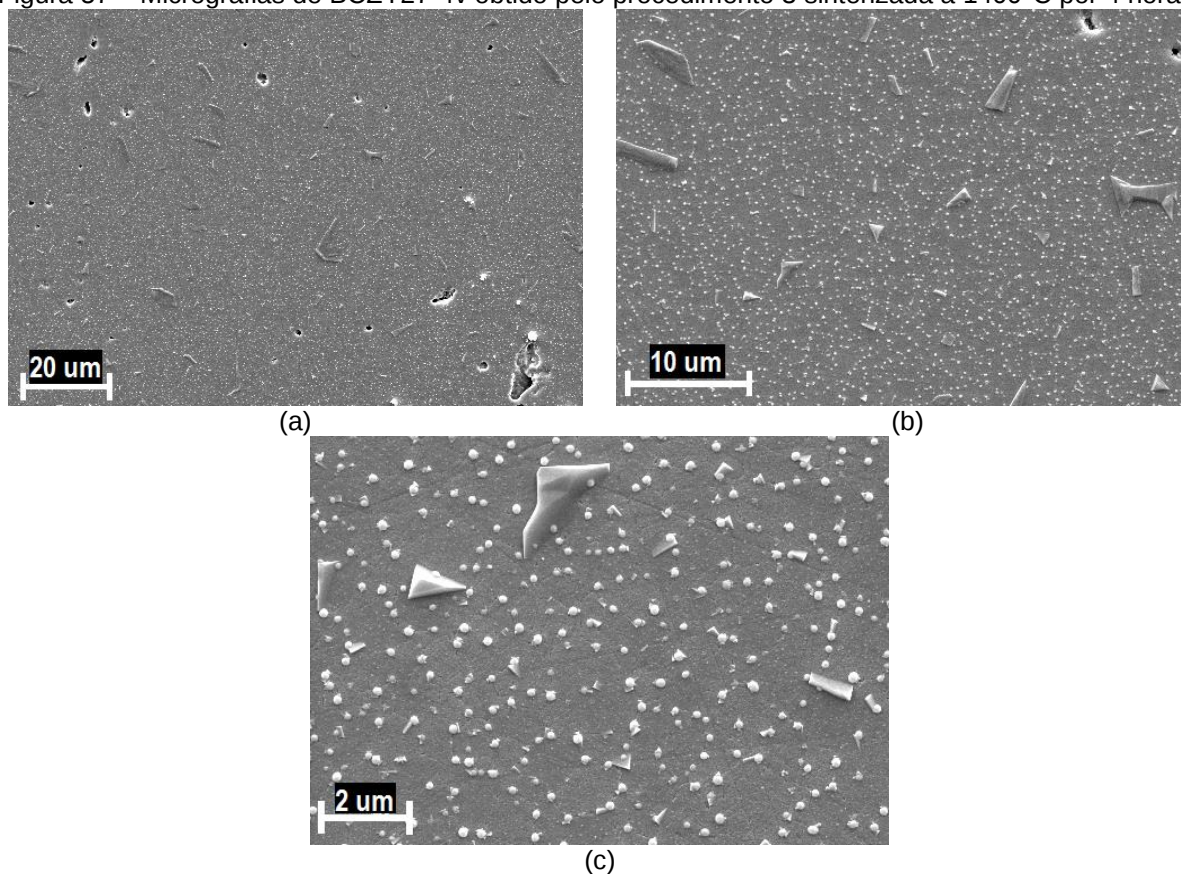
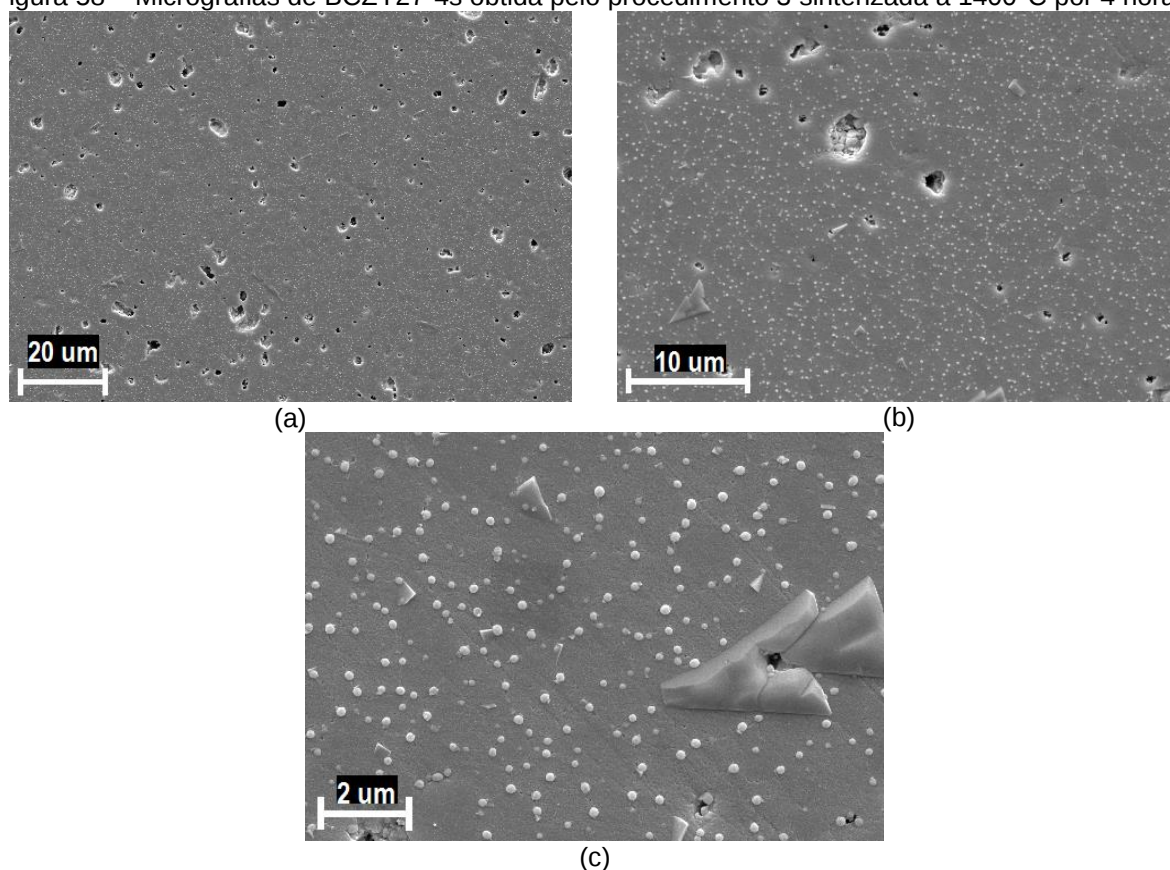


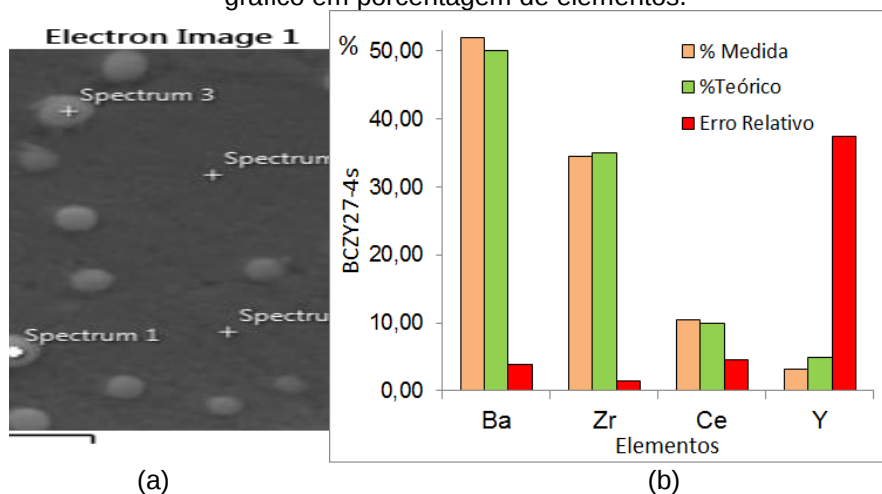
Figura 58 – Micrografias de BCZY27-4s obtida pelo procedimento 3 sinterizada à 1400°C por 4 horas.



Fonte: A autora.

A Figura 59 (a) e (b) mostra a micrografia da área analisada e o respectivo gráfico de elementos presentes (bário, cério, zircônio e ítrio) em comparação com o valor teórico calculado para a produção da perovskita BCZY27-4s obtida pelo procedimento 3 e sinterizadas à 1400°C por 4 horas.

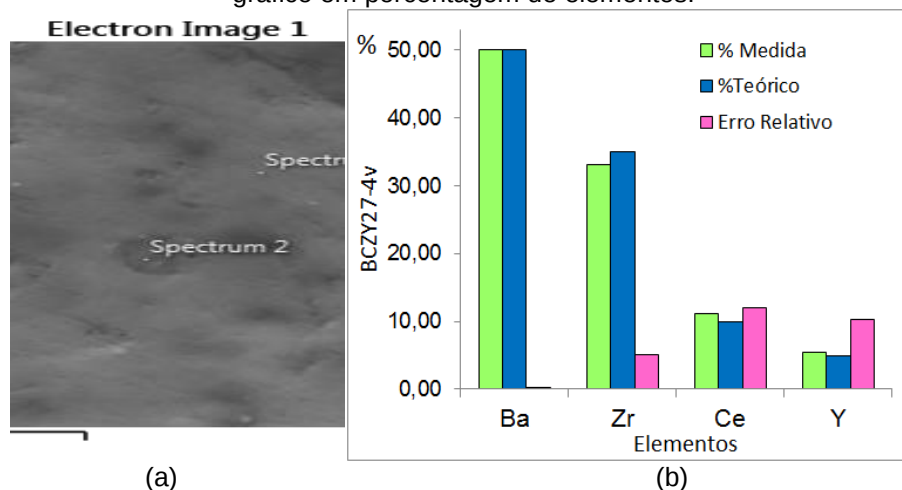
Figura 59 – Resultados de EDS dos pós de BCZY27-4s sinterizado a 1400°C: (a) área analisada e (b) gráfico em porcentagem de elementos.



Fonte: A autora.

A Figura 60 (a) e (b) mostra a micrografia da área analisada e o respectivo gráfico de elementos presentes (bário, cério, zircônio e ítrio) em comparação com o valor teórico calculado para a produção da perovskita BCZY27-4v obtida pelo procedimento 3 e sinterizadas à 1400°C por 4 horas.

Figura 60 – Resultados de EDS dos pós de BCZY27-4s sinterizado a 1400°C: (a) área analisada e (b) gráfico em porcentagem de elementos.



Fonte: A autora.

Apesar das amostras conterem 4% em mol de ZnO, este não apareceu na análise por EDS, indicando que foi eliminado, possivelmente, durante a sinterização. A Tabela 15 mostra os valores obtidos pela análise em comparação com os valores teóricos e o erro relativo percentual.

Tabela 15 – Erros relativos percentuais entre as composições teóricas e medidas para as amostras de BCZY27-4v; (b) BCZY27-4s sinterizadas a 1400°C

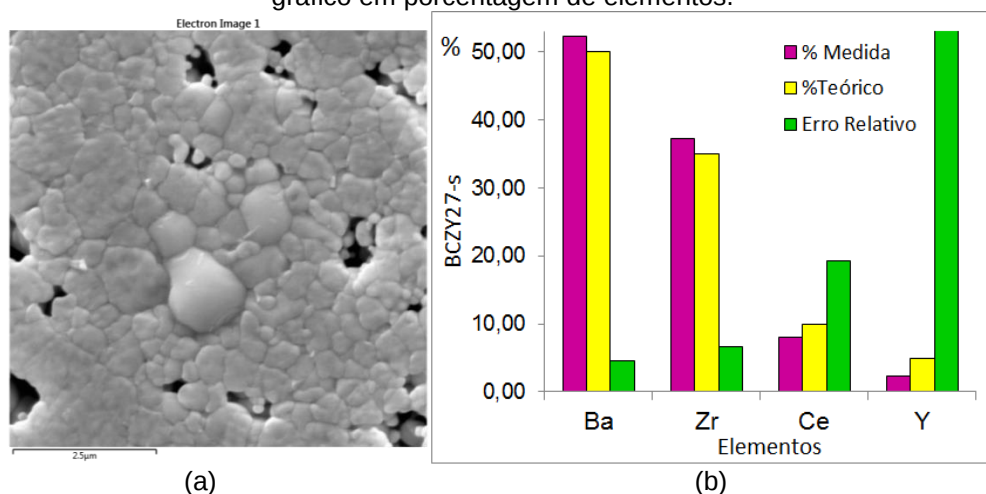
	BCZY27-4v			BCZY27-4s		
<i>Elemento</i>	Teórico (%)	Medido (%)	Erro Relativo (%)	Teórico (%)	Medido (%)	Erro Relativo (%)
<i>Ba</i>	50	50,10	0,201	50	51,95	3,898
<i>Zr</i>	35	33,19	5,159	35	34,47	1,518
<i>Ce</i>	10	11,19	11,942	10	10,45	4,500
<i>Y</i>	5	5,51	10,216	5	3,13	37,355
<i>Zn</i>	0	0	0	0	0	0

Fonte: A autora.

De acordo com as análises, pode-se observar que o Zn foi removido da amostra. A quantidade de oxigênio foi sempre menor do que a esperada devido a

presença de vacâncias, geradas propositalmente para induzir a condutividade. A Figura 61 (a) e (b) mostram a microscopia da área analisada e o respectivo gráfico de elementos presentes (bário, cério, zircônio e ítrio) em comparação com o valor teórico calculado para a produção da perovskita BCZY27-s obtida pelo procedimento 3 e sinterizadas à 1600°C por 4 horas.

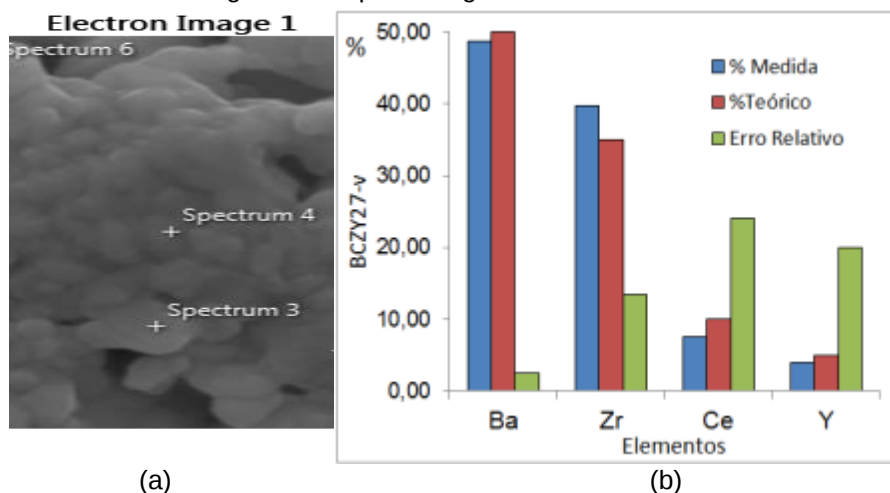
Figura 61 – Resultados de EDS dos pós de BCZY27-s sinterizado a 1600°C: (a) área analisada e (b) gráfico em porcentagem de elementos.



Fonte: A autora.

A Figura 62 (a) e (b) mostram a micrografia da área analisada e o respectivo gráfico de elementos presentes (bário, cério, zircônio e ítrio) em comparação com o valor teórico calculado para a produção da perovskita BCZY27-v obtida pelo procedimento 3 e sinterizadas à 1600°C por 4 horas.

Figura 62 – Resultados de EDS dos pós de BCZY27-v sinterizado a 1600°C: (a) área analisada e (b) gráfico em porcentagem de elementos.



Fonte: A autora.

A Tabela 16 mostra os valores obtidos pela análise em comparação com os valores teóricos e o erro relativo percentual.

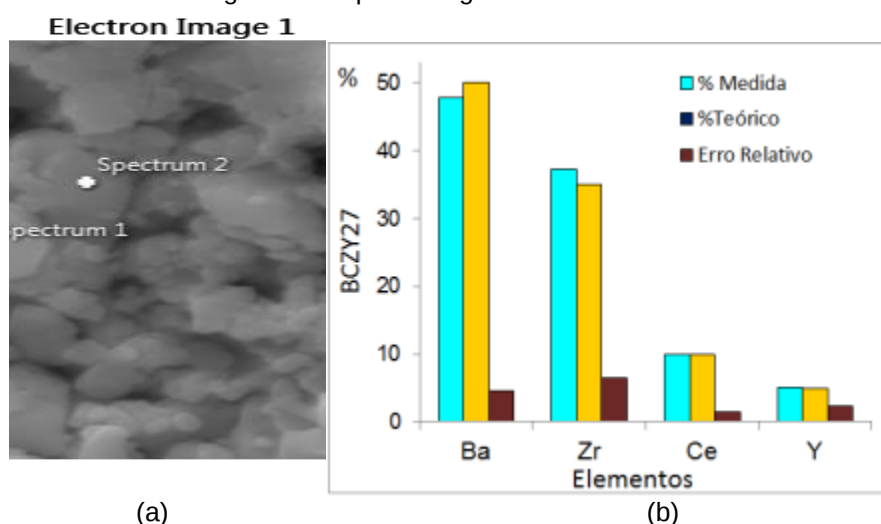
Tabela 16 – Erros relativos percentuais entre as composições teóricas e medidas para as amostras de (a) BCZY27-v e (b) BCZY27-s sinterizadas a 1600°C

<i>Elemento</i>	BCZY27-v			BCZY27-s		
	Teórico (%)	Medido (%)	Erro Relativo (%)	Teórico (%)	Medido (%)	Erro Relativo (%)
<i>Ba</i>	48,72	50	2,562	52,30	50	4,599
<i>Zr</i>	39,69	35	13,390	37,34	35	6,681
<i>Ce</i>	7,60	10	24,028	8,08	10	19,230
<i>Y</i>	4,00	5	20,053	2,29	5	54,297
<i>Zn</i>	0	0	0	0	0	0

Fonte: A autora.

A Figura 63 (a) e (b) mostra a micrografia da área analisada e o respectivo gráfico de elementos presentes (bário, cério, zircônio e ítrio) em comparação com o valor teórico calculado para a produção da perovskita BCZY27 obtida pelo procedimento 3 e sinterizadas à 1300°C por 4 horas.

Figura 63 – Resultados de EDS dos pós de BCZY27 sinterizado a 1300°C: (a) área analisada e (b) gráfico em porcentagem de elementos.

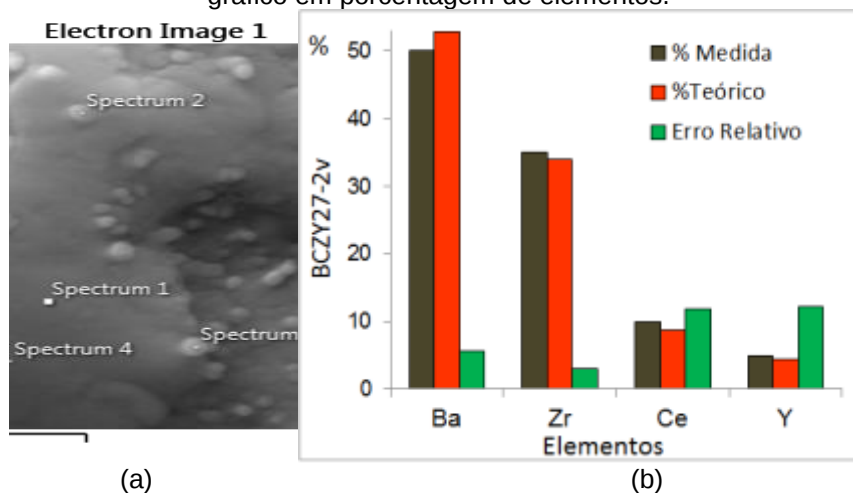


Fonte: A autora.

A Figura 64 (a) e (b) mostra a micrografia da área analisada e o respectivo gráfico de elementos presentes (bário, cério, zircônio e ítrio) em comparação com o

valor teórico calculado para a produção da perovskita BCZY27-2v obtida pelo procedimento 3 e sinterizadas à 1300°C por 4 horas.

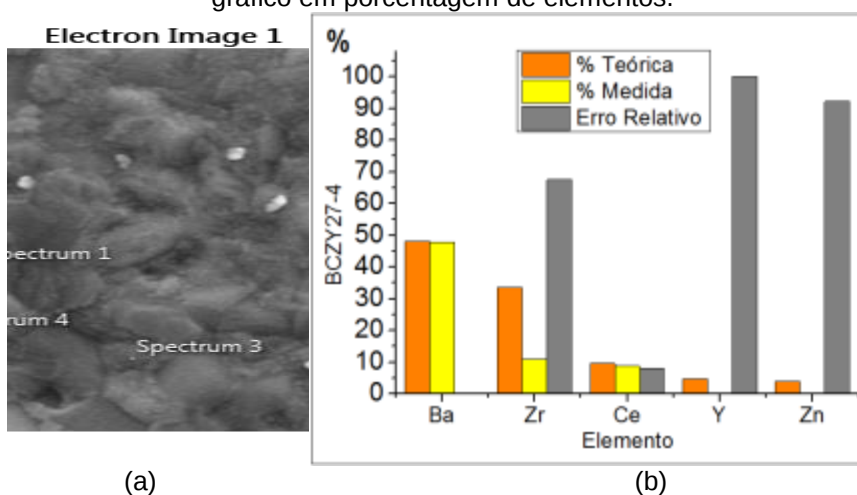
Figura 64 – Resultados de EDS dos pós de BCZY27-2v sinterizado a 1300°C: (a) área analisada e (b) gráfico em porcentagem de elementos.



Fonte: A autora.

A Figura 65 (a) e (b) mostra a micrografia da área analisada e o respectivo gráfico de elementos presentes (bário, cério, zircônio e ítrio) em comparação com o valor teórico calculado para a produção da perovskita BCZY27-4v obtida pelo procedimento 3 e sinterizadas à 1300°C por 4 horas.

Figura 65 – Resultados de EDS dos pós de BCZY27-4v sinterizado a 1300°C: (a) área analisada e (b) gráfico em porcentagem de elementos.



Fonte: A autora.

A amostra de BCZY27-4v apresentou algumas regiões pobres em ítrio e outras com ítrio concentrado. Os valores dos elementos em porcentagens teóricas,

porcentagens medidas e seus respectivos erros relativos percentuais em suas respectivas amostras são mostrados na Tabela 17.

Tabela 17 – Erros relativos percentuais entre as composições teóricas e medidas para as amostras de pó de BCZY27; (b) BCZY27-2v e (c) BCZY27-4v.

	BCZY27			BCZY27-2v			BCZY27-4v		
<i>Elemento</i>	Teórico (%)	Medido (%)	Erro Relativo (%)	Teórico (%)	Medido (%)	Erro Relativo (%)	Teórico (%)	Medido (%)	Erro Relativo (%)
<i>Ba</i>	50	47,73	4,540	50	52,84	5,68	49,5	45,94	7,19
<i>Zr</i>	35	37,29	6,543	35	33,95	3,00	34,65	37,72	8,86
<i>Ce</i>	10	9,86	1,400	10	8,81	11,9	9,9	9,64	2,62
<i>Y</i>	5	5,12	2,400	5	4,39	12,2	4,95	5,08	2,62
<i>Zn</i>	0	0	0	0	0	0	4	1,62	59,5

Fonte: A autora.

Conforme é possível observar por meio da Tabela 16, o erro relativo percentual para o Zn da amostra BCZY27-4s está extremamente alto, ou seja, o 4% em mol na realidade era 1,62%, indicando que o ZnO deixou a amostra durante a calcinação a sinterização.

5.2.5 Espectroscopia de impedância

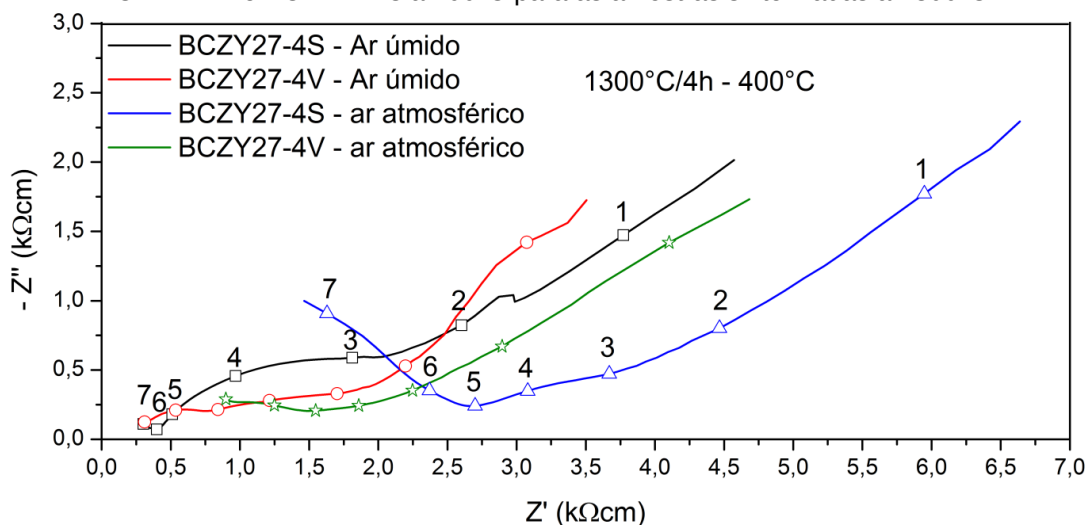
A espectroscopia de impedância foi feita para avaliar a condutividade elétrica da perovskita de BCZY27 e se esta é suficiente para aplicação como eletrólito em SOFCs.

Na figura 66 é apresentado o diagrama de impedância $-Z'' \times Z'$ para um circuito RC para as amostras de BCZY27-4s e BCZY27-4v sinterizadas a 1300°C. As medições foram feitas em ar atmosférico e ar úmido, ambas à 400°C.

As curvas apresentam quatro semicírculos, que representam as contribuições resistivas para o grão, contorno de grão, segunda fase e eletrodo, respectivamente.

A segunda fase aparece devido a presença de BaCO_3 para as amostras sinterizadas a 1300°C. Os números assinalados correspondem ao número de potência do logaritmo na base 10 das frequências de medida, onde 1×10^1 Hz corresponde ao 1, assim como 1×10^2 Hz corresponde ao 2 e assim por diante.

Figura 66 – Espectros de impedância para as amostras de BCZY27-4v e BCZY27-4s à 400°C para as amostras sinterizadas a 1300°C.

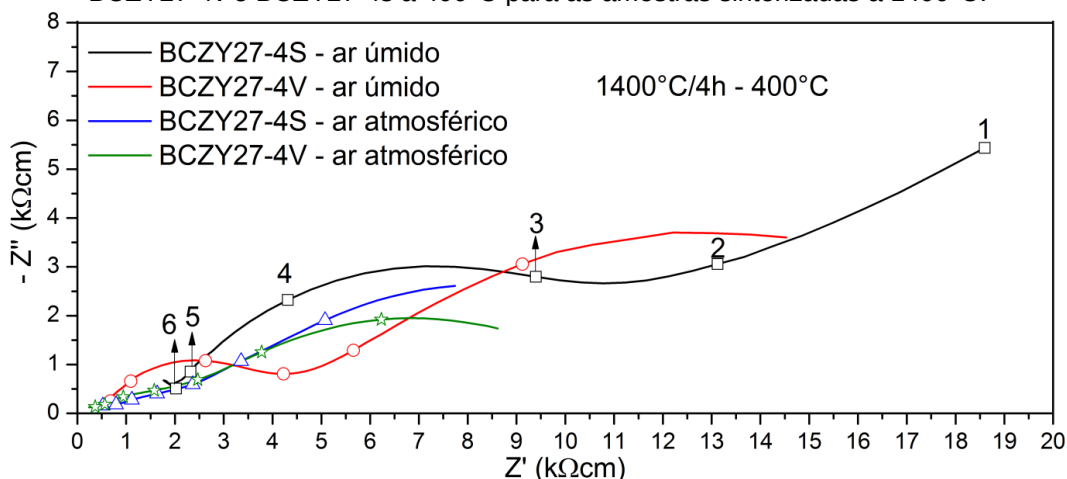


Fonte: A autora.

Os valores das frequências são bem definidos, delimitam o início e o fim de cada contribuição resistiva no circuito RC e são utilizados como referências para avaliar o efeito da segunda fase. A contribuição do grão se dá em altas frequências (entre 1×10^7 Hz e 1×10^5 Hz), a contribuição do contorno de grão em frequências intermediárias (entre 1×10^5 Hz e 1×10^3 Hz) e os efeitos da resistividade da segunda fase e do eletrodo em frequências baixas (abaixo de 1×10^3 Hz).

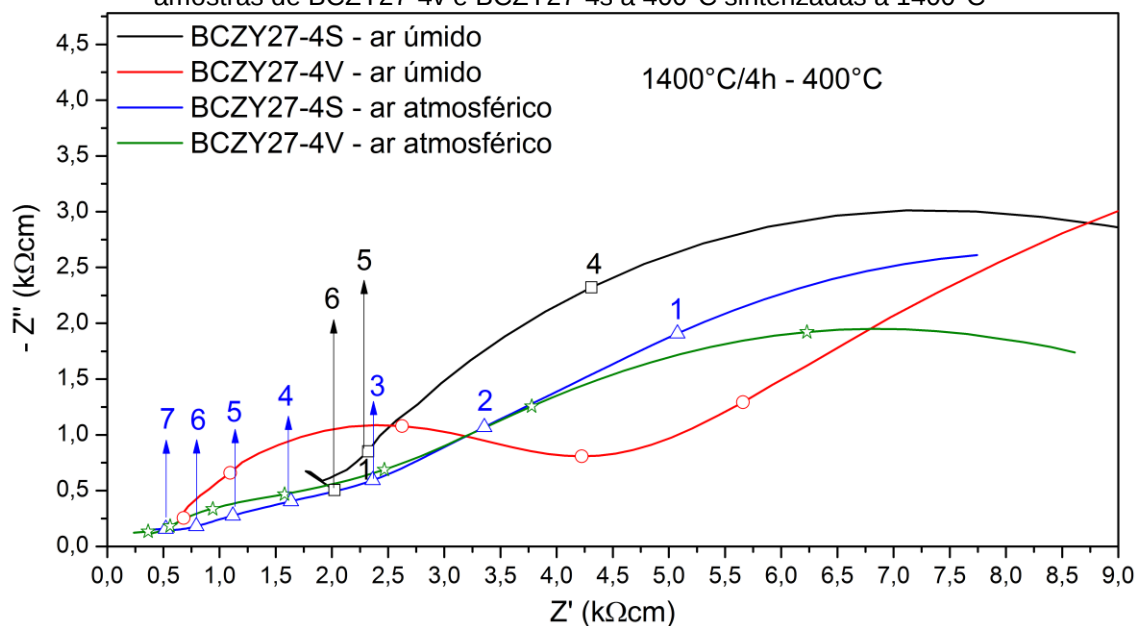
As Figura 67 e Figura 68 mostram o diagrama de impedância $-Z'' \times Z'$ e seu zoom, respectivamente, para um circuito RC para as amostras de BCZY27-4s e BCZY27-4v sinterizadas a 1400°C com medições feitas em ar atmosférico e ar úmido, ambas à 400°C.

Figura 67 – Espectros de impedância para as amostras de BCZY27-4v e BCZY27-4s à 400°C para as amostras sinterizadas a 1400°C.



Fonte: A autora.

Figura 68 – Zoom da região de frequências acima de 1×10^9 Hz dos espectros de impedância para as amostras de BCZY27-4v e BCZY27-4s à 400°C sinterizadas a 1400°C



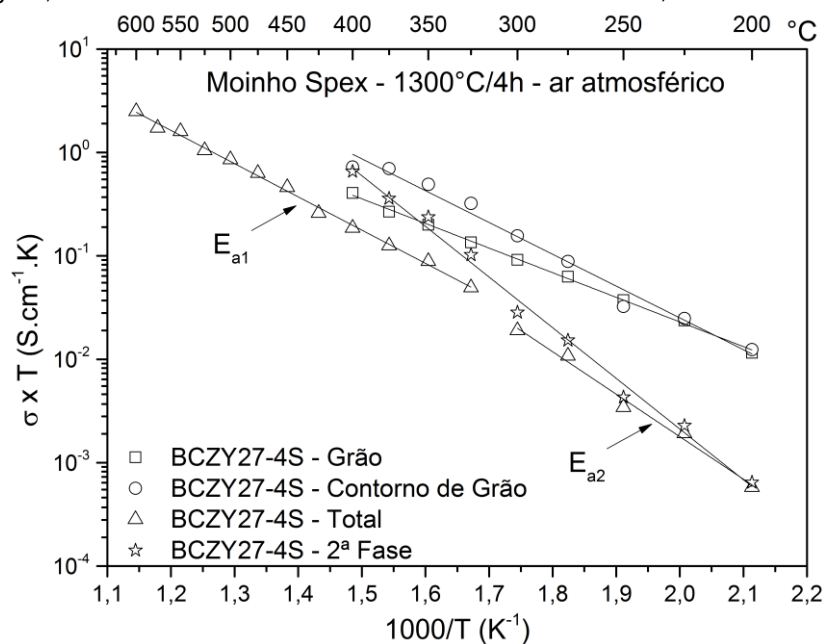
Fonte: A autora.

As curvas apresentam apenas três semicírculos, que representam as contribuições resistivas para o grão, contorno de grão e eletrodo, respectivamente. A segunda fase de YCeO não aparece, pois apresenta a mesma estrutura da perovskita e fica diluída na condutividade do grão.

A análise dos espectros de impedâncias pelo software ZView permitiu obter os valores de resistência e capacitância para se calcular a condutividade elétrica das contribuições de grão, contorno de grão, 2ª fase e condutividade total em temperaturas entre 200 a 600°C. Com estes parâmetros foram feitas curvas do tipo Arrhenius para as composições estudadas em várias atmosferas.

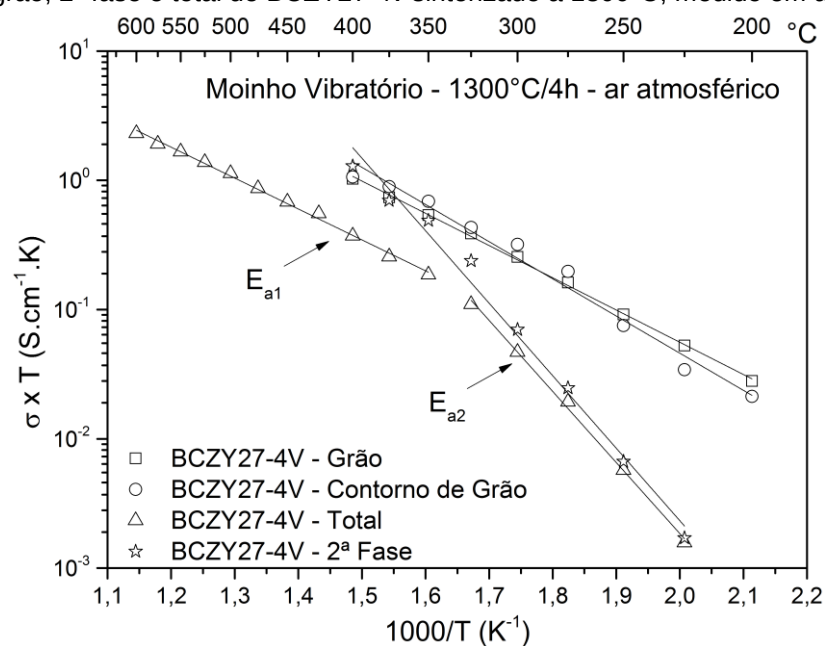
As comparações foram feitas entre as amostras de BCZY27-4s e BCZY27-4v, sinterizadas a 1300°C e a 1400°C, com medições feitas em ar atmosférico e em Argônio úmido. Não foi possível alcançar a densidade mínima necessária para a realização da medida para a amostra pura. As Figura 69 e Figura 70 mostram o comportamento elétrico medido em ar atmosférico das amostras de BCZY27-4s e BCZY27-4v, respectivamente, sinterizadas a 1300°C por 4 horas.

Figura 69 – Condutividades em função do inverso da temperatura mostrando contribuições de grão, contorno de grão, 2ª fase e total de BCZY27-4s sinterizado a 1300°C, medido em ar atmosférico.



Fonte: a autora

Figura 70 – Condutividades em função do inverso da temperatura mostrando contribuições de grão, contorno de grão, 2ª fase e total de BCZY27-4v sinterizado a 1300°C, medido em ar atmosférico.



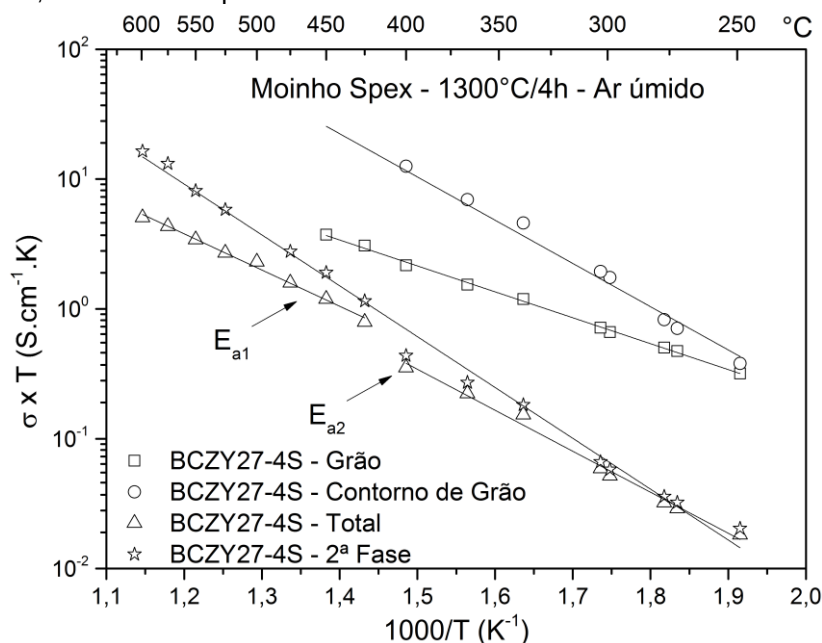
Fonte: a autora

As contribuições isoladas mostram que a maior condutividade se dá no grão e que a menor se dá pelo BaCO₃, como já era esperado já que a outra fase formada não é condutora iônica. Acima de 325°C, a energia de ativação sofre uma transição para as duas amostras, portanto, é dividida em E_{a1} e E_{a2}.

Para BCZY27-4s a energia de ativação, que corresponde à inclinação linear na curva de $\sigma \times T$, é menor abaixo de 325°C quando comparada com a da amostra BCZY27-4v, devido à sua maior densificação, obtida por essa rota de processamento.

As Figura 71 e Figura 72 mostram o comportamento elétrico medido em atmosfera de Argônio úmido das amostras de BCZY27-4s e BCZY27-4v, respectivamente, sinterizadas a 1300°C por 4 horas. Em Ar úmido, as amostras apresentaram condutividade total maior em comparação às medidas feitas em ar atmosférico. Isto é uma confirmação da atuação da condutividade protônica, a qual aumenta em atmosfera contendo vapor de água, pois é feita por íons H^+ .

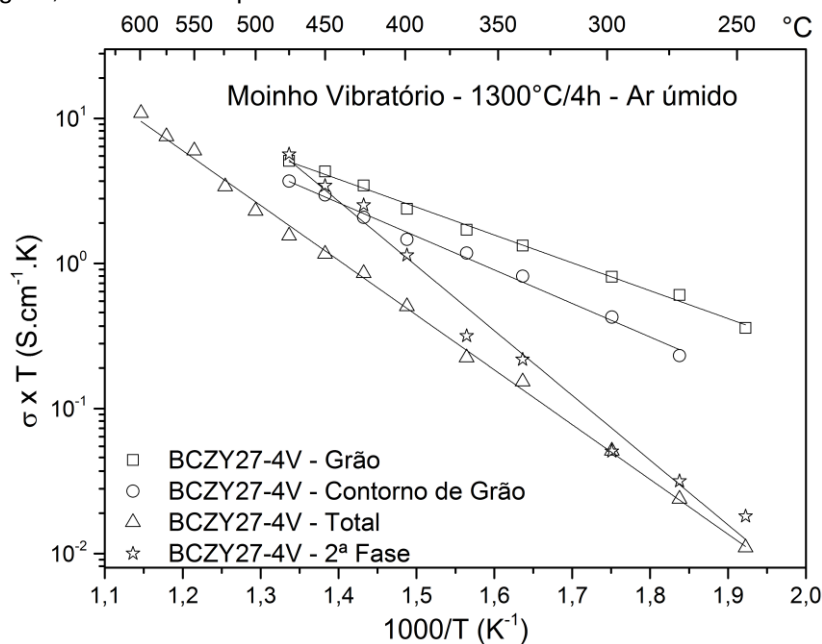
Figura 71 – Condutividades em função do inverso da temperatura mostrando contribuições de grão, contorno de grão, 2ª fase e total para BCZY27-4s e sinterizado a 1300 °C e medido em Ar úmido.



Fonte: a autora

A energia de ativação sofre uma transição a aproximadamente 400°C para BCZY27-4s e a contribuição maior para condutividade total provem da condutividade pelos contornos de grãos, que se encontra em maior quantidade na amostra devido o pó precursor sofrer uma moagem mais eficiente e formar uma microestrutura mais refinada. A amostra ainda apresenta segunda fase, a qual reduz a condutividade total significativamente. O BCZY27-4v não apresenta transição na curva de condutividade total, porém os valores de condutividade são menores e a predominância se dá pelo grão.

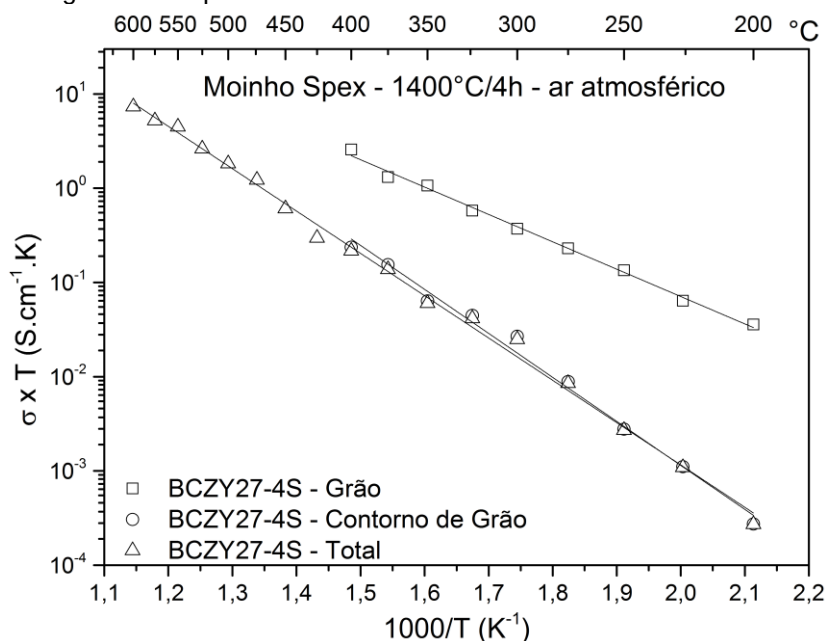
Figura 72 – Condutividades em função do inverso da temperatura mostrando contribuições de grão, contorno de grão, 2ª fase e total para BCZY27-4v sinterizado a 1300 °C e medido em Ar úmido.



Fonte: a autora

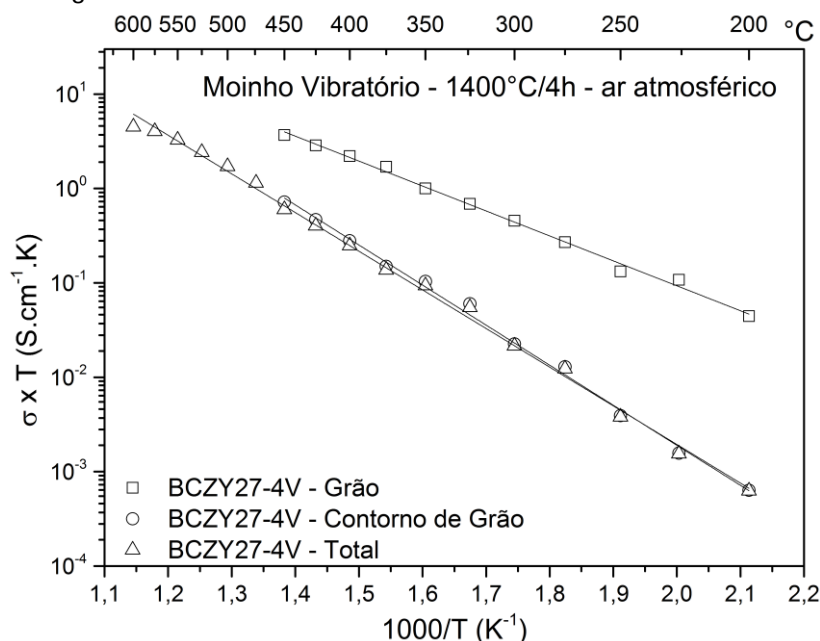
Devido a presença da segunda fase de BaCO₃, foi feita uma sinterização a 1400°C para eliminação desta fase. As Figuras 73 e 74 mostram o comportamento elétrico medido em ar atmosférico das amostras de BCZY27-4s e BCZY27-4v, respectivamente, sinterizadas a 1400°C por 4 horas.

Figura 73 – Condutividades em função do inverso da temperatura mostrando as contribuições de grão, contorno de grão e total para BCZY27-4s sinterizada à 1400°C medido em ar atmosférico.



Fonte: a autora

Figura 74 – Condutividades em função do inverso da temperatura mostrando as contribuições de grão, contorno de grão e total de BCZY27-4v sinterizada à 1400°C medido em ar atmosférico.



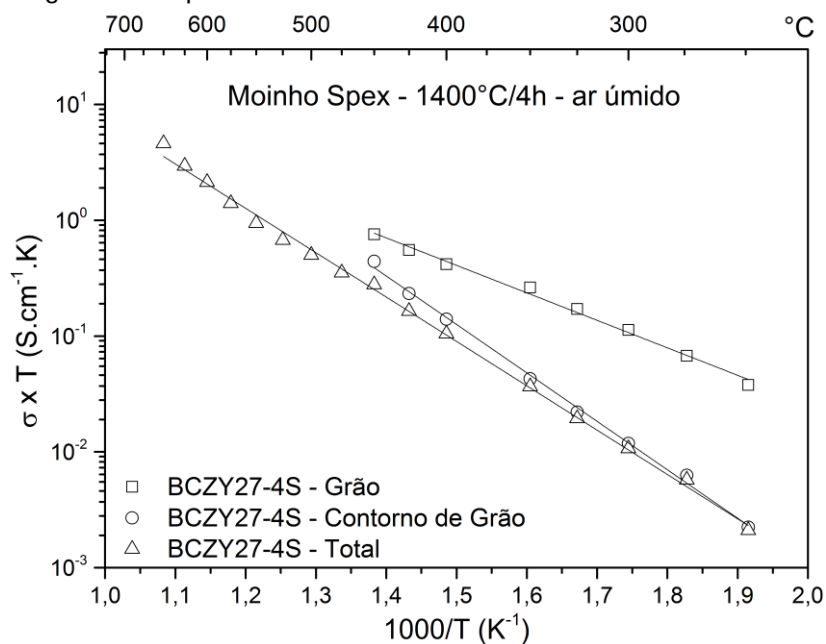
Fonte: a autora

As duas amostras apresentaram um comportamento muito semelhante, e sem a presença da contribuição da segunda fase de YCeO, detectada pela difração de raios X, conforme é mostrado na Figura 46. Há também uma contribuição mais significativa do grão para a condutividade total, já que as vacâncias presentes dentro do grão são os meios responsáveis pelas condutividades iônicas e protônicas da perovskita.

A mesma medida foi feita para as amostras de BCZY27-4s e BCZY27-4v sinterizadas a 1400°C, porém em atmosfera de ar sintético úmido. Os resultados obtidos pela análise permitiram calcular os valores de condutividades nos grãos, contornos de grãos e eletrodo, conforme são mostrados nas Figura 75 e Figura 76.

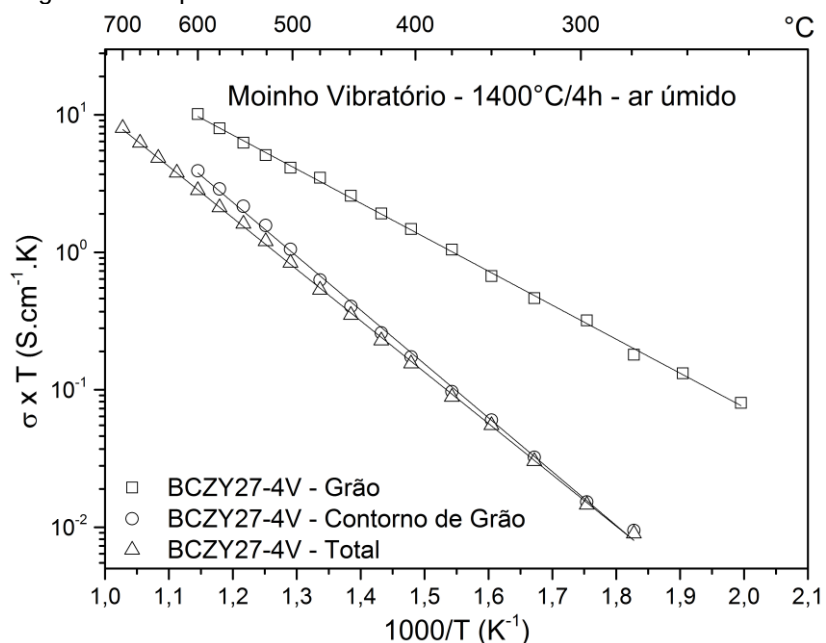
Ao observar as imagens é possível notar que há apenas uma reta de condutividade total, tanto para as medidas ao ar atmosférico quanto para as medidas ao ar sintético úmido. Há também a ausência da contribuição da segunda fase e a sua consequente redução da inclinação das retas, indicando uma redução na energia de ativação.

Figura 75 – Condutividades em função do inverso da temperatura mostrando as contribuições de grão, contorno de grão e total para BCZY27-4s sinterizado a 1400°C medido em ar sintético úmido.



Fonte: a autora

Figura 76 – Condutividades em função do inverso da temperatura mostrando as contribuições de grão, contorno de grão e total para BCZY27-4v sinterizadas a 1400°C medido em ar sintético úmido.



Fonte: a autora

A Tabela 18 mostra os valores de energia de ativação para as contribuições individuais das condutividades de grão, contorno de grão, 2ª fase e total para as amostras BCZY27-4s e BCZY27-4v. E_{a1} e E_{a2} correspondem às energias de ativação calculadas em temperaturas aproximadamente acima e abaixo de 325 °C, respectivamente.

Tabela 18 – Valores de energia de ativação para as contribuições individuais das condutividades de grão, contorno de grão, 2ª fase e total para as amostras BCZY27-4s e BCZY27-4v.

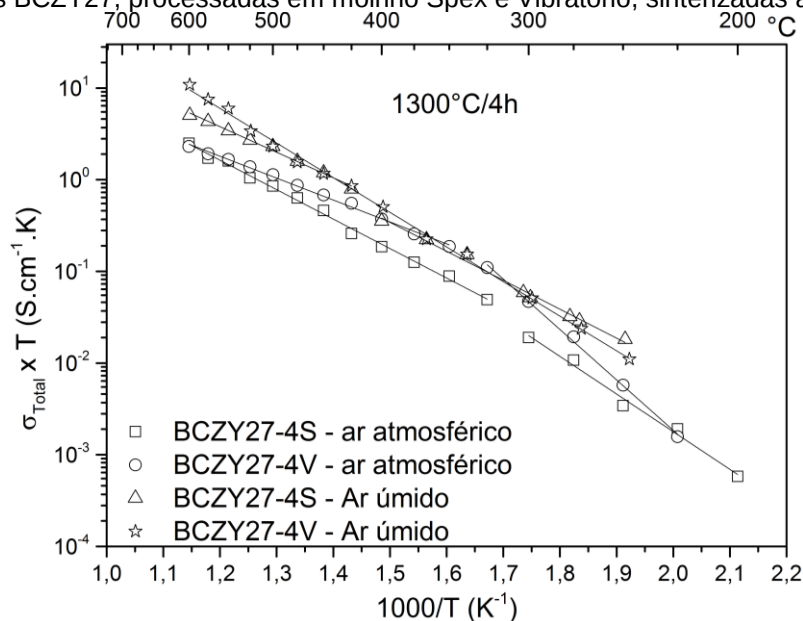
Amostra	Queima	Atmosfera	Grão	CG	2ª Fase	Energia de ativação (eV)	
						Total E_{a1}	Total E_{a2}
BCZY27-4s	1300°C/4h	ar atmosférico	0,47	0,61	0,97	0,64	0,82
BCZY27-4v	1300°C/4h	ar atmosférico	0,49	0,57	1,11	0,47	1,09
BCZY27-4s	1400°C/4h	ar atmosférico	0,58	0,93	-	1,09	-
BCZY27-4v	1400°C/4h	ar atmosférico	0,52	0,84	-	0,89	-
BCZY27-4s	1300°C/4h	Argônio úmido	0,40	0,66	0,78	0,55	0,63
BCZY27-4v	1300°C/4h	Argônio úmido	0,38	0,46	0,89	0,75	0,74
BCZY27-4s	1400°C/4h	ar úmido	0,47	0,72	-	0,74	-
BCZY27-4v	1400°C/4h	ar úmido	0,49	0,78	-	0,74	-

Fonte: a autora

As energias de ativação foram menores para as amostras sinterizadas a 1300°C acima da temperatura de mudança de inclinação (acima de 325°C), porém não foi encontrada relação entre a energia de ativação e a rota de processamento, ou seja, entre a moagem em moinho vibratório ou Spex. Em todas as medidas, a contribuição do grão apresentou energia de ativação menor, indicando que a condutividade por este meio é maior, pelo mecanismo discutido no item 3.6.3.

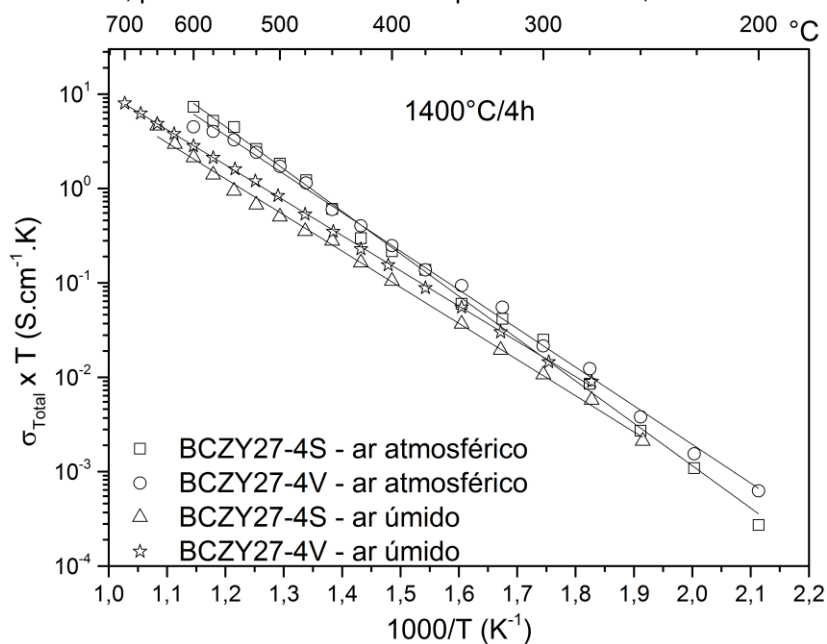
As Figura 77 e 78 mostram o efeito das duas atmosferas utilizadas durante as medidas para a condutividade total das amostras de BCZY27-4s e BCZY27-4v sinterizadas a 1300°C e a 1400°C, respectivamente, por 4 horas.

Figura 77 – Efeito da atmosfera na condutividade total em função do inverso da temperatura para as amostras BCZY27, processadas em moinho Spex e Vibratório, sinterizadas a 1300°C.



Fonte: a autora

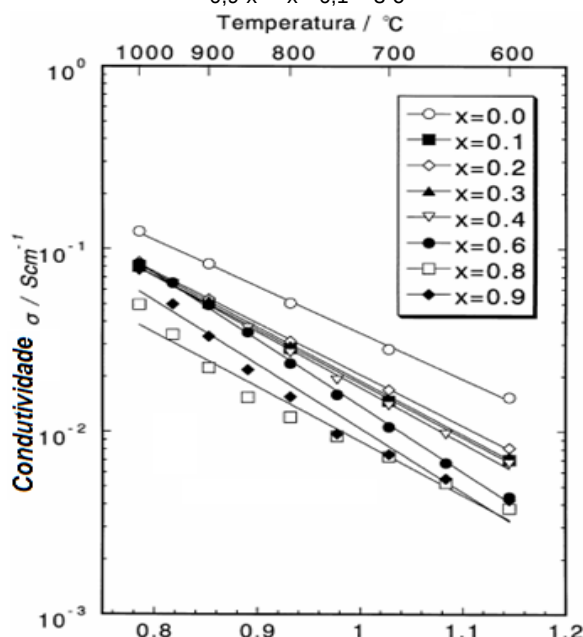
Figura 78 – Efeito da atmosfera na condutividade total em função do inverso da temperatura para as amostras BCZY27, processadas em moinho Spex e Vibratório, sinterizadas a 1400°C.



Fonte: a autora

Conforme é possível observar pelas figuras, as amostras sinterizadas a 1400°C apresentaram maiores valores de condutividade, atingindo quase 10^2 S.cm⁻¹.K a 625°C. As inclinações são equivalentes às energias de ativação. Na literatura ainda não há um valor de condutividade total para a amostra pura nesta composição estudada, mas há para composições parecidas de BaCe_{0,9-x}Zr_xY_{0,1}O_{3-δ} onde x varia de 0 até 0,9, conforme mostrado na figura 79.

Figura 79 – Condutividades de BaCe_{0,9-x}Zr_xY_{0,1}O_{3-δ} em ar úmido onde x varia de 0 a 0,9.



Fonte: KATAHIRA, K. et al., 2000 adaptado (137).

As composições mais semelhantes à deste estudo são de $x = 0,6$ e $x = 0,8$, ou seja, $\text{BaCe}_{0,3}\text{Zr}_{0,6}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{BaCe}_{0,1}\text{Zr}_{0,8}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ com medidas feitas entre 600 e 1000°C. Em 600°C as condutividades ficaram em torno de $0,5 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ chegando a valores na ordem de $10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ em 1000°C (137).

Outro estudo mostrou uma amostra de $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,3}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ densificada com 4% em mol de ZnO que apresentou condutividade total de $7,68 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ (138).

A Tabela 19 mostra os valores de energia de ativação para as contribuições individuais das condutividades de grão, contorno de grão, 2ª fase e total para as amostras BCZY27-4s e BCZY27-4v. A tabela mostra comparações com o valor de condutividade total de todas as amostras em 400°C e 600°C.

Tabela 19 – Valores de condutividade total para as amostras BCZY27, processadas em moinho Spex e Vibratório, nas temperaturas de 400 e 600 °C.

Amostra	Queima	Atmosfera	Condutividade Total (S.cm^{-1})	
			400°C	600°C
BCZY27-4s	1300°C/4h	ar atmosférico	2,76E-04	0,00285
BCZY27-4v	1300°C/4h	ar atmosférico	5,52E-04	0,00264
BCZY27-4s	1400°C/4h	ar atmosférico	3,22E-04	0,00839
BCZY27-4v	1400°C/4h	ar atmosférico	3,68E-04	0,00516
BCZY27-4s	1300°C/4h	Ar úmido	5,25E-04	0,00581
BCZY27-4v	1300°C/4h	Ar úmido	7,52E-04	0,125
BCZY27-4s	1400°C/4h	Ar úmido	1,56E-04	0,00244
BCZY27-4v	1400°C/4h	Ar úmido	2,29E-04	0,00323

Fonte: a autora

Normalmente, o valor de condutividade elétrica para os eletrólitos de CaCOS deve ser superior a $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$, o que corresponde ao valor da condutividade elétrica da ZEI a 1000 °C ($\sim 0,1 \text{ S cm}^{-1}$) (139), isto indica que a 400°C nenhuma das amostras em nenhuma das atmosferas apresentam condutividade suficientes para aplicação como eletrólitos. A 600°C, apenas BCZY27-4v sinterizada à 1300°C com medição em ar apresentam condutividade total suficiente para aplicação em eletrólitos.

Desta forma, é válido afirmar que a rota de processamento de BCZY27-4v sinterizada à 1300°C e medida ao ar úmido a 600°C atingiu o requisito de condutividade mínima para aplicação em CaCOS de condutores protônicos, mesmo com a segunda fase isolante presente na microestrutura. Porém, não houve uma explicação identificável da condutividade baixa para as outras amostras não apresentarem nas mesmas atmosferas e temperaturas.

6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir

- Foi possível obter a fase $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY27) pelo método Pechini modificado, após calcinação a 900°C , sendo que o BaCO_3 aparece como uma segunda fase.
- Não foi possível densificar a fase perovskita $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY27) mesmo na temperatura de 1600°C , por 12 horas.
- A adição de 4% mol de ZnO ao BCZY27 foi eficiente para promover a densificação do material em temperaturas mais baixas.
- Após sinterização a 1300°C , a fase BCZY27 é acompanhada de fases secundárias, como o BaCO_3 que afetam a condutividade elétrica do material
- Após sinterização a 1400°C , a condutividade não foi afetada pela presença da segunda fase de $\text{Y}_{0,424}\text{Ce}_{0,566}\text{O}_{1,81}$
- Os dois métodos de moagem dos pós utilizados (moinho vibratório e de alta energia) não afetaram as propriedades elétricas do BCZY27
- A perovskita BCZY27 com adição de 4% em mol de ZnO , moída em moinho vibratório e sinterizada à 1300°C , apresentou condutividade total acima da mínima exigida para aplicação como eletrólito em células a combustível de óxido sólido.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como não foi possível densificar a fase perovskita $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY27) mesmo na temperatura de 1600°C , a sugestão para os próximos trabalhos é encontrar uma forma alternativa para a densificação nesta composição.

Além disso, estudar outra rota de processamento por misturas de óxidos e caracterizar as perovisquitas sintetizadas e desaglomeradas obtidas utilizando o método de Rietveld e por microscopia eletrônica de varredura.

8 BIBLIOGRAFIA

- 1 Portal Brasil. **Infraestrutura - Matriz Energética Brasileira.** Ano Base 2014. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/infraestrutura/2011/12/maior-parte-da-producao-de-energia-no-brasil-e-sustentavel>>. Acesso em: 28 dez. 2014.

- 2 Eletrobras. **Importância da Energia Elétrica.** Disponível em: <<http://www.eletrobras.com/elb/natrilhadaenergia/energia-eletrica/main.asp?View=%7BB1E5C97A-39C6-49BE-9B34-9BC51ECC124F%7D>>. Acesso em: 21 abr. 2015.

- 3 Empresa de Pesquisa Energética. **Anuário estatístico de energia elétrica.** Ano Base 2013. Geração Elétrica e Emissões. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/AnuarioEstatisticodeEnergiaEletrica/20130909_1.pdf>. Acesso em: 28 dez. 2014.

- 4 Empresa de Pesquisa Energética. **Balanço Energético Nacional.** Ano Base 2013. Disponível em: <https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2013.pdf>. Acesso em: 28 dez. 2014.

- 5 **Fuel Cell Handbook.** 7.ed. Morgantown: EG&G Technical Services, Inc., November, 2004.

- 6 MALZONI, I. **Entenda a Matriz Energética Brasileira.** Revista Escola. Maio de 2010. Disponível em: <<http://revistaescola.abril.com.br/geografia/pratica-pedagogica/energia-brasil-pais-presente-matriz-energetica-586688.shtml>>. Acesso em: 28 dez. 2014.

- 7 BARBOSA, V. **Os bônus para renováveis nos 5 maiores produtores.** Planeta Sustentável. Exame, 19 de Setembro de 2011. Disponível em: <<http://planetasustentavel.abril.com.br/noticia/energia/bonus-renovaveis-5-maiores-produtores-640568.shtml>>. Acesso em: 07 jan. 2015.

- 8 ExxonMobil. **Panorama Energético: Perspectivas para 2040.** Ano 2012. Disponível em: <http://exxonmobil.com.br/Brazil-Portuguese/PA/Files/Panorama_Energetico_Perspectivas2040.pdf>. Acesso em: 29 dez. 2014.

- 9 STAMBOULI, A. B.; TRAVERSA, E. Fuel cells, an alternative to standard sources of energy., v.6, p. 295–304. 2002.

- 10 ANEEL. **Atlas de Energia Elétrica do Brasil,** 2014. Disponível em: <http://www.aneel.gov.br/arquivos/pdf/livro_atlas.pdf> Acesso em: 28 dez. 2014.

11 CERQUEIRA, W. Brasil Escola: **Combustíveis Fósseis**. Disponível em: <<http://www.brasilecola.com/geografia/combustiveis-fosseis.htm>>. Acesso em: 20 jan. 2015.

12 Empresa de Pesquisa Energética. **Plano Decenal de Energia de 2011 à 2020**. Ano Base 2012. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/PDEE/20120302_1.pdf>. Acesso em: 20 jan. 2015.

13 Tudo de Carro. **Vantagens e Desvantagens do Etanol**. Disponível em: <<http://tudodecarro.com.br/etanol-vantagens-e-desvantagens/>>. Acesso em: 24 jan. 2015.

14 VIANA, F. G. **Centro Nacional de Referência em Pequenas Centrais Hidrelétricas**. Ministério da Educação. Disponível em: <<http://www.cerpch.unifei.edu.br/arquivos/revistas/7/e51dcd858b1e7f16f8bd17a793c4fad7.pdf>>. Acesso em: 25 jan. 2015.

15 Associação Brasileira de Energia Eólica - ABEEólica. **Investimentos em energia eólica no Brasil: aspectos de inserção, tecnologia e competitividade**. Disponível em: <<http://www.portalabeeolica.org.br/index.php/artigos/2476-investimentos-em-energia-e%C3%B3lica-no-brasil-aspectos-de-inser%C3%A7%C3%A3o,-tecnologia-e-competitividade.html>>. Acesso em: 25 jan. 2015.

16 Eletrobras. **Energia Nuclear no Brasil - Eletronuclear**. Disponível em: <<http://www.eletronuclear.gov.br/SaibaMais/Espa%C3%A7odoConhecimento/Pesquisaescolar/EnergiaNuclear.aspx>>. Acesso em: 25 jan. 2015.

17 Ministério do Meio Ambiente. **Energias Renováveis - Energia Solar**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/clima/energia/energias-renovaveis/energia-solar>>. Acesso em: 25 jan. 2015.

18 Empresa de Pesquisa Energética. **Plano Decenal de Energia de 2008 à 2017**. Ano Base 2009. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br/MeioAmbiente/Documents/NT%20-%20Estudos%20socioambientais%20do%20PDE%202008-2017.pdf>> Acesso em: 25 jan. 2015.

19 Agência Brasil - Empresa Brasil de Comunicação. Disponível em: <<http://agenciabrasil.ebc.com.br/economia/noticia/2014-01/epe-demanda-de-energia-crescera-43-por-ano-ate-2023>>. Acesso em: 29 dez. 2014.

20 AGUILAR, R. S.; OLIVEIRA, L. C.; ARCANJO, G. L. Energia Renovável: Os ganhos e os impactos sociais, ambientais e econômicos nas indústrias. **XXXII Encontro Nacional de Engenharia de Produção**. Bento Gonçalves, 2012.

- 21 INATOMI, T. A.; UDAETA, M. E. Análise dos impactos ambientais na produção de energia dentro do planejamento integrado de recursos. **III Workshop Internacional Brasil - Japão: Implicações Regionais e Globais em Energia, Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável**. Campinas, 2005.
- 22 BRASIL, D. O. C. Impacto da Integração das Fontes Renováveis Alternativas de Energia no Sistema. **Rio+20: Operador Nacional do Sistema Elétrico**, 2012.
- 23 WENDT, Hartmut; GÖTZ Michael; LINARDI, Marcelo. Tecnologia de Células a Combustível. **Química Nova**, v.23, n.4, p. 538-546, 2000.
- 24 MINH, N.Q. Ceramic Fuel Cells. **J.Am.Ceram. Soc.**, v. 76, n. 3, p. 563 – 88, 1993.
- 25 CLEVELAND, C. J. e MORRIS, C. G. **Handbook of Energy: Chronologies, Top Ten Lists and Word Clouds**. Vol 2. New York : Elsevier, 2014.
- 26 ANDÚJAR, J. M. e SEGURA, F. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v.13, n.9, p. 2309–2322, 2009.
- 27 Smithsonian Institution. Fuel Cell Origins. Disponível em: <<http://americanhistory.si.edu/fuelcells/origins/orig1.htm>>. Acesso em: 4 mai. 2015.
- 28 ACRES, G. J. K. Recent advances in fuel cell technology and its applications. **Journal of Power Sources**. v.100, p. 60–66, 2001.
- 29 ORMEROD, R. M. Solid oxide fuel cells. **Chem. Soc. Rev.** v.32, p. 17-28, 2003.
- 30 GROSS, Denis. **Fuel Cells: 170 years of technology development – and Space Age experience!** Cleantech. 2010. Disponível em: <<http://www.cleantechinvestor.com/portal/fuel-cells/6455-fuel-cell-history.html>>. Acesso em: 28 jan. 2015.
- 31 MENDONÇA, José Eduardo. **Montadoras preparam lançamentos de carros a hidrogênio**. Planeta Sustentável. 2014. Disponível em: <<http://planetasustentavel.abril.com.br/blog/planeta-urgente/montadoras-preparam-lancamentos-de-carros-a-hidrogenio/>>. Acesso em: 28 jan. 2015.
- 32 SILVA, V. S. **Células a combustível: Energia do Futuro**. Planeta Clix, 2003. Disponível em: <<http://celulasdecombustivel.planetaclix.pt/aplicacoes.html>>. Acesso em: 29 jan. 2015.

33 KOBAYASHI, H. et. al. Extremely High-Efficiency Thermal Power System-Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Triplé Combined-cycle System. **Mitsubishi Heavy Industries Technical Review**, v. 48, n.3, 2011.

34 O'HAYRE, R. et al. **Fuel Cell Fundamentals**. United States of America: John Wiley & Sons, 2009.

35 CALLISTER JR., W. D.. **Materials science and engineering: an introduction**. New York : John Wiley & Sons, 1996.

36 AGOSTINHO, S. M. et al. O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. **Quim. Nova**. v. 27, n. 5, p. 813-817, 2004.

37 STEELE, B. C. H. e HEINZEL, A. Materials for fuel-cell technologies. **Nature**. v.414, p. 345-352, 2001.

38 AMADO, R. S. et al. Pilhas a Combustível de Óxido Sólido: Materiais, Componentes e Configurações. **Química Nova**. v.30, n.1, p. 189-197, 2006.

39 BONIFÁCIO, R. N., LINARDI, M. e CUENCA, R. Desenvolvimento de processo de produção de conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo para células a combustível baseadas no uso de membrana polimérica condutora de prótons (PEMFC) por impressão a tela. **Química Nova**. v.34, n.1, p.96-100, 2011.

40 MARUYAMA, F. M. et al. Células de combustível e a integração de recursos energéticos. **Encontro de Energia no Meio Rural**. Ano 4, 2002.

41 TARÔCO, H. A. et al. Montagem e caracterização elétrica de pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS). **Química Nova**. v.32, n.5, 2009.

42 JENSEN, W. B. **Fritz Haber. Encyclopædia Britannica**. Disponível em: <<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/250759/Fritz-Haber>>. Acesso em: 16 fev. 2015.

43 SINGHAL, S. C.; KENDALL, K. **High Temperature Solid Oxide Fuel Cells - Fundamentals, Design and Applications**. United States of America: Elsevier, 2003.

44 National Museum of American History. **Fuel Cell History Project. Fuel Cells - Solid Oxide Fuel Cells**. Disponível em: <<http://americanhistory.si.edu/fuelcells/so/sofcmain.htm>>. Acesso em: 17 fev. 2015.

45 WACHTMAN JR, J. B.; FRANKLIN, A. D. Mass Transport in Oxides: Proceedings. **Symposium on Mass Transport in Oxides at Gaithersburg**, 1967.

46 BLOMEN, L. J., KOPPEL, T. **Fuel Cells for Distributed Generation - A Technology and Marketing Summary**. Energy Center of Wisconsin, v. 193, 2000.

47 SAWANT, P. et al. Synthesis, stability and conductivity of $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ as electrolyte for proton conducting SOFC. **International journal of hydrogen energy**, v 37, p. 3848 - 3856, 2012.

48 COELHO, A. C. V.; TOFFOLI, S. M. **Estrutura Cristalina dos Materiais Cerâmicos**. Depto de Engenharia Metalúrgica e de Materiais USP, 2013. Disponível em: <http://www.pmt.usp.br/pmt5783/AulaCer%C3%A2mica1%28Estruturas%29-2013.pdf>. Acesso em: 20 fev. 2015.

49 MIAGAVA, J. **Estudo da Sinterização Rápida de Pós Nanométricos de Zircônia-Magnésia**. São Paulo, 2009. 66f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia de Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

50 JIN, Y. et al. Improved electrochemical properties of Ni/YSZ anodes infiltrated by proton conductor SZY in solid oxide fuel cells with dry methane fuel: Dependence on amount of SZY. **Chemical Engineering Science**. v 65, p. 597- 602, 2009.

51 WU, J. e LIU, X. Recent Development of SOFC Metallic **Interconnect**. **J. Mater. Sci. Technol.** v.26, n.4, p. 293–30, 2010.

52 SOUZA, A. C. C. e SILVEIRA, J. L. Ensinando os Princípios Básicos da Reforma a Vapor para a Produção de Hidrogênio. **COBENGE 2004**. Brasília, 2004.

53 LÓPEZ, J. F. e JORGE, R. M. M. Reator Industrial de Pré-Reforma Catalítica: Modelagem Permanente. **3º Congresso Brasileiro de Petróleo e Gás**. 2005.

54 VICENTA, A. L. et. al. Preparation and characterization of an solid oxide fuel cell tubular cell for direct use with sour gas. **Journal of power sources**. v.240, p. 411-416, 2013.

55 INEE. **Fórum de Geração Distribuída e Cogeração**. Ano 2004. Disponível em: http://www.inee.org.br/forum_ger_distrib.asp. Acesso em: 20 fev. 2015.

56 SENTHILINGAM, M. A brighter future: five ideas that will change solar energy. **CNN Wire**. 2014.

57 FLORESA, J. A.; VALÊNCIA, J. E. e RODRIGUEZ, A. Análisis de materiales catódicos de estructura perovskita para celdas de combustible de óxido sólido, sofc's. **Revista Mexicana de Física**, v.61, p. 32 - 57, 2015.

58 SILVA, P. R. N. Emprego de óxidos tipo perovskita nas oxidações do propano e CO. **Quim. Nova**, v.27, n.1, p. 35 - 41, 2004.

59 ANDOULSI, R.; HORCHANI-NAIFER, K. e FÉRID, M. Preparation of lanthanum ferrite powder at low temperature. **Cerâmica**, v.58, n.345, p. 126-130, 2012.

60 TAYLOR, D. V. e DAMJANOVIC, D. Piezoelectric properties of rhombohedral $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ thin films with (100), (111), and “random” crystallographic orientation. **Applied Physics Letters**, v.76, n.12, 2000.

61 PU, Y. et. al. Microstructure and dielectric properties of dysprosium-doped barium titanate ceramics. **Cerâmica**, v.51, p. 214-218, 2005.

62 DONG, L.; STONE, D. S. e LAKES, R. S. Enhanced dielectric and piezoelectric properties of $x\text{BaZrO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$ ceramics. **Journal of applied physics**, v.111, n.084107, 2012.

63 **Eduardo Caetano Camilo de Souza, Reginaldo Muccillo.** Properties and Applications of Perovskite Proton Conductors. *Materials Research*. V. 13 (3), p. 385-394, 2010.

64 TEJUCA, L. G. e FIERRO, J. L. G. Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides. **Advances in Catalysis**, v.36, p. 237-328, 1989.

65 PUGAZHVADIVU, K. S. et al. Effect of Substrate Orientation on Structural and Magnetic Properties of BiMnO_3 Thin Films by RF Magnetron Sputtering. **Physics Procedia**, n.49, p. 183-189, 2013.

66 CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic Materials: Science and Engineering**. United States of America: Springer Verlag, 2007.

67 SUN, W. et al. Fabrication of $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ -Based Proton-Conducting Solid Oxide Fuel Cells Co-Fired at 1,150 °C. **Fuel Cells**, v.10, n.6, p. 1108–1113, 2010.

68 FERRI, D. e FORNI, L. Methane combustion on some perovskite-like mixed oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.16, p. 119 - 126, 1998.

69 UNICAMP, Instituto de Química. **Notação de Kröger-Vink para Defeitos Pontuais em Estado Sólido**. LQES - Laboratório de Química do Estado Sólido. Disponível em: http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_index_defeitos_pontuais.pdf. Acesso em: 22 abr. 2015.

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

71 MORA, N. D. (Prof.). **Apostila de Materiais Elétricos** - Cap 7: Defeitos cristalinos. Laboratório de Materiais - Unioeste Foz do Iguaçu, 2012. Disponível em: <<http://www.foz.unioeste.br/~lamat/downmateriais/materiaiscap7.pdf>>. Acesso em: 17 fev. 2015.

72 GRANDINI, C. R. (Prof.). **Imperfeições em Arranjos Atômicos**. POSMAT - Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais. UNESP, 2006. Disponível em: <http://www.fc.unesp.br/~betog/web/2006/cm_aula4_2006.pdf>. Acesso em: 17 fev. 2015.

73 KRÖGER, F. A., VINK, H. J. Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids. **Solid State Physics**, v. 3, p. 307 - 435, 1956.

74 LACZ, A., GRZESIK, K. e PASIERB, P. Electrical properties of BaCeO₃-based composite protonic conductors. **Journal of Power Sources**, v.279, p. 80-87, 2015.

75 PORNPRASERTSUK, R. et. al. Proton conductivity of Y-doped BaZrO₃: Pellets and thin film. **Solid State Sciences**, v.13, p. 1429-1437, 2011.

76 BARSOUM, M.W. **Fundamentals of Ceramics**. London: Institute of Physics Publishing, 2003.

77 MORA, N. D. (Prof.). **Estrutura e Ligação Atômica** - Cap 2: Laboratório de Materiais - Unioeste Foz do Iguaçu, 2012. Disponível em: <<http://www.foz.unioeste.br/~lamat/downmateriais.html>>. Acesso em: 09 fev. 2015.

78 VANVLACK, L.H. **Princípios de Ciência dos Materiais**. Brasil: Edgard Blücher, 2000.

79 GUO, Y.; RAN, R. e ZHAO, Z. Optimizing the modification method of zinc-enhanced sintering of BaZr_{0.4}Ce_{0.4}Y_{0.2}O_{3-δ}-based electrolytes for application in an anode-supported protonic solid oxide fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.35, p. 5611 - 5620, 2010.

80 FLORIO, D. Z. et. al. Materiais cerâmicos para células a combustível. **Cerâmica**, v. 50, p. 275-290, 2004.

81 MUCCILLO, E. N. S. Condutores de íons oxigênio - uma breve revisão. **Cerâmica**, v. 54, p. 129-144, 2008.

82 RICOTE, S. et al. LaCoO₃: Promising cathode material for protonic ceramic fuel cells based on a BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-δ} electrolyte. **Journal of Power Sources**, v. 218, p. 313-319, 2012.

83 BABILO, P. e HAILEW, S. Enhanced Sintering of Yttrium-Doped Barium Zirconate by Addition of ZnO. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 88, p.2362–2368, 2005.

84 SUNARSOA, J. et al. Mixed ionic–electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation. **Journal of Membrane Science**. v.320, p. 13-41, 2008.

85 DING, H. et al. BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,2}O_{3-δ} proton-conducting electrolyte prepared by gel-casting for low-temperature Solid Oxide Fuel Cells. **Journal of Alloys and Compounds**, v.474, p. 364–369, 2009.

86 MENG, X. et al. Synthesis and characterization of terbium doped barium cerates as a proton conducting SOFC electrolyte. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.36, p. 13067-13072, 2011.

87 TAO, Z. et al.. Preparation of BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,2}O_{3-δ} thin membrane based on a novel method-drop coating. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.39. p. 16020-16024, 2014.

88 FABBRI, E. et al. Does the increase in Y-dopant concentration improve the proton conductivity of BaZr_{1-x}Y_xO_{3-δ} fuel cell electrolytes. **Solid State Ionics**, v.181. p. 1043–1051, 2010.

89 LIN, B. et al. In situ screen-printed BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,2}O_{3-δ} electrolyte-based protonic ceramic membrane fuel cells with layered SmBaCo₂O_{5+x} cathode. **Journal of Power Sources**, v.186, p. 446-449, 2009.

90 DEMIN, A. K. et al. Thermodynamic analysis of a methane fed SOFC system based on a protonic conductor. **Solid State Ionics**, v.152–153, p. 555–560, 2002.

91 SUN, W. et al. Evaluation of BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,2}O_{3-δ}-based proton-conducting solid oxide fuel cells fabricated by a one-step co-firing process. **Electrochimica Acta**, v.56, p. 1447–1454, 2011.

92 SUN, W. et al. Fabrication of BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,2}O_{3-δ}-Based Proton-Conducting Solid Oxide Fuel Cells Co-Fired at 1,150°C. **Fuel Cells**, v.10, n.6, p.1108-1113, 2010.

93 SUN, W. et al. Optimization of BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,2}O_{3-δ}-based proton-conducting solid oxide fuel cells with a cobalt-free proton-blocking La_{0,7}Sr_{0,3}FeO_{3-δ}–Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{2-δ} composite cathode. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.36. 2011.

- 94 YANG, L. et al. Electrical conductivity and electrochemical performance of cobalt-doped $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ cathode. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.36, p. 9956-9966, 2011.
- 95 XIE, K. et. al. A simple and easy one-step fabrication of thin $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte membrane for Solid Oxide Fuel Cells. **Journal of Membrane Science**, v. 325, p. 6-10, 2008.
- 96 SUN, W. et al. Bilayered $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ electrolyte membranes for solid oxide fuel cells with high open circuit voltages. **Journal of Membrane Science**, v.476. p. 394–398, 2015.
- 97 ZHAO, L. et al. $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ as an electronic blocking material for microtubular Solid Oxide Fuel Cells based on doped ceria electrolyte. **Electrochemistry Communications**, v.13, p. 450–453, 2011.
- 98 LIU, M. et al. High performance of anode supported $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCY) electrolyte cell for IT-SOFC. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.36, 2011.
- 99 ZHAO, L. et al. In situ drop-coated $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte-based proton-conductor Solid Oxide Fuel Cells with a novel layered $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$ cathode. **Journal of Power Sources**, v.194, p. 291–294, 2009.
- 100 TADOKORO, S. K.; MUCCILLO, E. N. S. Zircônia tetragonal policristalina. Parte I: Síntese e caracterização. **Cerâmica**, v.46, n.300, 2000.
- 101 VALERY, V. P. Glossary of Nanotechnology and Related Terms. **Pechini Method**. Disponível em: <<http://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article2075>>. Acesso em: 16 mar. 2015.
- 102 PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline Earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. U.S.Patent no 3.330.697, 1967.
- 103 PIMENTEL, P. M. et al. Pechini Synthesis and Characterization of Eu^{3+} Doped ZnCo_2O_4 Spinel. **Tchê Química**. v.1, n.3, 2005.
- 104 FAROU, M. H. Método Pechini para Preparação de Nanopartículas. **IX Semana de Estudos de Física**. Unicentro - Guarapuava, 2011.
- 105 RANGEL, J. H. G. et al. Síntese e Caracterização Estrutural de SnO_2 Dopado com Ni. **Revista Holos**, v.4, ano 27, 2011.

106 SALEM, R. E. P.; CHINELATTO, A. S. A., CHINELATTO, A. I. Síntese de pós de alumina por meio de um método Pechini modificado com adição de sementes em diferentes atmosferas de calcinação. **Cerâmica**, v.60, p.108-116, 2014.

107 SANTOS, S. S.; SANTOS, R. C. Salvador. Estudo e avaliação dos métodos de preparação Pechini e Precipitação Homogênea para a Geração de Óxido de Zircônio Nanoparticulado. Trabalho de Iniciação Científica, **FAPESP**, 2013.

108 **Handbook of Sol-Gel Science and Technology**. Vol 1: Processing Characterization and Applications. New York : Kluwer Academic Publishers, 2004.

109 Tianjin Xibeier International Co. **Ácido cítrico (Anhydrous y monohidrato)**. Disponível em: <http://es.made-in-china.com/co_tjxibeier/product_Citric-Acid-Anhydrous-Monohydrate-_henhyuigy.html>. Acesso em: 16 mar. 2015.

110 PIMENTEL, P. M. et al. Pechini synthesis and microstructure of nickel-doped copper chromites. **Materials Research**. v.8, n.2, 2005.

111 SANTOS, M. A. D. et al. Filmes Finos Nanoestruturados de Dióxido de Estanho Obtidos pelo Método dos Precursores Poliméricos. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v.33, n.2, p. 243-254, 2012.

112 CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L.; O'CONNOR, C. J. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. **Chem. Rev.** v.104, p. 3893–3946, 2004.

113 AZEVEDO, A. G. S. Avaliação das mudanças cristalográficas e morfológicas com o aumento da temperatura de sinterização de pós de hidroxiapatita. **Revista da Universidade Vale do Rio Verde**. v.10, p. 297-307, 2012.

114 LI, Y. et. al. Stable and easily sintered $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ electrolytes using ZnO and Na_2CO_3 additives for protonic oxide fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 95 p. 95– 101, 2013.

115 AMSIF, M. et. Al. The effect of Zn addition on the structure and transport properties of $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. Journal of the European Ceramic Society, v.34 , p. 1553–1562, 2014.

116 WANG, H. et al. Additives, Sintering Behavior and Conductivity Study of Yttrium-Doped $\text{BaCeO}_3\text{--BaZrO}_3$ Solid Solutions Using ZnO. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 92 , p; 2623–2629.

117 CHINAGLIA, D.L. et al. Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 30, n. 4, 4504 (2008).

- 118 CARVALHO, L. A., ANDRADE, A. R. e BUENO, P. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Quim. Nova**, v. 29, n. 4, p 796-804, 2006.
- 119 BRANKOVIĆ, G. Fenômenos de contorno de grão em cerâmicas à base de SnO_2 . Araraquara : Tese, 2002.
- 120 CRUZ, A. M. RODRIGUES, A. C. M. Rodrigues. Espectroscopia de impedância e microestrutura de vitrocerâmicas $\text{Li}_{1+x}[\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3]$ condutoras por íons lítio. **Cerâmica**, v.53, p.180-186, 2007.
- 121 JORCIN, J. B. et. al. CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 51, Issues 8–9, p. 1473–1479, 2006.
- 122 KIDNER, N.J. et. al. Impedance/Dielectric Spectroscopy of Electroceramics in the. **Mat. Res. Soc. Symp. Proc.** v. 756, 2003.
- 123 Grzebieluck, E. C. Efeito do $(\text{NaLi}_x)\text{CO}_3$, COM $0 \leq x \leq 2$, na sinterização e condutividade elétrica do $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$. São Carlos : Tese, 2014.
- 124 ABRANTES, J.C.C., LABRINCHA, J. A. e FRADE, J. R. Applicability of the brick layer model to describe the grain boundary properties of strontium titanate ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v.20, p. 1603-1609, 2000.
- 125 KHAN, M. et. al. Effect of titania concentration on the grain boundary conductivity of calcium-doped ceria electrolyte. **Ceramics International**, v.40, Issue 7, p.9775–9781, 2014.
- 126 VILLAS-BÔAS ,L. A., SOUZA, D. P. F. Efeito da adição de óxido de cobalto na sinterização e propriedades elétricas da cerâmica $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ obtida a partir de nanopós. **Cerâmica**, v. 60, p. 285-290, 2014.
- 127 ARAUJO, H. E. e SOUZA, D. P. F. de. Condutividade elétrica de CeO_2 -10 mol% $\text{Gd}_2\text{O}_{3-x}$ mol% Sm_2O_3 ($0 < x < 2$). **Cerâmica**, v. 59, n.350, 2013.
- 128 TADOKORO, S. K. e MUCCILLO, E. N. S. Microestrutura e condutividade elétrica em $\text{Ce}_{0,85}\text{Y}_{0,15-x}\text{R}_x\text{O}_{2-d}$ ($\text{R}=\text{Pr}, \text{Tb}$). **Cerâmica**, v.53, n.325, 2007.
- 129 PORTELA, F. et. al. Rota alternativa para síntese de materiais cerâmicos com base na reação por combustão. **52º Congresso Brasileiro de Química**, 2012.
- 130 TEIXEIRA, S. R. et al. Effect of the addition of sludge from water treatment plants on the properties of structural ceramic material. **Cerâmica**, v.52, p. 215-220, 2006.

131 NETZSCH Produtos & Soluções. **Análise-Termomecânica (TMA)**. Disponível em: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/pt/produtos-solucoes/analise-termomecanica/?tx_solr%5Bfilter%5D%5B0%5D=productCategory%253AThermomechanical%2BAnalysis&tx_solr%5Bfilter%5D%5B1%5D=productPurpose%253AHigh%2BTemperature>. Acesso em: 12 de Março de 2016.

132 CHI, X. et. al. A novel facile way to synthesize proton-conducting Ba(Ce,Zr,Y)O₃ solid solution with improved sinterability and electrical performance. **J. Euro. Ceram. Soc.** v. 35, p. 2109-2117, 2015.

133 Instituto Estadual do Ambiente (INEA). Controle da qualidade analítica . credenciamento de laboratórios. Disponível em: <http://www.inea.rj.gov.br/cs/groups/public/@inter_dimfis_gelab/documents/document/t/zwff/mde1/~edisp/inea_015052.pdf>. Acesso em: 18 de Jul. de 2016.

134 FOGAÇA, J. R. V. (Prof.). Cloretos de ácidos carboxílicos. Disponível em: <<http://mundoeducacao.bol.uol.com.br/quimica/cloretos-acidos-carboxilicos.htm>>. Acesso em: 1 de Jul. de 2016.

135 FASCIO, W. e LOPES, M. A. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Quim. Nova**, v. 27, n. 4, p. 670-673, 2004.

136 OLIVEIRA, M. J. C. et. al. Síntese de óxido de cério (CeO₂) com alta área superficial por meio. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.6.3, p. 170-174, 2011.

137 KATAHIRA, K. et. al. Protonic conduction in Zr-substituted BaCeO₃. **Solid State Ionics**, v. 138, p. 91–98, 2000.

138 LI, Y. et. al. Stable and easily sintered BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.2}O₃₋₁ electrolytes using ZnO and Na₂CO₃. **Electrochimica Acta**, n. 95, p. 95–101, 2013.

139 FLORIO, D. Z. et. al. Materiais cerâmicos para células a combustível. **Cerâmica**, v.50, n.316, p. 275 - 290, 2004.